

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.02.028

静电纺丝技术在双极膜制备中的研究进展

朱希,沈春晖,金怀洋,程向泽

(武汉理工大学材料科学与工程学院,武汉 430070)

摘要:概述了双极膜材料的应用现状,介绍了静电纺丝的基本原理及影响因素,并综述了近年来静电纺丝技术在双极膜制备领域的相关应用研究进展,包括纳米纤维引入双极膜中间界面层体系和纳米纤维引入双极膜整体结构体系;指出利用静电纺丝纳米纤维所特有的三维网状结构,可以实现双极膜性能的最优化,从而为该离子交换膜材料的进一步发展提供了比较有价值的技术和理论指导。提出了当前研究过程中亟待解决的问题,并对未来的发展前景进行了展望。

关键词: 静电纺丝; 双极膜; 3D 中间界面层; 水解离催化剂

中图分类号: TQ340.649 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)02-0137-06

Research Progress of Electrospinning Technology in Preparation of Bipolar Membranes

Zhu Xi, Shen Chunhui, Jin Huaiyang, Cheng Xiangze

(School of Material Science & Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract : The application status of bipolar membrane was described briefly, the basic principles and influencing factors of electrospinning were introduced, and related research progress of electrospinning technology in the preparation of bipolar membranes such as interfacial layer and integral structure in recent years was reviewed. It was pointed out that the bipolar membranes had optimized performance by utilizing nanofibers with unique three-dimensional network structure, thereby it could provide more valuable technical and theoretical guidances for the further development of this ion exchange membrane material. The problems that needed to be solved in the current research process were put forward and the prospect of future development was prospected.

Keywords : electrospinning ; bipolar membranes ; three-dimensional interfacial layer ; hydrolysis catalyst

双极膜 (BPM) 是一种新型离子交换复合膜,通常由阳离子交换膜层 (CEL)、阴离子交换膜层 (AEL) 以及中间界面层 (IL) 复合而成,结构如图 1 所示^[1]。在一定的直流电场中,当给双极膜外加反向电压时,膜内带电离子就会向两边隔壁的主体溶液发生迁移,介于阴、阳膜之间的介质层因离子耗尽而产生高电势梯度,水分子由此发生解离,形成 H^+ 和 OH^- 。随后,在阴、阳两极电势差的驱动下, H^+ 和 OH^- 分别迁移至膜两侧的隔壁中,同时两侧溶液中的水分子向中间界面层渗透,以补充水解离时的消耗^[2-3]。与常规水解离相比,双极膜中间界面层的水解离速率显著提升^[4],且整个过程不产生副产品 H_2 和 O_2 ,能显著降低能耗并改善膜内水分分布不均匀的问题,从而使双极膜在酸碱生产、污染治理、资源回收

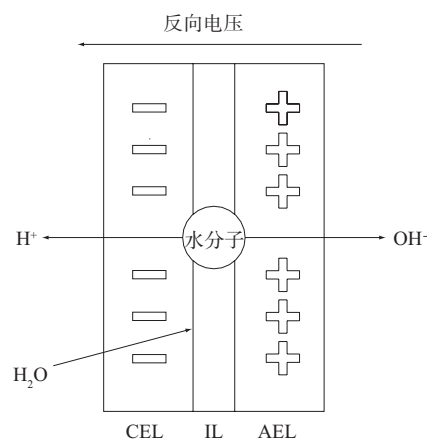


图 1 双极膜结构示意图

基金项目: 国家留学基金管理委员会资助访问学者出国交流项目

通讯作者: 沈春晖,博士,教授,主要研究方向为燃料电池关键材料 E-mail: shenchunhui@whut.edu.cn

收稿日期: 2017-12-06

引用格式: 朱希,沈春晖,金怀洋,等. 静电纺丝技术在双极膜制备中的研究进展 [J]. 工程塑料应用,2018,46(2):137-142.

Zhu Xi, Shen Chunhui, Jin Huaiyang, et al. Research progress of electrospinning technology in preparation of bipolar membranes[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(2):137-142.

和新能源开发等领域的应用得到了极大的拓展^[5]。

近年来,在众多制备纳米级纤维结构材料的方法中,静电纺丝技术完美地结合了电喷技术和聚合物溶液干法纺丝技术之所长,具有操作便利、工艺可控、简单高效等特点^[6-7]。随着研究的进一步深入,静电纺丝技术被引入到了双极膜体系中,通过其所制备的膜层纳米纤维毡孔隙率高、比表面大、结构新颖^[8],同时由于界面效应、隧道效应和量子尺寸效应的存在,可以突破当前技术中的诸多瓶颈,最大限度地提升双极膜的性能和效率^[9]。

笔者在概述关于双极膜材料发展现状及静电纺丝技术特点的基础上,总结了近年来静电纺丝在双极膜制备领域的相关研究进展。最后,提出了当前研究过程中亟待解决的问题,并展望了未来的发展前景。

1 双极膜材料的应用现状

作为一种具有离子交换功能的新型膜状材料,双极膜凭借其节能清洁、简单高效的优点,为能源开发、化学工业和环境科学等领域中存在许久的诸多技术难关提供了新的解决方案^[10]。

Wang Yaoming 等^[11-12]基于对降低有机酸生产成本的考虑,利用传统电渗析法供给的高浓度有机盐,将葡萄糖酸从双极膜电渗析系统中制备出来。结果发现,此举不仅能够有效地降低生产成本、减少能源消耗,还能保证整个双极膜系统的运行稳定。

为了实现经济的循环发展,双极膜材料还被应用于废物资源化的过程中。Wang Xiaolin 等^[13]在电流密度为 60 mA/cm^2 的条件下,利用双极膜技术对乳酸进行重新利用,其回收率高达 86.05%。Zhang Xu 等^[14]通过双极膜电渗析技术对乙醛废液中的乙酸进行回收,发现在最佳的情况下,电流效率不仅达到 56.72%,而且整个过程的能源消耗较小,只有 0.61 kWh/kg 。

A. L. Quoc 等^[15]利用双极膜材料解决了苹果汁生产中易变色的问题。研究表明,从双极膜阳膜一侧渗透出的 H^+ 能有效降低苹果汁的 pH 值,抑制多酚氧化酶的活性,从而阻止暗色素的生成,其后阴膜一侧能将 pH 中和至合适值,保持果汁的口味。

尽管有着如此广泛的应用,但通过传统工艺制备的双极膜仍存在跨膜电压升高、水解离效率和速率有限、交换膜层间易分离等缺陷^[16]。因此,为了提高双极膜的使用性能,增加中间界面层的反应活性点,将传统的 2D 界面进一步扩展,显得十分必要。

2 静电纺丝的基本原理及影响因素

2.1 静电纺丝的基本原理

近年来,由静电雾化过程演变而来的静电纺丝技术因

能够制备出纳米纤维而受到科研工作者的广泛关注^[17]。其典型设备主要由高压电源、液体供给装置和纤维收集装置三个基本部分组成^[18],装置如图 2 所示。进行静电纺丝时,通过施加一个高强度的静电场,由纺丝液形成的液滴表面将布满电荷。随着电场强度的增大,克服液滴表面张力的库仑力将突破临界值,使得带电液滴从泰勒锥尖端处喷出,形成高速细射流^[19]。在经过稳定阶段后,射流在空气中随之发生振荡、鞭动,紧接着受到电场力牵伸作用的射流被细裂分化,发生螺旋运动的不稳定现象。最后在射流失稳运动的过程中,溶剂持续挥发,聚合物固化,接受装置上形成无取向的连续纳米纤维^[20]。

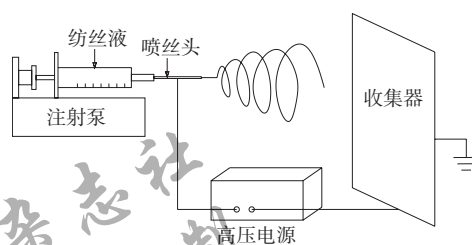


图2 静电纺丝装置示意图

2.2 静电纺丝的影响因素

在静电纺丝的过程中,存在较多不稳定的因素,如溶液性质、工艺参数以及纺丝环境等,它们都会直接影响到纳米纤维的表面形貌、内部结构乃至工艺性能^[21-22]。因此,要想获得良好的纺丝效果,就要对静电纺丝过程中的各项影响因素进行合理的调控和优化。

(1) 纺丝液性质。

纺丝液的自身性质,如黏度、电导率、表面张力和分子量大小及其分布等,都会对纺丝效果产生很大的影响。C. L. Casper 等^[23]采用聚苯乙烯(PS)的甲苯溶液为纺丝液并通过改变 PS 的分子量来探究对纤维形态的影响,结果发现所制备的纳米纤维表面出现了许多形状和大小均不一致的孔状结构。Liu Haiqing 等^[24]通过静电纺丝乙酸纤维素/丙酮时发现,当纺丝液的黏度较小时,射流容易受到外力的作用而拉伸断裂成细小液滴;而过大的黏度则会使分子链缠结严重,射流不稳定,无法形成均匀的泰勒锥。通常,为了提高纺丝效果,也会通过添加表面活性剂来降低纺丝液的表面积作用。贾琳^[25]在 10% 的纯聚乙烯醇(PVAL)溶液中加入 0.2% 的非离子表面活性剂异醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚时,溶液表面张力从 44 mN/m 迅速降到了 5.4 mN/m ,当添加量达到 1.0% 时,纤维直径从原先的 405 nm 降到了 100 nm 左右。

(2) 工艺参数。

纺丝时,除了聚合物溶液自身的性质外,实验操作过程中的各项工艺参数所造成的影响同样不可忽视。D. S. Katti

等^[26]用静电纺丝技术制备羧基乙酸-乳酸共聚体纳米纤维时发现,随着电压从8 kV升高到9 kV,高速射流在较强的静电场中得到充分的拉伸作用,纤维的直径从900 nm减小至450 nm。C. J. Buchko等^[27]静电纺丝丝素蛋白时发现,如果接收距离太小,溶剂甲酸未能充分挥发,最后获得的纤维呈扁平状;相比之下,过大的距离会使静电场中的电场强度减弱,纤维直径的均匀性同样会降低。崔志香等^[28]采用同轴静电纺丝技术获得了聚己内酯-聚乳酸核-壳结构的纳米纤维,通过逐步增加核给液速度,纤维膜表面残存的溶剂量增多,纤维的形貌越变越差。这主要是因为随着推进速度的增加,同等时间内需要牵伸的纺丝液量增多,纤维分裂和细化的能力变差,进而导致上述现象的出现。

(3) 纺丝环境。

静电纺丝的过程一般会在开放的环境下实施,因此,诸如湿度和温度之类的外界因素都可能会直接影响到纺丝的效果。Wang Chi等^[29]为了探究环境温度对聚丙烯腈/二甲基甲酰胺溶液纺丝效果的影响,设置了几组对比实验,他们发现提高温度可以减小纺丝液的表面张力,降低黏度所得到的纤维也更加均匀。宫宇山^[30]在相对湿度40%的条件下,采用静电纺丝技术制备出了蜂窝结构的纳米纤维,其主要原理在于高湿度环境下纺丝时,溶剂的挥发会带走体系的部分热量,导致射流表面与环境之间存在温度差,微小的水滴会附着在射流的表面,在纤维冷凝硬化后,原先液滴依托处就会留下空洞,形成最终的蜂窝多孔结构。如果适当地利用和调控,该法不失为一种制备多孔纤维的优良手段。

3 静电纺丝技术在双极膜制备过程中的应用

当前,制备双极膜的传统技术主要有电沉积法、热压成型法、流延成型法、粘合成型法和基膜两侧引入交换基团法等^[31],尽管所制备出的双极膜能在一定程度上满足使用要求,但其所形成的中间界面层为2D结构,水生成反应的活性位点太少且难以从中扩散出来,阻碍了双极膜性能的进一步提升^[32]。静电纺丝技术的兴起为解决这一问题提供了一个新的方向^[33],作为一种制备双极膜的新型方法,该技术利用了纳米纤维改善复合膜性质的策略,不仅使双极膜的中间界面层扩展为3D结构,而且还能通过水解离催化剂的配合使用来克服水解离速率和效率有限、在高电流密度下跨膜电压降迅速升高等缺点,为双极膜内部微观结构的调控提供了极好的举措,有望实现双极膜材料各项性能的最优化^[34]。因此,了解双极膜的纺丝制备方法,探索最优的静电纺丝条件,对于构筑最佳的3D结构中间界面层和制备下一代高性能双极膜具有重大意义。

3.1 纳米纤维引入双极膜中间界面层体系

起初,科研人员主要将目光聚集在具有催化水解离和

粘合阴、阳两膜层功能的中间界面层上^[35],通过采用静电纺丝技术在阳膜或阴膜表面纺制出纳米纤维中间界面层,同时引入水解离催化剂,以期达到提升双极膜水解离效率的目的。

东京工业大学的Akihiko Tanioka课题组^[36]对采用静电纺丝法制备双极膜展开了研究,欲借助纳米纤维较高的比表面积来增加中间界面层的水解离活性点。他们以季胺化的聚(4-乙烯吡啶)为离子交换树脂,在商业化的Aciplex K501阳膜上利用静电纺丝技术纺制出了纳米纤维中间层。随后,该课题组用自制的电池研究了双极膜的电流-电压特性,并分别测量了两个隔室pH值的变化。经过测试,他们发现相对于未纺丝的对照组而言,纺有纳米纤维中间界面层的双极膜拥有明显不同的电流(I)-电压(V)特征曲线,其 $\Delta I / \Delta V$ 值从1.3升至1.7,两侧隔室中溶液的pH值也发生了显著变化,这说明中间界面层的季胺化聚(4-乙烯吡啶)纳米纤维能增加反应活性点,有效促进水的解离。但该课题组缺乏对中间界面层结构进行较为深入的调控,例如界面层的厚度达到了0.04 mm,致使双极膜的电阻较大并影响到了离子的传导,阻碍了双极膜性能的进一步提升。

为了使膜具有更优良的水解离性能并实现对中间界面层厚度的控制,有研究者尝试采用新的中间界面层纳米纤维材料。Zhou Tingjin等^[37]在电压为20 kV、接受距离为10 cm的条件下,利用自制的静电纺丝装置于羧甲基纤维素钠-PVAL(CMC-PVAL)阳膜表面纺出PVAL-海藻酸钠-四磺酸基铜酞菁(PVAL-SA-CuTsPc)纳米纤维作为中间层水解离催化剂,最后将用戊二醛交联的壳聚糖-PVAL(CS-PVAL)乙酸水溶液流延于表面纺有纳米纤维纺丝的CMC-PVAL阳膜上,经室温风干,则可得到CMC-PVAL/PVAL-SA-CuTsPc/CS-PVAL双极膜。他通过对双极膜进行表征发现,中间界面层的厚度达到纳米数量级,阴、阳两膜层相互渗透、严密结合,无微小孔隙和气泡。而且,经过PVAL-SA-CuTsPc纳米纤维纺丝改性后,阳膜表面的亲水性得到明显提高,接触角也减小到36.87°。这是因为CuTsPc, SA和PVAL分子中存在着许多-COOH, -SO₃和-OH等亲水基团,经过纳米纤维纺丝改性后,CMC-PVAL阳膜的比表面积和孔隙率提高,与水分子之间的相互作用力也得到增强。

Zhou Tingjin等^[38]改用PVAL-海藻酸钠-八羧基铁酞菁[PVAL-SA-FePc(COOH)₈]水溶液来制备纳米纤维,以探索更多性能优异的中间界面层。静电纺丝时,调整了各项电纺参数,将电压设置为15 kV,纺丝液喷射速度为0.5 mL/h,纺丝时间为180 s,接收装置位于针头下15 cm处。根据测试结果显示,FePc(COOH)₈纳米纤维的表面光滑、粗细均

匀,在其协同作用下,中间层的水解离催化中心增加,双极膜的水解离效率得以提高,并且在电流密度为 90 mA/cm^2 的条件下,双极膜的跨膜电压降仅为 0.6 V 。此外, Zhou Tingjin 等还分析了双极膜的交流阻抗谱。相较于 CMC-PVAL/CS-PVAL 双极膜和 CMC-PVAL/PVAL-SA/CS-PVAL 双极膜,他们发现 CMC-PVAL/PVAL-SA-FePc(COOH)₈/CS-PVAL 双极膜的膜阻抗最小,这是由于双极膜中引入 PVAL-SA-FePc(COOH)₈ 作为水解离催化剂后,中间界面层的结构发生了改变,减弱了水分子的键合力,促进了水的解离,再加上 FePc(COOH)₈ 分子中—COOH 基团所带来的较高离子交换容量和电荷密度,从而推动了膜性能的极大改善。

近年来,具有纳米纤维中间层的双极膜由于具有良好的水解离性能,也被用于氧化物的电化学制备过程中。Li Zhonggui 等^[39]利用静电纺丝技术引入聚丙烯腈(PAN)-FePc(COOH)₈ 纳米纤维中间界面层,从而制备出了 CMC-PVAL/PAN-FePc(COOH)₈/CS-PVAL 双极膜。纺丝时,他们将纺丝时间设置为 60 s ,使得双极膜中间界面层的厚度得以控制在 400 nm 以内。将该双极膜作为隔膜放入自制的电解池中,以此来电化学合成双醛淀粉(DAS)。相应的电合成机理如图3所示,阳极处的 Br^- 经过电氧化后产生 BrO_3^- 和 H^+ ,其中 H^+ 将与中间界面层水解离生成的 OH^- 结合,纳米纤维较高的水解离效率加速了该反应的进行,进一步促进了 DAS 的合成。Li Zhonggui 等还探究了电合成 DAS 的最佳条件,发现在 35°C 下,当电流密度为 20 mA/cm^2 时,作为隔膜的双极膜有着最高的水解离效率,对应电解池的电流效率高达 64.2% ,相对于未使用双极膜的电解池有了大约 25% 的提高。

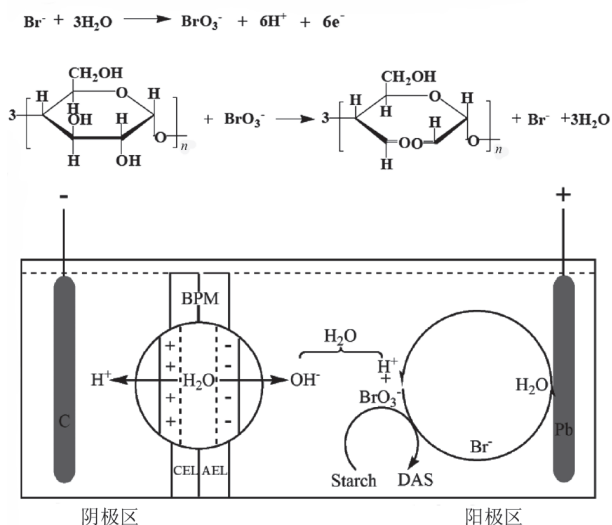


图3 双醛淀粉的电合成机理

综上所述,通过静电纺丝技术纺制出的纳米纤维中间界面层在提升双极膜水解离性能方面展现出了强大的优势,其较大的比表面能有效地增加水解离反应的活性点,而较高的孔隙率则有助于 H^+ 和 OH^- 的快速通过。但不足之处在于双极膜的阳膜和阴膜仍采用流延法制备,从而产生了膜层间结合力不强、相互渗透现象严重以及双极膜整体结构不稳定等问题,不利于双极膜性能的进一步提高。

3.2 纳米纤维引入双极膜整体结构体系

随着静电纺丝技术的大力发展,部分科研工作者开始尝试连续纺丝制备出双极膜的阴、阳两离子交换层以及中间界面层。纺丝时,在高压静电场的作用下,将不同的聚合物纺丝液按照阳离子交换层(或阴离子交换层)、中间界面层以及阴离子交换层(或阳离子交换层)的顺序纺成纳米纤维层,最后通过化学交联或者在适当的溶剂中暴露后热压稠密化而得到多层结构的双极膜。与只在中间界面层引入纳米纤维的体系相比,该方法不仅可以调节电纺工艺参数来精确控制各膜层的厚度,还能避免阴、阳膜层的相互渗透和分离现象,具有优异的潜在应用价值。

通过连续的静电纺丝技术,陈晓等^[40]成功制备出阴离子型聚丙烯酰胺(APAM)/CS-PVAL 纳米纤维双极膜。他们将静电场的电压设置为 25 kV ,纺丝液流速用 N_2 控制为 1 mL/h ,接收距离调整为 22 cm ,经过 20 h 连续纺丝,最后于镍网上得到外表平滑的 APAM 纳米纤维。再将纤维毡置于 FeCl_3 -无水乙醇溶液中交联,待自然晾干后,即得 APAM 阳离子交换膜。随后,在相似的纺丝条件下,于阳膜表面继续纺丝 CS-PVAL 阴膜,经过戊二醛水溶液交联并干燥后,最终制备出 APAM/CS-PVAL 双极膜。采用扫描电镜、接触角测定仪等对膜的性能和结构进行表征。结果表明,由于纳米纤维的介入,双极膜中阴、阳两膜层在水中能充分溶胀,膜中的分子链更为舒展,更容易与溶液进行离子交换,因而测定的各膜层离子交换容量也更高。将膜置于电流密度为 60 mA/cm^2 的条件下进行测试时,发现跨膜电压降为 6.1 V ,远远低于采用流延成型法制备的对照 APAM/CS-PVAL 双极膜的 8.6 V 。此外,该双极膜的溶胀度较为可观,即使在较高浓度的酸性溶液中,仍能够保持很好的膜与中间界面层结构的相对稳定性。然而,不足的是该双极膜中未引入额外的水解离催化剂以增强水解离反应的活性,且其在电流密度大于 100 mA/cm^2 条件下的跨膜电压降较大,实际应用的优势并不明显。

为了有效地控制和优化双极膜各离子交换层的厚度,并防止阳离子层、阴离子层的酸碱中和,潘杰峰^[41]将溶剂蒸气处理、热压成型技术与静电纺丝技术结合起来,制备出了磺化聚苯醚(SPPO)/聚乙二醇(PEG)/季胺化聚苯醚

(QPPO) 三层双极膜。纺丝时,在接受距离 15 cm、给液速度 0.1 mL/min、温度室温、相对湿度 40% 的条件下,使用多针头连续电纺的方法依次纺出阳离子交换层、中间界面层和阴离子交换层的纤维毡。随后,将三层纤维毡置于溢满 DMF 的密封容器中进行溶剂气氛处理并放入热压机中热压以得到三层结构的 SPPO/PEG/QPPO 双极膜。研究结果表明,静电纺丝后的纳米纤维层都呈现出相对均一且无珠结的特点,膜层之间紧密结合、相互贯通。此外,在电流密度为 100 mA/cm^2 且催化剂的添加量为 0.2 mL 时,双极膜的电压降达到极小值 (2.5 V)。这主要是因为双极膜的性能不仅取决于中间界面层催化剂的量,同时还会受到中间层厚度的影响。在合理范围内,随着催化剂 PEG 添加量的增多,膜的水解离效率得到极大提升;而当过量的 PEG 被引入中间界面层时,会造成中间层厚度的增加进而产生“空间效应”,导致水分子的解离适得其反。

在双极膜的中间界面层同时引入阴离子纳米纤维和阳离子纳米纤维,能通过纳米纤维间的交叉互锁将阴、阳膜层紧密结合在一起,有效防止两膜层的分离,并进一步降低双极膜的跨膜电压降。Shen Chunhui 等^[42]选择磺化聚醚醚酮 (SPEEK) 作为阳离子交换层纺丝液、QPPO 作为阴离子交换层纺丝液、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 纳米颗粒作为中间层水解离催化剂,采用静电纺丝技术,在电压为 13~15 kV、接受距离为 7.5~8.0 cm、相对湿度为 25% 的条件下连续地纺制阳离子纳米纤维层、共纺丝纳米纤维中间层和阴离子纳米纤维层,最后将这三层纳米纤维毡在 DMF 中暴露后热压稠密化制备出了具有 3D 中间界面层结构的纳米纤维双极膜。结果发现,整张双极膜均由电纺的纳米纤维组成,具有很高的比表面和孔隙率,通过浓差扩散,外部的水分子能快速地进入到中间界面层中,配合镶嵌在纳米纤维中的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 纳米颗粒催化剂,能够切实地增加中间界面层的水解离反应活性位点,提升双极膜的整体水解离性能。Shen Chunhui 等还利用自制的双室电渗析电池测试纳米纤维双极膜的电流密度与电压之间的关系,结果表明当电流密度为 100 mA/cm^2 时,该静电纺丝纳米纤维双极膜的跨膜电压降仅在 0.9 V 左右,并且在大于 500 mA/cm^2 的高电流密度或频繁的开启、关闭条件下运行后,未出现跨膜电压降迅速升高以及上下膜层明显分离的现象。

4 结语与展望

近些年来,静电纺丝技术发展势头迅猛,相关的研究已经多样化并取得了一定的成果,但是利用其制备双极膜时仍存在着一些亟待解决的问题:

(1) 中间界面层催化剂的选择。目前,为了改善双极膜的水解离性能而加入的催化剂主要为两性金属 (氢) 氧化

物或具有弱有机酸碱基团的高分子聚合物^[43-44]。尽管有机高分子具有可设计性且不容易发生泄漏,但其溶解的操作过程较为复杂,且较大的分子量及相互缠绕的链状结构使得其电纺时的可控性较低。对于两性金属的阳离子而言,其具有较好的催化水解离效果,且能够通过碱溶液的处理以减少泄漏,只是对于密度较大且溶解性较差的两性金属氢氧化物纳米颗粒,如何配置较稳定的静电纺丝液,仍需时间去探究。

(2) 提高纳米纤维双极膜的运行稳定性及力学性能。在利用静电纺丝技术制备双极膜的过程中,各项电纺工艺参数、热压稠密化条件、水解离催化剂的引入方式及其载量等均会对双极膜的内部结构、外部形貌乃至物理性能产生影响。然而,当前的多数研究仅关注纳米纤维双极膜的水解离性能,所采用的纺丝条件主要是为了提高水解离效率和降低跨膜电压降,并未充分研究纳米纤维双极膜在高电流密度 (大于 500 mA/cm^2) 或频繁开启、关闭条件下运行的稳定性、失效行为的影响因素,也未对双极膜的韧性、强度等力学性能进行考察。因此,相关研究成果的实用性和市场化仍有待进一步提高。

作为当今学术界的研究焦点和热点,静电纺纳米纤维增强双极膜体系具有极大的潜质和广阔的远景。但是,直到目前,采用静电纺丝技术制备双极膜的研究实例还比较少,真正适用于工业化的体系更是寥寥无几。因此,对于众多科研工作者来说,继续完善静电纺丝基础理论、改进静电纺丝工艺技术,以使其更好地应用于双极膜的制备过程中,将是未来全新的机遇和挑战。

参考文献

- [1] Wang Y M, et al. J Membr Sci, 2011, 385-386: 226-233.
- [2] Wang Y M, et al. J Membr Sci, 2011, 374: 150-156.
- [3] 刘颖,等. 化工进展, 2016, 35(1): 157-165.
Liu Ying, et al. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(1): 157-165.
- [4] Xian L, et al. New J Chem, 2016, 40: 3 075-3 079.
- [5] Abdellah M, et al. Advanced Materials, 2015, 27: 3 909-3 914.
- [6] 何万林,等. 工程塑料应用, 2016, 44(11): 48-52.
He Wanlin, et al. Engineering Plastics Application, 2016, 44(11): 48-52.
- [7] 王宏,等. 工程塑料应用, 2015, 43(9): 44-48.
Wang Hong, et al. Engineering Plastics Application, 2015, 43(9): 44-48.
- [8] Ahmed F E, et al. Desalination, 2015, 356: 15-30.
- [9] Sun B, et al. Progress in Polymer Science, 2014, 39: 862-890.
- [10] Schaffner F, et al. Desalination, 2004, 170(2): 113-121.
- [11] Wang Yaoming, et al. J Membr Sci, 2010, 365(1-2): 294-301.
- [12] Wang Yaoming, et al. J Membr Sci, 2010, 362(1-2): 249-254.
- [13] Wang Xiaolin, et al. Bioresource Technology, 2012, 125: 165-171.

- [14] Zhang Xu, et al. J Membr Sci, 2011, 379:184–190.
- [15] Quoc A L, et al. Innov Food Sci Eng Tech, 2011, 12(1):45–49.
- [16] Bejerano T T, et al. Desalination and Water Treatment, 2015, 56:1 421–1 426.
- [17] 王艳, 等. 工程塑料应用, 2014, 42(11):59–63.
- Wang Yan, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(11):59–63.
- [18] Li W, et al. Sci China Mater, 2016, 59(4):287–321.
- [19] Jung J W, et al. J Mater Chem A, 2016, 4(3):703–750.
- [20] Peng S, et al. Chem Soc Rev, 2016, 45(5):1 225–1 241.
- [21] Spivak A F, et al. Appl Phys Lett, 1998, 73:3 067–3 069.
- [22] Fridrikh S V, et al. Phys Rev Lett, 2003, 90:144 502.
- [23] Casper C L, et al. Macromolecules, 2004, 37(2):573–578.
- [24] Liu Haiqing, et al. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2002, 40(18):2 119–2 129.
- [25] 贾琳. 基于表面张力下取向微纳米纤维的优化制备及应用 [D]. 上海: 东华大学, 2013.
- Jia Lin. The optimized preparation and application of electrospun aligned micro-nano fibers on the basis of surface tension[D]. Shanghai: Donghua University, 2013.
- [26] Katti D S, et al. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2004, 70(2):286–296.
- [27] Buchko C J, et al. Polymer, 1999, 40(26):7 397–7 407.
- [28] 崔志香, 等. 材料科学与工程学报, 2015, 33(6):786–790.
- Cui Zhixiang, et al. Journal of Materials Science & Engineering, 2015, 33(6):786–790.
- [29] Wang Chi, et al. Macromolecules, 2007, 40(22):7 973–7 983.
- [30] 宫宇山. 静电纺丝制备聚氧乙烯三维蜂窝结构的研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
- Gong Yushan. Study of self-assembly of electrospun honeycomb structure of PEO[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013.
- [31] Zabolotskii V, et al. Desalination, 2014, 342:183–203.
- [32] Wang Qiuyue, et al. Journal of Membrane Science, 2017, 524:370–376.
- [33] Yoon K, et al. Journal of Materials Chemistry, 2008, 18:5 326–5 334.
- [34] Pan J F, et al. Materials Chemistry and Physics, 2017, 186:484–491.
- [35] McDonald M B, et al. ACS Appl Mater & Interfaces, 2014, 6:13 790–13 797.
- [36] Yuji Wakamatsu, et al. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 300:442–445.
- [37] Zhou Tingjin, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2013, 29(1):166–170.
- [38] Zhou Tingjin, et al. Advanced Technologies in Manufacturing, Engineering and Materials, 2013, 774–776:795–798.
- [39] Li Zhonggui, et al. Contemporary Approaches in Material Science and Materials Processing Technologies, 2015, 1120–1121:141–147.
- [40] 陈晓, 等. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(5):154–158.
- Chen Xiao, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2015, 31(5):154–158.
- [41] 潘杰峰. 静电纺丝技术制备离子交换膜 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2015.
- Pan Jiefeng. The preparation of ion exchange membrane based on electrospinning[D]. Hefe: University of Science and Technology of China, 2015.
- [42] Shen Chunhui, et al. Energy Environ Sci, 2017, 10:1 435–1 442.
- [43] Melnikov S S, et al. Petroleum Chemistry, 2011, 51:577–584.
- [44] Rajesh A M, et al. Electrochemical Acta, 2012, 66:325–331.

德国塑料包装行业前景乐观,但原材料及税改压力大

德国塑料包装行业协会 (IK) 最新的调查显示,近 90% 受访者认为当前行业经济形势良好,他们对 2018 年销售有着积极的期待,不过德国塑料包装行业依旧面临原材料涨价、税改冲击等不利因素。

IK 在 2017 年 12 月份针对 100 名行业人士进行了简单调查,调查结果显示,有 90% 的企业认为当前的经济形势良好。该协会表示:“与 2017 年年初相比,对行业经济形势充满信心的企业比例显著上升;2017 年初,认为经济环境良好的会员仅占 70%。”受访者对 2018 年第一季度的销售预期进行了更积极的评价,但出口评估与 2017 年基本持平。近 60% 的受访者表示,他们预计原材料价格将上涨,这可能会影响塑料包装的价格。IK 调查补充道:“盈利状况依然紧张。”

根据 IK 的调查结果,过去两年超过平均水平的业绩使得企业期望值再次升高。不过,IK 总经理 Ulf Kelterborn 就调查结果发表评论时提醒,“前景乐观”的预测不能掩盖德国的经济正面临“日益增长的威胁”这一事实。

他指出:“除了电力成本居高不下的问题,德国现在还需要为更强劲的国际税收竞争做好准备。”Kelterborn 表示,美国的企业减税政策已经引发了中国和其他工业国家相应的税制改革。“德国企业超过 28% 的有效课税负担已经相当沉重,急需更正。”

IK 指出,其他风险因素为“日益严重的技能不足”,以及空间和数字基础设施方面,而且,这些因素可能会恶化,并以“快于预期”的速度阻碍经济增长。IK 总结说:“政府需要尽快在这方面做出前瞻性的决定。” (中国塑机)