

环糊精复合薄膜制备及扩散性能研究

林子瑞, 张云瑞

安徽理工大学材料科学与工程学院, 安徽 淮南

收稿日期: 2026年3月2日; 录用日期: 2026年3月25日; 发布日期: 2026年4月2日

摘要

成本低廉的膜材料中扩散常数控制对其应用领域的拓展具有极为重要的地位。通过共混法将 β -环糊精引入聚乙烯醇(PVA)与水性聚氨酯(PU)基质中, 探究其微观结构对水分子扩散行为的影响机制, 为高性能分离膜的设计提供依据。通过优化环糊精添加量和薄膜制备工艺, 调控复合膜的性能, 并借助扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱、接触角测试、吸水率测定及渗透实验等手段, 综合分析了薄膜的形貌、化学结构、亲水性及水分子传输性能。研究表明, 环糊精在薄膜基质中分散均匀, 无明显团聚。FTIR谱图显示 3440 cm^{-1} 处羟基峰强度随环糊精含量增加而增强, 环糊精与PVA/PU间融合良好。复合膜的亲水性得到显著改善, 接触角从 85.1° (空白)降至 73.9° (10%环糊精)。吸水率随环糊精添加量上升, 10%改性薄膜24 h吸水率达250%。渗透实验中, 去离子水在改性薄膜中的扩散常数随环糊精含量呈线性增长, 10%组扩散常数为 $1.31 \times 10^{-8}\text{ m}^2/\text{s}$, 生理盐水扩散常数较低为 $0.89 \times 10^{-8}\text{ m}^2/\text{s}$ 。该方法利用了环糊精的结构, 可有效调控复合薄膜的扩散性能, 具有良好的应用潜力。

关键词

β -环糊精, 复合薄膜, 亲水性, 扩散常数

Preparation and Diffusion Performance Study of Cyclodextrin Composite Film

Zirui Lin, Yunrui Zhang

School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan Anhui

Received: March 2, 2026; accepted: March 25, 2026; published: April 2, 2026

Abstract

The diffusion constant of low-cost membrane materials plays a crucial role in determining the expansion of their application fields. By incorporating β -cyclodextrin into the polyvinyl alcohol (PVA)

and water-based polyurethane (PU) matrix through blending, the influence mechanism of the microstructure on the diffusion behavior of water molecules was explored, providing a basis for the design of high-performance separation membranes. By optimizing the addition amount of cyclodextrin and the film preparation process, the performance of the composite membrane was regulated, and through means such as scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, contact angle measurement, water absorption rate determination, and permeation experiments, the morphology, chemical structure, hydrophilicity, and water molecule transport performance of the film were comprehensively analyzed. The results showed that cyclodextrin was uniformly dispersed in the film matrix without obvious aggregation. The intensity of the hydroxyl peak at 3440 cm^{-1} increased with the increase in cyclodextrin content, and the fusion between cyclodextrin and PVA/PU was good. The hydrophilicity of the composite membrane was significantly improved, with the contact angle decreasing from 85.1° (blank) to 73.9° (10% cyclodextrin). The water absorption rate increased with the increase in the addition amount of cyclodextrin, and the 24-hour water absorption rate of the 10% modified film reached 250%. In the permeation experiment, the diffusion constant of deionized water in the modified film increased linearly with the cyclodextrin content, and the diffusion constant of the 10% group was $1.31 \times 10^{-8}\text{ m}^2/\text{s}$, while the diffusion constant of physiological saline was lower at $0.89 \times 10^{-8}\text{ m}^2/\text{s}$. This method utilizes the structure of cyclodextrin and can effectively regulate the diffusion performance of the composite membrane with good application potential.

Keywords

β -Cyclodextrin, Composite Film, Hydrophilicity, Diffusion Constant

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着材料科学的快速发展, 功能性膜材料在药物控释、食品保鲜、水处理等领域的应用日益广泛, 价格低廉、性能优异与功能化设计已成为当前研究的热点[1]。 β -环糊精(β -CD)作为一种由多个葡萄糖单元通过 α -1,4-糖苷键连接而成的环状低聚糖[2]。凭借其独特的“内疏水、外亲水”空腔结构, 能够通过氢键、范德华力等分子间作用与客体分子形成包合物, 从而显著改善客体的溶解度、稳定性及挥发性等理化性质[3]。将环糊精引入膜基质中进行改性, 可有效调控膜的孔隙结构、表面性质及功能基团分布, 进而赋予材料选择性渗透、靶向吸附、可控释放及良好生物相容性等多重功能[4], 为高性能膜材料的设计与制备提供了新思路。

环糊精在膜中的空间分布、取向及其与基体的相互作用方式, 直接影响膜的整体性能[5], 也为针对不同应用场景的功能化设计提供了可能。在生物医学领域, 环糊精改性膜可用于药物的包封与缓释[6], 通过调节水分子在膜中的扩散动力学, 实现药物的持久稳定释放[7], 从而提高疗效、降低毒副作用[8]。在水处理应用中, 环糊精改性膜借助其疏水空腔对有机污染物(如农药残留、多环芳烃)及重金属离子的选择性识别与包合作用, 能够提升膜对特定污染物的截留率[9], 并常因表面亲水性增强而具备较高水通量与抗污染性能, 有助于实现高效、低耗的水质净化。

尽管环糊精改性膜已在多个领域展现出潜力[10][11], 但其微观结构对传质行为, 尤其是水分子扩散路径与速率的影响机制尚待系统阐明。因此, 本研究利用水溶性聚氨酯(PU)与聚乙烯醇(PVA)对环糊精改性膜的结构设计与调控, 研究水分子在膜中的扩散行为, 揭示环糊精含量对膜结构参数和水分扩散性能

的影响规律, 为环糊精复合膜的性能优化与应用拓展提供理论依据。

2. 实验部分

2.1. 实验原料和试剂

实验所用主要原料和仪器设备信息如表 1 和表 2 中所示。

Table 1. Experimental materials

表 1. 实验原料

原料名称	规格	产地
β -环糊精(β -CD)	分析纯	天津市众联化学试剂有限公司
聚乙烯醇(PVA)	化学纯 1750 \pm 50	国药集团化学试剂有限公司
水性聚氨酯(PU)	固含量 32%	深圳市吉田化工有限公司
蒸馏水		实验室自制

实验所用主要仪器设备信息如表 2 所示。

Table 2. Instruments and apparatus

表 2. 仪器和设备

设备名称	型号或规格	生产厂家
分析天平	FA1204N	上海精宏实验设备有限公司
湿膜涂布器	SZQ 四面制备器	方舟仪器
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9070A	上海精宏实验设备有限公司
恒速强力电动搅拌器	AR932	ARCO 香港恒高电子集团
台式数字万用表	UT804	优利德科技股份有限公司
扫描电镜(SEM)	Flex SEM 100	日本日立高科技公司
红外光谱(FT-IR)	Nicolet iS50	赛默飞世尔科技

2.2. 环糊精复合薄膜制备

制备改性薄膜的步骤如下:

(1) 制备 8% 的 PVA 溶液的制备, 溶解温度为 85 $^{\circ}$ C, 持续搅拌加热 1.5~2 小时, 后冷却过程一直搅拌, 直到溶液完全成为透明均匀的溶液。

(2) 复合过程, 在烧杯中加入制备好的 PVA 溶液 10 克, 水溶性 PU 树脂 40 克, 再根据配方的需求量分别加入 2%, 4%, 6%, 8%, 10% 的环糊精, 量大时可以加热至 50 $^{\circ}$ C, 进行充分搅拌直到均匀。

(3) 涂布过程: 将制备好的溶液利用 500 μ m 涂布器进行涂布, 将涂布好的样品放入恒温鼓风干燥机中在 35 $^{\circ}$ C 条件下干燥 4 h 后, 室温下静置于干燥皿中备用。

2.3. 复合薄膜的性能测试

(1) 复合膜吸湿性能评价

使用精度为 0.1 mg 的分析天平, 对置于 100% 相对湿度环境中的复合薄膜样品进行定时称重, 直至

其质量不再变化(达到吸湿平衡)。通过计算平衡前后质量差与初始质量的比值,得到各薄膜的饱和吸湿率,以此评价其吸湿性能。

(2) 复合膜表面亲疏水性测试

采用接触角测定仪,对尺寸为 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 的洁净复合薄膜样品进行表面水接触角测试。每个样品至少重复测量3次,结果取平均值,以此评估薄膜表面的亲水性。

(3) 表面微观形貌测试

将PVA薄膜裁剪成 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的样品,在液氮中冷冻脆断,断面喷金处理后,使用扫描电子显微镜分别观察其横截面的微观结构与形貌特征。

(4) 复合薄膜红外光谱分析

采用傅里叶变换红外光谱仪,在波数范围 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 内对薄膜样品进行扫描,分析PVA及其复合薄膜的化学官能团与分子结构变化。

(5) 复合薄膜水的扩散常数测试

利用台式万用表测量水分子和盐溶液在不同厚度复合膜中的透过时间,按扩散的菲克第二定律进行计算,从而得到扩散常数。其示意图如图1中所示[12]:

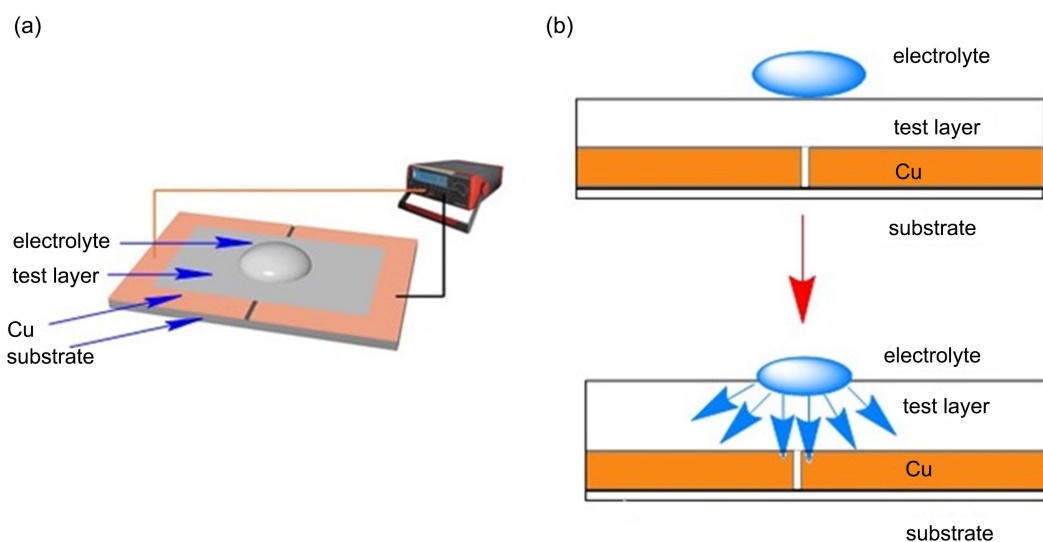


Figure 1. Construction of structured films. (A) Scheme of measurement; (B) the width of the microchannel in copper is roughly $10\text{ }\mu\text{m}$

图 1. 测试结构示意图。(A). 测试示意图; (B). 铜膜上的 10 微米的缺口

3. 实验结果与讨论

3.1. 复合膜的吸湿性分析

采用称重法测定复合薄膜的吸水率的数据如图1中所示。

从图2中可以看出,由于环糊精具有独特的环状结构,其外表面有大量羟基,这些羟基是亲水性基团。当膜中的环糊精浓度变大时,意味着薄膜中亲水基团多,对水分子吸附性增强,表现出较大的吸湿性。但同时环糊精的添加量也会影响薄膜结构,6%~8%左右的添加量薄膜中可能部分羟基互相互作用,吸水性变化趋势表现的不如少量添加的4%和较大量的10%,这一趋势在图2中可以明显看出。总体来说,随着环糊精浓度增大,则薄膜吸水率升高。

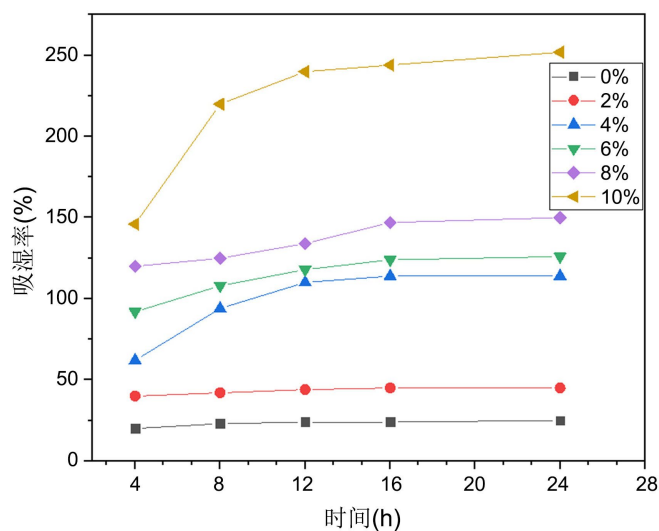


Figure 2. Comparison of moisture absorption properties of membranes with different β -CD contents
图 2. 不同 β -CD 含量复合膜的吸湿性对比

3.2. 复合膜的亲疏水性分析

对环糊精不同添加比例的改性薄膜的接触角测试结果如图 3 中所示。当不添加环糊精时, 复合膜的接触角为 85.1° , 复合薄膜亲水性差。在复合膜中依次添加 2%、4%、6%、8%、10% 环糊精时, 其接触角分别变化为 84.0° 、 81.7° 、 79.8° 、 78.0° 、 73.9° 。

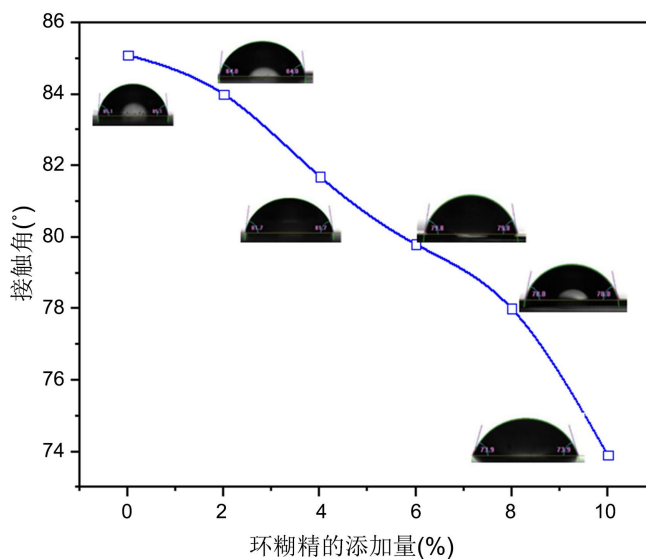


Figure 3. The contact angle variation curves of composite membranes with different β -CD contents
图 3. 不同 β -CD 含量复合膜的接触角变化曲线

由图 3 中可以看出, 随着环糊精的添加量的加大, 复合膜的接触角逐渐减小, 表明环糊精使薄膜亲水性增大, 薄膜表面的润湿性提高。由于环糊精分子链侧基具有亲水性, 随着环糊精的加入, 亲水性基团暴露在薄膜表面增加, 亲水性基团与水分子通过氢键等相互作用让薄膜亲水性增大, 提高了薄膜的亲水性。

同时, 其接触角数据与吸湿性能之间互吻合好, 2%添加量的复合膜的接触角变化较小, 4%~8%变化趋势相近, 但当添加量大于 8%后, 接触角变化趋势突然变大。基于成膜性与润湿性的综合考虑, 8%的复合膜的应用的可行性更高, 后续定性实验对比主要采用 8%的复合膜。

3.3. 复合膜微观形貌

在观察复合薄膜断面形貌时, SEM 能够揭示薄膜内部的结构特征。从断面 SEM 图像中可以判断薄膜的内部结构是否均匀, 以及环糊精在薄膜内部的分布深度和方式。

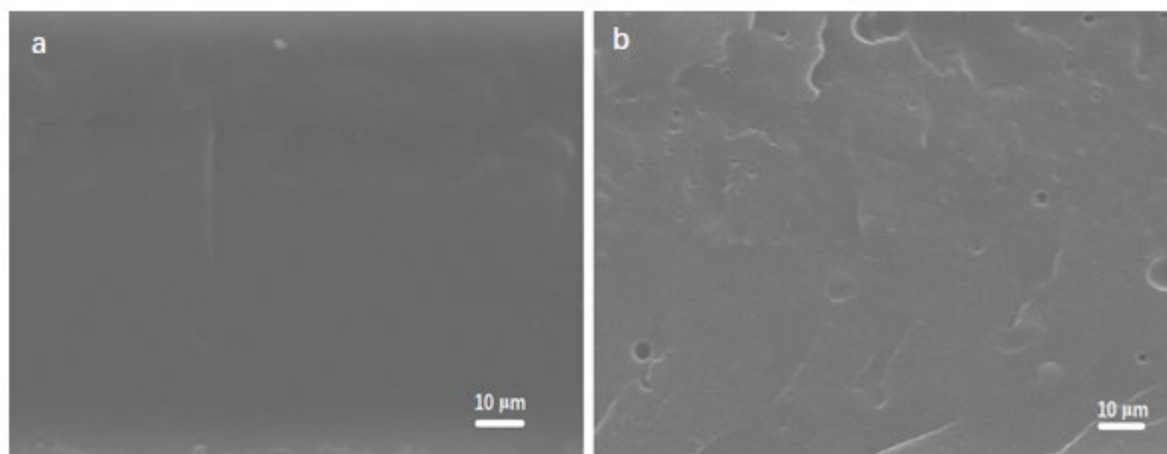


Figure 4. SEM images of the composite membranes cross-section (a. blank sample, b. sample with 8% CD)

图 4. 复合膜断面的 SEM 图对比(a. 空白复合膜, b. 8%环糊精添加量的复合膜)

在图 4 中, 从复合膜的断面中(a)可以看出薄膜的内部结构较为均匀, 是一个良好的对比样品。(b)中环糊精在薄膜厚度方向上都有分布, 说明环糊精在制膜的过程中可以较好的进入到薄膜基质当中, 与基质形成稳定的内部结构, 复合膜的性能均一。若环糊精在薄膜内部结构中分布不均匀或者局部富集现象严重会使薄膜各处的阻隔性能相差很大, 如环糊精在薄膜内部结构局部富集的地方易对阻隔性能产生较大的影响, 使整体薄膜的阻隔受限。仔细观察 SEM 图, 添加 CD 的薄膜内有少量孔隙, 这可能是由于添加量增大后, 环糊精与原始膜出现了相容性的变化, 其对膜材料的阻隔性能会产生直接的影响。

3.4. 复合膜红外光谱分析

对复合膜的红外光谱进行分析, 其结果如图 4 中所示:

相对于空白样, 含 8%环糊精的薄膜在 3440 cm^{-1} 和 3240 cm^{-1} 处有两个很强的吸收的峰, 这两个峰均归属于 O-H 伸缩振动, 直观体现环糊精引入增加了体系中羟基相关振动。原始复合膜中的羟基较少, 通过添加环糊精后, 羟基数量增加, 使得 O-H 振动吸收峰宽化且强度较高。同时, 2960 cm^{-1} 、 2930 cm^{-1} 、 2890 cm^{-1} 和 2960 cm^{-1} 、 2840 cm^{-1} 峰可能属于饱和 C-H 伸缩振动峰。PVA 和 PU 主链和侧链上的饱和碳原子, 以及环糊精碳链骨架中的 C-H 键, 都会在此区域产生吸收, 两种复合膜所表现出的峰相当。 1710 cm^{-1} 和 1700 cm^{-1} 峰主要是 C=O (羰基)的伸缩振动峰。空白样中的 PU 含有羰基, 环糊精改性后, 该峰强度和位置出现轻微移动, 可能是环糊精与 PU 羰基发生了如氢键等相互作用有关。 1540 cm^{-1} 峰可能源于 C=N 伸缩振动、N-H 弯曲振动。对比两线, 环糊精影响了相关基团的振动环境。 1400 cm^{-1} 和 1370 cm^{-1} 峰分别为 $-\text{CH}_2-$ 弯曲振动峰和 $-\text{CH}_3$ 对称变形振动峰。PVA、PU 及环糊精分子中相应基团振动产生吸收, 峰的变化能反映环糊精对这些基团振动的影响。 1240 cm^{-1} 和 1220 cm^{-1} 、 1140 cm^{-1} 和 1130 cm^{-1} 峰是 C-

O、C-O-C 伸缩振动峰。总的来说, 环糊精的加入在复合膜的红外光谱中有明显的特征峰体现, 部分峰的位移产生的影响说明其与基体材料融合良好。

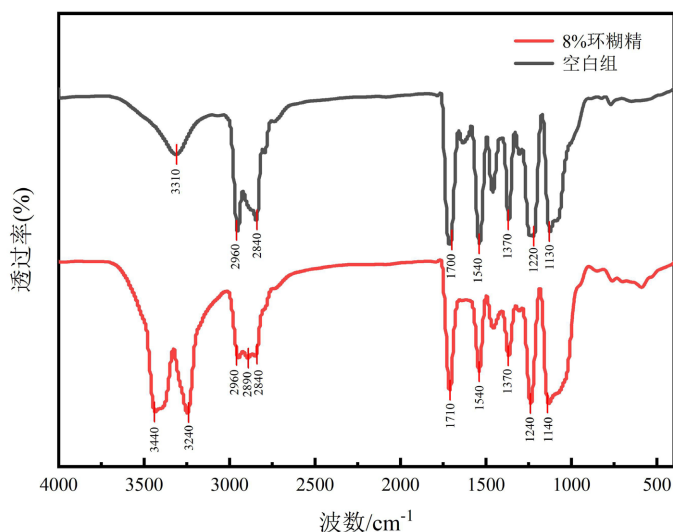


Figure 5. Comparison of FT-IR of composite membranes (a. blank sample, b. sample with 8% CD)

图 5. 复合膜的红外光谱对比(a. 空白复合膜, b. 8% 环糊精添加量的复合膜)

3.5. 复合膜的扩散性分析

按图 1 中的测试结构, 当扩散剂在聚合物膜中扩散后, 扩散界面到达铜膜时就可接通电路, 在万用表上得到电阻信号, 这个时间就是扩散时间。利用菲克第二定律[12]分析水与生理盐水(0.9% NaCl 溶液)在复合膜中的扩散常数, 通过扩散常数可以调节水或生理盐水的透过参数, 从而为药物的扩散提供理论参考。通过扩散常数公式 $d = L^2/t$ [13], 对不同环糊精改性薄膜进行厚度测量和水分子透过薄膜所需时间进行测定和计算, 处理后的数据如图 5 中所示。

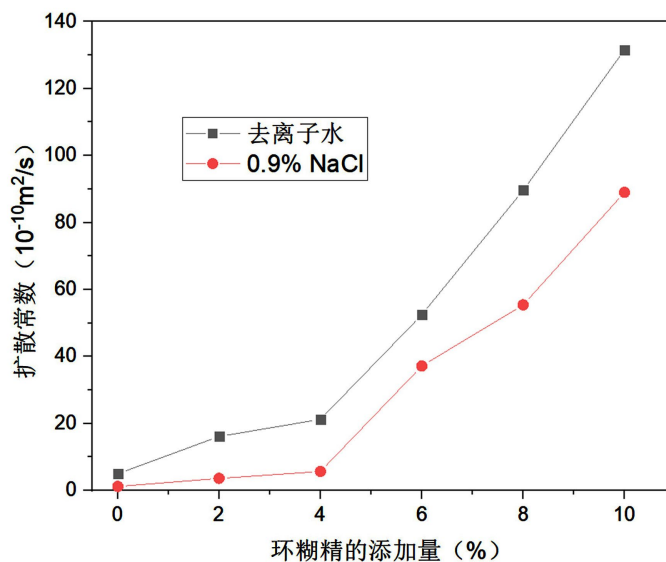


Figure 6. The diffusion constants of water and 0.9% NaCl for composite membranes with different concentrations of CD

图 6. 不同环糊精含量的复合膜的水与 0.9% NaCl 溶液的扩散常数

从图6中可以看出,随着环糊精的添加量增加,扩散系数也在增加,去离子水扩散常数从 5.0×10^{-10} m^2/s 增至 131×10^{-10} m^2/s 。尤其是当环糊精的添加量大于4%后,扩散系数快速上长升。在相同测试条件下,生理盐水的扩散常数数值低于去离子水的扩散常数,这可能与盐水中复合膜的溶胀度有关。同时,生理盐水中离子尺寸大于水分子,且带有电荷。在通过薄膜孔隙时,离子会与孔隙壁产生静电相互作用,或占据孔隙空间,不仅自身扩散受阻,还会妨碍周围水分子扩散,导致生理盐水扩散常数降低。总的来看,该图表明随着环糊精浓度增加,去离子水和生理盐水在改性薄膜中的扩散常数都在增大,但去离子水的扩散常数在同一种添加量的复合膜中都比生理盐水的扩散常数大。

4. 结论

通过对环糊精改性薄膜的结构设计,发现 β -环糊精均匀分散于薄膜基质中,随添加量从0%增至10%,薄膜接触角由 85.1° 降至 73.9° ,亲水性显著提升,24 h吸湿率从空白组的20%升至250%。在扩散常数的对比中,生理盐水扩散常数因离子水合作用低于去离子水,这与盐对复合膜的溶胀度的影响有直接的关系。通过探究水分子和生理盐水在环糊精改性薄膜中的扩散行为,揭示了水分子的扩散路径和扩散常数与薄膜微观结构之间的存在依赖关系。这种对复合薄膜扩散常数的调控方法不仅可以为复合膜材料的设计提供理论依据,同时也显示出复合薄膜在扩散常数调控方面具有很好的应用潜力。

参考文献

- [1] 肖文滨. 肉桂醛-环糊精微胶囊聚乙烯醇基薄膜的制备与性能研究[J]. 广州化工, 2024, 52(23): 45-47.
- [2] 李皓天, 宋杰枫, 李心如, 等. β -环糊精纳米材料的制备及应用研究进展[J]. 中国塑料, 2025, 39(5): 123-131.
- [3] 孙燕, 冯倩颖, 谢晓阳, 等. 基于环糊精构筑薄膜复合膜的研究进展[J]. 化工进展, 2024, 43(8): 4464-4476.
- [4] 赵进琴, 王彦斌, 孙科, 等. 环糊精包合物的缓释抗菌性能研究进展[J]. 功能材料, 2025, 56(2): 2050-2057.
- [5] 张颖珂, 李淑依, 程诗媛, 等. 环糊精增强马来酸酐接枝聚丙烯膜的制备及 H_2/CH_4 分离性能[J]. 精细化工, 2025, 42(4): 788-794.
- [6] Ma, M., Liu, X., Dong, L., et al. (2024) Construction of β -Cyclodextrin Supramolecular Gel and the Effect of Metal Ions on Its Formation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **698**, Article ID: 134504.
- [7] 朱芳道. 多重刺激响应型环糊精智能纳米载体的制备及其对抗癌药物的递送研究[D]: [硕士学位论文]. 昆明: 云南师范大学, 2022.
- [8] 罗文彬, 李若云, 潘超凡, 等. 工程化外泌体修复组织损伤: 应用潜力及优异的生物稳定性和靶向特异性[J]. 中国组织工程研究, 2026, 30(1): 204-217.
- [9] Lagiewka, J., Pajdak, A. and Zawierucha, I. (2025) Adsorption Performance and Mechanism of a Novel Composite Based on β -Cyclodextrin Polymer and Chitosan: Selective and Rapid Removal of Acid Orange 7. *Carbohydrate Polymers*, **353**, Article ID: 123297. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2025.123297>
- [10] Jemli, S., Vieira, Y., Chamtouri, F., Silva, L.F.O., Oliveira, M.L.S., Ben Amara, F., et al. (2025) Development of Sunflower Seed Hulls Crosslinked β -Cyclodextrin (SFSH- β -CD) Composite Materials for Green Adsorption of Phenol and Naphthenic Acid. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **13**, Article ID: 115419. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.115419>
- [11] Hajibeygi, M. and Kazemi, N. (2025) The Impact of Functionalized β -CD Surface-Coated ZnO@Mg-Al LDH on the Properties of Double Network PVA Hydrogel Nanocomposites. *Polymer Engineering & Science*, **65**, 1779-1799. <https://doi.org/10.1002/pen.27098>
- [12] Gao, M., Wan, X., Lai, S., Hu, K., Chen, X., Zeng, F., et al. (2022) Measurement of Apparent Diffusion Constant on the Cross-Section of Thin PVA Films under a Free Swelling Condition with a Facile Electronic Device. *Polymers for Advanced Technologies*, **33**, 3430-3436. <https://doi.org/10.1002/pat.5794>
- [13] Qian, Y., Wan, X., Cui, H., Mo, L., Jia, J., Ding, G., et al. (2022) Design of Bentonite/Polyurethane Composite Membrane with a High Flux in Treatment of Organic Wastewater by Using the Pigment Volume Concentration Theory. *Applied Clay Science*, **229**, Article ID: 106666. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106666>