

# Application and Development Status of Civil CNF/PVA Hydrogels and Their Composites

Fangfang Liu, Yao Wang, Mengmeng Zhao, Lianliang Huang

College of Material Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan Shanxi  
Email: 840936978@qq.com

Received: May 27<sup>th</sup>, 2018; accepted: Jun. 13<sup>th</sup>, 2018; published: Jun. 28<sup>th</sup>, 2018

---

## Abstract

Cellulose nanofibers/polyvinyl alcohol (CNF/PVA) hydrogels and their composite materials have excellent physical chemical and mechanical properties. So, they have withstood the test of practice and have been widely used in life. In this paper, through the comprehensive analysis of the performance and application of civil CNF/PVA hydrogels and their composites materials, the application and development status of them in wastewater treatment is emphatically explained. The purpose of paper is to provide theoretical guidance for further exploring the civil CNF/PVA hydrogels.

## Keywords

Polyvinyl Alcohol, Hydrogels, Sewage Treatment, Biomedical Science

---

# 民用CNF/PVA水凝胶及其复合材料的应用及发展现状

刘芳芳, 王 耀, 赵蒙蒙, 黄连亮

太原理工大学, 材料科学与工程学院, 山西 太原  
Email: 840936978@qq.com

收稿日期: 2018年5月27日; 录用日期: 2018年6月13日; 发布日期: 2018年6月28日

---

## 摘 要

纤维素纳米纤维/聚乙烯醇(CNF/PVA)水凝胶及其复合材料具有优异的物理化学性能及力学性能,并且经受住了实践的考验,在生活中得到了广泛的应用。本文通过对民用CNF/PVA水凝胶及其复合材料的性能及应用综合分析,着重说明了CNF/PVA水凝胶在污水处理方面的应用及发展现状,为进一步探索民用

CNF/PVA水凝胶提供了理论指导。

## 关键词

聚乙烯醇, 水凝胶, 污水处理, 生物医学

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

## 1. 引言

CNF/PVA 水凝胶是一种三维网状的, 内部能够溶胀一定水分的胶态物质, “凝胶”这一名称最早是在十九世纪中后期由胶体化学创始人 Graham 提出的。最初的凝胶应用可以追溯到中国古代的豆腐制作[1]。日本、美国等对合成高分子水凝胶的研究从 60 年代初开始, 我国对高分子水凝胶的研究始于 80 年代初[2]。20 世纪初 PVA 水凝胶得到了进一步发展。

## 2. 纤维素纳米纤丝与聚乙烯醇的制备与交联

目前, CNF 的制备方法主要有酸水解法、2,2,6,6-四甲基哌啶-氧-自由基(TEMPO)氧化法和机械处理法等。机械处理法又包含着高压均质法、低温破碎法、研磨法、超声处理法等。PVA 可以运用反复冷冻解冻法制得。PVA 与 CNF 的交联大致可分为三类: 物理交联法, 辐射交联法以及化学交联法。通过检测, 物理交联法与辐射交联法与化学交联法相比, 水凝胶的化学性质不够稳定, 容易受到其他因素的影响, 比如物理交联法易受到温度的影响, 从而导致水凝胶不易成型;辐射交联法易受到辐射源, 辐射强度的影响。所以目前大部分都采用化学交联法得到水凝胶, 如:

### 1) 硼砂交联 PVA 与 CNF [3]

将一定量的硼砂与 CNF 分散液混合起来再加入一定量的 PVA 中搅拌均匀, 静置一段时间并去除气泡, 等待其凝胶化。

### 2) 戊二醛交联 PVA 与 CNF [4]

取一定量的 PVA 与 CNF 混合溶液, 静置一段时间待二者混合均匀后向其中加入一定量 HCl 以及戊二醛, 待其混合后, 进行水浴加热, 进行凝胶化。

### 3) 聚乙二醇(PEG)强化 PVA 与 CNF 水凝胶性能[3]

向一定质量分数 PVA 溶液中加入适量的 PEG, 再将 CNF 加入其中, 混合均匀后去除气泡, 并进行冷冻循环, 将循环后的溶液加入去离子水中, 进行凝胶化得到质量优良的水凝胶。

## 3. 性能研究

吸附性: PVA 水凝胶是一种三维网状的结构, 由于具有羟基以及其余离子集团而大大加强了其吸附性能。纤维素纳米晶(CNC)具有较大的比表面积, 提高了 PVA 的吸附容量, 在 PVA 水凝胶中加入 CNC 后可以显著提高其吸附性。结果显示: 当吸附剂用量为 0.5 g 时, CNC 与 PVA 质量比为 1:20 时, CNC/PVA 水凝胶对 10 mL 浓度为 20 mg/L 的亚甲基蓝的平衡吸附容量为 1.35 mg/g, 是 PVA 水凝胶吸附容量的两倍[5]。

力学性能: PVA 水凝胶有较好的溶胀性能、压缩强度、拉伸性能等。因其较好的力学性能, 人们也

越来越关注 PVA 水凝胶, 并通过加入碳纳米管、PEG、CNF、CNC 等对其性能进行改善。实验结果显示: CNF 与 PEG 的加入都提高了其力学性能, 其中 CNFs-PEG/PVA 的溶胀度最好, 达到了 980%, 较纯 PVA 水凝胶的溶胀度提高了 66.1%。PEG/PVA、CNFs-PEG/PVA 水凝胶的压缩强度均高于纯 PVA 水凝胶, 分别为 0.24 MPa、0.22 MPa。在 CNF 的含量为 10% 情况下, 以相同厚度的 PVA 纯膜为对照组, 纯 PVA 膜的拉伸强度为 76 MPa, 弹性模量为 4.4 GPa, 当加入 CNF 后, CNF/PVA 混溶膜的拉伸强度增加到 110 MPa, 弹性模量增加到了 6.6 GPa, 相对纯 PVA 提高了 50%, 断裂伸长率则减少为 3.5%, 这可能是由于 CNF 与 PVA 形成了交联作用, 从而限制了 PVA 的分子的运动造成的[6]。通过添加剂的加入, 很大程度上提高了 PVA 水凝胶的力学性能, 更好的应用到各种领域中, 为人民服务。

热性能: PVA 热稳定性大致可分为 3 个阶段, 初始分解温度 235℃ 左右, 再加入 CNFs 后, CNFs/PVA 水凝胶初始温度到了 300℃ 左右, 这是由于 CNF 与 PVA 的交联产生了氢键, 要想破坏, 必须提供更大的热量[5]。

导电性: PVA 水凝胶本身有一定的导电性, 再向其中加入 PPy (聚吡咯) 和 CNF 或者 MWCNTs (羧基化多壁碳纳米管) 后, PVA 的导电性能将有很大的提高。当 CNF 质量分数为 2.0%, PPy 质量分数为 0.5% 时, 凝胶导电率可达  $3.38 \times 10^{-2} \text{ S/m}$  [7]。当 MWCNT 与 PVA 的质量比为 2:100 时, MWCNT/PEG-PVA 复合凝胶的电导率最大为  $6.96 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ , 比 PEG-PVA 水凝胶的电导率增大了 2 个数量级[8]。

生物相容性: CNF/PVA 是一种具有亲水性的三维网状结构, 质地较柔软, 并且能保持大量水分而且无毒害, 可以充当一定的生物组织, 具有良好的生物相容性, 东华大学用细菌纳米纤维素所做的实验知道细菌纳米纤维素/聚乙烯醇复合管具有良好的细胞相容性, 其中以 D-BNC/聚乙烯醇复合管的效果最好[9]。

#### 4. 国内民用水凝胶的应用现状及分析

##### 1) 污水处理

目前污水处理的方法有物理法、化学法、生物法、生物膜法、自然生物处理法、厌氧生物处理法等。CNF/PVA 水凝胶进行处理是利用了吸附性, 其三维网状结构和相应的离子官能团都能有效的吸附在污水中的一些离子, 做到对污水的净化。

CNF/PVA 污水处理与其他污水处理方法相比具有自己的优势, 与活性污泥法比较, 温度适用范围更大, 处理污水的数量也是活性污泥法的两倍, 所消耗的时间也缩短了几小时, 产生污泥的量也减少了大约 10%。从日本尤尼吉卡公司的 COD 生物反应器以及日本可乐丽公司的“可乐凝胶”都可以看出 CNF/PVA 水凝胶在污水处理方面已经有了较好的应用及发展, 并且可乐丽公司产品与活性污泥法等传统工艺相比, 能够通过小型设备进行有效的处理, 在普通家庭用合并净化槽、工厂用排水设施以及污水处理厂等领域具有良好的应用前景。

从张毅等人的实验中可以看出: 在 CNF/PVA 水凝胶中加入适量的聚丙烯酸酯类刚性弹性纳米粒子 (ACM), 使得 CNF/PVA 与硼酸的交联速度较快、亲水性降低、提高水凝胶耐水冲击性能和拉伸力学性能、在受力发生破坏后仍能较完整的保持其网孔结构, 这些对于 CNF/PVA 水凝胶的吸水持水能力、溶胀率、传质能力有很大的提高, 并有效的提高了污水处理效率[10]。

##### 2) 生物医学

随着科技的发展, 医用上的投入随之增多, 医学技术也在逐步的提高, 一些人造骨、人造皮肤等相继出现。CNF/PVA 因为其良好的生物相容性以及低毒性和吸水量大等优点应用在生物医学上, 目前在人工软骨、药物释放、伤口敷料、人工细胞微囊化、眼科方面、微生物、细胞固定载体方面有应用[11]。

##### 3) 面膜

水凝胶面膜属于一种新科技产品, 主要是通过将亲水性凝胶作为面膜基质做成的。CNF/PVA 水凝胶贴附性强, 内含有大量的水分, 能长久的滋润我们的皮肤并且其无毒性对人体无害[12]。目前伊思、兰芝、可莱丝和 SOS'0 等品牌都有生产水凝胶面膜。虽然目前水凝胶面膜没有普及, 但已有了发展的雏形, 相信以其良好的特性会在将来有所广泛应用。

## 5. 水凝胶的发展前景

近年来, 随着社会的进步, 环境污染日趋严重, 各国将环境治理问题提上日程, 更多关于环境治理的项目应运而生, 譬如聚乙烯醇水凝胶/MBR 膜污水处理曝气装置等, 其用 CNF/PVA 水凝胶量巨大, 除此之外, 在医疗、护肤品等方面亦存在很大的潜力。水凝胶及其复合材料作为理想的功能材料预计未来市场十分广阔。同时, 开展水凝胶低成本、优化设计与制备基础研究, 有助于水凝胶及其复合材料相关市场的占领。

## 6. 结语

综上所述, 民用水凝胶及其复合材料由于其优越的物理化学及力学性能在国内外的污水处理, 生物医学, 护肤品等领域都有着非常广泛的应用。此外, 水凝胶还有着非常广阔的市场等着人们去开发、探索, 以发挥水凝胶的真正效益。

## 参考文献

- [1] 吴李国, 章悦庭, 胡绍华. 聚乙烯醇水凝胶的制备及应用进展[J]. 东华大学学报, 2001, 27(6): 114-118.
- [2] 韩颂军, 杨荣杰. 聚乙烯醇(PVA)水凝胶研究进展[J]. 材料导报, 1997(2): 43-45.
- [3] 徐朝阳, 李健昱, 石小梅, 等. 聚乙二醇改性纳米纤维素/聚乙烯醇复合水凝胶的制备及性能[J]. 复合材料学报, 2017, 34(4): 708-713.
- [4] 王志国, 蒋杰, 司玉丹, 等. 纳米纤维素聚乙烯醇复合凝胶的制备及表征[J]. 南京工业大学学报, 2017, 39(6): 19-24.
- [5] 黄迪, 商玉慧, 刘静, 等. 纤维素纳米晶对聚乙烯醇水凝胶吸附性能的影响[J]. 聊城大学学报, 2017, 30(2): 40-44.
- [6] 王海莹, 李大纲. 纳米纤维素三维网状增强聚乙烯醇复合材料的研究[J]. 塑料工业, 2014, 42(4): 116-119.
- [7] 韩景泉, 丁琴琴, 鲍雅倩, 等. 纤维素纳米纤丝增强导电水凝胶的合成与表征[J]. 林业工程学报, 2017, 2(1): 84-89.
- [8] 徐朝阳, 李健昱, 江向东, 等. MWCNTs 增强聚乙二醇 - 聚乙烯醇复合水凝胶的制备及性能[J]. 复合材料学报, 34(6): 1191-1198.
- [9] 唐敬玉, 包露涵, 李雪, 等. 细菌纳米纤维素与聚乙烯醇复合水凝胶管的生物相容性表征[J]. 中国组织工程研究, 2017, 21(34): 5474-5480.
- [10] 张毅, 惠冰, 叶林. 原位交联制备聚乙烯醇深丙烯酸酯弹性体复合水凝胶结构及固定化污水处理研究[C]//中国化学会, 中国机械工程学会, 中国材料研究学会. 成都: 2014 年全国高分子材料科学与工程研讨会, 2014.
- [11] 崔福兴. PVA 水凝胶的制备及在生物医学工程中的应用[J]. 粘接, 2010, 3(5): 64-68.
- [12] 张小铿, 陈乾华, 梁国康, 等. 利用响应面分析法优化聚乙烯醇水凝胶面膜配方[J]. 广东化工, 2016, 43(22): 24-27.

**知网检索的两种方式：**

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2160-7613，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：[ms@hanspub.org](mailto:ms@hanspub.org)