

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2013.01.002

发泡聚乙烯醇产业化及其应用分析

朱 宏^{1,3}, 邓凌云², 王冬梅³

(1. 浙江理工大学 材料与纺织学院, 浙江 杭州 310018; 2. 深圳职业技术学院 科研处, 广东 深圳 518055;
3. 深圳职业技术学院 媒体与传播学院, 广东 深圳 518055)

摘 要: 介绍了聚乙烯醇的生产及应用现状, 分析了目前国内发泡聚乙烯醇的生产工艺技术及市场情况, 并对其在清洁美容材料、医用材料、过滤材料、生物载体材料以及包装材料领域的应用现状进行了综述, 为探索其在液态产品的缓冲吸液包装上的可用性和可行性提供参考。

关键词: 发泡聚乙烯醇; 产业化; 缓冲包装

中图分类号: TB484.9

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2013)01-0005-05

Industrialization and Application Analysis of Expanded Polyvinyl Alcohol

Zhu Hong^{1,3}, Deng Lingyun², Wang Dongmei³

(1. College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;
2. Scientific Research Department, Shenzhen Polytechnic, Shenzhen Guangdong 518055, China;
3. Media and Communication School, Shenzhen Polytechnic, Shenzhen Guangdong 518055, China)

Abstract: The production and application status of polyvinyl alcohol was briefly introduced. The production technology and market situation of domestic expanded polyvinyl alcohol were analyzed, and the application status about expanded polyvinyl alcohol acting as clean materials, medical materials, filtration materials, biological carrier materials and packaging materials was reviewed as well. The research could provide reference for usability and feasibility of expanded polyvinyl alcohol as cushioning and liquid absorption packaging materials.

Key words expanded polyvinyl alcohol; industrialization; cushion packaging

0 引言

聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, 简称 PVA), 国外也称 PVOH, 是由聚醋酸乙烯酯经碱催化醇解而得的水溶性聚合物。PVA 因具有较好的化学稳定性、良好的绝缘性、成膜性、气体阻隔性、黏结性、界面化学性质、耐溶剂性、热稳定性等而被大量用于生

产涂料、黏合剂、纸张处理剂、化学纤维、乳化剂、薄膜、医疗材料和建筑汽车改性材料, 其应用领域涉及纺织、食品、医药、建筑、木材加工、造纸、印刷、农业及冶金等行业^[1]。

发泡 PVA 是 PVA 经交联发泡而成的一种环保型发泡材料。发泡 PVA 具有良好的吸水和保水性能: 干态下, 质硬且有较好的机械强度; 湿润状态下, 有

收稿日期: 2012-11-06

基金项目: 广东省高等学校高层次人才基金资助项目 (2050205)

作者简介: 朱 宏 (1987-), 男, 安徽桐城人, 深圳职业技术学院教师, 浙江理工大学硕士生, 主要研究方向为环保型包装材料, E-mail: zhuhong21912@126.com;

通信作者: 王冬梅 (1976-), 女, 河北献县人, 深圳职业技术学院教授, 博士, 主要从事包装结构与设计, 缓冲包装材料, 环保包装材料的教学与研究, E-mail: sxxawdm@sina.com

如天然海绵的手感和弹性,柔软性较好,且变干再湿仍能恢复其柔软性。发泡PVA还具有一定的耐磨性、耐热性、化学稳定性和较好的生物相容性等优点,已被广泛应用于清洁材料、过滤材料、医用材料、生物载体材料等领域^[2-6]。市场上的发泡PVA主要被制成各种海绵产品,被称为PVA海绵,部分品种已形成产业化生产,如PVA洗车棉块、PVA化妆扑等^[7],具有很好的应用前景。

本文拟对发泡PVA已有的产业化和应用情况进行分析,并对国内发泡PVA的市场化现状进行总结,以期探索可生物降解的发泡PVA在缓冲吸液包装上的可用性和可行性提供参考依据。

1 发泡聚乙烯醇产业化分析

1.1 聚乙烯醇的生产及应用现状

近年来,世界PVA的生产总量稳步增长,2005年的生产总量为138.0万t/a,2010年增长到158.5万t/a。中国大陆地区是世界上最大的PVA生产地区,其2010年的生产总量为78.1万t/a,约占世界生产总量的49.27%,其次是日本、美国^[8]。生产PVA的厂家很多,主要有日本可乐丽公司、美国杜邦公司、中国石油化工集团、安徽皖维集团(股份)有限公司等。据有关资料显示,中国石油化工集团公司四川维尼纶厂是我国最大的PVA生产厂家,目前已有多个在建和拟建的PVA项目,预计到2015年,我国PVA的生产总量将超过100.0万t/a^[9]。

目前,PVA主要被应用于建筑用胶、纺织浆料、黏合剂、纤维、聚乙烯醇缩丁醛(polyvinyl butyral,PVB)、造纸、可降解PVA薄膜以及其他领域。其中,建筑用胶是其第一大应用领域,占总用量的40%以上,纺织浆料、黏合剂分别占20%和11%左右。我国PVA的消费情况呈现出逐年上升的趋势,预计到2015年,其消费量将达72.0万t^[8]。

1.2 发泡PVA的生产工艺

发泡PVA是以PVA为主要原料,加入交联剂、发泡剂、酸催化剂、表面活性剂等物质,经交联发泡而形成的发泡材料。发泡PVA最早是由英国里维尔特克斯公司于1945年发明的,美国也于1952年公开了这一发泡材料的制造技术,我国是于1970年由上海塑料制品四厂研制出来的^[10]。因此,相较而言,我国对发泡PVA的研究开发时间较晚,生产技术方面还较落后。发泡PVA的生产工艺通常是在装有搅拌及温度调控装置的反应器内,加入PVA、水、交联剂及酸催化剂等物质,搅拌状态下使其充分发生发泡反应,再倒入模具保温固化,最后脱模清洗得到

泡沫制品;或者加入化学发泡剂(淀粉成孔剂)进行发泡反应,再进行模具成型得到泡沫制品。以上各制备技术均是采用模具成型的方法,其缺点是工艺复杂、生产周期较长、生产效率较低等。PVA难以实现连续挤出发泡成型,主要是因其熔融温度和分解温度十分接近,许多的研究人员对此进行了研究^[11-13],但是还处于小范围试验阶段,实现工业化发泡PVA的连续挤出成型可有效提高生产效率,并降低生产成本,今后将会得到更广泛的研究。

目前,我国许多小型企业生产发泡PVA的工艺采用落后的淀粉成孔剂发泡方法。即在恰当的温度下先将淀粉填充到PVA溶液中,然后在一定温度下将PVA交联固化,最后将淀粉洗掉。采用该方法生产发泡PVA,环境污染较严重,后续处理工序较长,而且淀粉与酸催化剂不能完全回收利用,不利于节约资源与削减生产成本。

1.3 发泡PVA的市场分析

近年来,国内出现了许多从事发泡PVA生产以及提供发泡技术服务的企业,有效改善了我国发泡PVA的生产技术,提高了PVA的产量,最具代表性的是北京克林纳奇新材料科技有限公司。该公司是一家专业生产和提供PVA发泡技术的服务公司,在PVA发泡技术方面处于国内领先地位,其所有输出的技术均不使用落后的淀粉填充法,且生产过程中不产生“三废”,产品已经有了较大的内销和出口市场。已开发出的多种PVA发泡助剂能有效改善产品的各种性能(如吸水速率、拉伸强度、湿回弹性等),并且均为环保型助剂,如有KL-M系列助剂、KL-Q助剂等。

随着各国对环境问题越来越重视,在部分领域,已经明确规定禁止使用一些污染环境的发泡塑料产品,如一次性发泡聚苯乙烯饭盒早已禁止使用等。发泡PVA是一种能在自然环境中生物降解的高分子材料,废弃的产品也不会造成环境污染问题,企业对其关注度日益增加,因而其发展潜力及市场前景极佳。

目前,国内发泡PVA的发展势头良好,部分种类产品已经形成了一定规模的产业化生产,这类产品主要用于清洁及医用领域,如PVA吸水棍、化妆扑、医用无尘棉等。发泡PVA产品的种类繁多,可根据需要加工成不同性能的产品,产品的形式多为块状、厚板状及管状。产品的颜色一般为白色,但可根据需要被染上其他颜色,且不易褪色。根据近年来PVA海绵产业发展和规划研究报告的有关数据显示,我国PVA海绵的市场增长速度每年呈上升趋势,从2006年到2010年,5a内的增长速度保持在10%

左右,预计到2015年,PVA海绵的产量将继续保持较稳定的增长趋势^[12]。同时,PVA海绵的需求量也在同步增长,呈现出良性的发展趋势,其主要被应用于日用生活、汽车、半导体等行业的清洁海绵,以及医药卫生行业的各种海绵。PVA海绵产业的销售利润率及总资产利润率每年都呈上升趋势,且平均增长速率保持在10%左右,这些因素都极大地促进了该行业的发展^[12]。

国内PVA海绵生产企业多以中小型企业为主,主要集中在广东、浙江以及江苏3省,与国外相比,无论是生产规模还是产品质量,都还有待于进一步提高。因此,仍需不断对其进行研究开发,以提高产品规模及质量,对于一些性能优良的产品,应尽快摆脱过分依赖国外进口的现状^[13]。总之,PVA海绵行业的发展前景十分乐观。

2 发泡PVA的应用

发泡PVA的应用与自身的性能密切相关,因材料为开孔结构,具有超强的吸水 and 保水能力,其吸水量可达自身质量的几倍至几十倍。发泡PVA最突出的特点是超快的吸液速率和吸液后柔软细腻及富有接近肌肉弹性的性质,因而被应用于医疗领域,并将逐步代替纱布、医用棉花等传统用品。同时,因其具有很好的机械强度和耐磨性能,可有效抵抗可见光和紫外光。

2.1 清洁美容材料

发泡PVA具有沾水后马上吸附、弹性好、表面柔软、手感舒适,拉伸强度和撕裂强度高,不受毒菌侵蚀,使用后易清洗,操作简便,经久耐磨等特点,因而被作为清洁产品广泛用于日用生活、汽车用品、电子电信工业等行业。特别是对于半导体等清洁要求较高的行业,由发泡PVA制成的滚筒刷、圆盘刷等清洁时因不会产生细小的纤维而发挥着重要作用。表1列举了一些用于清洁领域的发泡PVA产品。

表1 发泡PVA在清洁领域的应用

Table 1 Application of expanded PVA in clean field

日用生活	美容化妆品如粉扑、德式抹布、拖把头、超强吸水绵巾、平面洗车巾、平面仿鹿皮巾等
电子电信工业	电脑电视屏幕清洁布,电子镜片无尘擦拭布,电路板设备水洗后吸水、液晶显示器等无尘擦拭布,半导体晶圆清洗刷滚,吸水辊
汽车用品	洗车棉块、车内保湿棉块、吸水棉块

目前,市场上性能优良的发泡PVA产品多依赖进口或由合资企业生产,产品的价格相对较高。随

着国内发泡PVA需求量的增加,特别是对于一些高性能要求(如超高吸水速率及吸水倍率等)的产品,均需要大量从国外进口,因此,对发泡PVA的研究开发工作仍需不断深入与加强。

2.2 医用材料

发泡PVA的泡孔相互贯通,具有吸水性强、生物相容性好、可加工性能优良等优点,因而被广泛应用于各种口腔、耳鼻喉、妇科、神经等外科手术,主要产品有无尘棉(签)、负压引流材料、湿布药用基材、冷敷材料、止血、填塞海绵等。PVA医用海绵已经取代了传统的医用脱脂棉,特别是在眼科、耳鼻喉科及显微外科手术中,这类医用海绵已成为必用材料。通过控制,可以根据需要制备材料孔径大小不同的医用海绵,如医用级微孔和大孔PVA海绵,这些材料同时具有优良的亲水、吸液和吸血性能,PVA海绵的吸液性能见表2^[14]。

表2 PVA海绵的吸液性能

Table 2 Liquid absorption of PVA sponges

溶 液	吸液速率/(mm·s ⁻¹)	吸液量/倍	保液率/%
去离子水	2.90	16.77	26.42
生理盐水	2.30	11.78	18.62
1% 硫酸	5.03	7.33	10.15
1% 氢氧化钠	2.63	12.82	15.30

PVA医用海绵通过交联发泡固化而得,不含纤维丝或纤维头,使用中不会有纤维脱落现象。在眼科手术、耳鼻喉科手术、脑神经外科开颅手术和胸外科心脏手术过程中,不会因为纤维脱落而对伤口愈合产生影响。根据不同临床用途,若在海绵中加载适当的辅料,还可对伤口愈合起促进作用。同时,该类海绵具有较好的力学性能,可以根据不同手术需要加工成各种形状。尤其是在显微外科手术中使用的梭镖形状的吸血海绵片或海绵棒,可迅速吸净细微部出血,确保手术无误。

2.3 过滤材料

发泡PVA因具有柔韧性好、不含纤维、吸水和保水能力强、无静电等特点,因而在对环境要求特别高的半导体、精密机械等行业以及空气压缩机、各种引擎吸气室、室内空气净化用滤材等中被作为空气过滤介质,使用过程中不会产生细小的绒毛。

发泡PVA可以被用做各种油、有机溶剂以及涂料的过滤材料,其不仅过滤效率高,且洗涤后可以反复使用。

2.4 生物载体材料

近年来,随着工业化进程的加快和经济的不断发展,环境污染日益严重,水污染问题是其中的重要

组成部分。对污水的处理不仅可以减轻和改善水体污染环境,还可以使得有限的水资源得到充分的利用,如何处理水污染成为近年来的热点研究问题。发泡 PVA 的比表面积大,孔径分布合理,从表面到内部可形成不同溶解氧梯度,非常适于不同要求的好氧、厌氧微生物的生长,其优良的生物亲和性、机械性能和化学稳定性更有利于将微生物保持在反应器内,以及优势菌属的培养,因而发泡 PVA 被作为固定化载体材料在污水处理中得到了广泛的应用。相比现有的固定床和流动床污水处理工艺所需的载体,发泡 PVA 效果更好,具有价格低、寿命长及无需支架等优点^[13]。

国外已大量使用发泡 PVA 为生物载体材料,我国在这方面也进行了广泛的研究与应用^[15-16],已有研究表明,以发泡 PVA 为生物载体材料的市场前景十分广阔。

2.5 包装材料

泡沫塑料已被广泛用于包装领域,同时也造成了一定程度的环境污染问题。发泡 PVA 是一种可生物降解性材料,对环境十分有利。但是,目前发泡 PVA 在包装领域还没有得到具体应用,尚停留在试验阶段。如安美清^[17-18]研究了添加纤维和淀粉的发泡 PVA 的制备方法及其所得产物的各种性能,得出纤维及淀粉的加入有利于提高材料的力学性能,促进材料更快降解,并能降低其生产成本。对其缓冲性能的简单研究结果表明,发泡 PVA 适合于部分产品的缓冲包装,但是材料具有吸湿性能,使用过程中可能会由于外界环境温湿度的变化而影响材料的性能,相关的问题需要得到进一步解决。

笔者所在课题组利用发泡 PVA 的缓冲及吸液性能,将其用于液态产品的缓冲吸液包装中,特别是一些具有特殊性能的药品、生物制剂等中。液态产品在流通过程中,可能会因为外界机械作用或者人为因素等而导致内包装容器破损,液体流出会污染环境或造成财产、人身安全问题。而若将发泡 PVA 用于这些产品的缓冲吸液包装中,发生意外时可及时吸附液体,并起到一定的缓冲作用。本课题组已就发泡 PVA 的缓冲特性以及吸液性能进行了初步研究,并取得了一定的研究成果^[19-20]。发泡 PVA 用于液态产品的包装具有一定的可行性,但尚需要对材料作深入研究,并设计具体产品的包装方案,为其顺利应用提供理论和实践依据。

3 发展展望

综上所述,发泡 PVA 作为一种环保型发泡材料,其生产工艺比较成熟,应用范围涉及清洁美容、医

疗、污水处理等领域。

虽然发泡 PVA 的生产工艺比较成熟,但是现有生产工艺较复杂,生产周期较长,生产效率较低,因此,实现工业化发泡 PVA 的连续挤出成型将是今后的一个研究热点。

同时,如何对发泡 PVA 进行改性,使其在制备配方配比、生产工艺、产品形状等方面更加适合缓冲吸液包装的要求,将是下一步研究与开发的重点。

此外,不断深入扩展这种可生物降解性发泡 PVA 材料的应用领域,同样具有深刻的实际意义。

本文也为探索可生物降解的发泡 PVA 在缓冲吸液包装上的可用性和可行性提供了一定的参考依据。

参考文献:

- [1] 贾鑫. 新型功能化聚乙烯醇的制备及性能研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2009.
Jia Xin. Study on Preparation and Properties of Novel Functional Poly(Vinyl Alcohol) Materials[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2009.
- [2] 闫冰, 曹德榕, 欧义芳. 天然纤维复合聚乙烯醇缩甲醛可降解发泡材料制备[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(4): 295-299.
Yan Bing, Cao Derong, Ou Yifang. Preparation and Properties of the Degradable Cellular Foam with Natural Fiber and Polyvinyl Formal[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2005, 21(4): 295-299.
- [3] 樊李红, 周月, 潘晓然, 等. 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 Lihong, Zhou Yue, Pan Xiaoran, et al. Preparation and Properties of Antimicrobial Polyvinyl Alcohol/Alginate Blend Foams[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2011, 33(3): 40-44.
- [4] 李蓉芬, 游箭, 江波, 等. 用于血管介入聚乙烯醇缩甲醛发泡材料的制备[J]. 西部医学, 2009, 21(12): 2037-2039.
Li Rongfen, You Jian, Jiang Bo, et al. Preparation of Polyvinyl Formal Foam for Vascular Intervention[J]. Medical Journal of West China, 2009, 21(12): 2037-2039.
- [5] Jintae Lee, Moo Hwan Cho. Removal of Nitrogen in Waste Water by Polyvinyl Alcohol(PVA)-Immobilization of Effective Microorganisms[J]. Korean J. Chem. Eng., 2010, 27(1): 193-197.
- [6] 王光钊, 吴建军, 李静. PVA 缩甲醛发泡塑料载体的开发[J]. 塑料科技, 2007, 35(6): 60-62.
Wang Guangzhao, Wu Jianjun, Li Jing. Research and Development of the PVFM Foam Plastic Carrier[J]. Plastic

- Science and Technology, 2007, 35(6): 60-62.
- [7] 北京有机化工研究所. 聚乙烯醇的性质和应用[M]. 北京: 纺织工业出版社, 1979: 207-209.
- Beijing Institute of Organic Chemistry Compilation. The Properties and Application of Polyvinyl Alcohol[M]. Beijing: Textile Engineering Press, 1979: 207-209.
- [8] 崔小明. 聚乙烯醇生产技术进展及国内外市场分析[J]. 精细与专用化学品, 2011, 19(9): 1-8.
- Cui Xiaoming. Production Technology Progress and Market Analysis of Polyvinyl Alcohol at Home and Abroad[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2011, 19 (9): 1-8.
- [9] 杨卫兰, 王旭辉. 聚乙烯醇市场现状分析[J]. 化学工业, 2011, 28(9): 27-31.
- Yang Weilan, Wang Xuhui. Statue Quo Analysis of Polyvinyl Alcohol[J]. Chemical Industry, 2011, 28 (9): 27-31.
- [10] 张玉龙. 泡沫塑料入门[M]. 杭州: 浙江科学技术出版社, 2000: 242.
- Zhang Yulong. Introduction of Foamed Plastics[M]. Hangzhou: Zhejiang Science and Technology Press, 2000: 242.
- [11] Shau Tarng Lee, Chul B Park, Ramesh N S. Polymeric Foams: Science and Technology[M]. Boca Raton: CRC Press LLC, 2007: 174-180.
- [12] 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 Xianbin, Li Li, Wang Qi. Melt Extrusion Foaming of Modified PVA and Effecting Factor[J]. China Plastics Industry, 2008, 36(4): 33-36.
- [13] 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 Wenqian, Jia Qingqing, Gaolun Bagen, et al. Rheological and Foaming Behaviors of Plasticized Pol(Vinyl Alcohol) [J]. China Plastics, 2011, 25(8): 69-74.
- [12] 环球汇智科技(北京)有限公司. 2011—2015中国PVA海绵产业发展和规划研究报告[DB/OL]. [2012-10-20]. <http://cn-report.com/report/280788.html>.
- Universal Huizhi Technology (Beijing) Co., Ltd. The Research Report of 2011-2015 Chinese PVA Sponges Industry Development and Planning[DB/OL]. [2012-10-20]. <http://cn-report.com/report/280788.html>.
- [13] 姜玉, 魏风军. 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 Fengjun. Research Progressing Poly(Vinyl Formal) Cellular Plastics[J]. China Plastics, 2011, 25(4): 12-16.
- [14] 孙瑞焕, 毛立江, 胡元洁, 等. 离子型聚乙烯醇海绵的结构及性能[J]. 中国康复理论与实践, 2000, 6(2): 56-58.
- Sun Ruihuan, Mao Lijiang, Hu Yuanjie, et al. Structure and Properties of Ionic-PVA Sponges[J]. Chinese Journal of Rehabilitation Theory and Practice, 2000, 6(2): 56-58.
- [15] 贾玉春. PVFM泡沫塑料对阳离子染料吸附性能的研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2010.
- Jia Yuchun. Adsorption Properties of Cationic Dyes on PVFM Foam[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2010.
- [16] 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 Guangzhao, Li Jing. Research and Application of PVFM Foam Plastics[J]. Plastics Science and Technology, 2006, 34(5): 70-73.
- [17] 安美清. 天然高分子材料在新型PVF发泡材料中的应用[J]. 中国包装, 2005(6): 84-86.
- An Meiqing. The Application of Naturally High Polymer Material in New PVF Foamed Plastics[J]. China Packaging, 2005(6): 84-86.
- [18] 安美清. 新型PVF发泡塑料的性能及其在包装中的应用[J]. 包装与食品机械, 2008, 26(4): 37-40.
- An Meiqing. The Function of New PVF Foamed Plastics and Its Application in Packaging[J]. Packaging and Food Machinery, 2008, 26(4): 37-40.
- [19] 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 Dongmei, Li Yun, Bai Ziyu. Research on Cushioning Characteristics of Expanded Polyvinyl Alcohol [J]. Packaging Engineering, 2012, 33(7): 1-3.
- [20] 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 Dongmei, Jim Song, Zhou Hao, et al. Study on Liquid Absorption of Expanded Polyvinyl Alcohol[J]. Journal of Shenzhen Polytechnic, 2012, 11(3): 47-50.

(责任编辑: 廖友媛)