

缩醛绿色制备工艺及其在包装领域的应用

徐仁奎, 赵文豪, 任亚平, 黄能坤, 谈继淮*, 朱新宝*

(南京林业大学 化学工程学院, 南京 210037)

摘要: **目的** 归纳分析不同类型固体酸制备缩醛化合物的方法, 旨在为绿色合成工艺在包装材料领域的广泛应用提供参考。**方法** 通过梳理催化合成缩醛化合物的固体酸种类, 对比分析不同催化剂的合成机理及其利弊, 包括负载型杂多酸、金属氧化物、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 固体超强酸和负载型离子液体等, 总结近年来国内外关于缩醛化合物在包装材料领域应用研究的趋势。**结论** 大量相关文献证明了利用缩醛化合物制备包装材料的可行性, 采用固体酸制备缩醛的方法符合绿色可持续发展理念, 为缩醛绿色化和可控制备工艺开辟了新途径, 有力推动了缩醛衍生产品在包装材料领域的大规模应用。

关键词: 缩醛; 合成工艺; 固体酸催化剂; 包装材料

中图分类号: TB484 文献标志码: A 文章编号: 1001-3563(2024)11-0044-11

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2024.11.005

Eco-friendly Preparation Process of Aldehyde and Its Application in Packaging Material

XU Renkui, ZHAO Wenhao, REN Yaping, HUANG Nengkun, TAN Jihuai*, ZHU Xinbao*

(College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

ABSTRACT: The work aims to collate and analyze the preparation of aldehyde compounds with various types of solid acids, so as to provide a reference basis for their green synthesis processes and extensive applications in the field of packaging materials. The types of solid acids used in the catalytic synthesis of aldehyde compounds were sorted out and the synthesis mechanisms and pros and cons of different catalysts were analyzed comparatively, including supported heteropoly acids, metal oxides, $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ super-strong solid acids, and supported ionic liquids. The recent trends in the research and development of aldehyde compounds in the field of packaging materials in China and abroad were summarized. Loss of relevant literature confirms the feasibility of using aldehyde compounds to prepare packaging materials, and the method of synthesizing aldehydes using solid acids aligns with the principles of green and sustainable development. This opens up new pathways for the green and controllable preparation process of aldehydes, thereby significantly advancing the large-scale application of aldehyde derivative products in packaging materials.

KEY WORDS: aldehyde; synthesis technology; heterogeneous catalyst; packaging material

包装材料及制品的发展程度体现了社会和科技的进步, 包装材料先后经历了原始包装、传统包装和现代包装 3 个发展阶段^[1]。中国作为全球第二大经济体, 是世界包装制造和消费大国, 拥有全球发展迅速、规模宏大且潜力巨大的包装市场。包装材料的多样化需求 (包括纸张、塑料、金属、玻璃等) 有力推动了增塑剂、发泡材料、胶黏剂、油墨等行业的发展, 目

前包装材料工业已成为国民经济的重要支柱产业^[2]。

缩醛是一类含有醚键的化合物, 它具有优异的稳定性和相容性^[3], 广泛应用于溶剂、染料、塑料、润湿剂的生产^[4]。将缩醛化合物作为交联剂时, 添加醛基和羰基使合成体系的缩醛度不断增加, 构建三维网状结构, 赋予材料稳定性, 可以提高包装材料的性能^[5], 因此缩醛成为包装材料的重要组成部分。甲缩醛具有

低沸点、亲水性和优良的溶解性,被广泛应用于油墨溶剂、印染助剂、油漆稀释剂等包装材料行业。通常以硫酸催化的缩醛反应合成甲缩醛^[6],这与绿色包装理念不符。由于固体酸催化剂表面拥有丰富的酸性活性位点,可显著提高催化剂的活性,因此广泛应用于酯化、醚化等多个化学领域。与传统的液体酸相比,固体酸催化剂通过简单过滤进行回收循环利用,能大幅降低生产成本。此外,固体酸的应用有效规避了液态酸催化剂可能带来的腐蚀性问题,延长了设备的使用周期。更为关键的是,固体酸符合绿色化学和可持续发展原则,减少了有害酸性废料(如酸洗废水等)的排放,降低了化学制造业对环境的污染,因而将固体酸应用于催化过程是化工行业走向绿色生产的关键一环。为此,文中从缩醛化合物的绿色制备工艺出发,对催化合成缩醛化合物的固体酸种类和机理进行归纳总结,介绍缩醛化合物在包装材料领域的应用,旨在为其可控合成及应用于包装材料领域提供有效依据。

1 缩醛反应催化体系

在缩醛反应中,醛类中羰基碳原子因其具有较强的正电性,容易被醇类中羟基的氧原子上的孤电子对所攻击,从而形成半缩醛,半缩醛与另一分子醇脱水形成缩醛^[3],如图 1 所示。缩醛反应需要酸性环境来促进羟基与羰基之间的缩合,目前工业缩醛合成主要依赖均相酸性催化剂,如 H_2SO_4 ^[7]、 HCl ^[8]等,少数以过渡金属为反应催化剂,如 Rh ^[9]、 Pt ^[10]、 Pd ^[11]。多年来,学者们对催化缩醛反应的固体酸进行了探究^[12-14],主要分为四大类:负载型杂多酸、金属氧化物固体酸、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 固体超强酸和负载型离子液体。

1.1 负载型杂多酸催化剂

杂多酸(盐)是一类由 2 种或多种不同的无机含氧酸,通过缩合反应形成的复合酸或其盐类,也称为多金属氧酸,它们由阳离子、杂多阴离子和结晶水等部分构成,其结构同时具有金属氧化物和配合物的结构特征,而其结构表明杂多酸属于强质子酸。卢镇等^[15]制备了含

锰铬钼钒的杂多酸催化合成乙二醇缩苯甲醛,产率达到 72.5%,证明杂多酸(盐)对于缩醛反应具有优秀的催化效果。其中, Keggin 簇结构杂多酸具有结构稳定的优点。由于杂多酸颗粒的尺寸过小^[16],导致其回收困难,因此国内外学者考虑通过将杂多酸进行负载改性,以提高其催化效率和循环方面的性能,并取得了显著进展。为了提高催化剂的比表面积,采用载体负载方法。这种方法在减少杂多酸消耗的同时,利用载体可循环使用的特点,提高了其催化效率和循环性能。目前,常用的杂多酸载体有 2 种类型:介孔(孔径 2~50 nm)载体,如 USY 分子筛、介孔硅、介孔碳等;微孔(孔径 < 2 nm)载体,如氧化铝、沸石、活性炭等^[17-18]。

Castanheiro 等^[19]以 USY 分子筛为载体,以固载磷钼酸为催化剂,对甘油和戊醛进行缩醛化,在反应温度为 70 °C 时,以负载量 1.1% 的 $\text{HPMo}_2@\text{Y}$ 催化生成了五元环化合物。在甘油与戊醛的物质的量之比为 1:2.5 时,该催化剂对缩醛反应表现出最佳的催化性能,产物选择性最高达到了 85%。

Sadjadi 等^[20-21]采用一种新型方法制备了分级沸石,即部分脱铝的 NaY 经 PluronicF-127 处理后,与 NH_4NO_3 反应,得到 H 型沸石,以 H 型沸石为载体,用离子液体对其进行功能化,并用于杂多酸的固定,其结构具有强酸性、高比表面积和热稳定性。此催化剂在 55 °C,甘油与丙酮的物质的量之比为 1:20 时,产率高达 98%。由于杂多酸的浸出率较低,因此该催化剂可回收使用。在此基础上,膨润土在甲苯溶剂中与乙烯基三甲氧基硅烷发生反应,形成官能化的膨润土(Bent-V)。随后,Bent-V 与聚合引发剂和单体发生反应,经过回流和沉淀,形成膨润土-聚合物复合材料(Bent-P)。通过在甲醇中加入三乙醇胺对 Bent-P 进行处理,引入了离子液体,形成了 Bent-P-IL。最后,通过将磷钨酸(HPW)水溶液加入 Bent-P-IL 中搅拌,实现了 HPW 的有效固定,完成了 Bent-P-IL-HPW 催化剂的制备,如图 2 所示。实验结果表明,在此催化剂作用下,转化率高达 100%,且产率高达 99%,催化剂可循环反应 4 次,且活性未降低。

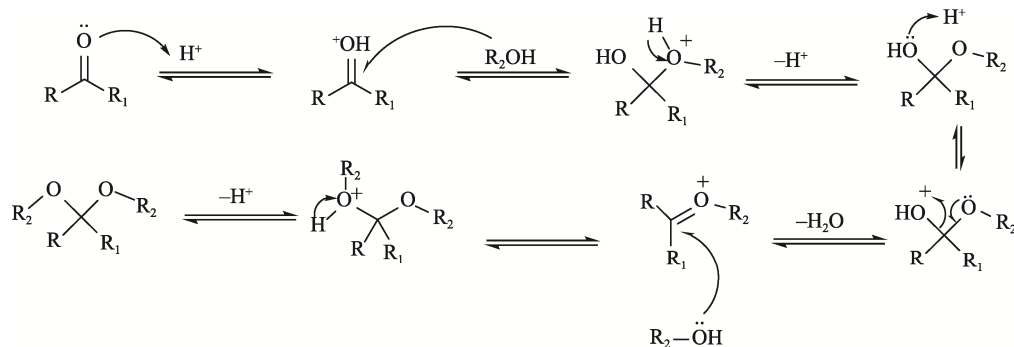
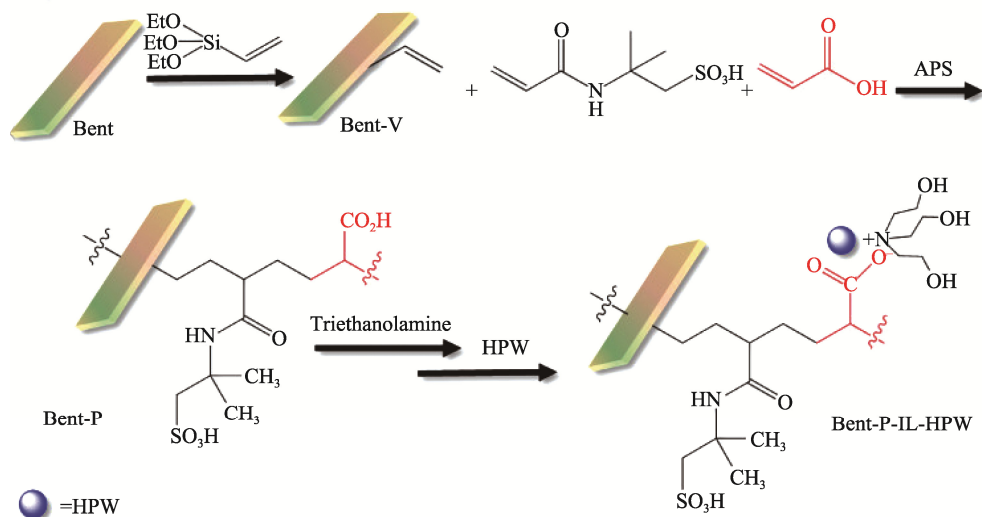


图 1 缩醛反应机理
Fig.1 Mechanism of aldehyde reaction

图2 Bent-P-IL-HPW 合成过程示意图^[20]Fig.2 Schematic diagram of the synthesis process of Bent-P-IL-HPW^[20]

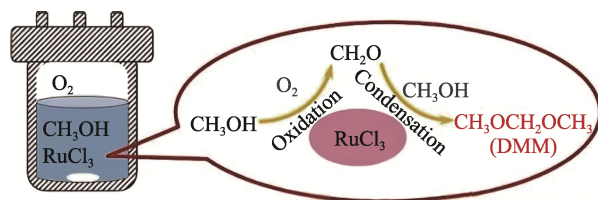
针对 Bronsted-Lewis 双酸功能化杂多酸的研究已经取得了一系列显著成就。具有双酸特性的杂多酸因其酸量和强度可调控催化,且其可重复性能优异,成为国内外研究人员关注的热点。未来将重点探究该类型催化剂的物理化学属性及其在更广泛领域内的应用潜力。杂多酸的双酸特性不仅为深入解析催化机制提供了新的视角,也为设计和合成多功能高效催化剂打开了新的窗口。这些研究不仅将推动基础科学领域理论的进步,同时有望带来工业催化实践的革新,为环境友好型化学合成提供动力。

1.2 金属氧化物

在工业生产中,由于金属氧化物具有高稳定性、强疏水性、高催化活性,以及多次循环等特性,因此被广泛应用。根据金属中心的不同,可将金属氧化物催化剂分为贵金属氧化物和非贵金属氧化物^[22]。其中,负载型 Ru 能够调节自身的价态和表面电荷密度,使得醇醛能够在较低压力下实现高选择性的缩合。

1.2.1 贵金属氧化物

利用贵金属氧化物的氧化还原性和酸性,将醇类一步催化合成缩醛。Li 等^[23]在研究缩醛反应时,发现了一种通过 RuCl_3 催化剂将甲醇(CH_3OH)一步转化为甲缩醛(DMM)的方法。这种方法的优点是在反应温度为 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 时,甲缩醛的选择性高达 $90\%\sim 94\%$,且只需氧气即可,无须添加其他氧化剂。反应机理如图3所示,在 RuCl_3 催化甲醇氧化过程中, Ru^{3+} 不仅促进了甲醇向甲醛的转化,也被还原为 Ru^{2+} 。随后,参与反应的氧气将 Ru^{2+} 氧化为 Ru^{3+} ,形成了有效的氧化还原循环。此外, RuCl_3 的 Lewis 酸性质有助于促进甲醛的进一步反应,如:与甲醇缩合生成甲缩醛,通过一步法直接制备缩醛。相较于常规的两步法,不仅减少了反应步骤,而且避免了醛的过度氧化。

图3 RuCl_3 催化甲醇氧化制备甲缩醛的机理^[23]Fig.3 Mechanism of RuCl_3 -catalyzed oxidation of methanol to formaldehyde^[23]

Castellanos-Blanco 等^[24]以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体,进而负载 Rh、Pt、Ni 的单金属或双金属催化剂,并考察其催化性能。结果表明,双金属催化剂 $\text{Ni}_{1.5}\text{Rh}_{1.5}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在此催化反应中的效果最为显著,产物选择性达到 100% 。Sheikh 等^[25]采用不同助催化剂(Au、Pt、Pd、Ru)与钴负载于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,制备双金属催化剂,并对该催化剂在乙醛与甲醇的缩醛合成反应中的催化性能进行了系统评估。结果表明,双金属催化剂的催化性高于单金属的催化性能,且不同于助催化剂的选用,它对双金属催化剂的性能具有显著影响,为催化剂的设计提供了宝贵参考,并促进了催化技术的发展。

1.2.2 非贵金属氧化物

Fan 等^[26]采用溶胶-凝胶法制备 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂,催化甲醛合成甲缩醛,并测试其催化性能。研究发现,B 酸性位点对缩醛的产量至关重要, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 复合催化剂的活性随着 Bronsted 酸度的增加而降低,DMM 的产率随着 Bronsted 酸性位点的增加而增加。

Faye 等^[27]制备了 $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$ 催化剂,通过改变催化剂的制备工艺和负载含量,研究它对反应选择性的影响。结果表明,催化剂的活性与负载量成反比,与制备方法无关。Thavornprasert 等^[28]将 Fe-Mo-O 催化剂置于高浓度甲醇的反应混合物中,大大提高了 DMM 的选择性,结构如图4所示。Fe、Mo 分布在催化剂结构的

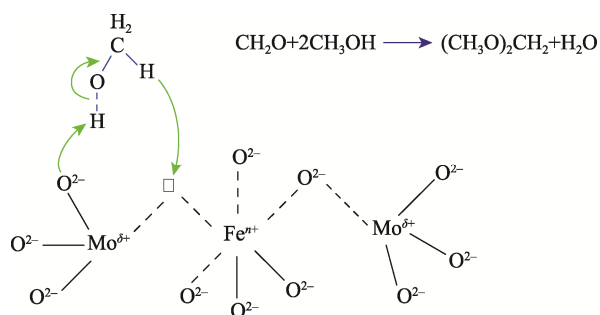


图 4 Fe-Mo-O 催化甲醇制备甲缩醛的机理
Fig.4 Mechanism of methanol to formaldehyde conversion catalyzed by Fe-Mo-O

最外层, Fe 的存在增强了催化剂的氧化性, Fe-Mo 混合氧化物的酸性特性由催化剂表面脱氢后产生的阴离子空位作为 Lewis 酸位点决定。XPS 分析结果还表明, 气相中的氧导致催化剂表面的再氧化和活性位点的再生, 表明存在 Marsvan Krevelen 机制。在 Me、Fe 的协同作用下, 催化剂展现出更佳的性能, 当 Mo/Fe 的物质的量比值为 3.4 时, DMM 的产率达到最高值。

非贵金属氧化物催化剂催化缩醛的过程主要涉及对晶格结构和氧化态的调控, 以达到优化醇类物质的氧化还原反应能力, 从而高效制备甲缩醛前驱体。随后, 利用不同效应元素的特性调整, 促使它与甲醇发生缩合反应, 形成所需的甲缩醛。虽然金属氧化物对缩醛反应的催化选择性极高, 但其较高的制备成本和容易失活的缺点促使研究人员将研究重心转移到其他类型的催化剂上。

1.3 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 固体超强酸

$\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 固体超强酸是一类常见的固体酸, 其强度比浓硫酸高 10^4 倍^[29]。唐帮成等^[30]制备了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_2$ 催化乙二醇和苯甲醛合成苯甲醛乙二醇缩醛, 当醇与醛的物质的量之比为 2:1 时, 产率达到 76.3%。 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 催化缩醛反应的本质是酸性中心对反应的促进, 其酸性中心组成的配位方式主要分为 3 类: 单配位、桥式双配位和螯合式双配位^[31-34], 如图 5 所示。

Arata^[35]研究表明, Lewis 酸中心与 Bronsted 酸中心可以互相转化。从 IR 探测的结构表明, 固体超强酸的结构存在大量 S—O 结构, S—O 化学键的共价双键具有强烈的吸电子效应, 导致 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 存在超强酸性, 而结构中 O 的电负性大于 S 的电负性。根据诱导效应

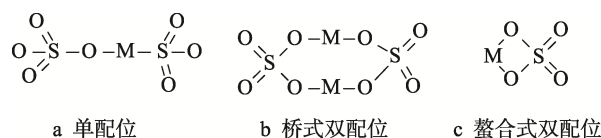


图 5 配位方式
Fig.5 Coordination mode

原理, S 周围的电子云向 O 偏移, 因此 M—O 的电子云也向 O 偏移, 继而得知 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸的酸性中心 M 为 Lewis 酸中心。在制备固体超强酸时, 需要进行干燥和焙烧^[36], 在此过程中, 水分子因高温不断从 Lewis 酸中心解离, 从而形成 Bronsted 酸中心^[37], 因此也提出了固体超强酸表面 Bronsted 酸中心和 Lewis 酸中心的相互转换模型, 如图 6 所示。

唐新硕等^[38]研究认为, 酸性中心的形成是因表面金属离子与 SO_4^{2-} 发生了反应, 氧化物本身不显酸性, 只有在氧化物与 SO_4^{2-} 发生反应时, 金属离子因 S—O 的诱导效应才显示出酸性, 形成酸性中心。如图 7 所示, 有 2 个及以上的酸中心发生了协同作用, 才能形成酸性中心。 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 固体超强酸催化剂既含有 B 酸中心, 又含有 L 酸中心, 在两者的协同作用下能产生超强酸性, 可以代替液体酸催化剂催化缩醛反应。

龚菁等^[39]以稀土固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-La}^{3+}$ 催化苯甲醛和乙二醇, 合成苯甲醛乙二醇缩醛, 在苯甲醛与乙二醇的物质的量之比为 1:2 时, 产率为 88.3%, 在循环使用 5 次后, 产率仍保持 80.1%。Kulkarni 等^[40]以 $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 为催化剂, 以苯甲醛和甘油为原料, 通过缩醛化制备了苯甲醛缩甘油。结果表明, 在合适的条件下, 产物选择性达到 87.2%。Yang 等^[41]制备了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$, 讨论了它在不同种类缩醛合成中的催化活性, 缩醛产率最高可达 95.8%。Zhong 等^[42]通过磷改性 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, 改性后的催化剂在缩醛反应中的产率超过 90%, 且重复使用 6 次后也未降低其催化活性。

上述研究表明, $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 的酸中心对缩醛反应具有优良的催化作用。由于 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 也存在较多缺点, 如其制备及改性流程较繁琐, 改性材料的价格昂贵, 多次使用也会造成酸量的下降, 堵塞孔道, 并覆盖活性中心, 因此各国学者对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 的制备和改性依旧在不断探索中。

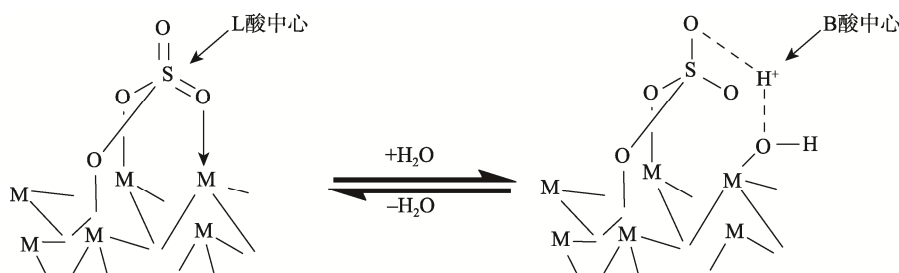


图 6 L 酸和 B 酸相互转化的理论模型
Fig.6 Theoretical model of the mutual conversion between L acid and B acid

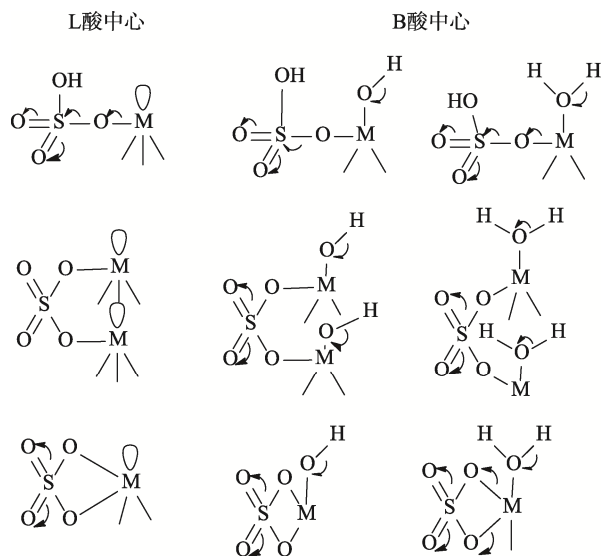


图7 酸性中心示意图

Fig.7 Schematic diagram of acidic center

1.4 负载型离子液体

离子液体作为一种新型极性溶剂,具有良好的化学稳定性,可通过改变其阴阳离子的组成,实现对其功能和物理化学性质的调控^[43]。但是,它存在回收利用率较低、无法循环使用等问题,最优解是将离子液体固载在比表面积大的固体上。固载离子液体不仅可保持原有的催化效率,还具有可重复利用、易分离等优势。

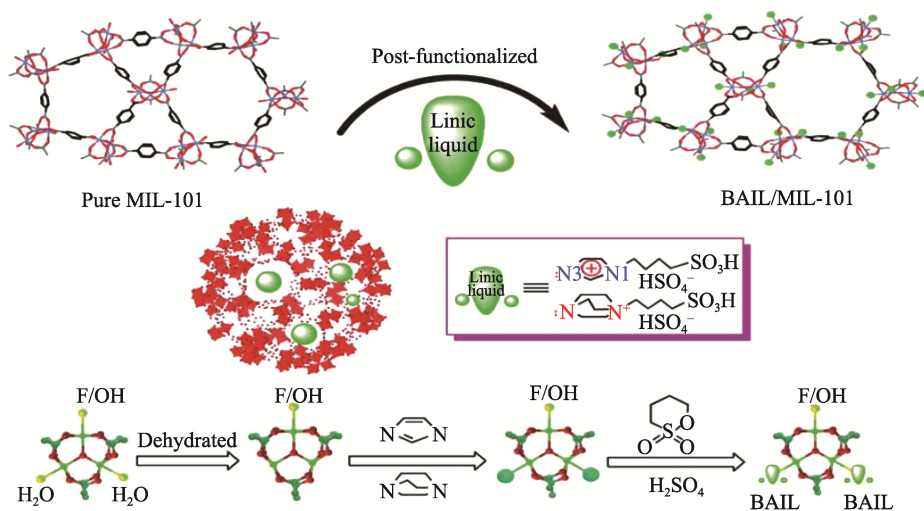
纪敏团队^[44]首次发现,利用配位键实现离子液体在 MOFs 上固载的新方法。通过串联合成改性 (PMS) 技术,在基于 Cr^{3+} 过渡金属有机框架 (MIL-101) 的纳米笼内,先用三乙烯二胺修饰其金属中心,再通过 N-Cr 配位键,引入季铵盐离子液体 TEDA-BAIL,如图 8 所示。该催化剂在催化乙二醇和苯甲醛缩醛反应中表现出

高效性和循环性能,反应产率达到 88%,且经过 6 次循环使用后仍保持良好的活性。

Lou 等^[45-46]以 CuBTC 中的 Cu-NH_2 配位键,将氨基功能化离子液体固定。通过此催化剂,在室温条件下催化丙二腈,并与芳香醛进行缩合反应,在合适条件下反应 3.5 h 后,对苯甲醛的转化率约为 100%。Chen 等^[47]以 2-甲基咪唑和对甲苯磺酸制备酸基,可加深共晶溶剂 (DES),该溶剂在无任何添加剂的情况下显著加快了锆基 MOF 的组装速度,在酸性 DES 中, ZrOCl_2 初步形成了 Zr(IV) 氧有机酸骨架,而碱性 DES 完全溶解了锆基 MOF 的配体。通过探究甲苯磺酸与 2-甲基咪唑之间的强氢键交互作用,在 50 °C 下仅需 2 h,就能有效促进酸性 DES 中羰基氧化锆的有机配位与弱碱性 DES 中苯二羧酸接头的顺利交换。

2 缩醛化合物在包装领域的应用

在包装材料领域迅速发展的推动下,众多研究人员开始聚焦于缩醛化合物在包装领域的应用潜能。分子结构中的极性醚键及其突出的物理相容性,为缩醛化合物的应用提供了坚实的基础。不仅可以作为聚乙烯醇缩醛类树脂等基础包装材料的关键组分,也拓宽了作为功能性添加剂在包装行业中的应用范围。例如,作为增塑剂的双(1,3-二叠氨基丙基)缩甲醛显著改善了材质的柔软度和可塑性^[48];甲缩醛作为助剂,能够提高硬质聚氨酯泡沫材料对冲击的抵抗能力^[49];乙缩醛在胶黏剂领域的应用,提升了三聚氰胺-脲醛的黏接性^[50];聚乙烯醇缩醛亦在墨水配方中发挥作用,提高了墨水的黏结强度,稳定了其流变特性^[51]。这些应用不仅彰显了缩醛化合物提升包装性能的巨大优势,也向包装工业提供了符合可持续和环保要求的新方案,符合现代社会对绿色高效包装材料的期待。

图8 在 MIL-101 纳米笼中通过合成后修饰 BAIL 的通用串联工艺^[44]Fig.8 Generic tandem procedure for synthesizing BAIL confined in MIL-101 nanocages by post-synthetic modific^[44]

2.1 增塑剂

缩醛化合物中的缩醛键赋予了化合物卓越的稳定性, 同时也为增塑剂材料提供了突出的抗高温性能和力学特性, 这些特质使得缩醛类化合物在增塑剂领域得到广泛应用^[52]。

聚乙烯醇缩醛 (PVB) 是一种关键成分, 它不仅是安全夹层玻璃溶剂型树脂在建筑和汽车工业中的重要组成部分, 而且在包装领域也得到广泛应用。该材料因其卓越的透明度和黏合性, 成为高档食品和医药产品包装的优选材料, 为包装品提供了较强的力学强度、紫外线防护及气体隔离等重要特性。在传统生产 PVB 的过程中, 一般利用无机酸催化聚乙烯醇与正丁醛的反应^[53]。Qin 等^[54]以离子液体 [HMIM]⁺HSO₄⁻IL 催化聚乙烯醇和丁醛, 制备 PVB, 与传统方法相比, 该方法具有更大的分子量、黏度和缩醛化度。魏奇^[55]采用甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GM) 为反应助剂, 改性 PVB 树脂, 制备高热稳定性的 PVBM 树脂。在合成过程中, GM 生成甘油缩丁醛, 甘油缩丁醛的添加为反应体系引入了缩醛官能团, 在 PVB 树脂之间产生内增塑作用, 使得树脂具有更好的抗冻性、柔韧性和绝缘性。Chen 等^[56]合成了双 (2,2-二硝基丙基乙烯) 缩甲醛 (BDNPEF), 可以替代常见的商业硝基增塑剂, 随着 BDNPEF 添加量的增加, BDNPEF 增塑缩水甘油基叠氮化物聚合物 (GAP) 预聚物共混物的玻璃化转变温度和黏度随之降低, 表明 BDNPEF 对 GAP 预聚物的有效增塑能力显著增强。特别是 BDNPEF 增塑的 GAP 共混物比双 (2,2-二硝基丙醇) 缩甲醛增塑的 GAP 共混物表现出更高的增塑效率, 这是由于 BDNPEF 具有更好的分子柔韧性。对于塑化聚氯乙烯 (PVC) 材料, Pryde 等^[57]发现双 (2-甲氧基乙基) 缩醛能够提升 PVC 在低温下的力学性能。郑兆杰^[58]以二乙二醇丁醚缩甲醛为增塑剂, 与 NBR 一起熔融时, 其小分子会插入 NBR 的分子链之间, 从而削弱了分子链间的作用力, 分子链的活动性增加, 分子链的缠结程度降低, 使 NBR 在较低温度下就可发生玻璃化转变, 赋予了丁腈橡胶极佳的耐寒性和低温脆性^[59]。Rekha 等^[60]采用缩醛键取代纳米纤维素薄膜中的二级氢键, 并与聚乙二醇进行化学交联。结果表明, 经过缩醛键处理的聚乙二醇塑化纳米纤维素的拉伸性能相较于未处理样品, 提高了 50%, 且最大分解温度达到 360.01 °C。可见, 缩醛显著增强了材料的拉伸性能和热稳定性, 这无疑为包装行业提供了创新解决方案, 既提升了材料的物理性能, 又为绿色环保包装材料的研发开辟了新途径。

2.2 发泡材料

高分子发泡材料作为一种功能性聚合物, 其内部存在分散气体微孔, 赋予其轻质、降噪、隔热等诸多

特性, 可广泛用于缓冲包装等行业^[61-62]。鉴于传统泡沫塑料存在降解问题, 会引发严重的环境污染问题, 聚乙烯醇缩醛 (PVA) 基发泡材料因其优异的微生物降解特性而受到广泛关注。

黄欣洁等^[63]以醛类化合物为助剂, 制备了 PVA 基发泡材料, 并通过红外光谱验证, 在酸性条件下 PVA 与醛类助剂形成缩醛并交联, PVA 单元的缩醛度不断增加, 在形成凝胶状后从体系中析出, 构建了三维网状结构。具有一定缩醛度才能增加发泡材料的吸水性、弹性和稳定性, 醛类助剂的加入, 使得发泡材料具备良好的保水性和缓冲性能。闫冰等^[64]以甲醛为交联剂, 制备了纤维复合聚乙烯醇缩甲醛可降解泡沫材料。辛忠等^[65]以山梨醇缩醛类化合物为助剂, 制备了聚丙烯发泡料。缩醛类化合物的引入显著降低了接枝单体的需求量, 进而增强了聚丙烯发泡专用料的熔体强度和加工流动性。研究表明, 采用此法制备的泡沫样品具有更均匀的泡孔尺寸和更高的泡孔密度, 充分证明缩醛类化合物在发泡料中起到了关键的泡孔成核作用。

2.3 胶黏剂

缩醛类胶黏剂以聚乙烯醇缩甲醛为主, 在该类胶黏剂的制备过程中, 通常是在酸性催化剂的作用下, 促进聚乙烯醇水溶液与甲醛溶液发生缩醛化反应。通过将得到的产物与酚醛树脂等混合, 可以显著提升胶黏剂的韧性和剥离能力, 从而得到广泛应用^[66-67]。Mu 等^[68]制备了一种贻贝仿生胶黏剂, 采用对甲苯磺酸 (TsOH) 催化 3,4-二羟基苯甲醛 (DBA) 缩醛化一步接枝到 PVA 骨架上制备聚 (醇基乙烯醇-g-3,4-二羟基苯基缩醛) (P(VA-g-HBA)), 如图 9 所示。测试结果表明, 贻贝仿生胶黏剂作为热固化胶黏剂, 在不添加任何氧化剂或交联剂的条件下, 仅需 20 min 即可固化, 其黏接强度最高可达 17.3 MPa, 性能优于现有的贻贝仿生胶黏剂及部分商业胶黏剂。左迎峰等^[69]通过将淀粉结构上的羟基转变为醛基, 促使它与酚醛预聚物中的羟甲基酚在高温下发生缩醛反应, 形成了含氧化淀粉的交联体结构, 极大地提升了淀粉胶黏剂的强度和耐水性。石宝存等^[70]将载有缩醛高分子溶液作为胶黏剂的空心玻璃短管或玻璃空心纤维加入混凝土材料中, 提高了其力学性能。Kirchhecker 等^[71]采用 MCM-41 作为催化剂, 促使羟甲基糠醛与甘油发生缩醛反应, 合成了缩醛二醇。该缩醛二醇被进一步用作降解剂及引发剂, 与聚氨酯发生反应, 制备了湿固化型聚氨酯胶黏剂, 它具有对酸及水敏感的解脱胶特性。值得注意的是, 该缩醛二醇的加入并未对聚氨酯薄膜的热稳定性产生负面影响。这种解脱胶特性使得聚氨酯胶黏剂在设备使用寿命终结后, 轻松实现脱黏, 便于部件的回收利用或替换, 拓宽了其应用范围。

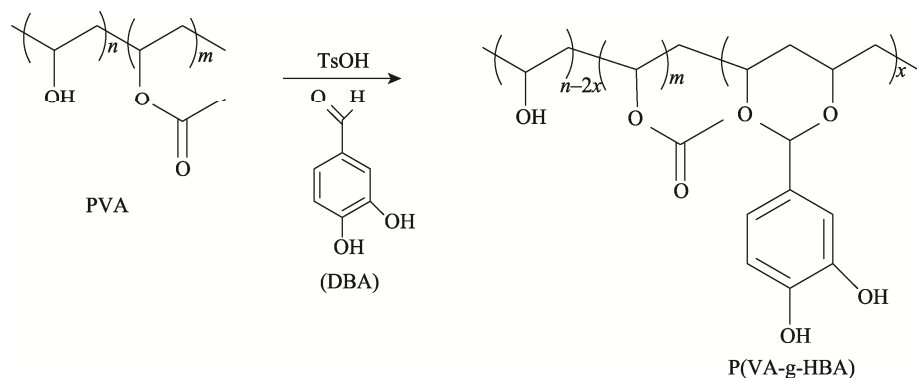


图9 P(VA-g-HBA)的合成方案
Fig.9 Synthesis scheme of P(VA-g-HBA)

2.4 油墨

油墨是包装材料的重要组成部分,甲缩醛具有低毒性、低沸点、亲水性、高溶解性等优良的物理和化学性质,在油墨溶剂中占据着不可或缺的位置^[6]。聚乙烯醇缩丁醛(PVB)具有优秀的耐水性、附着力、流动性,以及对颜料的出色润湿性能,已成为油墨生产中的理想材料。PVB不仅能够调节油墨的黏度和流动性,其稳定的性质也确保了高温条件下油墨颜色的持久不变。除此之外,PVB还能增强油墨的光泽度,使得基材的颜色更为鲜艳。值得一提的是,早在2000年,杜邦公司就已经利用硅基烯酮缩醛作为引发剂和亲核试剂来生产颜料油墨的分散剂。烯酸酯末端基团可以通过与缩醛的配位作用,有效阻止颜料颗粒的团聚,进而维持油墨的稳定性^[72]。Martorana等^[73]尝试以乙二醇功能化的胶冻为原料,与醛基功能化的聚乙二醇混合,制备了离子型油墨。这种油墨利用氨基与醛基间的动态希夫碱键来调节流变性质,不仅能够恢复因乙二醇与结冷胶相互作用而下降的力学性能,而且增加了细胞的相容性。此外,采用缩醛和酚醛羟甲醛制备的树脂,也表现出特种油墨载体的卓越性能^[74]。冯练享^[75]以PVB为油墨的连接料,在实际应用中展现了良好的性能。这些研究不仅证明缩醛类化合物在油墨领域的重要作用,也为油墨的制备和性能改进提供了多样化途径。

3 结语

在绿色化学的框架下,选择可重复利用且具有高选择性的固体酸催化剂,不仅提升了缩醛化合物绿色生产的效率,还能减少设备的腐蚀问题和废物排放。此外,缩醛化合物在包装材料领域具有广阔的应用前景。文中对比了当前缩醛化合物的催化类型,分析了负载型杂多酸、金属氧化物固体酸、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 固体超强酸及负载型离子液体的优点和局限性。目前,将缩醛化合物作为助剂对产品进行改良仍处于发展初级阶段,市场需求巨大。未来的研究重点将聚焦如何生产绿色环保的缩醛化合物,并探索它在包装材料领域的应用。通过创新和完

善生产工艺,既可以降低生产成本,也可以减小对环境的影响,满足可持续发展的需求。在实现经济效益的同时,也保护了环境。

参考文献:

- [1] 李铮. 包装造型设计的历史和发展[J]. 中国包装工业, 2013(4): 28-29.
LI Z. The History and Development of Packaging Design [J]. China Packaging Industry, 2013(4): 28-29.
- [2] 王琪, 李莉, 徐大伟, 等. 我国环境友好包装材料发展研究[J]. 塑料包装, 2023, 33(4): 7-12.
WANG Q, LI L, XU D W, et al. Development of Environmentally Friendly Packaging Materials in China[J]. Plastics Packaging, 2023, 33(4): 7-12.
- [3] 徐寿昌. 有机化学[M]. 2版. 北京: 高等教育出版社, 1993: 275-297.
XU S C. Organic Chemistry[M]. 2nd ed. Beijing: Higher Education Press, 1993: 275-297.
- [4] 宫丁丁, 林清泉. 铑催化剂在氢甲酰化反应的研究进展[J]. 山东化工, 2022, 51(3): 52-55.
GONG D D, LIN Q Q. Research Progress of Rhodium Catalyst in the Hydroformylation Reaction[J]. Shandong Chemical Industry, 2022, 51(3): 52-55.
- [5] 汪秀丽, 张玉荣, 王玉忠. 淀粉基高分子材料的研究进展[J]. 高分子学报, 2011(1): 24-37.
WANG X L, ZHANG Y R, WANG Y Z. Recent Progress in Starch-Based Polymeric Materials[J]. Acta Polymerica Sinica, 2011(1): 24-37.
- [6] 谢锦印. Al_2O_3 基催化剂对甲醇一步氧化为二甲氧基甲烷的性能研究[D]. 锦州: 渤海大学, 2021: 1-9.
XIE J Y. Study on the Performance of Al_2O_3 Based Catalyst for the One-Step Oxidation of Methanol to Dimethoxymethane[D]. Jinzhou: Bohai University, 2021: 1-9.
- [7] GHARPURE S J, NIRANJANA P, PORWAL S K. Stereoselective Synthesis of Linear Oxa-Triquinanes and

- Oxa-Diquinanes via Lewis Acid Mediated Nucleophilic Addition to Oxonium Ions: Study of Nucleophile-Dependent Selectivity[J]. *Arkivoc*, 2022(6): 220-238.
- [8] MEZO E, HERCZEG M, DEMETER F, et al. Systematic Study of Regioselective Reductive Ring-Opening Reactions of 4, 6-O-Halobenzylidene Acetals of Glucopyranosides[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2021, 86(18): 12973-12987.
- [9] AVULLALA T, NGUYEN H H, DAKARAPU U S, et al. Catalytic Net Oxidative C-C Activation and Silylation of Cyclopropanols with a Traceless Acetal Directing Group[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(3): 1764-1774.
- [10] KADYROV R. Hydrogenolysis of Carboxylic Ortho Esters[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2022, 87(19): 12673-12676.
- [11] NA S Y, HA H J. Stereoselective Construction of N,O and O,O-Acetals by Pd-Catalyzed Addition of Heteroatoms to Alkoxyallene[J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2019, 40(8): 759-760.
- [12] SÁNCHEZ-VELANDIA J E, BALDOVÍ H G, SIDORENKO A Y, et al. Synthesis of Heterocycles Compounds from Condensation of Limonene with Aldehydes Using Heteropolyacids Supported on Metal Oxides[J]. *Molecular Catalysis*, 2022, 528: 112511.
- [13] 宋顺明, 张敬雯, 张良清, 等. 生物质基多元醇催化转化制备二醇[J/OL]. *化工进展*, 2024: 1-32[2024-05-16]. <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613>.
- SONG S M, ZHANG J W, ZHANG L Q, et al. Catalytic Transformation of Biomass-Derived Polyols to Diols[J/OL]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2024: 1-32[2024-05-16]. <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613>.
- [14] 王志亮, 邢攸燕, 高文斌. $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸催化醇与甲缩醛反应的研究[J]. *山东科技大学学报(自然科学版)*, 2012, 31(1): 71-74.
- WANG Z L, XING Y Y, GAO W B. Study on Methoxymethylation of Alcohols Catalyzed by $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ Solid Superacid[J]. *Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science)*, 2012, 31(1): 71-74.
- [15] 卢镇, 朱华龙, 刘祖广. Keggin 型取代杂多酸催化合成苯甲醛乙二醇缩醛[J]. *广州化工*, 2011, 39(14): 93-95.
- LU Z, ZHU H L, LIU Z G. The Study of Substituted Heteropoly Acids in Synthesis of Benzaldehyde Glycol Acetal[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2011, 39(14): 93-95.
- [16] 董兰芬, 赵地顺, 赵晖, 等. Fe^{3+} 、 Ce^{4+} 掺杂改性对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 固体超强酸催化尿囊素催化性能的研究[J]. *河北化工*, 2011, 34(4): 52-55.
- DONG L F, ZHAO D S, ZHAO H, et al. Study on $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ Doped by Fe^{3+} and Ce^{4+} in the Synthesis of Allantoin[J]. *Hebei Chemical Industry*, 2011, 34(4): 52-55.
- [17] 王琳, 谈继淮, 朱新宝. 固体酸催化剂在缩醛反应中的研究进展[J]. *化学与黏合*, 2014, 36(5): 374-377.
- WANG L, TAN J H, ZHU X B. Progress in Research on Solid Acid Catalysts Applied in Acetalization[J]. *Chemistry and Adhesion*, 2014, 36(5): 374-377.
- [18] 金彦任, 黄振兴. 吸附与孔径分布[M]. 北京: 国防工业出版社, 2015: 11-12.
- JIN Y R, HUANG Z X. Adsorption and Pore Size Distribution[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2015: 11-12.
- [19] CASTANHEIRO J E, VITAL J, FONSECA I M, et al. Glycerol Conversion into Biofuel Additives by Acetalization with Pentanal over Heteropolyacids Immobilized on Zeolites[J]. *Catalysis Today*, 2020, 346: 76-80.
- [20] SADJADI S, TARIGHI S, DELANGIZ M, et al. Heteropolyacid Supported on Ionic Liquid Decorated Hierarchical Faujasite Zeolite as an Efficient Catalyst for Glycerol Acetalization to Solketal[J]. *Scientific Reports*, 2023, 13(1): 15703.
- [21] SADJADI S, TARIGHI S, MOUSSAVI N S, et al. Heteropolyacid Supported on the Composite of Bentonite and Ionic Liquid Containing Acidic Polymer: A Highly Selective Catalyst for Glycerol Acetalization to Solketal[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2022, 1256: 132556.
- [22] 张明焱, 刘燕, 张雪婷, 等. 非贵金属双功能催化剂在锌空气电池研究进展[J]. *化工进展*, 2023, 42(S1): 276-286.
- ZHANG M Y, LIU Y, ZHANG X T, et al. Research Progress of Non-Noble Metal Bifunctional Catalysts in Zinc-Air Batteries[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2023, 42(S1): 276-286.
- [23] LI M L, LONG Y, DENG Z Y, et al. Ruthenium Trichloride as a New Catalyst for Selective Production of Dimethoxymethane from Liquid Methanol with Molecular Oxygen as Sole Oxidant[J]. *Catalysis Communications*, 2015, 68: 46-48.
- [24] CASTELLANOS-BLANCO N, TABORDA G, COBO M. An Efficient Acetalization Method for Biomass-Derived Furfural with Ethanol Using $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Supported Catalysts[J]. *ChemistrySelect*, 2020, 5(11): 3458-3470.
- [25] SHEIKH K A, ZEVARCO T A, JELIC J, et al. Efficient Noble Metal Promoted Bimetallic Cobalt Catalysts in the Selective Synthesis of Acetaldehyde Dimethyl Acetal[J]. *RSC Advances*, 2023, 13(33): 22698-22709.

- [26] FAN Z H, GUO H Q, FANG K G, et al. Efficient $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ Composite Catalysts for Dimethoxymethane Synthesis from Methanol Selective Oxidation[J]. RSC Advances, 2015, 5(31): 24795-24802.
- [27] FAYE J, CAPRON M, TAKAHASHI A, et al. Effect of Oxomolybdate Species Dispersion on Direct Methanol Oxidation to Dimethoxymethane over $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$ Catalysts[J]. Energy Science & Engineering, 2015, 3(2): 115-125.
- [28] THAVORNPRASERT K A, CAPRON M, JALOWIECKI-DUHAMEL L, et al. Highly Productive Iron Molybdate Mixed Oxides and Their Relevant Catalytic Properties for Direct Synthesis of 1, 1-Dimethoxymethane from Methanol[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 145: 126-135.
- [29] SUO N, WANG S S, SHE J, et al. Enhanced Bronsted Acid Strength of HCL-Promoted $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ Solid Composite Superacid: Synergetic Effect of Hydrogen Chloride with Induced Titanium Site[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2023, 324: 124077.
- [30] 唐帮成, 舒华, 姚元勇, 等. 锰系固体超强酸催化合成苯甲醛乙二醇缩醛[J]. 广州化工, 2013, 41(21): 43-44.
- TANG B C, SHU H, YAO Y Y, et al. Application of Solid Super Acid $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_2$ to Catalyze Benzaldehyde Glycol Acetal Reaction under Microwave Radiation[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2013, 41(21): 43-44.
- [31] WANG H L, JIANG L H, WANG Y M, et al. Synthesis of Borneol from α -Pinene Catalyzed by a $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-La}^{3+}$ Nanometer Rare-Earth Solid Superacid[J]. Inorganic and Nano-Metal Chemistry, 2018, 48(1): 23-30.
- [32] YAN G X, WANG A Q, WACHS I E, et al. Critical Review on the Active Site Structure of Sulfated Zirconia Catalysts and Prospects in Fuel Production[J]. Applied Catalysis A: General, 2019, 572: 210-225.
- [33] HU Y C, GUO B, FU Y Y, et al. Facet-Dependent Acidic and Catalytic Properties of Sulfated Titania Solid Superacids[J]. Chemical Communications, 2015, 51(75): 14219-14222.
- [34] LIN X H, LI S F Y. Impact of the Spatial Distribution of Sulfate Species on the Activities of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ Photocatalysts for the Degradation of Organic Pollutants in Reverse Osmosis Concentrate[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 170: 263-272.
- [35] ARATA K. Organic Syntheses Catalyzed by Superacidic Metal Oxides: Sulfated Zirconia and Related Compounds[J]. Green Chemistry, 2009, 11(11): 1719-1728.
- [36] 吴慧, 郑君宁, 左佑华, 等. NiPd/TiO_2 催化剂的制备及催化甲酸分解制氢[J/OL]. 精细化工, 2024: 1-10 [2024-05-16]. <https://doi.org/10.13550/j.jxhg.20230483>.
- WU H, ZHENG J N, ZUO Y H, et al. Preparation of NiPd/TiO_2 Catalyst and Its Catalyzing Formic Acid Decomposition to Hydrogen Generation[J/OL]. Fine Chemicals, 2023: 1-10. [2024-05-16]. <https://doi.org/10.13550/j.jxhg.20230483>.
- [37] YANG F, LI Y, ZHANG Q, et al. Selective Conversion of Cotton Cellulose to Glucose and 5-Hydroxymethyl Furfural with $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ Solid Superacid Catalyst[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 131: 9-14.
- [38] 唐新硕, 王新平, 金松寿. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 型超强酸中心形成机理研究[J]. 中国科学 (B 辑 化学 生命科学 地学), 1994, 24(6): 584-595.
- TANG X S, WANG X P, JIN S S. Study on the Formation Mechanism of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ Type Superacid Center[J]. Science in China, Ser B, 1994, 24(6): 584-595.
- [39] 龚菁, 王云翔, 钱蕙. 微波辐射稀土固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{La}^{3+}$ 催化合成苯甲醛乙二醇缩醛[J]. 精细化工, 2004, 21(12): 920-922.
- GONG J, WANG Y X, QIAN H. Synthesis of Benzaldehyde Ethylene Glycol Acetal under Microwave Irradiation Catalyzed by Rare-Earth Solid Super Acid $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{La}^{3+}$ [J]. Fine Chemicals, 2004, 21(12): 920-922.
- [40] KULKARNI R M, ARVIND N. Acetalization of Glycerol and Benzaldehyde to Synthesize Biofuel Additives Using $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ Catalyst[J]. Heliyon, 2021, 7(1): e06018.
- [41] YANG S J, BAI A M, SUN J T. Preparation of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ Solid Superacid and Its Catalytic Activities in Acetalation and Ketalation[J]. Journal of Zhejiang University Science B, 2006, 7(7): 553-558.
- [42] ZHONG S F, OU Q R, SHAO L J. Phosphorus Promoted $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ Solid Acid Catalyst for Acetalization Reaction[J]. Journal of the Chilean Chemical Society, 2015, 60(3): 3005-3006.
- [43] 李佼妍, 尚应琦, 张吉利, 等. 金属有机骨架固载离子液体复合材料研究进展[J]. 精细化工, 2023, 40(10): 2180-2188.
- LI J Y, SHANG Y Q, ZHANG J L, et al. Research Progress on Metal-Organic Frameworks Immobilized Ionic Liquid Composites[J]. Fine Chemicals, 2023, 40(10): 2180-2188.
- [44] LUO Q X, JI M, LU M H, et al. Organic Electron-Rich N-Heterocyclic Compound as a Chemical Bridge: Building a Bronsted Acidic Ionic Liquid Confined in MIL-101 Nanocages[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(22): 6530-6534.
- [45] LUO Q X, AN B W, JI M, et al. Metal-Organic Frameworks HKUST-1 as Porous Matrix for Encapsulation of

- Basic Ionic Liquid Catalyst: Effect of Chemical Behaviour of Ionic Liquid in Solvent[J]. *Journal of Porous Materials*, 2015, 22(1): 247-259.
- [46] LUO Q X, SONG X D, JI M, et al. Molecular Size and Shape-Selective Knoevenagel Condensation over Microporous $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ Immobilized Amino-Functionalized Basic Ionic Liquid Catalyst[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 478: 81-90.
- [47] CHEN L F, YE X Z, ZHANG T, et al. Fast Assembly of Metal Organic Framework UiO-66 in Acid-Base Tunable Deep Eutectic Solvent for the Acetalization of Benzaldehyde and Methanol[J]. *Molecules*, 2022, 27(21): 7246.
- [48] 王静刚, 李俊贤, 张玉清. 叠氮增塑剂研究进展[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2008, 6(3): 10-19.
WANG J G, LI J X, ZHANG Y Q. Research Advance of Azido Plasticizers[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2008, 6(3): 10-19.
- [49] KURANSKA M, PROCIAK A, MICHALOWSKI S, et al. The Influence of Blowing Agents Type on Foaming Process and Properties of Rigid Polyurethane Foams[J]. *Polimery*, 2018, 63(10): 672-678.
- [50] PIZZI A, BEAUJEAN M, ZHAO C, et al. Acetal-Induced Strength Increases and Lower Resin Content of MUF and Other Polycondensation Adhesives[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 84(13): 2561-2571.
- [51] 吴国光. 喷墨打印纸及其丁苯胶乳的合成[J]. *影像技术*, 2012, 24(1): 39-43.
WU G G. Ink-Jet Printing Paper And the Synthesis of Butyl Benzene Latex[J]. *Image Technology*, 2012, 24(1): 39-43.
- [52] 陈晓翔. 聚乙烯醇缩丁醛生产废水的处理方法[J]. *云南化工*, 2020, 47(6): 98-99.
CHEN X X. Treatment Method of Polyvinyl Butyral Production Wastewater[J]. *Yunnan Chemical Technology*, 2020, 47(6): 98-99.
- [53] 梁飞. 聚乙烯醇缩丁醛树脂的合成及其废水处理研究[J]. *石化技术*, 2022, 29(12): 53-55.
LIANG F. Study on Synthesis of Polyvinyl Butyral Resin and Its Wastewater Treatment[J]. *Petrochemical Industry Technology*, 2022, 29(12): 53-55.
- [54] QIN X X, CHENG Z L. Application of Ionic Liquids as a Catalyst in the Synthesis of Polyvinyl Butyral (PVB) Polymer[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2016, 27(1): 145-148.
- [55] 魏奇. 钙钛矿光伏电池封装材料的制备及应用研究[D]. 长春工业大学, 2022: 37-57.
WEI Q. Study on the Preparation and Application of Encapsulation Materials for Perovskite Photovoltaic Cells[D]. Changchun University of Technology, 2022: 37-57.
- [56] CHEN Y, KWON Y, KIM J S. Synthesis and Characterization of Bis(2,2-Dinitropropyl Ethylene) Formal Plasticizer for Energetic Binders[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012, 18(3): 1069-1075.
- [57] PRYDE E H, MOORE D J, COWAN J C, et al. Azelaaldehydic Acid Ester-Acetal Derivatives as Plasticizers for Poly(vinyl chloride)[J]. *Polymer Engineering & Science*, 1966, 6(1): 60-65.
- [58] 郑兆杰. 丁腈橡胶低温性能的影响因素研究[J]. *橡胶科技*, 2019, 17(12): 675-678.
ZHENG Z J. Study on Influencing Factors of Low-Temperature Characteristics of NBR[J]. *Rubber Science and Technology*, 2019, 17(12): 675-678.
- [59] 王梓雯, 张彤彤, 黄能坤, 等. 多功能植物油基增塑剂制备及增塑 PVC 研究进展[J]. *精细化工*, 2023, 40(12): 2609-2621.
WANG Z W, ZHANG T T, HUANG N K, et al. Research Progress in Preparation and Application of Multifunctional Vegetable Oil-Based Plasticizers in PVC[J]. *Fine Chemicals*, 2023, 40(12): 2609-2621.
- [60] REKHA U, RESHMY R, LATHA M S, et al. Enhancement of Mechanical and Thermal Properties of *Ixora Coccinea* L. Plant Root Derived Nanocellulose Using Polyethylene Glycol-Glutaraldehyde System[J]. *Chemosphere*, 2022, 298: 134324.
- [61] 吴德洋, 毛家容, 毛良冬, 等. 超临界二氧化碳间歇式发泡法制备 PP、PP/POE 微孔发泡材料[J]. *塑料*, 2023, 52(5): 167-172.
WU D Y, MAO J R, MAO L D, et al. PP and PP/POE Microcellular Foaming Materials Were Prepared by Supercritical Carbon Dioxide Intermittent Foaming Method[J]. *Plastics*, 2023, 52(5): 167-172.
- [62] 安洁洁, 黄崇杏, 刘杨, 等. 植物纤维增强聚乳酸发泡材料的研究进展[J]. *包装工程*, 2020, 41(21): 69-76.
AN J J, HUANG C X, LIU Y, et al. Recent Progresses on Plant Fiber Reinforced Polylactic Acid Foaming Materials[J]. *Packaging Engineering*, 2020, 41(21): 69-76.
- [63] 黄欣洁, 郭红革, 王冬梅. 不同发泡倍率聚乙烯醇基缓冲包装材料性能[J]. *包装工程*, 2023, 44(3): 52-60.
HUANG X J, GUO H G, WANG D M. Properties of Polyvinyl Alcohol Based Cushioning Packaging Materials with Different Foaming Rates[J]. *Packaging Engineering*, 2023, 44(3): 52-60.
- [64] 闫冰, 曹德榕, 欧义芳. 天然纤维复合聚乙烯醇缩甲醛可降解泡沫材料制备[J]. *高分子材料科学与工程*, 2005, 21(4): 295-299.

- YAN B, CAO D R, OU Y F. Preparation and Properties of the Degradable Cellular Foam with Natural Fiber and Polyvinyl Formal[J]. *Polymeric Materials Science & Engineering*, 2005, 21(4): 295-299.
- [65] 辛忠, 周帅, 王卫霞. 一种山梨醇缩醛类化合物的聚丙烯发泡专用料的制备技术: 中国, 105802006A[P]. 2016-07-27.
- XIN Z, ZHOU S, WANG W X. The Preparation Technology of Polypropylene Foaming Material Specialized for a Sorbitol Aldehyde Compound: China, 105802006A[P]. 2016-07-27.
- [66] 梁小明, 孙西勃, 苏燕花, 等. 建筑胶黏剂使用 VOCs 排放系数与排放清单[J]. *环境科学*, 2020, 41(12): 5345-5351.
- LIANG X M, SUN X B, SU Y H, et al. Emission Inventory and Emission Factors of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Architectural Adhesives[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(12): 5345-5351.
- [67] 贾红兵, 宋晔, 王经逸. 高分子材料[M]. 3 版. 南京: 南京大学出版社, 2019: 117-121.
- JIA H B, SONG Y, WANG J Y. *Polymer Material*[M]. 3rd ed. Nanjing: Nanjing University Press, 2019: 117-121.
- [68] MU Y B, WAN X B. Simple but Strong: A Mussel-Inspired Hot Curing Adhesive Based on Polyvinyl Alcohol Backbone[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2016, 37(6): 545-550.
- [69] 左迎峰, 屠茹茹, 李萍, 等. 淀粉/酚醛预聚物共缩聚胶黏剂的制备[J]. *高分子材料科学与工程*, 2020, 36(1): 134-140.
- ZUO Y F, TU R R, LI P, et al. Preparation of Starch/Phenolic Prepolymer Copolycondensation Adhesive[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2020, 36(1): 134-140.
- [70] 石宝存, 张士萍, 孙茜, 等. 混凝土裂缝自愈合的研究现状及发展[J]. *江苏建材*, 2018(5): 50-52.
- SHI B C, ZHANG S P, SUN Q, et al. Research Status and Development of Self-Healing of Concrete Cracks[J]. *Jiangsu Building Materials*, 2018(5): 50-52.
- [71] KIRCHHECKER S, DELLACQUA A, ANGENVOORT A, et al. HMF-Glycerol Acetals as Additives for the Debonding of Polyurethane Adhesives[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(2): 957-965.
- [72] WEBSTER O W. The Discovery and Commercialization of Group Transfer Polymerization[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2000, 38(16): 2855-2860.
- [73] MARTORANA A, PITARRESI G, PALUMBO F S, et al. Correlating Rheological Properties of a Gellan Gum-Based Bioink: A Study of the Impact of Cell Density[J]. *Polymers*, 2022, 14(9): 1844.
- [74] 管东波. 轻轨铁路断路绝缘器主绝缘板树脂传递模塑成型技术研究[D]. 吉林大学, 2008: 24-28.
- GUAN D B. The Study on Technique of the Resin Transfer Molding for the Main Insulative Board of the Open Circuit Insulator of the Light Rail[D]. Jilin University, 2008: 24-28.
- [75] 冯练享. 改性松香共聚 PVB 树脂胶粘剂的研制[J]. *中国人造板*, 2007, 14(9): 35-37.
- FENG L X. Study on PVB Resin Adhesive with Modified Rosin[J]. *China Wood-Based Panels*, 2007, 14(9): 35-37.