

## 醋酸纤维素水分散体游离膜性质的分析

曹春燕<sup>1,2</sup>, 揣成智<sup>1</sup>

(1. 天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457; 2. 天津职业大学, 天津 300410)

**摘要:** 以醋酸纤维素(CA)为主要原料, 采用相转变法制备醋酸纤维素水分散体(CAD). 利用铸膜法制备水分散体游离膜, 考察了增塑剂添加量、膜厚度对固化速率、游离膜表面特性、玻璃化转变温度  $T_g$ 、力学性能、透湿性及洗脱率的影响. 结果表明: 由 CA 到醋酸纤维素水分散体游离膜的制备为物理过程, 膜的厚度增加, 透湿性减小. 增塑剂添加量增大, 固化速率和  $T_g$  均减小, 透湿性、洗脱率和断裂伸长率均增大, 弹性模量和拉伸强度先增大后减小, 游离膜的表面越平整.

**关键词:** 醋酸纤维素; 游离膜; 水分散体

中图分类号: TQ460.4

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2011)06-0043-05

## Analysis of Properties of Aqueous Cellulose Acetate Dispersion Free Films

CAO Chun-yan<sup>1,2</sup>, CHUAI Cheng-zhi<sup>1</sup>

(1. College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China; 2. Tianjin Vocational Institute, Tianjin 300410, China)

**Abstract:** The aqueous cellulose acetate (CA) dispersion was prepared in phase inversion method in which cellulose acetate was used as main material. Casting film method was applied to prepare free films of aqueous dispersion. The influence of different plasticizer concentration and thickness of free films on  $T_g$ , mechanical properties, water vapor permeability and eluting ratio was studied. The results indicated that it was a physical process from CA to CAD free films preparation. The water vapor permeability of the membrane reduced with the increase of thickness. When the addition of plasticizer increased, curing rate and  $T_g$  both decreased. The water vapor permeability, eluting ratio and elongation both increased. Modulus and tensile increased at first then decreased. The surface of free films became smother with the increase of the addition of plasticizer.

**Keywords:** cellulose acetate; free films; aqueous dispersion

醋酸纤维素(CA)是常用包衣材料, 尤其在渗透泵制剂中. 现已有采用乳化-溶剂挥发法<sup>[1]</sup>和乳剂转相乙醇破乳-离心分离法<sup>[2]</sup>制备醋酸纤维素水分散体(CAD)的研究, 但还未见采用相转变法制备 CAD 的报道. CA 作为包衣膜材, 应具备一定的机械强度, 尤其作为渗透泵控释制剂衣膜, 须具有一定的刚性, 同时也要有一定的韧性, 以经受住膜内极高的渗透压. 膜的洗脱性及透湿性对制剂也有重要影响<sup>[3]</sup>, 须满足药物释放的要求. 包衣时, 乳液的玻璃化转变温度应稍低于喷嘴喷出的雾状液滴温度, 以便乳液发生聚结而形成致密的一层薄膜. 因此, 对水分散体形成

游离膜性质的研究具有非常重要的意义.

### 1 材料与方法

#### 1.1 原料与仪器

醋酸纤维素, 东莞市民兆塑料制品有限公司; 丙酮、邻苯二甲酸二丁酯(DBP), 天津市北方天一化学试剂厂; 去离子水, 实验室自制.

ZKXF 型真空干燥箱、CMT4503 型微机控制电子万能试验机、LHS-100CL 型恒温恒湿箱、DSC141 型差示扫描量热仪、FTIR-650 型傅里叶变换红外光

收稿日期: 2011-07-22; 修回日期: 2011-10-11

基金项目: 天津市滨海新区塘沽科技发展专项资金资助项目(2010CG11-03)

作者简介: 曹春燕(1979—), 女, 河南人, 硕士研究生; 通信作者: 揣成智, 教授, chuai@tust.edu.cn.

谱仪、JSM-6380LV 型扫描电镜。

### 1.2 游离膜的制备

由于 CA 加热流动温度高,加工困难,存在增塑剂易析出和纤维素易分解问题<sup>[4]</sup>,无法使用螺杆挤出塑化,所以本文采用溶剂法制备游离膜。其工艺为:将 CA 与 DBP、丙酮按一定比例混合后,加入少量 O/W 型乳化剂,搅拌,体系发生相转变后得到 O/W 乳液。再将所得乳液倒入表面皿,置于真空干燥箱中,于 30 °C 抽真空 1.5 h,于 70 °C 烘干 4 h,得到游离膜。

### 1.3 性能检测

#### 1.3.1 固化速率

测定增塑剂邻苯二甲酸二丁酯的添加量(以 CA 质量为基准)对固化速率的影响。准确称量 1 g 的 CAD 样品,置于表面皿中,放在 75 °C 烘箱中,每隔 0.5 h 取出在天平上称量,直至连续两次的质量差在 0.01 g 内,达到质量恒定。固化速率用式(1)表示<sup>[5]</sup>。

$$\ln \frac{m_t - m_\infty}{m_0 - m_\infty} = -bt \tag{1}$$

式中:  $m_0$  为样品初始质量;  $m_t$  为  $t$  时刻样品的质量;  $m_\infty$  为样品质量恒定时的质量;  $b$  为溶剂挥发常数。

在实验数据处理中,以  $Y = -\ln[(m_t - m_\infty)/(m_0 - m_\infty)]$  为纵坐标,时间  $t$  为横坐标作图,通过曲线斜率的大小反映固化速率的快慢。

#### 1.3.2 形态观察

用扫描电镜,将不同增塑剂添加量的游离膜在 10 kV 电压下扫描,观察其表面形态。

#### 1.3.3 玻璃化转变温度

取不同增塑剂添加量的水分散体游离膜,使用差示扫描量热仪在空气氛围中测定游离膜的玻璃化转变温度  $T_g$ 。扫描范围 10 ~ 200 °C,升温速率 20 °C/min。

#### 1.3.4 力学性能

将试样放置于 23 °C、相对湿度 50% 的恒温恒湿箱中 24 h 后,按照 GB/T 1040—1992 《塑料拉伸性能试验方法》测试样品的拉伸性能,拉伸速度为 50 mm/min。

#### 1.3.5 透湿性能

Fick's 的第一定律是测定透湿性的研究基础<sup>[6]</sup>。据该定律,穿透游离膜水蒸气的量符合式(2)。

$$Q = K\Delta pAt/L \tag{2}$$

式中:  $Q$  为透湿量, g;  $A$  为试样的透湿面积,  $m^2$ ;  $K$  为透湿系数,  $g \cdot mm / (kPa \cdot m^2 \cdot h)$ ;  $L$  为膜的厚度, mm;  $t$  为透湿时间, h;  $\Delta p$  为膜两侧水蒸气分压差 ( $\Delta p = p_{外} - p_{内}$ ), kPa。

游离膜的内侧是吸湿剂,其水分分压较小,可近似为零,则  $\Delta p = p_{外} = \Phi p_w$ 。  $p_w$  为一定温度下饱和空气中水蒸气分压;  $\Phi$  为膜外侧相对湿度。由于  $Q$ 、 $A$ 、 $t$ 、 $L$  通过实验可直接测定,所以,以  $Q$  对  $t$  做线性回归可得直线方程,由直线斜率即可求出透湿系数  $K$ ,比较不同膜的  $K$  值,  $K$  值越大,膜的透湿性越好。采用杯法测定游离膜的透湿性。取小瓶若干,用砂纸将瓶口磨平。瓶内放入干燥至质量恒定的变色硅胶,用 502 胶将一定厚度(用测厚仪在不同处测量 3 次,求平均值)的膜密封于瓶口。将瓶放入 23 °C、相对湿度 50% 的恒温恒湿箱中,每隔 24 h 称量质量一次。

#### 1.3.6 洗脱性

采用称重法测定游离膜中可溶性物质的洗脱率。将约 100 mg ( $m_1$ ) 游离膜浸入 25 mL 37 °C 溶剂中,24 h 后取出,用滤纸吸干膜的表面,将膜放入烘箱干燥至质量恒定,精密称量其质量 ( $m_2$ ),每种膜测定 3 次。可溶性物质的洗脱率  $f$  按式(3)进行计算:

$$f = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\%$$

#### 1.3.7 红外光谱分析

采用傅里叶变换红外光谱仪对水分散体游离膜及纯 CA 进行红外光谱对比分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 增塑剂添加量对游离膜固化速率的影响

不同增塑剂添加量对游离膜固化速率的影响如图 1 所示。

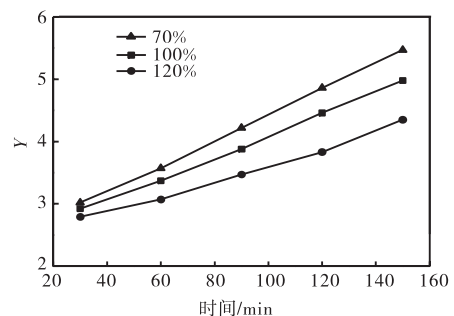


图 1 不同增塑剂添加量对固化速率的影响

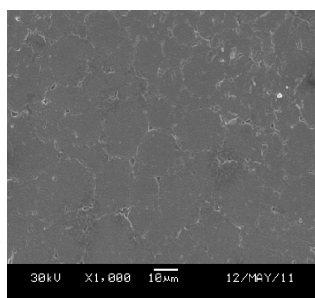
Fig.1 Effect of different addition of plasticizer on curing rate

随着增塑剂添加量的增加,游离膜固化速率逐渐减小。这是由于水分散体的固化主要是介质水的挥发,致使乳胶粒之间的距离相互接近,进而融合为胶膜。所以,CAD 中介质水的挥发速度直接影响固化

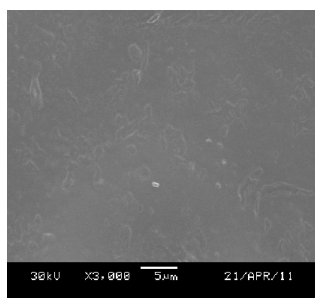
速率, 实验结果表明, 增加增塑剂的添加量阻碍了水分的挥发. 这是由于, 增塑剂添加量越大, 乳胶粒融合越容易, 膜固化越快越好, 对水分的挥发越不利.

## 2.2 游离膜的形态

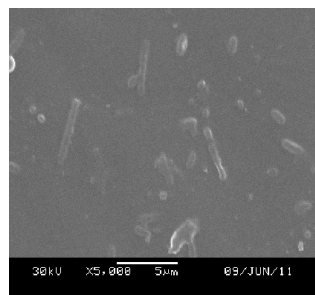
不同增塑剂添加量的游离膜表面扫描电镜照片如图 2 所示.



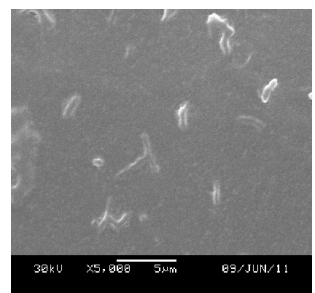
(a) 70%



(b) 80%



(c) 100%



(d) 120%

图 2 不同增塑剂添加量游离膜表面扫描电镜照片  
Fig.2 SEM images of free films surface with different addition of plasticizer

由图 2 可以看出, 当增塑剂添加量为 70% 时, 膜未能够完全愈合, 仍有缝隙存在. 添加量增加, 膜充分愈合, 且随着增塑剂添加量的增加, 膜的表面越平整. 这是由于加入增塑剂降低了最低成膜温度, 同时使粒子得到软化. 添加量越大, 作用越明显, 游离膜的表面越平滑, 突起也就越少. 照片 (c)、(d) 中突起部分为已经溶胀、软化铺展, 但仍存在未完全铺展平整的 CA 粒子. 这是由于, 游离膜成膜时所采用的温度和保温时间是一定的, 在这样的条件下, 仍有部分 CA 粒子不能铺展平整.

## 2.3 增塑剂添加量对玻璃化转变温度的影响

采用 DSC 分析不同增塑剂添加量游离膜的玻璃化转变温度, 结果如图 3 所示. 由图 3 可知, 随着增塑剂添加量的增加,  $T_g$  逐渐降低. 增塑剂小分子成分插入聚合物链之间, 削弱大分子链间的相互作用力, 破坏大分子链间形成的物理交联点, 从而使聚合物骨架延展和软化, 聚合物内自由体积增加, 玻璃化转变温度逐渐降低.

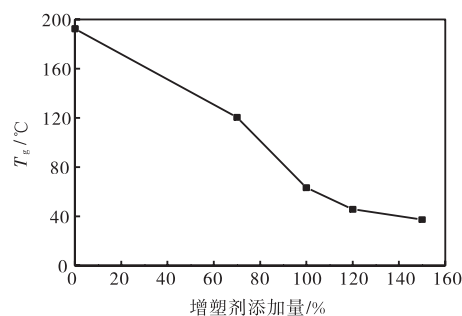


图 3 增塑剂添加量对游离膜  $T_g$  的影响

Fig.3 Effect of different addition of plasticizer on  $T_g$  of free films

## 2.4 增塑剂添加量对力学性能的影响

不同增塑剂添加量对游离膜力学性能的影响, 如图 4 所示. 可以看出, 随着增塑剂添加量的增加, 弹性模量及拉伸强度先上升后下降, 断裂伸长率持续上升. 这是因为当增塑剂用量较少时最低成膜温度较高, 膜的融合较困难, 不能充分愈合, 游离膜中有缝隙存在, 缝隙处所承受的拉力强度较小, 所以弹性模量和拉伸强度小. 随着增塑剂用量的增加, 膜愈合的更充分, 缝隙较少甚至消失, 膜可以承受较大的拉力, 所以游离膜的模量及强度上升. 但增塑剂用量较多时, 分子链之间的结合力大大降低, 模量和强度反而下降. 膜中加入增塑剂, 降低分子链间的作用力, 使链的滑动更容易, 所以随着增塑剂添加量的增加, 断裂伸长率不断增大.

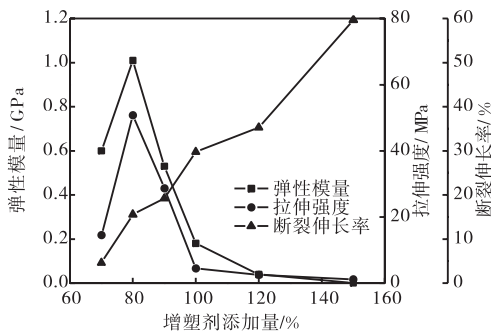


图4 增塑剂添加量对游离膜力学性能的影响  
Fig.4 Effect of different addition of plasticizer on mechanical properties of free films

2.5 透湿性能的影响因素

2.5.1 增塑剂添加量的影响

取不同增塑剂添加量的游离膜,按 1.3.5 的方法进行测定,作线性回归方程( $Q$  的单位为  $mg$ ),计算透湿系数  $K$ ,相关系数  $r$ ,结果见表 1.

表 1 不同增塑剂添加量对膜透湿性的影响

Tab.1 Effect of water vapor permeability among different addition of plasticizer free films

增塑剂添加量/%	方程	$r$	$K/(g\cdot mm/(kPa\cdot m^2\cdot h))$
70	$Q = 1.737 t + 1.011$	0.951 9	0.049 6
80	$Q = 1.649 t + 0.991$	0.950 4	0.057 1
90	$Q = 1.567 t + 1.120$	0.948 3	0.061 0
100	$Q = 2.534 t + 2.047$	0.944 7	0.074 2
150	$Q = 3.363 t + 4.013$	0.932 0	0.108 5

由表 1 可知,随着增塑剂添加量的增加,游离膜的透湿系数逐渐增大,因此膜的透湿性逐渐增加.增塑剂的加入降低了 CA 分子链间的结合力,随着增塑剂用量的增加,分子链的运动越自由,膜的孔数越多,孔径越大,阻隔性减弱,所以透湿性增加.

2.5.2 膜厚度的影响

取增塑剂添加量为 120%,厚度不同的游离膜,按 1.3.5 的方法进行测定,计算透湿系数  $K$ ,相关系数  $r$ ,结果见表 2.

表 2 不同厚度对膜透湿性的影响

Tab.2 Effect of water vapor permeability among different thickness free films

厚度/mm	方程	$r$	$K/(g\cdot mm/(kPa\cdot m^2\cdot h))$
0.336	$Q = 4.244 t + 3.064$	0.944 0	0.031 0
0.262	$Q = 4.548 t + 3.442$	0.943 1	0.087 0
0.100	$Q = 5.789 t + 6.798$	0.933 3	0.141 6

由表 2 可以看出,随着游离膜厚度的增加,膜的透湿系数逐渐减小,因此膜的透湿性逐渐降低.膜越

厚,穿透路径越长,越不利于水蒸气从膜的一侧透到另一侧.

2.6 增塑剂添加量对洗脱性的影响

以  $pH = 7.4$  磷酸盐缓冲溶液和去离子水为溶剂,测得不同增塑剂添加量游离膜水溶性物质的洗脱率,结果见图 5.用扫描电镜观察经缓冲溶液洗脱后游离膜的表面情况,电镜照片如图 6 所示.

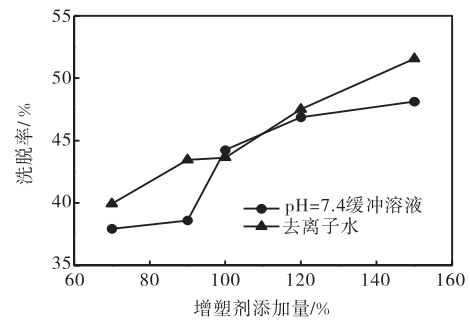


图 5 游离膜在去离子水和缓冲溶液中的洗脱率  
Fig.5 Eluting ratio of miscible substance from free films in deionized water and buffer solution

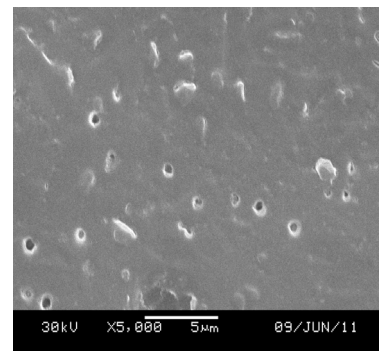


图 6 游离膜在缓冲溶液中洗脱后的扫描电镜照片  
Fig.6 SEM image of free films after elution in buffer solution

由图 5 可以看出,膜在水中和在缓冲溶液中都有较大的洗脱率,且随着增塑剂添加量的增加,洗脱率逐渐增大.说明在一定条件下,除少量乳化剂可以从游离膜中溶出之外,DBP 也可以部分从中游离出来,增塑剂在起到增塑作用的同时,也起到一定的致孔作用.增塑剂添加量越高,膜越柔软,越有利于增塑剂的溶出.图 6 中膜的表面有空隙存在,由于 CA 在溶剂中不溶解,洗脱后游离膜表面空洞的存在,说明增塑剂在一定程度上起到了致孔剂的作用.

2.7 CA 与 CAD 游离膜的红外光谱比较

CA 和 CAD 游离膜的红外谱图如图 7 所示,对比特征吸收峰,可以分析在制备水分散体游离膜时原料化学结构的变化.



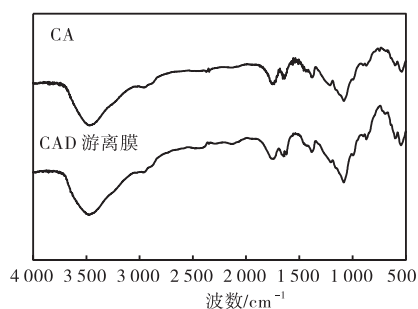


图7 CA和CAD游离膜红外谱图

Fig.7 IR spectra of CA and CAD free films

从图中可以看出, CA 和 CAD 游离膜特征吸收峰完全相同. 其中  $1753\text{ cm}^{-1}$  处为羰基—C=O 的伸缩振动,  $3473\text{ cm}^{-1}$  为羟基—OH 的特征频率,  $1387\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是甲基—CH<sub>3</sub> 的特征峰,  $1084\text{ cm}^{-1}$  为—O—C—的伸缩振动,  $872\text{ cm}^{-1}$  为醋酸纤维素的特征峰. 由此可知, 在由 CA 制备 CAD, 进而制备成游离膜的过程中均为物理过程, 并未发生化学变化.

### 3 结论

CAD 成膜性较好, 可以在包衣温度下较快的形成连续致密的薄膜, 游离膜具有一定的机械强度和韧性, 可以经受住衣膜内较高的渗透压; 增塑剂添加量

增大, 膜的透湿性和洗脱率随之增大; 游离膜的厚度增加, 透湿性减小. CAD 的制备是一系列物理操作过程, 所用原料未发生结构上的变化.

### 参考文献:

- [1] Sastry S V, Wilber W, Reddy I K, et al. Aqueous-based polymeric dispersion: Preparation and characterization of cellulose acetate pseudolatex[J]. International Journal of Pharmaceutics, 1998, 165(2): 175-189.
- [2] 杨大伟. 醋酸纤维素水分散体的制备方法研究[D]. 哈尔滨: 黑龙江中医药大学, 2010.
- [3] Kanig J L, Goodman H. Evaluative procedures for film-forming materials used in pharmaceutical applications [J]. Journal of Pharmaceutical Sciences, 1962, 51(1): 77-83.
- [4] Lee S H, Shiraiishi N. Plasticization of cellulose diacetate by reaction with maleic anhydride, glycerol, and citrate esters during melt processing[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 81(1): 243-250.
- [5] 李保庆. 乙基纤维素水分散体的制备与研究[D]. 天津: 南开大学, 2003.
- [6] 刘衡, 郭红, 王春龙, 等. 增塑剂及附加剂对乙基纤维素水分散体膜透湿性和机械性能的影响[J]. 中国新药杂志, 2007, 16(9): 708-711.