新型抗菌聚氨酯包装膜的制备与表征

王冰，范亚莉，江贵长，刘婧仪
（天津科技大学，天津 300222）

摘要：目的 以 2，4 甲苯二异氰酸酯（TDI）、2，2 二羟甲基丁酸（DMBA）和聚己内酯（PCL）为原料，合成一种新型聚氨酯材料，加入不同质量分数的纳米银作为抗菌剂，探究 *R* 值（—NCO 与—OH 的摩尔比）和纳米银添加量对薄膜性能的影响。**方法** 将不同 *R* 值的材料合成聚氨酯，添加不同质量分数的纳米银抗菌剂流延成膜，分析不同 *R* 值和不同添加量的纳米银对薄膜力学、透氧、亲/疏水、吸水率、耐酸碱、抗菌性等的影响。**结果** *R* 值的增大使薄膜的力学性能先增大后减小，表面性质由亲水转向疏水，透气性、吸水率变小，耐碱性、耐酸性增强。添加少量的纳米银不会对薄膜力学性能、亲/疏水性能、透氧性、吸水率造成明显影响，但使薄膜的耐碱性增强，耐酸性降低。**结论** *R* 值越大，薄膜的各项性能越好，纳米银的添加赋予了薄膜一定的抗菌性。

关键词：聚氨酯合成；纳米银；抗菌薄膜
中图分类号：TB484.3 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3563(2021)17-0155-07
DOI：10.19554/j.cnki.1001-3563.2021.17.020

Preparation and Characterization of New Antibacterial Polyurethane Packaging Film

WANG Bing, *FAN Ya-li*, *JIANG Gui-chang*, *LIU Jing-yi*
(Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222, China)

ABSTRACT: A new type of polyurethane material was synthesized from 2,4 toluene diisocyanate (TDI), 2,2 dihydroxymethyl butyric acid (DMBA) and polycaprolactone (PCL). Different mass fractions of nano silver were added as antibacterial agent. The effects of *R* value (molar ratio of —NCO/—OH) and the amount of nano silver on the properties of the film were investigated. Polyurethane films were prepared from materials with different *R* values and nano-silver antibacterial agents. The effects of different *R* values and nanosilver dosage on the mechanical properties, oxygen permeability, hydrophilic/hydrophobic, water absorption, acid and alkali resistance and antibacterial properties of the films were analyzed. With the increase of *R* value, the mechanical properties of the film first increased and then decreased, the surface properties changed from hydrophilic to hydrophobic, the air permeability and water absorption decreased, and the resistance to alkali and acid increased. The addition of a small amount of nano silver has no significant effect on the mechanical properties, hydrophilic/hydrophobic properties, oxygen permeability and water absorption of the film, but increases the resistance to alkaline and decreases the resistance to acid. The higher the *R* value is, the better the properties of the film. The addition of nano silver gives the film some antibacterial properties.

KEY WORDS: polyurethane synthesis; nano silver; antibacterial film

收稿日期：2020-12-07
基金项目：天津市大学生创新创业计划（202110057033）
作者简介：王冰（1993—），女，天津科技大学硕士生，主攻材料与化工。
通信作者：江贵长（1967—），男，博士后，天津科技大学教授，主要研究方向为包装材料。

聚氨酯是一种主链中含有氨基甲酸酯特征单元（—NHCOO—）的聚合物，具有良好的抗冲击性、耐化学性、耐热性、机械强度、加工性等优点，其应用涉及机械制造、石油化工、航空、运输交通、生物医学、军事等领域[1−6]，通过控制聚氨酯的化学结构和合成途径可以改变其物化特性[7−8]。聚氨酯主要由二元/多元异氰酸酯与二元/多元羟基化合物加聚而成。多元羟基化合物的种类和配方、制备工艺、原料比例、扩链剂类型的不同，合成的聚氨酯性能也各不相同[9−11]。

近年来，将高分子与无机材料复合得到兼具两者优异性能的复合材料，引起了社会的广泛关注[12−17]。文中以 2，4.甲苯二异氰酸酯（TDI）、2，2.二羟甲基丁酸（DMBA）和聚己内酯（PCL）为原料，合成一种新型聚氨酯材料，并流延成膜。添加一定的纳米银抗菌剂，赋予薄膜一定的抗菌性能，为抗菌包装薄膜的开发提供新思路。

1 实验

1.1 材料与设备

主要材料：甲苯二异氰酸酯（TDI）、聚己内酯（PCL，M_n=1000）、2，2-二羟甲基丁酸（DMBA）、二月桂酸二丁基锡（DBTDL）、四氢呋喃（THF）、二甲基硅油。

主要设备：万能材料试验机，Instron 3369，美国英斯特朗公司；高压蒸汽灭菌锅，YHQG01，山东新华医疗器械厂；扫描式电子显微镜，SU-1510，日本日立公司；接触角测量仪，SU-1510，美国 AST 公司。

1.2 聚氨酯薄膜制备

实验前预先对仪器和原料进行干燥处理，其中原料需进行 24 h 的干燥处理，实验装置见图 1。待油浴装置升高到 80 ℃，先通入 15 min 干燥的 N_2 以除去烧瓶中的空气，加入熔融的 PCL 并搅拌，滴加对应的 TDI（尽量避免与空气接触），在 N_2 环境下搅拌 3 h；调整温度为 90 ℃，加入 DMBA（无需溶剂），加入少许 DBTDL 进行催化，连续搅拌 6 h；将样品溶解，并进行脱泡处理后倒入聚四氟乙烯板中，放入烘箱等待干燥成型。

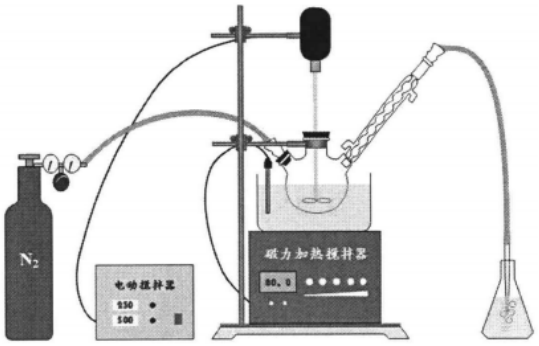


图 1 实验装置
Fig.1 Experimental setup

通过对合成的物质进行异氰酸酯基（—NCO）含量滴定，记录盐酸的用量，通过计算得出 R 值（—NCO 与—OH 的摩尔比）。

制备抗菌薄膜时，纳米银的质量分数为 0%，0.2%，0.4%，0.6%，0.8%。原料配比和实验条件见表 1。

1.3 薄膜的性能表征

1.3.1 拉伸性能表征

按照 GB/T 1040.2006，在万能试验机上测试样品的拉伸强度和断裂伸长率，测 5 次取其平均值。

1.3.2 水接触角测试

每个样品均选取 3~5 个不同位置进行接触角测量，取平均值作为实验结果。

1.3.3 透氧性能测试

要求至少选取 3 个平行样品，在温度为 21~25 ℃，相对湿度为 50%的条件下平衡 1 d，透气仪温度调整为 23 ℃，进行透氧性测试，取平均值作为实验结果。

1.3.4 吸水率/耐酸碱性能测试

1.3.4.1 吸水率

将样品浸泡在去离子水中封口，静置于室温下，每天取出样品吸干表面液体称量后放回。连续记录 5 d，计算薄膜吸水率。

1.3.4.2 耐酸（碱）性

将样品浸泡于质量分数为 5%的盐酸（氢氧化钠）溶液，再封口于室温下静置，每天取出样品吸干表面

表 1 原料配比及实验条件
Tab.1 Raw material ratio and experimental conditions

样品	R	—NCO 质量分数/%	—OH 质量分数/%	θ_1/℃, θ_2/℃	t_1/h, t_2/h
PU1	1.7	36.65	63.35	80, 90	3, 6
PU2	1.9	36.95	63.05	80, 90	3, 6
PU3	2.1	38.93	61.07	80, 90	3, 6
PU4	2.3	43.34	56.66	80, 90	3, 6
PU5	2.5	43.98	56.02	80, 90	3, 6

液体称量后放回。连续记录 5 d，计算薄膜的质量损失。

1.3.5　抗菌性能测试

采用振荡接触抗菌试验法测试未添加和添加纳米银 PU 薄膜的抗菌性能。选用 2 种细菌（大肠杆菌、金黄色葡萄球菌）、2 种真菌（青霉、酵母菌）作为测试菌种。

1.3.6　微观结构测试

用扫描电镜观察合成聚氨酯的自组装行为。

2　结果与讨论

2.1　PU/PU-Ag 薄膜拉伸性能

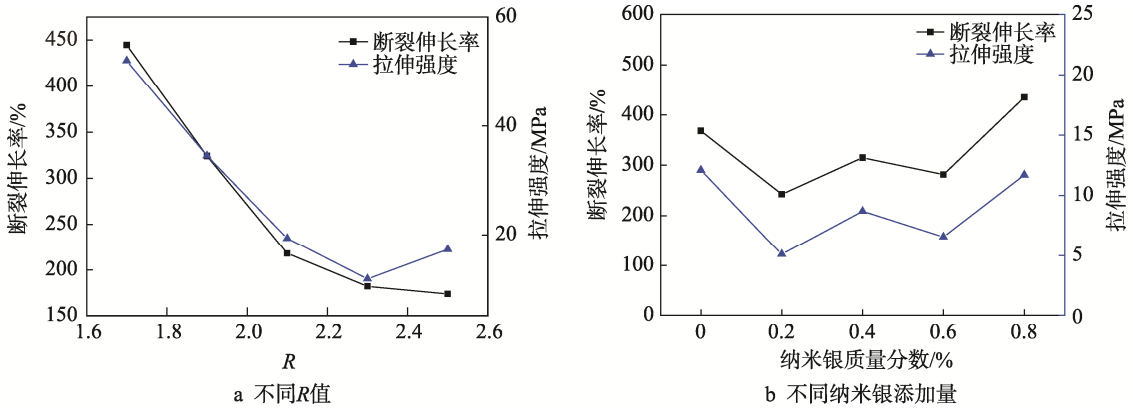
PU 薄膜的断裂伸长率和拉伸强度都随 *R* 值的增加明显降低（见图 2），且降低幅度较大，当 *R* 值为 1.7 时，断裂伸长率和拉伸强度达到最大值，分别为 444.74%和 52.02 MPa；当 *R* 值为 2.5 时，断裂伸长率达到最小值（173.71%）；当 *R* 值为 2.1 时，拉伸强度达到最小值（17.24 MPa）。*R* 值增加导致薄膜分子量、分子间的物理交联点数减少，使分子间作用力减小，力学性能下降。由图 2b 可知，随着纳米银添加量的增多，薄膜的断裂伸长率和拉伸强度的变化并不稳定，上下浮动的程度较大，但没有明显规律。可能是因纳米银添加量较小，不足以对薄膜的性能产生明确、有规律的影响。

2.2　PU/PU-Ag 薄膜表面亲/疏水性能

当 *R* 值增大到 2.1 及以上时，接触角超过 90°，薄膜由亲水变为疏水，*R* 值的增加，表示薄膜表面的苯环含量也随之增加，而苯环可以提高薄膜表面的疏水性，见图 3。纳米银的添加使接触角稍微提高了一些，但并不明显，亲疏水性质也未受到影响，见图 4。

2.3　PU/PU-Ag 薄膜透氧性能

随着 *R* 值的增大，薄膜的透氧系数从 4.06 增加到了 6.48。随着纳米银添加量的增加，薄膜的透氧系数从 4.32 增加到了 5.2。即阻氧性能都有所降低，相比之下 *R* 值的变化对薄膜的影响较大。因为 *R* 值增大导致聚合物的分子量下降，薄膜的致密程度降低，透氧系数增大，见图 5—6。纳米银颗粒不能与聚氨酯发生化学反应，只能以颗粒



a 不同*R*值　　b 不同纳米银添加量

图 2　PU/PU-Ag 薄膜的力学性能

Fig.2 Mechanical properties of PU/PU-Ag films

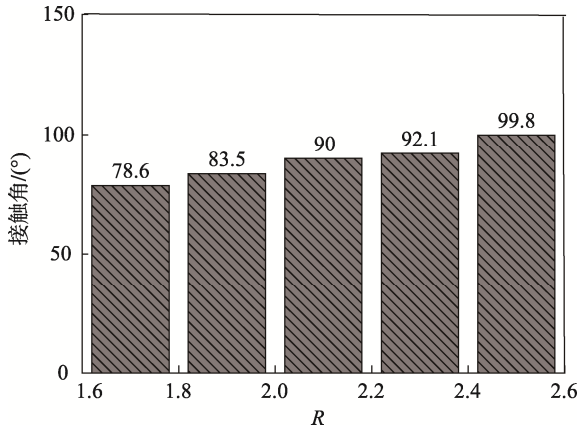


图 3　不同 *R* 值 PU 薄膜表面接触角

Fig.3 Surface contact angles of PU films with different *R* values

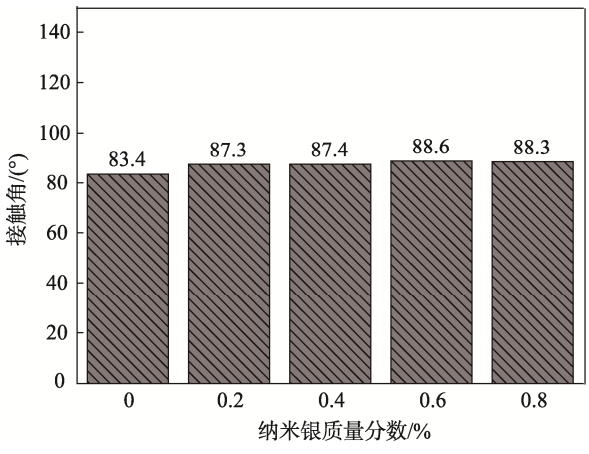


图 4　不同纳米银添加量 PU-Ag 薄膜表面接触角

Fig.4 Surface contact angles of PU-Ag films with different nanosilver dosage

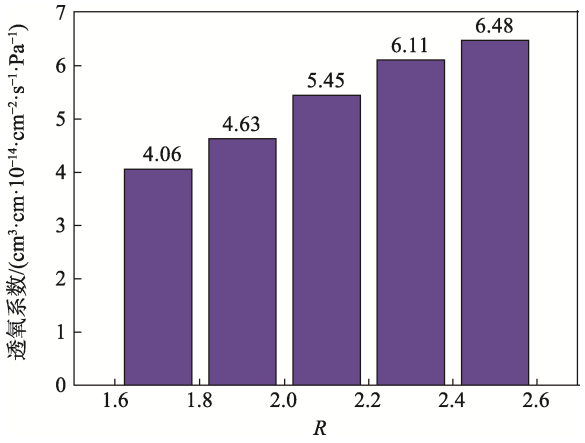


图 5　不同 *R* 值薄膜的透氧系数

Fig.5 Oxygen permeability coefficients of films with different *R* values

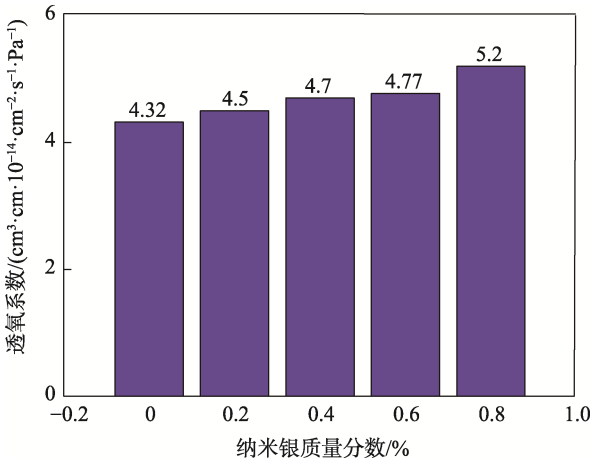


图 6　不同纳米银添加量 PU-Ag 薄膜的透氧系数

Fig.6 Oxygen permeability coefficients of PU-Ag films with different nanosilver dosage

形式混合在薄膜中，使致密度降低，氧气透过量增大，阻氧性能降低。

2.4　薄膜吸水率/耐酸碱性能

2.4.1　PU/PU-Ag 薄膜吸水率

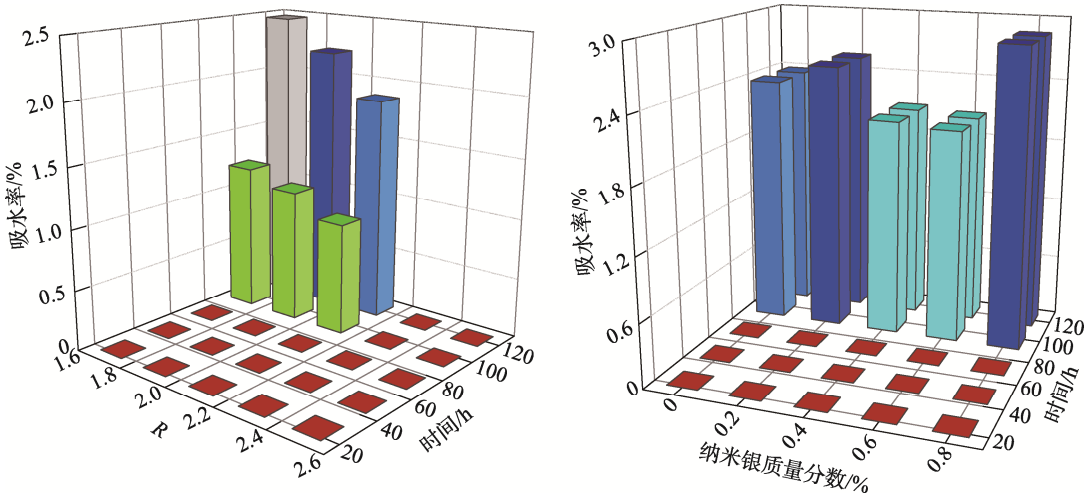
PU 薄膜 120 h 内的吸水率见图 7a。由图 7a 可知，当 *R* 值较小、浸泡时间较长时，薄膜会出现轻微吸水，因为硬链段含量少，软链段含量多，导致分子链堆积不紧密，与水分子的接触面积变大，使薄膜出现吸水的情况，其余条件下薄膜基本不吸水，可见薄膜短时间疏水情况性较好。PU-Ag 薄膜 120 h 内在去离子水中的吸水率见图 7b。由图 7b 可知，薄膜在 72 h 内均未出现吸水情况。材料在 72 h 后出现了轻微吸水，但纳米银含量的变化对材料吸水率影响较小，且没有明确规律。

2.4.2　PU/PU-Ag 耐酸性

PU 薄膜在酸性溶液中 120 h 内的质量损失率见图 8a，当纳米银添加较少、时间较长时，薄膜出现了很轻微的质量损失，其余条件下均未出现质量损失。因为 PCL 的酯基在酸性溶液中的水解程度很小且可逆，整体来看薄膜的耐酸性较强。PU-Ag 薄膜在盐酸溶液中 120 h 内的损失率见图 8b。由图 8b 可知，各条件下薄膜均出现了不同程度的质量损失，且在同时间内，纳米银的添加量越大质量损失率就越大，与图 8a 相比，各实验条件下，薄膜的质量损失率都有所上升，从数值上看，质量损失不太严重，因此纳米银的加入使薄膜耐酸性有所下降。

2.4.3　PU/PU-Ag 耐碱性

不同 *R* 值的薄膜在碱性溶液中 120 h 内的质量损失情况见图 9a。由图 9a 可知，薄膜的质量损失有一定的规律性，当 *R* 值越小，时间越长，质量损失率就越大；从数值上分析，质量损失严重，薄膜的耐碱性就差，因为 PCL 含有酯基，在碱性溶液会发生皂化反应。PU-Ag 薄膜在碱性溶液中 120 h 内的质量损失率值见图 9b。由图 9b 可知，纳米银的添加量越少，



a 不同 *R* 值　　b 不同纳米银添加量

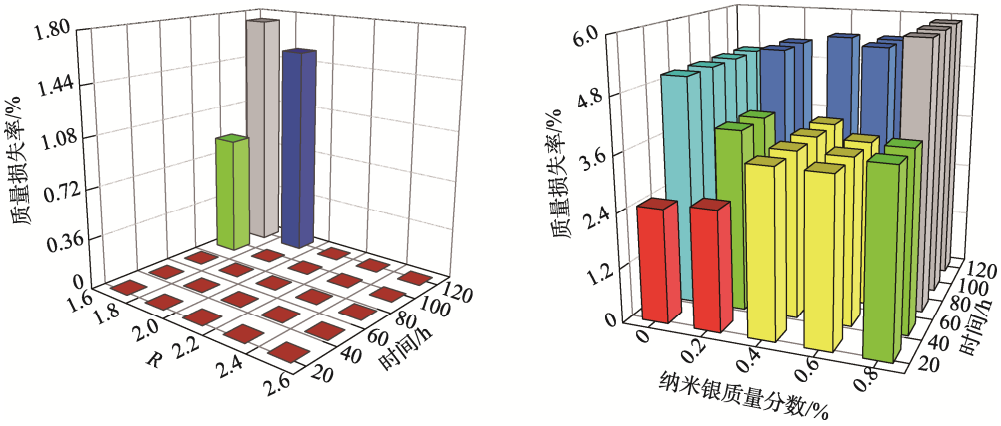
图 7　PU/PU-Ag 薄膜的吸水率

Fig.7 Water absorption of PU/PU Ag films

时间越长，薄膜的质量损失率越高；从数值来看，未添加纳米银的质量损失都较严重，说明增加纳米银的同时降低了薄膜的耐碱性。

2.5　薄膜抗菌性能

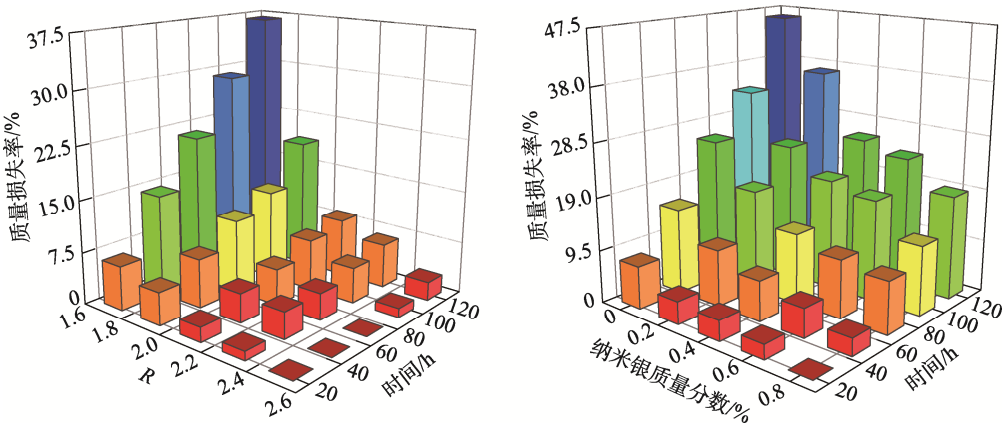
随着纳米银添加量的增加，薄膜对各菌种的抑菌率都在上升，当纳米银添加量达到最大时，薄膜对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、青霉、酵母菌的抑菌率都达到了最高，见图 10。各条件下薄膜对 2 种细菌的抑菌率差距不是很大，但是 2 种真菌的抑菌率随纳米银的增加出现了较明显的差距，相比之下对青霉的抑



a 不同 *R* 值　　b 不同纳米银添加量

图 8　PU/PU-Ag 薄膜在酸溶液中的重量损失率

Fig.8 Weight loss rate of PU/PU-Ag film in acid solution



a 不同 *R* 值　　b 不同纳米银添加量

图 9　PU/PU-Ag 薄膜在碱溶液中的质量损失率

Fig.9 Weight loss rate of PU/PU-Ag film in alkali solution

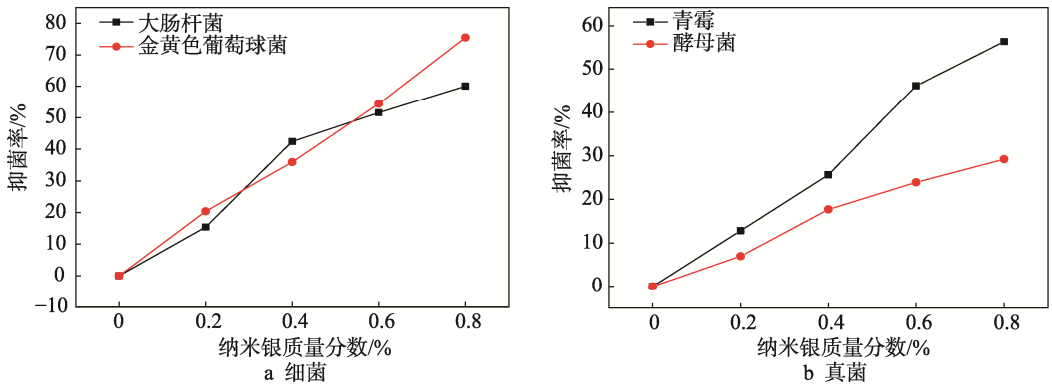


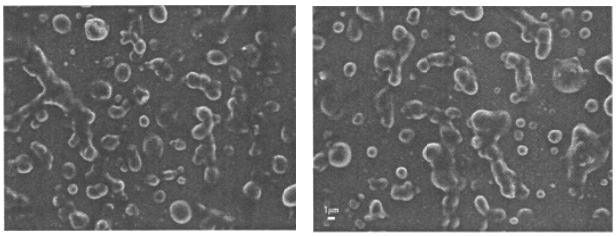
图 10　PU-Ag 薄膜对细菌和真菌的抑菌率

Fig.10 Inhibition rate of PU-Ag film on bacteria and fungi

菌率较好。整体分析可知，薄膜除对酵母菌的抑菌效果不太理想，对其余 3 种菌均有一定的抑菌效果，其中对细菌的抑制情况最好。

2.6　微观结构

将 PU 薄膜溶解后放于观察台上，用扫描电镜可观察到聚氨酯的自组装形态为球形，见图 11。



a　　b

图 11　PU 薄膜的自组装形态

Fig.11 Self assembly morphology of PU film

3　结语

文中选用 TDI 和 PCL 作为原料合成了一种新型聚氨酯材料，研究了不同 *R* 值和不同抗菌剂添加量的聚氨酯薄膜性能。

1）随着 *R* 值的增大，薄膜的拉伸强度先降低后上升，断裂伸长率逐渐降低；接触角从 78.6°增加到 99.8°，表面性质由亲水性向疏水性转变；透氧系数增大；添加少量纳米银不会对薄膜的力学性能、亲/疏水性能等造成明显影响。

2）未添加纳米银薄膜的吸水率普遍较低，在 *R*=1.7，时间 120 h 的条件下，吸水率最大值为 2.47%；添加纳米银后，薄膜的吸水情况有所增加，当添加质量分数为 0.8%的纳米银在 120 h 时，吸水率最大为 2.86%。未添加纳米银的薄膜耐酸性良好，只在 *R*=1.7、时间 120 h，*R*=1.9、时间 96 h 和 120 h 时，出现了轻微的质量损失，质量损失率最大为 1.74%；添加纳米银后，各条件下薄膜均出现了不同程度的质量损失，当添加质量分数为 0.8%的纳米银在 120 h 时，质量损失率最大为 5.88%，薄膜耐酸性下降。碱性条件下，未添加和添加纳米银的薄膜在各条件下均出现了较严重的质量损失，其中添加了纳米银的损失更为严重，最大值达到了 46.15%。

3）纳米银的添加确实赋予了薄膜一定的抗菌性能，尤其对细菌的抗菌效果更加理想。

4）SEM 图显示样品的自组装形态是微米尺寸的球形。

参考文献：

[1] QU R, GAO J, TANG B, et a1. Preparation and Property of Polyurethane/Nanosilver Complex Fibers[J]. Applied Surface Science, 2014(294): 81—88.

[2] YONG Q W, LIAO B, HUANG J H, et al. Preparation and Characterization of a Novel Low Gloss Waterborne Polyurethane Resin[J]. Surface and Coatings Technology, 2018(341): 78—85.

[3] XIE F W, ZHANG T L, BRYANT P, et al. Degradation and Stabilization of Polyurethane Elastomers[J]. Progress in Polymer Science, 2019(90): 211—268.

[4] 周继宏，吕杰，刘佳，等. 聚氨酯高分子合成及应用研究进展[J]. 化工时刊, 2019, 33(12): 27—31.
ZHOU Ji-hong, LYU Jie, LIU Jia, et al. Progress in Synthesis and Application of Polyurethane Polymer[J]. Journal of Chemical Engineering, 2019, 33(12): 27—31.

[5] 王建莉. 植物油聚氨酯的研究进展[J]. 发酵科技通讯, 2011, 40(4): 44—46.
WANG Jian-li. Research Progress of Vvegetable Oil Polyurethane[J]. Fermentation Technology Communication, 2011, 40(4): 44—46.

[6] 岳进，杨健. 高红荣. 植物油基聚氨酯的合成与性能[J]. 科技通报, 2013, 29(1): 63—66.
YUE Jin, YANG Jian, GAO Hong-rong. Synthesis and Properties of Vegetable Oil Based Polyurethane[J]. Science and Technology Bulletin, 2013, 29(1): 63—66.

[7] PATHAK R, KATHALEWAR M, WAZARKAR K, et a1. Non-isocyanate Polyurethane(NIPU) from Tris-2-hydroxy Ethyl Isocyanurate. Modified Fatty Acid for Coating Applications[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 89(20): 160—169.

[8] CARR C, ZOCCHEDDU H, DELALANDE S, et a1. Ynthesis and Characterization of a Dvanced Biobased Thermoplastic Nonisocyanate Pomatic-Aliphatic Architectures[J]. European Polymer Journal, 2016(84): 759—769.

[9] 王逸峰，张彦华，谭海彦，等. *R* 值及多元醇分子量对聚氨酯弹性体性能的影响[J]. 西南林业大学学报, 2017, 37(2): 192—196.
WANG Yi-feng, ZHANG Yan-hua, TAN Hai-yan, et al. Effects of *R* Value and Molecular Weight of Polyols on Properties of Polyurethane Elastomer[J]. Journal of Southwest Forestry University, 2017, 37(2): 192—196.

[10] 福安，丁春波. 水性聚氨酯合成及改性进展[J]. 涂料技术与文摘, 2011, 32(5): 24—29.
YUN Fu-an, DING Chun-bo. Progress in Synthesis and Modification of Waterborne Polyurethane[J]. Coating Technology and Abstracts, 2011, 32(5): 24—29.

[11] 周爱军, 李长存, 黎树根. 聚氨酯产业现状及其应用[J]. 合成纤维工业, 2013, 36(2): 46—49.
ZHOU Ai-jun, LI Chang-cun, LI Shu-gen. Status quo and Application of Polyurethane Industry[J]. Synthetic Fiber Industry, 2013, 36(2): 46—49.

[12] 康永, 柴秀娟. PVC 稀土热稳定剂的性能特征以及发展趋势[J]. 精细化工原料及中间体, 2011(2): 24—26.
KANG Yong, CHAI Xiu-juan. Properties and Development Trend of Rare Earth Heat Stabilizers for PVC[J]. Fine Chemical Raw Materials and Intermediates, 2011(2): 24—26.

[13] 刘洪亮, 蒋平平, 董玉明, 等. 异辛酸铋液体热稳定剂对 PVC 的热稳定作用与机制[J]. 塑料, 2017, 46(2) : 67—69.
LIU Hong-liang, JIANG Ping-ping, DONG Yu-ming, et al. Thermal Stability Effect and Mechanism of Bismuth Isooctanoate Liquid Heat Stabilizer on PVC[J]. Plastics, 2017, 46(2): 67—69.

[14] 刘孝谦, 高俊刚, 杨建波, 等. 硬脂酸镧/己二酸钙/己二酸锌复合热稳定剂对聚氯乙烯性能的影响[J]. 中国塑料, 2012, 26(9): 88—92.
LIU Xiao-qian. GAO Jun-gang. YANG Jian-bo. et al. Effect of Lanthanum Stearate/Calcium Adipate/Zinc Adipate Composite Heat Stabilizer on Properties of PVC[J]. China Plastics, 2012, 26(9): 88—92.

[15] LI M, JIANG Z Y, LIU Z G. Effect of Lanthanum Cyanurate as Novel Organic Thermal Stabilizers for Polyvinyl Chloride[J]. Polymer Engineering and Science, 2013, 53(8): 1706—1711.

[16] 李凯斌, 李盼, 田鸽, 等. 钼尾矿的表面处理及其改性聚氨酯[J]. 塑料, 2019, 48(5): 29—32.
LI Kai-bin, LI Pan, TIAN Ge, et al. Surface Treatment of Molybdenum Tailings and Its Polyurethane[J]. Plastics, 2019, 48(5): 29—32.

[17] MISHRA V, DESAI J, PATEL KI. (UV/Oxidative)Dual Curing Polyurethane Dispersion from Cardanol based Polyol: Synthesis and Characterization[J]. Industrial Crops and Products, 2018(111): 165—178.