

聚偏二氯乙烯的合成、性能及应用进展

唐梦¹, 肖作杰¹, 马晨¹, 鲍岩松¹, 赵永仙¹, 高建国²

(1.青岛科技大学, 橡塑材料与工程教育部重点实验室/山东省橡塑材料与工程重点实验室, 青岛 266042; 2.青岛出入境检验检疫局, 青岛 266001)

摘要: **目的** 总结近年来有关聚偏二氯乙烯的合成工艺、应用进展及其优异的阻隔性能与其他性能的相关文献, 为相关研究提供参考。**方法** 以聚偏二氯乙烯为关键词查阅近年来国内外有关聚偏二氯乙烯的合成、性能及应用的相关文献, 并进行整理分析。**结论** 聚偏二氯乙烯主要有乳液聚合和悬浮聚合等2种聚合方式, 其最突出性能是阻隔性能优异, 在食品、药品、军品等阻隔性要求较高的包装领域应用广泛。我国聚偏二氯乙烯材料刚开始进入市场, 有很大的市场应用前景。

关键词: 聚偏二氯乙烯; 合成; 阻隔性; 性能与应用

中图分类号: TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)21-0053-05

Synthesis, Properties and Application Progress of PVDC

TANG Meng¹, XIAO Zuo-jie¹, MA Chen¹, BAO Yan-song¹, ZHAO Yong-xian¹, GAO Jian-guo²

(1.Key Laboratory of Rubber-Plastics, Ministry of Education/Shandong Provincial Key Laboratory of Rubber-Plastics, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2.Qingdao Exit & Entry Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao 266001, China)

ABSTRACT: The work aims to summarize the relevant literatures on the synthetic process, application progress and excellent barrier properties and other properties of polyvinylidene chloride (PVDC) in recent years, so as to provide a reference for the related research. PVDC was used as the key word to refer to the related literatures on the synthesis, properties and application of PVDC at home and abroad in recent years for organization and analysis. PVDC is mainly composed of emulsion polymerization and suspension polymerization. Its most prominent performance is excellent barrier properties. It is widely applied in the field of packaging with higher requirements of barrier properties, such as food, medicine, military products, etc. China's PVDC material has just begun to enter the market; therefore, there are great market application prospects.

KEY WORDS: polyvinylidene chloride; synthesis; barrier property; properties and application

聚偏二氯乙烯(PVDC)是以偏二氯乙烯(VDC)单体为主要成分的共聚物, 相对分子质量为20 000, 无毒无味, 安全环保^[1-4]。因PVDC具有优异的阻氧、阻气、防潮及保味性能, 在阻隔性塑料包装行业异军突起, 被公认为综合阻隔性能最好的塑料包装材料, 现已广泛用于食品、医药、化学品等包装^[5-8]。

PVDC均聚物的结晶度高, 熔体粘度大^[9], 加工温

度与降解温度非常相近, 且与加工中常用的增塑剂相容性较差, 加工困难, 无实用价值, 因此加工时通常加入其他单体共聚以提高其加工性能^[10]。目前市场中使用的PVDC材料大都为VDC单体与氯乙烯(VC)单体的共聚物, 少量使用VDC单体和丙烯酸酯类共聚物。PVDC共聚物中VC单体的加入, 破坏了链的规整度, 降低了结晶能力^[11]。

收稿日期: 2017-03-06

基金项目: 国家自然科学基金(51373084); 科技部质检行业公益项目(201410083)

作者简介: 唐梦(1993—), 女, 青岛科技大学硕士生, 主攻高分子结构与性能。

通讯作者: 赵永仙(1964—), 女, 博士, 青岛科技大学教授, 主要研究方向为高分子材料。

1 PVDC的合成工艺

工业生产中, PVDC主要有乳液聚合、悬浮聚合这2种合成工艺。

1.1 悬浮聚合

PVDC的主要合成工艺为悬浮聚合。和乳液聚合相比, 该法具有水敏性低, 产品稳定性好, 配方中有损聚合物性能的组分较少等优点^[12]。选用悬浮聚合法可使反应平稳进行, 其生产的共聚物有较高的VDC含量, 各种水溶性添加剂和单体仅有少量残余, 整体性能比乳液聚合生成的共聚物好。悬浮聚合也存在反应速度较慢、收率较低、产品成本较高、生产的共聚物的分子质量分布宽且分子链段VDC/VC分布不均匀等缺点。

悬浮聚合法^[13-15]主要是在分散剂的作用下, 把VDC单体、共聚单体、引发剂及其他助剂在水相中利用搅拌的剪切作用分散成一定大小的液滴, 液滴内的引发剂在适当的温度条件下可引发产生自由基, 进而开始聚合反应。当反应到一定程度时, 加入第二引发剂并改变反应温度, 保持该温度继续聚合。聚合完成后, 将浆料送到汽提釜中, 闪蒸回收未反应的VDC和VC单体, 经分离精制后回收待再利用, 聚合得到的PVDC聚合物浆料经沉淀、水洗、离心干燥后即可成品包装。

1.2 乳液聚合

乳液聚合法^[13-15]生产的PVDC共聚物有粉末状的, 也有胶乳状的。工业上采用该法制备VDC共聚物时有2种形式: 直接使用生产的胶乳, 加入一些稳定剂, 将其作为涂料的底基; 采用交替的方法进行乳液聚合, 把高聚物从胶乳中分离出来, 再用电介质凝聚和洗涤, 干燥后即可得到粉末状共聚物。与悬浮聚合法相比, 乳液聚合法可在较低温度下反应, 且反应速度较快, 制得的聚合物的聚合度高且分子质量分布较窄, 聚合物颗粒尺寸较小, 能合成较为理想的不同组分的共聚物。乳液聚合法的生产工艺较复杂, 耗能高, 产能低, 生成的共聚物热稳定性差, 各种助剂的残留量高且很难被有效脱除, 在一定程度上降低了生成的PVDC的性能。

2 PVDC的性能

2.1 PVDC树脂的性能

PVDC树脂一般为不易燃烧的白色多孔性粉末, 通过扫描电镜可观察到多孔状的疏松物, 表观密度为0.65~0.9 g/cm³, 具有优异的阻氧、阻水等阻隔性能。在相同条件下, 其阻氧、阻水能力约为PVC膜的200~1000倍, 比线性低密度聚乙烯膜高4000~20 000

倍^[16]。PVDC树脂结晶度高, 拉伸强度和弯曲强度高, 熔融温度与降解温度比较相近, 加工范围窄, 难塑化成膜, 因此加工时需加入增塑剂、热稳定剂、改性剂等以改善其加工性能^[17]。

2.2 PVDC包装膜的辐射稳定性

陈金周^[18]等通过采用 γ -射线辐照PVDC薄膜, 首次研究了辐照对PVDC火腿肠肠衣膜性能的影响。发现PVDC的初始凝胶化辐照剂量约为5~10 kJ/kg; 当辐照剂量大于初始凝胶化辐照剂量时, PVDC分子链发生一定程度的辐射交联, 其膜的拉伸性能、撕裂性能、热收缩性能、热稳定性及色泽受辐照剂量的影响较明显; 当辐照剂量小于初始凝胶化辐照剂量时, PVDC膜受辐照剂量的影响较小。VC-VDC共聚薄膜、尼龙11、聚酰胺膜、PET、PS等被批准的可用作辐照食品包装材料的最大允许辐照剂量分别为10, 10, 35, 60, 10 kJ/kg^[19]。

2.3 PVDC包装膜的热稳定性

马群锋^[20]等研究发现, PVDC和PVC的结构组成相似, 因分子中含有键能较低的碳氯键(C—Cl)和2个结构极不稳定的对称氯原子, 使熔融、分解温度非常相近, 受热易分解而失去氯化氢^[21-23]。PVDC在成型加工中热稳定性很差, 通常可在100℃以下使用, 但当温度高于120℃时, 就会不断脱出HCl, 主链上则逐渐出现共轭双键, 当共轭双键的数目超过10个时就开始变黄, 最后变成黑色^[24]。聚偏二氯乙烯受热分解一般经历2个阶段: 第1阶段降解速度较快, 主要为分子链脱氯, 形成相应的烯烃分子链; 第2阶段速度一般较慢, 形成不溶于任何溶剂的十子交链的网络结构, 进一步的脱氯则形成碳化团^[25-27]。

2.4 PVDC包装膜的阻隔性

2.4.1 PVDC薄膜的阻水性

阻水性是评价包装材料对内装物保护性能的一个关键指标。由于PVDC的结晶度较高, 且结构中不含亲水基团, 故能很好地阻隔水蒸气的透过, 阻水性能良好^[28]。在温度为38℃、相对湿度为90%的测试条件下, PVDC, PA66, PP, PET, HDPE, PAN等常见包装薄膜的水蒸气透过率分别为15.5, 3880, 93.5, 852, 116, 185 mg·cm/(m²·d·MPa)^[29], 可以看出PVDC的阻水性能最好。

2.4.2 PVDC薄膜的阻气性

薄膜的阻气性指薄膜材料对小分子水蒸气、液体、香味和气体的阻隔性能。PVDC在塑料材料中的阻气性能优异, 对氧的透过量在温度为38℃、相对湿度为90%的测试条件下仅为0.03 g/(m²·d), 其阻气性接近于金属, 有着保鲜、保香、防腐等特性^[30-31]。

与常用包装材料乙烯-乙醇共聚物(EVOH)相

比,当相对湿度为小于 70%时,EVOH 的阻氧性优于 PVDC;当相对湿度在 70%~80%之间时,PVDC 的阻氧性是 EVOH 的 3 倍;相对湿度达 100%时,PVDC 的阻氧性是 EVOH 的 13 倍,因此在包装高水分食品时,PVDC 薄膜可长时间存储包装物^[32-34]。在 23 °C 下,PVDC, PAN, PA66, PP, PET, HDPE 等几种常见包装薄膜的氧气透过率分别为 0.0581, 0.0698, 0.775, 58.1, 2.44, 58.1 cm³·cm/(m²·d·MPa)^[29],可以发现 PVDC 的氧气透过率最小,阻气性能最佳。

2.5 PVDC 包装材料的环保性

相比选用一般的聚乙烯膜、铝箔等包装材料来说,选用 PVDC 复合包装材料消耗的材料量要少很多,达到了降低材料用量及减少污染源的目的^[33]。PVDC 因其安全无毒的特点,在许多国家被誉为“绿色”包装材料,且经美国 FDA 认证可直接与食品接触,德国则将 PVDC 包装列入“绿色包装”^[34]。

2.6 其他性能

PVDC 除具备上述所说特性外,还拥有较好的卫生性、自熄性、热封性及热收缩性,此外还具备防霉、保鲜、耐油、耐多种化学溶剂等优良特性^[35-36]。

3 PVDC 包装材料的应用

3.1 食品包装

PVDC 薄膜因具有优异的阻隔性能,能延缓食品变质,延长产品货架期,防止食品口感变差,而被广泛应用于食品包装^[37]。南北美洲、欧洲、日本在食品包装领域采用 PVDC 材料的比例高达 80%~90%,但我国食品包装采用 PVDC 材料的比例仅为 5%。我国 PVDC 包装材料在食品包装领域有很大的发展前景^[34]。

3.1.1 高温蒸煮食品包装袋

马口铁罐和玻璃瓶是最早出现的耐高温蒸煮食品包装材料,后来又发明了铝塑复合膜,但铝塑复合膜不透明、柔软性较差,用其包装食品成本较高且不能用微波加热。春都集团^[38]发明了一个通过无溶剂复合及相应的配套措施来生产 PVDC 复合膜的新方法,该法生产出的 PVDC 复合膜完全符合高温蒸煮食品包装的要求,且高温蒸煮不仅不会破坏整个膜的形态,还使其始终处于平滑的状态。经证实,该法生产的 PVDC 复合膜的柔软性较铝塑复合膜好,且可用微波加热,是唯一一个将高透明性、高阻隔性及耐高温蒸煮三大优良特性集于一身的食品包装材料,但价格仅为铝塑复合膜的 70%~80%。当用在肉制品真空包装时,可抽尽包装袋内的空气,有利于肉制品的保鲜。

3.1.2 冷鲜肉专用包装

冷鲜肉包装所用 PVDC 塑料薄膜是以 PVDC 为

阻隔层的多层共挤薄膜,选用 VDC 和丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸、丙烯腈共聚物做阻隔层,并同其他的耐磨、热封等材料经过共挤出获得。目前国际上常见的低温产品包装大都选择 EVOH 作阻隔层,但 EVOH 最大的缺点就是其隔氧性能随湿度的增大急剧下降,我国生产的低温产品通常含水量都较大,选用 EVOH 作阻隔层的包装材料无法满足我国目前冷鲜肉等低温产品的包装要求^[34]。实践表明,选用 PVDC 共挤出薄膜来包装冷鲜肉,可在很大程度上延长肉的保鲜期及其在长途运输中的贮藏时间,保障冷鲜肉的质量。如今我国冷鲜肉市场正渐渐走向成熟,但仅有不到 1%的冷鲜肉包装采用了 PVDC 材料,因此 PVDC 材料在冷鲜肉的包装中有很大发展前景。

3.2 药品包装

药品包装要求严格,需具有良好的水、光、异味等阻隔性能^[39]。PVDC 不仅对水蒸气、异味等阻隔性好,其封口性能、冲击强度、抗张强度及耐用性等各项指标也均能达到药品包装的要求。目前大多药品采用 PVC 硬片泡罩包装,PVC 材料虽易成型密封,但因其热稳定性及对水蒸气、氧气的阻隔性较差,使其包装产品的保质期较短。若选用 PVDC/PVC 材料进行包装,便可克服这些问题。德国药品的泡罩有 80% 均选用 PVDC/PVC 材料包装,日本药品的泡罩也有很大一部分都选用 PVDC/PVC 材料包装,但我国仅有不到 5%的药品的泡罩选用此材料包装,因此,PVDC 在我国药品包装领域仍有巨大的发展空间。

3.3 弹药包装

在野外战斗时,尤其在高温潮湿的条件下,弹药很容易因吸湿而失去作用。要想延长弹药的储存时间,保障其较好的质量而不失效,应选用具有优异阻隔性的包装封存材料。与 EVOH、PA、铝塑材料相比,PVDC 树脂具有优异的阻氧、阻气、防潮、防腐等阻隔性,是综合阻隔性最好的塑料包装材料。此外,它还具有较好的阻燃性及耐候性,可以耐多种化学试剂且成本不高,是弹药包装最佳的选用材料^[40]。

3.4 PVDC 保鲜膜

PVDC 保鲜膜具有很好的透明性及自粘性,其不仅能放置在冰箱内以保鲜食品,还能放置在微波炉内以加热食物,用途十分广泛^[34]。我国浙江巨化股份有限公司经过 20 多年持续攻关 PVDC 树脂生产技术,利用生产出来的保鲜膜进行食材的低温冷藏保鲜,温度仅需控制在 0~4 °C,“冷冻”保鲜变革为“冷藏”保鲜,不但保持了食材的口感,保鲜期更突破了 2 个月,有巨大的市场需求。

3.5 其他应用

PVDC 因具有较多的优异性能,被广泛应用在军

品、化学品、化妆品、电子器件、五金制品、精密零件等各种需要阻氧、阻湿、阻气、阻油、保鲜、防霉等产品的包装上,应用范围非常广阔^[14]。

4 结语

美国有高达 90%的鲜肉包装采用 PVDC 收缩膜材料,而我国 PVDC 收缩膜才刚刚开始进入市场;日韩市场上流通的小包装食品、药品、化工产品、电子产品中,约有 60%选用了 PVDC 包装材料,而我国 PVDC 包装材料的人均消费量只有 0.002 kg,仅为日本的 8%。随着人民生活水平的不断提高及对食品安全问题的重视,我国 PVDC 包装材料的使用量将以 10 倍乃至数 10 倍的速度快速增长,由此可预见 PVDC 将成为食品包装一大主流材料,拥有巨大的市场发展潜力。

参考文献:

- [1] VELASQUEZ E, PEMBOUONG G, RIEGER J, et al. Poly(Vinylidene Chloride)-Based Amphiphilic Block Copolymers[J]. *Macromolecules*, 2013, 46(3): 664—673.
- [2] 周强, 徐辉. 聚偏二氯乙烯树脂增韧改性研究[J]. *中国塑料*, 2008, 22(7): 11—15.
ZHOU Qiang, XU Hui. Study on Toughening Modification of PVDC[J]. *China Plastics*, 2008, 22(7): 11—15.
- [3] AMANO N, TAKAHASHI M, UCHIYAMA H, et al. Transferability and Adhesion of Sol-Gel-Derived Crystalline TiO₂ Thin Films to Different Types of Plastic Substrates[J]. *Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids*, 2017, 33(4): 947—953.
- [4] 汪多仁. 聚偏二氯乙烯的研发与应用进展[J]. *合成树脂及塑料*, 2011, 28(4): 77—79.
WANG Duo-ren. Progress in Research and Application of Polyvinylidene Chloride[J]. *China Synthetic Resin and Plastics*, 2011, 28(4): 77—79.
- [5] HOWELL B A, SMITH P B. Thermal Degradation of Vinylidene Chloride/4-Vinylpyridine Copolymers[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006, 83(1): 71—73.
- [6] 韩金铭, 舒文晓. PVDC 系列产品的生产技术及应用[J]. *聚氯乙烯*, 2009, 37(7): 4—8.
HAN Jin-ming, SHU Wen-xiao. Production Technology and Application of PVDC Series Products[J]. *Polyvinyl Chloride*, 2009, 37(7): 4—8.
- [7] 谢文波. 高阻隔包装材料——聚偏二氯乙烯[J]. *包装工程*, 1994, 15(5): 203—209.
XIE Wen-bo. High Barrier Packaging Material—Polyvinylidene Chloride[J]. *Packaging Engineering*, 1994, 15(5): 203—209.
- [8] 周晓辉, 杨娅君, 范维薇. PVC/PVDC 涂布硬片常见质量问题与对策[J]. *塑料工业*, 2003, 31(10): 34—36.
ZHOU Xiao-hui, YANG Ya-jun, FAN Wei-wei. Common Quality Defect and Countermeasure of PVC/PVDC Coated Sheet[J]. *China Plastics Industry*, 2003, 31(10): 34—36.
- [9] 沈永鑫, 张华集, 张雯, 等. PE-LD/PVDC/PE-LD 复合薄膜回收料制备共混材料的研究[J]. *中国塑料*, 2012, 26(1): 93—97.
SHEN Yong-xin, ZHANG Hua-ji, ZHANG Wen, et al. Study on Blends Prepared by Waste PE-LD/PVDC/PE-LD Composite Film[J]. *China Plastics*, 2012, 26(1): 93—97.
- [10] VELASQUEZ E, RIEGER J, STOFFELBACH F, et al. Surfactant-free Poly(Vinylidene Chloride) Latexes via One-pot RAFT-Mediated Aqueous Polymerization[J]. *Polymer*, 2016, 106: 275—284.
- [11] 周强, 徐辉. 国产 PVDC 树脂的性能及应用[J]. *塑料包装*, 2008, 18(1): 36—41.
ZHOU Qiang, XU Hui. Properties and Application of Domestic PVDC Resin[J]. *Plastics Packaging*, 2008, 18(1): 36—41.
- [12] 潘爽一, 赵鸣山. PVDC 树脂及其加工性[J]. *塑料技术*, 1996, 16(1): 14—21.
PAN Shuang-yi, ZHAO Ming-shan. PVDC Resin and Its Processability[J]. *Plastics Technology*, 1996, 16(1): 14—21.
- [13] 崔小明. PVDC 树脂的生产、加工及市场前景[J]. *塑料制造*, 2009(5): 76—80.
CUI Xiao-ming. Production, Process and Market Prospect of Poly(Vinylidene Chloride) Resin[J]. *Plastics Manufacture*, 2009(5): 76—80.
- [14] GARNIER J, DUFILS P E, VINAS J, et al. Synthesis of Poly(Vinylidene Chloride)-based Composite Latexes by Emulsion Polymerization from Epoxy Functional Seeds for Improved Thermal Stability[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2012, 97(2): 170—177.
- [15] 樊书德, 陈金周. 聚偏氯乙烯包装材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
FAN Shu-de, CHEN Jin-zhou. Polyvinylidene Chloride Packaging Material[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.
- [16] 周祥兴. 软质塑料包装技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
ZHOU Xiang-xing. Soft Plastic Packaging Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [17] 朱琦良, 王益, 刘富, 等. 高性能 PVDC 阻隔膜的制备及性能表征[J]. *工程塑料应用*, 2012, 40(3): 18—20.
ZHU Qi-liang, WANG Yi, LIU Fu, et al. Preparation and Characterization of Polyvinylidene Chloride Films with High Barrier Properties[J]. *Engineering Plastics Application*, 2012, 40(3): 18—20.
- [18] 陈金周, 单爱国, 张征, 等. PVDC 包装膜的辐射稳定性[J]. *中国塑料*, 2001, 15(2): 33—35.
CHEN Jin-zhou, SHAN Ai-guo, ZHANG Zheng, et al. Radiation Stability of PVDC Packaging Film[J]. *China Plastics*, 2001, 15(2): 33—35.
- [19] 付潇. 不同辐照技术对塑料食品接触材料 PVDC 性质及其中有害化合物迁移的影响研究[D]. 乌鲁木

- 齐: 新疆大学, 2015.
- FU Xiao. Effects of Different Irradiation Technology on Properties and Harmful Compounds Translocation in Plastic Food Contact Materials PVDC[D]. Urumqi: Xinjiang University, 2015.
- [20] 马群锋, 郭彬, 杨月琴. 有机锡及其复合热稳定剂对PVDC降解性能的影响[J]. 塑料科技, 2010, 38(11): 80—82.
- MA Qun-feng, GUO Bin, YANG Yue-qin. Influences of Organo-tin and Its Composite Heat Stabilizers on Degradability of PVDC[J]. *Plastics Science and Technology*, 2010, 38(11): 80—82.
- [21] 王波. 一种PVDC复合防潮封套材料研究[J]. 包装工程, 2011, 32(15): 66—69.
- WANG Bo. Development of a PVDC Composite Moistureproof Envelop Material[J]. *Packaging Engineering*, 2011, 32(15): 66—69.
- [22] XIAO X, ZENG Z, XIAO S. Behavior and Products of Mechano-chemical Dechlorination of Polyvinyl Chloride and Poly(Vinylidene Chloride)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151(1): 118—124.
- [23] DEVGAN K, SINGH L. Effect of Swift Heavy Ion Irradiation on Thermal, Optical and Structural Properties of Polyvinylidene Chloride[J]. *Radiation Measurements*, 2013, 59: 277—283.
- [24] 张成德. 聚偏氯乙烯成膜加工用助剂[J]. 现代塑料加工应用, 2001, 13(4): 41—42.
- ZHANG Cheng-de. Processing Additives for the Extrusion of Polyvinylidene Chloride Film[J]. *Modern Plastics Processing and Applications*, 2001, 13(4): 41—42.
- [25] YOSHIOKA T, KAMEDA T, IMAI S, et al. Dechlorination of Poly(Vinylidene Chloride) in NaOH/ethylene Glycol as a Function of NaOH Concentration, Temperature, and Solvent[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2008, 93(10): 1979—1984.
- [26] HOWELL B, ODELANA A. Stability of Vinylidene Chloride Copolymers Containing 4-Vinylpyridine Units-Thermogravimetric Assessment[J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2007, 89(2): 449—452.
- [27] COLLINS S, YODA K, ANAZAWA N, et al. The Thermal Stability of Some Vinylidene Chloride Copolymers[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 1999, 66(1): 87—94.
- [28] KAMEDA T, IESHIGE M, GRAUSE G, et al. Sodium Hydroxide-assisted Dechlorination of a Poly(Vinylidene Chloride)-Containing Wrapping Film in Ethylene Glycol Solution[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2010, 95(12): 2663—2665.
- [29] 张丽叶, 樊书德. PVDC薄膜的阻隔性与加工技术[J]. 塑料, 2001, 30(1): 15—19.
- ZHANG Li-ye, FAN Shu-de. Barrier Properties and Processing of PVDC in the Film Extrusion[J]. *Plastics*, 2001, 30(1): 15—19.
- [30] 刘亚建, 陈祖良, 章月红, 等. 聚偏二氯乙烯胶乳涂覆纤维纸的应用研究[J]. 包装工程, 2000, 21(4): 17—18.
- LIU Ya-jian, CHEN Zu-liang, ZHANG Yue-hong, et al. Study on Application of PVDC Latex Painting Fiber Paper[J]. *Packaging Engineering*, 2000, 21(4): 17—18.
- [31] 刘国信. 塑料在包装中的应用[J]. 工程塑料应用, 2003, 31(2): 52.
- LIU Guo-xin. Application of Plastics in Packaging[J]. *Engineering Plastics Application*, 2003, 31(2): 52.
- [32] 管东玲, 刘俊伟, 杨国宇. 新型高阻隔PVDC材料性能及应用[J]. 塑料制造, 2007(11): 78—84.
- GUAN Dong-ling, LIU Jun-wei, YANG Guo-yu. Performance and Application of New High-barrier PVDC Materials[J]. *Plastics Manufacture*, 2007(11): 78—84.
- [33] 方郁欢. 国内外PVDC技术现状及市场分析[J]. 聚氯乙烯, 2006(9): 1—3.
- FANG Yu-huan. Analysis on the Worldwide Technological Situation and Market of PVDC[J]. *Polyvinyl Chloride*, 2006(9): 1—3.
- [34] 柴文磊, 张传国. PVDC在食品包装中的应用[J]. 塑料包装, 2007, 17(1): 30—34.
- CHAI Wen-lei, ZHANG Chuan-guo. Application of PVDC in Food Packaging[J]. *Plastics Packaging*, 2007, 17(1): 30—34.
- [35] 崔小明. 聚偏二氯乙烯树脂的生产应用及发展前景[J]. 国外塑料, 2008, 26(10): 34—40.
- CUI Xiao-ming. Production, Application and Development Prospect of Polyvinylidene Chloride Resin[J]. *World Plastics*, 2008, 26(10): 34—40.
- [36] YANG J, BAO Y, PAN P. Preparation of Hierarchical Porous Carbons from Amphiphilic Poly(Vinylidene Chloride-co-methyl Acrylate)-b-poly(Acrylic Acid) Copolymers by Self-templating and One-step Carbonization Method[J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2014, 196: 199—207.
- [37] BADEKA A B, KONTOMINAS M G. Effect of Microwave Heating on the Migration of Dioctyladipate and Acetyltributylcitrate Plasticizers from Food-grade PVC and PVDC/PVC Films into Ground Meat[J]. *European Food Research and Technology*, 1996, 202(4): 313—317.
- [38] 樊书德, 贾军柱. 应用PVDC塑料开辟耐高温蒸煮食品包装材料的新天地[J]. 塑料包装, 2002, 12(4): 14—18.
- FAN Shu-de, JIA Jun-zhu. Application of PVDC Plastics to Open up a New World of High Temperature Cooking Food Packaging Materials[J]. *Plastics Packaging*, 2002, 12(4): 14—18.
- [39] 程肖飞. 高阻隔PVDC材料的加工及应用现状[J]. 聚氯乙烯, 2012, 40(10): 22—26.
- CHENG Xiao-fei. The Processing and Application Situation of PVDC Materials with High Barrier Properties[J]. *Polyvinyl Chloride*, 2012, 40(10): 22—26.
- [40] 王波, 易建政, 祁立雷, 等. 弹药包装高阻隔防潮封套材料透湿性研究[J]. 包装工程, 2010, 31(13): 47—51.
- WANG Bo, YI Jian-zheng, QI Li-lei, et al. Vapor Transmission Study of High Barrier Moisture Proof Envelop Materials[J]. *Packaging Engineering*, 2010, 31(13): 47—51.