

文章编号 :1004-7964(2013)03-0045-05

# 抗菌剂壳聚糖在聚氨酯微孔膜中的应用研究

曲家乐<sup>1</sup>,王全杰<sup>1,2\*</sup>,贾静霞<sup>2</sup>,谭生龙<sup>2</sup>

(1. 陕西科技大学资源与环境学院, 陕西 西安 710021 ;

2. 烟台大学化学化工学院, 山东 烟台 264005)

**摘要** 本实验利用质量分数为 2.5% 的乙二醇做致孔剂, 采用湿法成膜的方法制备聚氨酯微孔膜。在此基础上, 本文分别研究了壳聚糖作抗菌剂时对聚氨酯微孔膜各项性能的影响。研究结果表明, 壳聚糖不仅具有良好的致空性能, 同时也具有良好的抗菌性能, 很好的改善了聚氨酯微孔膜的综合性能。

**关键词**: 壳聚糖; 聚氨酯微孔膜; 抗菌性能; 合成革

中图分类号: TS 529.5

文献标识码: A

## The Application of Chitosan in Polyurethane Microporous Films as Anti-bacterial Agent

QU Jia-le<sup>1</sup>, WANG Quan-jie<sup>1,2\*</sup>, JIA Jing-xia<sup>2</sup>, TAN Sheng-long<sup>2</sup>

(1. College of Resource and Environment, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China;

2. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China)

**Abstract:** In this paper, the polyurethane microporous membrane was prepared by wet filming method with 2.5% (in mass) as porogen. Based on the above work, the influence of chitosan on the polyurethane microporous membrane was studied. The results of the study indicated that the chitosan showed not only reliable porogen properties, but also outstanding anti-bacterial properties.

**Key words:** chitosan; polyurethane microporous membrane; anti-bacterial properties; synthetic leather

### 1 引言

天然皮革由于其良好的天然特性而被人们广泛的用于工业品及日用品的生产, 随着人口增多, 人们对天然皮革的需求也开始倍增, 以致数量有限的天然皮革早已无法满足人们的需求<sup>[1,2]</sup>。经过 50

多年的发展, 目前合成革产品的性能已经取得了长足的进步, 超细纤维合成革在质量均一性、耐化学性、大生产加工适应性以及防水性能等方面都可以与天然革相媲美<sup>[3,4]</sup>。聚氨酯微孔膜的研究在合成革生产中具有重要意义, 在成膜过程中对其进行一定的改性处理, 可以改变聚氨酯微孔膜的内部微观结构, 从而改变了聚氨酯微孔膜的抗拉伸强度、抗撕裂强度、透气性、透汽性、吸水性、抗菌性、绝缘性等性能<sup>[5-9]</sup>。

壳聚糖不但具有一定的抗菌性能, 而且生物相容性好, 具有一定的致孔作用, 可以提高聚氨酯微孔膜的综合性能<sup>[9-17]</sup>。选择壳聚糖作为抗菌剂, 其不仅能提高聚氨酯的抑菌性, 还能作为一种聚氨酯致孔剂, 改善聚氨酯微孔膜的性能<sup>[18-20]</sup>。但是, 壳聚糖

收稿日期: 2012-07-25

基金项目: 陕西科技大学研究生创新基金资助

第一作者简介: 曲家乐(1988-), 男, 山东烟台人, 陕西科技大学资源与环境学院硕士研究生, E-mail: xujiale0131@163.com。

\* 通讯联系人: 王全杰(1950-), 男, 教授, 国家级有突出贡献的中青年专家, 主要从事清洁化生产工艺、皮革化学品及化工材料的开发, E-mail: wangquanjie@126.com。

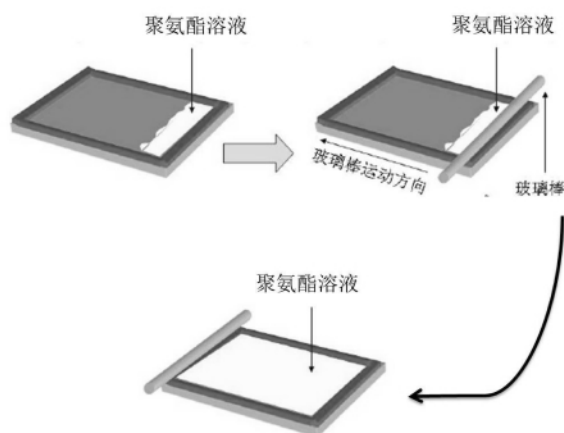


图 1 聚氨酯微孔膜的制备过程示意图

Fig.1 Polyurethane microporous membrane preparation process schematic diagram

价格较高,在实际应用难以推广,故本实验中仍然在微孔膜中加入相对分子质量为 1000,质量分数为 2.5%的乙二醇作为致孔剂,以降低生产成本。

## 2 实验部分

### 2.1 聚氨酯微孔膜的制备

#### 2.1.1 主要实验药品

聚氨酯 型号 MP-108 固含量为 33.72% 烟台万华集团 DMF 分析纯 天津富宇精细化工有限公司 壳聚糖 型号 110224A 山东奥康生物科技有限公司。

#### 2.1.2 聚氨酯微孔膜的制备

分别称取约 20 g 聚氨酯溶液和一定量的 DMF、壳聚糖、乙二醇于圆底烧瓶内,制备固含量为 20%的聚氨酯。将圆底烧瓶在 60℃的水浴中搅拌反应 30 min,静置消泡。提前准备平滑的玻璃板槽,将消泡完毕的聚氨酯溶液倒在玻璃板凹槽中,使其均匀、平整的分散在玻璃槽中,步骤如图 2 所示,然后在室温下静置 10 min。将体积分数为 20%的 DMF 水溶液均匀的倾倒在聚氨酯膜上,静置 10 min。最后,将玻璃板放入 80℃水中水洗,去除聚氨酯膜中的溶剂,经烘箱烘干,得到聚氨酯微孔膜。

### 2.2 聚氨酯微孔膜的相关性能测试

#### 2.2.1 聚氨酯微孔膜力学性能

#### 测试

参照标准 GB/T 1040-92 规定的方法测定微孔膜的力学性能。将聚氨酯微孔膜剪切成哑铃型,在 WSN-50KN 数字式试验机进行拉伸力学性能测试,拉伸速度 100 mm/min,拉伸隔距根据每组实验的不同情况而定,每组测试 3 个样品取平均值。

#### 2.2.2 聚氨酯微孔膜透湿性能测试

采用标准 GB/T 12704.1-2009 规定的透湿杯法测定微孔膜的透湿性能,透湿杯的结构和尺寸如图 3 所示。在温度 38℃,相对湿度 90%的条件下,以流动空气为测量气流,在不考虑厚度的情况下,聚氨酯微孔膜的透湿量可根据下式计算:

$$WVTR = \frac{m_2 - m_1}{S \times (t_2 - t_1)} \times 24$$

其中:

$m_1$ ——透湿杯初始质量 g;

$m_2$ ——透湿杯结束时质量 g;

$t_1$ ——时刻 h;

$t_2$ ——结束时间 h;

$S$ ——杯口面积  $m^2$ ;

如果考虑微孔膜的厚度,则透湿量的计算公式将改成如下形式:

$$WVTR^d = \frac{(m_2 - m_1) \times d}{S \times (t_2 - t_1)} \times 24$$

其中:

$d$ ——聚氨酯微孔膜厚度 mm。

透湿杯简图见图 2。

#### 2.2.3 聚氨酯微孔膜柔软度测试

参考 ISO17235 2002(IULTCS/IUP36) 在柔软度仪上,通过无损方法测试聚氨酯膜的柔软度。

#### 2.2.4 聚氨酯微孔膜吸湿率与孔隙率的测试

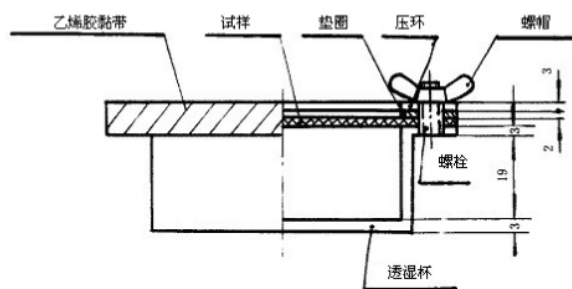
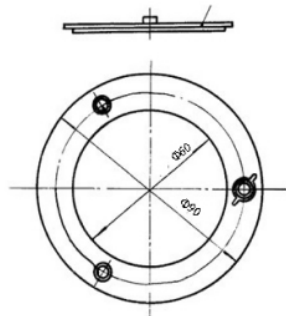


图 2 透湿杯及其附件

Fig.2 Moisture permeability cup and its accessories

裁取边长为 2 cm 的正方形聚氨酯微孔膜,烘箱烘干后浸入水中,经过 48 h 取出擦干,称取质量,然后计算孔隙率。吸湿率的计算方法与空隙率的相似,也是将 2 cm × 2 cm 的微孔膜称量后浸入水中,一段时间后用干净的滤纸将微孔膜表面的水拭干,称量后再将微孔膜放入水中。吸湿率和孔隙率都是在 20 °C 去离子水的环境下测量得到。

计算吸湿率  $T_r$  及孔隙率  $P_r$  如公式分别为:

$$T_r = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100\%$$

$$P_r = \frac{W_2 - W_1}{\rho \times S \times D} \times 100\%$$

其中:

$P_r$ ——孔隙率, %;

$T_r$ ——吸湿率, %;

$W_1$ ——吸湿前质量, g;

$W_2$ ——48 h 后的质量, g;

$S$ ——样品面积,  $\mu\text{m}^2$ ;

$\rho$ ——水的密度。

$D$ ——样品厚度,  $\mu\text{m}$ ;

### 2.2.5 聚氨酯微孔膜扫描电镜表征

将样品在液氮条件下折断镀金,然后用 Nova Nano SEM 200 扫描电子显微镜在 15 kV 工作电压下对样品进行表征。

### 2.2.6 聚氨酯微孔膜抗菌性能的测试

本实验采用 AATCC 来测试聚氨酯微孔膜的抗菌性能的。样品剪取 18 mm 的正方形试片,放在培养皿中,将事先准备好的大肠杆菌,用 0.85% 冰冷生理盐水(0~4 °C)稀释后倒入培养皿中。18 h 后用 0.85% 冰冷生理盐水来洗涤试样,用下式计算试样的抑菌活性和杀菌活性:

$$\text{抑菌率} = \frac{18\text{h 后空白对照样活菌数} - 18\text{h 后试样活菌数}}{18\text{h 后空白对照样活菌数}}$$

× 100%

$$\text{杀菌率} = \frac{\text{“0”时空白对照样活菌数} - 18\text{h 后试样活菌数}}{\text{“0”时空白对照样活菌数}}$$

× 100%

## 3 结果与讨论

### 3.1 聚氨酯微孔膜力学性能分析

在微孔膜中加入不同质量分数的壳聚糖,其拉

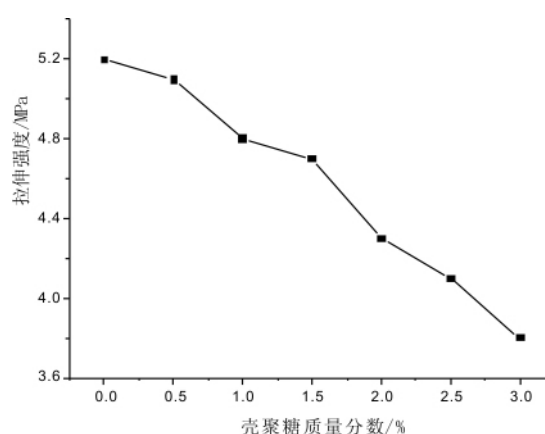


图3 聚氨酯微孔膜拉伸强度随壳聚糖质量分数变化图  
Fig.3 Effects on the tensile strength of Polyurethane microporous membrane with different chitosan content

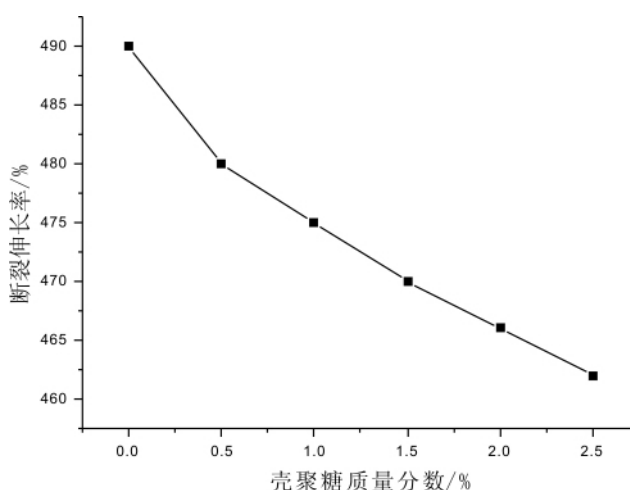


图4 聚氨酯微孔膜断裂伸长率随壳聚糖质量分数变化图  
Fig.4 Effects on the Elongation at break of Polyurethane microporous membrane with different chitosan content

伸强度和断裂伸长率如图 3 和图 4 所示。可以看出,壳聚糖的加入使得微孔膜的断裂伸长率和拉伸强度降低,且壳聚糖的质量分数越大,降低的幅度越大。这是因为加入的壳聚糖对聚氨酯大分子链之间的作用力起到了一定的破坏作用,宏观表现为孔隙率的增加和整体力学性能的下降。

### 3.2 聚氨酯微孔膜透湿性能分析

聚氨酯微孔膜的通透性能随壳聚糖质量分数的变化如图 5 所示,可以看出,随着壳聚糖加入量的增加,微孔膜的透湿量明显增大。

### 3.3 聚氨酯微孔膜柔软度分析

在不考虑厚度的情况下,微孔膜柔软度与厚度的关系如图 6 所示,随着壳聚糖的加入,聚氨酯微孔膜的柔软度和手感均会得到改善,在一定范围

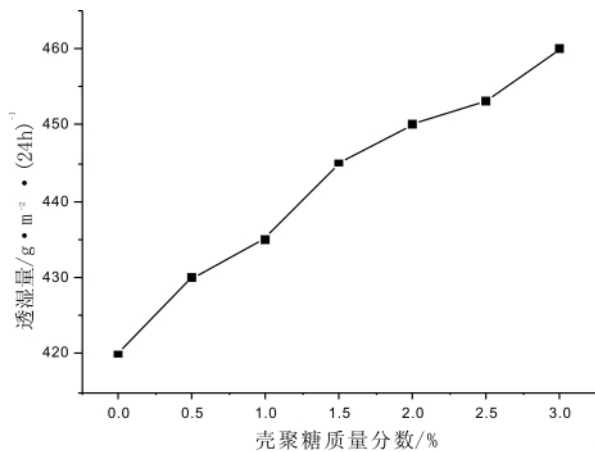


图 5 聚氨酯微孔膜透湿量随壳聚糖质量分数变化图

Fig.5 Effects on the permeability of microporous membrane with different chitosan content

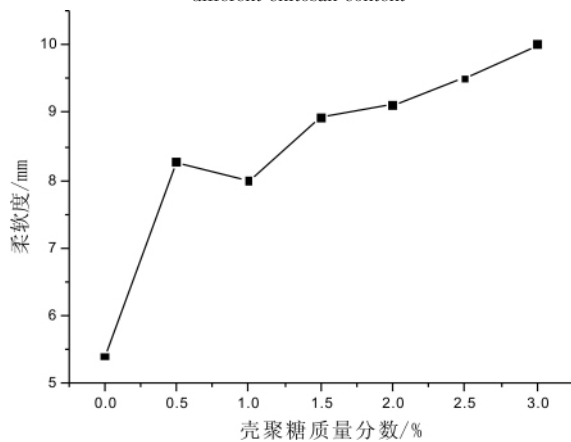


图 6 不同质量分数的壳聚糖聚氨酯微孔膜柔软度

Fig.6 Effects on the softness of microporous membrane with different chitosan content

内,壳聚糖质量分数越大,改善的幅度越大。

### 3.4 聚氨酯微孔膜吸湿率与孔隙率的分析

图 7 聚氨酯微孔膜的吸湿率随壳聚糖质量分数变化图。聚氨酯微孔膜的孔隙率随质量分数的大体变化规律是随着壳聚糖添加量的增加,聚氨酯微孔膜的吸湿率增加。这说明聚氨酯微孔膜的吸湿率随壳聚糖质量分数的增加而增加。

聚氨酯微孔膜孔隙率与壳聚糖的质量分数的关系如图 8 所示,由图可知随着壳聚糖含量的增加,微孔膜的孔隙率明显增大,这说明壳聚糖也具有一定的致孔作用。

### 3.5 聚氨酯微孔膜 SEM 分析

图 9 为壳聚糖聚氨酯微孔膜的 SEM 截面图。从图中可以看出,添加壳聚糖后,聚氨酯微孔膜微孔大小主要集中在  $3 \sim 11 \mu m$  之间,壳聚糖的加入对聚氨酯微孔膜孔径大小没有明显的影响。同时,

自然界中水滴的最小直径为  $20 \mu m$ ,大于样品中微孔膜的孔径,这说明试验中,加入不同质量分数壳聚糖制备的微孔膜都具有防水性能。

### 3.6 聚氨酯微孔膜抗菌性能的分析

采用 AATCC 测试方法测试添加壳聚糖聚氨酯微孔膜的抑菌性能,图中为空白样(左)和添加 2%壳聚糖聚氨酯微孔膜洗出菌液浓度。明显的可以看出聚氨酯微孔膜中的壳聚糖具有良好的抑菌性能。

## 4 结论

壳聚糖显著提高聚氨酯微孔膜的抗菌性、通透性能、孔隙率和吸湿率,另外也会使得聚氨酯微孔膜更柔软。但会使聚氨酯微孔膜的拉伸强度和断裂

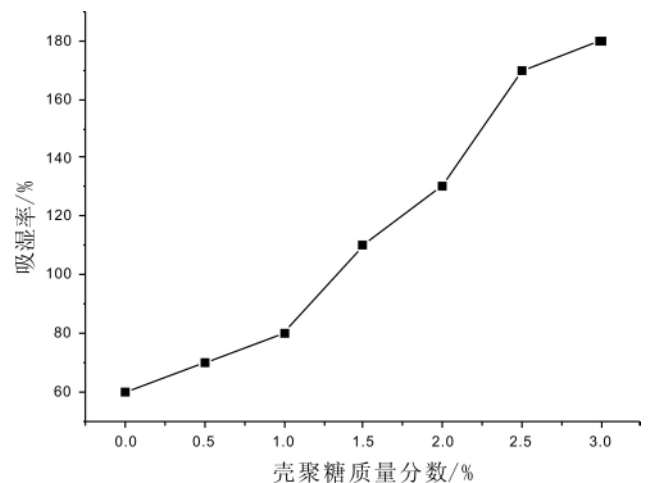


图 7 聚氨酯微孔膜吸湿率随壳聚糖质量分数变化图

Fig.7 Effects on the Hygroscopic rate of microporous membrane with different chitosan content

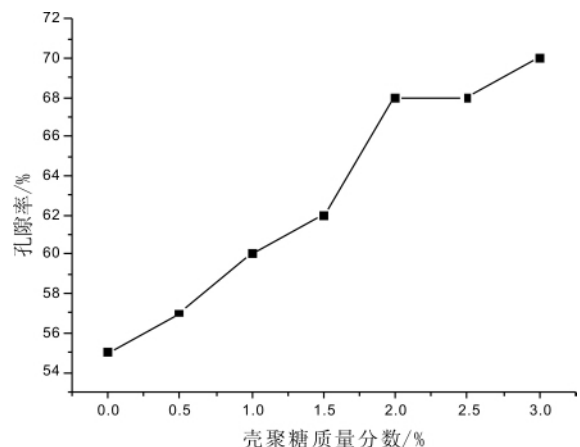
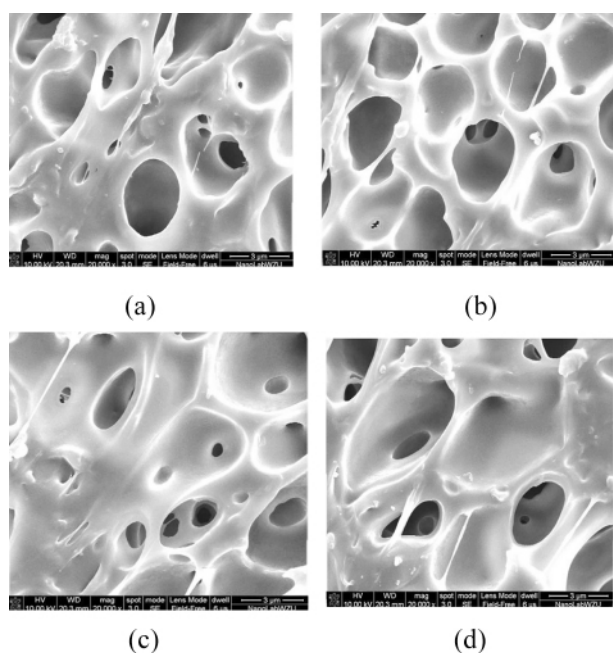


图 8 聚氨酯微孔膜孔隙率随壳聚糖质量分数变化图

Fig.8 Effects on the porosity of microporous membrane with different chitosan content





a: 壳聚糖质量分数 0% b: 壳聚糖质量分数 1% c: 壳聚糖质量分数 2% d: 壳聚糖质量分数 3% ;  
a: chitosan content 0% b: chitosan content 1% c: chitosan content 2% d: chitosan content 3% ;

图9 添加不同质量分数壳聚糖聚氨酯微孔膜的 SEM 截面图  
Fig.9 When different chitosan content polyurethane microporous membrane SEM section graph

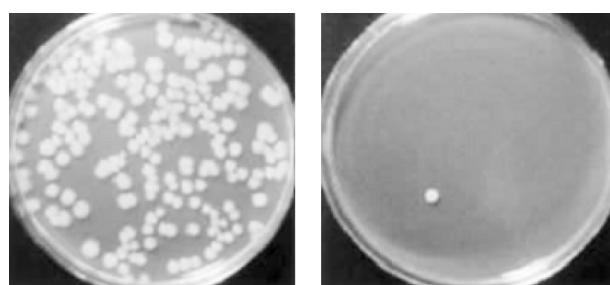


图10 空白样(左)和添加2%壳聚糖聚氨酯微孔膜洗出菌液浓度  
Fig.10 Bacteria concentration in eluate of Blank sample (left) and polyurethane microporous membrane with chitosan content 2%

伸长率都或多或少的降低。通过 SEM 分析发现 聚氨酯微孔膜微孔大小主要集中在 3~11  $\mu\text{m}$  之间, 具有防水性能。

由上述结论可以看出 在加入一定质量分数乙二醇的情况下 再加入壳聚糖 可以有效的提高聚氨酯微孔膜的孔隙率、抗菌性、吸湿性能。作为一种兼具多种功能的材料 壳聚糖在聚氨酯微孔膜中的应用前景广阔。

#### 参考文献:

[1] 屈平.我国人造革市场现状存在的问题及促进措施[J].中国

皮革 2005 (12) :170-172.

- [2] 冯庶君.人造革合成革行业发展现状[J].国外塑料 2005 , (10) 30-32.
- [3] 廖正品.蓬勃发展的中国人工皮革—合成革工业[J].塑料 , 2003 (01) :11-16.
- [4] LVF X,Esch R E.Novel nasal secretion collection method for the analysis of allergen specific antibodies and inflammatory biomarkers [J].Journal of Immunological Methods,2010,356 (1-2):6-17.
- [5] 谢国龙.湿式 PU 人造革性能影响因素的探讨[J].聚氨酯工业 ,1997 ,12(1) 31-34
- [6] Nguyen TD,Solomon BA.New one-step process for preparation of microporous composite polysulfone/polyurethane hollow-fiber membranes[J].Desalination,1993,90(1-3):3-13.
- [7] Zhu Y-Q,Cheng Y-S,Li M-H,et al.Comparison of Tissue Reaction with Three Different Endografts Used for Exclusion of Carotid Artery Aneurysm in a Dog Model[J].Journal of Vascular and Interventional Radiology,2009,20(6):791-798.
- [8] Yuan Z,Dan-Li X.Porous PVDF/TPU blends asymmetric hollow fiber membranes prepared with the use of hydrophilic additive PVP(K30)[J].Desalination,2008,223(1-3):438-447.
- [9] 黄良仙,安秋凤,李临生.抗菌防臭剂及其应用[J].化学研究 2003 (4) :71-74.
- [10] 丁帅.天然抗菌剂及其应用[J].山东纺织科技 2010 (5) : 50-53.
- [11] 卢行芳,宋俊.壳聚糖季铵盐在皮革抗菌处理中的应用[J].皮革化工 2006 23(4) 32-36.
- [12] La Mer VK,Inn ECY,Wilson I B.The methods of for ming, detecting,and measuring the size and concentration of liquid aerosols in the size range of 0.01 to 0.25 microns diameter[J]. Journal of Colloid Science,1950,5(5):471-496.
- [13] Elder T,Strong J.The infrared transmission of atmospheric windows [J].Journal of the Franklin Institute,1953,255 (3): 189-208.
- [14] SJD van Stralen.Heattransfer to boilingbinaryliquidmixtures at atmospheric and subatmospheric pressures [J].Chemical Engineering Science,1956,5(6):290-296
- [15] 林芳,尹洪雷,毛树祿.壳聚糖-金属离子配合物用于皮革顶层涂饰中的抗菌活性[J].中国皮革 2009 38(11) 9-12.
- [16] 将挺大.壳聚糖[M].北京:化学工业出版社 2006.
- [17] Sun D, Lee RE.Solid-phase synthesis development of a thymidinyI and 2'-deoxyuridinyI Ugi library for anti-bacterial agent screening [J].Tetrahedron Letters,2005,46 (49): 8497-8501.
- [18] 王全杰,张玉洲,郭继波,等.提高革制品涂层通透性能的进展及展望[J].皮革科学与工程 2010 (05) 28-31.
- [19] 王全杰,张玉洲,杨旻,等.不同致孔剂对聚氨酯微孔膜通透性能的影响[J].精细化工 2010 (10) :1020-1025.
- [20] 张玉洲,王全杰,杨旻,等.聚乙二醇作致孔剂对聚氨酯微孔膜通透性能的影响[J].中国皮革 2010 (增刊) 265-270.