

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.02.025

交联改性聚乙烯醇基功能膜研究进展

吕维思, 李凤红, 王哲, 笪伟, 郭柯赞, 黄飞鸿

(沈阳工业大学石油化工学院, 辽宁辽阳 111003)

摘要: 综述了交联改性聚乙烯醇(PVAL)基功能膜的研究进展。简要介绍了对PVAL膜的化学交联改性方法, 根据不同种类的交联剂, 如醛类交联剂、酸类交联剂、环氧氯丙烷等, 结合PVAL本身的性质, 介绍了醛类交联、酸类交联、环氧氯丙烷交联等交联改性方法对PVAL的耐水性能、力学性能、热性能等的影响。概括了以PVAL为基材的功能性薄膜在不同领域的应用, 如食品包装领域、水处理领域、医疗领域以及燃料电池等其它领域。最后对以PVAL为基材的功能性薄膜的未来发展进行展望。

关键词: 聚乙烯醇; 功能性薄膜; 功能性高分子材料; 交联剂; 改性

中图分类号: TQ321.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)02-0165-06

Research Progress of Crosslinked Modified Polyvinyl Alcohol based Functional Membrane

Lyu Weisi, Li Fenghong, Wang Zhe, Da Wei, Guo Keyun, Huang Feihong

(School of Petrochemical Engineering, Shenyang University of Technology, Liaoyang 111003, China)

Abstract : The research progress of cross-linked modified polyvinyl alcohol (PVAL) based functional membranes was reviewed. The chemical crosslinking modification methods of PVAL membrane were briefly introduced. According to different kinds of crosslinking agents, such as aldehyde crosslinking agents, acid crosslinking agents, epichlorohydrin, and combining with the properties of PVAL itself, the effects of aldehyde crosslinking, acid crosslinking, epichlorohydrin crosslinking and other crosslinking modifications on the water resistance, mechanical properties, and thermal properties of PVAL were introduced. The applications of functional membranes based on PVAL in different fields were summarized such as food packaging, water treatment, medical treatment and fuel cell. Finally, the future development of functional membranes based on PVAL was prospected.

Keywords : polyvinyl alcohol ; functional membrane ; functional polymer material ; crosslinking agent ; modification

现如今高分子材料已然成为材料科学中坚实的支撑, 功能性高分子材料作为国家战略的新材料产业, 更要不断地向多功能、高性能、无污染、可回收的方向发展。其中功能膜材料作为国家鼓励发展的行业领域, 在未来会广泛应用。较传统塑料而言, 以生物可降解高分子为基材的功能膜更符合当今发展要求。其中生物可降解高分子材料聚乙烯醇(PVAL)功能膜具有较好的发展前景, 在功能高分子薄膜和环境保护方面有着十分重要的意义。

PVAL薄膜因其具有良好的成膜性、防污性、长期耐热性和酸碱稳定性等优异性能受到广泛的认可^[1-4], 但分子内部的亲水性羟基也使得PVAL膜在应用中受限, 因此通过合理的交联改性方法可改变薄膜强度、热稳定性、溶胀度等, 弥补膜的性能缺陷, 隐藏PVAL分子中的亲水羟基。化学交联是一种使分子内活性官能团发生加成、取代、氧化还原等反

应, 进而使分子形成稳定网状结构的一种交联方法, 通过交联剂与PVAL链的羟基发生键合反应, 能够赋予PVAL膜抗氧化、保鲜、防雾等功能性作用, 符合“十四五”规划下功能性高分子材料的发展趋势。

笔者概述了近几年国内外化学交联改性PVAL薄膜的研究进展, 并对PVAL为基材的功能性薄膜的应用进行展望。

1 化学交联改性PVAL的研究进展

化学交联是PVAL改性的常用手段^[5], 通过交联实现聚合物结构改变和力学性能的改善, 交联剂的官能团与PVAL分子侧链的活性基团羟基反应, 通过取代、氧化等反应机理键合。通过共价键、离子键等形成更致密的网架结构, 来进一步提升PVAL膜的力学性能和耐水性能、热稳定性等。目前, 常用于PVAL膜化学交联改性的交联剂主要包含醛、

通信作者: 李凤红, 博士, 教授, 研究生导师, 主要从事可降解功能材料的研究

收稿日期: 2022-11-02

引用格式: 吕维思, 李凤红, 王哲, 等. 交联改性聚乙烯醇基功能膜研究进展[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(2): 165-170.

Lyu Weisi, Li Fenghong, Wang Zhe, et al. Research progress of crosslinked modified polyvinyl alcohol based functional membrane[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(2): 165-170.

二元和多元酸、烷基硅氧烷等^[3,6]。

1.1 醛类交联

醛类交联剂中的醛基官能团可与 PVAL 分子链中羟基发生缩醛反应,消耗亲水基团羟基,链段之间紧密衔接,分子链间通过交联形成均匀稳定的分子结构。在醛类交联剂改性 PVAL 中,戊二醛作为常用材料被广泛研究。苏宪章等^[7]以 PVAL 为原料,戊二醛作交联剂,KOH 作催化剂,在温度 80 °C 下反应 5 h 制得交联膜,实验结果表明,与纯 PVAL 膜相比,交联后的膜玻璃化转变温度(T_g)提高了 21 °C,溶胀度减小 73.2%,拉伸强度增大了 79.2%,交联后膜的热稳定性、耐水性、力学性能均得到提升,同时交联后的膜表面变得粗糙,比表面积增大,这一特性也有利于膜在污水处理领域的应用。

Zhao^[8]将 PVAL 通过戊二醛交联包覆铅离子涂覆在聚偏二氟乙烯(PVDF)膜上,后用磷酸盐进一步改性,得到了处理铅离子的高效膜,在 pH 值为 5.5 时吸附量达 121.1 mg-Pb/g,对铅表现出了高吸附力,同时膜兼具再生能力。另外张克胜等^[9]、炼铮^[10]同样选取戊二醛作为改性 PVAL 的交联剂,用牛磺酸进行表面修饰用于手印提取,结果表明,交联后的膜不仅吸附手印油脂力增强,使得客体的手印显现效果良好,且膜易降解、无污染、避免了使用荧光物质和多波段光源,对操作人员也起到一定保护作用。

除了戊二醛以外,高喜平等^[11]用流延法制备 PVAL/明胶(gel)共混膜,以甲醛作交联剂进行改性处理,甲醛可以同时与 gel 中的一NH₂及 PVAL 中的一OH 反应,实验结果表明,相比于未交联的 PVAL/gel 复合膜,交联后的膜熔点从 209 °C 提升到 215 °C,热稳定性提高,随着甲醛浓度不断增加,结晶度增加,膜的拉伸强度提升至原来 1 倍左右,断裂伸长率明显降低。赵媛等^[12]以柠檬醛和纳米 SiO₂对 PVAL 进行交联改性处理,发现 PVAL 可与柠檬醛之间发生缩醛反应,与纯 PVAL 相比,交联后的 PVAL 复合膜材料的水蒸气透过率大幅度降低,水接触角也由 70.5 °增加至 94.6 °,复合膜阻水性能得到大幅度提升。另外陈曼等^[13]以乙二醛作为交联剂制备了 PVAL/角蛋白/聚氧化乙烯三元复合膜,与未交联膜相比,交联后的膜纤维直径从 (249.76±38.02) nm 增加至 (399.67±53.44) nm,膜纤维间孔隙变小,在乙二醛含量为 6% 时纤维均匀性为最佳,水接触角由 42.1°±5.1°增大到 84.9°±7.1°,膜疏水性增强,分解温度向着更高的温度移动,膜的热稳定性提高。Lyozova 等^[14]以糠醛(FUR)交联的 PVAL 为基础膜,进一步用氨基磺酸(ASA)和四氧基硅烷(TEOS)改性,获得一种有高比电导率的电解质膜,结果表明,经 FUR 交联后 PVAL 膜溶胀度显著降低,薄膜韧性增强,PVAL 的羟基和 FUR 通过 O—C—O 连接完成交联反应,基于 FUR 交联的 PVAL 表现出更高的热稳定性,所得 PVAL/ASA/FUR/TEOS 混合膜在 95 °C 下离子电导率为 2.35×10⁻² S/cm。

1.2 酸类交联

除醛类的交联剂以外,酸类物质如羧酸类也是常用交联

剂之一,图 1 是以二元酸为例的羧酸交联示意图,羧酸具有易得、环保、无毒等优点,被认为是良好的绿色交联剂,且二元羧酸、多羧酸等具有两个或多个活性羧基官能团,可与 PVAL 的羟基发生键合反应^[15],使得聚合物链之间形成牢固、高密、稳定的三维网络结构,构成更紧密的封闭填充体系,加强分子间的作用力,同时限制 PVAL 膜亲水性,提高力学性能,不同的羧酸交联也可赋予 PVAL 膜不同性能。

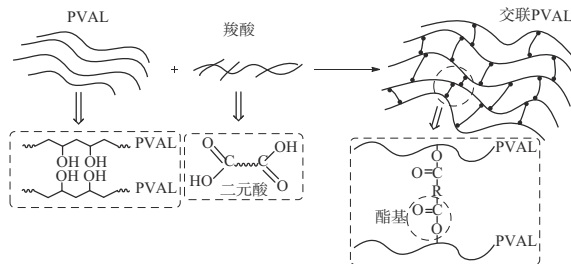


图1 二元酸与PVAL交联示意图^[15]

硼酸(BA)是一种被广泛应用的环境友好型交联剂,BA 可与水中 OH⁻ 络合,从而形成 B(OH)₄⁻,提供 4 个反应位点,能够与 PVAL 中的羟基反应,当以 BA 为交联剂时,交联消耗 PVAL 分子内羟基数量,耐水性能够得到一定提升^[16]。Wang 等^[17]在用 BA 交联 PVAL 时发现,红外光谱图中 1 286 cm⁻¹ 处逐渐出现了 B—O—C 键拉伸振动峰,该峰的出现也证实了 BA 与 PVAL 之间发生反应。Gadhav 等^[18]探究了 BA 与 PVAL 交联所带来的性能改善,分别选取质量分数为 0%, 0.5%, 1.0%, 1.5% 的 BA 进行交联,结果表明,随着 BA 质量分数从 0% 增至 1.5%,交联后薄膜 T_g 由 79 °C 提升至 87 °C,分子量由 94 478 增加至 95 561,结晶度升高,膜硬度从 3 H 升高至 4 H,极限力提高 51%,拉伸强度增大,分子间应力增强,可见 BA 作为交联剂不仅绿色环保还能有效提高膜的力学性能、热性能。Wang 等^[19]以甲酸作为溶剂和交联剂对 PVAL 纳米纤维膜进行处理,发现随着甲酸的增加,交联度变高,交联后膜的拉伸强度比未交联膜提高了 120.41%,断裂伸长率由 142.79% 降低为 31.11%,向膜上滴一滴水滴,90 s 后仍保持完整,膜具有极好的疏水性,当压力为 40 kPa 时,水通量达最高值 3 773 L/(m²·h),因此可作为过滤和分离介质用于水净化处理领域。

较比于一元羧酸,二元羧酸具有两个活性羧基官能团,与 PVAL 交联可形成多个酯键,赋予聚合物更多的性能选择和高密度结构稳定性。比如在制备 PVAL 均质致密膜方面,可用苹果酸(MA)^[20]或酒石酸(TA)^[21]作交联剂,两者均为二元酸,都与 PVAL 的羟基反应,随着反应进行,交联密度不断增加,分子内部形成致密结构来用于水和乙酸的分离。Bozd-an 等^[22]用 TA 对 PVAL 进行交联,实验结果显示,随着 TA 的质量分数由 0% 增加至 20%,降解的温度峰值均向着高温区移动,第二降解区最高温度提高了 120.3%,失重率由 77.6% 降为 33.4%,结晶度从 34.4% 下降到 14.8%,拉伸强度升高了 31.8%,断裂伸长率从 385.85% 下降至 244.24%,交联后复合膜的热稳定性、力学性能均得到提升。

磺基琥珀酸(SSA)具有相对庞大的化学结构,SSA的多位交联点促进分子间紧密排列,能够有效增强分子间作用力。Yun等^[23]将SSA作为交联剂,SSA的两个羧酸基团和一个硫酸作交联位点,多个交联位点衔接增加了薄膜组分间的交联度,结果表明,与未交联薄膜相比,交联后的薄膜拉伸强度提高了1.3倍左右,热重曲线向高温区移动,热稳定性得到提高。do Nascimento等^[24]将琥珀酸(SA)与柠檬酸(CA)同时用作PVAL交联剂,对所得复合膜进行抗氧化性测试。将复合膜放置氧化环境中浸泡,交联膜没有被溶解,表现出较好的抗氧化性,较比于纯PVAL,复合膜溶胀度下降了90.73%,膜离子交换容量达到3.30%,表面变得粗糙,比表面积增大,膜具备一定的附着力,有望用于污水处理和防水屏障领域。

1.3 环氧氯丙烷交联

在碱性介质中,环氧氯丙烷中的环氧基容易与羟基反应且进行较为彻底^[25],常被作为有效交联剂用于PVAL水凝胶的制备,以环氧氯丙烷作交联剂对PVAL膜进行改性处理,PVAL中羟基的孤对电子攻击环氧氯丙烷的环氧化物并形成醚键,破坏了分子链间的氢键,羟基数量的减少可以有效提高薄膜的耐水性,交联后的PVAL膜的结晶性能、耐水性、表面亲水性、力学性能均得到改善^[26],PVAL膜内部会形成网络状结构,膜内部由疏松变得致密,分子链间相对稳固,交联后水接触角增大,拉伸强度提高,断裂伸长率降低,膜亲水性下降,结晶度降低^[27]。

Sreedhar等^[26]用环氧氯丙烷为交联剂制备PVAL/淀粉复合膜,环氧氯丙烷可与羟基反应形成缩水甘油醚键,加入的环氧氯丙烷可与淀粉、PVAL共同发生作用,有效改善复合膜的力学性能,提高复合膜的热稳定性和活化性能。曾嵘等^[28]选取环氧氯丙烷作为交联剂,以壳聚糖(CS)和PVAL为原料在碱性条件下制备PVAL/CS交联膜,结果表明,PVAL/CS交联膜在溶液pH值分别为5和7时,对 Cu^{2+} 与 Ni^{2+} 表现出高吸附率,吸附量随着溶液金属离子平衡浓度提高而增大,且交联膜多次使用后对 Cu^{2+} 与 Ni^{2+} 仍有吸附力,是兼具高吸附性、良好力学性能、易再生等优异性能的吸附分离膜,可用于吸附金属离子等水污染治理中。同样用环氧氯丙烷作交联剂,刘静等^[29]结合化学交联和物理交联,将其应用于PVAL/黄原胶(XG)复合水凝胶制备中,结果表明,在XG与PVAL质量比为1:5、交联剂用量为5%时,进行3次冷冻-解冻循环时溶胀性能达到最佳,此时溶胀率为241%,压缩强度达到 (134.36 ± 0.43) kPa。另外交联后的水凝胶也可以应用于药物释放领域,在不同PH值下牛血清蛋白(BSA)体外累积释放率也持续升高,周围细胞形态正常,细胞相容性良好。Xie等^[30]以环氧氯丙烷为交联剂结合热处理制备用于食品包装的PVAL/甘蔗纤维素复合膜,经处理后的薄膜拉伸强度为77.17 MPa,较未处理薄膜提高了220%,另外在保鲜效果测试中,未包装的樱桃的失重率为62.33%,而用薄膜包装的樱桃失重率降低为19.03%,失重率显著降低,也证明经处理后的薄膜更有利于水果的保鲜。

1.4 其它交联

除上述交联剂应用于PVAL改性以外,Li等^[31]选取氮丙啶交联剂(AZ)修饰改性PVAL应用于纸张表面施胶,结果表明,随着AZ含量的不断增加,交联密度随之增加,交联后的热重曲线向着高温方向移动,热稳定性得到提升,当AZ含量为3.5%时,薄膜的拉伸强度达到最大值为68.34 MPa,拉伸弹性模量达到最大值1 037.02 MPa,薄膜的凝胶含量可达98.8%,在用于特种印刷纸张的表面施胶方面前景广阔。Wu等^[32]还用转谷氨酰胺酶(TG)作交联剂制备PVAL/羽毛角蛋白/三(羟甲基)氨基甲烷交联混合膜,结果表明,交联后的薄膜断裂伸长率由10.83%增加到了31%,拉伸强度从9.58 MPa提升至12.34 MPa,当TG含量为0.05%时,水蒸气渗透率(WVP)下降45.63%,达到最小值,水接触角由 43.56° 增加至 64.22° ,通过交联有效地提高了薄膜的力学性能和耐水性能。Xu等^[33]选取1,2,3丙三醇二缩水甘油醚(PTGE)作交联剂修饰改性PVAL,经改性后薄膜拉伸强度由7.05 MPa升高至7.89 MPa,断裂伸长率由78.91%降低至54.58%,吸水率由311.9%变为58.59%,改性后薄膜的力学性能、耐水性均得到提升。Costa等^[34]用磺酸和酚盐对PVAL进行改性处理,所得改性复合薄膜具有良好的热稳定性和低溶胀度,吸水率降低,导电性也得到提升。徐佳锋^[35]以硼砂作交联剂改性PVAL,硼砂与PVAL之间可以形成B—O键,能够破坏PVAL分子内的羟基,当添加硼砂量为0.1 g时,所得复合膜的吸水率达到最低值77%,硼砂的加入有效提高了薄膜的疏水性。Zhu等^[36]将三聚氰胺-甲醛树脂(MF)作交联剂制备PVAL/MF复合涂膜,MF可以与PVAL的羟基发生反应,结果表明,随着MF含量增加,交联度增加,交联后的溶胀度为纯PVAL的1/6左右,吸水率显著降低,交联后涂膜的热分解温度向高温区移动,拉伸强度显著升高,断裂伸长率逐渐降低,MF的加入有效提高了PVAL的热稳定性和力学性能。Li等^[37]以聚丙烯酸(PAA)为交联剂制备PVAL-PAA交联膜,并向膜中加入不同有机化合物得到长寿命室温磷光薄膜,所得膜透明度较高,随着PAA的加入,水接触角由 37.8° 增加至 66.1° ,交联后的膜亲水性降低,掺杂有机分子的交联膜的磷光发射强度显著增加,PAA的加入有效改善了膜的耐水性能和磷光性能。

2 PVAL基功能膜材料的应用

随着社会发展以及对环境问题^[38]的日益关注,具有环保可降解、无毒无害、易制取等优点的PVAL在众多高分子材料中脱颖而出,代替传统石油烯类材料制取的PVAL薄膜因具有水溶性良好、气体阻隔性优异、力学性能好等优点被广泛应用在各行业领域中。

2.1 在食品包装领域的应用

食品关乎国计民生,食品若出现问题会直接对生命造成威胁,随着社会不断进步,人们逐渐将注意力转移到食品安全方面,伴随着人们对环境保护意识的增强,食品包装也从原来的石油基材料转变为生物可降解聚合物包装材料,追求

延长食品保质期的同时减少了产生的污染^[39-40]。选取适当的活性组分嵌入、接枝在聚合物薄膜上来获得新型食品包装膜将是包装领域的新发展趋势,PVAL作为可降解高分子聚合物可以减少对环境的污染^[1],同时分子链上的羟基活性位点可以与一些带有独特功效的活性组分衔接,比如CA带有抑菌性,制得的薄膜也会具备一定抑菌能力^[41]。因此,以PVAL为基材的功能薄膜在食品包装领域有很大的应用市场。

为了使食品类包装膜达到保鲜、抑菌、抗氧化等功能,Szabo等^[42]向PVAL与衣康酸的交联膜中加入番茄加工副产物提取物(TBE)制备一种生物活性包装薄膜,结果表明,所制备的交联膜对金黄色葡萄球菌和枯草芽孢杆菌均有抑菌效果,最小抑菌浓度 $<0.078\text{ mg DW/mL}$,较比于纯PVAL,添加TBE的PVAL交联膜质量由 0.44 g 增加至 0.61 g ,厚度由 0.03 mm 增加至 0.04 mm ,密度也相应增加,膜的致密性提高,另外从番茄中提取相应活性分子也满足活性成分的选择要素,比如自然性、安全性等。

Gao等^[43]以PVAL为原材料,采用肉桂醛进行交联改性,结果表明,未交联薄膜分解温度为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$,而交联后分解温度升高至 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$,热分解温度向高温区移动,经过交联薄膜的热稳定性得到提高,随着肉桂醛含量的增加,较比于纯PVAL膜,交联后薄膜的拉伸强度由 21.21 MPa 增加到 26.22 MPa ,断裂伸长率由 295.27% 下降到 160.25% ,溶解度由 43.4% 降低至 32.43% ,通过交联改善了薄膜的力学性能和耐水性,此外肉桂醛还具有抗菌作用,所得交联膜对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌表现出良好的抑菌性。

Wen等^[44]设计一种PVAL/羧甲基壳聚糖(CMCS)/CA可降解食品包装膜,应用于食品储存期的延长,研究表明,随着CA加入,薄膜最大失重峰向更高温度移动,膜交联度提高,交联网络的形成提高了薄膜的热稳定性,当CA质量分数达到 5% 时,拉伸强度从 21.03 MPa 提高到 29.65 MPa ,力学性能得到改善。另外用自制PVAL/CMCS/CA包装膜和市面销售PE膜分别包覆草莓观察变化情况,第3天后,包装PE膜的草莓表面覆盖菌丝,自制膜包覆的草莓表面完好,10天后PE膜包覆的草莓细胞壁被细菌破坏出现褶皱,33天产生霉变和腐烂,而自制膜10天后无明显异常,33天后出现菌斑,因此得出自制PVAL/CMCS/CA包装膜产生的稳定交联网络结构有助于延缓水分蒸发和损失。

除上述研究外,Suganthi等^[45]用SA、草酸(OA)和CA分别与PVAL进行化学交联,SA、OA、CA中的羧基与PVAL的羟基进行酯化反应,结果表明,PVAL/CA表现出更高的热稳定性,最大接触角为 91.7° ,远高于另外两个,PVAL/CA交联膜对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、枯草芽孢杆菌均表现出高的抑菌性,对大肠杆菌抑菌圈为 $(17\pm0.5)\text{ mm}$,对金黄色葡萄球菌抑菌圈为 $(12.5\pm0.5)\text{ mm}$,制得的PVAL/CA薄膜的胡萝卜切片微生物保质期较对照组增加 $1\sim5\text{ d}$,以CA为交联剂制得PVAL食品包装薄膜既具有良好的力学性能和抑菌性,

同时对环境无污染,对保护环境也有重要意义。张勇^[46]等同样以PVAL为基材,通过CA交联改性制备改性膜用于半干鱼保鲜防腐,实验结果表明,与纯PVAL相比,交联后的膜拉伸强度提高了 40.9% ,断裂伸长率降低 43.55% ,薄膜力学性能得到改善,随着CA含量的增多,抑菌效果逐渐提升,在CA质量分数为 0.2% 时抑菌效果最佳。通过向PVAL侧链引入新基团进行化学交联改性,得到具备新功能的交联膜,使用交联后的薄膜包覆食品,来有效延长食品的储存期,减少传统化学保鲜所带来的危害,食品安全性也得到一定保证,故将PVAL基食品功能膜应用在食品包装领域具有一定实际意义。

2.2 在水处理领域的应用

高性能分离膜材料是关键战略材料领域的发展重点^[47],其中水处理膜材料作为发展方向之一被广泛关注。Liu等^[48]以戊二醛为交联剂、PVAL/聚丙烯腈(PAN)纳米纤维材料为原料制备互穿纳米纤维复合膜,交联后的PVAL纳米纤维直径为 $(991.4\pm133.1)\text{ nm}$,为复合膜提供了高强度,交联后的复合膜水渗透率为 $(1\ 368\pm824)\text{ L/m}^2\text{ h/psi}$,极限拉伸强度为 132.7 MPa ,高出原来2倍,孔径、孔隙率变小,过滤截留率提高,对铬表现出高吸附能力,使得膜在净化水资源领域的过滤有毒金属方面有应用价值。Truong等^[49]用PAA交联PVAL,将制备的膜用于水系统中的金属吸附,结果表明,PAA中的羧基与PVAL中的羟基形成了酯键,提高了膜的水稳定性,且由于PVAL-PAA膜中游离羧酸数量多,故在单一金属溶液中和混合金属溶液中,PVAL-PAA膜表现出对铜的高吸收率,分别达到 7.11% 和 5.04% ,在水处理领域具有潜在价值。

PVAL因较强的成膜能力也被用于海水淡化技术领域,用化学交联的方式制备新型PVAL交联膜用于膜电容去离子(MCDI)中,MCDI由电容去离子(CDI)改性而来,通过对CDI的阳极和阴极包覆离子膜提高脱盐效率。Chen等^[50]用SSA和CA交联制备新型阳离子交换膜,交联后膜分子间形成互穿的网络结构,实现高效离子选择性,涂有改性膜的MCDI吸附容量提高了 18% ,充电效率提高了 28% ,与纯CDI相比脱盐效率显著提升,同时改性膜还具备价格低廉的优势。

2.3 在其它领域的应用

根据PVAL生物相容性、无毒^[1]等特性,PVAL常作主体成膜材料用于生物材料领域。荆妙蕾等^[51]以乌拉草提取液和PVAL为原料、戊二醛为交联剂、浓盐酸为催化剂制备纳米纤维膜,用于医用敷料领域,结果表明,交联 4 h 后的纤维膜力学性能达最大值 $(7.3\pm0.8)\text{ MPa}$,戊二醛与PVAL键合形成网状结构,有效提高力学性能和耐水性能,同时透气率也满足医用敷料的理想透气率,交联后的纤维膜对大肠杆菌抑菌直径为 3 mm ,较金黄色葡萄球菌的 1.1 mm 更优。

Aliasgharlou等^[52]用BA作交联剂制备薄膜用于局部给药,改性后PVAL膜的红霉素(EM)初始累计释放量为 0.36

mg/mL,交联后下降至0.2 mg/mL,然后持续稳定释放,PVAL膜引入的BA对EM稳定性无负面影响,还有助于改善其溶胀行为,并能延长药物释放路径,减少换药频率,进一步证实PVAL薄膜为载体可用于控制局部药物释放领域。Al Munsur等^[53]用PAA和PVAL与全氟磺酸聚合物(PFSA)以质量比95:2.5:2.5的比例通过交联网络制备半互穿网络膜(NPP-95),水接触角为72.5°,NPP-95在0.6 V电位下电流密度为1 561 mA/cm,峰值功率密度为1 179 mW/cm,表现出最佳电化学和力学性能,在应用于质子交换膜燃料电池(PEMFC)和质子交换膜水电解器(PEMWE)方面有无限潜力。PVAL可以和不同分子结合实现交联改性^[54-56],通过这种改性方法制备的薄膜具有高性能、多样化、多功能化等特点^[57],在未来也会支撑着食品包装、水资源、环境污染治理等领域的战略性发展^[58]。

3 结语

当今功能膜材料属于国家战略新兴产业分类中的新材料产业,笔者结合了国内外对PVAL交联改性的研究进展,发现文中所述3类交联剂均能提升PVAL膜的力学性能、热稳定性等常规性能,但是戊二醛、FUR等醛类交联剂存在一定毒性,环氧氯丙烷具有致癌性,在食品包装方面受限,而如CA、衣康酸等酸类交联剂,可以应用在食品包装领域,不仅提高常规性能,还会赋予膜抗氧化、防雾等功能特性,具有更广阔的应用前景。虽然交联改性PVAL薄膜优点诸多,但是交联剂本身毒性问题、过程产物是否带有毒性、膜致密度、是否可用于大规模工业生产等都需要进一步探究。因此在未来研究中应重点探索以下方向:①寻找出新型环保、低成本、无毒的交联剂,对PVAL进行改性,改善PVAL膜性能;②寻找符合绿色发展理念的天然可降解材料,通过交联剂与PVAL结合,降低材料成本的同时开发新的可降解功能膜材料;③PVAL膜因无毒、可降解、对环境友好被广泛应用,交联改性的同时要充分发挥PVAL膜的自身优势,生产出价格低廉、高性能、多样性的功能性复合膜材料,这也将成为新材料领域的重点。

参考文献

- [1] 张莉琼,等.塑料包装,2019,29(6):1-6.
Zhang Liqiong, et al. *Plastics Packaging*, 2019, 29(6):1-6.
- [2] 王婧,等.塑料,2005,34(2):12-17.
Wang Jing, et al. *Plastics*, 2005, 34(2):12-17.
- [3] 薛腾遥,等.膜科学与技术,2021,41(6):182-191.
Xue Tengyao, et al. *Membrane Science and Technology*, 2021, 41(6):182-191.
- [4] 周闯,等.高分子通报,2021(2):9-17.
Zhou Chuang, et al. *Polymer Bulletin*, 2021(2):9-17.
- [5] Rouhi M, et al. *Materials Science and Engineering: C*, 2017, 71: 1 052-1 063.
- [6] 刘超,等.化工进展,2021,40(6):3 258-3 269.
Liu Chao, et al. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021, 40(6):3 258-3 269.
- [7] 苏宪章,等.绿色环保建材,2019(4):1-4.
Su Xianzhang, et al. *Green Environmental Protection Building Materials*, 2019(4):1-4.
- [8] Zhao D D, et al. *Water Research*, 2016, 101:564-573.
- [9] 张克胜,等.离子交换与吸附,2000,16(4):324-329.
Zhang Kesheng, et al. *Ion Exchange and Adsorption*, 2000, 16(4): 324-329.
- [10] 炼铮.现代塑料加工应用,2019,31(2):23-25.
Lian Zheng. *Modern Plastics Processing and Applications*, 2019, 31(2):23-25.
- [11] 高喜平,等.功能材料,2014,45(5):5 049-5 052.
Gao Xiping, et al. *Journal of Functional Materials*, 2014, 45(5): 5 049-5 052.
- [12] 赵媛,等.食品工业科技,2019,40(17):148-153.
Zhao Yuan, et al. *Science and Technology of Food Industry*, 2019, 40(17):148-153.
- [13] 陈曼,等.材料导报,2018,32(8):1 218-1 223.
Chen Man, et al. *Materials Reports*, 2018, 32(8):1 218-1 223.
- [14] Lyozova O S, et al. *Glass Physics and Chemistry*, 2021, 47(2): 173-180.
- [15] Gautam L, et al. *Polymer Engineering & Science*, 2022, 62(2): 225-246.
- [16] 郝喜海,等.包装工程,2016,37(3):40-45.
Hao Xihai, et al. *Packaging Engineering*, 2016, 37(3):40-45.
- [17] Wang N, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 133 (13). DOI:10.1002/app.43246.
- [18] Gadhav R V, et al. *Open Journal of Polymer Chemistry*, 2019, 1: 16-26.
- [19] Wang N, et al. *Materials & Design*, 2017, 120:135-143.
- [20] Iklan N, et al. *Chemical Engineering and Processing*, 2005, 44(9): 1 019-1 027.
- [21] Chaudhari S, et al. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2015, 36(10):2 534-2 541.
- [22] Bozdoan A, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137 (46). DOI:10.1002/app.49421.
- [23] Yun Y H, et al. *Food Research International*, 2017, 100:377-386.
- [24] do Nascimento F C, et al. *Polymer Bulletin*, 2021, 78(2): 917-929.
- [25] Bo J. *Journal of Applied Polymer Science*, 1992, 46(5):783-786.
- [26] Sreedhar B, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 101 (1):25-34.
- [27] 孙俊芬,等.东华大学学报(自然科学版),2019,45(1):23-28.
Sun Junfen, et al. *Journal of Donghua University (Natural Science)*, 2019, 45(1):23-28.
- [28] 曾嵘,等.高校化学工程学报,2020,34(6):1 536-1 544.

- Zeng Rong, et al. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2020, 34(6):1 536–1 544.
- [29] 刘静,等. 功能材料, 2021, 8(52):8 088–8 093.
Liu Jing, et al. *Journal of Functional Materials*, 2021, 8(52):8 088–8 093.
- [30] Xie Y J, et al. *Industrial Crops and Products*, 2022, 176. DOI: 10.1016/j.indcrop.2021.114381.
- [31] Li K B, et al. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 161(30). DOI: 10.1016/j.porgcoat.2021.106482.
- [32] Wu S F, et al. *Materials*, 2018, 11(11). DOI:10.3390/ma11112203.
- [33] Xu F J, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(39/40). DOI:10.1002/app.42578.
- [34] Costa L T, et al. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(11):7 415–7 431.
- [35] 徐佳锋,等. 中国农机化学报, 2022(1):219–227.
Xu Jiafeng, et al. *Journal of Chinese Agricultural Mechanization*, 2022(1):219–227.
- [36] Zhu Q M, et al. *RSC Advances*, 2021, 11(24):14 295–14 305.
- [37] Li T T, et al. *Chinese Chemical Letters*, 2022, 33(9):4 238–4 242.
- [38] 靳小平,等. 工程塑料应用, 2021, 49(9):139–144.
Jin Xiaoping, et al. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(9): 139–144.
- [39] Shen M C, et al. *Environmental Pollution*, 2020, 263. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.114469.
- [40] Motelica L, et al. *Foods*, 2020, 9(10). DOI:10.3390/foods9101438.
- [41] Bhat V G, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 177:166–175.
- [42] Szabo K, et al. *Coatings*, 2020, 10(2). DOI: 10.3390/coatings10020141.
- [43] Gao H F, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134 (38). DOI:10.1002/app.45324.
- [44] Wen L S, et al. *Polymer*, 2021, 230. DOI: 10.1016/j.polymer.2021.124048.
- [45] Suganthi S, et al. *ChemistrySelect*, 2018, 3(40):11 167–11 176.
- [46] 张勇,等. 包装工程, 2016, 37(5):35–38.
Zhang Yong, et al. *Packaging Engineering*, 2016, 37(5):35–38.
- [47] 谢曼,等. 中国工程科学, 2020, 22(5):1–9.
Xie Man, et al. *Strategic Study of CAE*, 2020, 22(5):1–9.
- [48] Liu X X, et al. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 2(6):3 606–3 614.
- [49] Truong Y B, et al. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2017, 302(8). DOI:10.1002/mame.201700024.
- [50] Chen L, et al. *Water Science and Technology*, 2020, 81(3): 491–498.
- [51] 荆妙蕾,等. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(6):71–78.
Jing Miaolei, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2021, 37(6):71–78.
- [52] Aliasgharlou N, et al. *Turkish Journal of Chemistry*, 2020, 44(6): 1 723–1 732.
- [53] Al Munsur A Z, et al. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2021, 13(24):28 188–28 200.
- [54] 杨康,等. 山东化工, 2021, 50(19):104–105.
Yang Kang, et al. *Shandong Chemical Industry*, 2021, 50(19): 104–105.
- [55] Liu B D, et al. *Membranes*, 2022, 12(3):347–359.
- [56] 郝建文,等. 化工新型材料, 2017, 45(1):41–43.
Hao Jianwen, et al. *New Chemical Materials*, 2017, 45(1):41–43.
- [57] 庞琬月. 食品安全导刊, 2021, 21:149–152.
Pang Wanyue. *China Food Safety Magazine*, 2021, 21:149–152.
- [58] 乔金樑. 石油化工, 2015, 44(9):1 033–1 037.
Qiao Jinliang. *Petrochemical Technology*, 2015, 44(9): 1 033 – 1 037.