

老鹳草-聚乙烯醇药用微胶囊的制备及研究

丁艳然 王 瑞* 李孟轩 李海燕

(天津工业大学纺织学院,教育部共建先进纺织复合材料重点实验室,天津 300387)

摘 要 应用微胶囊技术,以聚乙烯醇为壁材,老鹳草水提取物为芯材,戊二醛为交联剂,采用界面聚合法制备了老鹳草-聚乙烯醇微胶囊。采用扫描电镜(SEM)、热重分析仪等手段分别对微胶囊的表面形貌、热稳定性进行了分析表征。探讨了芯壁质量配合比、交联剂用量、反应时间等因素对微胶囊外观形貌的影响。结果表明,在一定范围内,随着壁材用量的减少,戊二醛用量的增加,反应时间的延长,微胶囊的分散性、成囊情况逐渐变好,在反应时间为 60min,芯壁质量配合比为 6:5,戊二醛的用量为 2mL 条件下,制得的老鹳草-聚乙烯醇微胶囊的平均粒径为 17.11 μm ,表面光滑,颗粒圆整,且热稳定性较好,可以应用于复合织物领域。

关键词 微胶囊,聚乙烯醇,老鹳草,界面聚合法,保健

Study and preparation of geranium-polyvinyl alcohol medicinal microcapsule

Ding Yanran Wang Rui Li Mengxuan Li Haiyan

(School of Textiles, Tianjin Polytechnic University, Key Laboratory of Advanced Textile Composite Materials, Tianjin 300387)

Abstract Using microcapsules technology, geranium-polyvinyl alcohol microcapsules were prepared by interfacial polymerization using polyvinyl alcohol as shell material, geranium extract as core, and glutaraldehyde as the crosslinking agent. The surface morphology and thermal stability of microcapsules were characterized by scanning electron microscopy and thermogravimetric analysis. The effects of core/shell mass ratio, dosage of crosslinking agent and reaction time on the microcapsule appearance were investigated. The results showed that, in a certain range, with decreasing the amount of wall material, increasing the amount of glutaraldehyde, and the prolonging of reaction time, the dispersion and coating situation of microcapsules were gradually improved, when the reaction time was 60min, the core/wall mass ratio was 6:5, and the dosages of glutaraldehyde was 2mL, the microcapsules with the average particle size of 17.11 μm can be prepared. And they had smooth surface, rounded particles and better thermal stability, which can be applied to the field of composite fabrics.

Key words microcapsule, polyvinyl alcohol, geranium, interfacial polymerization, health care

老鹳草是我国传统中药,具有祛风活血、清热解毒、降血糖、止泻和抗菌等作用^[1],常用于治疗风湿疼痛、拘挛麻木和筋骨酸痛等^[2]。我国的老鹳草资源特别丰富,华北、华东、华中、四川和云南等地都有分布^[3]。老鹳草含有鞣质、黄酮、挥发油和有机酸等多种化学成分^[4]。老鹳草外用膏药可以治疗风湿痹病,但膏药贴敷在人体皮肤上,可能会引起过敏反应,也会影响人体舒适性。因此,利用微胶囊的控制释放功能将老鹳草微胶囊化应运而生^[5]。

微胶囊是一种能够包覆和保护某些物质的具有

聚合物壳结构的半透性或密封性的微型“容器”或“包装物”,直径一般 1~1000 μm ^[6]。微胶囊技术是以天然或合成的高分子材料为囊壁,通过物理法、化学法或物理化学法将固体、液体或气体包覆成微小颗粒形成核壳结构的技术^[7]。国内外对非水溶性芯材的微胶囊化的研究已较成熟,而对水溶性芯材的微胶囊化的研究相对较少^[8]。本研究以成膜性较好的聚乙烯醇(PVA)为反应物,使其在酸性条件下与戊二醛发生界面缩聚反应,反应物沉积于水溶性芯材的表面使其形成微胶囊^[9]。

基金项目:天津市科学技术委员会重点项目(15JCZDJC38400)

作者简介:丁艳然(1990-),女,硕士,主要研究方向为智能纺织复合材料。

联系人:王瑞(1960-),男,教授,主要从事高技术纺织品和智能复合材料研究。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

老鹤草水提取物(粉末),西安天瑞生物技术有限公司;聚乙烯醇(平均聚合度为 1788 ± 50),成都市科龙化工试剂厂;正己烷(分析纯)、戊二醛(25%水溶液),天津市科密欧化学试剂厂;司班 80(化学纯),上海申宇医药化工有限公司;盐酸(36%水溶液),西安化学试剂厂;氢氧化钠(分析纯),天津市河船化学试剂科技有限公司。

集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型),巩义市予华仪器有限责任公司;循环水式多用真空泵(SHB-Ⅲ型),郑州长城科工贸有限公司;扫描电子显微镜(SEM,S4800 型),日本日立公司;热重分析仪(SDT Q600 型),美国 TA 公司。

1.2 反应原理

聚乙烯醇分子链上的羟基与戊二醛的醛基在酸性条件下发生缩合反应,生成聚乙烯醇缩醛^[10]。在磁力搅拌的条件下,分散在正己烷中的药物-聚乙烯醇液滴和戊二醛-盐酸液滴相互碰撞,在碰撞时聚乙烯醇和戊二醛在油-水界面处发生聚合反应,随着缩合反应的进行,分子中羟基含量减少,缩醛度增加,药物-聚乙烯醇液滴由最初的均相体系逐渐变为非均相体系,随着反应的进行,不断析出聚乙烯醇缩醛,最终得到包裹水溶性药物的微胶囊。

1.3 老鹤草-聚乙烯醇微胶囊的制备

将老鹤草水提取物(水溶性芯材):聚乙烯醇水溶液按照一定的芯壁配合比(质量配合比,下同)混合均匀后注入到含有少量乳化剂司班 80 的正己烷连续相中,采用集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型,巩义市予华仪器有限责任公司)在水浴加热并搅拌的条件下乳化 20min,制成稳定的油包水乳液。将戊二醛和 0.2mL 36% 的盐酸溶液混合均匀后缓慢滴加到上述乳液中,在保持一定的机械搅拌,60℃ 的条件下反应一定时间,然后抽滤、洗涤、干燥,即制得老鹤草-聚乙烯醇微胶囊。

1.4 老鹤草-聚乙烯醇微胶囊的表征

1.4.1 外观形貌表征

采用扫描电子显微镜(S4800 型,日本日立公司)观察老鹤草-聚乙烯醇微胶囊的表面形貌,试样经真空喷金处理。

1.4.2 粒径测试

在老鹤草-聚乙烯醇微胶囊的照片里随机选取 200 个微胶囊颗粒,利用粒径分析软件测试微胶囊

的粒径及粒径分布。

1.4.3 热重测试

采用热重分析仪(SDT Q600 型,美国 TA 公司)测试老鹤草水提取物和载药微胶囊的热稳定性,采用 N_2 气氛,在升温速率为 $10^\circ C/min$,温度范围 $40 \sim 630^\circ C$ 的条件下进行测试。

2 结果与讨论

2.1 壁材用量对载药微胶囊外观形貌的影响

交联剂用量为 2mL,反应时间为 60min,老鹤草水提取物:聚乙烯醇水溶液的不同芯壁配合比(1:1、6:5、3:2、2:1,质量配合比,下同)的条件下,制得的老鹤草-聚乙烯醇微胶囊的 SEM 图见图 1。从图 1(a)可以看出,在芯材用量一定的情况下,即芯壁配合比为 1:1 条件下,制得的微胶囊颗粒较少,且存在较多絮状物,可能是由于芯壁配合比为 1:1 条件下,壁材有剩余,过量的壁材附着在微胶囊表面使微胶囊互相粘连。壁材用量过少时,即芯壁配合比为 3:2[见图 1(c)]和 2:1[见图 1(d)]条件下,制得的微胶囊颗粒较少,粒径较大,存在较多的絮状物质,可能是由于在机械搅拌的过程中囊壁较薄的微胶囊发生破裂。在壁材用量适中时,即芯壁配合比为 6:5[见图 1(b)]条件下,制得的微胶囊颗粒较多,分散较均匀,较少的絮状物的存在可能是由于洗涤过程中未能洗净造成的;研究结果表明,芯壁质量配合比为 6:5 条件下是制备老鹤草-聚乙烯醇微胶囊较为合适的选择。

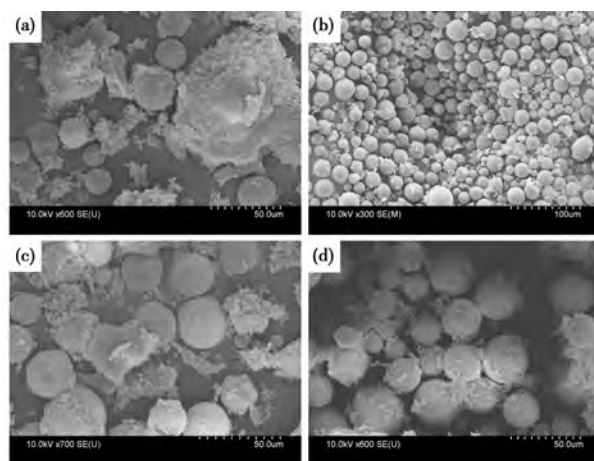


图 1 不同芯壁配合比的老鹤草-聚乙烯醇微胶囊的 SEM 图

[芯壁配合比:(a)1:1,(b)6:5,(c)3:2,(d)2:1]

2.2 戊二醛用量对载药微胶囊外观形貌的影响

在壁材用量为 2.5g,反应时间为 60min 条件

下,不同交联剂戊二醛用量(1.0、1.5、2.0、2.5、3.0mL)条件下,老鹤草-聚乙烯醇微胶囊的 SEM 图见图 2。从图 2(a)可以看出,在交联剂戊二醛用量为 1mL 条件下,制得的微胶囊被块状物质包裹,这是因为戊二醛用量太少,聚乙烯醇反应不完全,交联松散。从图 2(b)可以看出,当交联剂用量为 1.5mL 条件下,未反应充足的聚乙烯醇交联成膜,使微胶囊团聚在一起。从图 2(c)可以看出,在交联剂用量为 2mL 条件下,制得的微胶囊分散均匀,形貌规整。从图 2(d)可以看出,在交联剂用量为 2.5mL 条件下,粒径增大,絮状物质较多。从图 2(e)可以看出,在交联剂用量为 3mL 条件下,微胶囊团聚在一起。因此,选择交联剂戊二醛用量为 2mL 条件下最合适。

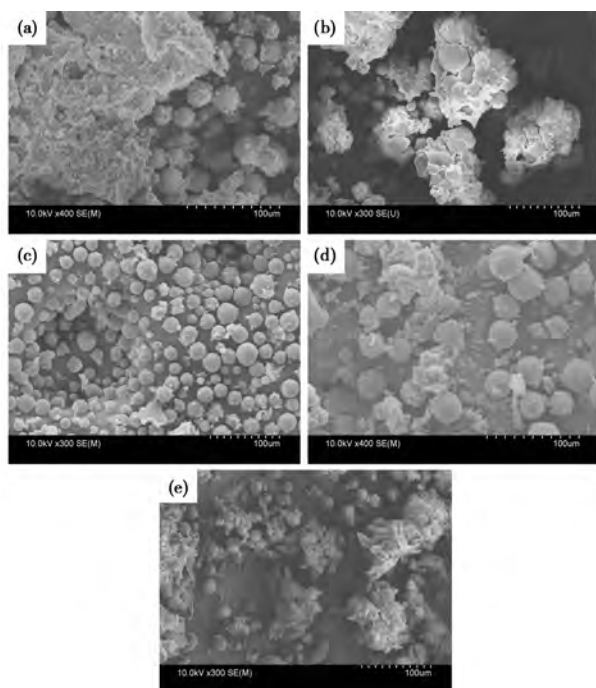


图 2 不同戊二醛用量的老鹤草-聚乙烯醇微胶囊的 SEM 图

[戊二醛用量:(a)1mL,(b)1.5mL,(c)2mL,(d)2.5mL,(e)3mL]

2.3 反应时间对载药微胶囊外观形貌的影响

壁材用量为 2.5g,交联剂用量为 2mL,不同反应时间(30、45、60、75、90min)条件下,制得的老鹤草-聚乙烯醇微胶囊的 SEM 图见图 3。从图 3(a)可以看出,当反应进行 30min 条件下,有核壳结构的微胶囊生成,但是囊壁较薄,大部分相互粘连,透明度较高,这是因为反应时间较短,聚乙烯醇未能与戊二醛充分反应。从图 3(b)可以看出,在反应进行了 45min 条件下,微胶囊囊壁继续生成,透明度较高的微胶囊已不存在,微胶囊的壁材厚度继续增加。从

图 3(c)可以看出,在反应进行到 60min 条件下,已有大量的微胶囊形成,壁材的交联程度较高。当反应进行到 75min[见图 3(d)]和 90min[见图 3(e)]条件下,由于反应时间过长,在持续机械搅拌的条件下,微胶囊破裂,芯材流出。因此,反应时间为 60min 最合适。

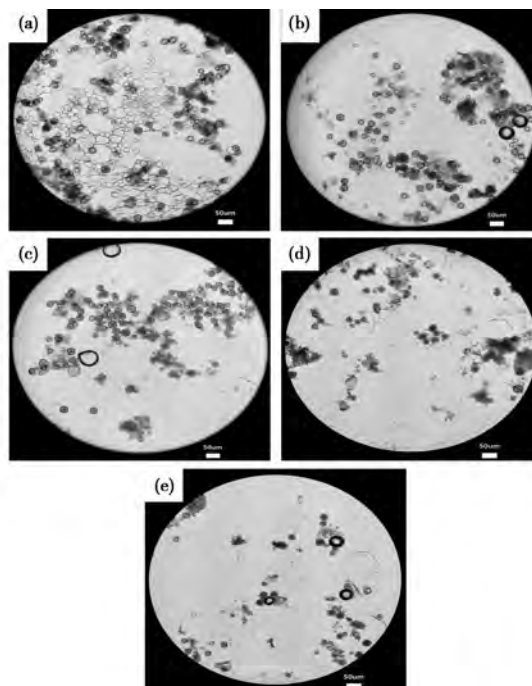


图 3 不同反应时间老鹤草-聚乙烯醇微胶囊的 SEM 图
[反应时间:(a)30min,(b)45min,(c)60min,(d)75min,(e)90min]

2.4 优化工艺下制备的微胶囊的外观形貌和粒径分析

上述研究结果表明:优化工艺为芯壁配合比为 6:5,交联剂戊二醛用量为 2mL,反应时间为 60min。优化工艺条件下老鹤草-聚乙烯醇微胶囊的 SEM 图见图 4。从图可以看出,制得的老鹤草-聚乙烯醇微胶囊呈球状,表面光滑,大小均匀,有少许杂质存在可能是由于洗涤过程中未洗干净,从孔洞可以看出是空心结构,符合界面聚合反应原理,交联成空间网状结构,能实现药物的缓慢释放,像海绵一样能吸收一定的药物,可以二次利用。

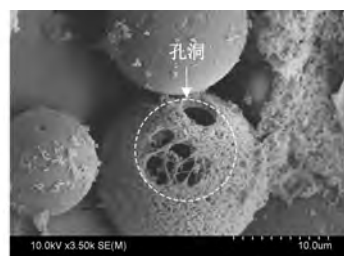


图 4 优化工艺条件下老鹤草-聚乙烯醇微胶囊的 SEM 图

优化工艺条件下老鹳草-聚乙烯醇微胶囊的粒径分布图见图 5。从图可以看出,老鹳草-聚乙烯醇微胶囊的粒径呈正态分布,最大粒径为 $35.59\mu\text{m}$,最小粒径为 $5.88\mu\text{m}$,平均粒径 $17.11\mu\text{m}$,通过高斯拟合得到粒径分布拟合曲线的相关系数为 0.923,粒径分布范围较窄。

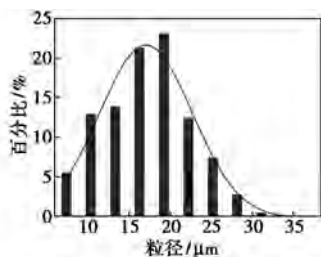


图 5 优化工艺条件下老鹳草-聚乙烯醇微胶囊的粒径分布图

2.5 载药微胶囊的热性能分析

老鹳草-聚乙烯醇微胶囊的热失重曲线见图 6。从图可以看出,随着温度升高,老鹳草-聚乙烯醇微胶囊的失重率呈缓慢下降态势,在温度为 328.89°C 条件下,才达到最大失重速率,失重率为 10%,随着温度继续升高至 480°C 条件下,老鹳草-聚乙烯醇微胶囊的失重率呈快速下降态势。研究结果表明:聚乙烯醇对芯材有很好的热保护作用,老鹳草-聚乙烯醇微胶囊的热稳定性较好。

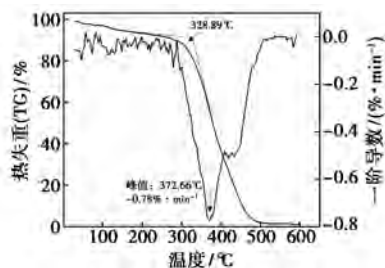


图 6 老鹳草-聚乙烯醇微胶囊的热失重曲线图

3 结论

采用界面聚合法,以聚乙烯醇为反应物,在酸性

条件下与戊二醛发生缩聚反应,对老鹳草水提取物进行包覆,制得老鹳草-聚乙烯醇微胶囊。研究结果表明:老鹳草-聚乙烯醇微胶囊的最佳工艺条件:老鹳草:聚乙烯醇的芯壁配合比为 6:5,戊二醛用量为 2mL,反应时间为 60min 条件下,制得的老鹳草-聚乙烯醇微胶囊呈球形,表面光滑,平均粒径 $17.11\mu\text{m}$,具有较好的热稳定性,降低了高温对老鹳草有效成分的破坏作用,使之更容易适应纺织生产中可能遇到的高温环境,因此可以将老鹳草-聚乙烯醇微胶囊与织物复合制备具有保健作用的纺织品。

参考文献

- [1] 蒋玉清,金哲雄.老鹳草的药理作用研究进展.第一届全国中药商品学术大会论文集[C]青岛:中华中医药学会,2008.
- [2] 孙仁爽,金哲雄,张哲鹏,等.老鹳草中药材红外光谱的分析与鉴定[J].光谱学与光谱分析,2013,33(1):81-84.
- [3] 何文涛.老鹳草不同产地的红外光谱分析与鉴定[D].哈尔滨:哈尔滨商业大学,2012.
- [4] 李祎,张志杨,李超,等.老鹳草总鞣质的提取工艺优化[J].中国医学报,2017,32(2):269-272.
- [5] Bezerra F M, Carmona O G, Carmona C G, et al. Controlled release of microencapsulated citronella essential oil on cotton and polyester matrices[J]. Cellulose, 2016, 23(2):1459-1470.
- [6] 许时婴,张晓鸣,夏书芹,等.微胶囊技术:原理及应用[M].北京:化学工业出版社,2006:12-145.
- [7] 倪卓,杜学晓,邢锋,等.一种水溶性囊芯微胶囊的制备方法[J].化学与粘合,2009,31(1):7-9.
- [8] 冯喜庆,刘文波.纸张用水溶性香精微胶囊的制备[J].中国造纸,2015,34(4):33-38.
- [9] 王俊华,王峰,蔡再生.一种水性芯材微胶囊化新方法的探讨[J].印染助剂,2008,25(4):16-18.
- [10] 李孟轩.纺织品涂层用两种类型复合药物芯材微胶囊的制备及释放性能研究[D].天津:天津工业大学,2015.

收稿日期:2017-05-06

修稿日期:2018-07-24

欢迎登陆《化工新材料》投稿系统, www.hgxx.org