

包装技术与工程

发泡聚乙烯醇缓冲机理研究

朱宏^{1,2}, 王家俊¹, 王冬梅²

(1. 浙江理工大学, 杭州 310018; 2. 深圳职业技术学院, 深圳 518055)

摘要: 通过对不同密度的发泡聚乙烯醇进行静态压缩试验以及用扫描电镜观察不同压缩阶段泡孔结构的变化, 分析了发泡聚乙烯醇的力学性能及缓冲机理。结果表明: 材料静态压缩应力-应变曲线呈现线弹性、塑性屈服及密实化 3 个阶段; 发泡聚乙烯醇不同方向力学性能的差异表明了其结构各向异性; 材料的弹性模量及屈服强度与其泡孔结构有关, 均会随着密度的增加而增大, 材料的能量吸收效率在应变为 0.55 左右的区域达到最大值, 具有最佳的吸能效果。最后分析了发泡聚乙烯醇压缩变形机理, 其主要以孔壁弯曲变形为主, 孔径很大时孔隙中流动气体对其压缩性能的影响可忽略不计。为开发不同泡孔结构发泡聚乙烯醇材料应用于各种产品的缓冲包装设计提供参考。

关键词: 发泡聚乙烯醇(PVA); 静态压缩; 缓冲机理; 泡孔结构

中图分类号: TB485.3; TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2013)15-0001-06

Cushion Mechanism of Expanded Polyvinyl Alcohol

ZHU Hong^{1,2}, WANG Jia-jun¹, WANG Dong-mei²

(1. Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Shenzhen Polytechnic, Shenzhen 518055, China)

Abstract: Static compression test of expanded polyvinyl alcohol with different densities and SEM observation of foam structures of different compressive stage were carried out. Mechanical property and cushion mechanism of expanded polyvinyl alcohol were studied. The results showed that compressive stress-strain curve of material includes three stages, which are linear elasticity, plastic yield and densification; the difference of mechanical property in different compressive direction indicates structural anisotropy of the material; elasticity modulus and yield strength of the material are affected by foam structure, which increase with increasing density; energy absorption efficiency of material can be maximizing when strain is about 0.55; the final compressive deformation mechanism is mainly bending deformation of pore wall; the influence of gas on compressive mechanical property can be ignored when pore size of material is very big. The purpose was to provide references cushion packaging design using expanded polyvinyl alcohol of different foam structure.

Key words: expanded polyvinyl alcohol(PVA); static compression; cushion mechanism; foam structure

泡沫材料的相对密度低, 比强度高, 吸收冲击能力强, 缓冲性能优良, 隔音、隔热效果好, 在各个行业中得到了广泛应用^[1]。发泡聚乙烯醇(PVA)是一种新型泡沫材料, 在三维空间上具有开孔结构, 干态下质硬、力学强度好, 湿态下回弹性良好, 已经广泛应用于清洁、医疗及环境等领域^[2-5]。目前发泡 PVA 还没有应用于缓冲包装领域, 其压缩变形特点及缓冲机理

研究也未有报道。本课题组^[6]结合发泡 PVA 材料的特性, 前期研究了材料的静态压缩力学行为, 发现其压缩应力-应变曲线与一些缓冲材料(开孔聚氨酯泡沫材料、弹塑性蜂窝材料等)十分相似, 提出了将其用于液态产品防护包装领域的可行性。文中深入研究发泡 PVA 的力学及缓冲性能, 观察材料在受到压缩载荷下的变形行为, 分析其缓冲机理, 在本质上揭示

收稿日期: 2013-06-08

基金项目: 国家自然科学基金(51210105005); 广东省高等学校高层次人才项目

作者简介: 朱宏(1987-), 男, 安徽人, 硕士, 浙江理工大学硕士生, 主攻环保型包装材料及多孔材料力学性能。

通讯作者: 王冬梅(1976-), 女, 河北人, 博士, 深圳职业技术学院教授, 主要研究方向为包装结构与设计、运输包装、多孔材料力学性能表征。

该材料作为缓冲包装材料的理论依据。以上研究对于开发发泡 PVA 材料在防护包装领域的应用具有深刻意义。

泡沫材料在压缩载荷下的变形行为研究一直是学者研究的焦点问题,其变形规律受到基体材料、泡孔结构(开孔或闭孔、孔壁、孔径分布、结构各向异性等)及外界因素(应变率、温湿度等)的影响。开孔泡沫材料可以认为是由骨架(固相)及孔隙中的流体(液相或气相)组成,早期泡沫材料的研究主要集中在以支柱的轴力变形为主和以支柱的弯曲变形为主的变形行为^[7-8],最受欢迎的模型有 Gent 和 Thomas 模型^[9-10]以及 Gibson 和 Ashby 模型^[11]。不同的变形机制都有各自的局限性及适用性,以支柱的轴力变形为主的变形机制,能够与一些软质泡沫塑料(如橡胶泡沫)的实验数据相符合,以支柱的弯曲变形为主的变形机制,可以很好地描述硬质泡沫塑料、金属泡沫材料和陶瓷泡沫材料等。所有泡沫材料的压缩变形规律不能一概而论,需要结合具体材料的特征以及试验结果进行分析。研究目的是揭示发泡 PVA 材料的压缩变形特征,分析其缓冲机理。所采用的试验手段包括对多种不同密度发泡 PVA 进行静态压缩试验以及不同压缩阶段材料泡孔结构变化的扫描电镜表征。

1 发泡 PVA 缓冲性能分析

1.1 发泡 PVA 静态压缩应力-应变曲线分析

试验样品为 3 种不同密度发泡 PVA,密度分别为 0.143, 0.117, 0.095 g/cm³,试样由谦龙清洁用品(苏州)有限公司提供。采用线锯将试样切割成 50 mm×50 mm×30 mm,试验参照 GB/T 8168—2008 包装用缓冲材料静态压缩试验方法^[12]。

发泡 PVA 的静态压缩应力-应变曲线见图 1,可以明显地看出曲线分为 3 个区域,分别为线弹性区、平台区和密实化区,具有泡沫塑料压缩应力-应变曲线的共性特征。具体表现为材料开始被压缩时,以线弹性的方式发生变形,从图 1 可以看出此区域的应变范围大致为 0~0.05,和前人根据线弹性应力与屈服应力相等建立区域边界方程计算出的边界应变(大约为 0.05)相一致^[13];然后随着压缩载荷增大,材料的孔穴产生屈服,出现非线性变化。发泡 PVA 在该阶段表现为塑性屈服,压缩后的应变是不可恢复的,发生塑性坍塌的泡沫塑料比弹性体泡沫塑料出现密

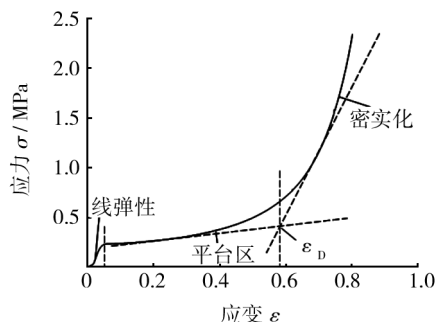


图1 密度为 0.143 g/cm³ 的发泡 PVA 压缩应力-应变曲线

Fig. 1 Compressive stress-strain curve of expanded PVA with 0.143 g/cm³

实化区开始时的应变要大,一般在 $\varepsilon = 0.5$ 后出现应力较快上升;最后,压缩载荷的增大导致孔穴完全坍塌破坏,应力急剧上升,呈现压缩密实化趋势。关于泡沫材料密实化区的起始应变 ε_D , Paul 等人^[14]认为,可借助平台屈服阶段切线与密实化阶段切线的交点来确定,如图 1 所示,发泡 PVA 的 ε_D 值约为 0.57。

1.2 不同压缩方向上发泡 PVA 应力-应变曲线分析

发泡 PVA 分别在正面和侧面压缩方向上的应力-应变曲线见图 2,其曲线形状相似,但是不重合。出

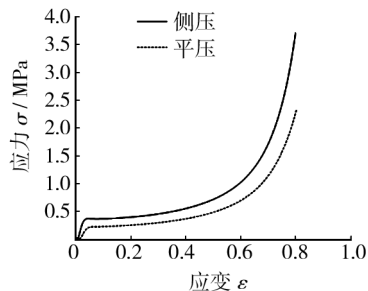


图2 发泡 PVA 在不同方向的压缩应力-应变曲线

Fig. 2 Compressive stress-strain curves of expanded PVA under different directions

现这种现象是由于发泡 PVA 的结构表现为各向异性,使不同方向上的力学性能发生了差异。这种结构各向异性主要是由材料的制备工艺、重力等因素造成的。材料在不同方向上泡孔结构的 SEM 图见图 4,可以看出其泡孔结构差异不是很大,侧面方向部分区域孔壁分布密度及厚度较大,产生了较大的应力(图 4b)。

1.3 不同密度发泡 PVA 单轴压缩应力-应变曲线分析

泡沫材料的力学性能与其泡孔结构有很大的关系,不同密度材料内部孔穴差异很大,导致了其缓冲

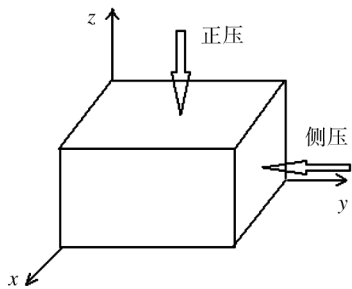
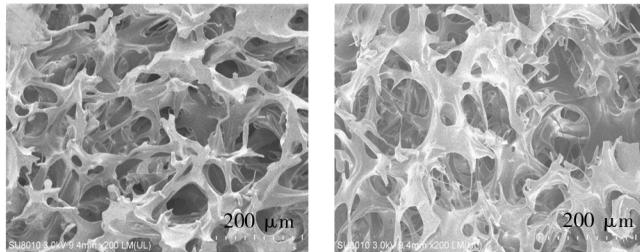


图3 材料压缩方向示意

Fig. 3 Diagram of compressive direction



a 平面方向

b 侧面方向

图4 发泡 PVA 的泡孔结构 SEM 图

Fig. 4 SEM micrographs of foam structure

性能的不同。不同密度发泡 PVA 的压缩应力-应变曲线见图 5。可以看出随着材料密度的增加,压缩应力-

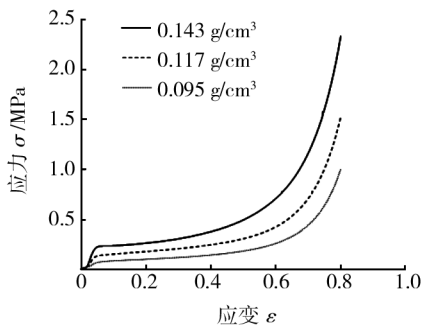
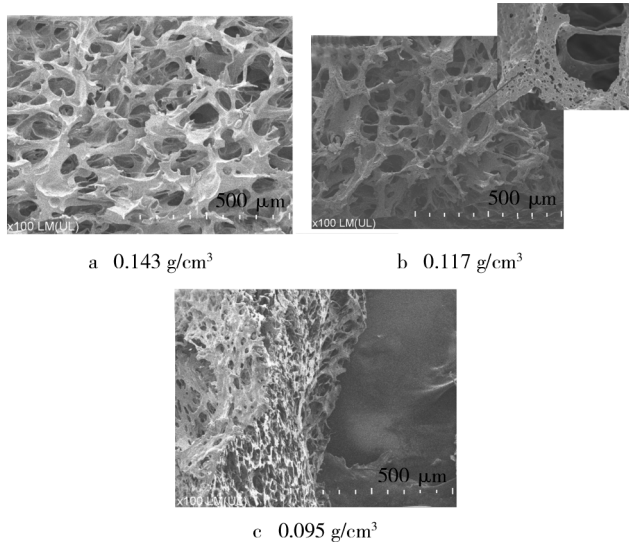


图5 不同密度发泡 PVA 的压缩应力-应变曲线

Fig. 5 Compressive stress-strain curves of expanded PVA with different density

应变曲线呈现上移趋势,表现为在相同应变下,应力随着材料密度的增加而增大;材料的屈服平台区域随着密度的减小呈现增长趋势。不同密度泡沫材料的泡孔结构情况见图 6,可以看出密度为 0.143 g/cm³ 的试样孔径最小,分布较均匀(图 6a);另外 2 种密度试样孔径较大,连接孔穴的孔壁上也含有一些微小的泡孔(图 6b,c),孔壁厚度减小。结合应力-应变曲线可以得出:发泡 PVA 的孔壁厚度越大、孔径越小且分

布越密实,其压缩承载能力越大。材料的初始弹性模量及屈服强度($\varepsilon=0.57$)与密度的关系分别见图 7 和 8,可以看出初始弹性模量与屈服强度均会随着密度的增加而增大,呈现一定的线性关系。



a 0.143 g/cm³

b 0.117 g/cm³

c 0.095 g/cm³

图6 不同密度材料的泡孔结构 SEM 图(放大 100 倍,)

Fig. 6 SEM micrographs of foam structure with different density (×100)

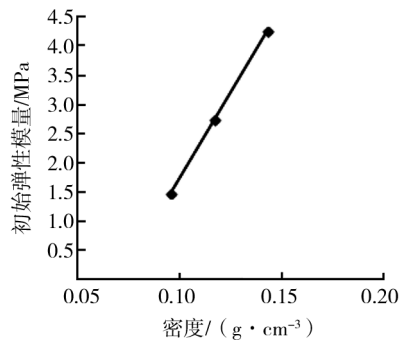


图7 材料初始弹性模量与密度的关系

Fig. 7 Relation between initial elastic modulus and density

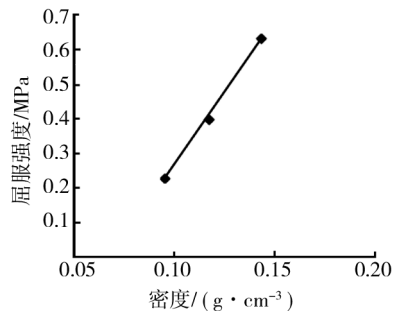


图8 材料屈服强度与密度的关系

Fig. 8 Relation between yield strength and density

1.4 发泡 PVA 的压缩能量吸收性能分析

吸能是泡沫材料所具有的重要特性之一,发泡 PVA 的压缩应力-应变曲线上出现较长的平台区,表明材料在压缩过程中,能够在保持相对较低的应力下吸收大量的压缩能量,其吸收能量的大小可以用式(1)表示:

$$W = \int_0^{\varepsilon_m} \sigma(\varepsilon) d\varepsilon \quad (1)$$

W 的大小实际上就是材料的压缩应力-应变曲线与坐标轴围成的面积大小。图 9 为不同密度发泡

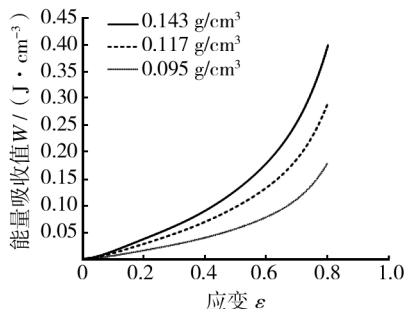


图 9 不同密度发泡 PVA 的压缩能量吸收值-应变曲线

Fig. 9 Compressive energy absorption value of expanded PVA with different density vs strain

PVA 的能量吸收值与应变的关系,可以看出不同密度材料吸收的能量均会随着应变量的增大而增加;在相同应变下,密度越大,材料的能量吸收值越大,如当应变为 0.57 时, $\rho = 0.143 \text{ g/cm}^3$, $W = 0.1617 \text{ J/cm}^3$; $\rho = 0.117 \text{ g/cm}^3$, $W = 0.1212 \text{ J/cm}^3$; $\rho = 0.095 \text{ g/cm}^3$, $W = 0.0703 \text{ J/cm}^3$ 。

对比不同密度材料的能量吸收性,可以借鉴 Miltz 等人^[15]提出的能量吸收效率 E (efficiency) 来评价泡沫材料的吸能特性,能量吸收效率可以反映对给定的泡沫材料的最佳吸能工作状态,即一定应力下材料吸收的能量与应力的比值,公式如下:

$$E = \frac{\int_0^{\varepsilon_m} \sigma(\varepsilon) d\varepsilon}{\sigma} \quad (2)$$

图 10 为不同密度发泡 PVA 能量吸收效率与应变的关系,可以看出材料的能量吸收效率与应变大致呈现抛物线关系,大约在 $\varepsilon = 0.55$ 左右时能量吸收效率达到最大值,表明在该区域内材料的能量吸收效率最好。不同密度材料的能量吸收效率也有所区别,3 种密度材料在达到最佳吸能效率时的应变大致相同 ($\varepsilon = 0.55$),密度为 0.117 g/cm^3 的材料的最大吸能

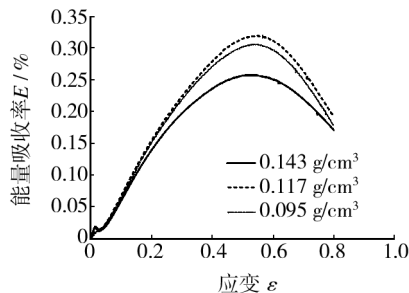


图 10 不同密度发泡 PVA 的压缩能量吸收效率-应变曲线

Fig. 10 Compressive energy absorption efficiency of expanded PVA with different density vs strain

效率值约为 0.32,在 3 种密度材料中其吸能效率最好。

2 发泡 PVA 缓冲机理分析

为了分析发泡 PVA 的压缩缓冲机理,分别对不同压缩阶段材料的泡孔结构进行扫描电镜表征,观察其泡孔结构在压缩变形过程中的变化情况,见图 11。

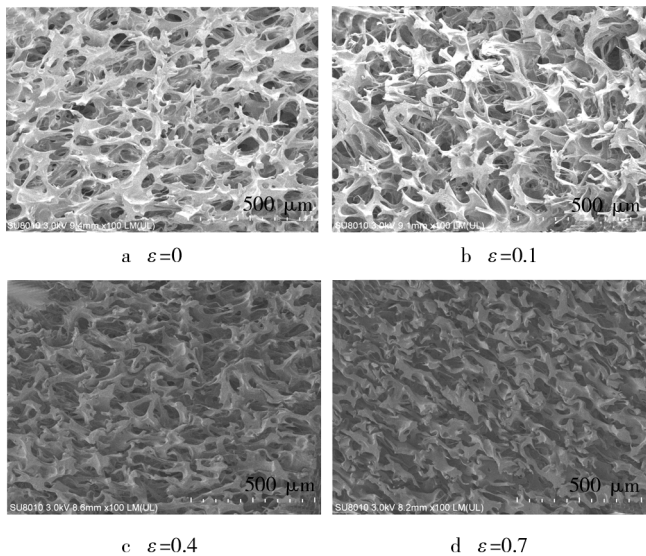


图 11 发泡 PVA 压缩过程中的泡孔结构 SEM 图

Fig. 11 SEM micrographs of foam structure during compression

可以看出发泡 PVA 为开孔结构,由孔壁连接着一个一个的开口孔穴,形成了具有一定规律的三维通孔结构。材料密度越小,其孔径尺寸越大,此时连接孔穴的孔壁上含有更小的泡孔(见图 6b,c)。当材料受到外界压缩载荷时,孔壁首先发生短暂的弹性弯曲变形。通过压缩试验观察发现,在 $\varepsilon = 0.05$ 之前,撤除压缩载荷后可以看到材料发生回弹现象。随着应力

的增大,材料将发生塑性变形,在应力-应变曲线图上会出现长长的平台区。此阶段孔壁会继续发生弯曲变形,导致垂直于压缩载荷方向上的孔穴伸长,由图 11c 可以看到孔壁的变形现象,而且在撤除应力后,该变形将不会发生回弹现象。在塑性屈服阶段,不同密度的材料表现出不同的力学特性,相同应变下,应力随着密度增加而增大。对于孔壁上还含有孔穴的材料而言,当孔壁受到弯曲变形时,孔壁的实际厚度由于孔穴的存在而减小,使其承压能力降低,产生的屈服应力减小。最后,随着压缩载荷的增加,应变变化范围会很小,应力会急剧增加。主要是因为此阶段连接孔穴的孔壁发生严重变形,部分孔壁发生断裂,孔穴坍塌,相邻的孔壁逐渐发生重叠现象,直至出现密实化,仅有少量孔隙存在(图 11d)。

由此可见,发泡 PVA 的压缩变形机制主要以孔壁弯曲变形为主,在压缩过程中孔壁弯曲致使垂直于载荷方向孔穴伸长,同时孔壁的厚度大小决定其抗压能力,孔径越大的材料孔壁上也会含有一些孔穴,会减小孔壁的实际厚度,使其压缩时屈服应力减小。除此之外,开孔泡沫材料孔隙中含有可流动的流体(如空气、CO₂ 等),在压缩过程中会伴有一些流体被压缩的行为。流体对发泡 PVA 压缩行为的影响主要体现在其具有一定的黏度,迫使其通过泡沫体中相互连接的孔隙时需要做功。图 12 为流体在开孔泡沫中的压缩行为

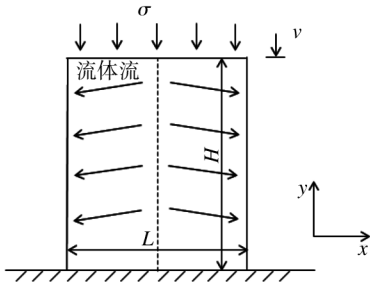


图 12 流体在开孔泡沫材料中的压缩行为
Fig. 12 Compressive behavior of fluid in open-cell foam material

行为,显示的是底为 L 、高为 H 的单位厚度泡沫材料,以速度 v 压缩。Gent 和 Rusch 等人^[13]根据压缩过程中流体通过竖直面的流量以及 Darcy 定律等公式,计算得到了泡沫材料孔隙中流体对材料的强度贡献作用为:

$$\sigma^* = \frac{C\mu\dot{\epsilon}}{1-\epsilon} \left(\frac{L}{l} \right)^2 \tag{3}$$

式中: σ^* 为流体对泡沫材料的强度贡献; C 为常

数; $\dot{\epsilon}=v/H$,为应变速率; l 为孔穴棱长; μ 为流体的动力学黏度,一些常见流体的动力学粘度见表 1。

表 1 流体的动力学黏度 (20 ℃)

Tab.1 Dynamic viscosity of fluid (20 ℃)

流体	动力学黏度 /(Ns·m ⁻²)	流体	动力学黏度 /(Ns·m ⁻²)
CO ₂	1.48×10 ⁻⁵	酒精	1.2×10 ⁻³
空气	1.85×10 ⁻⁵	甘油	1.4
水	1.0×10 ⁻³	水/甘油混合物	0.001~1.0

从式(3)可以看到,流体对泡沫材料的影响效果与应变速率、流体黏度成正比,与孔穴的尺寸成反比关系。当泡沫材料的孔径很大时,如孔径达到毫米级别的发泡 PVA,气体可以自由在其内部流动,对其压缩力学性能的影响可以忽略掉;当孔径及孔壁尺寸较小时,流体对材料压缩时的强度贡献也是重要的,可以根据方程(3)进行计算。

3 结论

通过对发泡 PVA 进行静态压缩试验以及压缩变形过程中不同阶段的孔穴结构观察,可以得到以下一些结论。

- 1) 发泡 PVA 材料的压缩应力-应变曲线呈现线弹性、塑性屈服平台区以及密实化区,材料的初始弹性模型以及屈服强度随着相对密度的增加而增大,其承载能力增大。材料的能量吸收效率与应变呈抛物线关系,在应变为 0.55 左右的区域达到最大吸能效率。
- 2) 发泡 PVA 材料在结构上表现为各向异性,导致材料在不同方向上的压缩力学性能发生了小幅度的变化。
- 3) 发泡 PVA 材料的压缩变形特征表现为孔壁弯曲变形为主,空隙间的流动气体对其有一定的影响,压缩密实化后孔壁发生断裂,孔穴重叠在一起。

以上对发泡 PVA 缓冲机理的分析可以为其在包装领域的应用提供借鉴指导意义,体现在发泡 PVA 起缓冲效能的区域主要为屈服平台区,其缓冲能力与材料的泡孔结构紧密相关,控制材料的泡孔结构(包括孔径的大小及分布、孔壁的厚度等)可以达到不同的缓冲效果。同时,对发泡 PVA 的制备提供指导作用,如控制好材料孔径尺寸的均匀性,可以

减小结构各向异性造成的力学性能差异,开发制备适合不同类型产品缓冲包装的泡孔结构发泡 PVA 材料等。

参考文献:

- [1] 周浩,王冬梅. 泡沫材料吸湿机理研究进展[J]. 包装工程,2013,34(3):12-15
ZHOU Hao, WANG Dong-mei. Research Progress in Moisture Absorption Mechanism of Foam Material[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(3):12-15.
- [2] 姜玉,魏凤军. 聚乙烯醇缩甲醛泡沫塑料的研究进展[J]. 中国塑料,2011,25(4):12-16.
JIANG Yu, WEI Feng-jun. Research Progression Poly(vinyl formal) Cellular Plastics[J]. China Plastics, 2011, 25(4):12-16.
- [3] JINTAE L, MOO H C. Removal of Nitrogen in Waste Water by Polyvinyl Alcohol (PVA)-Immobilization of Effective Microorganisms[J]. Korean J Chem Eng, 2010, 27(1):193-197.
- [4] XIAO W, YONG S C, WON S L, et al. Preparation and Properties of Chitosan/Poly(vinyl alcohol) Blend Foams for Copper Adsorption[J]. Polymer International, 2006(55):1230-1235.
- [5] 朱宏,邓凌云,王冬梅. 发泡聚乙烯醇产业化及其应用分析[J]. 包装学报,2013,5(1):5-9.
ZHU Hong, DENG Ling-yun, WANG Dong-mei. Industrialization and Application Analysis of Expanded Polyvinyl Alcohol[J]. Packaging Journal, 2013, 5(1):5-9.
- [6] 王冬梅,李云,柏子游. 发泡聚乙烯醇缓冲特性研究[J]. 包装工程,2012,33(7):1-3.
WANG Dong-mei, LI Yun, BAI Zi-you. Research on Cushioning Characteristics of Expanded Polyvinyl Alcohol[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(7):1-3.
- [7] 卢子兴,石上路. 低密度开孔泡沫材料力学模型的理论研究进展[J]. 力学与实践,2005,27(5):13-20.
LU Zi-xing, SHI Shang-lu. Theoretical Studies on Mechanical Model of Low Density Foam[J]. Mechanics in Engineering, 2005, 27(5):13-20.
- [8] BEVERTE I. Elastic Constants of Monotropic Plastic Foams: A Mathematical Model[J]. Mech Comp Mater, 1997, 33(6):583-594.
- [9] GENT A N, THOMAS A G. The Deformation of Foamed Elastic Materials[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1959(1):107-113.
- [10] GENT A N, THOMAS A G. Mechanics of Foamed Elastic Materials[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1963, 36:597-610.
- [11] GIBSON L J, ASHBY M F. The Mechanics of Three-dimensional Cellular Materials[J]. Proc Roy Soc Lond, 1982, A382:43-59.
- [12] GB 8168—2008, 包装用缓冲材料静态压缩试验方法[S].
GB 8168—2008, The Method of Static Compression of Packaging Materials for Cushioning Application[S].
- [13] 吉布森,阿什比. 多孔固体几何结构与性能[M]. 刘培生(译). 北京:清华大学出版社,2003:198,224-226.
GIBSON L J, ASHBY M F. Cellular Solides: Structure and Properties [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2003:198,224-226.
- [14] PAUL A, RAMAMURTY U. Strain Rate Sensitivity of a Closed-celled Aluminum Foam[J]. Materials Science and Engineering, 2000, A281:1-7.
- [15] MILTZ J, GRUENBAUM G. Evaluation of Cushioning Properties of Plastic Foams from Compressive Measurements[J]. Polymer Engineering and Science, 1981, 21(15):1010-1014.