

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101157760 B

(45) 授权公告日 2012. 03. 21

(21) 申请号 200710147487. 6

(22) 申请日 2007. 09. 15

(30) 优先权数据

2006-250947 2006. 09. 15 JP

2007-070145 2007. 03. 19 JP

2007-188845 2007. 07. 19 JP

(73) 专利权人 独立行政法人日本原子力研究开发机构

地址 日本茨城县

专利权人 泷上真知子

(72) 发明人 泷上真知子 天田春代 长泽尚胤
八木敏明 玉田正男 笠井昇
吉井文男 广木章博

(74) 专利代理机构 北京汇泽知识产权代理有限公司 11228

代理人 龚建华

(51) Int. Cl.

C08J 3/075 (2006. 01)

C08L 1/26 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1748742 A, 2006. 03. 22, 权利要求 6.

CN 1803185 A, 2006. 07. 19, 全文.

US 6638538 B1, 2003. 10. 28, 全文.

WO 2006070337 A2, 2006. 07. 06, 全文.

审查员 曹赞华

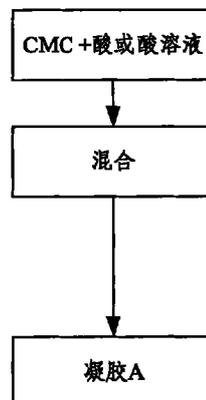
权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 10 页

(54) 发明名称

衍生自羧甲基纤维素碱金属盐的凝胶的制备

(57) 摘要

一种通过使用酸或酸溶液由属于一种负离子纤维素衍生物的羧甲基纤维素碱金属盐制备凝胶的方法。为了增加凝胶的强度和弹性,混合时加入水不溶性金属化合物或有机增强体。因为原材料源自植物,所获得的凝胶是一种环保型凝胶。



1. 一种由羧甲基纤维素碱金属盐制备凝胶的方法,不使用多价金属离子或交联剂,通过使用酸或酸溶液引起 CMC 中的分子键合。

2. 根据权利要求 1 所述的制备凝胶的方法,其中,向所述其原材料为 CMC 的凝胶实施电离辐射。

3. 一种制备其原材料为羧甲基纤维素碱金属盐的物理凝胶的方法,通过将酸或酸溶液与 CMC 混合。

4. 根据权利要求 3 所述的制备物理凝胶的方法,其中,在混合后实施电离辐射以获得改性凝胶。

5. 一种制备其原材料为羧甲基纤维素碱金属盐的物理凝胶的方法,通过将 CMC 与水混合形成浆料,然后将所述浆料浸入酸或酸溶液中。

6. 根据权利要求 5 所述的制备物理凝胶的方法,其中,在浸入后实施电离辐射以获得凝胶。

7. 一种制备其原材料为羧甲基纤维素碱金属盐的凝胶的方法,通过将 CMC 与水混合后实施电离辐射以形成辐射交联凝胶,然后将所述辐射交联凝胶浸入酸或酸溶液中以获得改性凝胶。

8. 一种制备其主要成分为羧甲基纤维素碱金属盐的凝胶的方法,通过将酸或酸溶液和水不溶性金属化合物与 CMC 混合以凝胶化 CMC。

9. 根据权利要求 8 所述制备凝胶的方法,其中,所述 CMC 的重量小于起始材料总重量的 65%。

10. 根据权利要求 8 所述制备凝胶的方法,其中,所述酸或酸溶液是盐酸或盐酸溶液,且所述水不溶性金属化合物为氧化铝。

11. 一种凝胶,其包含作为主要成分的羧甲基纤维素碱金属盐、酸或酸溶液和水不溶性金属化合物。

12. 根据权利要求 11 所述的凝胶,其中,所述酸或酸溶液为盐酸或盐酸溶液,所述水不溶性金属化合物为氧化铝。

13. 一种制备包含羧甲基纤维素碱金属盐的凝胶的方法,通过将酸或酸溶液和有机增强体化合物与 CMC 混合。

14. 根据权利要求 13 所述的制备凝胶的方法,其中,CMC 的含量比为包含 CMC、酸溶液和有机增强体的混合物的总重量的 3% -64%。

15. 根据权利要求 13 所述的制备凝胶的方法,其中,将盐酸或盐酸溶液作为所述的酸或酸溶液加入到 CMC 中。

16. 根据权利要求 13 所述的制备凝胶的方法,其中所述有机增强体是选自包括微晶纤维素、果胶、藻酸、结冷胶、羧甲基壳聚糖、聚乙烯和聚乳酸的组中的一种或多种有机化合物。

17. 一种凝胶,其包含作为主要成分的羧甲基纤维素碱金属盐、酸或酸溶液和有机增强体。

衍生自羧甲基纤维素碱金属盐的凝胶的制备

技术领域

[0001] 本发明涉及一种通过使用酸或酸溶液而引起羧甲基纤维素碱金属盐 (CMC) (下文简称为 CMC) 中的分子键合 (交联) 来由羧甲基纤维素碱金属盐制备凝胶的方法。

[0002] 背景技术

[0003] CMC 是目前最常使用的水溶性聚合物之一。CMC 是白色或发白的粉末, 并通过溶解于水变成透明的、无味的粘稠溶液。因为羧甲基纤维素衍生自天然纸浆, CMC 具有高的安全性。通过相互交联 CMC 的分子, CMC 分子形成三维的网络结构。结果, 可获得在网络结构中稳定地容纳有水的 CMC 凝胶。因而, 所获得的凝胶可广泛地用于食品、药品、日用必需品、冷却剂或建筑材料等。

[0004] 由阴离子水溶性聚合物来制备凝胶的一些方法是已知的; 用多价金属离子交联聚合物 (参见 JP0790121A, JP11106561A, JP2000191802A 和 JP2005263858A) 和用交联剂交联聚合物 (参见 JP2003190991A, JP 09277421A 和 JP10251447A)。通过辐射经聚合物和水混合所制备的聚合物浆料 (pastes) 也可将交联引入到聚合物中 (参见 JP200582800A, JP20012703A; Bin Fei, Radoslaw A, Wach, Hiroshi Mitomo, Fumio Yoshii 和 Tamikazu Kume, Journal of Applied Polymer Science, 78, 278-283 (2000); Fumio Yoshii, Long Zhao, Radoslaw A, Wach, Naotsugu Nagasawa, Hiroshi Mitomo 和 Tamikazu Kume, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 208 (2003) 320-324; Radoslaw A. Wach, Hiroshi Mitomo, Naotsugu Nagasawa 和 Fumio Yoshii, Radiation Physics and Chemistry, 68 (2003) 771-779)。

[0005] 发明内容

[0006] 然而, 有一种可能, 即: 当将多价金属离子用于制备凝胶时, 多价金属离子会留在凝胶中。在其中使用交联剂的形成凝胶的方法中, 所形成的凝胶的使用是有限的, 因为大部分交联剂都有毒性。在辐射诱导凝胶化中, 必须需要有大型的装置。

[0007] 本发明的目的之一是提供一种不使用多价金属离子或交联剂制备衍生自 CMC 的凝胶的方法。所述凝胶对环境无害且对人体安全, 并可该凝胶用于食品和药品。

[0008] 本发明的另一目的是提供一种能容易地获得高弹性、高强度的环保型凝胶的制备凝胶的方法, 以及由此形成的凝胶。

[0009] 本发明的原理基于本发明人的通过使用酸或酸溶液引起 CMC 中的分子键合来由 CMC 制备凝胶的新发现。

[0010] 在根据本发明第一实施方式的凝胶制造中, 具有高安全性的阴离子水溶性聚合物 CMC 被用作初始材料。通过将 CMC 与酸或酸溶液混合形成凝胶。

[0011] 此外, 在本发明第二实施方式的凝胶制备中, 凝胶通过将 CMC 与水混合形成浆料, 接着, 将 CMC 浆料浸入酸或酸溶液中而形成。

[0012] 通过混合 CMC 和酸形成凝胶的机理推理如下。对通过混合 CMC 和酸所形成的凝胶的红外吸收 (IR) 光谱进行测量。不管酸的种类, 所述红外吸收光谱几乎是相同的, 表明, 不管酸的种类, 凝胶具有几乎相同的结构。根据凝胶的热重分析和差热分析的测量结果可以

认为,所述凝胶并不是由新引入的共价键所形成的凝胶,而是由 CMC 分子链的聚合所形成的凝胶。当所使用的 CMC 为钠盐时,CMC 的羧基中的钠被氢取代成为 -COOH 的形式。因此,CMC 分子链的延伸被抑制,且 CMC 分子的聚合发生以形成氢键。结果,凝胶形成。可以认为,当一部分羧基以 -COONa 形式存在时,会形成其中氢键很少的较软凝胶。

[0013] 为了增加 CMC 的交联,在将 CMC 和酸或酸溶液混合后,可向混合溶液实施电离辐射。也可以向通过先混合 CMC 和水,然后将所述混合物浸入酸或酸 溶液中所制造的 CMC 凝胶实施电离辐射,以在凝胶中引发交联。也可对通过混合 CMC 和水所制造的 CMC 浆料进行辐射,然后将其浸入酸或酸溶液中以形成硬化凝胶。通过辐射 CMC,可将交联引入到 CMC 中,从而增加凝胶份数。

[0014] 因为凝胶能够仅通过混合 CMC 与酸或酸溶液形成,根据上述的实施方式,到此为止都不需要使用有毒性的试剂。此外,因为电离辐射并非必要条件,所以在凝胶制备中不必使用诸如辐射设备的特殊装置。特别地,因为由上述方法所形成的凝胶具有传统凝胶中所不能获得的优良压缩模量,以及高的耐热性和耐酸性,预期能够有更广泛的应用。

[0015] 在根据本发明第三实施方式形成凝胶的方法中,能够仅仅通过将作为主要成分的 CMC、酸或酸溶液和水不溶性金属化合物混合形成凝胶。CMC、酸或酸溶液和水不溶性金属化合物的混合顺序不限制于上述的顺序,因此,该方法极其简单。

[0016] 优选地,第三实施方式中,CMC 的重量小于初始材料总重量的 65%。当 CMC 的重量超过 65%时,混合它们是困难的,因而,超过 65%是不理想的。

[0017] 对于酸或酸溶液的使用量,在第三实施方式中,初始材料总重量的 35% -95% 是理想的。当酸或酸溶液小于 35wt%时,凝胶不能均匀地形成,当它超过 95wt%时,凝胶的制备变得困难。此外,对于水不溶性的金属化合物的使用量,初始材料总重量的 1% -30% 是理想的。当金属化合物小于 1wt%时,强度几乎不能得以改善,当它超过 30wt%时,凝胶不能均匀地形成。优选地,盐酸或盐酸溶液用作酸或酸溶液,氧化铝用作根据第三实施方式的形成方法中水不溶性的金属化合物。通过混合如上所述的 CMC、盐酸或盐酸溶液与氧化铝三种组分,可容易地获得高强度和高弹性的凝胶。

[0018] 在根据本发明第四实施方式形成 CMC 凝胶的方法中,将酸或酸溶液和有机增强体加入到 CMC 中,然后将这些组分混合以获得 CMC 凝胶。

[0019] 在第四实施方式中,CMC 的含量范围为通过加入酸或酸溶液和有机增强体到 CMC 中所制造的混合物总重量的 3% -64%。

[0020] 在第四实施方式中,使用盐酸或盐酸溶液作为酸或酸溶液是理想的。

[0021] 在第四实施方式中,使用选自包括微晶纤维素、果胶、藻酸、结冷胶、羧甲基壳聚糖、聚乙烯和聚丙烯酸的组中的一种或多种有机化合物作为有机增强体是理想的。

[0022] 虽然在上述第三实施方式中水不溶性金属化合物被加入以改善凝胶的弹性和强度,但根据这种方法所形成的凝胶当对其处理时可能导致作为环保型凝胶的价值降低。然而,因为在第四实施方式中使用了有机增强体,当对废物进行处理时,作为环保型凝胶的价值可能不会降低。

附图说明

[0023] 图 1A 是根据本发明第一实施方式的凝胶制备方法的流程图,在此方法中,通过混

合 CMC 和酸或酸溶液形成凝胶；

[0024] 图 1B 是根据第二实施方式的凝胶制备方法的流程图,在此方法中,将通过把水加入到 CMC 中所获得的浆料浸入酸或酸溶液中来形成凝胶；

[0025] 图 2 显示了通过混合各种 CMC 和磷酸所获得的凝胶的性能示意图；

[0026] 图 3A 是说明 CMC 的粘度和图 2 中所示的凝胶份数之间关系的图表；

[0027] 图 3B 是例示取代度(醚化度)和图 2 中所示的凝胶水吸收性之间关系的图表；

[0028] 图 4 是显示通过混合 CMC1380 和各种酸溶液所获得的每种 CMC 凝胶的硬度的示意图；

[0029] 图 5 是显示与 CMC 混合的磷酸浓度与凝胶份数之间关系的图表；

[0030] 图 6A 是显示制备改性凝胶 C 的方法的流程图,在此方法中,对通过混合 CMC 与酸或酸溶液所获得的凝胶实施辐射；

[0031] 图 6B 和图 6C 分别是显示与辐射交联的凝胶相比,通过向由混合 CMC 和酸或酸溶液所获得的凝胶中辐射 γ 射线以制备凝胶的凝胶份数与吸收剂量之间关系的示意图；

[0032] 图 7 是显示制备改性凝胶 D 的方法的流程图,在此方法中,将通过把水加入到 CMC 中所获得的浆料浸入酸或酸溶液中,然后向所获得的凝胶辐射 γ 射线以形成改性凝胶 D；

[0033] 图 8 是例示根据图 7 中所示的流程图所形成的改性凝胶的吸收剂量和凝胶份数之间关系的图表；

[0034] 图 9 是显示制备改性凝胶方法的流程图,在此方法中,先向通过把水加入 CMC 中所获得的浆料辐射 γ 射线,然后将所获得的凝胶浸入酸或酸溶液中以形成改性凝胶 E；

[0035] 图 10 是例示根据图 9 中所示的流程图所制备的改性凝胶的吸收剂量和凝胶份数之间关系的图表；

[0036] 图 11 是根据本发明第三实施方式的凝胶制备方法的流程图,通过此方法,可形成高弹性和高强度的凝胶 F；

[0037] 图 12 是根据本发明第四实施方式的凝胶制备方法的流程图,通过此方法,可形成高弹性和高强度的凝胶 G；

[0038] 图 13 是显示根据图 12 中所示的凝胶制备方法所形成的凝胶性能的示意图。

具体实施方式

[0039] 下文将参照附图,基于实施方式对本发明的形成 CMC 凝胶的方法进行详细说明。

[0040] <第一实施方式>

[0041] 试验实例 1(凝胶 A)

[0042] 图 1A 显示了凝胶制备简要流程图。当各种具有不同取代度(醚化度)和粘度(25℃下测量的 1%溶液的粘度,如果粘度高,分子量也高)的 CMC(Daice1 化合物实业有限公司制造,参见图 2)与 3mol/l 的磷酸溶液混合时,在所有 CMC 中都发生凝胶化。这样制造的凝胶(下文称为凝胶 A)具有较高的压缩模量。未交联的 CMC 和磷酸可通过用水清洗凝胶 A 除去,水不溶性成分的比率可确定为凝胶份数。该结果显示于图 2 和图 3A 中。

[0043] 图 3A 例示了 CMC 粘度和图 2 中所示的凝胶份数之间的关系,图 3B 例示了 CMC 的取代度(醚化度)和图 2 中所示的凝胶的水吸收性之间的关系。从图 3A 可以得知,凝胶份数随着 CMC 粘度的增加而增加。类似地,从图 3B 可以得知水吸收性随 CMC 的取代度(醚

化度)增加而增加的趋势。通过由 EDX(能量散射 X 射线荧光光谱仪)和 ICP(电感耦合等离子质谱仪)对凝胶中的磷的测量可以证实,磷酸并不留在凝胶中。

[0044] 虽然上述试验实例涉及通过混合 CMC 和磷酸来制备凝胶 A,但对其它的酸实施的类似试验已完成。它们的结果示于图 4 中。从图 4 中可以得知,即使将通常的 CMC1380 与甲酸、柠檬酸、乙酸、乳酸、磷酸、马来酸、草酸和盐酸溶液的任意一种混合,也能形成具有稳定硬度(N)的 CMC 凝胶 A。进一步地,已经得知,相对于抗坏血酸可形成软凝胶。酸的 PH 值越低,凝胶份数变得越高,凝胶的硬度增加。因此可以得知,此处不必指定酸的种类,凝胶的硬度可通过改变酸的种类和浓度加以调整。

[0045] 从图 2 中所示的试验结果可以得知,市场上所有的 CMCs 都能使用。即,可以得知,所有的 CMCs 都会通过与酸或酸溶液混合而凝胶化。虽然取代度(醚化度)和粘度是任意的,具有不同性能的凝胶 A 可通过使用具有不同取代度(醚化度)和分子量的 CMC 进行制备。在 CMC 浓度较高的情况下,凝胶化的速度快,浓度低时,速度慢。优选 CMC 的浓度范围为 2.5wt% -40wt%,在此范围中,CMC 能与酸或酸溶液均匀地混合。

[0046] 根据 CMC 和酸的结合可形成具有不同性能的凝胶。虽然取决于酸的种类,酸的浓度是不同的,但 0.1mol/l 或更高浓度的酸一般是优选的。当使用高浓度的酸时,凝胶化速度快,凝胶份数高,且形成硬凝胶。作为说明这一事实的实例,磷酸浓度(%)和凝胶份数(%)之间的关系示于图 5 中。升至约 7.8%的磷酸,凝胶份数快速增加到约 72.4%。然后,如果其浓度增加,凝胶份数也逐渐地增加。进一步地,凝胶份数根据 CMC 浓度的增加而增加。根据发明人的实验,当在与 3mol/l 磷酸的混合中 CMC 的浓度为 5、10 和 20%时,凝胶份数分别为 21.5、85.8 和 86.1。

[0047] CMC 与酸或酸溶液混合时的温度是任意的。通常,当混合时的温度越高时,凝胶化进行得越迅速。然而,需要避免在 CMC 发生水解的温度例如 70°C 下混合。此外,将 CMC 与酸或酸溶液混合后所保留的时间是任意的。当 CMC 和酸的浓度高时,凝胶化立即进行,也就是说,它在混合的同时发生。另一方面,当它们的浓度低时,凝胶化进行较为缓慢。尽管凝胶份数通常根据混合后的保留时间而增加,但反应在约 24h 内结束。

[0048] 试验实例 2(凝胶 C)

[0049] 改性凝胶 C 的制备程序简要示于图 6A 中。可以制成通过混合 20wt%的 CMC 和水所制造的 CMC 浆料,和通过混合 20wt%的 CMC 和 1mol/l 的磷酸所形成的 CMC 凝胶 A。后者根据图 1A 中所示的流程图形成。分别向这些 CMC 浆料和 CMC 凝胶 A 辐射 γ 射线。结果,获得新的改性凝胶(下文称为改性凝胶 C)。测量每个 CMC 浆料和 CMC 凝胶 C 的凝胶份数(%)和水吸收性(克水/克凝胶)。CMC 浆料所吸收的剂量为 5kGy、10kGy、20kGy、30kGy、40kGy 和 50kGy。CMC 凝胶 A 所吸收的剂量为 5kGy 和 10kGy。所测量的数值示于图 6B 和图 6C 中。

[0050] 可以容易地得知,未被酸凝胶化的一定百分比的 CMC 通过辐射转变成凝胶。根据 5KGy 处的辐射,凝胶份数增加,水吸收性降低。也就是说,通过辐射 CMC 凝胶 A 可以获得强度更高的凝胶。而且,在通过 CMC 与酸或酸溶液混合所获得的凝胶中,与向如上所述的通过混合 CMC 与水所获得 CMC 浆料实施辐射的情况相比,凝胶化低剂量地进行。此外,在通过使用高浓度酸所形成的凝胶中,水吸收量很少,且几乎不受辐射的影响。

[0051] <第二实施方式>

[0052] 试验实例 3(凝胶 B)

[0053] 凝胶 B 的制备步骤简要示于图 1B 中。当将通过混合 20wt% 的 CMC 和 80wt% 的水所制备的 CMC 浆料浸入 0.1mol/l 的盐酸中时,会形成凝胶(下文称为凝胶 B)。制备的凝胶份数为 35%,并且,每 1g 干燥凝胶的水吸收量为 340g。当将 CMC 浆料浸入酸或酸溶液中时,在酸溶液中发生凝胶化,所述酸溶液的浓度要低于将 CMC 与酸或酸溶液混合时的酸的浓度。

[0054] 试验实例 4(凝胶 D)

[0055] 改性凝胶 D 的制备流程简要示于图 7 中。向通过把 CMC 浆料浸入酸或酸溶液中所获得的 CMC 凝胶(凝胶 B)辐射 γ 射线,结果形成改性凝胶(下文成为凝胶 D)。 γ 射线辐射后的改性凝胶 D 的数值数据示于图 8 中。图 8 中,实线和虚线分别表示通过将 CMC 浆料浸入酸溶液中 6h 和 24h 所制备的改性凝胶 D 的性能。根据图 8 中的图表,当酸的浓度足够低时,通过辐射 γ 射线,凝胶份数显著增加。然而,它大体上显示了 γ 射线所吸收的剂量超过 10KGy 后的变平的特征。另一方面,当酸浓度足够高时,通过浸入 6h 可获得高的凝胶份数,且即使辐射 γ 射线,凝胶份数也不会提高。

[0056] 试验实例 5(凝胶 E)

[0057] 将在 5KGy 处向通过混合 20wt% 的 CMC 和 80wt% 的水所形成的 CMC 浆料辐射 γ 射线而制备的辐射交联 CMC 凝胶浸入 0.1mol/l 的盐酸溶液中,所述盐酸溶液的重量为辐射交联 CMC 凝胶的 10 倍,所述浆料在室温下保留 16h。结果,凝胶份数从 33% 增加到 73%,但每 1g 的干燥凝胶的水吸收量从 887g 降低到 90g。这表明通过将凝胶浸入盐酸溶液中进行物理交联,形成了一种新的改性凝胶(下文称为凝胶 E)。这样获得的凝胶显示出与在 20KGy 处辐射交联凝胶的凝胶份数和水吸收性相当的凝胶份数和水吸收性。因此,可以得知,酸中的处理有助于吸收剂量的降低。此外,通过将辐射交联凝胶浸入酸或酸溶液中可获得较高强度的凝胶。

[0058] 制备上述凝胶 E 的过程示于图 9 中。并且,根据图 9 的流程图所制备的凝胶 E 的凝胶份数示于图 10 中。图 10 中,HCl 表示盐酸,PA 表示磷酸,CA 表示柠檬酸和 M 表示 mol/l。从图 10 的图表中容易得知,凝胶 E 的凝胶份数几乎不改变,与吸收剂量无关。

[0059] 虽然在上述改性凝胶制备方法的一个实例中,向通过混合 CMC 和酸或酸溶液所获得的凝胶辐射 γ 射线,但辐射并不限制于 γ 射线,而是包括用于辐射交联技术领域的电子束。此外,虽然上述实例中仅使用了一种酸,但从本发明实施例的原理可清楚地看出,即使结合并使用两种或两种以上的酸,形成相似的凝胶也是可能的。进一步地,虽然在上述说明中使用了称作凝胶 A、凝胶 B、凝胶 C、凝胶 D、凝胶 E 的术语;但这些术语并不是用于说明所形成的凝胶的分子键合结构,而是有助于理解凝胶制备方法。

[0060] < 第三实施方式 >

[0061] 下文将参照附图 11 对根据本发明第三实施方式的制备凝胶的方法加以说明。图 11 是根据本发明第三实施方式的凝胶制备方法的流程图,通过此方法,形成了高弹性和高强度的凝胶。

[0062] 图 11 中,用混合机将 CMC、酸或酸溶液和水不溶性金属化合物进行混合。结果,形成 CMC 凝胶。

[0063] 所使用的 CMC 的醚化度和粘度是任意的。此处的粘度表示在 25℃ 下测量的 1wt%

CMC 的粘度。较高的粘度间接意味着较高的分子量。粉末或水溶液形式的 CMC 能很好地与酸或酸溶液混合。为了更容易地混合,优选 5wt% 或更高浓度的溶液。对酸来说,任何一种有机酸或无机酸是可接受的。进一步地,酸的种类是任意的。例如,可使用盐酸、硫酸、磷酸、聚磷酸、硝酸、甲酸、乙酸、乳酸、琥珀酸、衣康酸、马来酸、草酸和柠檬酸等。虽然这些酸的浓度是任意的,但为了容易地混合,优选为 0.1mol/l 或以上。

[0064] 本发明第三实施方式所使用的水不溶性金属化合物包括但不限于某一种水不溶性金属化合物。可以使用的金属化合物包括金属氧化物如氧化钛、氧化铁、氧化铝、氧化锰和二氧化锰,和金属盐如硫酸钡、碳酸钡、磷酸钡、碳酸钙和磷酸钙。特别地,优选氧化铝。

[0065] CMC 与酸或酸溶液混合时的温度是任意的。通常,根据混合时温度的增加,凝胶化迅速进行。然而,需要避免在 CMC 发生水解的温度例如 70℃ 下混合。此外,将 CMC 与水不溶性金属化合物和酸或酸溶液混合后所保留的时间可任意地设置。当 CMC 水溶液和酸溶液的浓度高时,凝胶化立即进行。水不溶性凝胶的凝胶份数、凝胶化速率通常根据混合后的保留时间而增加。

[0066] [第三实施方式的试验实例 1]

[0067] 将 20g 商用 CMC(醚化度为 1.36,25℃ 下 1wt% 水溶液的粘度为 1640mPa·s, Daicel 化合物工业有限公司制造)和 5g 商用锐钛矿型氧化钛(Wake 纯化合物工业有限公司制造的 202-01725)加入到 75g 的 1mol/l 盐酸中,通过使用 THINKY 公司制造的“Awatori Rentaro”高速混合器在 2000rpm 下混合 20 分钟,然后消泡 10 分钟。混合后的样品浆料放入直径 20mm、厚度 10mm 的 Teflon(注册商标)制成的框架中,并模制。经模制的样品在 30℃ 下保存 7 天后,用 Shimadzu 公司制造的小型桌面试验机 EZTest 对物理性能进行测量。通过用直径 50mm 的 Teflon(注册商标)所制成的压缩夹具压缩凝胶,对凝胶的断裂强度进行测量。断裂强度为 0.88N/mm²。此外,用该试验机对将凝胶压缩到其起始厚度的 50% 时的压缩模量进行测量。压缩模量为 1.12N/mm²。甚至在两次 50% 压缩后,凝胶还保持着先前的形状,且凝胶显示出高恢复力和高弹性。

[0068] [第三实施方式的试验实例 2]

[0069] 将 40g 商用 CMC(醚化度为 1.36,25℃ 下 1wt% 水溶液的粘度为 1640mPa·s, Daicel 化合物工业有限公司制造)和 13.6g 商用氧化铝(Wake 纯化合物工业有限公司制造的 01201965)加入到 46.4g 的 1mol/l 盐酸中,通过使用 THINKY 公司制造的“Awatori Rentaro”高速混合器在 2000rpm 下混合 20 分钟,然后消泡 10 分钟。经混合的 CMC 浆料膨胀为 10mm 厚,并用木塞穿孔器钻孔。经钻孔的样品在 30℃ 下保存 7 天后,通过使用 Toyo Seiki 制造的 Stograph VE5D 对凝胶的断裂强度进行测量。断裂强度为 5.87N/mm²。此外,用 Shimadzu 公司制造的小型桌面试验机 EZTest 对将凝胶压缩到其起始厚度的 50% 时的压缩模量进行测量。压缩模量为 7.99N/mm²。甚至在两次 50% 压缩后,凝胶还保持着先前的形状,且凝胶显示出高恢复力和高弹性。

[0070] [第三实施方式的比较实例 1]

[0071] 将 20g 商用 CMC(醚化度为 1.36,25℃ 下 1wt% 水溶液的粘度为 1640mPa·s, Daicel 化合物工业有限公司制造)加入到 80g 的 1mol/l 盐酸中,并通过使用 THINKY 公司制造的“Awatori Rentaro”高速混合器在 2000rpm 下混合 20 分钟,然后消泡 10 分钟。经混合的样品浆料放入直径 20mm、厚度 10mm 的 Teflon(注册商标)制成的框架中,并模制。经模制的

样品在 30℃ 下保存 7 天后,用 Shimadzu 公司制造的小型桌面试验机 EZTest 对物理性能进行测量。通过用直径 50mm 的 Teflon(注册商标)所制成的压缩夹具压缩凝胶,对凝胶的断裂强度进行测量。断裂强度为 $0.44\text{N}/\text{mm}^2$ 。此外,用该试验机对将凝胶压缩到其起始厚度的 50% 时的压缩模量进行测量。压缩模量为 $0.16\text{N}/\text{mm}^2$ 。在一次 50% 压缩后,该凝胶不再保持先前的形状。

[0072] [第三实施方式的比较实例 2]

[0073] 将 40g 商用 CMC(醚化度为 1.36, 25℃ 下 1wt% 水溶液的粘度为 $1640\text{mPa}\cdot\text{s}$, Daicel 化合物工业有限公司制造)加入到 60g 的 1mol/l 盐酸中,通过使用 THINKY 公司制造的“Awatori Rentaro”高速混合器在 2000rpm 下混合 20 分钟,然后消泡 10 分钟。经混合的样品浆料膨胀为 10mm 厚并用木塞穿孔器钻孔。经钻孔的样品在 30℃ 下保存 7 天后,用 Shimadzu 公司制造的小型桌面试验机 EZTest 对凝胶的断裂强度加以测量。通过用直径 50mm 的 Teflon(注册商标)所制成的压缩夹具压缩凝胶来对凝胶的断裂强度进行测量。断裂强度为 $1.03\text{N}/\text{mm}^2$ 。

[0074] 根据本发明第三实施方式形成的凝胶,与通过使用多价金属离子或交联剂所形成的凝胶相比,具有高弹性。而且,因为不需要昂贵的辐射装置,便宜且容易地制备凝胶是可能的。此外,与其中仅使用酸的凝胶形成方法不同,可形成高强度的凝胶。由于原材料源自植物,所获得的凝胶是一种环保型凝胶。

[0075] 上述 CMC 凝胶可用于广泛的领域,例如农业、工业和医疗,优选用于家畜废物处理剂、废水处理剂、除臭材料、催化剂载体、吸震材料、用于粘合材料和 Patty 材料的医疗应用等。

[0076] <第四实施方式>

[0077] 最后,参照图 12 和图 13 对本发明的第四实施方式加以说明。图 12 是根据本发明第四实施方式的凝胶制备方法流程图,通过此方法,可形成具有高弹性和高强度的凝胶。在该方法中,首先将酸或酸溶液和有机增强体加入到 CMC 中。用搅拌机等将它们混合形成凝胶。也就是说,形成 CMC 的凝胶(下文也称为“CMC 凝胶 G”)。

[0078] 用于本发明第四实施方式中的 CMC 碱金属盐包括例如钠盐、钾盐和铵盐。所用的 CMC 的醚化度和粘度是任意的。此处的粘度表示在 25℃ 下测量的 1wt% CMC 水溶液的粘度。较高的粘度间接意味着较高的分子量。粉末或水溶液形式的 CMC 能很好地与酸或酸溶液混合。为了更容易地混合,优选 5wt% 或更高浓度的溶液。

[0079] 对于 CMC 的浓度来说,可使用包括 CMC、酸或酸溶液和有机增强体的混合物总重量的 3-64% 的 CMC,优选 10-34%。当 CMC 的重量小于 3% 时,不能获得具有足够强度的 CMC 凝胶。此外,当 CMC 的重量超过 64% 时,可能难以均匀地混合。

[0080] 有机酸和无机酸的任意一种酸均可作为用于第四实施方式中的酸。进一步地,酸的种类是任意的。例如,可使用盐酸、硫酸、磷酸、聚磷酸、硝酸、甲酸、乙酸、乳酸、琥珀酸、衣康酸、马来酸、草酸和柠檬酸等,或者它们的酸溶液。这些酸或酸溶液可单独使用或者结合使用。为获得高强度和高弹性的 CMC 凝胶,优选使用盐酸或盐酸溶液。

[0081] 虽然酸溶液的浓度是任意的,但为了容易地混合,优选 0.1mol/l-3mol/l 的范围。通常,当 CMC 和酸的浓度高时,凝胶化速率增加。因此,当酸溶液的浓度太高时,凝胶化立刻进行,并且,使有机增强体与 CMC 混合可能是困难的。

[0082] 对于酸或酸溶液的量,可使用包括 CMC、酸或酸溶液和有机增强体的混合物总重量的 35-95%,优选 60-90%。当酸或酸溶液的重量小于 35%时,CMC 凝胶变得不均匀,且不能获得足够强度的 CMC 凝胶。此外,当酸或酸溶液的重量超过 95%时,形成凝胶是困难的。

[0083] 用于第四实施方式中的有机增强体对提高所获得的 CMC 凝胶的弹性和强度非常重要。高强度和高弹性的 CMC 凝胶可通过向 CMC 与酸或酸溶液中加入有机增强体而获得。所述有机增强体包括例如纤维素衍生物、多聚糖、氨基酸、聚合物和糖类等。具体来说,它包括:纤维素衍生物如微晶纤维素、三乙酸纤维素、羟丙基甲基纤维素、乙基纤维素和甲基纤维素;多聚糖如琼脂、藻酸、结冷胶、果胶、亚麻紫车前籽胶、瓜尔豆胶、阿拉伯胶、羧甲基壳聚糖、阿拉伯半乳聚糖、角叉菜胶、罗望子胶、甘露聚糖、壳多糖和壳聚糖;聚合物如明胶、聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯和聚乳酸等;和氨基酸如甘氨酸、丙氨酸和谷氨酸;以及糖类如蔗糖、葡萄糖和果糖。这些物质可单独使用或者结合使用。为了获得高强度和高弹性的 CMC 凝胶,优选使用选自包括微晶纤维素、果胶、藻酸、结冷胶、羧甲基壳聚糖、聚乙烯和聚乳酸的组中的一种或多种有机化合物。

[0084] 对于有机增强体的使用量,可使用包括 CMC、酸或酸溶液和有机增强体的混合物总重量的 1-30%,优选 2-10%。当有机增强体的重量小于 1%时,可能不会获得足够强度和弹性的 CMC 凝胶。此外,当有机增强体的重量超过 30%时,CMC 凝胶可能变得不均匀,且可能不会获得足够强度的 CMC 凝胶。

[0085] 如上所述,CMC 凝胶可通过先向 CMC 中加入酸或酸溶液和有机增强体,并用搅拌机等将它们混合以形成凝胶而获得。混合 CMC、酸或酸溶液和有机增强体的顺序是任意的。例如,将有机增强体加入 CMC 中并混合后,将酸或酸溶液加入其中并混合。此外,同时将有机增强体和酸或酸溶液加入 CMC 中并将它们混合也是可能的。任何能够有效地混合 CMC、酸或酸溶液和有机增强体的三种成分的商用搅拌机均能作为上述搅拌机。进一步地,直接用螺旋型搅拌器混合材料是可能的。另外,使用 THINKY 公司制造的“Awatori Rentaro”高速混合器也是可能的。因为这些混合器的储存原材料的容器旋转时回转,能够达到均匀的搅拌而不在原料中留下大量气泡。

[0086] 需要避免在 CMC 发生水解的温度例如 70°C 下混合。通常,当混合时的温度越高时,凝胶化进行得越迅速。因此,考虑到凝胶化进程和根据所用的有机增强体的种类和其使用量所确定的与 CMC 的混合程度,通过正确地设置混合温度可使凝胶化得以进行。目标 CMC 凝胶可通过在混合后保留一定时间而获得。虽然 CMC 与酸或酸溶液混合后所保留的时间是任意的,但凝胶份数通常根据混合后的保留时间而增加。

[0087] [第四实施方式的试验实例 1]

[0088] 将 20g 商用 CMC(醚化度为 1.36,25°C 下 1wt% 水溶液的粘度为 1640mPa·s, Daicel 化合物工业有限公司制造)和 5g 商用微晶纤维素(用于 Funakoshi 公司制造的柱型色谱)加入到 75g 的 1mol/l 盐酸中,通过使用 THINKY 公司制造的“Awatori Rentaro”高速混合器在 2000rpm 下混合 20 分钟,然后消泡 10 分钟。将样品浆料放入直径 20mm、厚度 10mm 的 Teflon(注册商标)制成的框架中,并成型。经成型的样品在 30°C 下保存 7 天后,用 Shimadzu 公司制造的小型桌面试验机 EZTest 对物理性能进行测量。通过用直径 50mm 的 Teflon(注册商标)所制成的压缩夹具压缩凝胶,对凝胶的断裂强度和压缩模量进行测量。断裂强度为 1.39N/mm²,压缩模量为 0.136N/mm²。此外,用该试验机对将凝胶压缩到其起始

厚度的 50% 时的最大应力进行测量。最大应力为 $0.26\text{N}/\text{mm}^2$ 。即使在两次 50% 压缩后,凝胶仍保持着先前的形状,凝胶显示出高恢复力和高弹性。

[0089] [第四实施方式的试验实例 2]

[0090] 将 20g 商用 CMC(醚化度为 1.36, 25°C 下 1wt% 水溶液的粘度为 $1640\text{mPa}\cdot\text{s}$, Daicel 化合物工业有限公司制造)和 10g 商用果胶(Ina 食品工业有限公司制造的 INAGEL JP-20)加入到 70g 的 $0.75\text{mol}/\text{l}$ 盐酸中,通过使用 THINKY 公司制造的“Awatori Rentaro”高速混合器在 2000rpm 下混合 20 分钟,然后消泡 10 分钟。样品浆料膨胀为 10mm 厚,并用木塞穿孔器钻孔。经钻孔的样品在 30°C 下保存 5 天后,用 Shimadzu 公司制造的小型桌面试验机 EZTest 对凝胶的断裂强度和压缩模量进行测量。断裂强度为 $1.59\text{N}/\text{mm}^2$,压缩模量为 $0.169\text{N}/\text{mm}^2$ 。此外,用该试验机对将凝胶压缩到其起始厚度的 50% 时的最大应力进行测量。最大应力为 $0.24\text{N}/\text{mm}^2$ 。即使在两次 50% 压缩后,凝胶仍保持着先前的形状,且凝胶显示出高恢复力和高弹性。

[0091] 通过采用厚 0.5mm、宽 8mm 的狭条试片,拉伸试验用 Shimadzu 公司制造的小型桌面试验机 EZTest 加以实施。断裂强度为 $4.15\text{N}/\text{mm}^2$,杨氏模量为 2.48N。

[0092] [第四实施方式的试验实例 3]

[0093] 将 20g 商用 CMC(醚化度为 1.36, 25°C 下 1wt% 水溶液的粘度为 $1640\text{mPa}\cdot\text{s}$, Daicel 化合物工业有限公司制造)和 5g 商用藻酸(Ina 食品工业有限公司制造的 INAGEL GS-30)加入到 75g 的 $1\text{mol}/\text{l}$ 盐酸中,通过使用 THINKY 公司制造的 Awatori Rentaro 高速混合器在 2000rpm 下混合 20 分钟,然后消泡 10 分钟。将样品浆料放入直径 20mm、厚度 10mm 的 Teflon(注册商标)制成的框架中,并成型。经成型的样品在 30°C 下保存 7 天后,用 Shimadzu 公司制造的小型桌面试验机 EZTest 对凝胶的物理性能进行测量。通过用直径 50mm 的 Teflon(注册商标)所制成的压缩夹具压缩凝胶,对凝胶的断裂强度和压缩模量进行测量。断裂强度为 $1.05\text{N}/\text{mm}^2$,压缩模量为 $0.177\text{N}/\text{mm}^2$ 。此外,用该试验机对将凝胶压缩到其起始厚度的 50% 时的最大应力进行测量。最大应力为 $0.28\text{N}/\text{mm}^2$ 。即使在 50% 压缩实施两次后,凝胶仍保持着先前的形状,且凝胶显示出高恢复力和高弹性。

[0094] [第四实施方式的试验实例 4]

[0095] 将 20g 商用 CMC(醚化度为 1.36, 25°C 下 1wt% 水溶液的粘度为 $1640\text{mPa}\cdot\text{s}$, Daicel 化合物工业有限公司制造)和 5g 商用结冷胶(Ina 食品工业有限公司制造的 INAGEL GS-15)加入到 75g 的 $1\text{mol}/\text{l}$ 盐酸中,通过使用 THINKY 公司制造的 Awatori Rentaro 高速混合器在 2000rpm 下混合 20 分钟,然后消泡 10 分钟。将样品浆料放入直径 20mm、厚度 10mm 的 Teflon(注册商标)制成的框架中,并成型。经成型的样品在 30°C 下保存 7 天后,用 Shimadzu 公司制造的小型桌面试验机 EZTest 对凝胶的物理性能进行测量。通过用直径 50mm 的 Teflon(注册商标)所制成的压缩夹具压缩凝胶,对凝胶的断裂强度和压缩模量进行测量。断裂强度为 $1.05\text{N}/\text{mm}^2$,压缩模量为 $0.160\text{N}/\text{mm}^2$ 。此外,用该试验机对将凝胶压缩到其起始厚度的 50% 时的最大应力进行测量。最大应力为 $0.23\text{N}/\text{mm}^2$ 。即使在两次 50% 压缩后,凝胶仍保持着先前的形状,且凝胶显示出高恢复力和高弹性。

[0096] [第四实施方式的试验实例 5]

[0097] 将 20g 商用 CMC(醚化度为 1.36, 25°C 下 1wt% 水溶液的粘度为 $1640\text{mPa}\cdot\text{s}$, Daicel 化合物工业有限公司制造)和 5g 商用羧甲基壳聚糖加入到 75g 的 $1\text{mol}/\text{l}$ 盐酸中,通过使用

THINKY 公司制造的 Awatori Rentaro 高速混合器在 2000rpm 下混合 20 分钟,然后消泡 10 分钟。将样品浆料放入直径 20mm、厚度 10mm 的 Teflon(注册商标)制成的框架中,并成型。经成型的样品在 30℃下保存 7 天后,用 Shimadzu 公司制造的小型桌面试验机 EZTest 对凝胶的物理性能进行测量。通过用直径 50mm 的 Teflon(注册商标)所制成的压缩夹具压缩凝胶,对凝胶的断裂强度和压缩模量进行测量。断裂强度为 2.58N/mm²,压缩模量为 0.150N/mm²。此外,用该试验机对将凝胶压缩到其起始厚度的 50%时的最大应力进行测量。最大应力为 0.10N/mm²。即使在 50%压缩实施两次后,凝胶仍保持着先前的形状,且凝胶显示出高恢复力和高弹性。

[0098] [第四实施方式的试验实施 6]

[0099] 将 20g 商用 CMC(醚化度为 1.36,25℃下 1wt%水溶液的粘度为 1640mPa·s, Daicel 化合物工业有限公司制造)和 5g 商用聚乙烯加入到 75g 的 1mol/l 盐酸中,通过使用 THINKY 公司制造的 Awatori Rentaro 高速混合器在 2000rpm 下混合 20 分钟,然后消泡 10 分钟。将样品浆料放入直径 20mm、厚度 10mm 的 Teflon(注册商标)制成的框架中,并成型。经成型的样品在 30℃下保存 7 天后,用 Shimadzu 公司制造的小型桌面试验机 EZTest 对凝胶的物理性能进行测量。通过用直径 50mm 的 Teflon(注册商标)所制成的压缩夹具压缩凝胶,对凝胶的断裂强度和压缩模量进行测量。断裂强度为 1.06N/mm²,压缩模量为 0.154N/mm²。此外,用该试验机对将凝胶压缩到其起始厚度的 50%时的最大应力进行测量。即使在两次 50%压缩后,凝胶仍保持着先前的形状,且凝胶显示出高恢复力和高弹性。

[0100] [第四实施方式的试验实例 7]

[0101] 将 20g 商用 CMC(醚化度为 1.36,25℃下 1wt%水溶液的粘度为 1640mPa·s, Daicel 化合物工业有限公司制造)和 5g 商用聚乳酸加入到 75g 的 1mol/l 盐酸中,通过使用 THINKY 公司制造的 Awatori Rentaro 高速混合器在 2000rpm 下混合 20 分钟,然后消泡 10 分钟。将样品浆料放入直径 20mm、厚度 10mm 的 Teflon(注册商标)制成的框架中,并成型。经成型的样品在 30℃下保存 7 天后,用 Shimadzu 公司制造的小型桌面试验机 EZTest 对凝胶的物理性能进行测量。通过用直径 50mm 的 Teflon(注册商标)所制成的压缩夹具压缩凝胶,对凝胶的断裂强度和压缩模量进行测量。断裂强度为 2.12N/mm²,压缩模量为 0.139N/mm²。此外,用该试验机对将凝胶压缩到其起始厚度的 50%时的最大应力进行测量。最大应力为 0.17N/mm²。即使在两次 50%压缩后,凝胶仍保持着先前的形状,且凝胶显示出高恢复力和高弹性。

[0102] [第四实施方式的比较实例 1]

[0103] 将 20g 商用 CMC(醚化度为 1.36,25℃下 1wt%水溶液的粘度为 1640mPa·s, Daicel 化合物工业有限公司制造)加入到 80g 的 1mol/l 盐酸中,通过使用 THINKY 公司制造的 Awatori Rentaro 高速混合器在 2000rpm 下混合 20 分钟,然后消泡 10 分钟。将样品浆料放入直径 20mm、厚度 10mm 的 Teflon(注册商标)制成的框架中,并成型。经成型的样品在 30℃下保存 7 天后,用 Shimadzu 公司制造的小型桌面试验机 EZTest 对凝胶的物理性能进行测量。通过用直径 50mm 的 Teflon(注册商标)所制成的压缩夹具压缩凝胶,对凝胶的断裂强度和压缩模量进行测量。断裂强度为 1.01N/mm²,压缩模量为 0.105N/mm²。此外,用该试验机对将凝胶压缩到其起始厚度的 50%时的最大应力进行测量。最大应力为 0.14N/mm²。在 50%压缩后,凝胶不能保持先前的形状。

[0104] [第四实施方式的比较实施例 2]

[0105] 将 20g 商用 CMC(醚化度为 1.36, 25°C 下 1wt% 水溶液的粘度为 1640mPa·s, Daicel 化合物工业有限公司制造) 加入到 80g 的 0.75mol/l 盐酸中, 通过使用 THINKY 公司制造的 Awatori Rentaro 高速混合器在 2000rpm 下混合 20 分钟, 然后消泡 10 分钟。样品浆料膨胀为 10mm 厚并用木塞穿孔器钻孔。经钻孔的样品已经在 30°C 下保存 5 天后, 用 Shimadzu 公司制造的小型桌面试验机 EZTest 对物理性能进行测量。通过用直径 50mm 的 Teflon(注册商标) 所制成的压缩夹具压缩凝胶, 对凝胶的断裂强度和压缩模量进行测量。断裂强度为 1.22N/mm², 压缩模量为 0.116N/mm²。此外, 用该试验机对将凝胶压缩到其起始厚度的 50% 时的最大应力进行测量。最大应力为 0.13N/mm²。通过采用厚 0.5mm、宽 8mm 的狭条试片, 拉伸试验用 Shimadzu 公司制造的小型桌面试验机 EZTest 加以实施。断裂强度为 3.63N/mm², 杨氏模量为 1.16N。

[0106] 上述的结果示于图 13 中。图 13 是显示根据图 12 中所示凝胶制备方法所获得凝胶的性能示意图, 图 13 中, 小于 1.05(N/mm²) 的断裂强度评价为“×”(1 分), 1.05-1.30(N/mm²) 评价为“Δ”(2 分), 大于 1.30(N/mm²) 评价为“○”(3 分)。小于 0.110(N/mm²) 的压缩模量评价为“×”(1 分), 0.110-0.130(N/mm²) 的评价为“Δ”(2 分), 大于 0.130(N/mm²) 的评价为“○”(3 分)。小于 0.15(N/mm²) 的 50% 压缩时的最大应力评价为“×”(1 分), 0.15-0.20(N/mm²) 的评价为“Δ”(2 分), 大于 0.20(N/mm²) 的评价为“○”(3 分)。

[0107] 根据本发明第四实施方式, 因为不需要昂贵的辐射装置, 便宜且容易地制备凝胶是可能的。此外, 与其中仅使用酸的凝胶形成方法不同, 可形成高强度的凝胶。由于原材料源自植物, 所获得的凝胶是一种环保型凝胶。

[0108] 所述 CMC 凝胶可用于广泛的领域, 例如农业、工业和医疗已经食品, 优选用于家畜废物处理剂、废水处理剂、除臭材料、催化剂载体、吸能材料、用于粘合材料和 Patty 材料的医疗应用等。

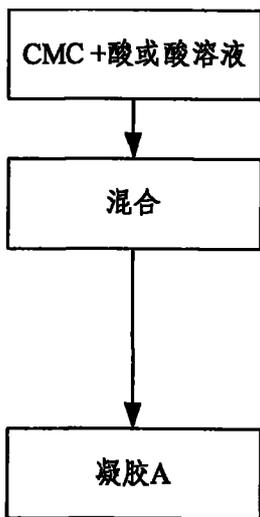


图 1A

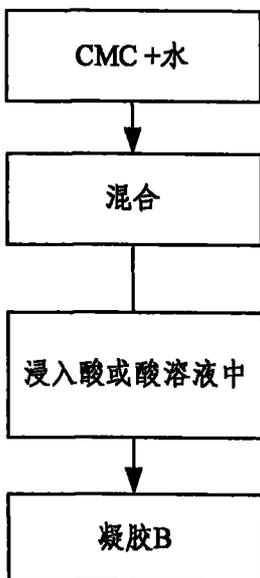


图 1B

CMC	CMC 的取代度 (醚化度)	粘度 (mPa · s)	CMC 浓度 (%)	磷酸浓度 (mol/l)	凝胶份数 (%)	水吸收性 (g 水/g)
	制造商数据	制造商数据				
CMC 1190	0.67	1610	12.8	3	74.4	9.9
CMC 1260	0.91	107	12.8	3	64.9	12.7
CMC 1350	1.29	229	12.8	3	64.7	19.5
CMC 2200	0.95	1820	12.8	3	72.9	10.8
CMC 2260	0.86	5710	12.8	3	81.2	10.2
普通胶	2.2	162	12.8	3	68.7	39.8
CMC 1380	1.36	1640	12.8	3	79.9	10.5

图 2

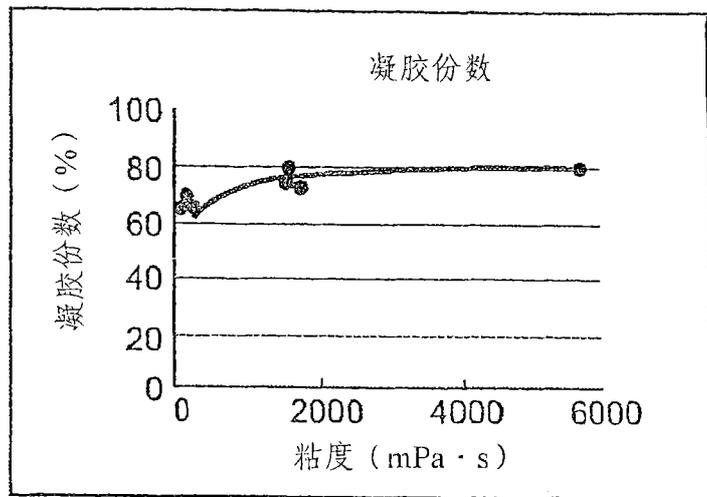


图 3A

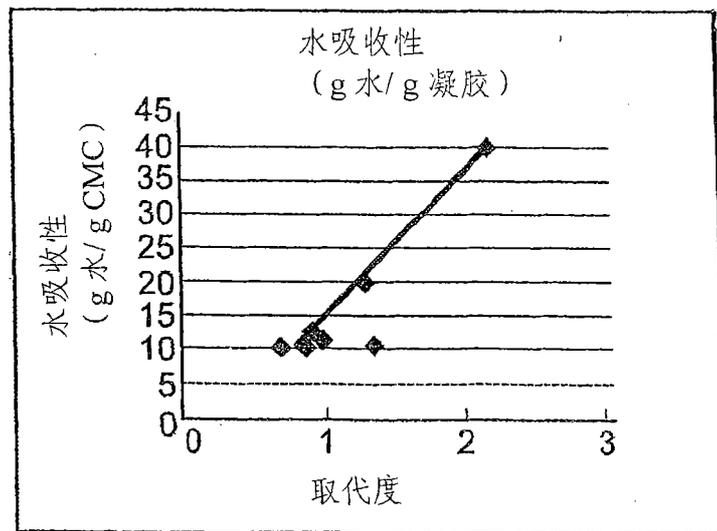
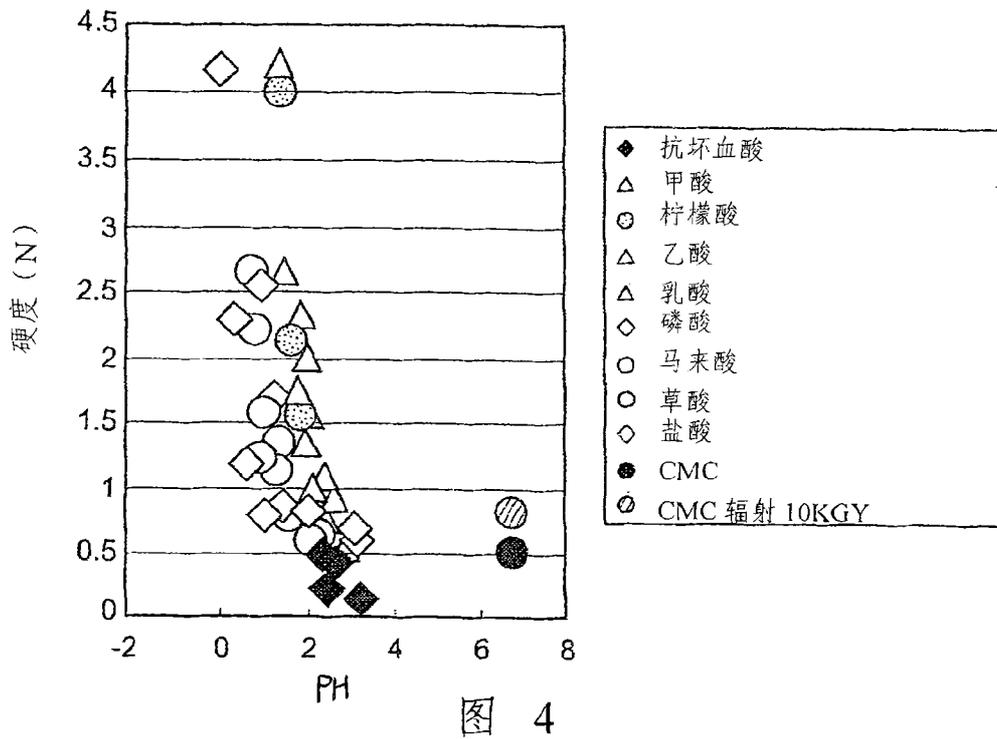
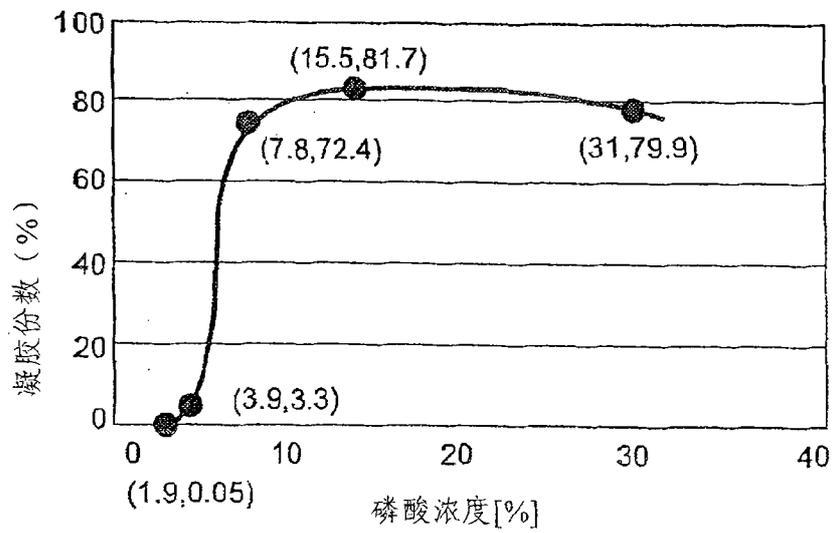


图 3B

酸的 Ph 值与凝胶硬度之间的关系



CMC 浓度: 16.7%



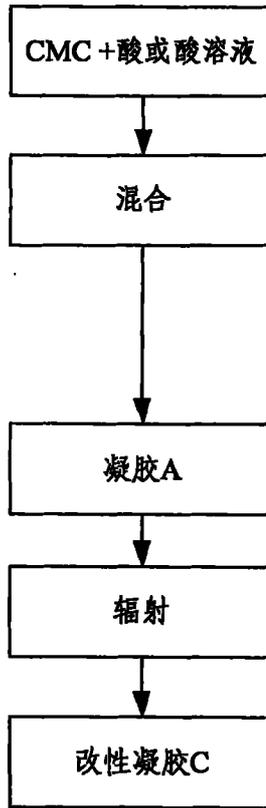


图 6A

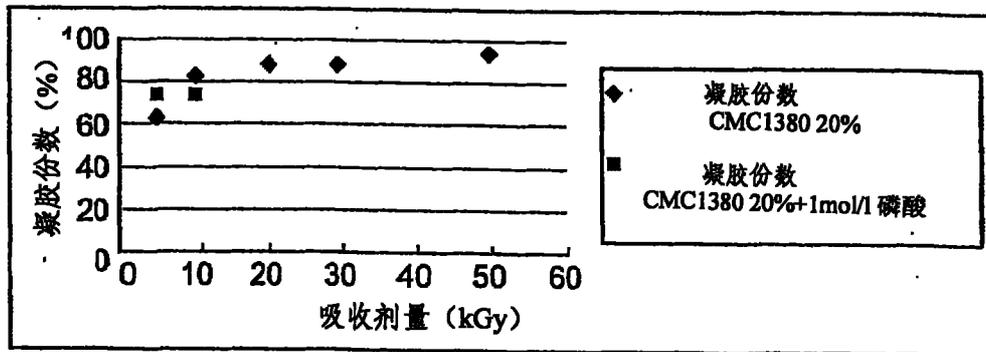


图 6B

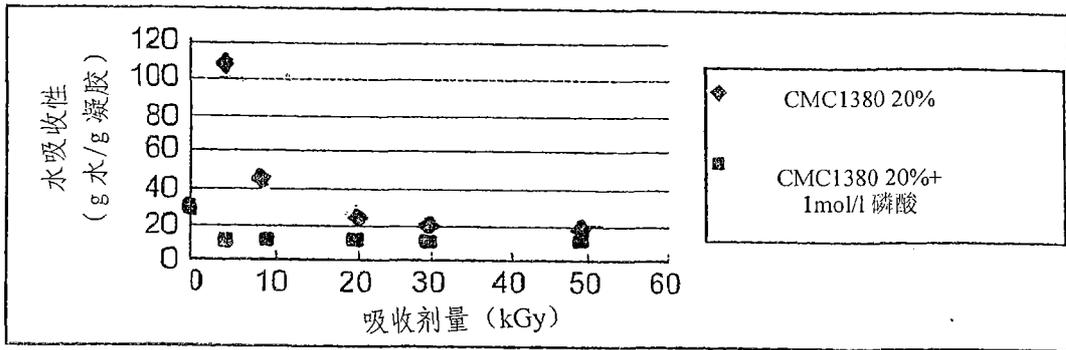


图 6C

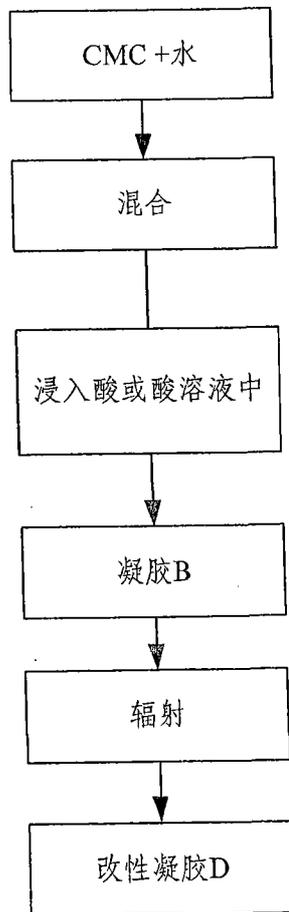


图 7

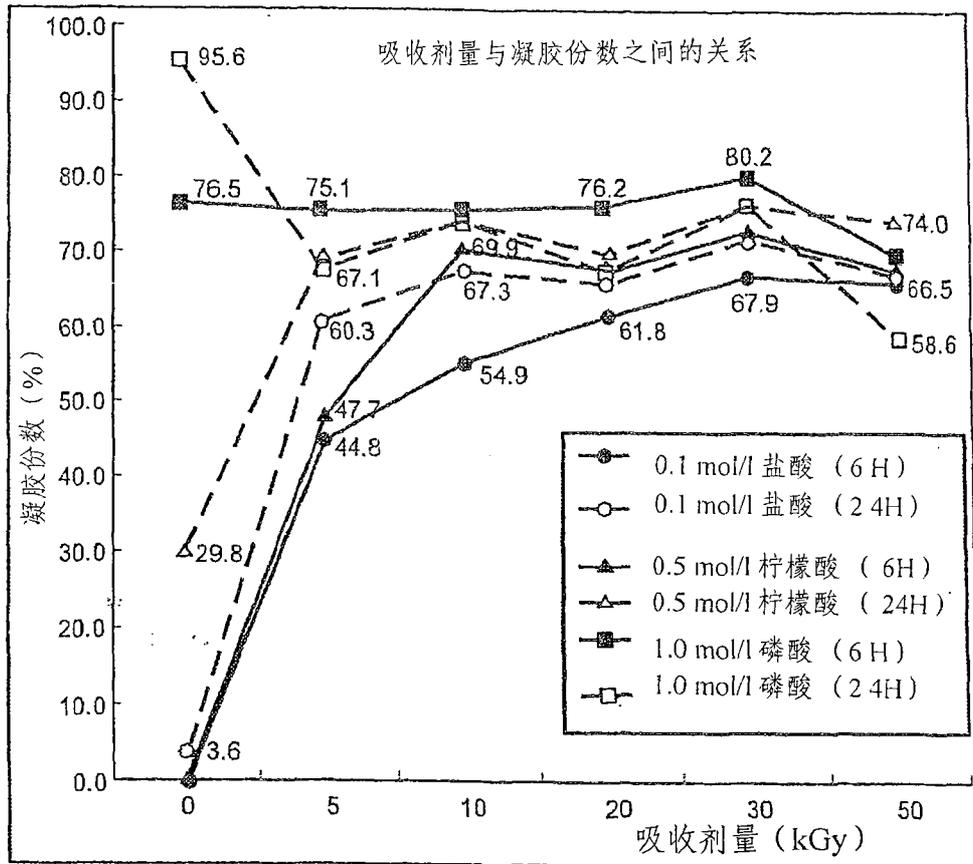


图 8

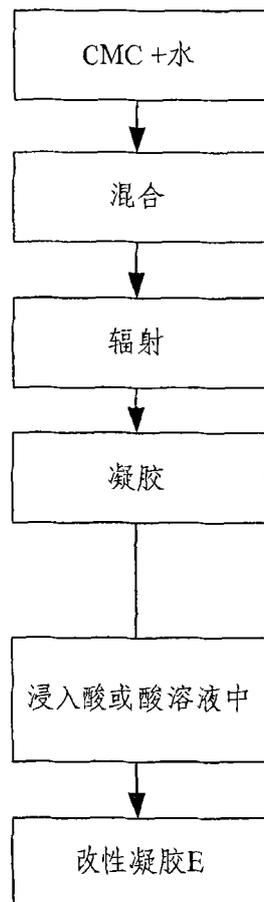


图 9

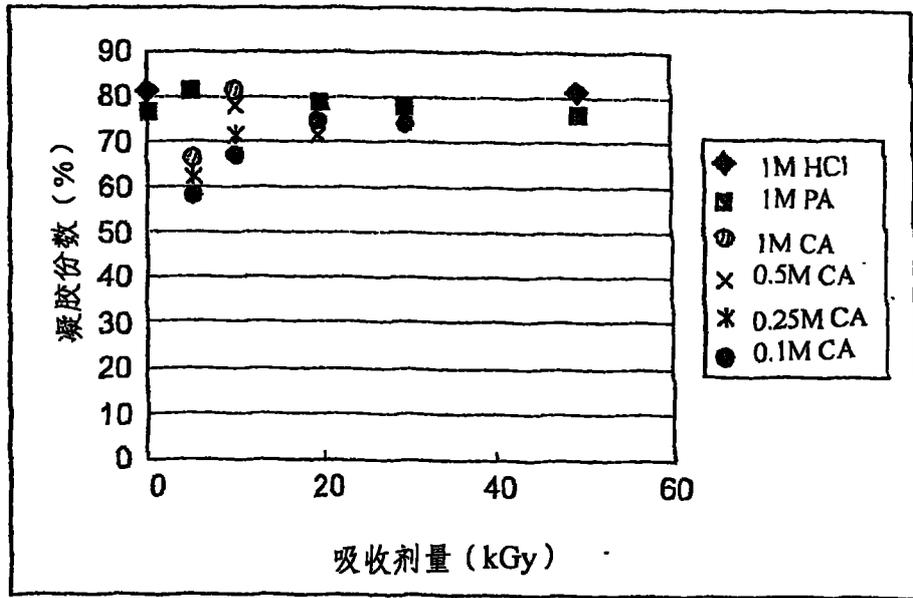


图 10

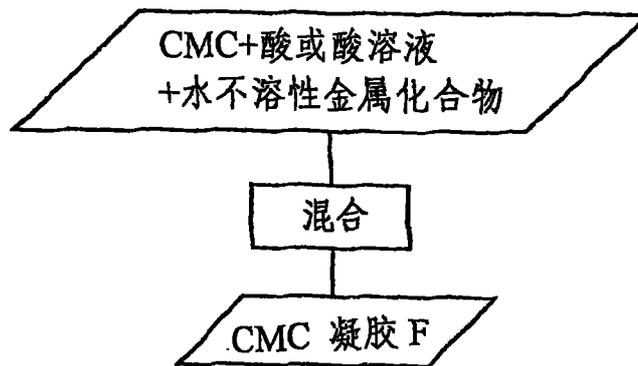


图 11

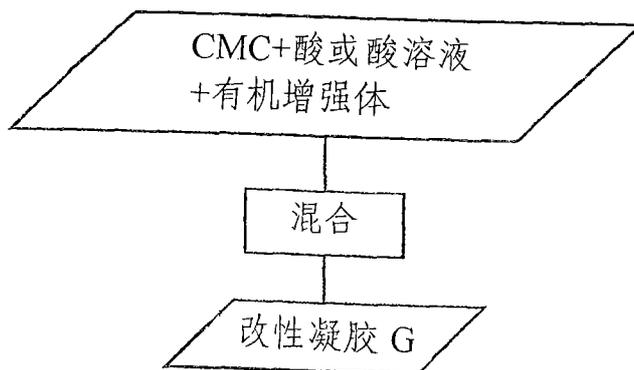


图 12

	实施例									比较实施例	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2		
组分 (%)	羧甲基纤维素	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	盐酸 (1 mol/l)	75		75	75	75	75	80			
	盐酸 (0.75 mol/l)		70								60
	微晶纤维素	5									
	果胶		10								
	藻酸钠			5							
	结冷胶				5						
	羧甲基壳聚糖					5					
	聚乙烯醇						5				
	聚(L-乳酸)										5
机械性能	断裂强度 (N/mm ²) 评价	1.39 ○	1.59 ○	1.05 △	1.05 △	2.58 ○	1.06 △	2.12 ○	1.01 x	1.22 △	
	压缩模量 (N/mm ²) 评价	0.136 ○	0.169 ○	0.177 ○	0.160 ○	0.150 ○	0.154 ○	0.139 ○	0.105 x	0.116 △	
	50%压缩的最大应力 (N/mm ²) 评价	0.26 ○	0.24 ○	0.28 ○	0.23 ○	0.10 x	0.23 ○	0.17 △	0.14 x	0.13 x	
	分数	9	9	8	8	7	8	8	3	5	
综合评价	○	○	○	○	○	○	○	x	x		

图 13