

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2012.04.005

# PVA热收缩包装薄膜的研究与应用

王会芬, 郝喜海, 李奎

(湖南工业大学 包装新材料重点实验室, 湖南 株洲 412007)

**摘要:** PVA热收缩薄膜具有优异的水溶性和生物降解性能, 目前其生产方法主要有流涎法(湿法)和挤出吹塑法(干法), 其热收缩工艺可分为一步法和两步法。PVA薄膜通过增塑改性可以降低结晶度, 从而增加热收缩性能。其中, 增塑改性工艺中的主要影响因素为增塑剂, 拉伸工艺中的主要影响因素是拉伸温度和拉伸倍数, 骤冷工艺中的主要影响因素是冷却温度及受冷均匀, 收缩工艺中的主要影响因素是热收缩温度。PVA热收缩薄膜的市场应用空间较大, 其研究方向主要为新型绿色可降解热收缩包装薄膜。

**关键词:** PVA; 热收缩薄膜; 热收缩工艺; 影响因素

中图分类号: TB484.3

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2012)04-0021-05

## Research and Application of PVA Shrinkable Packaging Film

Wang Huifen, Hao Xihai, Li Kui

(Key Laboratory of New Packaging Materials, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

**Abstract:** The PVA thermal shrinkage film has excellent water soluble and biological degradation performance. Currently the production methods of PVA film mainly contain salivation (wet) and extrusion blow molding (dry) method while the thermal shrinkage process can be divided into one-step and two-step approach. The degree of crystallinity in PVA film can be reduced through plasticizing modification, thus to increase thermal shrinkage performance. Plasticizer is the main influencing factor in the plasticizing modification in the process. The main factor in drawing process is the tensile temperature and draw ratio. Cooling temperature and uniformity in cooling are main influencing factors in quenching technology. Thermal shrinkage temperature is the main influencing factor in shrinkage process. The market of PVA thermal shrinkage film application is promising, and the future research is mainly directed at new types of green degradable heat shrinkable packaging film.

**Key words:** PVA; thermal shrinkage film; thermal shrinkage process; influencing factors

### 1 研究背景

热收缩包装是目前使用较广泛的一种包装方式。与其他包装方式相比, 采用热收缩包装薄膜包装的特点和优势主要有: 外形美观, 紧贴商品, 可以解

决异型体商品的包装; 体表覆膜, 对内装物的保护性及保洁性较好, 尤其适合高精密的电子元器件的包装; 物美价廉, 经济实惠; 可将多种零件或散装物用较大的收缩薄膜包装在一起, 稳定性好, 且方便搬运及运输; 透明性好, 方便消费者透过包装薄

收稿日期: 2012-07-29

作者简介: 王会芬(1987-), 女, 河南焦作人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为功能型包装材料,

E-mail: whf751nwj@163.com

膜看见内装物品<sup>[1-3]</sup>。

目前,热收缩薄膜常用的材料主要有聚氯乙烯(polyvinyl chloride, PVC)、聚乙烯(polyethylene, PE)、聚丙烯(polypropylene, PP),市场上应用最多的是PE热收缩薄膜。与通用的PVC薄膜和PP薄膜相比,PE薄膜具有以下特点:无毒,可用于食品包装,封口时不会产生腐蚀性气体,能用于金属吊件等商品的包装;薄膜的韧性、低温脆性都比PVC与PP薄膜好;热收缩率高,储藏稳定性能好;生产工艺简单,生产成本较低。随着环保理念的逐渐深入,以及人们对商品包装的要求越来越高,更多具有优异性能的薄膜被用于热收缩膜的生产,如聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate, PET)、多层共挤聚烯烃热收缩膜(polyolefin, POF)、定向聚苯乙烯(oriented polystyrene, OPS)收缩膜等<sup>[4-6]</sup>。经过改性后的PET薄膜更环保、便利,正逐渐取代PVC薄膜在标签上的应用;POF具有其他类型的热收缩膜不能比拟的优异性能,如高透明度、高收缩率、高韧性、抗静电、耐寒性等,因此,在食品和日用品包装领域中应用较广泛;OPS是一种符合环保要求的新型贴体包装材料,强度高,刚性大,性能稳定,具有良好的光泽度和透明度,印刷效果好,可作为PVC薄膜的首选替代品。

虽然热收缩膜的种类越来越多,且功能越来越强大,但绝大部分都不具有水溶性能。目前,关于水溶性的热收缩薄膜的报道还不多见。聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)即是一种水溶性的薄膜,具有优异的水溶性和生物降解性,应用较广泛。

## 2 结构与性能

PVA的分子式为 $[C_2H_4O]_n$ ,其结构中含有大量亲水性的羟基(—OH),具有较强的吸水性。PVA不能由单体乙烯醇直接聚合,而需经聚醋酸乙烯醇醇解而成,醇解度不同,其水溶性也有差异。按醇解度的不同,可分为高温膜和低温膜:高温膜的醇解度较高,在低于40℃条件下完全不能溶解,在高于80℃条件下可以完全溶解;而低温膜在20℃左右的水中就可以溶解。在实际应用中,可根据不同的生产要求,选择高温膜或低温膜。

PVA薄膜是一种可完全生物降解的材料,最终可分解为 $CO_2$ 和 $H_2O$ ,降解率为100%,不会造成环境危害,可以较好地解决包装废弃物的处理问题。除了可生物降解性,PVA薄膜还具有许多优异的性能,如:高阻隔性能,对氧气、氮气、氢气及二氧化碳均具有良好的阻隔性能,因此,可以保证内装物的

成分及气味保持不变;透明性、强韧性及热封性能,PVA薄膜的透明性极好,力学性能也较好,具有较好的拉伸强度和撕裂强度,其热封性能也较好,适合于电阻热封和高频热封;抗静电性能,与其他塑料薄膜不同,水溶性PVA薄膜是一种抗静电薄膜,在使用过程中不会因静电引起附尘等问题;印刷性能,PVA薄膜可以采用普通方法进行印刷,印刷性能良好,图文清晰;耐化学性能,PVA薄膜具有良好的耐油(植物油、动物油、矿物油等)、耐脂肪和耐有机溶剂性能等<sup>[7-9]</sup>。这些优异的性能使其在市场中的应用极其广泛。日本及欧美一些发达国家在PVA薄膜的开发上已经取得了突破性进展,甚至有关条文规定包装薄膜不能使用PVC等非降解材料。虽然我国对PVA薄膜的研究与发达国家有一定的差距,但随着人们环保意识的提高,我国正大力提倡减少PVC等非降解类薄膜的使用,因此,PVA薄膜在我国的研究及应用具有较大的发展空间。

## 3 热收缩原理及工艺

### 3.1 热收缩原理

聚合物有玻璃态、高弹态和粘流态3种形态,当聚合物从玻璃态转化为高弹态时,键开始转动,随着温度的升高,由键端变为链段移动,并在某个合适的温度条件下对薄膜进行拉伸,链段随着拉伸的方向进行定向,其后,对薄膜进行骤冷处理,聚合物将保持拉伸后的状态<sup>[10-12]</sup>。当选择合适的温度对其进行加热时,薄膜又恢复到未拉伸的状态。聚合物的这种记忆特性,便是热收缩制备工艺的基本原理。热收缩薄膜在包装时,先将大小适合(一般比产品尺寸大10%~20%)的热收缩膜套在被包装物品外面,然后用热风烘箱或喷枪加热几秒钟后,薄膜会立即收缩,紧紧包裹在产品外面,从而有效保护商品并方便运输及储存。

### 3.2 热收缩工艺

按加工方式,热收缩工艺可分为一步法和两步法。一步法是指薄膜的拉伸定向在挤出吹塑过程中直接进行;两步法则是将制备好的薄膜重新受热拉伸定向,进行二次加工。两者相比较,一步法生产效率高,但是工艺复杂,操作要求高;两步法过程比较好控制,生产的薄膜质量较好,但是效率低。在实际生产中,应按实际需求进行选择。一般的塑料薄膜通常采用熔融挤出法、压延法、溶液流涎法制得。热收缩薄膜是将这种制得的片状薄膜或筒状薄膜再进行纵向或横向的数倍延伸处理,使薄膜的分子链或特定的结晶面与薄膜表面平行定向,从而增

加薄膜的强度和透明度;同时,在薄膜延伸时若给予一定的温度,使薄膜在凝固前被延伸到一定比例,这就使得该薄膜在包装时具有所需的热收缩性能。收缩薄膜可分为2种,一种是二轴型延伸热收缩薄膜,薄膜在加工时纵横两轴向的延伸量几乎相等;另一种是一轴型热收缩薄膜,薄膜制造时只向一个方向延伸。二轴型薄膜的适用范围较广,适用于包装新鲜食品或作为食品的托盘包装等;一轴型薄膜常用于管状收缩包装和标签包装<sup>[13]</sup>。

目前,生产PVA薄膜的工艺主要有流涎法(湿法)和挤出吹塑法(干法)。这2种工艺均脱胎于传统塑料薄膜生产工艺。其中,流涎法生产的薄膜厚度比较均匀,质量好;缺点是能耗大、设备占用空间大、工艺繁杂、生产效率低且成本较高<sup>[14]</sup>。流涎法不能在制备过程中直接对薄膜进行拉伸,故在制备热收缩膜时需使用两步法,其生产工艺如图1所示。

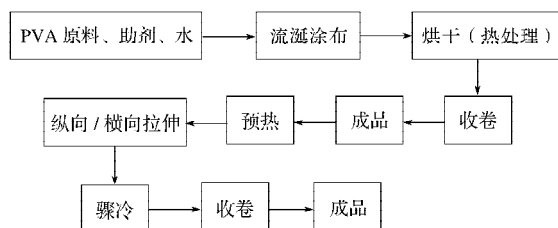


图1 两步法PVA薄膜热收缩加工工艺

Fig. 1 The process of two-step forming PVA heat shrinkable film

挤出吹塑法生产效率较高,设备占用空间较小,投入成本较低,是目前PVA薄膜的常用生产工艺。由于PVA的熔融温度和分解温度较接近,所以如何降低PVA的熔融温度是挤出成型工艺需要解决的一个问题,需要将PVA改性后才能用于该工艺。另外,挤出成型的薄膜厚度不均匀,水溶性也不是很好,存在溶解不彻底的问题<sup>[15-16]</sup>。如何高效生产出质量较好的PVA薄膜,是目前需要解决的重点问题。挤出吹塑工艺可以在薄膜的生产过程中直接对薄膜进行拉伸,所以此工艺一般使用一步法制备热收缩薄膜。目前,市场上已有采用挤出吹塑工艺生产的PVA热收缩薄膜产品。一步法PVA热收缩薄膜的生产工艺如图2所示。

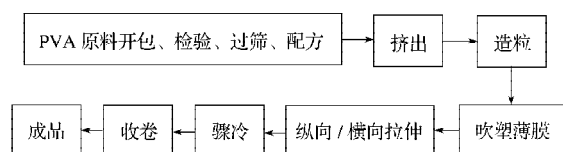


图2 一步法PVA薄膜热收缩加工工艺

Fig. 2 The process of one-step forming PVA heat shrinkable film

## 4 生产工艺中的影响因素

### 4.1 增塑剂

PVA薄膜结构规整,分子内存在较强的氢键,结晶度高。采用纯PVA薄膜生产出来的收缩薄膜的收缩率只能达到10%~20%,通常情况下,热收缩薄膜的收缩率需要达到30%~70%才可应用。如果降低PVA薄膜的结晶度,即增加PVA薄膜的非结晶区域,可以提高PVA薄膜的收缩率。如何增加PVA薄膜的收缩率是一个关键问题,需要通过改性的手段来实现。通常选用增塑的方法对PVA薄膜进行改性。增塑改性不仅可降低其结晶度,也可降低其熔点,以使其适用于挤出吹膜。

PVA薄膜常用的增塑剂是甘油,甘油能增加聚乙烯醇的链段活动性,减小其结晶区域,从而降低其熔点。但甘油的增塑效果会随着甘油含量的增加而逐渐减小,直至发生相分离时增塑效果急剧减小。采用甘油进行增塑改性时,如含量过高,将造成薄膜变软变黏,影响薄膜的力学性能。所以,如果对PVA热收缩薄膜要求较高,则需要选择性能更好的增塑剂。研究表明,复配增塑改性效果较好。邹石龙等<sup>[17]</sup>采用甘油/己内酰胺体系复配增塑改性PVA薄膜,降低了PVA薄膜的熔点和洁净度,其分解温度也有所提高;江献财等<sup>[18]</sup>采用尿素/乙醇胺复配增塑改性PVA薄膜,使其在保持较好力学性能的基础上,明显降低了结晶度和熔点,对薄膜的热收缩性能和挤出吹塑都有较好的效果。所以,选择合适的增塑剂是提高PVA薄膜热收缩性能的关键。

### 4.2 拉伸温度与拉伸倍数

拉伸工艺中的影响因素是拉伸温度和拉伸倍数,两者对薄膜的热收缩性能影响较大。在拉伸之前,可通过差示扫描量热法(differential scanning calorimeter, DSC)测得PVA薄膜的玻璃化温度和熔点温度,然后在玻璃化温度和熔点温度之间选择合适的拉伸温度。

薄膜的热收缩主要产生于无定形区取向大分子的解取向,无定形区大分子取向度越高,发生解取向后薄膜的热收缩就越明显。在热收缩温度相同的情况下,随着拉伸温度的逐渐降低,薄膜的收缩率明显提高。这是因为当拉伸在较低的温度条件下进行时,大分子在外力作用下发生强迫高弹形变,并沿外力发生解取向。由于拉伸温度较低,大分子的解取向比较容易固定,与高温拉伸相比,在较低温度条件下拉伸后,无定形区大分子具有更高的取向度,在受热时会产生较大的热收缩。故拉伸温度选择在玻璃化温度以上但接近玻璃化温度的区域最好,

选取该区域的温度并通过一系列比较实验来确定最合适的拉伸温度。温度过高是一种能源浪费,因此应尽量降低拉伸温度。在降低拉伸温度的同时,还需保证较高的热收缩率,故应努力降低玻璃化温度。

在热收缩温度相同的情况下,随着拉伸倍数的提高,薄膜的收缩率反而降低。研究表明,在较高的拉伸倍数时,由于取向的诱导,使薄膜结晶度增加,限制了在热收缩温度下取向大分子的解取向,从而使在较高拉伸倍数时薄膜收缩率有所下降<sup>[19]</sup>。因此,拉伸倍数的选择并不是越大越好,而应适当增加拉伸倍数。

#### 4.3 冷却温度及受冷均匀

骤冷工艺是使薄膜在拉伸的张力状态下快速冷却,其影响因素是冷却温度。薄膜在温度达到玻璃化温度后趋于冻结,但想要薄膜定型,需要急速降温。冷却温度最好低一点,且要有一定的温度差,一般在12℃左右效果较好。另外,薄膜在冷却时要受冷均匀,以免出现部分定型而另外一些部分还在粘流态的状况。因为薄膜还处于拉伸状态,会在表面出现褶皱,进而影响其性能,故薄膜的冷却温度和冷却是否均匀是热收缩薄膜合格率的主要影响因素。

#### 4.4 热收缩温度

在包装商品时,热收缩薄膜是通过受热使薄膜包覆在产品上。热收缩温度是收缩工艺的主要影响因素。研究表明,当热收缩温度低于玻璃化温度时,链段几乎处于冻结状态,薄膜不发生明显的热收缩反应;当热收缩温度高于玻璃化温度时,薄膜开始收缩,随着温度的升高,在大于拉伸温度时,其收缩率会逐渐升高,当达到一定温度时,薄膜的热收缩率将变化不大<sup>[20]</sup>。在玻璃化温度和熔点温度之间的某个温度范围内,热收缩率最大。薄膜在包装产品时需受热,某些物品受热过高会变质,因此,应尽量降低热收缩时的受热温度,而热收缩温度需要高于拉伸温度,薄膜才会收缩,这就需要想办法降低拉伸温度。在拉伸工艺中,降低玻璃化温度可以降低拉伸温度,故降低玻璃化温度就可达到降低热收缩温度的效果,而增塑改性就能达到这种效果。

在整个热收缩的生产工艺中会出现一些异常现象,这些现象往往是由不止一种原因造成的,需要综合考虑各个影响因素,然后找出解决的办法。如在挤出过程中薄膜厚薄不一,这可能是模头的出料间隙偏向某一方而造成的,应调整模头的螺丝,以使产品厚薄均匀;薄膜表面出现条纹状、斑马状,这种情况是生产过程中较难处理的状况,可能是模头出口处有杂物或杂质以及分解不完全物料堵塞出口

处的间隙而造成的,应将模头处理干净<sup>[21]</sup>。

## 5 应用及发展前景

目前,热收缩包装的应用较广泛,开发性能更优的新功能热收缩膜是市场的需求。PVA热收缩薄膜不仅可以满足一般热收缩包装的要求,还具有优异的生物降解性能和水溶性。随着人们环保意识的提高,绿色无污染的包装薄膜越来越成为研究的重点。有关微生物分解试验研究也表明,聚乙烯醇几乎可以完全被分解,以降低化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)。采用PVA高温膜制备的热收缩薄膜可用于以下产品的包装:食品和药品类,无毒且保鲜效果好,其优异的阻隔性能还可保香及防止被包装物升华;无线电元器件及整机、机密机械等的综合封存,可防氧化、抗锈蚀等。PVA低温膜的特点是遇水即溶,用低温膜生产的热收缩薄膜可用于洗涤剂、农药等粉剂,医院污染物品及床单之类的集中包装。如医院被污染的床单、衣物之类的物品可用PVA薄膜打包,直接投入清洗消毒设备中进行清洗,安全方便。这些物品经自动包装作业后,其包装比较松散,而采用热收缩薄膜包装可以解决这个问题,使包装物品紧凑,外表美观。由此可见,PVA热收缩薄膜的市场应用空间较大。

我国PVA热收缩薄膜研究还刚刚起步,市场上这类薄膜还较少,有关其研究的报道也较少见,其优异的性能值得更深入的研究。今后,可在低温水溶性热收缩薄膜、耐水性热收缩薄膜、高阻隔性热收缩薄膜及绿色可降解热收缩薄膜等方向进行更深入的研究,而新型的绿色可降解热收缩薄膜将成为未来主要的研究方向。

#### 参考文献:

- [1] 高德梅,陈红,郝玉峰,等.热收缩膜在农业节水产品包装上的应用推广[J].石河子科技,2005(3): 5-6.  
Gao Demei, Chen Hong, Hao Yufeng, et al. The Application Promotion of Heat Shrinkable Film in Agricultural Water Saving Product Packaging[J]. Shihezi Science and Technology, 2005(3): 5-6.
- [2] 梁敏,杨春波,邹东辉.功能性包装材料[M].北京:化学工业出版社,2004: 12-15.  
Liang Min, Yang Chunbo, Zou Donghui. Functional Packaging Materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 12-15.
- [3] 林咏波.三层共挤聚烯烃热收缩膜(POF)的加工及应用[J].中国包装工业,2003(8): 28-30.  
Lin Yongbo. The Processing and Application of Three Layers

- Co-Extrusion Polyolefin Heat Shrinkable Film (POF)[J]. China Packaging Industry, 2003(8): 28-30.
- [4] 姚雪元, 严筱梅. 双向、单向拉伸 PET 热收缩薄膜的研制[J]. 绝缘材料通讯, 1999(4): 5-9.
- Yao Xueyuan, Yan Xiaomei. The Development of Two-Way, Uniaxial Tension PET Thermal Shrinkage Film[J]. Insulation Material Communication, 1999(4): 5-9.
- [5] 郭红革, 郭晓红, 齐 军. POF 热收缩薄膜的包装应用性能研究[J]. 包装工程, 2006, 27(6): 79-81.
- Guo Hongge, Guo Xiaohong, Qi Jun. Study on Packaging Application Performance of POF Shrinkage Film[J]. Packaging Engineering, 2006, 27(6): 79-81.
- [6] 马文胜, 钱 俊. OPS 热收缩薄膜及其印刷油墨[J]. 广东印刷, 2007(2): 48-49.
- Ma Wensheng, Qian Jun. The Printing Ink of OPS Thermal Shrinkage Film[J]. Guangdong Printing, 2007(2): 48-49.
- [7] 刘于民, 关 冰. 聚乙烯醇 (PVA) 水溶性薄膜的现状和应用前景[J]. 中国包装工业, 2003(10): 28-30.
- Liu Yumin, Guan Bing. Status Quo & Application Prospect of PVA Film[J]. China Packaging Industry, 2003 (10): 28-30.
- [8] 马 力, 郝喜海. 水溶性 (PVA) 塑料包装薄膜[J]. 塑料包装, 2002, 12(1): 27-29.
- Ma Li, Hao Xihai. The Packaging Film of Water Soluble (PVA) Plastic[J]. Plastic Packaging, 2002, 12(1): 27-29.
- [9] 王 婧, 苑会林, 马沛岚, 等. 聚乙烯醇薄膜的生产及应用现状与展望[J]. 塑料, 2005, 34(2): 12-17.
- Wang Jing, Yuan Huilin, Ma Peilan, et al. Production, Applications and Development of PVA Film[J]. Plastics, 2005, 34(2): 12-17.
- [10] 何曼君, 陈韦孝, 董西侠. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2003: 97-100.
- He Manjun, Chen Weixiao, Dong Xixia. Plastic Polymer Physics[M]. Shanghai: Fudan University Press, 2003: 97-100.
- [11] 陈智修. 聚氯乙烯热收缩膜一步法加工成型工艺的研究[J]. 聚氯乙烯, 2005(3): 23-25.
- Chen Zhixiu. The Forming Process of One-Step Polyvinyl Chloride (PVC) Heat Shrinkable Film[J]. Polyvinyl Chloride, 2005(3): 23-25.
- [12] 柳 峰, 徐冬梅. 塑料热收缩膜的发展[J]. 包装工程, 2008, 29(3): 213-215.
- Liu Feng, Xu Dongmei. On Development of Plastic Thermal Shrinkable Film[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(3): 213-215.
- [13] 李霖雨. 多层共挤 PE 交联热收缩膜介绍[J]. 中国包装, 2005(1): 94-95.
- Li Linyu. The Introducing of Multi-Layer Co-Extrusion PE Crosslinked Heat Shrinkable Film[J]. China Packaging, 2005(1): 94-95.
- [14] 郝喜海, 尹美林, 林益平. 钢带流涎成型水溶性高分子薄膜材料的外观质量控制[J]. 中国包装工业, 2002(4): 41-43.
- Hao Xihai, Yin Meilin, Lin Yiping. Outlook Quality Controllment of Special High Polymer Film Materials[J]. China Packaging Industry, 2002(4): 41-43.
- [15] 苑会林, 马沛岚, 李 军. 聚乙烯醇吹膜加工性能研究[J]. 塑料工业, 2003, 31(9): 23-25.
- Yuan Huilin, Ma Peilan, Li Jun. Study on Proces Sability of PVA Blown Film[J]. China Plastics Industry, 2003, 31 (9): 23-25.
- [16] 项爱民, 刘万蝉, 赵启辉, 等. 聚乙烯醇改性及吹膜技术研究[J]. 塑料包装, 2003, 13(2): 17-20.
- Xiang Aimin, Liu Wanchan, Zhao Qihui, et al. The Technology Research of Polyvinyl Alcohol Modified and Blown Film[J]. Plastics Packaging, 2003, 13(2): 17-20.
- [17] 邹石龙, 何吉宇, 杨荣杰. 聚乙烯醇增塑体系的性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(5): 84-87.
- Zou Shilong, He Jiuyu, Yang Rongjie. Plasticization of Polyvinyl Alcohol[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2008, 24(5): 84-87.
- [18] 江献财, 徐文萍, 唐宴东, 等. 尿素/乙醇胺复配增塑聚乙烯醇性能的研究[J]. 高分子学报, 2010(9): 1143-1147.
- Jiang Xiancai, Xu Wenping, Tang Yandong, et al. Studies on Properties of PVA Film Plasticized with Mixture of Urea/Ethanolamine[J]. Acta Polymerica Sinica, 2010(9): 1143-1147.
- [19] 李建新, 王彩虹. 热收缩聚酯薄膜的研制[J]. 合成技术及应用, 2004, 19(1): 42-44.
- Li Jianxin, Wang Caihong. Study on Thermal-Shrinkage Polyester Film[J]. Synthetic Technology and Application, 2004, 19(1): 42-44.
- [20] 温绍国, 周持兴, 王松尧. 聚烯烃热收缩薄膜收缩曲线的测定及其应用研究[J]. 塑料包装, 2001, 11(3): 14-17.
- Wen Shaoguo, Zhou Chixing, Wang Songyao. The Contraction Curve Measurement and Its Application Research of Polyolefin Thermal Shrinkage Film[J]. Plastics Packaging, 2001, 11(3): 14-17.
- [21] 陈智修. PVC 热收缩膜一步法成型工艺[J]. 中国氯碱, 2004(7): 29-30.
- Chen Zhixiu. One-Step Forming Process of PVC Heat Shrinkable Film[J]. China Chlor-Alkali, 2004(7): 29-30.

(责任编辑: 徐海燕)

