

文章编号: 1006-9941(2015)11-1107-04

# 溶剂浸析法制备硝化棉基微孔球形药

王萍, 张磊, 蔺向阳, 郑文芳

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

**摘要:** 为简化硝化棉基微孔球形药的制备工艺,使内部孔结构更加均匀,研究了一种新的制备工艺——溶剂浸析法。改变溶剂蒸馏工艺后期的溶剂驱除方式,由升温蒸馏方法改为水溶液常温浸析方法,并与溶剂蒸馏法工艺进行对比。探讨了两种工艺参数对球形药形貌、粒径、内部孔结构的影响。用扫描电镜及 HopelImage 软件表征了硝化棉基微孔球形药的结构。结果表明,用溶剂浸析法工艺制备的硝化棉基微孔球形药表面光滑,粒径主要集中在 20  $\mu\text{m}$  左右,球形度为 0.89,比溶剂蒸溶法提高约 20%,孔隙率为 92%,比溶剂蒸溶法提高约 10%。溶剂浸析法工艺制备的硝化棉基微孔球形药内部孔结构分布更均匀。

**关键词:** 硝化棉基微孔球形药; 浸析法; 孔结构; 粒径; 孔隙率

**中图分类号:** TJ55; O63

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.11.014

## 1 引言

微孔球形药是指外形接近球形,粒径从几微米到几毫米之间,表面和内部均具有微孔结构的球形或球扁状药<sup>[1]</sup>。微孔球形药的制备工艺是在传统球形药制备工艺的基础上发展起来的。传统制备球形药的工艺<sup>[2-4]</sup>主要有内溶法和外溶法。殷继刚<sup>[5]</sup>等以球扁药内溶法为基础,制备了具有多孔结构的球扁发射药;寇波<sup>[6]</sup>等在此基础上,运用“一步法”和“两步法”制备了分层多孔球形药;郭长平<sup>[7]</sup>等通过改进“一步法”即溶剂蒸馏法制备了微孔球扁药。上述制备过程主要包括物料溶解、乳化、成球、溶剂蒸馏等,其中,溶剂蒸馏过程会严重影响硝化棉基微孔球形药的内部孔结构,且溶剂蒸馏阶段的操作不易控制,所得样品的稳定性不高。外溶法成球工艺大多需要经过机械造粒等工序,工序多,生产周期更长,综合成本更高<sup>[8]</sup>。近年来,还出现了很多制备微孔球形药的方法,如物理发泡法,陈西如等<sup>[9]</sup>通过超临界流体升温发泡工艺制备了微孔球扁药,采用超临界  $\text{CO}_2$  作为发泡剂,但实验过程中使用的增压泵,高压釜等设备能耗大,危险性高。

国内外关于多孔高分子微球的制备研究也较多。石旭东等<sup>[10]</sup>采用双乳液溶剂挥发法制备了聚乳酸微孔球,球形度高,驱溶过程不需加热,但需搅拌长达 4 h,生产效率低。Nobuo Umeki<sup>[11]</sup>等用简单的溶剂挥发法制备了医学上可降解多孔微球,但驱溶时间达 24 h。

由于上述制备硝化棉基微孔球形药的方法存在种种缺点,故本课题组借鉴溶剂挥发法等制备多孔微球的方法,提出了溶剂浸析法制备硝化棉基微孔球形药的工艺路线,即将溶剂蒸馏工艺后期的溶剂驱除方式由升温蒸馏方法改为水溶液常温浸析方法。

## 2 实验

### 2.1 原材料与实验设备

试剂: 乙酸乙酯,分析纯,上海市国药集团化学试剂有限公司; 十二烷基苯磺酸钠,化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司; 阿拉伯胶,食品级,杭州普修生物科技有限公司; 硝化棉,工业级,四川泸州化工厂。

主要仪器: 日本电子株式会社 JEOLJSM-6380LV 扫描电子显微镜; 江南公司产 XS-212-103 型生物显微镜,山东济南产 Rise-3002 型 颗粒图像分析仪。

### 2.2 样品制备方法

溶剂蒸馏制备方法: 45 ~ 50  $^{\circ}\text{C}$  下,将 2 g 硝化棉溶于 20 mL 乙酸乙酯中,搅拌溶解 30 min; 将 10 mL 浓度为 0.2% 十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 乳化剂水溶液通过恒压滴液漏斗滴入高分子溶胶中,乳化 30 min 后,形成 W/O 油包水型高分子乳液,接着,将预先配

收稿日期: 2014-08-13; 修回日期: 2015-01-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(51306093); 北化青年科技创新专项项目

作者简介: 王萍(1989-),女,硕士研究生,从事含能高分子材料研究。

e-mail: wangpingnjst@163.com

通信联系人: 蔺向阳(1969-),男,副研究员,从事含能高分子材料研究。

e-mail: linxiangyang@njst.edu.cn

制好的 100 mL, 浓度为 0.2% 的阿拉伯胶溶液作为分散剂加入到体系中进行分散成球, 形成 W/O/W 复合型乳液, 升高温度至 65 ~ 68 °C, 继续搅拌分散形成球形液滴。接着, 逐步升温至 80 °C 将溶剂缓慢地蒸出, 球形药逐渐硬化。当温度升至 90 °C 后继续搅拌 10 min, 降温, 将药粒和母液进行分离, 得到硝化棉基微孔球形药。

溶剂浸析制备方法与上述方法的主要区别在于, 溶剂浸析法中溶解乳化时的温度为室温, 加入阿拉伯胶分散剂溶液后, 温度仍为室温, 且后期驱溶由原来的升温方式改变为在室温下向成球体系中加入 800 mL 蒸馏水或含有脱水剂的水溶液, 乳状液滴便会逐步硬化形成硝化棉基微孔球形药。

硝化棉基微孔球形药的成球过程如图 1 所示。

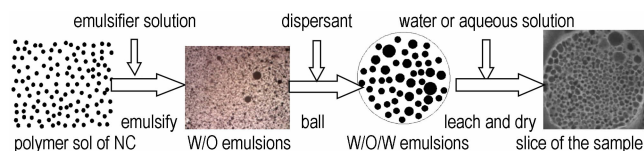


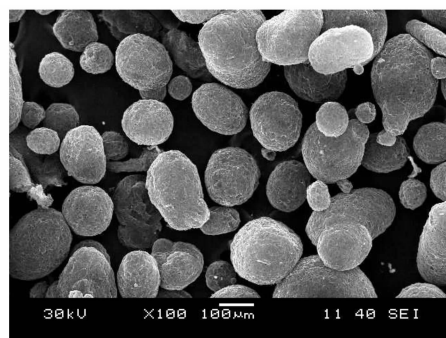
图 1 溶剂浸析法制备硝化棉基微孔球形药的成球过程

Fig. 1 The forming process of nitrocellulose-based micro-pores spherical powder by leaching method

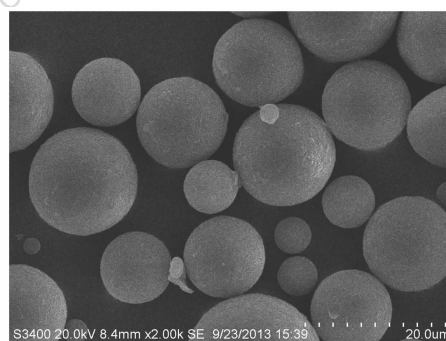
### 3 结果与讨论

#### 3.1 溶剂浸析法与溶剂蒸溶法对硝化棉微孔球形药形貌影响对比

在 2.2 条件下制备硝化棉基微孔球形药, 对样品进行扫描电镜 (SEM) 测试, 得到硝化棉基球形药的形貌特征, 如图 2 所示。由图 2 可知, 两种方法所制得的样品形貌不同。溶剂蒸馏法 (图 2a) 制得的硝化棉基微孔球形药表面粗糙, 颗粒较大且分布不均, 粒径分布为 200 ~ 1200  $\mu\text{m}$ ; 而溶剂浸析法 (图 2b) 制得的硝化棉微孔球形药表面光滑, 颗粒较小, 大都集中在 20  $\mu\text{m}$  左右。通过颗粒图像分析仪测试溶剂蒸馏法和浸洗法所得样品的球形度分别约为 0.71 和 0.89。这主要是因为蒸馏法中, 驱溶速率不易控制, 且由于表面张力的作用, 球形液滴的内部压强大于外部压强从而产生压强差, 当驱溶速率较快时, 溶剂从液滴表面迅速脱除, 造成液滴表面各点压强差相差较大, 从而导致球形液滴上各点的曲率半径不同, 故蒸馏法所制备的硝化棉基微孔球形药的球形度不高。



a. solvent distillation method



b. leaching method

图 2 溶剂蒸馏法和溶剂浸析法所制得硝化棉基微孔球形药 SEM 图

Fig. 2 SEM images of nitrocellulose micro-pores spherical powder prepared by leaching method and solvent distillation method

#### 3.2 溶剂浸析法与溶剂蒸溶法对硝化棉微孔球形药孔隙率的影响对比

孔隙率的测量方法常用的有质量体积法、浸泡介质法和压汞法<sup>[12]</sup>等, 本研究采用操作比较简单的质量体积法对样品的孔隙率进行测量。在上述样品制备方法所述条件下, 通过溶剂浸析法和蒸馏法制得的硝化棉基微孔球形药经玻璃漏斗加入到量筒中, 振动数次, 直到球形药体积不变后, 测出一定质量硝化棉基微孔球形药的体积  $V$ 。孔隙率计算公式为:

$$\theta = \left(1 - \frac{M}{V\rho_s}\right)$$

式中,  $M$  为试样质量, g;  $V$  为试样体积,  $\text{cm}^3$ ;  $\rho_s$  为多孔体对应致密固体材质的密度,  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

表 1 是不同十二烷基苯磺酸钠质量浓度下, 通过溶剂浸析法和蒸馏法制得的硝化棉基微孔球形药 (6 个样品) 的孔隙率。由表 1 可知, 溶剂浸析法所制得样品的最大孔隙率可达 92%, 而蒸馏法所制得样品的孔隙率最大为 82%。造成这一现象的原因可能是溶

剂蒸馏法分散阶段的温度高,导致水溶液在搅拌过程中挥发得较快,乳化进去的水溶液的量随温度的升高快速挥发,后期阶段球形药形成的孔数量也随之降低,故溶剂蒸馏法制备硝化棉基微孔球形药的孔隙率也会偏低。

表 1 不同乳化剂浓度下硝化棉微孔球形药的孔隙率

Table 1 The porosity of nitrocellulose micro-pores spherical powder under different emulsifier concentration

sample	emulsifier concentration / %	porosity / %	
		solvent distillation method	leaching method
sample 1	0.05	76.2	80.5
sample 2	0.10	59.8	81.2
sample 3	0.15	69.7	85.1
sample 4	0.20	82.0	92.0
sample 5	0.25	75.8	89.0
sample 6	0.30	73.1	85.6

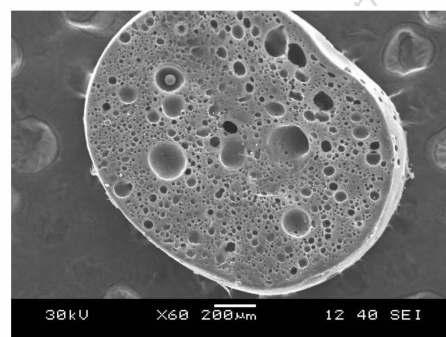
### 3.3 溶剂浸析法与溶剂蒸馏法对硝化棉微孔球形药内部孔及孔径的影响对比

在 2.2 条件下,用溶剂浸析法和溶剂蒸馏法制备硝化棉基微孔球形药,将所得样品颗粒进行切片,进行 SEM 测试,结果如图 3 所示。溶剂蒸馏法制得的样品颗粒较大,可直接切片;溶剂浸析法制得样品的颗粒很小,如粉末状,要将颗粒用有机硅密封胶粘接,置于水浴烘箱中进行烘干,才能进行切片。由图 3 可知,溶剂蒸馏法(图 3a)制得的样品颗粒内部孔从几十微米到上百微米,孔径较大,数量较少,大小不一,分布不均;而溶剂浸析法(图 3b)所得样品内部孔基本都为几微米,孔径较小,数量较多,且分布均匀。这可能是溶剂蒸馏法制备硝化棉基微孔球形药过程中,乳化阶段高分子溶胶受热不均,导致其表面张力大小不一,当水溶液乳化进入溶胶内部时,形成的水溶液的液滴大小不一,在后期阶段水溶液所形成的液滴挥发成孔时,即所形成的孔径大小也不一。

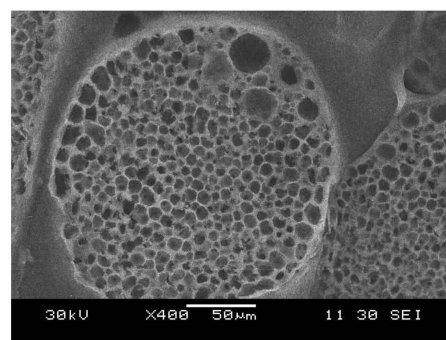
### 3.4 溶剂浸析法机理探讨

硝化棉物料经溶剂充分溶解后形成高分子溶胶,然后将适量的水溶液乳化到高分子溶胶体系中,水溶液在溶胶中分散形成大量细小的液滴,体系转变为 W/O 油包水型的高分子乳液。然后在搅拌状态下,将含有保护胶的水溶液再次分散到高分子乳液中,在搅拌剪切力和界面张力的共同作用下,高分子乳液被分散成近球形的液滴,形成 W/O/W 复合型乳液。当体系中球形液滴的尺寸分布稳定后,缓慢地向体系中

加入大量水或水溶液,由于渗透压的作用,球形液滴内部的水慢慢析出,逐渐转变为固体颗粒,且形成大量微小的孔隙;静置一段时间后,经过分离、干燥得到带孔结构的硝化棉基微球。



a. solvent distillation method



b. leaching method

图 3 溶剂蒸馏法和溶剂浸析法所制得硝化棉基微孔球形药内部孔结构 SEM 图

Fig. 3 SEM images of the internal pore structure of nitrocellulose micro-pores spherical powder prepared by leaching method and solvent distillation method

## 4 结 论

对比相同条件下溶剂蒸馏法和溶剂浸析法制备的硝化棉基微孔球形药,可得到以下结论。

(1) 溶剂浸析法制备工艺将溶剂蒸馏法后期的溶剂驱除方式由升温蒸馏方法改为水溶液常温浸析方法,减少了能耗,制得的样品性能更稳定。

(2) 溶剂浸析法制备的硝化棉基微孔球形药,其表面光滑,颗粒较小,主要集中在 20  $\mu\text{m}$ ,球形度为 0.89,比溶剂蒸馏法的球形度(0.71)提高约 20%。溶剂浸析法工艺简单,条件易控制。

(3) 溶剂浸析法制备的硝化棉基微孔球形药的内部孔径分布更均匀,孔隙率可达 92%,比溶剂蒸馏法的孔隙率(82%)提高了约 10%。

## 参考文献:

- [1] 蔺向阳, 郑文芳, 王萍, 等. 含能高分子材料球形化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013: 105.  
LIN Xiang-yang, ZHENG Wen-fang, WANG Ping, et al. Technology of energetic spherical polymer materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013: 105.
- [2] 王泽山, 潘仁明, 杨素文, 等. 一种双基球形药及其制备方法: CN 1037089[P], 1998-01-21.  
WANG Ze-shan, PAN Ren-ming, YANG Su-wen, et al. A manufacture method of double base spherical propellant: CN 1037089[P]. 1998-01-21
- [3] 徐建华, 王泽山. 改性双基球形药的制备工艺研究[J]. 火炸药学报, 2001, 24(2): 9-11.  
XU Jian-hua, WANG Ze-shan. Study on the property modification of double-base propellants to ball propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2001, 24(2): 9-11.
- [4] Charles D Cox, Thomas Liggett. Spherical production of small particle nitrocellulose: USP 3671515[P], 1972-06-20.
- [5] 殷继刚. 多孔球形药发射药结构、成型工艺及性能[D]. 南京: 南京理工大学, 2006.  
YIN Ji-gang. Study on the structure, properties and the molding process of spherical propellants[D]. Nanjing: Nanjing University of Technology and Engineering, 2006.
- [6] 寇波. 分层多孔球形药的制备、表征及性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2007.  
KOU Bo. Study on the preparation, characterization and properties of LPBP[D]. Nanjing: Nanjing University of Technology and Engineering, 2007.
- [7] 郭长平, 殷继刚, 袁超, 等. 改进“一步法”制备闭孔结构微气孔球形药[J]. 含能材料, 2012, 20(3): 333-336.  
GUO Chang-ping, YIN Ji-gang, YUAN Chao, et al. Preparation of micro-pores oblate spherical powder with closed-pore structure by improvement of one step process[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(3): 333-336.
- [8] 蔺向阳, 潘仁明, 程向前, 等. 报废“双迫”药改制射钉弹用球形药新工艺研究[J]. 含能材料, 2005, 13(4): 242-245.  
LIN Xiang-yang, PAN Ren-ming, CHENG Xiang-qian, et al. New manufacturing technique of oblate spherical propellants for powder loads from waste double-base mortar propellants[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(4): 242-245.
- [9] 陈西如, 应三九, 肖正刚. 超临界 CO<sub>2</sub> 制备微孔球形药的研究[J]. 兵工学报, 2012, 33(5): 534-539.  
CHEN Xi-ru, YING San-jiu, XIAO Zheng-gang. Research on preparation of microfoam oblate spherical propellants by supercritical CO<sub>2</sub>[J]. *Acta Armamentarii*, 2012, 33(5): 534-539.
- [10] 石旭东, 孙磊, 甘志华. 不同溶剂制备的聚乳酸多孔微球的形成机理[J]. 高分子学报, 2011(8): 866-873.  
SHI Xu-dong, SUN Lei, GAN Zhi-hua. Formation mechanism of solvent-induced porous PLA microspheres[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2011(8): 866-873.
- [11] Umeki N, Sato T, Harada M, et al. Preparation and evaluation of biodegradable microspheres containing a new potent osteogenic compound and new synthetic polymers for sustained release[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2010, 392(1): 42-50.
- [12] 刘培生. 多孔材料孔率的测定方法[J]. 钛工业进展, 2006, 22(6): 34-37.  
LIU Pei-sheng. Determining methods for porosity of porous materials[J]. *Titanium Industry Progress*, 2006, 22(6): 34-37.

## Preparation of Nitrocellulose-based Micro-pores Spherical Powder by Solvent Leaching Method

WANG Ping, ZHANG Lei, LIN Xiang-yang, ZHENG Wen-fang

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** To simplify the preparation process of the nitrocellulose-based micro-pores spherical powder and make the internal pore structure more uniform, a new preparation process named as leaching method was studied. The dispeller way of solvent of late solvent distillation process was changed by replacing the heating distillation method with the leaching method of aqueous solution at room temperature and compared with solvent distillation method. The effect of two kinds of process parameters on the morphology, particle size, porosity and internal pore structure of the nitrocellulose-based micro-pores spherical powder was explored. The nitrocellulose-based micro-pores spherical powder was characterized by SEM and Hopelimage software. Results show that the surface of nitrocellulose-based micro-pores spherical powder prepared by leaching method is smooth, its particles are mainly concentrated in about 20  $\mu\text{m}$ , the spherical degree is 0.89, which is about 20% higher than solvent distillation method, the porosity is 92%, which is 10% higher than that of solvent distillation method. The distribution of the inner pore structure of the nitrocellulose-based micro-pores spherical powder prepared by leaching method is more uniform.

**Key words:** nitrocellulose-based micro-pores spherical powder; leaching method; pore structure; particle size; porosity

**CLC number:** TJ55; O63

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.11.014