

## 新材料技术

## 基于二乙醇胺/PVA 的选择性渗透膜制备及表征

万哲<sup>1</sup>, 卢立新<sup>1,2</sup>, 丘晓琳<sup>1,2</sup>

(1.江南大学, 无锡 214122; 2.江苏省食品先进制造装备技术重点实验室, 无锡 214122)

**摘要:** **目的** 制备一种二乙醇胺/聚乙烯醇 (PVA) 涂覆于低密度聚乙烯的选择性渗透膜, 并对其性能进行研究。**方法** 以硅藻土为添加剂、低密度聚乙烯 (LDPE) 为基膜, 以二乙醇胺为胺基载体的复合聚乙烯醇为涂层, 通过将涂膜液涂覆在低密度聚乙烯膜上制备新型选择性渗透膜, 并研究二乙醇胺载体选择性渗透膜的气体选择性透过性能、二乙醇胺载体对渗透膜结构与性能的影响。**结果** 试验制备的基于二乙醇胺/PVA 的选择性渗透膜的 CO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 的渗透系数比值最高可达 5.13。**结论** 所制备薄膜提高了 CO<sub>2</sub> 气体渗透率, CO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 的气体选择性系数。随着二乙醇胺载体含量的增加, 复合膜拉伸强度变化不显著, 断裂伸长率随着胺基载体含量的增大略有上升。

**关键词:** 包装膜; 气体透过率; 选择性; 胺基载体; 气调包装

**中图分类号:** TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)01-0064-05

## Preparation and Characterization of Permselective Membranes Based on Diethanolamine/PVA

WAN Zhe<sup>1</sup>, LU Li-xin<sup>1,2</sup>, QIU Xiao-lin<sup>1,2</sup>  
(1.Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

2.Jiangsu Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing Equipment and Technology, Wuxi 214122, China)

**ABSTRACT:** The work aims to prepare a low density polyethylene permselective membrane applied with diethanolamine/polyvinyl alcohol (PVA) and study its properties. With diatomaceous earth as additive, low density polyethylene (LDPE) as basal membrane, and composite polyvinyl alcohol (taking diethanolamine as the amine carrier) as coating, a new permselective membrane was prepared with membrane solution applied on the LDPE memberane. The influences of the gas permselective performance of the permselective membrane of diethanolamine carrier and the diethanolamine carrier on the structure and performance of permeable membrane were studied. The maximum permeability coefficient ratio of CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> of the permselective membrane prepared with diethanolamine/PVA in the test can reach up to 5.13. The membrane prepared has improved the penetration rate of CO<sub>2</sub> and the selectivity coefficients of CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. With the increase of diethanolamine carrier content, the tensile strength of composite membrane does not change significantly, but the elongation at break first increases slightly with the increase of amine carrier content.

**KEY WORDS:** packaging membranes; gas transmission rate; selectivity; amine carrier; modified atmosphere packaging

随着农业现代化的推进, 果蔬从生产到消费往往需要较长的运输距离, 可以通过降低呼吸作用延长产品货架寿命<sup>[1]</sup>。气调包装作为有效的生鲜食品保鲜技术, 其中 CO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 选择性渗透膜是实现气调包装的关键因素之一, 但对于高呼吸速率的果蔬, 需采用

CO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 高选择性渗透膜。然而, 目前普通商用塑料膜由于较低的 O<sub>2</sub> 渗透率<sup>[2]</sup>和较低的选择性透过率, 无法满足高呼吸速率产品的气调包装需要。

现有果蔬包装用选择性渗透膜的研发主要集中于高分子膜和有机无机混合基质膜。孙同新<sup>[3]</sup>利用硅

收稿日期: 2017-02-17

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YFD0400701)

作者简介: 万哲 (1990—), 男, 江南大学硕士生, 主攻包装材料。

通讯作者: 卢立新 (1966—), 男, 博士, 江南大学教授、博导, 主要研究方向为食品包装技术与安全、包装系统与装备等。

氧键长链间的松散性特点制备硅窗渗透膜,但硅窗渗透膜成膜困难,选择性较低。马立群<sup>[4]</sup>采用本体聚合的方法制备了甲基丙烯酰氧乙氧基三甲基硅烷-丙烯酸共聚物,共聚物制备的高分子膜对 CO<sub>2</sub> 的选择性提高但是膜的脆性较大。一些研究人员<sup>[5-8]</sup>研究了多种无机填料对塑料薄膜性能的影响,得到这些薄膜均可不同程度地改善薄膜透气性能。上述研究改善了膜的气体渗透率,但对于不同气体的选择性渗透作用不显著,这主要是因为 O<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 分子都是非极性且它们的分子动力学直径差别不显著<sup>[9]</sup>,导致气体分离的难度较大。与提高自由体积的分子设计不同,促进传递膜是通过向聚合物中引入和特定气体分子之间发生可逆反应的基团,增大这些气体在膜内的扩散或溶解系数,进而提高其透过速率。Matsuyama<sup>[10-11]</sup>用胺离子对聚乙烯亚胺进行封端,同时应用离子接枝法将胺基载体接枝到微孔低密度聚乙烯,提高 CO<sub>2</sub> 分离效果。其后一些学者<sup>[12-15]</sup>研究了不同类型的胺基载体对 CO<sub>2</sub> 的分离效果,利用理论和实验论证了仲胺的传递效果最理想。这里以改性硅藻土为无机改性剂,低密度聚乙烯(LDPE)为基材制备渗透性基膜;以二乙醇胺(DEA)为载体,与聚乙烯醇(PVA)共混制备胺基载体的涂布液;通过涂覆制备选择性渗透复合膜,试验测定分析二乙醇胺载体膜的 CO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 气体选择性透过以及二乙醇胺载体对渗透膜结构和性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 材料和仪器

主要材料:二乙醇胺,硅藻土,国药集团化学试剂有限公司;PVA 1788,阿拉丁试剂有限公司;LDPE,日本可乐丽株式会社;炔二醇改性表面活性剂(PSA96),天津赛菲化学科技发展有限公司。主要仪器:HS-4 磁力搅拌器,德国艾卡仪器设备有限公司;LTE16-40 双螺杆挤出机,Labtech Engineering 公司;SHB-III 全自动电窑,宜兴市华光窑业有限公司;NDJ-1 型旋转粘度计,上海平轩科学仪器有限公司;WS-650MZ-23NPPB 型匀胶旋涂仪,美国劳雷尔技术有限公司;Q500 热重分析仪 TGA,美国 TA 仪器;KTHA-015TBS 型恒温恒湿箱,庆声电子科技有限公司;BPG 型高温鼓风干燥箱,上海一恒科技有限公司;BTY-B1 透气性测试仪,济南兰光设备有限公司;LRX Plus 万能电子材料试验机,英国 LLOYD 公司。

### 1.2 基膜的制备

#### 1.2.1 硅藻土的处理

称取 20 g 的硅藻土填料在全自动电窑中于

750 °C 下煅烧 6 h,过筛,得到煅烧改性后的硅藻土。

#### 1.2.2 工艺流程

工艺流程为:煅烧改性硅藻土→过筛→树脂→混合→造粒→流延成膜(改性硅藻土和 LDPE 树脂按质量比为 15:500 进行混合)。其中造粒和流延成膜的温度区间设置为 170~185 °C。

### 1.3 涂膜液的制备及涂覆

配置质量分数分别为 9%, 11%, 13%, 15%, 17% 的 PVA 水溶液,在 60 °C 的磁力搅拌器上搅拌 12 h,使得 PVA 完全溶解,最终冷却至室温,静置脱泡 24 h 后待用。在 7 d 的时间内,每隔 1 d 对各个质量分数下的 PVA 溶液表观粘度进行测定。

在确定稳定的 PVA 溶液质量分数后,制备胺基载体的 PVA 溶液,采用磁力搅拌器在 60 °C 下搅拌 12 h。随后在溶解的 PVA 溶液中加入乙二醇胺溶液,制备  $m_{\text{DEA}}/m_{\text{PVA}}$  分别为 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25 的胺基载体涂膜液。同时,在各组溶液中加入表面活性剂 PSA96,以降低 PVA 溶液的表面张力,提高其浸润和流动性,继续搅拌 12 h。冷却至室温,静置脱泡 24 h 后待用。将基膜在匀胶旋涂仪上进行旋转涂覆制备出复合选择性渗透膜,涂膜厚度控制在 15 μm,复合膜的厚度为 (120±20) μm。最后在烘箱中进行干燥处理。

### 1.4 性能测试

1) 涂膜液粘度确定。采用 NDJ-1 型旋转粘度计测定不同质量分数的 PVA 涂膜液在不同时间点下的表观粘度,每个质量分数的 PVA 涂膜液检测 3 次,最终结果取其平均值。

2) 热稳定性测试。为了保证涂膜液的适应性,对其热力学性能进行研究。将涂膜液在热重分析仪上以升温速率为 20 °C/min,升温范围为 100~700 °C 进行测试,得到其热失重曲线。

3) 复合膜透气性测试。为了保持实验的准确性,一部分复合膜和空白膜都在 GB/T 2918—1998<sup>[16]</sup>中规定的 (23±2) °C 环境下,在干燥器中进行 48 h 的规定处理。另一部分的复合膜在温度为 (23±2) °C,相对湿度为 90% 的恒温恒湿箱中处理 48 h,最后用压差法对涂覆膜以及空白对照膜进行 CO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 的透气性测定,不同二乙醇胺含量的复合膜均测定 3 次,最终取其平均值。

4) 复合膜的力学性能测试。将复合膜和空白膜按照 GB 1040.3—2006《塑料薄膜拉伸性能试验方法》<sup>[17]</sup>测试拉伸强度和断裂伸长率,拉伸速度为 200 mm/min,预载荷为 0.5 N。每组选取 3 个样品进行测试,取平均值为最终结果。

## 2 结果与讨论

### 2.1 涂膜液粘度确定

5个不同质量分数下的PVA溶液表观粘度随贮藏时间的变化见图1。试验组的粘度随着PVA质量分数的增加表现出增大的趋势,其中质量分数为17%、15%、13%的PVA溶液7d后的粘度分别增加60.2%、43.2%、48%。这主要是因为当PVA的添加量较大时,PVA链段上含有大量的羟基基团,随着贮存时间的延长,链段之间相互靠近,羟基之间的氢键作用增强,从而表观粘度表现出增大的趋势。剧烈的粘度变化不适合作为稳定的涂膜液,其中质量分数为9%和11%的PVA溶液的粘度分别增加11.5%、10.2%,变化量较小。这可能是由于当PVA添加量较小时,溶液中PVA大分子分散在水中,分子间的氢键作用不明显。由于质量分数为9%的PVA溶液的粘度过小,均低于100 mPa·s,不适于匀胶旋涂仪的涂布,因此选取质量分数为11%的PVA溶液作为稳定的涂膜液。

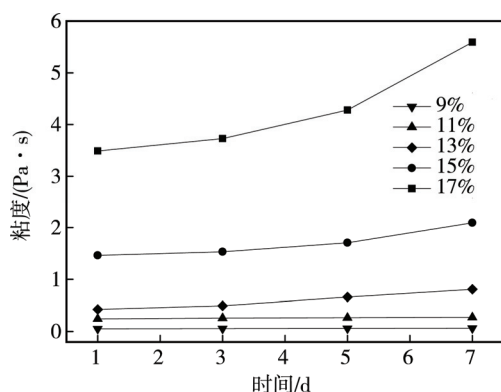


图1 贮藏时间对不同质量分数的PVA溶液粘度的影响  
Fig.1 Effects of storage time on viscosity of PVA solution with different mass fraction

### 2.2 涂膜液的稳定性

涂膜液的热失重曲线见图2,将筛选的稳定的PVA溶液与胺基载体混合后的涂膜液进行热失重测

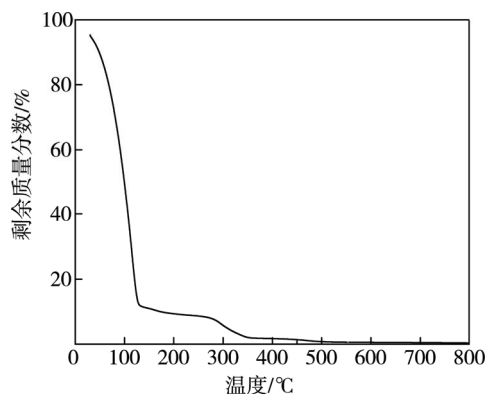


图2 涂膜液的热失重曲线  
Fig.2 TG curve of coating solution

试。涂膜液从30~100℃变化时,质量损失率约为85%,而涂膜液中水分的质量分数约87%左右,因此这段温度的失水主要是水分的挥发。在100~380℃左右,减少的质量主要是来自于氢键的断裂以及胺基载体二乙醇胺的挥发,与Mondal<sup>[15]</sup>的研究结果类似。在400℃以后的质量损失主要是来自于高分子骨架的降解。涂膜液基本可满足流通环境及加工的要求。

### 2.3 胺基载体含量对复合膜CO<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>渗透系数的影响

在干燥器中处理48h后,对复合膜进行透气性测试。二乙醇胺载体含量对薄膜CO<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>透气性能的影响见图3。复合膜O<sub>2</sub>渗透系数随着二乙醇胺的增加先降低,随后变化不显著,CO<sub>2</sub>渗透系数随着二乙醇胺的增加呈现先降低再上升而后趋于平稳的状态,但是远低于基膜的渗透系数,接近于纯LDPE膜的CO<sub>2</sub>渗透系数。干燥条件下处理的PVA涂层,由于链段上存在大量羟基,羟基间的氢键作用使得复合膜的阻气性增大,因此,干燥条件下复合膜的CO<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>渗透系数均远低于基膜的渗透系数。随着二乙醇胺添加量的增加,CO<sub>2</sub>渗透系数逐渐增大,后趋于平稳,这是由于二乙醇胺与CO<sub>2</sub>的特异性可逆反应提高了CO<sub>2</sub>溶解度系数,而Cussler<sup>[18]</sup>等认为胺基载体会在一个小的平衡位置上振动,从而提高CO<sub>2</sub>的扩散系数。随着二乙醇胺添加量的进一步提高,在测试压力一定的情况下,参与CO<sub>2</sub>反应的胺基载体趋于饱和,因此,当二乙醇胺质量分数高于20%后,CO<sub>2</sub>渗透系数趋于平衡。二乙醇胺与O<sub>2</sub>不发生可逆反应,因此O<sub>2</sub>渗透系数变化不明显。复合膜的CO<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>的渗透系数比值表现为先增大后趋于平稳的趋势,最高可达5.13,高于基膜的2.17。

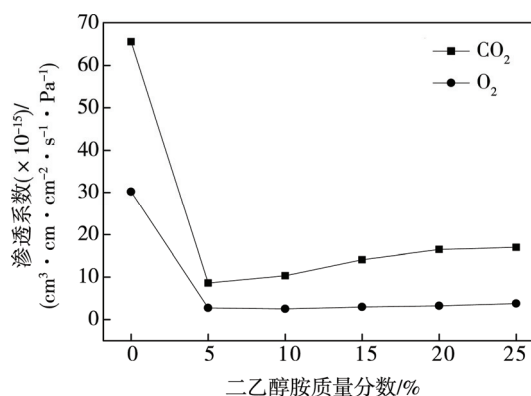


图3 二乙醇胺载体含量对复合膜的CO<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>渗透系数的影响

Fig.3 Effects of content of diethanolamine carrier on permeability coefficient of CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> of composite membrane

在相对湿度为90%的条件下处理48h后,胺基载体的含量对薄膜CO<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>透气性能的影响见图4。复合膜的O<sub>2</sub>渗透系数随着二乙醇胺的增加呈现先降低随后小幅度增加的趋势,但是低于基材的O<sub>2</sub>渗透

系数。这是由于 PVA 的分子链中含有大量的羟基，在高湿度处理后羟基吸水溶胀，导致了致密性下降，从而使得 O<sub>2</sub> 渗透系数增大。由图 4 可知，CO<sub>2</sub> 渗透系数随着二乙醇胺含量的增加呈现先上升后趋于平稳的状态，当二乙醇胺质量分数高于 15% 时，CO<sub>2</sub> 渗透系数高于基膜的渗透系数。这是由 CO<sub>2</sub> 和胺基载体的特异性可逆结合造成，且复合物水解后产生的中间化合物 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 在膜内的高速扩散使得膜内 CO<sub>2</sub> 的传递效率迅速提高。同时，PVA 链段上的羟基由于吸湿后溶胀，导致了致密性下降，使得 CO<sub>2</sub> 渗透系数增大。由于水分同时影响了 O<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的透过性，因此在相对湿度为 90% 的条件下，薄膜的 CO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 的渗透系数比值变化不显著，最高达到 3.1，仍高于基膜的 CO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 的渗透系数比值。

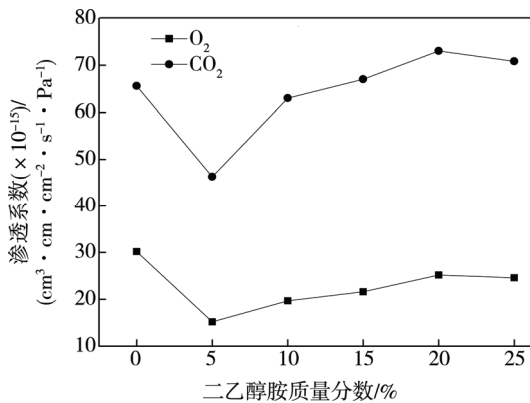


图 4 二乙醇胺载体含量对复合膜的 CO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 渗透系数的影响

Fig.4 Effects of content of diethanolamine carrier on permeability coefficient of CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> of composite membrane

### 2.4 复合膜的力学性能

基膜以及复合膜的力学性能对比见表 1，随着二乙醇胺载体添加量的增加，复合膜的横向和纵向拉伸强度变化不显著。这是因为复合膜涂层的厚度相对较薄，仅 15 μm，而基膜的平均厚度大于 100 μm，故主要的力学强度来自于基膜，另外，基膜由硅藻土和

表 1 基膜及复合膜的力学性能

Tab.1 Mechanical properties of basal membrane and composite membrane

$m_{DEA}/m_{PVA}$	横向 拉伸 强度/ MPa	纵向 断裂 伸长 率/%	纵向 拉伸 强度/ MPa	纵向 断裂 伸长 率/%
0	8.10	166.21	16.08	203.83
0.05	8.44	182.34	16.17	199.98
0.1	8.93	186.64	15.69	223.61
0.15	8.84	189.25	15.99	240.86
0.2	9.91	190.17	15.54	260.66
0.25	8.84	188.62	15.61	258.67

LDPE 共混造粒后流延成膜，然而无机填料和有机树脂之间难以获得好的界面效果，硅藻土的质量高达 LDPE 树脂质量的 3%，容易导致硅藻土分散不均匀，因此基膜和复合膜的横向和纵向拉伸强度的略微变化主要是由基膜的差异导致的。随着二乙醇胺载体添加量的增加，复合膜的横向和纵向断裂伸长率对比基膜略有增加，这可能是由于二乙醇胺除了作为胺基载体外，还起到小分子增塑剂的效果，使得分子间的作用力降低，增大了柔韧性，因此断裂伸长率相比于基膜有所提高。

### 3 结语

以改性硅藻土为无机添加物，LDPE 为基材制备渗透性基膜，以质量分数为 11% 的 PVA 为主剂，以二乙醇胺为载体，共混制备胺基载体的涂膜液，通过涂覆处理制备选择性渗透膜。该渗透膜在干燥条件下表现出较好的气体选择性，二乙醇胺质量分数为 20% 时，CO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 的选择性系数最高能达到 5.13。虽然 CO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 的渗透系数均低于基膜，但是 CO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 的渗透系数比值高于基膜的 2.17；在相对湿度为 90% 的环境条件下经过处理后，CO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 的渗透系数显著增大，同时提高了 CO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 的渗透系数比值。二乙醇胺载体添加量对复合膜的横向和纵向拉伸强度影响不显著，断裂伸长率随着胺基载体添加量的增加略有增加。

### 参考文献：

- [1] CAGNON T, GUILLAUME C, GUILLARD V, et al. Nanostructuring and Microstructuring of Materials from a Single Agropolymer for Sustainable MAP Preservation of Fresh Food[J]. Packaging Technology and Science, 2013, 26(3): 137—148.
- [2] GONTARD N, ANGELLIER-COUSSY H, CHALIER P, et al. Food Packaging Applications of Biopolymer-based Films[J]. Biopolymers-New Materials for Sustainable Films and Coatings, 2011(1): 211—232.
- [3] 孙同新. 大帐硅窗气调贮藏苹果[J]. 农村实用工程技术, 1994(12): 20—21.  
SUN Tong-xin. Effect on Stored Apple with the Modified Atmosphere Package Silicon Gum Film as Window[J]. Applied Engineering Technology in Rural Areas, 1994(12): 20—21.
- [4] 马立群, 程鸿博, 贾宏葛, 等. 甲基丙烯酸氧乙氧基三甲硅烷-丙烯腈共聚物膜的制备及其气体渗透性能[J]. 功能高分子分报, 2013(4): 428—432.  
MA Li-qun, CHENG Hong-bo, JIA Hong-ge, et al. Preparation and Gas Permeate Performance of Copolymer Membrane of Methacryloyloxy-[ethoxy] Trimethylsilane and Acrylonitrile[J]. Journal of Functional

- Polymers, 2013(4): 428—432.
- [5] LEE D S, HAGGAR P E, YAM K L. Application of Ceramic: Filled Polymeric Films for Packaging Fresh Produce[J]. *Packaging Technology and Science*, 1992, 5(1): 27—30.
- [6] 李梅, 姚小玲, 刘丹青, 等. 不同无机填料及其含量对 LDPE 薄膜性能的影响[J]. *包装工程*, 2016, 37(19): 64—68.  
LI Mei, YAO Xiao-ling, LIU Dan-qing, et al. Effects of Different Inorganic Filler and Its Amount on LDPE Packaging Film's Properties[J]. *Packaging Engineering*, 2016, 37(19): 64—68.
- [7] 马修钰, 王建清, 王玉峰, 等. 麦饭石/低密度聚乙烯保鲜膜的制备与性能研究[J]. *包装与食品机械*, 2016, 34(3): 5—9.  
MA Xiu-yu, WANG Jian-qing, WANG Yu-feng, et al. Study on Preparation and Properties of Medical Stone/LDPE Fresh-keeping Packaging Film[J]. *Packaging and Food Machinery*, 2016, 34(3): 5—9.
- [8] 韩甜甜, 卢立新. 不同无机填料对高密度聚乙烯/乙烯-醋酸乙烯共聚物共混膜性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2014(12): 39—43.  
HAN Tian-tian, LU Li-xin. Effects of Different Inorganic Filler on HDPE/EVA Blend Packaging Film's Properties[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2014(12): 39—43.
- [9] JUE M L, LIVELY R P. Targeted Gas Separations through Polymer Membrane Functionalization[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2015, 86: 88—110.
- [10] MATSUYAMA H, TERADA A, NAKAGAWARA T, et al. Facilitated Transport of CO<sub>2</sub> through Polyethylenimine/Poly (vinyl alcohol) Blend Membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 1999(2): 221—227.
- [11] MATSUYAMA H, TERAMOTO M, SAKAKURA H. Selective Permeation of CO<sub>2</sub> through Poly 2-(N, N-dimethyl) Aminoethyl Methacrylate Membrane Prepared by Plasma-graft Polymerization Technique[J]. *Journal of Membrane Science*, 1996(2): 193—200.
- [12] ZHAO Y, HO W S W. Steric Hindrance Effect on Amine Demonstrated in Solid Polymer Membranes for CO<sub>2</sub> Transport[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012 (10): 132—138.
- [13] PEDRAM M Z, OMIDKHAH M, AMOOGHIN A E, et al. Facilitated Transport by Amine-mediated Poly (vinyl alcohol) Membranes for CO<sub>2</sub> Removal from Natural Gas[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2014, 54(6): 1268—1279.
- [14] AMOOGHIN A E, PEDRAM M Z, OMIDKHAH M, et al. A Novel CO<sub>2</sub>-selective Synthesized Amine-impregnated Cross-linked Polyvinylalcohol/Glutaraldehyde Membrane: Fabrication, Characterization, and Gas Permeation Study[J]. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 2013, 3(5): 378—391.
- [15] MONDAL A, MANDAL B. CO<sub>2</sub> Separation Using Thermally Stable Crosslinked Poly (vinyl alcohol) Membrane Blended with Polyvinylpyrrolidone/Polyethyleneimine/Tetraethylenepentamine[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014(12): 126—138.
- [16] 王永明. 塑料试样状态调节和试验的标准环境, 新国家标准介绍[J]. *化工标准化与质量监督*, 1998(8): 3—7.  
WANG Yong-ming. Conditioning and Testing of Plastic Sample at Standard Environment, New National Standards Introduction[J]. *Chemical Standard and Quality Supervision*, 1998(8): 3—7.
- [17] GB 1040.3—2006, 塑料薄膜拉伸性能试验方法[S].  
GB 1040.3—2006, Test Method for Tensile Properties of Plastic Films[S].
- [18] CUSSLER E L, ARIS R, BHOWN A. On the Limits of Facilitated Diffusion[J]. *Journal of Membrane Science*, 1989, 43(2): 149—164.