

# 聚氨酯/丝胶蛋白复合膜的制备及其性能研究

胡丹丹, 章伟华, 刘琳, 姚菊明

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

**摘要:** 利用蚕丝加工过程中废弃的丝胶蛋白为填充物, 采用干法成膜方式制备聚氨酯/丝胶蛋白复合膜, 并考察丝胶含量对复合膜结构和性能的影响。结果表明: 丝胶蛋白的加入, 明显改善聚氨酯薄膜的吸水和透湿性能, 当其含量为 30% 时, 聚氨酯薄膜的吸水率由初始的 0.3% 增大至 19.8%, 水蒸汽透过率则由原来的  $747 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$  增加至  $6\,025 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。复合膜力学性能随着丝胶含量的增加虽有所降低, 但仍具有满足医用敷料要求的较高韧性, 在实际临床中具有广阔的应用前景。

**关键词:** 聚氨酯; 丝胶; 复合膜; 敷料

**中图分类号:** TQ323.8      **文献标识码:** A

## 0 引言

聚氨酯(PU)是由有机二异氰酸酯或多异氰酸酯与二羟基或多羟基化合物加聚而成的高分子材料, 因其优良的弹性和韧性、良好的组织和血液相容性、耐药品性等优点, 聚氨酯薄膜材料作为医用敷料、手术巾、伤口包扎材料等在实际临床中已经得到广泛应用。然而纯聚氨酯薄膜虽然具有一定的透湿性, 但其透湿效果仍没有达到要求, 且其吸水性能差, 一般仅用于渗出液较少的创伤表面。因此, 改善聚氨酯薄膜吸湿透气性成为众多学者关注的热点之一。目前利用羧甲基纤维素、羊毛粉体、绒毛粉末、壳聚糖等改善聚氨酯透湿性能的研究已有报道<sup>[1-4]</sup>, 但对其吸水性能的改善还没有相关研究。

我国是世界上最大的蚕丝生产国, 每年缫丝、绢纺、丝绵被等行业生产过程中会产生大量富含丝胶的废水, 以我国目前生产技术估算, 每加工 1 t 蚕茧就有 150~250 kg 的丝胶蛋白随废水流失, 造成了极大的资源浪费和环境污染, 因此, 研究人员对缫丝行业的

废水处理<sup>[5]</sup>及丝胶蛋白的回收利用<sup>[6]</sup>开展了广泛的研究。丝胶蛋白是蚕丝中包裹在丝素蛋白外围的胶状蛋白质, 占蚕丝成分的 20%~30%。丝胶蛋白富含丝氨酸、天门冬氨酸、谷氨酸、苏氨酸等极性氨基酸, 含量约占丝胶总量的 70%, 与人体皮肤角质层中的“天然保湿因子”的氨基酸组成及比例相似<sup>[7]</sup>。而且丝胶蛋白分子呈无规卷曲结构, 极性亲水基团如—OH、—COOH、—NH<sub>2</sub>等位于分子链表面, 能够有效地调湿、保湿, 作为一种化妆品和护肤品添加剂已被广泛应用。此外, 丝胶蛋白作为天然生物蛋白, 具有良好的生物可降解性、生物相容性和抗氧化特性。因此, 本研究利用丝胶蛋白颗粒作为填充剂, 将其与聚氨酯相混合, 采用干法成膜方式制备聚氨酯/丝胶蛋白复合膜, 考察丝胶加入量对复合膜化学结构、吸水透湿性、力学性能等的影响, 以期改善聚氨酯薄膜的吸水透湿性能以满足医用敷料的实际应用要求。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

医用聚氨酯(PU, 德国拜耳公司); 丝胶(SS, 分子

量 3 kD,湖州澳特丝生物化工有限公司);N,N-二甲基甲酰胺(DMF,杭州米克化工有限公司)。

AUY120 电子分析天平(日本岛津公司);DHG-9030A 电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏设备有限公司);LTI-70 低温恒温培养箱(上海爱朗仪器有限公司);CH-1-ST 橡塑测厚仪(上海六菱仪器厂);Nicolet 5700 红外光谱仪(美国 Thermo Electron 公司);JSM-5610 扫描电子显微镜(日本 JEOL 公司);KES-G1 型万能强力仪(日本 Kato-Tech 公司)。

## 1.2 聚氨酯/丝胶蛋白复合膜的制备

将医用聚氨酯溶于适量 DMF 溶剂中,在 50℃ 水浴下持续搅拌,直至完全溶解得到聚氨酯溶液,备用;将丝胶颗粒分散在一定量的 DMF 溶剂中,搅拌,制成均匀分散的丝胶悬浮液,再将丝胶悬浮液与聚氨酯溶液共混,持续搅拌 30 min 使其混合均匀,得到质量分数为 30% 的涂膜液;随后将涂膜液均匀涂布在格拉辛纸上,置于 70℃ 烘箱中蒸发溶剂,清洗杂质,烘干后得到聚氨酯/丝胶蛋白复合膜。其中复合膜中聚氨酯和丝胶质量比为:100/0,90/10,80/20,70/30,60/40,50/50,对应命名为 PU、PU/SS10、PU/SS20、PU/SS30、PU/SS40 和 PU/SS50。

## 1.3 性能测试

### 1.3.1 SEM 和 FTIR 测试

干燥后试样经液氮冷冻后脆断,真空镀金,扫描电镜观察其表面和断面形貌,加速电压 5 kV;采用衰减全反射傅里叶变换红外光谱仪(ATR-FTIR)测定试样的化学结构,扫描范围 400~4 000  $\text{cm}^{-1}$ ,分辨率 4  $\text{cm}^{-1}$ 。

### 1.3.2 吸水性测试

尺寸为 5 cm×5 cm 薄膜样品浸入去离子水中,置于 37℃ 的恒温箱中,过夜,取出薄膜,用滤纸吸干表面水分后称重( $W_s$ )。然后将薄膜置于烘箱烘干后测定质量  $W_d$ ,根据吸水前后薄膜质量变化计算其吸水率,每组均为 5 个平行试样,结果取其平均值。其计算公式如下:

$$\text{吸水率}(\%) = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100 \quad (1)$$

### 1.3.3 透湿性测试

按照中华人民共和国医药行业标准 YY/T 0471.2—2004<sup>[8]</sup>所述方法测定薄膜的水蒸汽透过率(WVTR),将待测样品膜封装于装有去离子水的透湿杯杯口,样品膜下表面与杯口接触。置于(37±1)℃,RH=20%的恒温恒湿箱,一段时间后取出称量,测得其透湿性。每组均为 5 个平行试样,结

果取其平均值。其计算公式如下:

$$\text{WVTR}(\text{g}/\text{m}^2/\text{d}) = \frac{W_1 - W_2}{A \times T} \times 24 \times 10^6 \quad (2)$$

其中: $W_1$ —测试前质量(g), $W_2$ —测试后质量(g), $A$ —透湿杯有效面积( $\text{mm}^2$ ), $T$ —测试时间(h)。

### 1.3.4 力学性能测试

采用万能强力仪测定样品断裂强度和断裂伸长率,夹距 30 mm,拉伸速度 100 mm/min,测厚仪测量样品厚度,测试前样品置于(20±1)℃,RH=65%的恒温恒湿室保存过夜。每组均为 5 个平行试样,结果取其平均值。

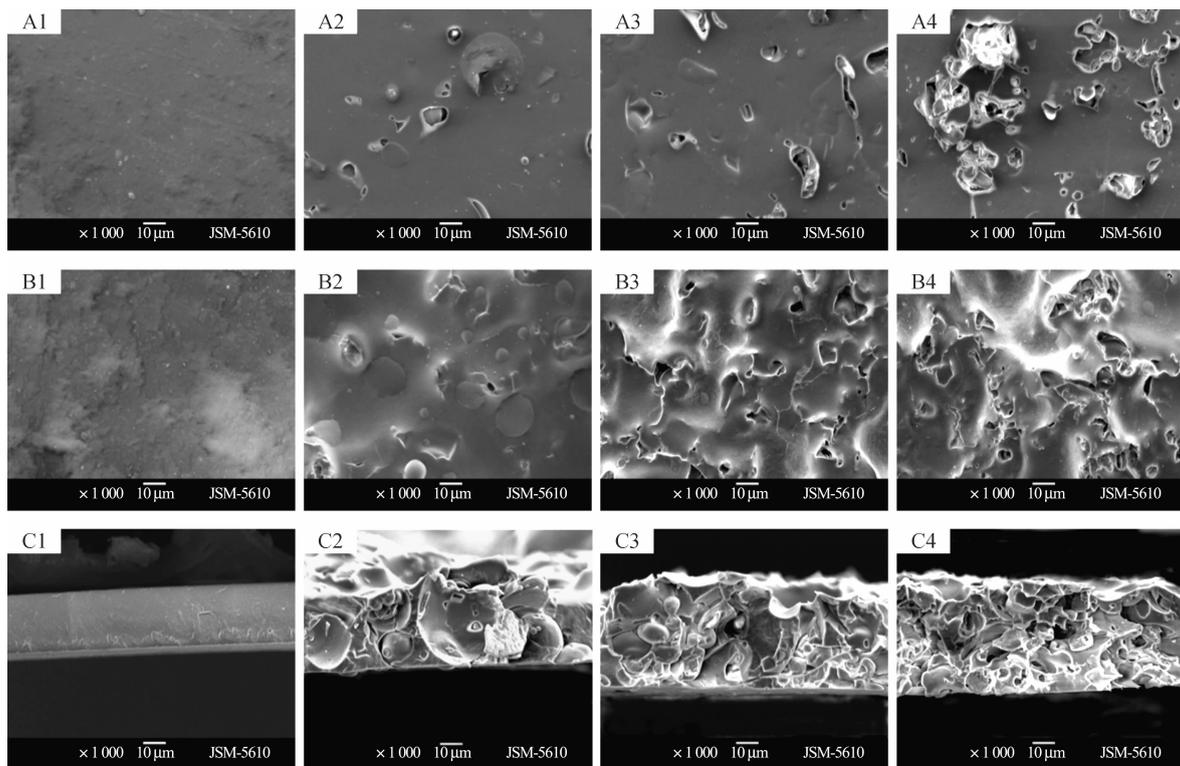
## 2 结果讨论

### 2.1 复合膜的形貌观察

图 1 为纯聚氨酯薄膜和不同丝胶含量复合膜表面和断面的形貌照片。SEM 照片显示,纯聚氨酯薄膜上下表面相对比较光滑平整,随着丝胶的加入,复合膜表面形貌变得粗糙,其上表面尤为明显,这主要是由于成膜相转变过程中上下表面的成膜速度不同造成的。当丝胶含量增加至 30% 时,复合膜上下表面开始有微孔出现,且随着丝胶含量的增加微孔也相应增多。另外,从样品截面照片中可以看出,相对于纯聚氨酯薄膜致密的内部结构,丝胶蛋白的加入使复合膜内部变得疏松,丝胶颗粒均匀包裹在聚氨酯基质中,当丝胶含量超过 40% 时,丝胶颗粒相互堆积,形成间隙,复合膜内部出现孔洞结构,这对复合膜的吸水透湿是十分有利的。

### 2.2 复合膜的化学结构分析

图 2 是纯 SS、纯 PU 和 PU/SS50 复合膜的红外光谱图。从图中可以看出,丝胶蛋白在 3 278  $\text{cm}^{-1}$  处的宽峰对应于一OH 的伸缩振动吸收峰,而在 1 647  $\text{cm}^{-1}$  和 1 538  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰分别归属于丝胶蛋白的酰胺 I (—C=O 伸缩振动) 和酰胺 II (—N—H 面内弯曲振动) 的特征吸收<sup>[9]</sup>。在纯聚氨酯的红外光谱中,3 333  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰归属于—NH 的伸缩振动,1 730  $\text{cm}^{-1}$  和 1 703  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰分别归属于聚氨酯分子中自由羰基和结合羰基的红外吸收峰,1 077  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰则应归属于氨基键中烷氧基的氢键化<sup>[10]</sup>。当丝胶蛋白和聚氨酯共混后,其复合膜的红外谱图与纯聚氨酯的红外谱图基本一致,各特征峰位置和形状均没有发生明显变化,说明丝胶颗粒与聚氨酯基体间没有化学键合仅为简单的物理共混。



A. 下表面, B. 上表面, C. 断面; 1. PU, 2. PU/SS30, 3. PU/SS40, 4. PU/SS50

图 1 纯聚氨酯和不同丝胶含量聚氨酯/丝胶蛋白复合膜的扫描电镜图

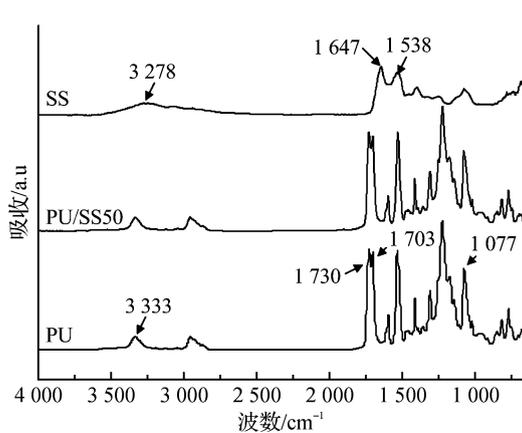


图 2 纯丝胶、纯聚氨酯和含量为 50% 聚氨酯/丝胶蛋白复合膜的红外光谱图

### 2.3 复合膜的吸水性分析

图 3 是聚氨酯/丝胶蛋白复合膜吸水性随丝胶含量变化的曲线。从图 3 可以看出,纯聚氨酯薄膜几乎没有吸水能力,其吸水率仅为 0.3%。而含有大量亲水基团的丝胶蛋白颗粒的加入,显著提高了复合膜的吸水性能,当其含量为 30% 时,复合膜吸水率达到 19.8%,进一步增加丝胶含量至 50% 时,复合膜吸水率增至 48%。复合膜吸水性的增加对临床应用中吸收伤口渗液,保持创面润湿环境,促进伤口愈合是十分重要的。

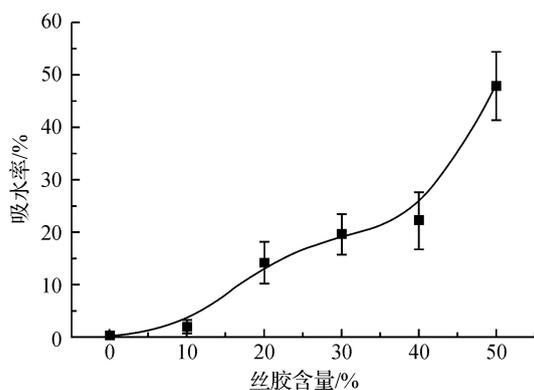


图 3 丝胶含量对聚氨酯/丝胶蛋白复合膜吸水率的影响

### 2.4 复合膜的透湿性分析

图 4 为丝胶含量对聚氨酯/丝胶蛋白复合膜水蒸汽透过率的影响。由图 4 可以看出,随着丝胶含量从 0 增加到 30%,复合膜的水蒸汽透过率明显增加,从纯 PU 的 747 g/(m<sup>2</sup>·d) 增加到 6 025 g/(m<sup>2</sup>·d),达到最大值。此后,进一步增加丝胶含量,复合膜透湿性略有下降。这一方面是由于丝胶颗粒起到“桥梁”作用,吸收水分子再使其解吸附并迅速扩散;另一方面由于丝胶颗粒的加入,破坏了聚氨酯基体内部致密紧实的结构形成微孔,增加薄膜内部的自由体积,分子链可以通过转动和位移而调整构象,从而增加水分传递通道,使得复合膜透湿性增加。但当丝胶

含量继续增加超过40%时,由于其分子自身良好的吸水能力,反而限制了水蒸汽的挥发扩散,从而使其透湿性有所下降。

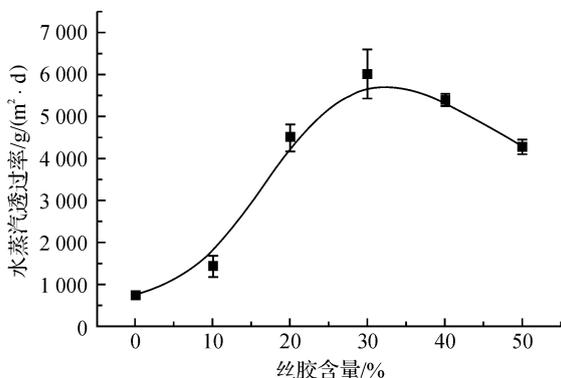


图4 丝胶含量对聚氨酯/丝胶蛋白复合膜水蒸汽透过率的影响

## 2.5 复合膜的力学性能分析

医用敷料适宜的强度和弹性可以使其粘附于皮肤表面,不易破损、舒适且方便更换,因此其力学性能是保证其实际应用的一个重要指标<sup>[11]</sup>。图5是丝胶含量对复合膜断裂强度和断裂伸长率的影响。从图中可以看出,纯聚氨酯膜具有较高的拉伸强度和断裂伸长率,分别为 $(34.7 \pm 4.4)$  MPa和 $(421.0 \pm 62.5)\%$ 。随着丝胶蛋白的加入,复合膜力学性能呈下降趋势,且对其拉伸强度的影响更加显著。产生这种现象的原因有两个:首先,丝胶的加入破坏了聚氨酯基体原有的连续结构,形成应力集中点;其次,丝胶颗粒和聚氨酯基体间的不相容和较小的界面粘附导致在拉伸时不能有效地传递和保持应力,最终导致力学性能下降。但是当丝胶添加量为30%时,其拉伸强度为 $(8.3 \pm 0.5)$  MPa,断裂伸长率仍达 $(192.1 \pm 8.5)\%$ ,说明共混膜仍然能够满足敷料要求的良好韧性和一定的力学强度。但是当丝

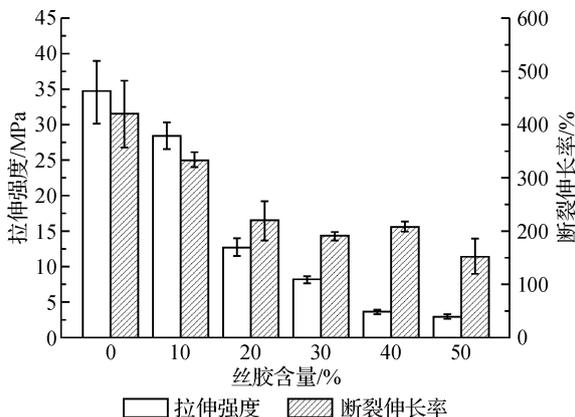


图5 丝胶含量对聚氨酯/丝胶蛋白复合膜力学性能的影响

胶含量达到40%~50%时,虽然断裂伸长率能够达到 $(209.4 \pm 9.8)\%$ 和 $(153.5 \pm 32.8)\%$ ,但其拉伸强度仅为 $(3.7 \pm 0.2)$  MPa, $(3.0 \pm 0.35)$  MPa,有大幅度下降。

## 3 结论

将丝胶颗粒与聚氨酯共混,利用干法成膜制备了不同比例的聚氨酯/丝胶蛋白复合膜。丝胶颗粒的加入,可以明显改善聚氨酯薄膜的吸水性和透湿性能,当其含量为30%时,聚氨酯薄膜的吸水率由初始的0.3%增大至19.8%,水蒸汽透过率则由原来的 $747 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 增加至 $6025 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。虽然复合膜力学性能有一定程度的下降,但是控制丝胶含量在30%左右时仍然具有较好的拉伸强度和断裂伸长率,可满足实际医用需要。因此,填充丝胶蛋白不仅能够改善聚氨酯薄膜的吸水透湿性,同时拓宽了丝胶蛋白的应用领域,减少资源浪费和环境污染,在医用敷料方面具有广阔的应用前景。

## 参考文献:

- [1] 徐旭凡. 改性羧甲基纤维素对聚氨酯防水透湿织物性能的影响研究[J]. 印染助剂, 2004, 21(6): 12-14.
- [2] 邓春雨, 黄开勋. 超细羊毛粉体对聚氨酯膜防水透湿性的影响[J]. 产业用纺织品, 2006(8): 15-17.
- [3] Liu X, Xu W, Li W, et al. Mechanical and water vapor transport properties of polyurethane/superfine down powder composite membranes[J]. Polymer Engineering and Science, 2010, 50(12): 2400-2407.
- [4] Zuo D Y, Tao Y Z, Chen Y B, et al. Preparation and characterization of blend membranes of polyurethane and superfine chitosan powder[J]. Polymer Bulletin, 2009, 62: 713-725.
- [5] 陈小玲, 李金城, 郑华燕, 等. SBR法对缫丝废水的后续处理试验研究[J]. 丝绸, 2012(1): 17-20, 29.
- [6] 王雪云, 邓连霞, 朱良场. 丝绸工业废水中丝胶蛋白的回收利用[J]. 丝绸, 2011(8): 19-21.
- [7] 李有贵, 时连根, 方晓毓. 丝胶效用的研究进展[J]. 蚕桑通报, 2004, 35(1): 10-13.
- [8] YY/T 0471. 2—2004. 接触性创面敷料试验方法 第二部分: 透气性敷料水蒸汽透过率[S].
- [9] 许俊, 江学良, 孙康. 聚乙烯醇/丝胶共混凝胶薄膜的制备与表征[J]. 功能高分子学报, 2007, (4): 369-374.
- [10] Cloeman M M, Lee H K, Skrowanek J D, et al. Hydrogen bonding in polymers 4. Infrared temperature studies of a simple polyurethane[J]. Macromolecules, 1986, 19(8): 2149-2157.

- [11] Meng X, Tian F, Yang J, et al. Chitosan and alginate polyelectrolyte complex membranes and their properties for wound dressing application[J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2010, 21: 1751-1759.

## Fabrication and Characterization of Polyurethane/Sericin Composite Membranes

*HU Dan-dan, ZHANG Wei-hua, LIU Lin, YAO Ju-ming*

(The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology (Zhejiang Sci-Tech University), Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** The polyurethane/sericin(PU/SS) composite membranes are prepared by solvent evaporation method. The influence of sericin content on the structure and properties of PU/SS composite membranes were investigated. The results indicate that water absorption and water vapor transmission rate of the composite membranes significantly improves due to the addition of sericin, which increases from 0.3% to 19.8%, and from 747 g/m<sup>2</sup>/day to 6 025 g/m<sup>2</sup>/day, respectively. Although the mechanical properties decrease with the increase of sericin content, the excellent flexibility of composite membrane still can meet the requirement of wound dressing, which has a potential application in clinic.

**Key words:** polyurethane; sericin; composite membrane; wound dressing

(责任编辑: 许惠儿)