

# 氨基磺酸乙基纤维素微胶囊的制备及缓释性能

彭志刚,刘高峰,冯茜\*,霍锦华,张博建,钟明镜  
(西南石油大学化学化工学院,四川成都610500)

**摘要:**以氨基磺酸(SA)为芯材、乙基纤维素(EC)为壁材,采用油相分离法制备了EC/SA微胶囊。研究了EC黏度、芯壁质量比及搅拌速率等因素对微胶囊封装率的影响。利用红外光谱(FT-IR)、扫描电镜(SEM)对所得微胶囊进行表征,并测试其不同温度下的缓释性。最佳工艺条件为:EC黏度为180~220 mPa·s、芯壁比为10:3、搅拌速率为500 r/min。红外光谱和扫描电镜结果表明,氨基磺酸被成功包覆于乙基纤维素内。释放实验结果表明,在80℃时释放率为78.13%;随着释放环境温度的升高,微胶囊释放速率和累积释放率均增加,缓释时间可达80 min,满足现场施工需求,可实现地层深部酸化;对微胶囊释放效果进行数学拟合,结果表明,释放模型符合一级动力学模型,释放行为主要受囊芯从囊壁中延缓扩散控制。

**关键词:**酸化;微胶囊;乙基纤维素;氨基磺酸;油相分离法;释放模型拟合

中图分类号:TE357.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)01-0119-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.01.025

## Preparation of ethyl cellulose sulfamate microcapsules and release properties

PENG Zhi-gang, LIU Gao-feng, FENG Qian\*, HUO Jin-hua, ZHANG Bo-jian, ZHONG Ming-jing  
(College of Chemistry & Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

**Abstract:** EC/SA microcapsules are prepared through oil phase separation method using sulfamic acid (SA) as core material and ethyl cellulose (EC) as wall material. The effects of EC viscosity, core/wall ratio and stirring rate on the encapsulation efficiency of microcapsules are studied. The obtained microcapsules are characterized by FT-IR and SEM, and tested at different temperatures. The optimum process conditions are gained as follows: EC viscosity is in the range of 180~220 MPa·s, the ratio of core to wall is 10:3 and stirring rate is 500 r·min<sup>-1</sup>. Results from FT-IR and SEM indicate that sulfamic acid is successfully coated into ethyl cellulose. The release test results show that the release rate reaches 78.13% at 80℃; the release rate and cumulative release rate of microcapsules both increase with the release of ambient temperature, and the sustained release time can reach up to 80 min, which can meet the on-site construction requirements and realize deep acidification. Through mathematically fitting the microcapsule release effect, the results show that the release model conforms to the first-order kinetic model, indicating that the release behavior is controlled mainly by the slow diffusion of core from capsule wall.

**Key words:** acidification; microcapsule; ethyl cellulose; sulfamic acid; oil phase separation; fitting the release model

酸化是通过酸与地层中部分矿物的化学反应,溶蚀储层中的连通孔隙或裂缝壁面岩石,增加孔隙、裂缝的流动能力,从而使油气井增产的一种工艺措施<sup>[1]</sup>。目前广泛使用的酸化液存在反应速度快、作用距离短、对管道具有强腐蚀性等缺点<sup>[2]</sup>。氨基磺酸为固体酸,虽然具有强酸性,但其对钢材的腐蚀性较小,与岩石反应较土酸缓慢,同时不破坏地层骨架<sup>[3]</sup>,可用作酸化体系。为了使氨基磺酸能够实现深部酸化,需要其缓慢发生作用,因此通过微胶囊技术将氨基磺酸制成微胶囊,使其在地层中缓慢释放。微胶囊技术是利用可形成囊壁的物质将芯材包裹,

提高被包裹物质的稳定和耐久等性能,避免其受到外界环境条件的直接影响,从而改变被包裹物质的物化性能<sup>[4-5]</sup>。微胶囊技术的优势在于形成微胶囊后,可以减小外界环境对芯材的影响,使它的性质能毫无影响地被保留下来,而在适当的条件下,壁材被破坏后又能将芯材释放出来<sup>[6]</sup>。

油相分离法是在分散有芯材的连续相中,通过改变温度或在溶液中加入成膜材料的非溶剂,使壁材溶液由原来的两相体系转变成三相体系。含壁材浓度很高的凝聚相可以自由流动,并能够稳定地逐步环绕在芯材周围,最后形成微胶囊的壁膜<sup>[7-8]</sup>。

收稿日期:2018-04-10;修回日期:2018-11-06

基金项目:国家863资助项目(2012AA091501-003)

作者简介:彭志刚(1976-),男,博士,教授级高级工程师,博士生导师,研究方向为油气田应用化学,1483141754@qq.com;冯茜(1976-),女,博士,高级工程师,硕士生导师,研究方向为油气田应用化学,通讯联系人,593843833@qq.com。

笔者成功制备了 EC/SA 微胶囊,并对工艺进行优化;研究了微胶囊的释放行为,并对其进行数学模拟,探讨了微胶囊的释放机理,扩展了氨基磺酸在油田酸化工艺中的应用领域,使其实现地层的深部酸化。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

氨基磺酸、乙基纤维素、亚硝酸钠,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;环己烷、石油醚、盐酸,分析纯,成都市科龙化工试剂厂生产;聚乙烯,工业级,燕山石化有限公司生产。

电子分析天平,上海精科仪器厂生产;HH-1 型数显恒温水浴锅,邦西仪器科技有限公司生产;精密电动搅拌器,上海双捷设备有限公司生产;电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏实验设备有限公司生产;WQF-520 型傅里叶变换红外光谱仪,北京瑞利分析仪器有限公司生产;Quanta 450 环境扫描电子显微镜,美国 FEI 公司生产。

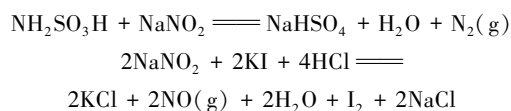
### 1.2 微胶囊的制备

称取 50 g 环己烷于三口烧瓶中,水浴加热至 78℃,然后分别称取 2 g EC、0.25 g PE 至环己烷中,快速搅拌使 EC 与 PE 完全溶解;取适量氨基磺酸研磨并过 100 目筛,按照芯壁质量比为 10:2 称取 SA 至三口烧瓶中,搅拌 30 min 后,加入石油醚,使体系缓慢降至室温后抽滤并用环己烷洗涤 3 次,将产物置于干燥箱中干燥。

### 1.3 微胶囊包封率及累积释放率的测定

#### 1.3.1 氨基磺酸质量分数的测定

在酸性溶液中,亚硝酸钠与氨基磺酸的反应方程式为:



因此,可以以淀粉-碘化钾为外指示剂判断终点,按照国标 HG/T 2527—2011 中所述的方法分析<sup>[9]</sup>。

氨基磺酸的质量分数( $\omega$ )为:

$$\omega = [(V/1\ 000 \times cM)/m] \times 100\% \quad (1)$$

#### 1.3.2 微胶囊包封率的测定

准确称取 100 mg 微胶囊充分研磨,按照式(1)计算微胶囊中氨基磺酸的质量分数  $\omega_1$ ,微胶囊的包封率 EN 为:

$$EN = [(\omega_1 \times m_1)/m_0] \times 100\% \quad (2)$$

#### 1.3.3 微胶囊累积释放率的测定

准确称取 100 mg 微胶囊,加入到 100 mL 水中;每隔一定时间取出适量溶液试样,并补加同温度、同质量纯水,按照式(1)计算出此时氨基磺酸质量分数  $\omega_i$ ,微胶囊各时间点累积释放率 Q 为:

$$Q = \{[\omega_1 \times (100 + 0.1) + m_i \sum_{i=1}^{t-1} \omega_i]/(EN \times 0.1)\} \times 100\% \quad (3)$$

### 1.4 微胶囊的表征

#### 1.4.1 红外光谱表征

利用傅里叶变换红外光谱仪分别对 SA、EC 以及微胶囊进行红外光谱分析,波数范围为 4 000 ~ 500  $\text{cm}^{-1}$ ,分辨率为 2  $\text{cm}^{-1}$ ,扫描次数为 16,溴化钾制片。

#### 1.4.2 表面形貌表征

利用环境扫描电子显微镜对芯材颗粒及微胶囊进行扫描,观察其微观结构。实验中利用导电胶将样品粘贴在样品台上,喷金后观察其形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 EC 黏度对微胶囊的影响

EC 为一种非水溶性的纤维素醚,具有良好的成衣性能与物理稳定性,在高温下可完全溶于环己烷中,其溶解度随着温度的降低而下降<sup>[10-11]</sup>。EC 的醚化度不同,配制成标准溶液的黏度不同,其物理性质也不同<sup>[12]</sup>。为研究 EC 黏度对包封率的影响,选用不同黏度的 EC 作为壁材,实验结果如表 1 所示。

表 1 EC 黏度对微胶囊包封率的影响

EC 黏度/(mPa·s)	45~55	90~110	180~220	270~330
包封率/%	42.3	68.5	85.6	85.8

由表 1 可以看出,包封率随着 EC 黏度的增大而增大。这是由于 EC 在环己烷溶液中的表面张力随着其黏度的增加而增大,当发生相分离时,EC 更容易析出,使得微胶囊包封率增大。当所选 EC 黏度为 270~330 mPa·s 时,产物发生粘团聚,但包封率无明显提升,因此选用黏度为 180~220 mPa·s 的 EC 为壁材。

### 2.2 芯壁质量比对微胶囊的影响

EC 溶液的黏度和密度均随 EC 加量的增大而增大,当溶液温度下降时,其达到过饱和状态的速度加快<sup>[13]</sup>,利于 EC 以芯材为核心凝聚析出,形成微胶囊。在其他实验条件不变,通过加入不同质量的 EC 形成不同芯壁比的混合体系,制备了不同包封率

的微胶囊,结果如表2所示。

表2 芯壁质量比对微胶囊包封率的影响

芯壁质量比	10:1	10:2	10:3	10:4
包封率/%	63.4	85.6	92.2	92.3

由表2可以看出。随着芯壁质量比的减小,微胶囊包封率增加,在芯壁质量比减小至10:4后,包封率增加不明显,但所制微胶囊粒径变大,出现粘结现象。综合粒径大小、包封率、成本等因素,芯壁质量比选取10:3为宜。

### 2.3 搅拌速度对微胶囊粒度的影响

相分离法制备微胶囊的关键是在体系中形成可自由流动的凝聚相,并使其能稳定地环绕在芯材周围,因此搅拌速度在制备过程中尤为重要<sup>[14]</sup>。固定其他因素,考察了不同搅拌速度对微胶囊的影响,结果如表3所示。

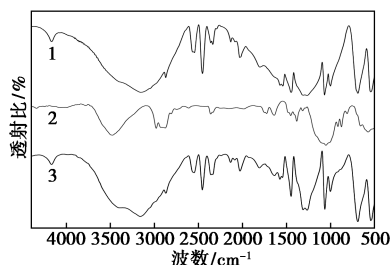
表3 搅拌速度对微胶囊粒度的影响

搅拌速度/(r·min <sup>-1</sup> )	100	300	400	500	600
微胶囊粒度/μm	550~ 830	380~ 550	210~ 425	150~ 250	150~ 250

由表3可以看出,当搅拌速度过慢时,芯材不能充分悬浮在凝聚相中,最终导致微胶囊粒度分布不均匀且粒度较大;随着搅拌速度的升高,初始凝聚相较稳定,芯材可充分悬浮于凝聚相中;但搅拌速度过快时,会造成吸附在芯材表面的壁材脱落,产生大量空心微胶囊,因此,在微胶囊的制备过程中,搅拌转速调整至500 r/min。

### 2.4 SA、EC及微胶囊的红外光谱分析

为证明所制备微胶囊中含有SA和EC成分,对SA、EC和微胶囊进行了红外吸收光谱分析,结果如图1所示。



1—SA;2—EC;3—微胶囊

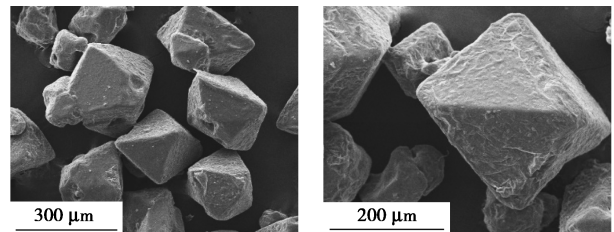
图1 FT-IR 光谱图

由图1中谱线1可以看出,1 190、1 068、620、530 cm<sup>-1</sup>处为磺酸基的吸收峰;由图1中谱线2可

以看出,3 400 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰归属于羟基的吸收峰,2 890 cm<sup>-1</sup>与2 857 cm<sup>-1</sup>处有较弱的谱带,是由甲基、亚甲基伸缩振动产生,1 100 cm<sup>-1</sup>附近峰形归属于醚键的伸缩振动,此外,920 cm<sup>-1</sup>和885 cm<sup>-1</sup>有2条弱的谱带,由乙基的特征吸收峰产生。由图1中谱线3可以看出,在1 190、1 068、620、530 cm<sup>-1</sup>处出现磺酸基的特征吸收峰,而在920 cm<sup>-1</sup>出现乙基的特征吸收峰,在1 100 cm<sup>-1</sup>处出现纤维素内分子醚键的吸收峰。从以上数据分析可以看出,所测微胶囊中同时含有乙基纤维素和氨基磺酸。

### 2.5 芯材及微胶囊的扫描电镜分析

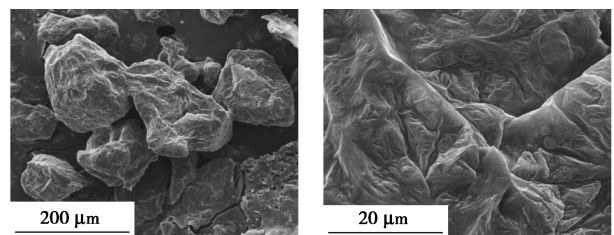
SA和微胶囊的扫描电镜照片如图2、图3所示。由图2可以看出,未包裹之前的SA为等轴晶系八面体晶型结构,表面光滑;由图3可以看出,所制备的微胶囊呈不规则球型,颗粒大小基本均一,且微胶囊表面出现一些皱褶状膜,为EC在环己烷中析出并以芯材为核发生沉积作用所致。通过图2、图3的对比可知,EC在氨基磺酸表面发生沉积作用成膜,制得了EC载氨基磺酸微胶囊。



(a) 微胶囊(300×)

(b) 微胶囊(500×)

图2 氨基磺酸不同倍数的SEM照片



(a) 微胶囊(500×)

(b) 微胶囊(5 000×)

图3 微胶囊不同倍数的SEM照片

### 2.6 温度对微胶囊释放速率的影响

取微胶囊样品100 mg,分别加入到25、50、80℃的水中,定时取适量溶液测试并计算出各时间点累积释放率,绘制累积释放率曲线,如图4所示。

由图4可以看出,在不同温度环境下,微胶囊在水中释放情况均存在着10~15 min延迟释放期,此时,释放率几乎不增加,在延迟释放期结束后,微胶囊开始缓慢释放,累积释放率随着时间的增加逐渐增加。此外,随着温度从25℃升高至80℃,微胶囊

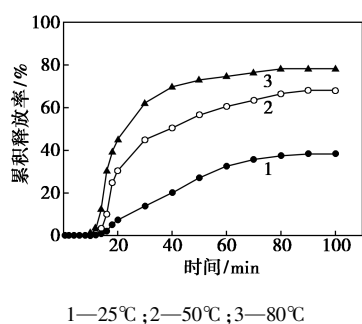


图 4 不同温度下累积释放率曲线

的最终累积释放率由 38.27% 上升到 78.13%，表明随着温度的升高，微胶囊释放速率呈加快趋势，同时释放更完全。

## 2.7 微胶囊释放效果的数学模型拟合

### 2.7.1 常见微胶囊芯材释放模型

随着微胶囊缓释系统研究的不断深入，对释放模型的研究也在不断发展。目前对微胶囊释放模型的研究主要是按类似化学反应级数的方法拟合释放曲线，得到累积释放率与时间的经验方程式<sup>[15]</sup>。现对释放温度为 80℃ 的条件下，释放时间 10~100 min 的释放曲线分别用零级、一级、Higuchi 动力学方程拟合。

### 2.7.2 微胶囊释放效果模型拟合及释放机理

微胶囊释放效果模型拟合结果如表 4 和图 5 所示。

表 4 微胶囊释放模型拟合统计表

模型	方程	$R^2$
零级动力学	$Q_1 = 17.222 + 0.787t$	0.6835
一级动力学	$Q_1 = 77.256 - 189.217e^{-0.0843t}$	0.9865
Higuchi	$Q_1 = 8.662t^{0.5}$	0.7677

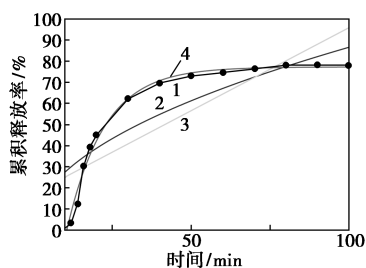


图 5 微胶囊释放模型拟合图

由表 4 和图 5 可以看出，微胶囊的释放曲线与一级动力学模型拟合度最高， $R^2$  为 0.9865。故可用传质模型理论来描述芯材释放的传质过程，即水

透过聚合物膜扩散进入微胶囊内，使芯材溶解，最后使膜膨胀或破裂导致内部饱和溶液加速外流，释放行为主要受延缓扩散控制<sup>[16]</sup>，因此微胶囊的释放曲线分为延迟释放、稳定释放和后期释放 3 个阶段。由于温度改变了囊壁膜的物理膨胀性及通透性，加速了分子运动速度，因此，随着释放环境温度的升高，微胶囊释放速率增加，释放更加彻底<sup>[17]</sup>。

## 3 结论

(1) 以 EC 为壁材，SA 为芯材，石油醚为相分离剂，利用油相相分离法建立了从 EC 环己烷体系中通过相分离来制备固体酸微胶囊的实验方法。

(2) 通过对实验配方的优选，最终确定了最佳制备工艺：EC 黏度为 180~220 mPa·s，芯壁质量比为 10:3，搅拌速率为 500 r/min。

(3) 通过 FT-IR 分析证实，SA 已被成功包覆于 EC 内；通过 SEM 分析观察到 EC 在芯材表面发生沉积作用形成皱褶状的膜，形成不规则球状微胶囊。

(4) 将微胶囊在不同温度下进行释放实验，结果表明，随着温度的升高，释放速率加快，释放更加彻底；微胶囊在 80℃ 下缓释时间可达 80 min，满足现场施工要求，可实现地层深部酸化。

(5) 对微胶囊释放行为进行数学模型拟合，结果表明，释放行为符合一级动力学方程，释放速率主要延缓扩散控制，由于温度改变了壁材的通透性，因而释放行为受温度影响。

## 参考文献

- [1] 何生厚. 油气开采工程师手册 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2006.
- [2] 刘有权, 王琳, 熊颖, 等. 高温碳酸盐岩缓速酸液体体系研究 [J]. 石油与天然气化工, 2011, (4): 367-369.
- [3] Wang Bo. Sulfamic acid: A very useful catalyst [J]. Synlett, 2005, (8): 1342.
- [4] Latnikova A, Jobmann M. Towards microcapsules with improved barrier properties [J]. Top Curr Chem, 2017, 375(3): 64-66.
- [5] 张可达, 徐冬梅, 王平. 微胶囊化方法 [J]. 功能高分子学报, 2011, 14(14): 474-480.
- [6] Benita S. Microencapsulation: Methods and industrial applications [M]. USA: CRC Press, 2006.
- [7] Dowding P J, Atkin R, Vincent B, et al. Oil core/polymer shell microcapsules by internal phase separation from emulsion droplets [J]. Langmuir, 2005, 21(12): 5278-5284.
- [8] Sirpa Tirkkonen, Perreri Paronen. Enhancement of drug release from ethylcellulos microcapsules using solid sodium chloride in the wall [J]. International Journal of Pharmaceutics, 1992, (88): 39-51.

(下转第 124 页)

时用浸泡法在凝胶内复合碳酸钙( $\text{CaCO}_3$ ),从而形成力学性能优异的 HA- $\text{CaCO}_3$  复合凝胶,并对其进行分析、X 射线衍射性能、场发射扫描电镜形貌观察及红外光谱等性能评价。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

透明质酸钠(Sodium Hyaluronate, HA),分子质量为  $1 \times 10^6 \sim 1.8 \times 10^6$  Da, 山东福瑞达生物医药有限公司生产; 1,4-丁二醇二缩水甘油醚(1,4-Butanediol diglycidyl ether, BDDE), 美国 Sigma Aldrich 公司生产; 无水氯化钙、氯化钠、无水碳酸钠、氢氧化钠, 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司生产; 去离子水, 上海和泰实验室净水系统。

HY-U350 万能拉力机, 上海衡翼精密仪器有限公司生产; STA 6000 同步热分析仪, PerkinElmer 公司生产; D8 advance X 射线多晶衍射仪, Bruker AXS 公司生产; Frontier FT-IR 红外光谱仪, Perkin Elmer 公司生产; Nova Nano SEM450 型场发射扫描电镜, FEI 公司生产。

### 1.2 HA 凝胶的制备

取 HA 粉末于质量分数为 1% 的氢氧化钠溶液中, 配制质量分数为 10% HA 溶液, 搅拌过夜后加入 BDDE 交联剂, 体积分数控制为 0.5%。将上述混合物于  $40^\circ\text{C}$  反应 5 h 后, 在  $4^\circ\text{C}$  下干燥, 直到质量减为反应前质量的 20%。交联反应完全后, 将凝胶置于去离子水中溶胀, 每隔 6 h 换 1 次水, 重复多次以除去其他残留物质, 获得的凝胶于  $4^\circ\text{C}$  下保存。

### 1.3 HA- $\text{CaCO}_3$ 复合凝胶的制备

取 HA 粉末于 1% 的氢氧化钠溶液中, 配制成质

量分数为 10% HA 溶液, 再加入配制好的碳酸钠溶液, 使碳酸钠质量分数为 0.02%。搅拌过夜后加入 BDDE 交联剂, 体积分数控制为 0.5%。将上述混合物置于  $40^\circ\text{C}$  反应 5 h 后, 在  $4^\circ\text{C}$  下干燥, 直到质量减为反应前质量的 20%。交联反应完全后, 将凝胶置于 100 mL 质量分数均为 2% 的氯化钙和氯化钠混合溶液中浸泡 6 h, 接着将凝胶置于去离子水中溶胀, 每隔 6 h 换 1 次水, 重复多次以除去其他残留物质, 获得的凝胶于  $4^\circ\text{C}$  下保存。

### 1.4 分析与测试方法

#### 1.4.1 扫描电镜

通过 Nova NanoSEM450 型场发射扫描电镜(Scanning electron microscope, SEM) 观察凝胶的断面形貌。在此之前需对凝胶进行预处理。将 HA 凝胶和 HA- $\text{CaCO}_3$  复合凝胶浸入液氮中进行速冻以保持凝胶的三维构型, 待冷冻充分后对其脆断以获得横截面, 立刻将其置于已预冷冻的冷冻干燥机中冷冻干燥 36 h。干燥完成后将样品粘在导电胶上进行喷金处理, 通过 SEM 观察凝胶断面形貌。

#### 1.4.2 机械性能

将 HA 凝胶和 HA- $\text{CaCO}_3$  复合凝胶裁剪为长 50 mm、宽 14 mm 的长方形, 量取厚度并记录后, 用一层薄薄的医用棉包裹凝胶两端后用夹具固定, 夹具间的距离  $H$  为 25 mm。这里使用棉花是因为 HA- $\text{CaCO}_3$  复合凝胶比较柔软且表面光滑, 为了防止凝胶在实验过程中由于摩擦力过小而出现脱落或滑动现象。预加载速度为 2 mm/min, 测试速度为 10 mm/min, 整个过程在常温下进行。断裂伸长率为凝胶断裂后位移值  $\Delta L$  与夹具间距离  $H$  的比值,

(上接第 122 页)

- [9] 冯俊婷, 贺艳, 邹微, 等. HG/T 2527—2011. 工业氨基磺酸[S]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [10] Wang Xiuli, Deng Xiaofang. Investigation on the influence-factor of preparation of ethyl cellulose ethoce matrix sustained-release tablets for water-soluble drug [J]. Journal of Pharmaceutical Practice, 2014, 32(2): 114-117.
- [11] Omran M F, Suwayeh S A, Helw A M. Taste masking of diclofenac sodium using microencapsulation [J]. Journal of Microencapsulation, 2002, 19(1): 45-52.
- [12] True L Rogers, Dave Wallick. Reviewing the use of ethylcellulose, methylcellulose and hypromellose in microencapsulation [J]. Drug Development and Industrial Pharmacy, 2012, 38(2): 129-157.
- [13] 李书国, 薛文通, 李雪梅, 等. 乙基纤维素微胶囊化 VC 工艺参数及其活性保护的研究 [J]. 食品添加剂, 2005, 26(5): 143-148.
- [14] 许时婴, 张晓鸣, 夏书芹. 微胶囊化技术原理与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 65-70.
- [15] Jucelio Kilinski Tavares, Antônio Augusto Ulson de Souza, José Vladimir de Oliveira, et al. Modeling of the controlled release of betacarotene into anhydrous ethanol from microcapsules [J]. Opaen Nano, 2016, 5(1): 25-35.
- [16] Hadi Mohammadi, Walter Herzog. A novel model for diffusion based release kinetics using an inverse numerical method [J]. Medical Engineering & Physics, 2011, 33(8): 893-899.
- [17] Paulo Costa, Jose Manuel Sousa Lobo. Modeling and comparison of dissolution profiles [J]. European Journal of Pharmaceutical Sciences, 2001, 13(2): 123-133. ■