不同发泡倍率聚乙烯醇基缓冲包装材料性能

黄欣洁¹,郭红革¹,王冬梅^{1,2}

(1.齐鲁工业大学 轻工学部,济南 250353;2.深圳职业技术学院 传播工程学院,广东 深圳 518055)

摘要:目的 探究聚乙烯醇(PVA)基发泡材料的缓冲包装性能,为 PVA 基发泡材料应用于易渗出水溶 性液体的产品包装提供一定的理论依据和实践经验。方法 采用化学发泡法制备不同发泡倍率的 PVA 基 发泡材料,研究其微观结构、吸水性能和不同条件下的缓冲性能。结果 不同发泡倍率下,5 种密度 PVA 基发泡材料均具有良好的吸水性和保水性,且吸水率越高,保水性越差。在干燥状态下,材料的质地较 硬,且其缓冲性能随着发泡倍率的增大而减小,材料吸水后变得柔软且富有弹性,当吸水率达到 58.0% 后,材料的缓冲性能则急剧下降。结论 经综合比较,密度为 0.146 g/cm³ 的 PVA 基发泡材料具有良好 的吸水性能、保水性能和缓冲性能,在材料的吸水率低于 58.0%时,可满足易渗液体容器的锁水和缓冲 包装需求。

关键词:聚乙烯醇基发泡材料;缓冲包装;发泡倍率;吸水性;保水性 中图分类号:TQ328 文献标识码:A 文章编号:1001-3563(2023)03-0052-09 DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.03.007

Properties of Polyvinyl Alcohol Based Cushioning Packaging Materials with Different Foaming Rates

HUANG Xin-jie¹, GUO Hong-ge¹, WANG Dong-mei^{1,2}

(1. Faculty of Light Industry, Qilu University of Technology, Jinan 250353, China;2. School of Communication Engineering, Shenzhen Polytechnic, Guangdong Shenzhen 518055, China)

ABSTRACT: The work aims to explore the cushioning packaging properties of polyvinyl alcohol (PVA) based foam, and provide a theoretical basis and practical experience for the application of PVA-based foam in packaging of products with porous water soluble liquids. The microscopic properties, water absorption and cushioning properties of PVA-based foams made by chemical foaming with different foaming rates were investigated. The PVA-based foams with five densities and different forming rates had good water absorption and water retention. The higher the water absorption rate, the worse the water retention rate. In the dry state, the material was hard and the cushioning properties decreased with the increase of the foaming rate. However, it became soft and elastic after absorbing water. When the water absorption rate reached 58.0%, the cushioning property of the material decreased sharply. By comprehensive comparison, the PVA-based foam with the density of 0.146 g/cm^3 has good water absorption, water retention and cushioning properties. When its water absorption rate is lower than 58.0%, it can meet the need of water-locking and cushioning packaging for porous liquid containers.

KEY WORDS: polyvinyl alcohol-based foam; cushioning packaging; foaming rate; water absorption; water retention

收稿日期: 2022-04-14

基金项目:齐鲁工业大学(山东省科学院)国际合作研究专项基金(QLUTGJHZ2018028)

作者简介:黄欣洁(1997—),女,硕士生,主攻发泡缓冲包装材料。

通信作者:郭红革(1969-),女,博士,副教授,主要研究方向为高分子基包装材料。

高分子发泡材料以高分子聚合物为基本组分,内 部分散有大量的气体微孔,具有质轻、隔热、降噪、 缓冲等特点,被广泛应用于建筑、缓冲包装、冷链物 流等行业^[1]。目前常用的高分子发泡材料包括聚乙 烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚酰胺、聚碳酸酯、聚甲醛 等^[2-3],根据材料中绝大多数的泡孔是否相互连通, 可将材料分为开孔发泡材料和闭孔发泡材料。根据材 料的吸附性,可将材料分为易吸油发泡材料和易吸水 发泡材料。传统泡沫塑料难以在自然环境中降解,尤 其是包装用发泡材料的使用周期较短、使用数量大、 难以回收利用,在环境中长期存在并不断累积,成为 不可忽视的白色污染源。由此,有必要寻找一种性能 优良且成本适宜的可降解发泡材料代替传统泡沫塑 料应用于包装领域。

20世纪80年代,各国开始大力研究可降解发泡 塑料。淀粉发泡材料可完全降解,但存在力学性能差、 耐水性差、难以成型等缺陷,从而限制了该材料的应 用^[4-6]。聚乳酸发泡材料具有良好的物理性能和力学 性能,但其生产过程技术要求高、价格较贵^[7-8]。聚 丁二酸丁二醇酯(Polybutylene succinate, PBS)发泡 材料具有优良的隔热性能和压缩性能,但 PBS 熔体 强度较差,在制备发泡材料时需先进行扩链处理,其 制备工艺较复杂^[9-10]。

聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol, PVA)树脂是一种 能在自然环境中降解的水溶性高分子材料,具有良 好的生物相容性、化学稳定性、绝缘性、热稳定性 等。此外,PVA 的价格相对于其他可降解塑料较便 宜^[11-12]。PVA 树脂可通过化学发泡法、物理发泡法和 机械发泡法等交联发泡,制成 PVA 基发泡塑料。无 论采用何种方法发泡,其基本原理都是:在液态或熔 融塑料中引入气体微孔;使微孔增长到一定体积;通 过物理或化学方法固定微孔结构^[3,13]。PVA 基发泡材 料具有良好的吸水性能和保水性能,在干态下较硬, 且具有较好的机械强度,将其压缩后的形变较大, 不易回到原来状态,吸水后易膨胀,且会变得柔软、 有弹性,在压缩后可很快地恢复到原来的状态,多 用于食品药品保鲜、冷链运输、危险品的缓冲包装 等方面^[14]。

国内外许多研究人员都对 PVA 的制备及性能进行了研究。Li 等^[15]用超临界二氧化碳间歇发泡技术制备了可完全降解的聚乙烯醇/木质素磺酸发泡材料,相较于其他发泡方式,显著提高了材料的热学性能。 Xu 等^[16]创新性地开发了一种清洁高效的基于微波发泡 和烧结的方法,制备了聚乙烯醇微珠发泡产品,用于制 造具有复杂几何结构的发泡产品。Gao 等^[17]利用氮化 硼纳米纤维对聚乙烯醇进行改性,用冷冻干燥法制备 出疏水亲油的氮化硼纳米纤维/聚乙烯醇复合发泡材 料,用于环境中的水油分离处理。闫冰等^[18]用化学发 泡法制成了天然纤维复合聚乙烯醇缩甲醛泡沫塑料, 并且通过实验发现天然纤维的存在大大增加了发泡 材料的强度和吸水性能,提高了材料的生物相容性和 可降解性。

文中在实验室采用化学发泡法制备不同配方、不 同发泡倍率的 PVA 基发泡材料,通过对制备的发泡 材料的微观结构、吸水性能和缓冲性能进行研究,拟 为在运输过程中易渗出水溶性液体产品的缓冲包装 提供参考依据。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料:聚乙烯醇(PVA1788型),青岛国药 药业有限公司;缩醛法 PVA 基发泡材料,其密度如 表1所示。

表 1 不同 PVA 基发泡材料对应的密度 Tab.1 Densities of different PVA-based foams

名称	А	В	С	D	Е
密度/(g·cm ⁻³)	0.070	0.073	0.087	0.130	0.146

主要仪器: Vertex-70 傅里叶变换红外光谱仪, 德国 Bruker 公司; DSC-204 差示扫描量热仪,德国 Netzsch 公司; Q500 v6.7 build 203 型热重分析仪,美 国 TA 公司; 101A-2 电热鼓风干燥箱,山东省龙口 市电炉总厂; GT-TCS-2000 电脑伺服拉力试验机, 高铁检测仪器有限公司; LX-A 型橡胶邵氏硬度计, 上海市六中量具厂。

1.2 试样制备

配制质量分数为 12%的 PVA 水溶液,依次加入 缩醛助剂、发泡剂(碳酸氢钠)等搅拌均匀,并浇铸 入发泡模具,在平板硫化机上进行热压成型,制备出 发泡材料。将发泡材料分别裁切成尺寸(长×宽)为 5 cm×5 cm、厚度为(2.8±0.3) cm 的试样。

1.3 测试与表征

1.3.1 差示扫描量热法(DSC)测试

采用差示扫描量热仪对 PVA 树脂和对应的发泡 材料进行测试。取(5±0.1)mg 预处理后的样品,在 氮气保护下以速度 10 ℃/min 从 25 ℃升温至 210 ℃, 恒温 5 min,以消除热历史,然后以同样的速度降温 至 25 ℃,恒温 5 min 后以速度 10 ℃/min 进行第 2 次 升温,得到 DSC 曲线。

1.3.2 热重分析(TG)测试

采用热重分析仪对 PVA 基发泡材料进行测试。 在氮气的保护下,以 10 ℃/min 的升温速度将 (10±0.5)mg样品从 25 ℃加热至 500 ℃,得到热失 重曲线。

1.3.3 衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR)测试

在温度 23 ℃、相对湿度 50%的条件下,用傅里 叶变换红外光谱仪对干燥的发泡材料样品表面进行 测试,得到衰减全反射红外光谱图。

1.3.4 发泡材料饱和吸水率的测试

根据 QB/T 2669—2004《泡沫塑料吸水性试验方法》,将试样在 50 ℃的烘箱内干燥 24 h,并冷却至室 温,然后将试样完全浸入去离子水中,水温为 (23±1)℃,在浸泡 24 h 后用电子天平测量试样质 量的变化情况。计算饱和吸水率 (W_m),见式 (1)。

$$W_{\rm m} = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \tag{1}$$

式中: m_0 为浸泡前试样的质量,g; m_1 为浸泡后 试样的质量,g。

1.3.5 发泡材料吸水速率的测定

根据 QB/T 2669—2004《泡沫塑料吸水性试验方法》,将试样在 50 ℃的烘箱内干燥 24 h,并冷却至室温,然后将试样完全浸入水中,水温为(23±1)℃,每次浸泡间隔 5 s 测试 1 次材料吸水后的质量,直至材料的质量变化接近于 0,计算出每种样品的吸水速率 S,见式(2)。

$$S = \frac{\Delta m}{t} \tag{2}$$

式中: Δm 为时间间隔 5 s 后试样增加的质量, g; t 为吸水速率测定的时间间隔, s。

1.3.6 发泡材料失水率的测定

在室温下,将发泡材料试样完全浸泡在(23±1)℃的去离子水中,使其饱和吸水,称量饱和吸水后试样的质量(m₂),然后按照 GB/T 8168—2008《包装用缓冲材料静态压缩试验方法》的测试方法,将饱和吸水试样压缩至形变为 10%,压缩时在试样上下两侧分别垫上干燥吸液纸,称量压缩后试样的质量(m₃),计算试样的失水率(W_s),见式(3)。

$$W_{\rm s} = \frac{m_2 - m_3}{V} \tag{3}$$

式中: W_s 为单位面积的失水量, g/cm³; m_2 为饱 和吸水时试样的质量, g; m_3 为压缩后试样的质量, g; V为试样的体积, cm³。

1.3.7 硬度测试

用LX-A型橡胶邵氏硬度计按照GB/T 2411—2008 《塑料和橡胶 使用硬度计测定压痕硬度(邵氏硬度)》 测试不同吸水率发泡样品表面的硬度。

1.3.8 发泡材料压缩缓冲性能的测试

按照 GB/T 8168—2008《包装用缓冲材料静态压 缩试验方法》,测试发泡材料的压缩缓冲性能。根据 实验需求调节压缩速度,得到应力-应变(σ - ε)曲线。 应力和应变的计算见式(4)—(5)。

$$\sigma = \frac{P}{A} \times 10^4 \tag{4}$$

式中: σ 为压缩应力,Pa;P为压缩载荷,N;A为试验样品的承载面积, cm²。

$$\varepsilon = \frac{T_0 - T_1}{T_0} \times 100\% \tag{5}$$

式中: ε 为实验时的压缩应变, %; T_0 为试验样品的 原始厚度, cm; T_1 为试验样品在实验过程中的厚度, cm。

2 结果与分析

2.1 PVA 基发泡材料的微观结构分析

2.1.1 PVA 基发泡材料的热力学分析

综合不同发泡材料的吸水性能、硬度和缓冲性能可知,材料 E 的缓冲包装性能最优,所以仅对发泡材料 E 进行热力学分析。为了探究 PVA 基发泡材料在制备过程中发生的缩醛反应对材料结晶性的影响,对 PVA 树脂和发泡材料 E 进行了 DSC 测试,其 DSC 曲线如图 1 所示。第 1 次升温和降温的目的是消除热历史。



图 1 PVA 树脂和 PVA 基发泡材料的 DSC 曲线 Fig.1 DSC curves of PVA resin and PVA-based foams

由图 1a 中第2次升温曲线可知, PVA 树脂的 DSC 曲线在 80 ℃左右出现了阶梯状变化, 说明 PVA 树脂 的玻璃化转变温度为80℃左右;在190℃附近出现 了明显的吸热峰,此吸热峰为 PVA 树脂的结晶熔融 峰,且降温曲线在150℃左右时出现了放热结晶峰, 峰面积表示材料的结晶度,说明 PVA 树脂结晶。由 图 1b 中第 2 次升温曲线可知,发泡材料的 DSC 曲线 在 120 ℃左右时出现了阶梯状变化, 说明发泡材料的 玻璃化转变温度为120℃左右;没有出现明显的吸热 峰,说明相较于 PVA 树脂,发泡材料的结晶程度降 低。对比图 1b 中第1次升温曲线和第2次升温曲线 可知,第1次升温曲线在70℃附近出现了明显的吸 热峰, 但第 2 次升温曲线则未出现, 根据 PVA 基发 泡材料表面存在大量吸水性羟基的特性,推断此吸热 峰由发泡材料吸收的水分蒸发引起。通过 DSC 测试 可知,在 PVA 基发泡材料中存在的交联网状结构阻 碍了晶格排列,说明发泡材料在制备过程中 PVA 树 脂交联,形成了三维网状结构。

对 PVA 基发泡材料 E 试样进行了热重测试, 探究 其是否满足常温下包装运输的需求, 结果如图 2 所示。



图 2 PVA 基发泡材料的 TG 曲线 Fig.2 TG curve of PVA-based foams

由图 2 可以看出, PVA 基发泡材料的质量整体呈 下降趋势, 说明随着温度的升高, 材料发生了热分解。 在 25~100 ℃时, 材料的质量减少了约 4.84%, 此阶 段材料质量的减少主要因材料中水分的蒸发。因为 PVA 基发泡材料表面含有较多的亲水羟基, 且泡孔的 存在大大增加了发泡材料的比表面积, 材料具有较强 的吸水能力。在 100~280 ℃时, 材料的质量缓慢减少 了约 3.20%, 此阶段材料质量的减少主要由醛类等小 分子物质的挥发所致, 因为 PVA 基发泡材料内存在 未反应的醛类等小分子物质; 在 280 ℃后, 材料的质 量急剧下降, 说明 PVA 基发泡材料在 280 ℃时其分 子键发生了断裂, 开始分解。在 450 ℃时, 仅剩下 约 7.32%煅烧后的灰分。由此可知, PVA 基发泡材料 在常温下的热学性能较稳定,可满足包装运输的需 求,在高温下易分解。

2.1.2 PVA 树脂和 PVA 基发泡材料红外光谱分析

为了证明 PVA 基发泡材料在制备过程中发生了 缩醛反应,使得材料的结构发生了变化,对 PVA 树 脂的吸水性能、硬度和缓冲性能进行了综合比较。对 性能最优的 PVA 基发泡材料 E 进行了红外光谱分析, 结果如图 3 所示。

根据表 2 和图 3 可知, PVA 树脂和 PVA 基发泡 材料在 3 550~3 300 cm⁻¹ 内均有 O—H 伸缩振动峰, 故 PVA 树脂和 PVA 基发泡材料中均存在羟基; PVA 基发泡材料在 1 009 cm⁻¹ 处出现了尖锐的 C—O—C 伸 缩振动峰,说明 PVA 与醛类助剂发生了缩醛反应,形 成了 C—O—C 结构^[19-20]。醛类物质的羰基在酸的作用下 发生质子化,聚乙烯醇中的羟基氧进攻带正电的羰基碳, 形成了半缩醛,进而形成了缩醛^[19-21],反应原理如图 4 所示。结合 DSC 曲线分析可知, PVA 基发泡材料在 制备过程中,PVA 树脂的羟基与醛类助剂的醛基发生 了分子内和分子间的缩醛反应,并交联形成了具有三 维网状的开孔结构。



图 3 PVA 树脂和 PVA 基发泡材料的 ATR-FTIR 光谱 Fig.3 ATR-FTIR spectra of PVA resin and PVA-based foams

表 2	ATR-FTIR 光谱图中化学键对应特征峰波数
Tab.2	Characteristic peak wane number of chemical
	bonds in ATR-FTIR spectra

键、官能团运动	特征峰波数/cm ⁻¹
O—H 伸缩	3 550~3 200
C—H 伸缩	2 960~2 850
C=O 伸缩	1 750~1 650
O—H 弯曲	1 420~1 330
CO 伸缩	1 260~1 000
C—O—C 伸缩	1 200~1 000



图 4 聚乙烯醇缩醛的原理 Fig.4 Principle of polyvinyl acetal

2.2 不同发泡倍率 PVA 基发泡材料的吸水 性能分析

液体产品在运输过程中容易出现因内包装不良 而产生的渗漏情况,故要求液体缓冲包装材料具有优 良的吸水性能,能迅速吸收渗漏液体,且具有一定的 锁水能力,避免渗漏液体污染其他产品。在温度为 23 ℃、相对湿度为 50%条件下,用(23±1)℃去离 子水对发泡材料的吸水速率、饱和吸水率和失水率进 行了测试,结果如图 5—6 所示。





由图 5 可知,不同发泡倍率的 PVA 基发泡材料 在开始吸水的前 10 s 内,其吸水速率都较快;至 25 s 时,吸水速率接近于 0,说明 PVA 基发泡材料能够迅 速吸水。由图 6 可知, PVA 基发泡材料能够吸收自身 数倍质量的水量,且发泡倍率越大,发泡材料的饱和 吸水率越大。这是因为 PVA 基发泡材料表面含有大 量的亲水羟基,而 PVA 基发泡材料内部存在大量孔 壁薄且相互连通的泡孔,使得材料具有较大的比表面 积,并且大量的泡孔使得材料发生了毛细吸水现象, 所以 PVA 基发泡材料能吸收大量的水,且发泡倍率 越大,材料内部的泡孔越多,比表面积越大,材料的 饱和吸水率越大^[22]。不同发泡倍率 PVA 基发泡材料 的失水率较小,均可满足缓冲包装的锁水性要求,且 发泡倍率越大,发泡材料的失水率越大。这是因为发 泡倍率越大的 PVA 基发泡材料的内部结构中开孔越 多、孔壁越薄、泡孔的孔径越大,水分在材料内部流 通得越快,所以当材料受力时水分易溢出^[22]。



在 5 种密度的发泡材料中,密度为 0.146 g/cm³ 的发泡材料 E 的吸水性最好,可在 20 s 左右达到吸 水饱和,饱和吸水率为 556.2%,且失水率最小,仅 为 0.11 g/cm³,适合于易渗出水溶性液体产品的包装。

2.3 PVA 基发泡材料的硬度分析

2.3.1 发泡倍率对 PVA 基发泡材料硬度的影响

硬度是衡量材料软硬程度的性能指标。缓冲包装 材料需要一定的硬度为其提供优良的力学性能,如耐 磨性、抗形变能力等。在温度为 23 ℃、相对湿度为 50%条件下,对干燥发泡材料试样进行了硬度测试, 得出了 5 组不同发泡倍率 PVA 基发泡材料的硬度, 结果如表 3 所示。

由表3可以看出,PVA基发泡材料在干燥状态下的硬度较大,有较强的抗形变能力,且发泡倍率越大, 材料的硬度越小。这是因为随着发泡倍率的增加,材 料内部的泡孔数量增加,泡孔变大,泡孔壁变薄,泡 孔之间的联通性更好,材料抵抗形变的能力变差。在 5 种发泡材料中,密度为 0.146 g/cm³ 的发泡材料 E 的硬度最大,可达 63.3HA,其抗形变能力最好。

表 3 不同发泡倍率 PVA 基发泡材料的硬度 Tab.3 Hardness of PVA-based foams at different foaming rates

试样材料	硬度(HA)
A	42.3
В	51.1
С	52.6
D	50.2
Е	63.3

2.3.2 吸水率对 PVA 基发泡材料硬度的影响

在运输过程中,由于运输环境的影响,PVA 基发 泡材料作为缓冲包装或多或少会吸收一定的水分,选 择吸水性能和硬度都相对较好的材料 E 探究吸水率 对 PVA 基发泡材料硬度的影响。将材料 E 制备的试 样放置在温度 23 ℃、相对湿度 50%的恒温恒湿箱中 缓慢吸水,每隔一段时间取出,测其吸水率和硬度, 结果如表 4。

表 4 不同吸水率 PVA 基发泡材料的硬度 Tab.4 Hardness of PVA based-foams at different water absorption rates

吸水率/%	硬度(HA)
11.2	48.2
15.1	40.7
27.3	27.5
34.3	18.4
44.1	13.1
58.0	6.0
84.1	2.7

由表 4 可以看出, PVA 基发泡材料的硬度随着吸水率的增大而减小。当吸水率达到 84.1%时, 材料的 硬度仅为 2.7HA, 难以抵抗形变。说明 PVA 基发泡 材料在吸水后变得柔软,并且实验过程观察到 PVA 基发泡材料在吸水后的体积增大。这是因为水分子削 弱了材料分子间的次价键,增加了分子键的移动性, 使材料变得柔软且有韧性,起到了增塑剂的作用。

通过比较 5 种密度发泡材料在干燥时的硬度和 不同吸水率下材料 E 的硬度可知,密度为 0.146 g/cm³ 的发泡材料更适用于干燥条件下易渗出水溶性液体 产品的包装,材料在干燥时的硬度较大,抵抗形变能 力较好。若产品破损导致液体渗出,材料可迅速吸水 膨胀变软,并堵住破损处,防止污染其他产品。

2.4 PVA 基发泡材料缓冲性能分析

2.4.1 干燥条件下 PVA 基发泡材料的缓冲性能对比

为了探究 PVA 基发泡材料是否具有适用于缓冲 包装的缓冲性能,在温度为 23℃、相对湿度为 50% 的条件下对不同发泡倍率的 PVA 基发泡材料试样以 12 mm/min 压缩速度进行了静态压缩实验,得到的应 力-应变曲线如图 7 所示。



 图 7 干燥条件下不同发泡倍率 PVA 基 发泡材料的压缩应力-应变曲线
 Fig.7 Compressive stress-strain curves of PVA-based foams at different foaming rates under drying conditions

由图 7 可以看出,在小应变情况下,材料表现出 较好的弹性;随着载荷的增加,材料发生了弹性屈服, 随后曲线呈现出较长的平滑阶段,说明材料发生了较 大的塑性变形,应力随着应变的增加,增长较缓慢, 大部分压缩能量被材料吸收或耗散;当应变增至 65% 左右时,材料发生了应力硬化现象,此时材料的结构 被破坏,材料对能量的吸收减小,材料传递的应力也 开始急剧上升^[23]。材料的应力-应变曲线与应变轴所 围的面积即为吸收的能量。可以明显看出,PVA 基发 泡材料的发泡倍率越小,材料在发生应力硬化之前吸 收的能量越多;随着 PVA 基发泡材料发泡倍率的减小, 材料吸收能量的能力增加,缓冲性能得到增强。

根据不同运输方式、不同运输速度造成冲击的 不同,综合吸水性能、硬度、缓冲性能,选择材料 E制备的试样,在常温常压下分别以12、18、24、 30 mm/min的速度进行静态压缩实验,探究压缩速度 对缓冲性能的影响,得到应力-应变曲线,如图8所示。

由图 8 可知,当应变在 0%~10%之间时,材料发 生了弹性变化,泡孔壁受力弯曲,发生了弹性形变, 直至弹性屈服,且压缩速度越大,屈服时的形变量越 大;当应变在 10%~50%之间时,材料处于屈服平台 阶段,泡孔壁开始出现坍塌现象;当应变为 50%后, 泡孔壁基本坍塌,进入密实化阶段,发生了应力硬化, 此时材料的缓冲性能大大降低。



产品在运输过程中常受到因堆叠、码垛、冲击等 产生的压力,缓冲包装材料在受压后应具有恢复到原 来状态的能力,否则易在产品与缓冲包装之间出现缝 隙,使缓冲包装失去对产品的保护能力。为了探究 PVA 基发泡材料在干燥状态下受压后恢复到原来状态的能 力,每隔一段时间测量经不同速度压缩后的试样厚度的 变化情况,并计算其形变率,结果如表 5 所示。

表 5 不同压缩速度下 PVA 基发泡材料的压缩形变率 Tab.5 Deformation rates of PVA-based foams at different compression speeds

压缩速度/ (mm·min ⁻¹)	压缩前 厚度/cm	10 min 后的 形变率/%	30 min 后的 形变率/%	3h后的 形变率/%
12	3.06	51.50	48.76	46.14
18	2.95	47.59	45.55	43.36
24	3.06	49.64	47.06	44.65
30	2.85	47.20	44.71	42.33

由表 5 可知,干燥 PVA 基发泡材料经不同速度 压缩后的形变均较大,且恢复至原来状态的速度较 慢,在 3 h 后材料的形变率仍为 40%左右。由此可见, 在干燥状态下 PVA 基发泡材料的压缩回弹性能较差, 在受压后不易恢复至原来的状态。

通过对比干燥条件下 5 种发泡材料的缓冲性能 可知,发泡材料的缓冲性能随着发泡倍率的增大而减 小。在 5 种发泡材料中,密度为 0.146 g/cm³的材料 E 的缓冲性能最好,它在产品运输过程中能有效起到缓 冲保护作用,但材料受压后会产生形变,且形变难以 恢复。

2.4.2 不同吸水率 PVA 基发泡材料缓冲性能对比

在 PVA 基发泡材料用作包装缓冲材料时,必须 适应不同的流通环境。尤其是在潮湿环境中,由于 PVA 基发泡材料的吸水性能较好,必然会从环境中吸 收水分,从而影响其缓冲性能。为了探究吸水率对 PVA 基发泡材料缓冲性能的影响,对发泡材料 E 制 备的 PVA 基发泡材料试样进行了缓冲性能测试,将试 样置于温度 23 ℃、相对湿度 50%的恒温恒湿箱中缓慢 吸水,每隔一段时间取出,并测其吸水率。以 12 mm/min 的压缩速度进行静态压缩实验,得到了不同吸湿率下 PVA 基发泡材料的应力-应变曲线,如图 9 所示。



压缩应力-应变曲线 Fig.9 Compressive stress-strain curves of PVA-based foams with different water absorption rates

从图 9 可以看出, PVA 基发泡材料在吸水后的缓冲性能下降。当吸水率超过 58.0%时,材料基本呈弹性形变,符合虎克定律。此时材料的应力-应变曲线与应变轴所围面积,即材料的吸收能量几乎为零,说明材料的缓冲性能急剧降低。由图 9 中材料的吸收能量情况可以看出,吸水率对材料缓冲性能的影响很大,且吸水率越大,材料的缓冲性能越差。

每隔一段时间测量不同吸水率发泡材料压缩后 试样的厚度,探究不同吸水率对材料压缩形变量的影 响,结果如表6所示。

表 6 不同吸水率 PVA 基发泡材料压缩形变率 Tab.6 Deformation rates of PVA-based foams with different water absorption rates

服水索/0/	压缩前	形变率/%			
吸小平/70	厚度/cm	10 min 后	20 min 后	3 h 后	
11.2	2.82	46.8	42.4	38.1	
15.1	2.79	42.8	37.0	30.2	
27.3	2.84	37.9	32.6	21.5	
34.3	2.91	21.3	17.1	8.1	
44.1	2.65	30.7	20.4	12.9	
58.0	3.06	1.2	0.8	0.2	
84.1	3.06	4.4	2.9	1.2	

由表 6 的数据可以看出,相较于干燥状态, PVA 基发泡材料在吸水后的压缩回弹性能较好,材料更易 恢复至原来状态。在吸水率超过 58.0%时,3h后材 料基本可以恢复至原来状态。在压缩刚结束时,回弹 速度很快。时间越长,回弹速度越慢, PVA 基发泡材 料尺寸越趋于稳定。

通过对不同吸水率发泡材料 E 的缓冲性能及压 缩后形变情况的比较可知,随着吸水率的增大,材料 的缓冲性能降低,但压缩后的回弹性能得到提高。当 吸水率超过 58.0%后,材料基本丧失缓冲能力。PVA 基发泡材料表面的大量羟基可以吸收环境中的水分, 因此 PVA 基发泡材料更适合于干燥环境中储存运输 产品的缓冲包装。

3 结语

1) 微观结构分析表明, 发泡材料与树脂相比较, 其玻璃化转变温度升高, PVA 树脂的玻璃化转变温度 在 80 ℃左右, PVA 基发泡材料的玻璃化转变温度在 120 ℃左右; 结晶程度降低, PVA 树脂具有明显的结 晶峰和熔融结晶峰, 而 PVA 基发泡材料几乎没有。 说明发泡材料在制备过程中发生了交联, 形成了三维 网状结构。

2) 在温度为 23 ℃、相对湿度为 50%的条件下, 通过对比 5 种密度的发泡材料可知,发泡倍率越小,失 水率越小,饱和吸水率越小。其中,密度为 0.146 g/cm³ 的发泡材料的综合吸水性能最好,其饱和吸水率为 556.2%,失水率为 0.11 g/cm³。

3) 在温度为 23 ℃、相对湿度为 50%条件下,通 过对比 5 种密度的发泡材料可知, PVA 基发泡材料的 硬度随着发泡倍率的增大而减小,密度为 0.146 g/cm³ 的发泡材料的硬度最大,可达 63.3HA,吸水后其硬 度变小; 当吸水率为 84.1%时,材料的硬度仅为 2.7HA。

4) 在温度为 23 ℃、相对湿度为 50%的条件下, 通过比较可知,在干燥条件下发泡材料的缓冲性能随 着发泡倍率的增大而减小。其中,密度为 0.146 g/cm³ 的发泡材料的缓冲性能最好,但在干燥条件下发泡材 料压缩后的形变较大;吸水后,发泡材料的缓冲性能 变差,吸水率达到 58.0%后,材料基本丧失缓冲性能, 但材料经压缩后易回弹。

参考文献:

- BRUYAKO M, GRIGOREVA L, LVOV S. Influence of Chemical Additives on the Properties of Polymer Foams[J]. MATEC Web of Conferences, 2018, 251: 01017.
- [2] JIA Ying-bin, BAI Shi-bing, PARK C B, et al. Effect of Boric Acid on the Foaming Properties and Cell Structure of

Poly(Vinyl Alcohol) Foam Prepared by Supercritical-CO₂ Thermoplastic Extrusion Foaming[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(23): 6655-6663.

- [3] 李鹏珍,李凤红,师岩,等.聚乙烯醇发泡材料研究进展[J]. 工程塑料应用,2021,49(2):172-176.
 LI Peng-zhen, LI Feng-hong, SHI Yan, et al. Research Progress of Polyvinyl Alcohol Foaming Materials[J].
 Engineering Plastics Application, 2021, 49(2): 172-176.
- [4] CHAIREH S, NGASATOOL P, KAEWTATIP K. Novel Composite Foam Made from Starch and Water Hyacinth with Beeswax Coating for Food Packaging Applications[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 165: 1382-1391.
- [5] JIA Yu-xiang, ASOH T A, HSU Y I, et al. Wet Strength Improvement of Starch-Based Blend Films by Formation of Acetal/Hemiacetal Bonding[J]. Polymer Degradation and Stability, 2020, 177: 109197.
- [6] 朱建,陈慧,卢凯,等. 淀粉基生物可降解材料的研 究新进展[J]. 高分子学报, 2020, 51(9): 983-995.
 ZHU Jian, CHEN Hui, LU Kai, et al. Recent Progress on Starch-based Biodegradable Materials[J]. Acta Polymerica Sinica, 2020, 51(9): 983-995.
- [7] GUO Fu-min, LIAO Xia, LI Shao-jie, et al. Heat Insulating PLA/HNTs Foams with Enhanced Compression Performance Fabricated by Supercritical Carbon Dioxide[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2021, 177: 105344.
- [8] 魏诗艺,唐韵韬,柴晨泽,等.聚乳酸开孔材料研究 进展[J].中国塑料,2020,34(10):100-109.
 WEI Shi-yi, TANG Yun-tao, CHAI Chen-ze, et al. Research Progress in Poly(Lactic Acid) Open-Cell Materials[J]. China Plastics, 2020, 34(10): 100-109.
- [9] 丁翔宇,周芯竹,赵明明,等.聚丁二酸丁二醇酯扩 链及其发泡行为的研究[J].中国塑料,2017,31(11): 95-101.
 DING Xiang-yu, ZHOU Xin-zhu, ZHAO Ming-ming, et

al. Chain Extension of Poly(Butylene Succinate) and ItsFoaming Behavior[J]. China Plastics, 2017, 31(11):95-101.

- [10] ZHOU Hong-fu, QU Zhong-jie, YIN De-xian, et al. A Facile and Green Approach Toward Preparation of Nanocellular Poly(Butylene Succinate)/Hydroxyl-Functionalized Graphene Composite Foam Induced by Nonisothermal Crystallization[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2020, 26(4): 461-474.
- [11] XIANG Ai-min, YIN Duo-yuan, HE Yao, et al. Multifunctional Nucleating Agents with Simultaneous Plasticizing, Solubilizing, Nucleating and Their Effect on

Polyvinyl Alcohol Foams[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2021, 170: 105156.

- PU Lian, XIE Ye-ping, QIU Wen-ting, et al. Thermoplastic Foaming Mechanism and Pb²⁺ Adsorption of Poly(Vinyl Alcohol)/Shell Powder Porous Composite[J].
 Polymer Composites, 2019, 40(12): 4658-4668.
- [13] 钟国鸣. 聚乙烯醇基高吸水海绵材料工艺改良的研究
 [D]. 广州: 华南理工大学, 2013: 7-10.
 ZHONG Guo-ming. Studies on PVA-based Water-absorptive
 Sponge Material, Process Improvement[D]. Guangzhou:
 South China University of Technology, 2013: 7-10.
- [14] 邹祎祎,王克俭.可降解泡沫在运输包装领域应用研究进展[J]. 塑料包装, 2021, 31(1): 6-9.
 ZOU Yi-yi, WANG Ke-jian. Research Progress in the Application of Biodegradable Foam in Transportation Packaging Field[J]. Plastics Packaging, 2021, 31(1): 6-9.
- [15] LI De-long, ZHANG Li, XU Jin-ke, et al. Eco-Friendly Strategy to Improve the Processibility and Properties of Poly(Vinyl Alcohol) Foams Based on a 3D Hydrogen-Bond Network[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(45): 20011-20021.
- [16] XU Da-wei, LIU Peng-ju, WANG Qi. An Ultrafast and Clean Method to Manufacture Poly(Vinyl Alcohol) Bead Foam Products[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2021, 32(1): 210-219.
- [17] GAO Xiang-qian, LI Rui, HU Long, et al. Preparation of Boron Nitride Nanofibers/PVA Composite Foam for Environmental Remediation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020,

604: 125287.

 [18] 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(4): 295-299.
 YAN Bing, CAO De-rong, OU Yi-fang. Preparation and

Fiber and Polyvinyl Formal[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2005(4): 295-299.

- [19] RAJU C L, RAO J L, REDDY B V, et al. Thermal and IR Studies on Copper Doped Polyvinyl Alcohol[J]. Bulletin of Materials Science, 2007, 30(3): 215-218.
- [20] 刘志杰,陈红甫,韩汶君. 淀粉改性聚乙烯醇缩甲醛 标签胶的研究[J]. 河南科学, 2001(4): 410-413.
 LIU Zhi-jie, CHEN Hong-fu, HAN Wen-jun. Study on Modified Polvinyl Formal Label Adhesive by Starch[J].
 Henan Science, 2001(4): 410-413.
- [21] ROSTAGNO M, SHEN S, GHIVIRIGA I, et al. Sustainable Polyvinyl Acetals from Bioaromatic Aldehydes[J]. Polymer Chemistry, 2017, 8(34): 5049-5059.
- [22] 朱宏. 发泡聚乙烯醇的缓冲与吸液特性研究[D]. 杭州:浙江理工大学, 2014: 42-51.
 ZHU Hong. Research on Cushioning and Liquid Absorption Characteristics of Expanded Polyvinyl Alcohol[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2014: 42-51.
- [23] 霍银磊,张新昌. 基于能量吸收效率的泡沫塑料缓冲 材料选择[J]. 中国塑料, 2007, 21(4): 54-57.
 HUO Yin-lei, ZHANG Xin-chang. Cushioning Foam Selection Based on Energy Absorption Efficiency[J]. China Plastics, 2007, 21(4): 54-57.

责任编辑: 彭颋