

聚乙烯醇发泡成型技术及其吸水性能研究进展

翟纬坤¹, 王源升^{1,2}, 王轩^{1,3}, 杨宏波¹

(1.海军工程大学 基础部, 武汉 430033; 2.海军工程大学 舰船工程系, 武汉 430033;
3.空军预警学院, 武汉 432200)

摘要: **目的** 综述聚乙烯醇(PVA)发泡成型技术及其吸水性能的研究进展。**方法** 详细介绍PVA泡沫的4种发泡方法(机械发泡、化学发泡、成孔剂发泡、物理发泡剂发泡), 4种成型工艺(模压、熔融挤出、注塑、熔融沉积)以及吸水性能的研究进展, 并对其在海军舰艇冷链运输中的应用进行展望。**结果** PVA极性泡沫是一种新型的环保泡沫塑料, 通过不同的发泡方法和成型工艺, 配以不同的改性剂, 可以制得不同领域需求的材料。**结论** PVA泡沫具有性能优良、可生物降解、经济环保等特点, 在农产品冷链运输和包装领域具有较大的发展潜力, 在发泡方法和成型工艺的优化、储水储热性能等方面有较大的研究空间。

关键词: 聚乙烯醇泡沫; 发泡方法; 成型工艺; 冷链运输

中图分类号: TQ317 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2019)07-0096-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.07.014

Research Progress of PVA Foaming and Molding Technology and its Water Absorption Properties

ZHAI Wei-kun¹, WANG Yuan-sheng^{1,2}, WANG Xuan^{1,3}, YANG Hong-bo¹

(1.Department of Basic, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China;
2.Ship Engineering Department, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China;
3.Air Force Early Warning Academy, Wuhan 432200, China)

ABSTRACT: The work aims to review the research progress of PVA foaming forming technology and its water absorption performance. It introduced four foaming methods (mechanical foaming, chemical foaming, pore former foaming and physical agent foaming), four kinds of molding process (molding, melt extrusion molding, injection molding, fused deposition molding) and the research progress of water absorption performance, prospected for its application in the cold chain transportation of naval vessels. Polyvinyl alcohol polar foam was a new kind of environmental foam, which can be used in different fields by different foaming methods and processing technology adding different agents. Polyvinyl alcohol has the characteristics of excellent performance, biodegradable, economic and environmental, and has great development potential in the field of cold chain transportation and packaging of agricultural products. There is still a large research space in the optimization of foaming method and molding process, water storage and heat storage performance.

KEY WORDS: polyvinyl alcohol foam; foaming method; molding process; cold chain transportation

收稿日期: 2018-12-17

基金项目: 国防预研资助项目(30203010603)

作者简介: 翟纬坤(1994—), 男, 海军工程大学硕士生, 主攻高分子材料和冷链物流。

通信作者: 王源升(1960—), 男, 博士, 海军工程大学教授, 主要研究方向为高分子材料。

泡沫塑料自出现以来,由于其优异的性能,已广泛应用于化工生产、建筑施工等多个领域^[1]。军事领域对泡沫塑料的性能和环保性提出了更高的要求,随着国家的发展和人民海军的不断强大,舰船护航、演习和出访任务日益频繁,安全有效的食品和药品供给是保证战斗力的关键。通过调研发现,虽然海军现役的大部分舰艇上都有专门贮藏食品和药品的冷藏库,但面临着冷藏效果不好、能源消耗大等诸多现状,因此,如何在长时间内保持食品和药品的品质是亟待解决的问题。传统的泡沫材料如聚氨酯、聚苯乙烯、聚乙烯、聚氯乙烯和聚丙烯泡沫等,多为弱极性或非极性材料,需要改善其性能,但改性工艺烦琐、成本高且无法降解。发泡聚乙烯醇作为极性泡沫塑料的代表,具有质轻、比强度高、可生物降解等优点,因此研究开发 PVA 泡沫作为冷链包装材料具有广阔的应用前景。

文中拟综述 PVA 泡沫的发泡方法、成型工艺以及储水性能方面的研究进展,并分析其在海军舰艇冷链运输中应用的可行性。

1 PVA 概述

PVA 是一种多羟基强氢键聚合物,因性能优异已经得到广泛的应用。PVA 不仅具有较强的极性、耐热性及抗静电性,且可以作为固定化细胞和氧、光催化剂的负载体,还可与多种材料共混,在制备水中过滤吸附材料、隔热材料、食品药品保鲜等多功能复合泡沫材料方面具有突出优势^[2-8]。PVA 极性泡沫一般为纯白色,具有三维空间相互贯穿的通孔结构,可制成块状、厚板状或模塑制品,密度一般为 9.6~32 kg/m³。

2 发泡方法概述

发泡方法是指将气体引入液态或熔态塑料中产生微孔,当微孔增长到一定体积后通过物理或化学方法固定微孔结构的方法。常见的发泡方法有机械发泡法、化学发泡法、成孔剂发泡法、物理发泡剂发泡法。

2.1 机械发泡法

机械发泡法是通过强力的机械搅拌将空气打入 PVA 溶液中进行发泡,随后将溶液倒入模具再固化为泡沫塑料的方法。不同的搅拌速度会得到不同孔径和均匀性的泡沫塑料^[9]。同时,可通过通入空气或加入表面活性剂增加泡沫量进而缩短成型时间。

丁亚会等^[10]将盐酸加入到聚乙烯醇、甲醛混合液中,然后机械搅拌至发泡,在 55 °C 水浴中制得聚乙烯醇缩甲醛乳液,倒入模具,在烘箱恒温固化 10 h 后得到 PVFM 负压渗水器材料。武汉工程大学李超^[11]探究了物理、化学和机械搅拌发泡法对制备聚乙烯醇

缩甲醛发泡材料的影响,测试结果表明,机械法发泡制得的泡沫材料泡孔大小适中,孔洞互相连接,发泡材料具有优良的吸水性能及锁水性能。Parinaz 等^[12]以聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮和纳米黏土为原料,经机械搅拌起泡后,用伽玛辐照增强泡孔的稳定性,最后采用冻干工艺在模具中制成生物医用泡沫材料。实验表明,当聚乙烯吡咯烷酮质量分数为 20% 时,泡沫的柔韧性和均匀性优于纯聚乙烯醇泡沫。此外,纳米黏土的加入有助于气泡在聚合物水溶液中形成。

2.2 化学发泡法

化学发泡法是以聚乙烯醇为主要原料,通过加入发泡剂(碳酸钾、碳酸钠等)并与酸混合反应生成大量气体,气体在料液中充分扩散产生泡孔,经固化成型制得泡沫塑料的方法。发泡剂的剂量会很大程度地影响发泡效果和吸水量。发泡剂过少会使发泡不充分,泡沫密度大,容易形成闭孔;发泡剂过多会使泡孔大小不一,强度变低,从而易塌陷。

杨为宁等^[13]分别研究了热平衡型、放热型、吸热型及反应型发泡剂对聚乙烯醇发泡行为的影响,通过对比发现,化学发泡剂制得的聚乙烯醇泡沫的泡孔均匀且完整度高,密度低于其他发泡体系,但力学性能较差。东北林业大学罗华超^[14]将碱木质素与化学发泡剂 Na₂CO₃ 混合后倒入 PVA 溶液,将混合液倒入 PVA 溶液后加入甲醛和硫酸,随后倒入模具交联固化制得了聚乙烯醇/改性碱木质素发泡材料,并结合表征结果确定了最佳得工艺参数。Nisola 等^[15]以聚乙二醇辛基苯基醚(Triton X-100)为发泡剂制备了大孔锂离子筛子/聚乙烯醇泡沫复合材料(LIS/PVA),并对 Li⁺ 的回收率进行了评价。结果表明,泡沫具有较好的吸水性和柔韧性,孔隙率和比表面积大,对 Li⁺ 的吸附性能好。

2.3 成孔剂发泡法

成孔剂发泡法是在适当的温度下先将成孔剂(一般为淀粉)填充到 PVA 溶液中,再加入表面活性剂、交联剂、酸催化剂,将 PVA 交联固化后再将淀粉洗掉的方法。泡沫塑料的结构及性能受淀粉的类型、加入量和加入方式影响,作用规律见表 1^[16-17]。

唐龙祥等^[18]用淀粉作为成孔剂制备了 PVF 泡沫塑料,研究了淀粉种类及用量、甲醛与硫酸用量等因素对泡沫塑料形态结构和性能的影响。结果表明,可以依据不同的需要调整试验配方,以获得不同性能的产品。项爱民等^[19]研究了聚乙烯醇超临界二氧化碳发泡过程中成核剂种类和尺寸对 PVA 微孔泡沫泡孔结构的影响及调控机制。结果表明,成核剂的加入降低了气泡核形成的吉布斯自由能,有效地促进了气泡成核,但也诱导了基体结晶,晶格的存在阻碍了二氧化碳的扩散,且晶格部分不能发泡,因此成核剂对发

泡效果具有双重作用。Oksman 等^[20]以马铃薯淀粉为成孔剂制备了 PVA 泡沫,再加入纤维素纳米晶体使其与 PVA 泡沫产生化学交联。结果表明,CNCs 质量分数为 1.5%时,PVA 泡沫抗压强度最高且应力恢复性最好,可作为生物相容性较好的软组织工程应用材料。淀粉加入方式对 PVA 发泡的影响见表 1。

表 1 淀粉加入状态对 PVA 发泡的影响
Tab.1 Effect of starch addition on foaming of PVA

淀粉加入状态	密度/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	吸水率/ %	备注
固体	>1.0	—	致密、坚硬像胶体性好
水分散液	0.09	975	柔软、多孔、孔大、弹性好
糊化	0.8~1.0	—	柔软、孔小、较

2.4 物理发泡剂发泡法

物理发泡剂发泡法主要是根据超分子科学原理,选用与 PVA 有互补结构的化合物作为复合改性剂,通过分子复合和增塑,弱化 PVA 分子间与分子内氢键,降低其熔点,提高其热分解温度,得到 PVA 热塑加工窗口,并在制备过程中加入物理发泡剂,在常规单螺杆挤出机上实现熔融挤出-连续发泡的方法。

四川大学高分子国家重点实验室王琪课题组^[21]使用水作为增塑剂兼物理发泡剂,在普通单螺杆挤出机上实现了 PVA 的熔融挤出-连续发泡。实验结果表明,当螺杆转速为 40 r/min,口模温度为 125 °C,水含量较小时,可以获得泡孔均匀、发泡率高、性能良好的 PVA 泡沫板材。此方法具有无毒、干净的优点,不会对包装食品产生污染,规避了机械和化学发泡法中所添加的表面活性剂、交联剂、酸催化剂等对食品的影响。

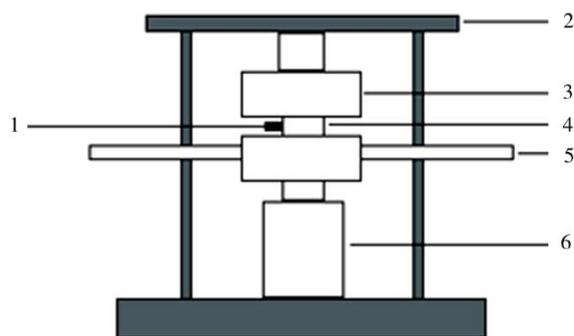
3 PVA 泡沫塑料的成型工艺

成型工艺是指将发泡后的塑料制品,按照一定的生产要求,大批量生产泡沫模样的工艺。常见的成型工艺主要有模压成型、熔融挤出成型、注塑成型、熔融沉积成型。

3.1 模压成型

模压成型设备示意图 1。模压成型是在不锈钢模具中加入 PVA 发泡体,然后在一定温度下闭模加压使其成型并固化的作业,通过数字压力传感器和温度器控制压力和温度,具有原料损失小,力学性能稳定等优点,然而,因其生产工艺复杂、成本高、周期较长逐渐被新的成型工艺所取代。

河南科技大学艺术与科学学院姜玉^[22]在聚乙烯醇加入表面活性剂、正硅酸乙酯 (TEOS)、甲醛等,将经机械搅拌后的泡体倒入模具,在一定温度下浸泡



1.数字压力传感器 2.钢制框架 3.带有温度器的钢块 4.不锈钢模具 5.带有温度器的钢块 6.千斤顶

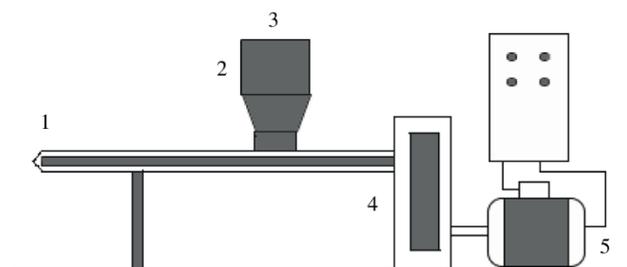
图 1 模压成型设备示意

Fig.1 Sketch of molding forming equipment

制备了 PVF/二氧化硅复合泡沫材料。王佳等^[23]采用模压成型的方法制备了改性 PVA 泡沫软骨修复材料,可用于替代软骨,其中添加了与人骨成分相近的羟基磷灰石,在增强泡沫生物相容性的同时,可以调节 PVA 基体中自由水和结合水的比例,达到控制发泡的目的。胡萍等^[24]将碱木质素与 Na_2CO_3 混合,将其加入到 PVA 溶液并搅拌均匀,随后混入甲醛和硫酸进行发泡,最后倒入模具中交联固化得到了聚乙烯醇碱木质素发泡材料,并探究了热降解、化学降解、紫外光降解及生物降解对泡沫物理性能的影响。

3.2 熔融挤出成型

熔融挤出成型设备示意图 2。熔融挤出成型是指将温度和压力等参数存储在编码器中,PVA 发泡体从进料漏斗加入后,在螺杆或柱塞的挤压作用下,被螺杆向前推送时受热塑化,最后通过机头模具成型为各种截面制品的一种加工方法。



1.最终产品 2.进料漏斗 3.原料 4.齿轮 5.编码器

图 2 熔融挤出成型设备示意

Fig.2 Sketch of melt extrusion forming equipment

由于 PVA 的熔点高达 226 °C,与分解温度接近,完全醇解型 PVA 由主链为单一的—C—C—直链结构和侧基为羟基的分子结构组成,主链结构类似于 PE^[25—27]。由于 PVA 羟基间存在分子内氢键和分子间氢键,完全醇解 PVA 的熔点为 226 °C,当其在空气中加热到 100 °C 以上开始变色,200 °C 以上很快分解,

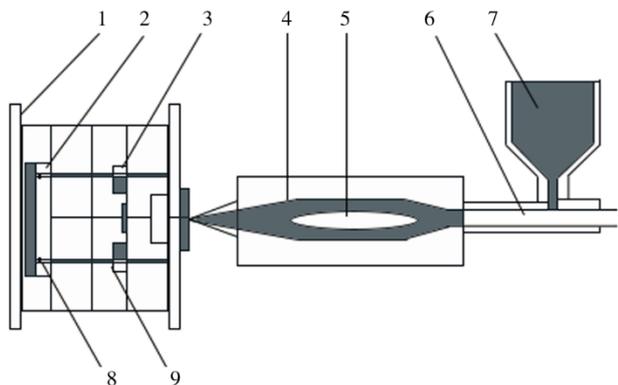
发生分子间或分子内的醚化反应,颜色变深,超过 250 °C 时变成含有共轭双键的聚合物^[28-29],因此,PVA 难以热塑加工^[30]。

早期 Lee 等^[31]在双螺杆挤出机上实现了 PVA 发泡,并结合表征结果探讨了发泡效果与发泡剂、交联剂的关系。吴文倩等^[32]通过在 PVA 中添加化学发泡剂熔融挤出的方法制备了 PVA 泡沫,分别研究了 PVA 的流变性能、温度和剪切速率对泡沫稳定性的影响。

3.3 注塑成型

注塑成型设备示意图如图 3。注塑成型是在一定温度下,用高压将完全熔融的 PVA 材料射入模具,经冷却固化后,得到形状复杂零部件的方法,适用于产品的批量生产。

怀化学院舒友等^[33]以星型结构的季戊四醇、直链结构的甘露醇为增塑剂,以可生物降解的聚乳酸(PLA)为加工流动改性剂和色变抑制剂对 PVA 进行改性,制得了力学性能及加工流动性好的 PVA 改性材料。最后将 PVA 改性料用注塑机注塑成型,得到标准样品。Cristina 等^[34]开发了一种基于微发泡注塑成型工艺的微流控发泡技术来产生高单分散的气泡,是一种生产具有均匀多孔结构的聚乙烯醇泡沫支架模板系统。



1.模板 2.推杆固定板 3.注塑件 4.PVA 料液 5.分流梭 6.柱塞 7.原料 8.顶杆 9.型芯

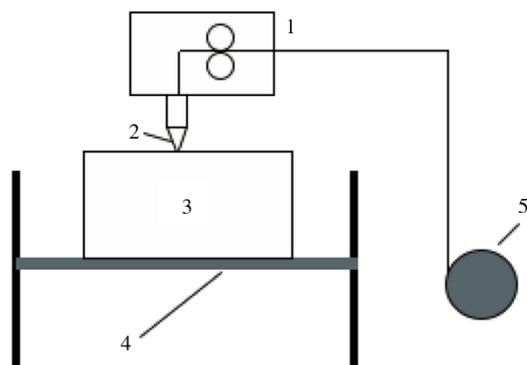
图 3 注塑成型设备示意

Fig.3 Sketch of Injection molding equipment

3.4 熔融沉积成型

熔融沉积成型设备示意图如图 4,熔融沉积成型是 3D 打印技术的一种。如图 4 所示,丝材通过送丝系统加入到喷头,喷头在计算机控制下作二维平面内的联动和垂直方向运动。丝材在喷头中被加热到温度略高于其熔点,通过孔径一定的喷头挤喷出来后,随即与前一个层面熔结在一起,成型部分的温度稍低于固化温度,层层沉积,直至完成整个零件。

山东大学倪菲^[35]利用尿素/己-内酰胺(UC)作为复配增塑剂,通过溶液浇铸法制备了不同 UC 含量的



1.送丝系统 2.喷头 3.成型件 4.工作台 5.丝材

图 4 熔融沉积成型设备示意

Fig.4 Sketch of fused deposition molding

PVA 薄膜,其产品满足对水溶性支撑材料的需求。武汉工程大学陈卫^[36]在聚乙烯醇中加入增塑剂、甘油、氢氧化镁,熔融挤出制得了 PVA 泡沫丝材,并探究了原料的最佳配比和制备条件,所得丝材通过熔融沉积成型可打印出各种形状的模具。浙江工业大学王飞龙^[37]采用甘油和聚乙二醇作为增塑剂对 PVA 进行改性,通过熔融沉积成型制得了综合性能良好的 PVA 水溶性支撑材料。

4 农产品冷链运输

农产品主要指农业生产领域的初级产品,包括水果、蔬菜、食用菌、牲畜、禽类和水产等,不同的产品需要不同的包装贮藏和运输方法来延长货架期,保持食品的新鲜和营养品质。其中一些冷冻的肉鱼类在运输途中受运输条件的影响易解冻,从而影响食品品质,这就需要包装材料有较好的吸水性能,保持食品干燥,防止微生物繁殖。下面将简要综述 PVA 泡沫的吸水性能,并对其在舰艇冷链运输领域的应用进行展望。

4.1 聚乙烯醇泡沫的吸水性能

泡沫塑料属多孔固体材料,其吸液能力可以用分子吸附理论解释^[39],固体材料作为吸附剂对气体或液体有吸附能力。PVA 分子中的羟基以及材料本身的开孔结构使其具有优良的吸水性和保水性能,吸水量可达其自身质量的 6~30 倍^[38]。

业内许多学者已经对吸水机理进行了大量的研究。周浩等^[39]用红外光谱对吸水前后的聚乙烯醇泡沫进行表征,发现其吸水前后无新的波峰出现,表明在吸水过程中没有发生化学反应,属物理吸附。吸水后—OH 伸缩振动峰变高变宽,得到加强,说明有分子间氢键形成。樊李红等^[40]通过机械发泡的方法制备了 PVA/海藻酸钠海绵,并研究了海藻酸钠含量对海绵吸水性能的影响。罗志波等^[41]采用发泡法制备出亲水性

和保水性良好的聚乙烯醇缩甲醛吸水海绵,并探究了其最佳原料配比。浙江理工大学朱宏^[42]研究发现聚乙烯醇极性泡沫吸液行为主要包括物理吸附与化学吸附,其中物理吸附为主,化学吸附为辅。

聚乙烯醇极性泡沫作为冷链材料具有突出的优势。其产品吸收的水分为包覆水和结合水等2部分,且体积热容量比一般泡沫塑料都要大。包覆水即泡孔中存在的自由水,通过毛细管作用进入并充满材料的内部孔隙,在低温状态下易在泡孔中结冰。因水与极性泡沫基体有亲和力,且基体随温度升高,吸水能力也变强,所以温度升高,即使冰融化,包覆水也不易渗出。聚乙烯醇中的羟基易与水形成氢键,强大的结合力使水与材料紧紧结合在一起,这部分水称为结合水。结合水的能量和凝固点都比自由水低,因此温度降低水不易结冰,温度升高水也不会流出。

4.2 舰艇农产品冷链运输

舰艇出海常会携带补给品满足日常生活所需,其中冷冻的肉类和水产需要低温冷控以保持其品质,因此通常贮藏在泡沫冷藏箱中进行运输。而且由于军事的特殊性,所需的器材装备需要满足其远航和作战训练的要求,且综合性能突出。PVA泡沫具有特种材料抗菌耐化学药品的特点^[43],可以反复吸液,且吸液饱和和经脱液后,再次吸液性能良好^[44]。此外,PVA泡沫适用于舰船运输补给品或危险品的缓冲外包装,当内包装破损后,PVA泡沫可以立即吸收液体,防止泄露液体腐蚀船仓器械^[45]。在军民融合的大背景下,也可以借鉴互联网上的农产品电商模式,统一农产品的贮藏运输标准,将非标准化的农产品做到标准化。

5 结语

文中根据发泡方法和成型工艺阐述了PVA泡沫的成型过程,并对4种发泡方法和4种成型工艺进行了全面的综述,重点分析了PVA泡沫的吸水性能和其在舰艇农产品冷链运输方面的重要意义。目前,PVA泡沫还存在不同温湿条件下对不同液体的吸液性能不明确等问题,因此分析比较不同方法制备PVA泡沫的吸水性能,并进一步揭示其吸液机理将是今后研究和发展的重点方向。

参考文献:

- [1] 王宝春,郑威,袁秀梅. 泡沫塑料研究进展[J]. 工程塑料应用, 2009, 37(10): 77—82.
WANG Bao-chun, ZHENG Wei, YUAN Xiu-mei. Progress in Foam Research[J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(10): 77—82.
- [2] 水佑人,余振浩. 维尼纶制造工艺[M]. 北京: 中国

财政经济出版社, 1964.

- SHUI You-ren, YU Zhen-hao. Vinylon Manufacturing Process[M]. Beijing: China Financial and Economic Publishing House, 1964.
- [3] PENG Z, KONG L X, A Thermal Degradation Mechanism of Polyvinyl Alcohol/Silica Nanocomposites[J]. Polymer Degradation & Stability, 2007, 92(6): 1061—1071.
- [4] GARCIA-CERDA L A, ESCARENO-CASTRO M U, SALAZAR-ZERTUCHE M. Preparation and Characterization of Polyvinyl Alcohol-cobalt Ferrite Nanocomposites[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2007, 353: 808—810.
- [5] KOKABI M, SIROUSAZAR M, HASSAN Z M. PVA-clay Nanocomposite Hydrogels for Wound Dressing[J]. European Polymer, 2007, 43(3): 773—781.
- [6] PENG F B, LU L Y, SUN H M, Organic-inorganic Hybrid Membranes with Simultaneously Enhanced Flux and Selectivity[J]. Industria & Engineering Chemistry Research, 2007, 46: 2544—2549.
- [7] 章汝平,丁马太. 聚乙烯醇/壳聚糖共混膜的制备及表征[J]. 功能材料, 2007, 38(12): 2004—2007.
ZHANG Ru-ping, DING Ma-tai. Preparation and Characterization of Polyvinyl Alcohol/Chitosan Blend Membrane[J]. Functional Materials, 2007, 38(12): 2004—2007.
- [8] 陶杨,罗学刚. 木质素/PVA复合膜的性能[J]. 化工新型材料, 2007, 35(5): 72—73.
TAO Yang, LUO Xue-gang. Performance of Lignin/PVA Composite Membrane[J]. New Chemical Materials, 2007, 35(5): 72—73.
- [9] 王慧敏. 高分子材料加工工艺学[M]. 北京: 中国石化出版社, 2012.
WANG Hui-min. Polymer Processing Technology[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2012.
- [10] 丁亚会,丛萍,龙怀玉. 聚乙烯醇缩甲醛泡沫塑料负压渗水材料的改性与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(6): 105—112.
DING Ya-hui, CONG Ping, LONG Huai-yu. Modification and Properties of Polyvinyl Alcohol Foam Plastic Negative Pressure Water Permeation Material[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2017, 33(6): 105—112.
- [11] 李超. 聚乙烯醇基复合材料的制备及其性能研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2016.
LI Chao. Preparation and Properties of Polyvinyl Alcohol Composites[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2016.
- [12] PARINAZ S, MASOUD F, SUSAN D. Polyvinyl Alcohol and Polyvinyl Alcohol/Polyvinyl Pyrrolidone Biomedical Foams Crosslinked by Gamma Irradiation[J]. Journal of Cellular Plastics, 2016, 53(4): 359—372.

- [13] 杨为宁, 贾青青, 王琴, 等. 发泡剂类型对聚乙烯醇发泡行为的影响[J]. 中国塑料, 2012, 26(8): 81—84.
YANG Wei-ning, JIA Qing-qing, WANG Qin, et al. Effect of Foaming Agent Types on the Foaming Behavior of Polyvinyl Alcohol[J]. China Plastics, 2012, 26(8): 81—84.
- [14] 罗华超, 陈禾木, 陈颖超, 等. 聚乙烯醇/改性碱木质素发泡材料的制备与性能[J]. 生物质化学工程, 2015, 49(2): 1—6.
LUO Hua-chao, CHEN He-mu, CHEN Ying-chao, et al. Preparation and Properties of Polyvinyl Alcohol/Modified Alkali Lignin Foaming Materials[J]. Biomass Chemical Engineering, 2015, 49(2): 1—6.
- [15] NISOLA G M, LIMJUCO L A, VIVAS E L. Macroporous Flexible Polyvinyl Alcohol Lithium Adsorbent Foam Composite Prepared via Surfactant Blending and Cryo-desiccation[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 280: 536—548.
- [16] 叶永观, 林先核. 聚乙烯醇缩甲醛泡沫塑料的研制[J]. 福建化工, 1996(2): 19—21.
YE Yong-guan, LIN Xian-he. Development of Polyvinyl Formal Foam[J]. Fujian Chemical Industry, 1996(2): 19—21.
- [17] 胡先波, 臧己, 董纪震. 聚乙烯醇缩甲醛泡沫塑料[J]. 维纶通讯, 1995, 15(2): 10—11.
HU Xian-bo, ZANG Ji, DONG Ji-zhen. Polyvinyl Formal Foam[J]. Velon Communications, 1995, 15(2): 10—11.
- [18] 唐龙祥, 王安锋, 刘春华, 等. 聚乙烯醇缩甲醛吸水泡沫塑料的制备及性能研究[J]. 塑料助剂, 2012(5): 34—36.
TANG Long-xiang, WANG An-feng, LIU Chun-hua, et al. Preparation and Properties of Polyvinyl Alcohol Water Soluble Foam[J]. Plastic Additives, 2012(5): 34—36.
- [19] 项爱民. 成核剂种类和尺寸对聚乙烯醇微孔泡沫孔结构影响[C]// 中国化学会高分子学科委员会, 中国化学会 2017 全国高分子学术论文报告会摘要集, 2017: 643.
XIANG Ai-min. Effect of Nucleating Agent Type and Size on Cell Structure of Polyvinyl Alcohol Microcellular Foam[C]// Chinese Chemical Society Polymer Science Committee, Summary of the 2017 National Polymer Academic Papers Conference of the Chinese Chemical Society, 2017: 643.
- [20] OKSMAN K, SONG T, TANPICHAI S. Cross-linked Polyvinyl Alcohol (PVA) Foams Reinforced with Cellulose Nanocrystals (CNCs)[J]. Cellulose, 2016, 23(3): 1925—1938.
- [21] 彭贤宾, 李莉, 王琪. 改性聚乙烯醇熔融挤出发泡成型及影响因素的研究[J]. 塑料工业, 2008, 36(4): 33—36.
PENG Xian-bin, LI Li, WANG Qi. Study on Melt Extrusion Foaming of Modified Polyvinyl Alcohol and Its Influencing Factors[J]. Plastic Industry, 2008, 36(4): 33—36.
- [22] 姜玉. 聚乙烯醇缩甲醛/二氧化硅复合泡沫材料的制备及热性能研究[J]. 中国塑料, 2012, 26(2): 41—45.
JIANG Yu. Preparation and Thermal Properties of Polyvinyl Formaldehyde/Silica Composite Foam[J]. Chinese Plastic, 2012, 26(2): 41—45.
- [23] 王佳. 羟基磷灰石对水增塑聚乙烯醇体系热塑发泡性能的影响[C]// 中国化学会, 中国机械工程学会, 中国材料研究学会, 2014 年全国高分子材料科学与工程研讨会学术论文集(上册), 2014: 436—437.
WANG Jia. Effect of Hydroxyapatite on Thermoplastic Foaming Properties of Water Plasticized Polyvinyl Alcohol System[C]// China Chemical Society, China Mechanical Engineering Society and China Materials Research Society, Academic Papers Collection of the National Symposium on Polymer Materials Science and Engineering in 2014 (Volume 1), 2014: 436—437.
- [24] 胡萍, 王丽芳, 贾博然, 等. 甲醛交联聚乙烯醇/麦草碱木质素发泡材料的降解性能[J]. 生物质化学工程, 2018, 52(4): 29—35.
HU Ping, WANG Li-fang, JIA Bo-ran, et al. Degradation Performance of Formaldehyde Crosslinked Polyvinyl Alcohol/Wheat Straw Alkali Lignin Foam Material[J]. Biomass Chemical Engineering, 2018, 52(4): 29—35.
- [25] BUNN C W. Crystal Structure of Polyvinyl Alcohol[J]. Nature, 1948, 161: 929—930.
- [26] LEWIS W K. The Rate of Drying of Solid Materials[J]. Indian Chemical Engineer, 1921, 13(5): 427—432.
- [27] TAKAHASHI Y. Neutron Structure Analysis of Poly(Vinyl Alcohol)[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1997, 35(1): 193—198.
- [28] SUNDARARAJAN P R. Polymer Data Handbook[M]. London: Oxford University Press, 1999.
- [29] ALEXY P, KÁCHOVÁ D, KRŠIAK M. Poly (Vinyl Alcohol) Stabilisation in Thermoplastic Processing[J]. Polymer Degradation & Stability, 2002, 78(3): 413—421.
- [30] 严瑞瑄. 水溶性高分子[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
YAN Rui-xuan. Water Soluble Polymer[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1998.
- [31] SHAU T L, CHUL B P, RAMESH N S. Polymeric Foams: Science and Technology[M]. Boca Raton: Crc Press, 2007.
- [32] 吴文倩, 贾青青, 高伦巴根, 等. 塑化聚乙烯醇的流变性能及发泡行为研究[J]. 中国塑料, 2011, 25(8): 69—74.
WU Wen-qian, JIA Qing-qing, GAO Lun-ba-gen, et al. Study on Rheological Properties and Foaming Behavior of Plasticized Polyvinyl Alcohol[J]. Chinese Plastic, 2011, 25(8): 69—74.
- [33] 舒友, 林红卫, 王铭亮, 等. 热塑性聚乙烯醇的制备

- 及其性能[J]. 塑料, 2018, 47(4): 32—34.
SHU You, LIN Hong-wei, WANG Ming-liang, et al. Preparation and Properties of Thermoplastic Polyvinyl Alcohol[J]. Plastic, 2018, 47(4): 32—34.
- [34] CRISTINA C, MARCO C, ANDREA B. Morphological Comparison of PVA Scaffolds Obtained by Gas Foaming and Microfluidic Foaming Techniques[J]. Langmuir, 2013, 29: 82—91.
- [35] 倪菲. 熔融沉积成型用聚乙烯醇水溶性支撑材料制备及其性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2018.
NI Fei. Preparation and Properties of Water-soluble Support Materials for Polyvinyl Alcohol in Smelting Deposition Molding[D]. Jinan: Shan Dong University, 2018.
- [36] 陈卫. 熔融沉积成型用聚乙烯醇支撑丝材的制备及产业化[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2015.
CHEN Wei. Preparation and Industrialization of Polyvinyl Alcohol Supporting Wire for Fusion Deposition Molding[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2015.
- [37] 王飞龙. 熔融沉积成型 3D 打印材料及水溶性支撑材料的制备与研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2017.
WANG Fei-long. Preparation and Research of 3D Printing Material and Water-soluble Supporting Material by Fused Deposition Molding[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2017.
- [38] 王冬梅, 朱宏, 周浩. 发泡聚乙烯醇的制备及其性能的研究进展[J]. 深圳职业技术学院学报, 2013, 12(5): 49—53.
WANG Dong-mei, ZHU Hong, ZHOU Hao. Research Progress in Preparation and Properties of Foamed Polyvinyl Alcohol[J]. Journal of Shenzhen Polytechnic College, 2013, 12(5): 49—53.
- [39] 周浩. 泡沫材料吸湿机理研究进展[J]. 包装工程, 2013, 34(3): 12—15.
ZHOU Hao. Research Progress on the Mechanism of Foam Moisture Absorption[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(3): 12—15.
- [40] 樊李红, 周月, 潘晓然. 聚乙烯醇/海藻酸钠海绵的制备及性能研究[J]. 武汉理工大学学报, 2011, 33(3): 40—44.
FAN Li-hong, ZHOU Yue, PAN Xiao-ran. Preparation and Properties of Polyvinyl Alcohol/Sodium Alginate Sponge[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2011, 33(3): 40—44.
- [41] 罗志波, 林创发, 文秀芳, 等. PVA 缩甲醛吸水海绵的制备与性能研究[J]. 塑料工业, 2012, 40(8): 77—80.
LUO Zhi-bo, LIN Chuang-fa, WEN Xiu-fang, et al. Preparation and Properties of PVA Formaldehyde Water Absorbing Sponge[J]. The Plastics Industry, 2012, 40(8): 77—80.
- [42] 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.
ZHU Hong. Study on Buffering and Liquid Absorption Characteristics of Foamed Polyvinyl Alcohol[D]. Hangzhou: Zhejiang Institute of Technology, 2014.
- [43] 王光钊, 李静. PVFM 泡沫塑料的研究及应用[J]. 塑料科技, 2006, 34(5): 70—73.
WANG Guang-zhao, LI Jing. Research and Application of PVFM Foam[J]. Plastic Technology, 2006, 34(5): 70—73.
- [44] 王冬梅, JIM Song, 周浩, 等. 发泡聚乙烯醇(PVOH)吸液性能研究[J]. 深圳职业技术学院学报, 2012, 11(3): 47—50.
WANG Dong-mei, JIM Song, ZHOU Hao, et al. Study on Liquid Absorption Properties of Foamed Polyvinyl Alcohol (PVOH)[J]. Journal of Shenzhen Polytechnic College, 2012, 11(3): 47—50.
- [45] 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. Study on Buffer Properties of Foamed Polyvinyl Alcohol[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(7): 1—3.