

# 影响纤维素包装膜阻隔性能的 溶浆工艺参数模型研究

高珊珊, 金政伟, 王建清

(天津科技大学, 天津 300222)

**摘要:** 以聚合度为 1 067 的阔叶浆粕为原料, 采用 LiCl/DMAc 为溶剂, 利用流延刮膜法制备具有一定透氧透湿性能的纤维素包装膜; 通过均匀设计建立制膜的溶解工艺参数与纤维素膜透氧透湿系数的数学模型, 并对其显著性验证, 研究溶浆工艺对纤维素包装膜阻隔性能的影响; 实验结果表明: 随着活化时间的延长和溶解温度的升高, 纤维素包装膜的透氧透湿系数、透氧透湿能力先降低后增大; 静置时间的延长将引起纤维素膜的透氧透湿系数降低; 回归方程计算得到溶解条件对纤维素膜透氧透湿性能影响呈二次关联。

**关键词:** 纤维素; 包装膜; 数学模型; 均匀设计

中图分类号: TB484; TQ352

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2009)01-0045-04

## Study on Effects of Parameters Model of Dissolution Process on Barrier Properties of Cellulose Packaging Film

Gao Shanshan, Jin Zhengwei, Wang Jianqing

(Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China)

**Abstract:** By adopting the polymerization degree 1 067 broad-leaved pulp as raw material, LiCl/DMAc as the solvent, the cast films with oxygen permeation flux (OPF) and water vapor permeability (WVP) are prepared by scraping. The research sets up the mathematical model of the dissolved process parameters and OPF and WVP coefficient of cellulose membrane. The results show that the OPF and WVP coefficient first increases and then decreases after the extension of activation time and dissolution temperature, and the standing time led to reduce the OPF and WVP coefficient. Through calculating on the regression equation, the dissolution conditions about OPF and WVP indicate a secondary association.

**Key words:** cellulose packaging film; mathematical model; uniform design

纤维素是自然界中分布最广、含量最多的一种多糖<sup>[1]</sup>。利用 LiCl/DMAc 溶解技术将纤维素溶解, 制备纤维素包装膜, 其低透氧、高透湿性, 能产生良好的气氛, 抑制果蔬的呼吸作用, 延长果蔬的保鲜期。构建纤维素包装膜透氧透湿系数与溶浆条件之间的多重回归方程, 可以简化相关理论研究和生产实践。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验材料与设备

实验用主要材料有: 阔叶木浆粕,  $DP=1\ 046$ , 天津中钞实业有限公司; 无水 LiCl, 分析纯, 天津市广成化学试剂有限公司; N,N-二甲基乙酰胺, 分析纯, 天津市江天化工技术有限公司; 丙三醇, 分析纯, 天津

收稿日期: 2009-07-27

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划项目(2006BAD30B02)

作者简介: 高珊珊(1982-), 女, 山东德州人, 天津科技大学博士研究生, 主要从事纤维素保鲜包装膜方面的研究,

E-mail: jianqw@tust.edu.cn

市江天化工技术有限公司；高锰酸钾，分析纯，天津市江天化工技术有限公司。

实验用主要设备有：密封式恒温可调电加热器，FD-2，浙江省嘉兴市凤桥电热器厂；电热恒温水浴锅，DK-98-1，天津市泰斯特仪器有限公司；循环水式真空泵，SH2-D(Ⅲ)，巩义市英峪仪器厂；电动搅拌器，D8401-Z，天津市华兴科学仪器厂；薄膜测厚仪，QUJ，天津市精科材料试验厂；透气测定仪，GDP-C，德国BRRUGER公司；电子天平，BL-6205，日本岛津公司。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 纤维素包装膜的制备

以沉浸凝胶法作为制膜理论，两端绕有铜丝的玻璃棒在热玻璃板上将铸膜液刮制成膜，迅速浸入凝固浴中数分钟，得到厚度为 50  $\mu\text{m}$  左右的非对称膜。洗去残留的 LiCl/DMAc 溶剂后，再经体积分数为 30 % 的甘油水溶液塑化处理，室温下自然干燥，储存备用<sup>[2]</sup>。

### 1.2.2 纤维素包装膜阻隔性能的测试

#### 1) 纤维素包装膜透气性能的测试

纤维素包装膜透气性能的测试实验参考标准 GB/T1038-2000<sup>[3]</sup>。

#### 2) 纤维素包装膜透水蒸气性能的测试

纤维素包装膜透水蒸气性能的测试实验参考标准 GB/1037-88（塑料薄膜和片材透水蒸气实验方法杯式法）<sup>[4]</sup>。

本实验中，采用均匀设计方法<sup>[5]</sup>研究影响纤维素膜透气、透湿性能的因素。所有实验数据的处理和分析都在 Uniform Design version 3.00 软件中进行，并利用 STATISTICA6.0 Demo 软件对回归方程进行曲面拟合。

影响纤维素包装膜透气、透湿性能的溶浆条件设定如下：活化时间设为  $X_1$ ，单位为 min；溶解温度设为  $X_2$ ，单位为  $^{\circ}\text{C}$ ；静置时间设为  $X_3$ ，单位为 h。选取 9 个水平，选用  $U_9(9^3)$  安排此次实验，均匀设计偏差， $D=0.198$ 。本实验设计的方案见表 1。建立透气系数、透湿系数与活化时间、溶解温度、静置时间之间的三维模型。

表 1 溶解条件对纤维素膜透气、透湿性能影响的均匀设计表

Table 1 Uniform design for oxygen, water vapor permeability of films on dissolution conditions

实验序号	活化时间 /min	溶解温度 / $^{\circ}\text{C}$	静置时间 /h
1	30.0	95.0	10
2	52.5	87.5	9
3	75.0	80.0	8
4	22.5	97.5	7
5	45.0	90.0	6
6	67.5	82.5	5
7	15.0	100.0	4
8	37.5	92.5	3
9	60.0	85.0	2

## 2 结果与分析

### 2.1 溶浆条件对纤维素膜透气性能的影响

表 2 是溶浆条件对纤维素膜透气性能影响的均匀设计实验方案，表 3 为对回归方程的显著性检验，图 1 是纤维素包装膜的透气系数在不同的活化时间、溶解温度、静置时间条件下的变化趋势。

表 2 溶解条件对纤维素膜透气性能影响的均匀设计

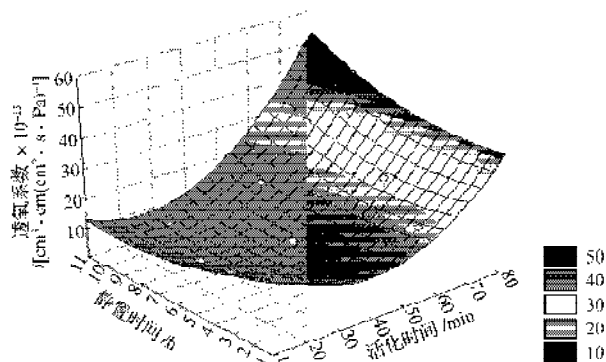
Table 2 Uniform design for the oxygen permeation flux of cellulose films on dissolution conditions

实验序号	活化时间 /min	溶解温度 / $^{\circ}\text{C}$	静置时间 /h	透气系数 $\times 10^{-15}$ / $[\text{cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})^{-1}]$
1	30.0	95.0	10	6.631 6
2	52.5	87.5	9	16.593 8
3	75.0	80.0	8	35.770 0
4	22.5	97.5	7	6.696 5
5	45.0	90.0	6	8.027 2
6	67.5	82.5	5	24.600 0
7	15.0	100	4	15.257 0
8	37.5	92.5	3	7.987 5
9	60.0	85.0	2	19.700 0

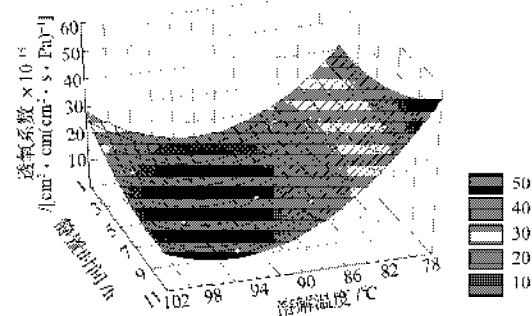
表 3 变量分析表

Table 3 Variable analysis table

变异来源	平方和	自由度	均方	均方比
回归	$U=755.67$	$K=6$	$U/K=125.94$	$F=10.08$
剩余	$Q=24.996$	$N-1-K=2$	$Q/(N-1-K)=12.498$	
总和	$L=780.66$	$N-1=8$		



a) 活化时间与静置时间对纤维素膜透气性能的影响



b) 溶解温度与静置时间对纤维素膜透气性能的影响

图 1 溶浆条件对纤维素膜透气性能的影响

Fig. 1 Effect of dissolution conditions on the oxygen permeation flux of cellulose films

观察图1可以发现,随着活化时间的延长和溶解温度的升高,膜的致密性先升高后降低。但是当活化时间过长,溶解温度过高时,可能造成了纤维素的降解,出现了孔结构,并且孔径逐渐变大,从而造成了膜的透氧系数先降低后增大,透氧能力先减小后增强。图1还表明,纤维素膜的透氧系数随着静置时间的延长而降低,当铸膜液在室温条件下静置时生成了 $\text{Li}^+(\text{DMAc})_x$ 大阳离子络合物,使得纤维素能较好地溶解,形成的纤维素膜比较致密,孔结构不明显,故透氧量减小。

回归分析采用后退法,显著性水平 $\alpha=0.10$ ;复相关系数 $R=0.9839$ 。

回归方程为:

$$Y = -67442 - 0.44427X_1 + 1278.8X_2 - 1.698X_3 + 0.69283X_1^2 - 0.60791X_2^2 + 0.13671X_3^2,$$

回归方程显著性检验:

样本容量 $N=9$ ,显著性水平 $\alpha=0.10$ ,检验值 $F_t=10.08$ ,临界值 $F(0.10, 6, 2)=9.326$ , $F_t > F(0.10, 6, 2)$ ,回归方程显著。

剩余标准差 $S=3.5352$ 。

从方程中计算得到溶浆条件对纤维素膜透氧性能影响呈二次方关系。图2示出活化时间对透氧系数的影响,从图2可看出,透氧系数理论值(图2中虚线)与实验结果呈现出较高的拟合度。

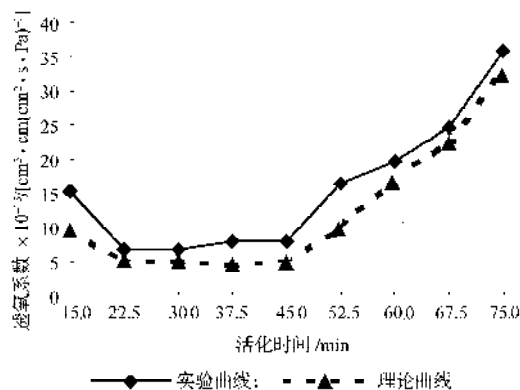


图2 透氧系数理论值与实验结果相拟合

Fig. 2 Oxygen permeability coefficient of the theoretical value in compliance with the experiment

## 2.2 溶浆条件对纤维素膜透水蒸气性能的影响

表4是溶浆条件对纤维素膜透水蒸气性能影响的均匀设计实验方案,表5为回归方程的显著性检验,图3是溶解条件对纤维素膜透湿性能的影响。从图3中可以发现,当纤维素的活化时间延长与溶解温度升高时,纤维素包装膜的透湿系数先下降后上升;透湿系数随着静置时间的延长而呈降低的趋势。这可能是由于纤维素材料中含有大量亲水性的羟基,这些基团首先以氢键形式“捕获”水蒸汽分子,在薄膜内外两侧

水蒸汽压差的推动下,水蒸汽分子沿着纤维素分子链形成的空隙从蒸汽压高的一面“传递”到蒸汽压低的一面<sup>[6]</sup>。

表4 溶浆条件对纤维素膜透水蒸气性能影响的均匀设计

Table 4 Uniform design for the water vapor permeation flux of cellulose films on dissolution conditions

实验序号	活化时间 /min	溶解温度 /°C	静置时间 /h	透湿系数 $\times 10^{-13}$ / $[\text{g} \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})^{-1}]$
1	30.0	95.0	10	3.6751
2	52.5	87.5	9	15.1708
3	75.0	80.0	8	19.5408
4	22.5	97.5	7	7.1740
5	45.0	90.0	6	10.7335
6	67.5	82.5	5	10.7335
7	15.0	100.0	4	14.5819
8	37.5	92.5	3	8.8882
9	60.0	85.0	2	17.7692

表5 变量分析表

Table 5 Variable analysis table

变异来源	平方和	自由度	均方	均方比
回归	$U=202.44$	$K=4$	$U/K=40.488$	$F=2.657$
剩余	$Q=45.711$	$N-1-K=3$	$Q/(N-1-K)=15.237$	
总和	$L=248.15$	$N-1=8$		

回归分析采用后退法,显著性水平 $\alpha=0.25$ ;复相关系数 $R=0.9032$ 。

回归方程为:

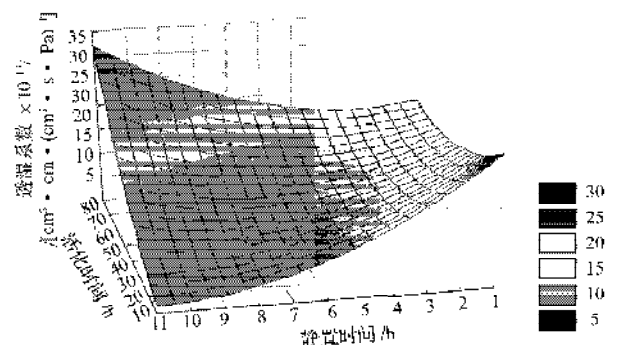
$$Y = -60558 - 0.11403X_1 + 1153X_2 - 0.74517X_3 + 0.61624X_1^2 - 5.4862X_2^2,$$

回归方程显著性检验:

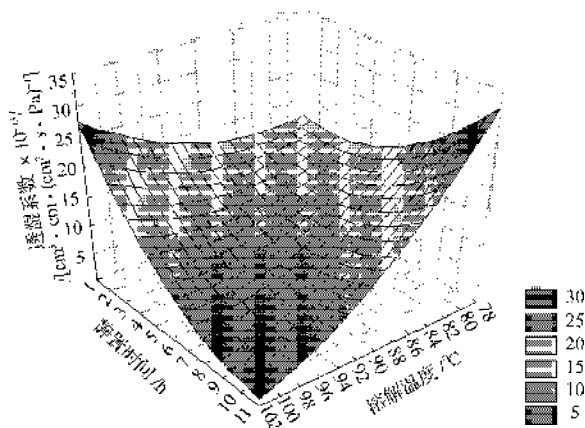
样本容量 $N=9$ ,显著性水平 $\alpha=0.25$ ,检验值 $F_t=2.657$ ,临界值 $F(0.25, 5, 3)=2.409$ , $F_t > F(0.25, 5, 3)$ ,回归方程显著。

剩余标准差 $s=3.9034$ 。

依据方程计算,得到溶解条件对纤维素膜透湿性能影响亦呈二次方关系,图4示出活化时间对透湿系数的影响,透湿系数理论值(图4中虚线)与实验结果吻合性较好,即验证了多重回归方程的有效性。



a) 活化时间与静置时间对纤维素膜透湿性能的影响



b) 溶解温度与静置时间对纤维素膜透湿性能的影响

图3 溶解条件对纤维素膜透湿性能的影响

Fig.3 Effect of dissolution conditions on the water vapor permeation flux of cellulose films

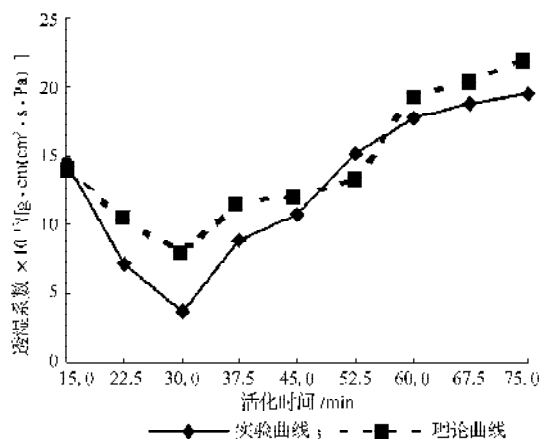


图4 透湿系数理论值与实验结果相拟合

Fig.4 Water vapor permeability coefficient of the theoretical value with the experiment

### 3 结论

通过以上溶浆工艺对纤维素包装膜阻隔性能影响实验分析,可以得出以下结论:纤维素包装膜的透氧、透湿性能随活化时间、溶解温度先降低后升高;而静

置时间的延长,使得阻隔性能降低。通过对均匀设计建立的制膜溶解工艺参数与纤维素膜透氧透湿系数的数学模型进行的显著性验证表明,溶解条件与纤维素膜透氧透湿性能之间呈二次关联。

#### 参考文献:

- [1] 伯永科,崔海信. 纤维素的循环经济效益[J]. 中国资源综合利用, 2006, 24(12): 14-16.  
Bai Yongke, Cui Haixin. The Recycling Economy Benefit of Cellulose[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2006, 24(12): 14-16.
- [2] 张春峰. LiCl/DMAc 法制备纤维素果蔬保鲜包装膜的研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2008.  
Zhang Chunfeng. The Study on Cellulose Film Prepared by LiCl/DMAc Method for Fresh-Keeping Packaging[D]. Tianjin: Tianjin University of Science & Technology, 2008.
- [3] GB/T 1038-2000, 塑料薄膜和薄片气体透过性试验——压差法[S].  
GB/T 1038-2000, Plastics-Film and Sheeting-Determination of Gas Transmission-Differential-Pressure Method[S].
- [4] GB/1037-1988, 塑料薄膜和片材透水蒸气实验方法杯式法[S].  
GB/1037-1988, Test Method for Water Vapor Transmission of Plastic Film and Sheet-Cup Method[S].
- [5] 茅源. NaOH/尿素溶液中纤维素膜和纤维的凝固条件研究[D]. 湖北: 武汉大学化学与分子科学学院, 2005.  
Mao Yuan. Studies on Coagulation Conditions of Cellulose Membrane and Fiber in NaOH/Urea Aqueous Solution[D]. Hubei: College of Chemistry and Molecular Sciences Wuhan University, 2005.
- [6] 谢富春, 张华. 影响聚氨酯薄膜透湿性能的因素[J]. 聚氨酯, 2008(1): 90-93.  
Xie Fuchun, Zhang Hua. Factors Effecting Moisture Permeability of PU Film[J]. Polyurethane, 2008(1): 90-93.

(责任编辑: 廖友媛)