

# 水性纳米聚氨酯的超声分散研究

孙多先 万 同

(天津大学医学与环境友好材料研究所 天津 300072)

**摘要** 采用超声分散技术,以无皂自乳化的方式制备了一系列的聚氨酯纳米水分散液,详细讨论了分散方式、分散温度、系统 pH 值、固体物含量对分散效果、微粒尺寸及分布和稳定性的影响。

**关键词** 超声 水性聚氨酯 纳米 稳定性

## 1 前言

从 80 年代始,超声技术在化学和化工各个领域得到迅速发展,特别是超声乳化技术,由于其具有所需功率小,形成液滴的平均尺寸小和乳液更加稳定等特点,促使其在食品、医药、化工、石油等许多工业领域中得到广泛应用。我们利用超声技术采用无皂自乳化的方式在制备高分子微乳液的研究方面取得了若干进展。

超声条件下的声能具有其独特性,声化学正是利用这种独特性而发展起来的边缘科学。超声在液体中的波长为 15 kHz 至 10 MHz,它远远大于分子的尺寸在液体中产生的空化气泡,简称空化<sup>[1]</sup>。空化可以看作是聚集声能的一种方式,当它集中了足够的声能而达到崩溃时产生出一个极短暂的高温升,形成局部的热点,其温度可达 5 000 ℃,压力可达  $4.9 \times 10^7$  Pa,因此超声波通过媒质而产生的超声效应,具有促进物质分散的功能<sup>[2]</sup>。除空化作用外,还有人提出界面不稳定理论,罗增义、冯若、赵逸云等人曾对超声乳化理论与技术,超声应用和超声反应器等进行了详细论述<sup>[3~5]</sup>。基于超声在分散方面具有的优越性,因此在制备聚氨酯分散液方面引入了超声技术。

靶向给药由于其在医治肿瘤患者、危重病人时具有特殊疗效,因而是当前药学领域中研究前沿之一。靶向药物载体的主要优点在于它的高度选择性,较高的药物容量,限制药物分布和药物释放速率并使之达到靶位,进入病变细胞,实现三级定向,因而成为靶向给药的重要基础。实现三级定向,还必须克服内皮和网状内皮两大障碍,前者是基于毛细血管的内皮细胞间连接紧密,只有某些组织的内皮壁上具有较小的孔隙(约 60 nm),因而微米级的微粒不能通过毛细血管腔外渗,因而研究纳米级的载体微粒是解决三级定向的重要途径。在过去几年中我们已成功地利用桨式搅拌的方式进行若干种类的高分子纳米微乳液制备,但在工艺上还存在若干困

难和问题,更不能适应靶向药物的基本要求,因此亦需要再探求采用超声技术实现纳米靶向药物载体制备的新工艺。

## 2 实验与方法

### 2.1 仪器

平板式超声波发生器,自制,频率 28 kHz,功率 100 W;探头式超声波发 88-1 型,中国科学院声学所。

### 2.2 聚氨酯母液的制备

将聚己内酯二醇(220 AL)或聚碳酸酯二醇(相对分子质量 2 000)按一定量比与异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、二羟甲基丙酸(DMPA)分别加入四口瓶中,并加入适当溶剂 N-甲基-吡咯烷酮(NMP)或乙酸乙酯(EAc),混合搅拌,在 85~90 ℃下反应 2~3 h

### 2.3 分散工艺

分别取一定量(例如 5 g)聚氨酯母液加入含有三乙胺(例如 0.8 g)的 100 ml 水中,在不同温度下,利用超声波或桨式搅拌 2 种方法乳化。

### 2.4 粒径测定

乳液经稀释、严格除尘后在 BI9000AL 光子相关光谱仪上进行,Ar 离子激光器,波长 514.5 nm;相关器为 BI-PMT,测定角度 90°,温度 25 ℃。

## 3 结果与讨论

### 3.1 超声分散器工作参数选择

超声分散器工作参数的选择主要根据超声分散机理使有利于产生和取得较好的分散效果,空化和表面不稳定都是造成超声分散的原因。因此,参数选取的核心在于有利于空化的产生和根据需要对声强加以适当控制。主要参数包括频率参数,声强参数和总功率参数。由于超声分散与一般乳化工艺(桨式,胶体磨,均化器)相比,具有明显的优点:①所形成的乳化平均液滴尺寸小。②所形成的乳液更加稳定。③可以控制乳液的类型。④生产乳液所需要的功率小。

实验中采用了平板式和探头式两种超声分散器

和常用的机械搅拌器,3种分散器的分散机理不同,所得的分散液性能也有所不同。其中,探头式超声分散器为高声强超声反应器,平板式超声分散器为中等声强的超声反应器,机械方法则不同于任何一种超声,它只是用搅拌的方法加速分散的进行。同一种聚氨酯分别采用机械和超声法,在相同的反应温度、相同固含量,相同 pH 的条件下制得的分散体,其性质有明显差异(表 1)。

表 1 机械和超声分散对聚氨酯分散体性能的影响

分散方式	分散时间/s	粒径/nm	粒径分布系数	$\zeta$ 电位/mV
机械分散	3605	35	0.1267	1.95
超声分散	130	22	0.1552	2.12

机械分散所得的分散液粒径较大,而超声分散所得的粒径较小,超声乳化样品的  $\zeta$  电位较大,稳定性较好。超声空化可以使卷曲在聚氨酯内部的 -COOH 更多地分布颗粒表面,并引起分子链的重新分布。从实验结果分析,其原因可能为形成粒子的多分子链,由于超声空化作用形成更小的粒子,每个粒子的分子链个数减少使表面  $n(\text{COOH})$  增加,从而电泳速度增大,  $\zeta$  电位增大,稳定性比机械分散要好。

### 3.2 粒径及其分布

利用超声波法和桨式搅拌法均可成功地制备聚氨酯纳米微分散液(图 1 和图 2),两种方法所得平均微粒尺寸分别为 22 nm 和 35 nm,其固含量均为 5%,而粒径分布显然是超声波法更加均一。

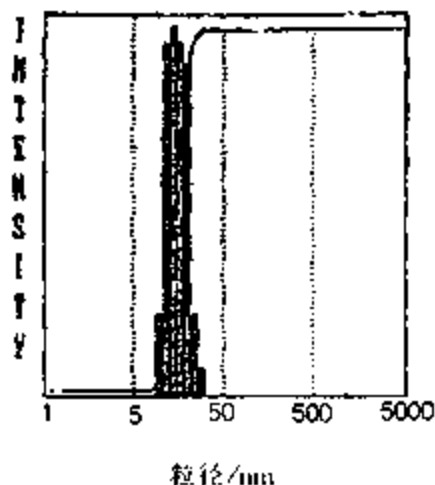


图 1 搅拌法制备的 PU 微乳液的颗粒尺寸

### 3.3 分散乳化温度与时间的关系

聚氨酯分散液的电导率随分散程度的增大而增大,达到完全分散后,电导率趋于稳定,因此可把电导率达到恒定时所需时间定为分散时间。

在固含量为 5% 和不同乳化温度下,观察其乳

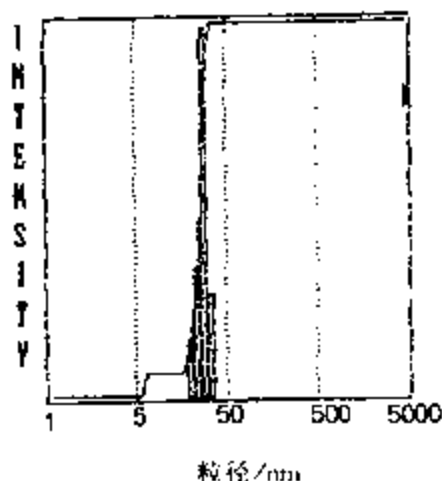


图 2 超声波法制备的 PU 微乳液的颗粒尺寸

化所需时间(图 3)。从图 3 可知,在低温下需要较长的乳化时间,而较高的温度下乳化较易,两种方法具有相同趋势。在 20℃ 以下很难形成纳米乳液,乳液呈乳黄色,颗粒较大乳化时间较长。在 50℃ 附近有明显变化,乳化时间明显缩短,即使固含量达 45% 时,亦可全部乳化,降温后仍保持良好的稳定性,无任何凝胶产生。

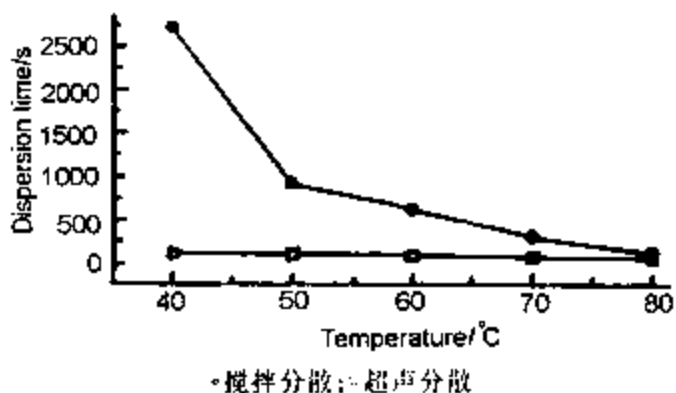


图 3 不同温度下所需乳化时间比较

### 3.4 固体物含量与乳化时间

由于不同固体物含量的样品在 50℃ 以下均可能产生部分沉积,不能保持良好分散,故选用在 50℃ 下,对制备不同固含量的微乳液所需时间进行测试。

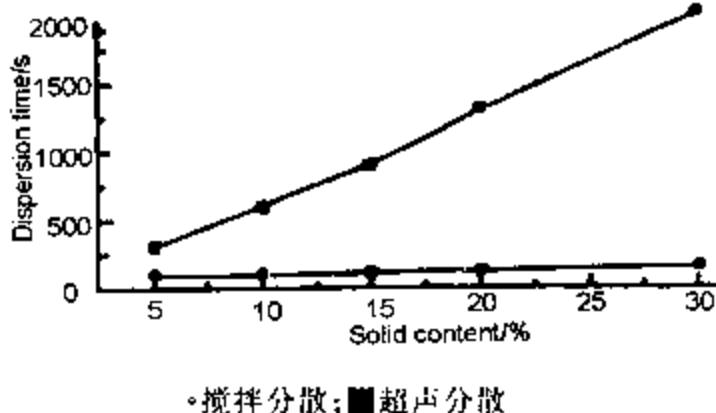


图 4 不同固体物含量乳液所需乳化时间的比较

(下转第 225 页)