



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114834117 A

(43) 申请公布日 2022.08.02

(21) 申请号 202210776055.6	<i>B65D 65/40</i> (2006.01)
(22) 申请日 2022.07.04	<i>C08L 23/06</i> (2006.01)
(71) 申请人 佛山(华南)新材料研究院	<i>C08L 51/06</i> (2006.01)
地址 528200 广东省佛山市南海区大沥镇	<i>C08L 23/08</i> (2006.01)
盐步穗盐路西路段92号-203号房	<i>C08L 23/16</i> (2006.01)
(72) 发明人 刘嘉贤 樊小军 刘耀春	<i>C08F 255/02</i> (2006.01)
(74) 专利代理机构 佛山信智汇知识产权代理事	<i>C08F 220/06</i> (2006.01)
务所(特殊普通合伙) 44629	<i>C08F 222/06</i> (2006.01)
专利代理师 王宇	<i>C08F 222/20</i> (2006.01)
	<i>B29D 7/01</i> (2006.01)

(51) Int. Cl.

B32B 27/30 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

B32B 27/18 (2006.01)

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 7/10 (2006.01)

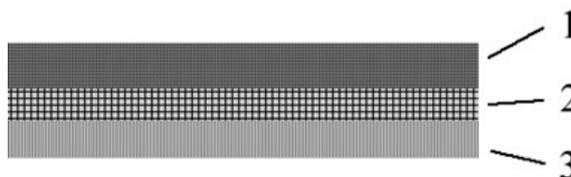
权利要求书2页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

一种交联高阻隔复合膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种交联高阻隔复合膜及其制备方法,属于高分子功能复合材料领域。本发明交联高阻隔复合膜包括改性EVOH层以及至少两层改性PE层,且改性EVOH层设置于相邻改性PE层之间。本发明将EVOH树脂与反应性单体反应,得到含侧链双键的改性EVOH层,并与改性PE层作用,且在第二引发剂和第二助交联剂的作用下,共挤后,在熔融状态下施加UV照射引发交联,形成强烈的结合作用,克服PE层和EVOH层不相容的问题,且无需使用额外的粘合树脂,简化复合膜的结构和制造成本,也克服复合膜加热容易脱层的问题,整体得到力学强度、耐热性能和阻隔性能显著的交联高阻隔复合膜。



1. 一种交联高阻隔复合膜,其特征在于,所述交联高阻隔复合膜包括改性EVOH层以及至少两层改性PE层,且所述改性EVOH层设置于相邻所述改性PE层之间;其中,

按照质量比,所述改性EVOH层包括以下制备原料:

EVOH树脂85%~99%、反应性单体1%~10%、第一引发剂0%~3%、第一助交联剂0%~2%;

按照质量比,所述改性PE层包括以下制备原料:

聚乙烯62%~99.4%、热塑性弹性体0%~30%、第二引发剂0.1%~3%、第二助交联剂0.5%~5%。

2. 根据权利要求1所述的交联高阻隔复合膜,其特征在于,按质量比,所述改性PE层占所述交联高阻隔复合膜的70%~94%。

3. 根据权利要求1所述的交联高阻隔复合膜,其特征在于,所述EVOH树脂中,乙烯醇的摩尔分数为50%~80%。

4. 根据权利要求3所述的交联高阻隔复合膜,其特征在于,所述反应性单体为马来酸酐、丙烯酸、甲基丙烯酸、顺丁烯二酸中的一种或多种的混合物。

5. 根据权利要求1所述的交联高阻隔复合膜,其特征在于,所述改性EVOH层的制备方法为:

将EVOH树脂和反应性单体分别预先在90℃~120℃下烘干2h~5h,然后放入转速为800r/min~2000r/min的高速混料机中进行均混0.5min~1min,得到混合物;

将所述混合物投入双螺杆挤出机进行熔融反应挤出,且挤出温度为210℃~250℃,然后经过钢带风冷冷却切粒,再置于干燥器内备用。

6. 根据权利要求5所述的交联高阻隔复合膜,其特征在于,所述热塑性弹性体为乙烯- α -烯烃共聚物、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、三元乙丙橡胶、乙烯-苯乙烯嵌段共聚物中的一种或多种的混合物。

7. 根据权利要求6所述的交联高阻隔复合膜,其特征在于,所述第一引发剂和所述第二引发剂均为二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、4-氯二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮、1-羟基环己基苯基酮、2-羟基-2-甲基苯基丙酮、安息香、2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基乙氧基苯基氧化膦中的一种或多种的混合物。

8. 根据权利要求7所述的交联高阻隔复合膜,其特征在于,所述第一助交联剂和所述第二助交联剂均为三烯丙基异氰脲酸酯、三聚氰酸三烯丙酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、季戊四醇三烯丙酸酯、双季戊四醇四丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、双季戊四醇六丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷丙烯酸酯中的一种或多种的混合物。

9. 根据权利要求8所述的交联高阻隔复合膜,其特征在于,所述改性PE层的制备方法为:

将聚乙烯、第二引发剂以及第二助交联剂添加至高速混料机中,并在转速为800r/min~2000r/min的条件下进行搅拌处理0.5min~1min,得到混合物;

将混合物投入双螺杆挤出机进行熔融混炼挤出,且挤出温度为170℃~250℃,冷却后切粒备用。

10. 一种如权利要求1~9任一项所述的交联高阻隔复合膜的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将所述改性EVOH层以及所述改性PE层根据设置的复合膜层数在熔融共挤加工设备下,

共挤流延成膜,得到复合膜A;

将所述复合膜A置于210℃~250℃条件下,使其保持熔融状态,然后在熔融状态下经过100-200W/cm²,400-1500mJ/cm²的UV照射引发交联,得到复合膜B;

将所述复合膜B经过冷却处理、分切处理以及收卷处理后得到交联高阻隔复合膜。

一种交联高阻隔复合膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子功能复合材料领域,具体而言,涉及一种交联高阻隔复合膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 高阻隔膜材料是一类具有极低的氧气和水汽透过率的新型功能膜材料,常用来作为食品或药物的包装材料,用于隔绝包装内容物和外界环境的物质交换,从而维持内容物的新鲜风味,延长货物的保质期。高阻隔膜材料品类丰富,其中聚合物阻隔材料由于具有良好的透明性、易加工、可回收等优点,在熟食、米粮副食等真空包装领域有广泛的应用。目前应用较多的聚合物阻隔薄膜为多层复合薄膜,从结构而言,其最外层通常为聚乙烯或聚丙烯等聚烯烃材料,提供良好的水汽阻隔和热封性能,也利于降低成本;中间层多采用聚酰胺和/或乙烯-乙醇共聚物作为阻隔层,以提供优异的隔氧效果。将上述不同种类的分别具有良好阻氧和阻水效果的聚合物材料通过多层共挤的方法可一步制备得到高阻隔多层复合膜,可满足包装领域的应用要求。

[0003] 然而,聚烯烃材料和常用的阻隔材料由于极性差异过大,二者相容性不佳,不能直接复合。在现有生产中,往往需要粘合树脂(TIE)以保证复合效果。由于阻隔材料怕吸潮,一般需要将其置于复合膜的中间层,外层由聚烯烃材料保护,所以最简单的阻隔复合膜也至少含有五层结构,其中两层是TIE层:一种最典型的高阻隔多层复合结构为PE/TIE/PA/TIE/PE(CN202053628U)。当需要进一步提高阻隔性时,现有技术需要将结构层数增加,将多种阻隔树脂复合使用,如CN110920185A公开的高阻隔复合膜结构为PE/TIE/PA/EVOH/PA/TIE/PE。随着层数增加,复合膜的结构变得复杂,生产过程的不稳定因素随之增加,对设备的投入和精度控制也需要相应提高。

发明内容

[0004] 基于此,为了解决现有技术制备高阻隔复合膜中需要添加粘合树脂、层数过多、PE和EVOH不相容、生产不稳定以及难以控制的问题,本发明提供了一种交联高阻隔复合膜,具体技术方案如下:

一种交联高阻隔复合膜,所述交联高阻隔复合膜包括改性EVOH层以及至少两层改性PE层,且所述改性EVOH层设置于相邻所述改性PE层之间;其中,

按照质量比,所述改性EVOH层包括以下制备原料:

EVOH树脂85%~99%、反应性单体1%~10%、第一引发剂0%~3%、第一助交联剂0%~2%;

按照质量比,所述改性PE层包括以下制备原料:

聚乙烯62%~99.4%、热塑性弹性体0%~30%、第二引发剂0.1%~3%、第二助交联剂0.5%~5%。

[0005] 进一步地,按质量比,所述改性PE层占所述交联高阻隔复合膜的70%~94%。

[0006] 进一步地,所述EVOH树脂中,乙醇的摩尔分数为50%~80%。

[0007] 进一步地,所述反应性单体为马来酸酐、丙烯酸、甲基丙烯酸、顺丁烯二酸中的一种或多种的混合物。

[0008] 进一步地,所述改性EVOH层的制备方法为:

将EVOH树脂和反应性单体分别预先在90℃~120℃下烘干2h~5h,然后放入转速为800r/min~2000r/min的高速混料机中进行均混0.5min~1min,得到混合物;

将所述混合物投入双螺杆挤出机进行熔融反应挤出,且挤出温度为210℃~250℃,然后经过钢带风冷冷却切粒,再置于干燥器内备用。

[0009] 进一步地,所述热塑性弹性体为乙烯- α -烯烃共聚物、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、三元乙丙橡胶、乙烯-苯乙烯嵌段共聚物中的一种或多种的混合物。

[0010] 进一步地,所述第一引发剂和所述第二引发剂均为二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、4-氯二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮、1-羟基环己基苯基酮、2-羟基-2-甲基苯基丙酮、安息香、2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基乙氧基苯基氧化膦中的一种或多种的混合物。

[0011] 进一步地,所述第一助交联剂和所述第二助交联剂均为三烯丙基异氰脲酸酯、三聚氰酸三烯丙酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、季戊四醇三烯丙酯、双季戊四醇四丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、双季戊四醇六丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷丙烯酸酯中的一种或多种的混合物。

[0012] 进一步地,所述改性PE层的制备方法为:

将聚乙烯、第二引发剂以及第二助交联剂添加至高速混料机中,并在转速为800r/min~2000r/min的条件下进行搅拌处理0.5min~1min,得到混合物;

将混合物投入双螺杆挤出机进行熔融混炼挤出,且挤出温度为170℃~250℃,冷却后切粒备用。

[0013] 另外,本发明还提供一种交联高阻隔复合膜的制备方法,包括以下步骤:

将所述改性EVOH层以及所述改性PE层根据设置的复合膜层数在熔融共挤加工设备下,共挤流延成膜,得到复合膜A;

将所述复合膜A置于210℃~250℃条件下,使其保持熔融状态,然后在熔融状态下经过100-200W/cm²,400-1500mJ/cm²的UV照射引发交联,得到复合膜B;

将所述复合膜B经过冷却处理、分切处理以及收卷处理后得到交联高阻隔复合膜。

[0014] 上述方案中将EVOH树脂与反应性单体反应,得到含有侧链双键的改性EVOH层,与改性PE层作用,并在第二引发剂和第二助交联剂的作用下,共挤后,在熔融状态下施加UV照射引发交联,第二引发剂受激发后会夺取PE上的氢原子形成活性自由基,进而进攻第二助交联剂上的双键,而第二助交联剂属于多官能团丙烯酸酯单体,由于极性相近会向EVOH树脂迁移,在改性PE层与改性EVOH层交界处聚集并通过自由基反应聚合交联,此时改性EVOH层的侧链双键也会参与反应。利用反应性单体的活性稀释作用和桥联作用,使改性PE层和改性EVOH层在交界处反应形成化学键,进而形成强烈的结合作用,克服了PE层和EVOH层不相容的问题,且无需使用额外的粘合树脂,简化了复合膜的结构和制造成本,也克服了现有技术中复合膜加热容易脱层的问题;本申请通过复合交联后,得到力学强度、耐热性能和阻隔性能显著的交联高阻隔复合膜,且制备过程简单,能满足连续化生产的要求。

附图说明

- [0015] 图1是本发明实施例1制备的交联高阻隔复合膜的结构示意图；
图2是本发明实施例1中交联高阻隔复合膜的光学显微镜截面示意图；
附图标记说明：
1. 第一改性PE层、2. 改性EVOH层、3. 第二改性PE层。

具体实施方式

[0016] 为了使得本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合其实施例，对本发明进行进一步详细说明。应当理解的是，此处所描述的具体实施方式仅用以解释本发明，并不限定本发明的保护范围。

[0017] 除非另有定义，本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本发明的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中在本发明的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施方式的目的，不是旨在于限制本发明。本文所使用的术语“及/或”包括一个或多个相关的所列项目的任意的和所有的组合。

[0018] 本发明一实施例中的一种交联高阻隔复合膜，所述交联高阻隔复合膜包括改性EVOH层以及至少两层改性PE层，且所述改性EVOH层设置于相邻所述改性PE层之间；其中，

按照质量比，所述改性EVOH层包括以下制备原料：

EVOH树脂85%~99%、反应性单体1%~10%、第一引发剂0%~3%、第一助交联剂0%~2%；

按照质量比，所述改性PE层包括以下制备原料：

聚乙烯62%~99.4%、热塑性弹性体0%~30%、第二引发剂0.1%~3%、第二助交联剂0.5%~5%。

[0019] 在其中一个实施例中，所述交联高阻隔复合膜的厚度为10 μm -250 μm ，厚度太薄其力学强度太低；厚度过厚会导致后续的UV交联过程使内部固化不充分。

[0020] 在其中一个实施例中，按质量比，所述改性PE层占所述交联高阻隔复合膜的70%~94%。

[0021] 在其中一个实施例中，所述EVOH树脂中，乙烯醇的摩尔分数为50%~80%。

[0022] 在其中一个实施例中，所述反应性单体为马来酸酐、丙烯酸、甲基丙烯酸、顺丁烯二酸中的一种或多种的混合物。

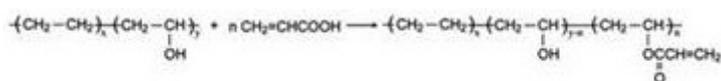
[0023] 在其中一个实施例中，所述改性EVOH层的制备方法为：

将EVOH树脂和反应性单体分别预先在90 $^{\circ}\text{C}$ ~120 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干2h~5h，然后放入转速为800r/min~2000r/min的高速混料机中进行均混0.5min~1min，得到混合物；

将所述混合物投入双螺杆挤出机进行熔融反应挤出，且挤出温度为210 $^{\circ}\text{C}$ ~250 $^{\circ}\text{C}$ ，然后经过钢带风冷冷却切粒，再置于干燥器内备用。

[0024] 在其中一个实施例中，所述改性EVOH层熔融指数为1-15g/10min(230 $^{\circ}\text{C}$, 2.16kg)，优选为2-10g/10min(230 $^{\circ}\text{C}$, 2.16kg)。

[0025] 在其中一个实施例中，所述EVOH树脂与所述反应性单体的反应式如下所示：



在其中一个实施例中，所述热塑性弹性体为乙烯- α -烯烃共聚物、乙烯-醋酸乙烯

酯共聚物、三元乙丙橡胶、乙烯-苯乙烯嵌段共聚物中的一种或多种的混合物。

[0026] 在其中一个实施例中,所述第一引发剂和所述第二引发剂均为二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、4-氯二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮、1-羟基环己基苯基酮、2-羟基-2-甲基苯基丙酮、安息香、2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基乙氧基苯基氧化膦中的一种或多种的混合物。

[0027] 在其中一个实施例中,所述第一助交联剂和所述第二助交联剂均为三烯丙基异氰脲酸酯、三聚氰酸三烯丙酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、季戊四醇三烯丙酸酯、双季戊四醇四丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、双季戊四醇六丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷丙烯酸酯中的一种或多种的混合物。

[0028] 在其中一个实施例中,所述改性PE层的制备方法为:

将聚乙烯、第二引发剂以及第二助交联剂添加至高速混料机中,并在转速为800r/min~2000r/min的条件下进行搅拌处理0.5min~1min,得到混合物;

将混合物投入双螺杆挤出机进行熔融混炼挤出,且挤出温度为170℃~250℃,冷却后切粒备用。

[0029] 在其中一个实施例中,所述聚乙烯为低密度聚乙烯(LDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)、茂金属聚乙烯(mLLDPE)、双峰聚乙烯中的一种或多种。

[0030] 另外,本发明还提供一种交联高阻隔复合膜的制备方法,包括以下步骤:

将所述改性EVOH层以及所述改性PE层根据设置的复合膜层数在熔融共挤加工设备下,共挤流延成膜,得到复合膜A;

将所述复合膜A置于210℃~250℃条件下,使其保持熔融状态,然后在熔融状态下经过100-200W/cm²,400-1500mJ/cm²的UV照射引发交联,得到复合膜B;

将所述复合膜B经过冷却处理、分切处理以及收卷处理后得到交联高阻隔复合膜。

[0031] 在其中一个实施例中,所述交联高阻隔复合膜为三层结构,所述改性PE层为两层,其包括第一改性PE层和第二改性PE层,所述三层结构包括依次贴合的第一改性PE层、改性EVOH层以及第二改性PE层。

[0032] 在其中一个实施例中,所述交联高阻隔复合膜为四层层结构,所述四层结构为依次贴合的第一改性PE层、第二改性PE层、改性EVOH层以及第三改性PE层。

[0033] 在其中一个实施例中,所述交联高阻隔复合膜为五层结构,所述改性PE层为两层,其包括第一改性PE层和第二改性PE层;所述改性EVOH层为两层,包括第一改性EVOH层和第二改性EVOH层;所述五层结构为依次贴合的第一改性PE层、第一改性EVOH层、PA层、第二改性EVOH层以及第二改性PE层。

[0034] 在其中一个实施例中,所述交联高阻隔复合膜为六层结构,所述改性PE层为三层包括第一改性PE层、第二改性PE层与第三改性PE层;所述改性EVOH层为两层,包括第一改性EVOH层和第二改性EVOH层;所述六层结构为依次贴合的第一改性PE层、第二改性PE层、第一改性EVOH层、PA层、第二改性EVOH层以及第三改性PE层。

[0035] 在其中一个实施例中,所述改性PE层的熔融指数为2-20g/10min(190℃,2.16kg),优选为5-18g/10min(190℃,2.16kg)。在该优选范围内的产物具有更好的加工性能,第一改性PE层和第二改性PE层的熔融指数可以是相同的,也可以是不同的。

[0036] 上述方案中将EVOH树脂与反应性单体反应,得到含有侧链双键的改性EVOH层,并

与改性PE层作用,且在第二引发剂和第二助交联剂的作用下,共挤后,在熔融状态下施加UV照射引发交联,第二引发剂受激发后会夺取PE上的氢原子形成活性自由基,进而进攻第二助交联剂上的双键,而第二助交联剂属于多官能团丙烯酸酯单体,由于极性相近会向EVOH树脂迁移,在改性PE层与改性EVOH层交界处聚集并通过自由基反应聚合交联,此时改性EVOH层的侧链双键也会参与反应,再利用反应性单体的活性稀释作用和桥联作用,使改性PE层与改性EVOH层在交界处反应形成化学键,进而形成强烈的结合作用,克服了PE层和EVOH层不相容的问题,且无需使用额外的粘合树脂,简化了复合膜的结构和制造成本,也克服了现有技术中复合膜加热容易脱层的问题;本申请通过复合交联后,得到力学强度、耐热性能和阻隔性能显著的交联高阻隔复合膜,且制备过程简单,能满足连续化生产的要求。

[0037] 下面将结合具体实施例对本发明的实施方案进行详细描述。

[0038] 实施例1:

实施例1中的交联高阻隔复合膜为三层结构,包括第一改性PE层、改性EVOH层以及第二改性PE层,且所述第一改性PE层、所述改性EVOH层以及所述第二改性PE层依次贴合,具体结构、成分以及部分制备条件如下表1所示。

[0039] 表1:

结构	组成	占该层比例 /%	熔融指数/ g · 10min ⁻¹
第一改性PE层	LDPE	66	8.6
	LLDPE	20	
	乙烯-辛烯共聚物	10.5	
	4-氯二苯甲酮	0.5	
	三聚氰酸三烯丙酯	3	
改性EVOH层	EVOH树脂 (VA mol. %=68%)	95	3.2
	丙烯酸	5	
第二改性PE层	LDPE	66	8.6
	LLDPE	20	
	乙烯-辛烯共聚物	10.5	
	4-氯二苯甲酮	0.5	
	三聚氰酸三烯丙酯	3	

实施例1中一种交联高阻隔复合膜的制备方法,包括以下步骤:

第一改性PE层以及第二改性PE层的制备方法为:将LDPE、LLDPE、乙烯-辛烯共聚物、4-氯二苯甲酮以及三聚氰酸三烯丙酯添加至高速混料机中,并在转速为2000r/min的条件下进行搅拌处理1min,得到混合物;将混合物投入双螺杆挤出机进行熔融混炼挤出,且挤出温度为200℃,冷却后切粒备用;

改性EVOH层的制备方法为:将EVOH树脂和丙烯酸分别预先在120℃下烘干2h,然后放入转速为2000r/min的高速混料机中进行均混0.5min,得到混合物;将所述混合物投入双螺杆挤出机进行熔融反应挤出,且挤出温度为230℃,然后经过钢带风冷冷却切粒,再置于干燥器内备用;

将第一改性PE层、改性EVOH层以及第二改性PE层加入三层共挤流延设备中,加工

温度为230℃,调节螺杆转速、喂料速度、牵引速度等工艺参数,调节三层厚度比例分别为第一改性PE层:改性EVOH层:第二改性PE层为40:20:40,总厚度40μm;交联高阻隔复合膜熔融出料后经过保温室电热钢履带以维持熔融状态,保温温度为230℃;经单侧或双侧高压汞灯照射引发交联,照射强度为120W/cm²,能量密度720mJ/cm²;随后经冷却收卷后得到本实施例1的交联高阻隔复合膜。

[0040] 实施例2:

实施例2中的交联高阻隔复合膜为三层结构,包括第一改性PE层、改性EVOH层以及第二改性PE层,且所述第一改性PE层、所述改性EVOH层以及所述第二改性PE层依次贴合,具体结构、成分以及部分制备条件如下表2所示。

[0041] 表2:

结构	组成	占该层比例 / %	熔融指数/ g · 10min ⁻¹
第一改性PE层	LDPE	65	11.5
	mLLDPE	30	
	2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基氧化膦	1	
	三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	2	
	三聚氰酸三烯丙酯	2	
改性EVOH层	EVOH树脂 (VA mol. %=56%)	95.8	5.0
	马来酸酐	3	
	二苯甲酮	1	
	三烯丙基异氰脲酸酯	0.2	
第二改性PE层	HDPE	75	9.6
	EPDM	24	
	2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基氧化膦	0.5	
	三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	0.5	

实施例2中的交联高阻隔复合膜的制备方法,包括以下步骤:

第一改性PE层的制备方法为:将LDPE、mLLDPE、2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基氧化膦、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯以及三聚氰酸三烯丙酯添加至高速混料机中,并在转速为1500r/min的条件下进行搅拌处理1min,得到混合物;将混合物投入双螺杆挤出机进行熔融混炼挤出,且挤出温度为210℃,冷却后切粒备用;

第二改性PE层的制备方法为:将HDPE、EPDM、2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基氧化膦以及三羟甲基丙烷三丙烯酸酯添加至高速混料机中,并在转速为1500r/min的条件下进行搅拌处理1min,得到混合物;将混合物投入双螺杆挤出机进行熔融混炼挤出,且挤出温度为230℃,冷却后切粒备用;

改性EVOH层的制备方法为:将EVOH树脂、马来酸酐、二苯甲酮以及三烯丙基异氰脲酸酯分别预先在90℃下烘干4h,然后放入转速为1500r/min的高速混料机中进行均混1min,得到混合物;将所述混合物投入双螺杆挤出机进行熔融反应挤出,且挤出温度为230℃,然后经过钢带风冷冷却切粒,再置于干燥器内备用;

将第一改性PE层、改性EVOH层以及第二改性PE层加入三层共挤流延设备中,加工

温度为250℃,调节螺杆转速、喂料速度、牵引速度等工艺参数,调节三层厚度比例分别为:第一改性PE层:改性EVOH层:第二改性PE层为60:15:25,总厚度80μm。交联高阻隔复合膜熔融出料后经过保温室/电热钢履带以维持熔融状态,保温温度为250℃;经单侧或双侧高压汞灯照射引发交联,照射强度为150W/cm²,能量密度1200mJ/cm²;随后经冷却收卷后得到本实施例2的交联高阻隔复合膜。

[0042] 实施例3:

实施例3中的交联高阻隔复合膜为三层结构,包括第一改性PE层、改性EVOH层以及第二改性PE层,且所述第一改性PE层、所述改性EVOH层以及所述第二改性PE层依次贴合,具体结构、成分以及部分制备条件如下表3所示。

[0043] 表3:

结构	组成	占该层比例 / %	熔融指数/ g · 10min ⁻²
第一改性 PE 层	LLDPE	82	7.1
	EVA	10	
	二苯甲酮	2	
	2,4,6-三甲基二苯甲酮	1	
	三烯丙基异氰脲酸酯	5	
改性 EVOH 层	EVOH 树脂 (VA mol. %=62%)	97	10.0
	马来酸酐	1	
	丙烯酸	1	
	乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	1	
第二改性 PE 层	LDPE	87.5	6.4
	SEBS	10	
	2-羟基-2-甲基苯基丙酮	2	
	双季戊四醇六丙烯酸酯	0.5	

实施例3中的交联高阻隔复合膜的制备方法,包括以下步骤:

第一改性PE层的制备方法为:将聚乙烯、EVA、二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮以及三烯丙基异氰脲酸酯添加至高速混料机中,并在转速为1000r/min的条件下进行搅拌处理1min,得到混合物;将混合物投入双螺杆挤出机进行熔融混炼挤出,且挤出温度为170℃,冷却后切粒备用;

第二改性PE层的制备方法为:将LDPE、SEBS、2-羟基-2-甲基苯基丙酮以及双季戊四醇六丙烯酸酯添加至高速混料机中,并在转速为1000r/min的条件下进行搅拌处理1min,得到混合物;将混合物投入双螺杆挤出机进行熔融混炼挤出,且挤出温度为190℃,冷却后切粒备用;

改性EVOH层的制备方法为:将EVOH树脂、马来酸酐、丙烯酸以及乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯分别预先在110℃下烘干3h,然后放入转速为1500r/min的高速混料机中进行均混1min,得到混合物;将所述混合物投入双螺杆挤出机进行熔融反应挤出,且挤出温度为250℃,然后经过钢带风冷冷却切粒,再置于干燥器内备用;

将第一改性PE层、改性EVOH层以及第二改性PE层加入三层共挤流延设备中,加工温度为220℃,调节螺杆转速、喂料速度、牵引速度等工艺参数,调节三层厚度比例分别为:第一改性PE层:改性EVOH层:第二改性PE层为20:30:50,总厚度150 μm 。交联高阻隔复合膜熔融出料后经过保温室/电热钢履带以维持熔融状态,保温温度为220℃;经单侧或双侧高压汞灯照射引发交联,照射强度为180W/cm²,能量密度900mJ/cm²;随后经冷却收卷后得到本实施例的交联高阻隔复合膜。

[0044] 实施例4:

实施例4中的交联高阻隔复合膜为三层结构,包括第一改性PE层、改性EVOH层以及第二改性PE层,且所述第一改性PE层、所述改性EVOH层以及所述第二改性PE层依次贴合,具体结构、成分以及部分制备条件如下表4所示。

[0045] 表4:

结构	组成	占该层比例 / %	熔融指数/ g · 10min ⁻¹
第一改性 PE 层	HDPE	57	5.5
	LDPE	21	
	乙烯-丁烯共聚物	16	
	1-羟基环己基苯基酮	2	
	三聚氰酸三烯丙酯	4	
改性 EVOH 层	EVOH 树脂 (VA mol. % = 70%)	90	2.8
	丙烯酸	5	
	甲基丙烯酸	4.8	
	1-羟基环己基苯基酮	0.2	
第二改性 PE 层	HDPE	57	5.5
	LDPE	21	
	乙烯-丁烯共聚物	16	
	1-羟基环己基苯基酮	2	
	三聚氰酸三烯丙酯	4	

实施例4中的交联高阻隔复合膜的制备方法,包括以下步骤:

第一改性PE层以及第二改性PE层的制备方法均为:将HDPE、LDPE、乙烯-丁烯共聚物、1-羟基环己基苯基酮以及三聚氰酸三烯丙酯添加至高速混料机中,并在转速为1800r/min的条件下进行搅拌处理1min,得到混合物;将混合物投入双螺杆挤出机进行熔融混炼挤出,且挤出温度为180℃,冷却后切粒备用;

改性EVOH层的制备方法为:将EVOH树脂、丙烯酸、甲基丙烯酸以及1-羟基环己基苯基酮分别预先在120℃下烘干3h,然后放入转速为1800r/min的高速混料机中进行均混1min,得到混合物;将所述混合物投入双螺杆挤出机进行熔融反应挤出,且挤出温度为230℃,然后经过钢带风冷冷却切粒,再置于干燥器内备用;

将第一改性PE层、改性EVOH层以及第二改性PE层加入三层共挤流延设备中,加工温度为220℃,调节螺杆转速、喂料速度、牵引速度等工艺参数,调节三层厚度比例分别为:第一改性PE层:改性EVOH层:第二改性PE层为70:8:22,总厚度200 μm 。交联高阻隔复合膜熔融出料后经过保温室/电热钢履带以维持熔融状态,保温温度为250℃;经单侧或双侧高压

汞灯照射引发交联,照射强度为 $100\text{W}/\text{cm}^2$,能量密度 $1500\text{mJ}/\text{cm}^2$;随后经冷却收卷后得到本实施例的交联高阻隔复合膜。

[0046] 实施例5:

实施例5中的交联高阻隔复合膜为三层结构,包括第一改性PE层、改性EVOH层以及第二改性PE层,且所述第一改性PE层、所述改性EVOH层以及所述第二改性PE层依次贴合,具体结构、成分以及部分制备条件如下表5所示。

[0047] 表5:

结构	组成	占该层比例 / %	熔融指数/ $\text{g} \cdot 10\text{min}^{-1}$
第一改性 PE 层	LLDPE	93	15.9
	EVA	5	
	二苯甲酮	1	
	2-羟基-2-甲基苯基丙酮	0.2	
	双三羟甲基丙烷丙烯酸酯	0.5	
	双季戊四醇四丙烯酸酯	0.3	
改性 EVOH 层	EVOH 树脂 (VA mol. % = 71%)	92	4.6
	顺丁烯二酸	8	
第二改性 PE 层	LLDPE	80	11.2
	mLLDPE	14	
	2,4,6-三甲基苯甲酰基乙氧基苯基氧化膦	2	
	三烯丙基异氰脲酸酯	2	
	三聚氰酸三烯丙酯	2	

实施例5中的交联高阻隔复合膜的制备方法,包括以下步骤:

第一改性PE层的制备方法为:将LLDPE、EVA、二苯甲酮、2-羟基-2-甲基苯基丙酮、双三羟甲基丙烷丙烯酸酯以及双季戊四醇四丙烯酸酯添加至高速混料机中,并在转速为 $2000\text{r}/\text{min}$ 的条件下进行搅拌处理 0.5min ,得到混合物;将混合物投入双螺杆挤出机进行熔融混炼挤出,且挤出温度为 240°C ,冷却后切粒备用;

第二改性PE层的制备方法为:将LLDPE、mLLDPE、2,4,6-三甲基苯甲酰基乙氧基苯基氧化膦、三烯丙基异氰脲酸酯以及三聚氰酸三烯丙酯添加至高速混料机中,并在转速为 $2000\text{r}/\text{min}$ 的条件下进行搅拌处理 0.5min ,得到混合物;将混合物投入双螺杆挤出机进行熔融混炼挤出,且挤出温度为 200°C ,冷却后切粒备用;

改性EVOH层的制备方法为:将EVOH树脂以及顺丁烯二酸分别预先在 110°C 下烘干 4h ,然后放入转速为 $1200\text{r}/\text{min}$ 的高速混料机中进行均混 1min ,得到混合物;将所述混合物投入双螺杆挤出机进行熔融反应挤出,且挤出温度为 230°C ,然后经过钢带风冷冷却切粒,再置于干燥器内备用;

将第一改性PE层、改性EVOH层以及第二改性PE层加入三层共挤流延设备中,加工温度为 240°C ,调节螺杆转速、喂料速度、牵引速度等工艺参数,调节三层厚度比例分别为:第一改性PE层:改性EVOH层:第二改性PE层为 $38:24:38$,总厚度 $95\mu\text{m}$ 。交联高阻隔复合膜熔融出料后经过保温室/电热钢履带以维持熔融状态,保温温度为 250°C ;经单侧或双侧高压

汞灯照射引发交联,照射强度为 $200\text{W}/\text{cm}^2$,能量密度 $600\text{mJ}/\text{cm}^2$;随后经冷却收卷后得到本实施例的交联高阻隔复合膜。

[0048] 对比例1:

与实施例1的区别在于熔融共挤后不经过UV照射工序,直接冷却收卷,得到本对比例的复合膜,其它与实施例1相同,根据实施例1的制备方法得到本对比例的复合膜。

[0049] 对比例2:

与实施例1的区别在于第一改性PE层和第二改性PE层的组成中均不含有助交联剂,其余组成同实施例1,根据实施例1的制备方法得到本对比例的复合膜。

[0050] 对比例3:

与实施例1的区别在于改性EVOH层中不含有反应性单体,其余与实施例1相同,根据实施例1的制备方法得到本对比例的复合膜。

[0051] 对比例4:

采购市售多层阻隔薄膜,结构为PE/TIE/EVOH/TIE/PE,各层比例分别为PE:TIE:EVOH:TIE:PE=32:8:20:8:32,总厚度为 $100\mu\text{m}$ 。

[0052] 将上述实施例1-5的交联高阻隔复合膜和对比例1-4的复合薄膜,分别测试力学强度、热封强度、阻隔性能和耐蒸煮性能。

[0053] 力学强度的测试方法为:根据国标GB/T 13022要求,通过万能力学试验机,测试薄膜的拉伸强度,其中,每个样品重复测试5次,记录平均值。

[0054] 热封强度的测试方法为:将样品薄膜对折,用热封机热封。热封温度 150°C ,热封压力 0.5MPa ,热封时间 0.7s ;将热封后的样品裁切成宽度为 10mm 样条,使用万能力学试验机测试热封强度。每个样品重复测试5次,记录平均值。

[0055] 阻隔性能的测试方法为:分别按照GB/T 1037和GB/T 19789的方法测试样品薄膜的水汽透过率和氧气透过率。测试温度为 23°C ,气体压力为 1MPa ,其中,每个样品测试3次,记录平均值。

[0056] 耐蒸煮性能的测试方法为:将测试薄膜按照上述热封方法热封后置于蒸煮炉中,设置蒸煮温度分别为 80°C 和 120°C ,蒸煮时间 20min ;蒸煮后的样品取出冷却至室温后,将样品裁切成宽度为 10mm 样条,使用万能力学试验机测试蒸煮后的热封强度,其中,每个样品重复测试5次,记录平均值。

[0057] 测试结果如表6和表7所示,其中,表6为实施例1-5的交联高阻隔复合膜和对比例1-4所得复合膜的力学强度、热封和阻隔性能测试数据;表7为实施例1-5的交联高阻隔复合膜和对比例1-4所得复合膜的耐蒸煮性能测试数据。

[0058] 表6:

项目 组别	拉伸强 度 / MPa	热封强度 / N · cm ⁻¹	热封剥离现象	水汽透过率/ g · mm · (m ² · d) ~	氧气透过率/ cm ³ · mm · (m ² · d) ~
实施例 1	29.2	25.8	薄膜断裂, 封 口完整	0.52	0.33
实施例 2	30.8	27.1	薄膜断裂, 封 口完整	0.40	0.25
实施例 3	32.5	25.5	薄膜断裂, 封 口完整	0.43	0.11
实施例 4	27.9	26.4	薄膜断裂, 封 口完整	0.48	0.47
实施例 5	31.3	26.0	薄膜断裂, 封 口完整	0.55	0.18
对比例 1	19.6	0.7	封口完整, 热 封层和中间层 分离	43.5	29.2
对比例 2	22.8	1.3	封口完整, 热 封层和中间层 分离	25.2	16.6
对比例 3	25.0	1.1	封口完整, 热 封层和中间层 分离	86.1	35.7
对比例 4	20.3	21.7	薄膜断裂, 封 口完整	1.37	0.96

表7:

项目 组别	80℃蒸煮后的热封强度		120℃蒸煮后的热封强度	
	热封强度 / N · cm ⁻¹	热封剥离现象	热封强度 / N · cm ⁻¹	热封剥离现象
实施例 1	24.3	薄膜断裂, 封口完整	28.2	蒸煮过程无收缩分离; 薄膜断裂, 封口完整
实施例 2	29.0	薄膜断裂, 封口完整	26.4	蒸煮过程无收缩分离; 薄膜断裂, 封口完整
实施例 3	28.7	薄膜断裂, 封口完整	28.0	蒸煮过程无收缩分离; 薄膜断裂, 封口完整
实施例 4	25.6	薄膜断裂, 封口完整	26.9	蒸煮过程无收缩分离; 薄膜断裂, 封口完整
实施例 5	26.1	薄膜断裂, 封口完整	25.5	蒸煮过程无收缩分离; 薄膜断裂, 封口完整
对比例 1	-	蒸煮过程收缩分离	-	蒸煮过程收缩分离
对比例 2	0.5	封口完整, 热封层和中间层分离	-	蒸煮过程收缩分离
对比例 3	-	蒸煮过程收缩分离	-	蒸煮过程收缩分离
对比例 4	15.4	封口部分完整, 热封层和中间层部分分离	1.6	封口完整, 热封层和中间层分离

结合表6和表7的结果可以看出,相比对比例1-4,实施例1-5具有较高的拉伸强度和热封强度,并且对水汽和氧气的透过率低,具备更显著的阻隔性能。本申请的交联高阻隔复合膜经过UV交联后耐温性能得到明显提高,高温蒸煮前后的热封强度没有发生明显衰减,可满足食品包装高温杀菌消毒应用。

[0059] 另外,图2为本发明实施例1制备交联高阻隔复合膜光学显微镜截面示意图,从图2中可以看出:由于PE和EVOH的密度和折光系数差异较大,可以明显看出三层复合结构,结构为PE/EVOH/PE。层与层之间的界面处发生化学交联反应形成一较薄的过渡层,层间紧密相连,无空隙和脱层现象,毋需额外引入粘合层。

[0060] 以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合,为使描述简洁,未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述,然而,只要这些技术特征的组合不存在矛盾,都应当认为是本说明书记载的范围。

[0061] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

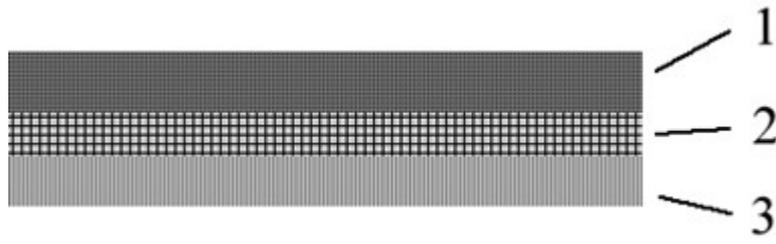


图1

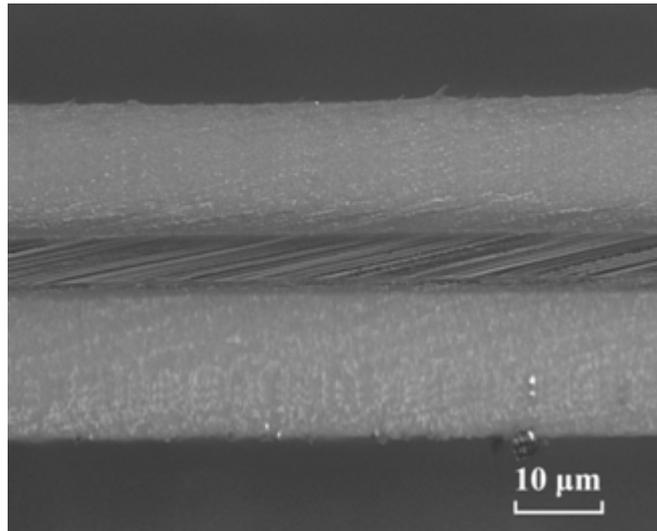


图2