

醋酸纤维素微孔滤膜的制备及性能

上海医药工业研究院 王振堃 沈 睿 陆志福 黄烈德
陈瑞英 陆静芬 熊泉福 刘义锐

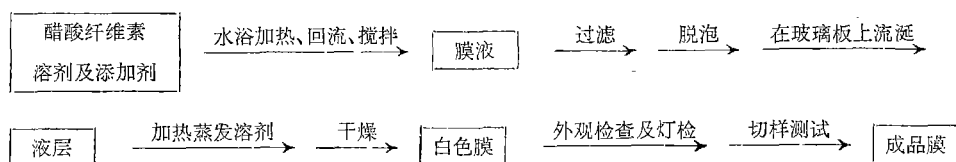
微孔滤膜是一种比较薄的新型过滤材料(或称过滤介质),由于它具有孔径分布比较均一;滤速快;能除去细菌、微粒的特性以及没有脱屑污染滤液的问题,所以在膜分离技术中,占有重要地位。对医药工业针剂的除菌和提高澄明度,电子工业高纯水制备、临床化验、环境保护及科学研究等方面起到突出作用^[1]。

七十年代初期,美国 Millipore 公司和西德 Sartorius 公司都已有醋酸纤维素膜(简称醋纤膜)商品。但对这种膜的制造方法缺少详细报道^[2~7]。近年来,国内也有一些厂家生产醋纤电泳膜^[8],并有这类膜纯水器应市的消息。

醋纤膜之受到人们重视,是因为它的热稳定性(耐热压 121°C 1 kg/cm²)、化学稳定性(耐乙醇,室温)及强度等性能比混合纤维素滤膜(简称混纤膜)好。我们根据实际需要,已经研制成功无网布醋纤膜及有网布增强膜二个类型。无网布白色膜有 0.2~10 μ 十种孔径规格;黑色无荧光膜有 0.45~8 μ 四种孔径规格。有网布膜除醋纤膜外,还有混纤膜。经过试用,深受用户欢迎。与此同时,我们也研制了三个类型,十个品种的滤器,最小的直径为 13 mm,最大为 300 mm,结构紧凑,拆装方便,密封性能好。

一、制造方法

我们采用流涎法制造醋纤膜的工艺路线:先制成醋酸纤维素-丙酮-水体系的均一溶液,脱泡后,在玻璃板上流涎为液层,经加热、蒸发溶剂及干燥,即得微孔膜。其工艺流程图如下:



(一)主要原料及配比:

二醋酸纤维素(工业)	6~18%
丙酮(工业)	82~94%
其他(占溶剂的)	3~30%

(二)膜液制法:

投入醋酸纤维素、丙酮及各种添加剂到三颈瓶中,开动搅拌,逐渐升温,保持温度 50~80°C,回流大约 1 小时,即得半透明均一膜液,逐渐冷至室温。倒入封闭式不锈钢滤器中,用压缩空气机压滤(压力 2 kg/cm²),将膜液贮放在玻璃瓶中密塞。静置过夜,脱泡,备用。

(三)成型方法:

1. 事先调节好刮膜室的温度和湿度(温度 15~30°C,湿度 70~90%),当膜液温度与室温一致时,即可倾倒膜液到料斗中,通过流涎嘴在玻璃板上流涎。

2. 溶剂自液层中不断挥发,在几分钟内,即转变为浑白色,又逐渐转变成大白点——“结

花”。此时即可升温至 35°C 左右, 并注意调节湿度, 膜即变成全白色。降低到室温后(接近自然温度), 即可剥离薄膜。

二、性能

1. 醋纤膜的一般性能: 见表 1。

表 1 醋纤膜的一般性能

项 目	内 容	备 注
外 观	平整、均一、白色, 灯检无针孔; 中孔膜及小孔膜正面较光亮	
厚 度	100~150 μ	
强 度	较混纤膜好	
热稳定性	沸水煮半小时或热压消毒不碎裂	
化学稳定性	耐乙醇(室温)等	
孔 径	有 10, 8, 5, 3, 1.2, 0.8, 0.65, 0.45, 0.3, 0.2 μ 十种	
孔 隙 率	大孔膜~95%; 中孔膜~80%; 小孔膜~75%	膜单位体积中吸入水分的%
萃 取 率	大孔膜~10%; 中孔膜~8%; 小孔膜~7%	膜浸水后失重%
金属元素	含有少量 K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn 及 Si 等	质子激发 X 荧光分析法
贮存条件	温度 25°C 左右; 湿度 55% 左右	

2. 醋纤膜的化学稳定性:

醋纤膜在下列各种溶剂中 25°C 浸泡 48~72 小时基本上稳定不变:

甲醇(98%)、无水乙醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、1,3-丁二醇、正戊醇、异戊醇、正辛醇、癸醇、乙二醇、丙三醇、二乙基氨乙醇、苯甲醇(4%)、氨水、盐酸(18%)、硝酸(25%)、硫酸(25%)、磷酸(25%)、甲酸(25%)、醋酸(25%)、油酸、硼酸、醋酸异丙酯、醋酸正戊酯、醋酸正己酯、甲基丙烯酸甲酯、磷酸三乙酯、邻苯二甲酸二辛酯、甲基异丙基酮、二甲基硅氧烷、花生油、亚麻油、棉子油、菜油、冬青油、正己烷、正庚烷、环己烷、液化石蜡、苯、甲苯、二甲苯、正丙苯、汽油(200号)、石油醚、乙醚、异丙醚、氯苯、甲醛、乙二醛、正丁醛、二硫化碳、四氯化碳、氯化乙烯。

醋纤膜在下列各种溶剂中 25°C 浸泡 48~72 小时逐渐膨胀或变形:

磷酸(50%)、醋酸(50%)、甲酸乙酯、醋酸乙酯、醋酸丁酯、2,2,4-三甲基戊烷、三氯甲烷、1,2-二氯甲烷、四氯乙烷。

醋纤膜在下列各种溶剂中 25°C 浸泡 48~72 小时碎裂或溶解:

聚乙二醇、氯乙醇、氢氧化钾(1N)、氢氧化钠(1N)、盐酸(36%)、硝酸(65%)、硫酸(95%)、磷酸(85%)、氟氢酸、甲酸(100%)、冰醋酸、醋酐、丙酮、丁酮、环己酮、环氧氯丙烷、乙二醇乙醚、二氧六环、吡啶、四氢呋喃、二甲亚砷、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二乙烯三胺、甲酰胺、二氯甲烷、三氯乙烯、二氯甲烷、双氧水。

3. 醋纤膜中金属元素的种类和含量均比混纤膜少。见表 2。

4. 醋纤膜孔的结构:

图 a 为膜的正面图像, 图 b 为膜的反面。膜的正面孔径在 0.45 μ 左右, 这与气泡法测定

表 2 醋纤膜中金属元素分析结果*

金属元素名称	特征X射线能量 (Kev)	峰高平行对比值	
		醋纤膜	混纤膜
K	3.2	271	322
α Ca	3.6	380	832
β Ca	3.9	0	271
Mn	5.8	0	30
α Fe	6.3	51	137
β Fe	7.0	14	28
Cu	8.0	12	13
Zn	8.6	18	14

* 复旦大学物理二系协助分析

结果很接近;而膜的反面孔径,则在 1μ 左右或者更大些;这说明膜的正面和反面孔径是不相同的,所以在使用时,常把膜的反面朝着被过滤的液体,这样可以缓和膜的微孔被微粒或细菌堵塞。从图 c 膜的截面图可以看出,微孔的形式是弯曲的孔道,其孔道往往是贯通膜的两面,在单位面积的膜中,这种孔道越多,就表明膜的孔隙率越高。由孔隙率的测定结果表明,我们研制的膜,孔隙率是很高的,如 0.45μ 孔径膜,其孔隙率为 85% 左右,有利于提高膜的透水量。另外,我们也采用压汞法测定膜的孔径分布,结果表明,膜孔径分布均一。

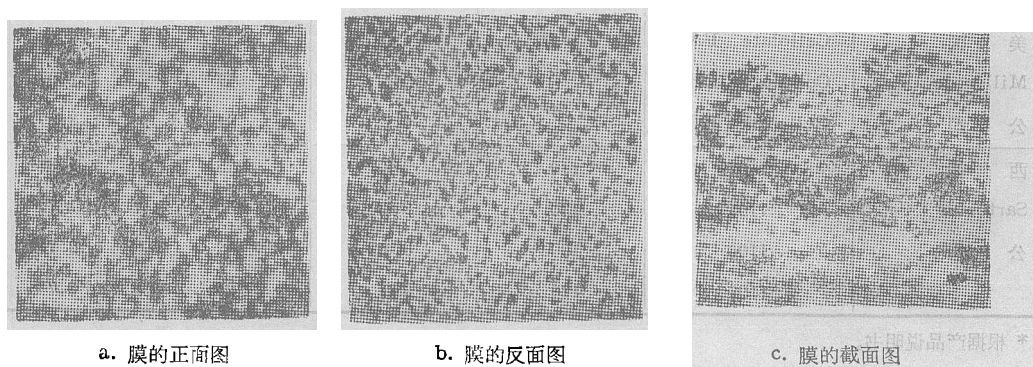


图: 醋纤膜(0.45μ) 扫描电子显微镜图象(1000倍)

三、与国外同类膜性能比较

我们研制的醋纤膜,其主要性能如流量及气泡点压力,与国外报道的同类膜比较,见表 3 及表 4。从二者的孔径与流量关系对比,可以看出我们的膜性能与国外产品比较接近。

由于醋纤膜的强度,热稳定性及化学稳定性比混纤膜好,故适用范围较广,目前我院已有小批试产。

表 3 本组醋纤膜暂定规格

暂定牌号	厚度 (μ)	孔径 (μ)	流量 (ml/cm ² ·min)	气泡点压力 (kg/cm ²)
AX-01	100~150	10	800	0.1
AX-02	100~150	8	700	0.3
AX-03	100~150	5	500	0.4
AX-04	100~150	3	300	0.7
AX-05	100~150	1.2	230	0.8
AX-06	100~150	0.8	150	1.1
AX-07	100~150	0.65	100	1.4
AX-08	100~150	0.45	40	2.3
AX-09	100~150	0.3	30	3.0
AX-10	100~150	0.2	18	3.7

注: (1) 厚度一般为 100~150 μ , 也可根据使用者要求制成各种厚度。

(2) 流量测定, 是在 25°C, 700 mm.Hg 条件下, 每 cm² 膜, 每分钟滤过水 (所用之水, 为同孔径膜过滤的蒸馏水) 的 ml 数。5~10 μ 孔径膜, 一般在 300 mm.Hg 条件下测定。表中流量数据, 主要以实验积累数据为依据, 误差为 ±15%。

(3) 气泡点测定, 是在 25°C 条件下, 以水作浸润剂, 通过压缩空气机压缩空气, 其产生第一个气泡时的压力, 应等于或大于表 3 给出的对应气泡点数值。此处主要参考美国 Millipore 公司的报道资料。

表 4 国外醋纤膜的主要规格及性能*

生产厂家	牌号名称	厚度 (μ)	孔径 (μ)	流量 (ml/cm ² ·min)	气泡量 (kg/cm ²)
美国 Millipore 公司	Cellolate EA		1.0	240	0.98
	Cellolate EH		0.5	67	1.97
	Cellolate EG		0.2	21	3.87
西德 Sartorius 公司	1104	140	0.8	225	1.3
	1105	130	0.6	150	1.7
	1106	120	0.45	52	2.7
	1107	120	0.2	25	3.7

* 根据产品说明书。

参 考 文 献

- [1] 上海医药工业研究院微孔膜组:《医药工业》(7): 7, 1980
- [2] 美国 Millipore 公司, 法国展览会技术座谈及西德 Sartorius 公司技术资料
- [3] US Re-Jssue 27, 280, 1972 CA 77(4): 21056, 1972
- [4] Высоке Молекула Соединение Сел в 16(8): 573~6 1974: CA 82 (9): 60197, 1975
- [5] Ibid Ser A 17(8): 496~9, 1975; CA 83 (3): 12490, 1975
- [6] Mod Kemi (1~2) 23~6, 1973; CA 79, 7258, 1973
- [7] Deposited Doc VINITI 2663~74 1973; CA 87 (8): 53915, 1977
- [8] 杭州新业塑料厂《醋纤电泳膜鉴定报告》, 1975 1981年3月26日收稿

本期部分文章摘要

自控 pH 添加葡萄糖生产青霉素实验研究 上海医药工业研究院童村等,《医药工业》(10): 1, 1981

摘要: 青霉素发酵早已用葡萄糖代替乳糖, 惟添加方法不同。我国曾根据菌丝形态变化续加葡萄糖。大规模生产中尚未见有自控 pH 添加者。在 7 升发酵罐采用国产 pH 电极, 用过氧乙酸灭菌, 在电极顶端覆以 250 目不锈钢丝网, 插入发酵罐中, 连接一系列仪表, 按时按量依代谢需要自动加入葡萄糖。在 250 升发酵罐, 用同样装置, 比靠 pH 指示加入葡萄糖所得结果为优。pH 既能控制在最佳水平, 作为缓冲剂的 CaCO_3 则失去其作用。酌量减少或割除 CaCO_3 对发酵结果无显著差别。

用冰醋酸转化伪麻黄碱为麻黄碱的机制研究 赤峰制药厂中心实验室 岳宁,《医药工业》(10): 2, 1981

摘要: 伪麻黄碱在冰醋酸中转化为麻黄碱的方法, 在生产实践中已取得明显效果。为了提高生产水平, 本文在转化机制方面, 进一步作了探讨和研究。

通过对转化产物的碱性水解, 发现水解耗碱克分子数与转化率具有一定的函数关系。由于本反应为典型的 Walden 转化反应, 故确定其反应历程系按双分子取代进行。并表明在转化过程中系由醋酸根离子从羟基后进攻带部分正电荷的碳原子而形成 O-乙酰基, 同时羟基脱下与氢离子结合成水而完成构型转化。

维生素 B₆ 的合成 上海第二制药厂 林云钊等,《医药工业》(10): 6, 1981

摘要: 本文简要介绍了维生素 B₆ 的主要合成方法之一——噻唑合成法, 此法具有反应步骤短、工艺简便等优点。惟制备关键性中间体 4-甲基-5-乙氧基噻唑较为困难。经研究采用 N-乙氧草酰丙氨酸乙酯与光气作用环合成相应的噻唑酸乙酯, 经水解得 4-甲基-5-乙氧基-2-噻唑酸, 将其与 2-异丙基-4, 7-二氢-1, 3-二氧庚英共热脱羧, 然后进行 Diels-Alder 加成反应, 将加成物按一般方法处理即得维生素 B₆。此法为生产维生素 B₆ 提供了一个较为可取的新途径。

催化硝化法制备对硝基乙苯的研究 湖北省化学研究所 陈继兰等,《医药工业》(10): 10, 1981

摘要: 生产氯霉素的主要中间体对硝基乙苯, 目前国内一般系采用混酸硝化法制得, 其生成的对位硝化物与邻位硝化物 (p/o) 的比值仅为 1.18 左右。本文介绍的催化

硝化法, 以磷酸类 (如 TDS) 为催化剂、硅藻土为载体, 在低温或变温下进行硝化反应, 可使 p/o 的比值达到 2.2 以上, 接近文献水平。文末并约略叙述了催化硝化的反应机制。

醋酸纤维素微孔滤膜的制备及性能 上海医药工业研究院 王振堃等,《医药工业》(10): 13, 1981

摘要: 本文介绍了醋酸纤维素微孔滤膜的制备过程及性能测试。由于其化学稳定性、热稳定性及强度等性能均比混合纤维素微孔滤膜为好, 所以适用范围较广。醋酸纤维素微孔滤膜在甲醇、乙醇等 60 种有机溶媒中 25°C 浸泡 48~72 小时, 基本上稳定不变。目前已由上海医药工业研究院小批试产, 产品的各项性能与国外产品比较接近。

前体药物琥珀酸喘通与双羟萘酸喘通的试制 沈阳药学院 顾学裘等,《医药工业》(10): 25, 1981

摘要: 盐酸喘通为一新型平喘药, 毒性低, 吸收良好, 但因其排泄较快, 需增加服药次数, 故一些副作用相应增加。本文介绍了作者在研究制备琥珀酸喘通和双羟萘酸喘通并进行药理试验后证明两者抗组织胺的作用均较缓和而持久。如以适当比例制成长效制剂 (前者为速释部分、后者为缓释部分), 能够增强疗效, 减轻副作用。

戴芬逸多治疗眩晕症 441 例疗效总结 湖南医药工业研究所 李瑞英 张丽云,《医药工业》(10): 21, 1981

摘要: 戴芬逸多 (Diphenidol) 是近年来发展的抗眩晕药。本文较详细地报道了戴芬逸多在国内的临床工作。经北京、昆明、大连、广州、长沙等地 14 个医疗单位 441 例各种眩晕症患者临床观察, 显效 204 例, 好转 154 例, 有效率达 81.18%, 其中以对椎基底动脉供血不全、美尼尔氏症的疗效较佳。

前列腺素类药物的应用与评价 天津医药工业研究所 姜麟忠等,《医药工业》(10): 35, 1981

摘要: 前列腺素是一类具有广泛生理活性的物质, 虽然在人体内含量极微, 但多种疾病的产生都与内源 PG 失调有关, 因此有些合成的前列腺素及其类似物, 已成为有效的催产、引产药物; 另一些则可能成为治疗哮喘、消化道溃疡、高血压、血栓等有效药物。本文主要概述了前列腺素在控制生育, 治疗支气管哮喘、消化道溃疡, 心血管疾病等方面的应用及评价, 附参考文献 44 篇。