

DOI:10.3724/SP.J.1008.2009.00473

• 专题报道 •

聚丙烯/多孔聚四氟乙烯/聚丙烯复合驻极体的储电性能

宋茂海¹, 孔玉秀², 程亮¹, 王冬², 肖永恒², 崔黎丽², 江健^{1*}

1. 第二军医大学基础部数学教研室, 上海 200433

2. 第二军医大学药学院无机化学教研室, 上海 200433

[摘要] **目的:**考察聚丙烯(PP)/多孔聚四氟乙烯(PTFE)/PP复合驻极体的储电性能。**方法:**利用热融法将多孔PTFE、聚乙烯(PE)和PP制备成PP/多孔PTFE/PP复合膜驻极体,利用等效表面电位衰减和开路热刺激放电(TSD)电流谱方法研究PP/多孔PTFE/PP驻极体的电荷储存稳定性及其输运规律。**结果:**(1)热融过程改变了空间电荷在PP/多孔PTFE/PP驻极体内部各能阱中的分布比例,使PP/多孔PTFE/PP复合驻极体的电荷储存稳定性优于常温注极的PP驻极体;(2)PP/多孔PTFE/PP驻极体在高湿环境下仍具有良好的电荷储存稳定性。**结论:**PP/多孔PTFE/PP复合膜驻极体具有良好的电荷储电稳定性,可作为激励源用于促药物透皮吸收制剂的研制。

[关键词] 静电场;驻极体;聚丙烯;多孔聚四氟乙烯;聚丙烯;皮肤给药

[中图分类号] R 943.43

[文献标志码] A

[文章编号] 0258-879X(2009)05-0473-04

Charge storage stability of electret film made of polypropylene/porous polytetrafluoroethylene/polypropylene composite

SONG Mao-hai¹, KONG Yu-xiu², CHENG Liang¹, WANG Dong², XIAO Yong-heng², CUI Li-li², JIANG Jian^{1*}

1. Department of Physics and Mathematics, College of Basic Medical Sciences, Second Military Medical University, Shanghai 200433, China

2. Department of Inorganic Chemistry, School of Pharmacy, Second Military Medical University, Shanghai 200433

[ABSTRACT] **Objective:** To study charge storage stability of electret film made of polypropylene (PP)/porous polytetrafluoroethylene(PTFE)/polypropylene composite. **Methods:** The PP/porous PTFE/PP composite electret film was prepared with porous PTFE, polyethylene(PE) and PP by heat melting technique. The charge storage stability of the electret film and transportation were evaluated by using the methods of isothermal surface potential attenuation and open-circuit thermally stimulated discharge (TSD) current spectra. **Results:** (1) The charge storage stability of PP/porous PTFE/PP composite electret was superior to that of PP electret made under ordinary temperature, because the space charge of PP/porous PTFE/PP electret was transferred from deep trap to flat trap during the heat melting process. (2) Satisfactory charge storage stability was observed in PP/porous PTFE/PP electret when under the condition of high humidity. **Conclusion:** PP/porous PTFE/PP electret film has satisfactory charge storage stability and can be used as a novel enhancer in transdermal delivery of drugs.

[KEY WORDS] electrostatics field; electret; polypropylene; porous polytetrafluoroethylene; polyethylene; cutaneous administration

[Acad J Sec Mil Med Univ, 2009, 30(5):473-476]

在透皮给药系统研究中,皮肤角质层对药物的阻渗作用是经皮给药的主要障碍,常用的物理促渗方法有离子导入法、电致孔法、超声导入法和驻极体法等^[1-2]。驻极体是能够长期储存电荷的功能电介

质材料^[3]。驻极体经皮给药系统是在传统的药物贴剂的背面覆盖一层驻极体薄膜,利用驻极体的静电效应和微电流诱导皮肤角质层内脂质双层排列方式发生改变,从而形成大量的暂时可渗透的新孔

[收稿日期] 2008-10-13

[接受日期] 2009-02-21

[基金项目] 国家自然科学基金(50577066);军队“十一五”国际合作项目(06H022)。Supported by National Natural Science Foundation of China(50577066) and International Cooperation Project of the “11th Five-Year Plan” of PLA(06H022)。

[作者简介] 宋茂海, 硕士, 讲师, E-mail: mhsong@smmu.edu.cn

* 通讯作者(Corresponding author). Tel: 021-81870921, E-mail: jjiang@smmu.edu.cn

道^[4-5],驻极体透皮贴剂中的药物通过这些孔道经皮扩散导致透皮量增加。研究表明,驻极体对离子型药物和非离子型药物都有透皮促渗作用,特别是对离子型药物的促透皮吸收效果更佳^[6-7]。

随着驻极体在医药学应用研究中的不断深入,驻极体透皮给药制剂及其促渗机制的研究已成为静电学、药剂学和功能材料等领域的研究热点。在驻极体促透皮给药研究中,多孔聚四氟乙烯(PTFE)材料因其具有良好的介电性能和化学稳定性,常被用作储存电荷的驻极体材料。多孔PTFE的多孔结构,以及在使用时与人体或药物紧密接触而导致的高湿工作环境,会引起其储存电荷的流失,削弱其电荷储存能力^[8]。为了增加多孔PTFE在高湿环境下的电荷储存稳定性,减少高湿环境对其电荷储存能力的影响,本课题组以多孔PTFE为储电层、聚乙烯(PE)为黏合层和聚丙烯(PP)为防水层制成PP/多孔PTFE/PP复合膜驻极体,通过对其储电性能的研究,为进一步拓宽驻极体透皮制剂的研究奠定实验基础。

1 材料和方法

1.1 驻极体材料 多孔PTFE采用上海塑料研究所提供的高温单向拉伸膜,膜厚50 μm、孔度约70%。PP采用日本东丽株式会社生产的商品膜,膜厚13 μm。PE采用脱普日用化学品(中国)有限公司生产的市售商品膜。

1.2 复合膜材料 用热融法将多孔PTFE、PP和PE制备成复合驻极体,中间的多孔PTFE作为储电层,双侧最外的PP分别作为电极层和防水层,放置在多孔PTFE和PP之间的PE作为中间黏合层。

1.3 复合膜的制备和性能检测 将PE置于电极层PP和多孔PTFE之间,用栅控恒压电晕充电系统(大连理工大学静电与特种电研究所)对其进行常温恒压电晕充电,充电时多孔PTFE面向上放置,充电时间6 min,电晕电压-20 kV,栅压-2 kV。将注极后的PP/PE/多孔PTFE固定在铜制圆形夹具(直径4.9 cm)内,再将PE和防水层PP依次放置于多孔PTFE膜上,在120℃下加压热融20 min,冷却后形成PP/多孔PTFE/PP驻极体复合膜。为了系统研究PP/多孔PTFE/PP驻极体的热释电特性,在电极PP层单面蒸镀厚度为100 nm的铝电极。

复合驻极体的等效表面电位通过表面电位计测

量,复合驻极体的开路热刺激放电(thermally stimulated discharge, TSD)电流谱的测量在带控制程序的温控炉(Heraeus, T5042K, Germany)内进行,温度从室温升至300℃,升温率为3℃/min。

2 结果和讨论

2.1 PP/多孔PTFE/PP驻极体的电荷储存稳定性 图1结果显示:PP驻极体和复合膜驻极体在常温下过36 h后其表面电位分别保留其初始电位的81%和96%。复合膜驻极体的电荷储存寿命优于PP驻极体,说明复合膜驻极体具有更优异的电荷储存稳定性。这是因为恒压电晕充电制备的PP驻极体的电荷大部分沉积于材料的表面和近表面,PP驻极体产生的静电场将吸引大气中的异性电荷(或离子)吸附于材料的表面,被吸附电荷一方面引起驻极体表面电导率的上升,另一方面与被捕于PP驻极体表面或近表面的电荷复合(或中和),导致PP驻极体储存电荷的衰减。此外,由于PP驻极体存放于开放空间,随着空气的流动使得被吸引到PP驻极体表面的异性离子不断得到补充,进一步加剧了PP驻极体储存电荷的衰减。对于复合膜驻极体而言,由于其空间电荷被封闭在复合膜的内部,减少了空间异性电荷吸附于材料表面而引起的复合(补偿)效应,提高了复合驻极体的电荷储存稳定性。此外,与PP相比,在适当高温下经单向拉伸的多孔PTFE膜形成了更多、更复杂的缺陷和更多的高浓度能级陷阱。复合膜制备的热熔过程使大量被捕于表面阱和体阱中的载流子受热脱阱,脱阱电荷在驻极体电场的的作用下向背电极迁移,迁移过程中又被体内更深能级再次捕获,从而进一步改善了复合驻极体的电荷储存能力。

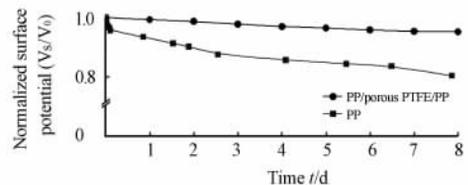


图1 PP和PP/多孔PTFE/PP驻极体表面电位衰减
Fig 1 Surface potential attenuation of PP electret and PP/porous PTFE/PP electret

由图2可知,PP驻极体的开路TSD电流峰出现在145℃附近,而复合驻极体的开路TSD电流谱

中在 180℃ 和 290℃ 附近出现 2 个放电电流峰,且 180℃ 电流峰所对应的峰面积略大于 PP 驻极体的热释电电流所对应的峰面积。进一步说明 PP/多孔 PTFE/PP 复合驻极体具有较 PP 驻极体更多、更深的能级陷阱,大量注入的电荷被这些较深能级阱捕获而不易脱阱,因此在宏观上表现出较 PP 驻极体更好的电荷储存稳定性。与多孔 PTFE 驻极体的热释电电流谱相比,PP/多孔 PTFE/PP 复合驻极体除出现位于 290℃ 附近的高温电流峰以外,还出现了位于 180℃ 的电流峰,且 180℃ 的电流峰峰面积远大于多孔 PTFE 驻极体位于 280℃ 的电流峰的峰面积。这是因为多孔 PTFE 具有开放性的孔洞结构,充电过程中大量注入的电荷通过连通孔道到达接地电极而形成漏电流,使被捕于多孔 PTFE 驻极体不同能阱中的电荷密度较少。此外,PP/多孔 PTFE/PP 复合驻极体的制备过程中,大量电荷沉积于 PE 或多孔 PTFE 表面及近表面浅阱中。PE 的热熔过程一方面熔融 PE 填补了 PTFE 的部分孔洞,从而改变了多孔 PTFE 的能级结构;另一方面,使大量被捕于 PE 各能阱中的电荷以及多孔 PTFE 浅阱中的电荷脱阱,脱阱电荷在驻极体自身场的作用下定向迁移,并被更深能阱捕获,形成位于 180℃ 的电流峰。此外,120℃ 不足以使被捕于高能级陷阱中的电荷脱阱,为此,在 PP/多孔 PTFE/PP 复合驻极体热释电电流谱中出现 290℃ 的高温峰。

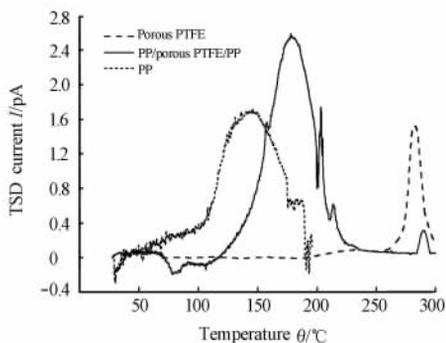


图 2 PP、多孔 PTFE 和 PP/多孔 PTFE/PP 驻极体的 TSD 电流谱

Fig 2 TSD current spectra of PP electret, porous PTFE electret and PP/porous PTFE/PP electret

2.2 湿度对 PP/多孔 PTFE/PP 驻极体电荷储存的影响 图 3 给出了 PP/多孔 PTFE/PP 复合膜在高湿(RH=100%)和常态条件(RH=70%)下的等温表面电位衰减曲线。结果显示:复合驻极体在高湿

和常态条件下,经过 11 d 后其表面电位分别保留其初始电位的 73% 和 94%。

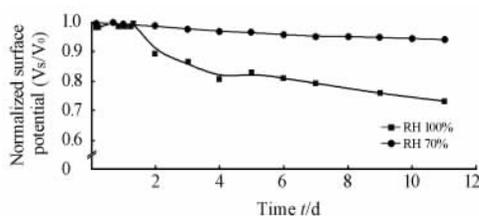


图 3 湿度对 PP/多孔 PTFE/PP 驻极体表面电位衰减的影响

Fig 3 Influence of humidity on charge stability of PP/porous PTFE/PP electret

这说明经过热融制备的复合膜,其上下表面的 PP 层不仅有效地降低了由于大气中异性离子吸附于材料表面而形成的吸附效应,而且有效阻断了高湿环境中水分子对多孔 PTFE 储电性能的影响,使复合驻极体呈现出良好的抗湿性和电荷储存稳定性^[9]。然而,当 PP/多孔 PTFE/PP 驻极体置于高湿环境中,其四周侧面与高湿环境直接接触,由于多孔 PTFE 具有开放式连通型孔洞结构,导致大量水分子从复合膜的侧面进入多孔 PTFE 材料的内部。水分子的进入增加了 PP/多孔 PTFE/PP 复合驻极体的体电导率,导致了复合驻极体电荷储存能力的降低。图 4 为 PP/多孔 PTFE/PP 复合膜横截面的扫描电镜照片,显示两侧 PP 层与中间多孔 PTFE 层粘结良好,有效阻断了侧面的水分子对多孔 PTFE 储电性能的影响,但水分子可以通过边缘处多孔 PTFE 的连通型孔洞结构进入材料内部。总体来说,PP/多孔 PTFE/PP 复合驻极体在高湿环境中具有良好的电荷储存能力,PP/多孔 PTFE/PP 驻极体可提供稳定长效的静电场用于透皮贴剂的研制和药物促渗机制的研究。

2.3 背电极对电荷储存稳定性的影响 PP/多孔 PTFE/PP 复合膜驻极体在应用于透皮吸收系统时,为便于样品制作和涂敷基质,底层的 PP 是不蒸镀铝电极的。而在研究复合膜的电荷储存稳定性时,为更真实地反映驻极体材料的电荷输运过程、减小实验误差,一般在复合膜的背侧镀有铝电极。图 5 给出了 PP/多孔 PTFE/PP 复合膜驻极体有背电极与无背电极时的 TSD 电流谱。可以看出,有背电极与无背电极时的 TSD 曲线形状和面积都基本相同,但是谱峰位置略有不同。这说明背电极对复合膜驻极

体的电荷储存和输运过程没有直接影响,提示在应用于透皮吸收系统时,可以不镀背电极而不影响复合膜驻极体携带的电量,即不会降低透皮给药的促渗效果。无背电极的复合膜 TSD 峰位置的右移,说明在无背电极的情况下被陷阱捕获的空间电荷在高温下脱阱后,在向仪器电极迁移过程时因电阻较大而使电荷移动减慢,从而导致峰位向高温移动。

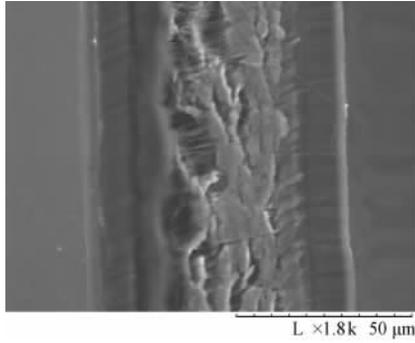


图 4 PP/多孔 PTFE/PP 复合膜横截面扫描电镜照片
Fig 4 Scanning electron microscope image of PP/porous PTFE/PP electret

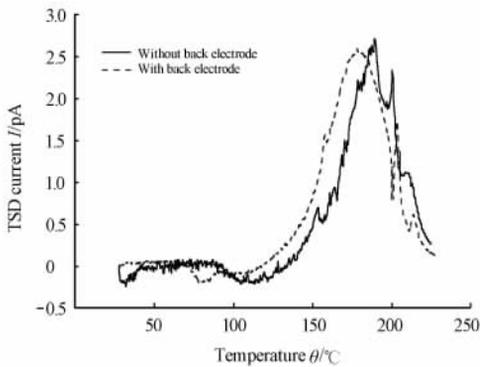


图 5 有无背电极对 PP/多孔 PTFE/PP 复合膜驻极体电荷储存稳定性的影响
Fig 5 Influence of back electrode on charge stability of PP/porous PTFE/PP electret

由本实验得知,PP/多孔 PTFE/PP 复合驻极体具有良好的电荷储存稳定性,其稳定性优于常用的 PP 驻极体。PP/多孔 PTFE/PP 复合驻极体在高湿环境中仍具有良好的电荷储存稳定性,因此可作为促渗源用于驻极体透皮贴剂的研制。

[参考文献]

[1] Wang Y, Thakur R, Fan Q, Michniak B. Transdermal iontophoresis; combination strategies to improve transdermal iontophoretic drug delivery [J]. *Eur J Pharm Biopharm*, 2005, 60: 179-191.

[2] Asbill C S, Michniak B B. Percutaneous penetration enhancers: local versus transdermal activity [J]. *Pharm Sci Technol Today*, 2000, 3: 36-41.

[3] 夏钟福. 驻极体[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 294-302.

[4] 崔黎丽, 江 键, 张 利, 宋诚荣, 赵卫权, 林锦明. 驻极体促进水杨酸甲酯的体外透皮释药[J]. *第二军医大学学报*, 2001, 22: 415-417.

Cui L L, Jiang J, Zhang L, Song C R, Zhao W Q, Lin J M. Enhancing effect of electrets on transdermal delivery of methyl salicylate *in vitro* [J]. *Acad J Sec Mil Med Univ*, 2001, 22: 415-417.

[5] 梁媛媛, 江 键, 崔黎丽, 侯雪梅. 驻极体促进药物透皮吸收的研究进展[J]. *中国医学物理学杂志*, 2007, 24: 264-267.

[6] Cui L L, Jiang J, Zhang L, Song C R, Zhao W Q, Lin J M. Enhancing effect of electret on transdermal drug delivery [J]. *J Electrostat*, 2001, 51-52: 153-158.

[7] 侯雪梅, 崔黎丽, 江 键, 李国栋, 梁媛媛, 宋茂海, 等. 驻极体与化学促渗剂对美洛昔康促渗作用的比较研究[J]. *第二军医大学学报*, 2007, 28: 709-713.

Hou X M, Cui L L, Jiang J, Li G D, Liang Y Y, Song M H, et al. Comparison of electret and chemical enhancers in enhancing transdermal delivery of meloxicam [J]. *Acad J Sec Mil Med Univ*, 2007, 28: 709-713.

[8] 宋茂海, 江 键, 王小平. 驻极体在生命科学中的应用现状[J]. *医疗卫生装备*, 2005, 26: 24-25.

[9] 江 键, 崔黎丽, 程 亮, 孔玉秀, 董法杰, 邢 萱, 等. 驻极体与氮酮促进利多卡因透皮吸收的比较研究[J]. *功能材料*, 2007, 38(A05): 1698-1701.

[本文编辑] 尹 茶

欢迎订阅

《第二军医大学学报》 ISSN 0258-879X
CN 31-1001/R
上海市翔殷路 800 号(邮编: 200433) 邮发代号: 4-373

JOURNAL OF MEDICAL COLLEGES OF PLA ISSN 1000-1948
CN 31-1002/R
上海市翔殷路 800 号(邮编: 200433) 邮发代号: 4-725