

# 聚乙烯醇（PVA）阻隔包装膜 &阻隔包装技术进展

项爱民

北京工商大学材料系

北京工商大学

阻隔材料

阻隔机理

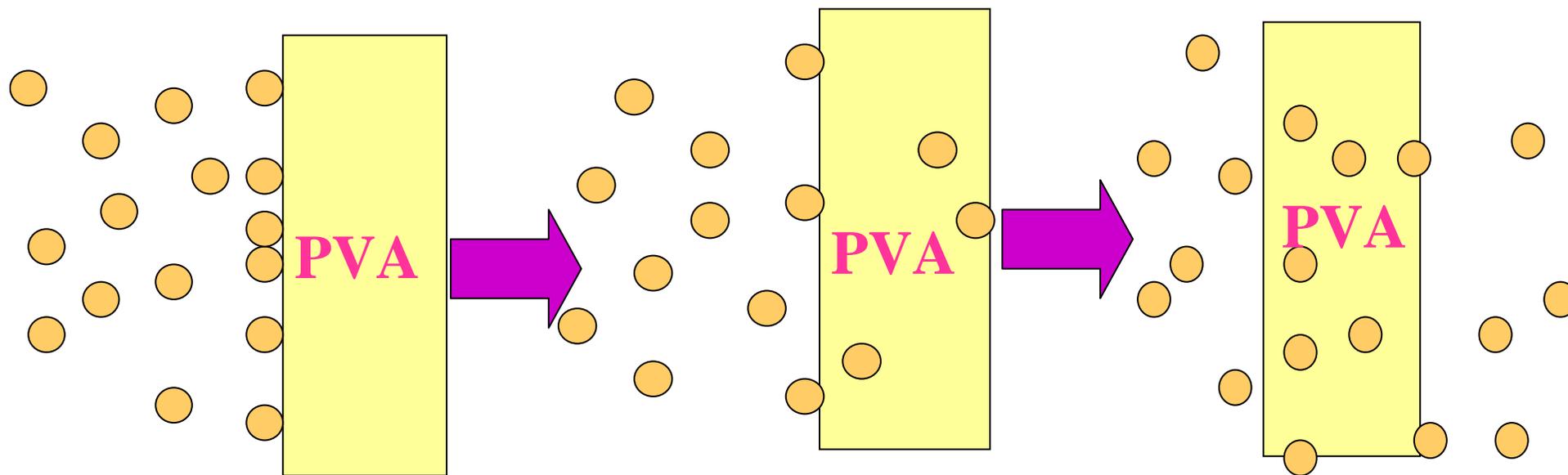
复合方法

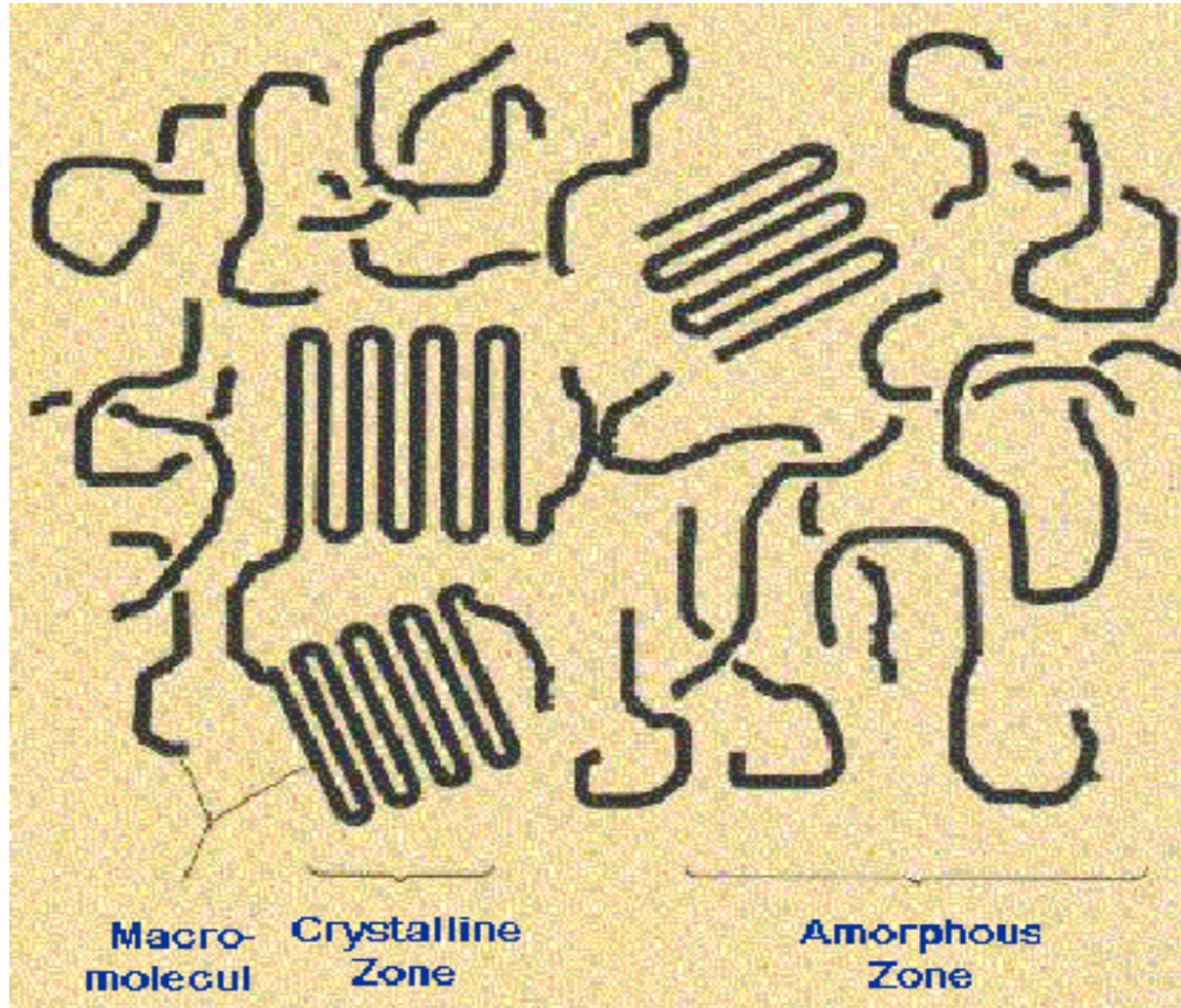
应用发展

复合技术



# 小分子透过聚合物过程





## 常见阻隔性树脂的透过系数如表1所示

树脂	O <sub>2</sub> cm <sup>3</sup> ·mm/ (m <sup>2</sup> ·d·MPa)	CO <sub>2</sub> cm <sup>3</sup> ·mm/ (m <sup>2</sup> ·d·MPa)
PVA	0.01	—
EVOH(乙烯29%)	0.1	1.5
EVOH(乙烯38%)	0.4	6
PVDC共聚物	0.5~4	1.2
LCP	—	1.2
MXD6 (芳香尼龙)	2~5	28
PAN共聚物	8	16
PEN	12~22	50
PA6	25~40	150~200
PET	49~90	180

# 常用的复合方式

塑料的复合是一种最有效的阻隔改性方法，其阻隔改性效果比一般共混高20倍，比层状共混还要高出10%~40%左右。

- 普通树脂之间的复合
- 普通树脂与中等阻隔树脂的复合
- 中等阻隔树脂之间的复合
- 普通树脂与高阻隔性树脂的复合
- 中等阻隔树脂与高阻隔性树脂的复合
- 普通阻隔塑料/铝箔之间的复合





## 复合阻隔性:

多层复合材料的阻隔性可用下式计算:

$$1/P = t_1/P_1 + t_2/P_2 + \dots$$

$t_1$ 、 $t_2$ —为各复合层的厚度;

$P_1$ 、 $P_2$ 为各复合层的透过系数;

$P$ 为复合材料的总透过系数。

从式中可以看出, 复合层数越多、复合层越厚、复合层阻隔性越好, 则复合材料的综合阻隔性就越好。

# 复合技术

干式复合法



共挤出复合法



涂布复合法



蒸镀复合法



# EVOH 树脂

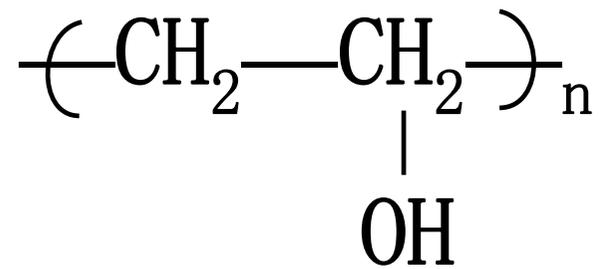
EVOH是乙烯-乙烯醇的无规共聚物，其英文名称为EVAL，是一种链状结构的结晶性聚合物，EVOH树脂中极性乙烯醇链段的存在，使得它对烃类等非极性溶剂具有良好的阻隔性，非极性乙烯链段的存在有助于提高其对水等极性溶剂的阻隔性。EVOH的阻隔性随环境湿度、温度等因素升高下降幅度小，常用的共聚物有乙烯含量29%和38%两种，随乙烯含量的增大，阻隔性下降，但其它性能变好。如乙烯含量38%的EVOH比乙烯含量29%阻隔性低四倍，但乙烯含量38%EVOH的阻隔性仍比PVDC高10~20倍、比PAN高80倍、比MXD6高120倍。

主要生产厂家美国杜邦公司、日本合成化学工业公司和日本Kuraray公司。

## PVA 树脂

PVA（聚乙烯醇）的阻隔氧气性能在已知阻隔型树脂中是最好的，但因两个不利因素而较少应用。一为其阻隔氧气性能随湿度升高而迅速下降，具有水溶性；二是加工性能不好，难以用热塑性方法加工。纯PVA膜除复合膜（内外层用耐水材料夹在内）外，很少用于阻隔包装材料。近年来，PVA薄膜的加工方法取得进展，可用干、湿法加工成膜；其耐水性能也有一定的提高，使其复合应用越来越广。

# 高阻隔树脂PVA树脂



链结构规整

# PVA

非带电性

耐油性

高透明性

保香性

耐溶剂性

印刷特性

抗老化性



阻气性

表面  
光泽性

环保性

溶剂阻  
隔性

# PVA加工难点

- 由于PVA分子极性大，规整性好，结晶度高，对温度敏感，受热易于分解。
- PVA熔体粘度大，流动性差，属于难加工聚合物。
- 目前国内外大多采用湿法加工，干法加工一直处于探索之中。

# 项目研发背景

**PVA**：可生物降解、无毒无害的环境友好材料。

**2003**科技部《国家科技发展计划》立项研究。(项目编号:**2003EG111007**)

# 低醇解度PVA膜



**PVA粒料**



# 低醇解度PVA膜

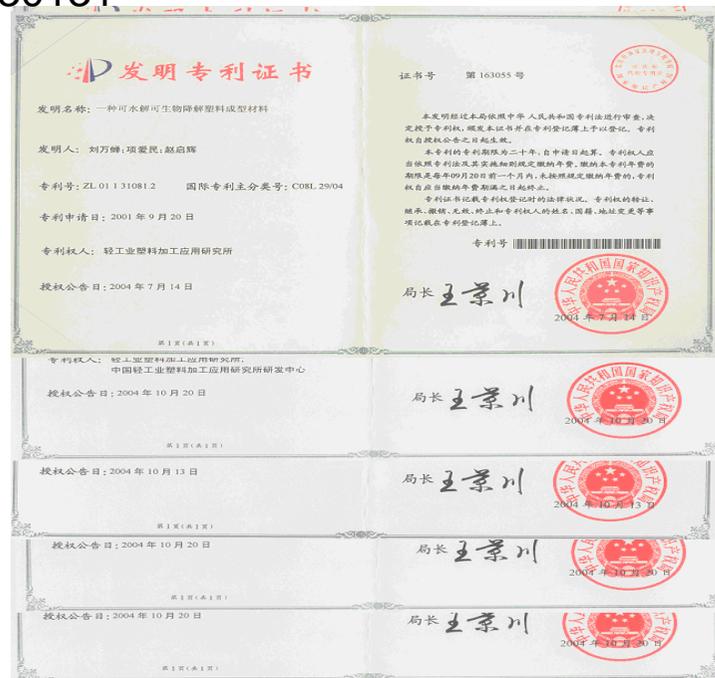
PVA膜产品



# 低醇解度PVA膜研究成果

## 已授权专利：5项

- 1) 发明专利号:一种可水解可生物降解塑料成型材料,发明专利号011310812
- 2) 一种高阻隔性复合中空容器,专利号:ZL200320100389.4
- 3) 种高阻隔性复合管,专利号:ZL200320100391.1
- 4) 一种高阻隔性多层共挤流延膜,专利号ZL:200320100390.7
- 5) 一种高阻隔性多层共挤吹塑膜,专利号:ZL20032630131

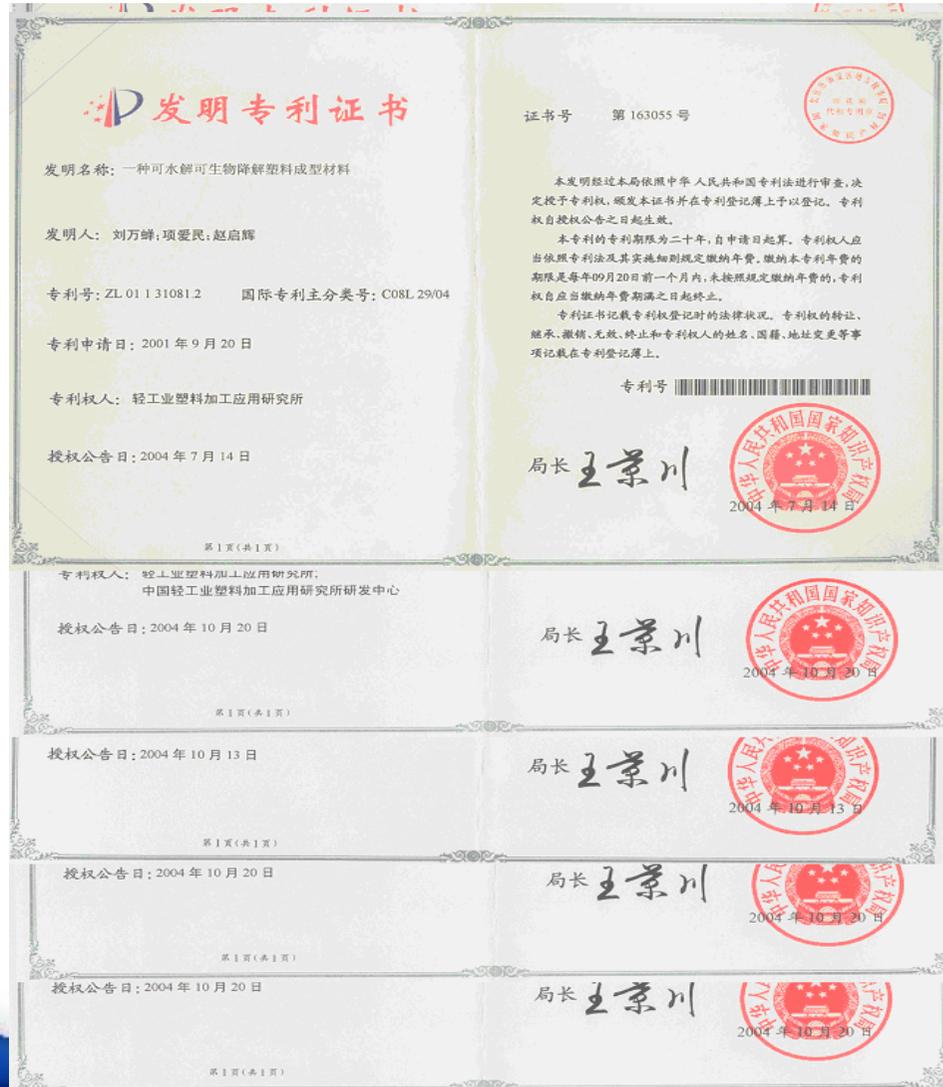


# 低温水溶PVA膜研究成果

## 3 次产业化技术转让：

- 河北
- 山东
- 福建

# 聚乙烯醇干法造粒、多层共 (挤)吹塑技术



PVA



2004 10 29

# 吹膜生产线安装调试



# 膜泡



# 辅机



# 薄膜定型



# 上旋转牵引



低醇解度

PVA膜产品





国质监认字103号 (2000)量认(国)字(C0458)号

国家塑料制品质量  
China National Centre for Quality Supervi

委托单位\* 轻工业塑料加工  
Sample Clients  
受检单位\* 轻工业塑料加工  
Sample Producer  
样品名称\* 聚乙烯醇(PVA)  
Sample Name  
规格型号\* 厚度0.040  
Sample Type  
商 标  
Trade Mark  
报告编号 国塑检[2005]  
Report Number  
报告日期 2005年9月  
Date of Report

中心地址: 北京市海淀区阜成路11号  
Centre Tel: 010-68983956 68985371  
E-mail: ntsqp@public.bta.net.cn

国家塑料制品质量监督检验中心  
检测报告

NTSQP

报告编号*	国塑检[2005]C0022		共 1 页	第 1 页
委托单位*	轻工业塑料加工应用研究所		委托编号	2003E0018
详细地址*	北京市海淀区阜成路11号		联系电话*	010-68905358
受检单位*	轻工业塑料加工应用研究所		商 标*	----
样品名称*	聚乙烯醇(PVA)吹塑薄膜		样品数量	1m <sup>2</sup>
规格型号*	0.035mm	生产日期*	----	收样日期
样品及其它说明	样品为透明薄膜及粒料原料。			
序号	检测项目	单位	检测结果	检测依据
01	拉伸强度 纵/横	MPa	71/63	GB/T 13022-1991
02	断裂伸长率 纵/横	%	110/210	GB/T 13022-1991
03	直角撕裂强度 纵/横	N/mm	120/120	QB/T 1130-1991
04	抗摆锤冲击	J	0.78	GB/T 8809-1988
05	透光率	%	91.5	GB/T 2410-1980
06	雾度	%	5.0	GB/T 2410-1980
07	表面电阻率	MΩ	3.3×10 <sup>3</sup>	GB/T 1410-1989
08	破裂时间/完全溶解时间	水溶性		委托方提供
		10℃	s	7.2/36
		60℃	s	0.51/2.4
09	原料密度	g/cm <sup>3</sup>	1.23	GB/T 1033-1986
10	原料 熔体流动速率 200℃ 5kg	g/10min	1.1	GB/T 3682-2000
说 明	1.对检测报告若有异议,应于收到报告之日起十五日内向本中心书面提出,逾期不予受理。 2.未经本中心书面批准,不得部分复制检测报告。 3.检测报告页数不全无效。 4.检测报告仅对来样负责。 5.检测报告中带*号项内容由委托方提供,本中心不负责确认。			

批准:                     

审核:                     

编制:                     

日期: 2003年1月16日

国家塑料制品质量监督检验中心  
检测报告

副本

副本

NTSQP

459-1	共 1 页	第 1 页
应用研究所 专用章	委托编号	2005E0256
	检验类别	委托检验
应用研究所	联系电话*	010-68985535
吹塑薄膜	商 标	----
	样品数量	膜30m 粒料500g
	生产日期*	2005.4.15
	收样日期	2005.4.21

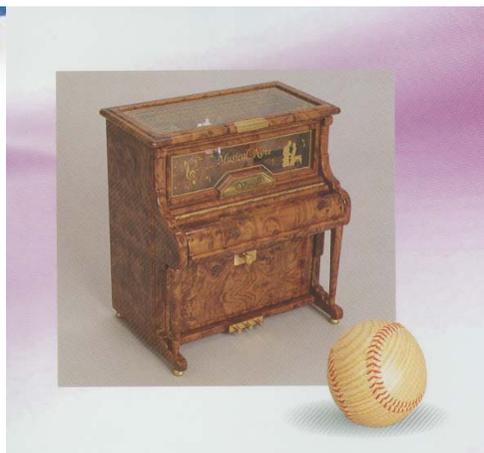
	单位	检测结果	检测依据
	%	41.5	GB/T 19276.1-2003 (IDT ISO 14851:1999)
	%	62.9	

异议,应于收到报告之日起十五日内向本中心书面提出,逾期不予受理。  
批准,不得部分复制检测报告。  
全无效。  
样负责。  
\*项内容由委托方提供,本中心不负责确认。

审核:                     

日期: 2005年9月2日

# 1 水转印



# 2 刺绣用膜



# 3 卫生膜、种子条带



# 高醇解度PVA应用更广，但该技术国内空白

- 服装、食品包装
- 医院清洁卫生包装
- 液晶偏光膜
- 多层阻隔膜
- 多层阻隔复合容器



## 复合包装

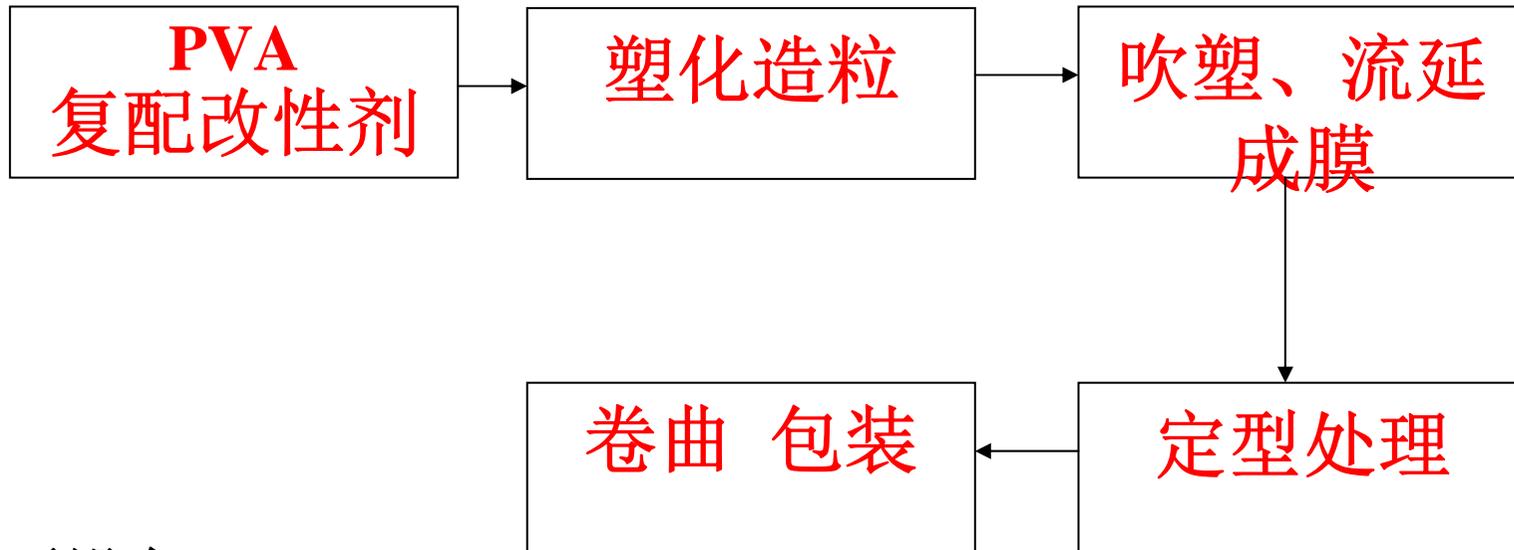
- 用于服装、鞋帽、皮革制品、工艺美术、文稿、档案的封存，有防霉、防虫蛀、防氧化变色的功效。
- 耐油、耐有机溶剂性好，适宜化工原料和油脂食品的包装。
- 有很好的保香性，用于茶叶、咖啡、咖喱粉、辣椒粉、胡椒粉等香料的包装不透味、跑香。

- 优异的气体阻隔性，特别是阻氧性，适宜于以下物品的包装封存：
  - A**、可用于小杂粮、油料、海鲜干货、名贵中药材、烟草及高油脂食品、果仁或烘炒坚果等包装。保质保鲜，防止氧化发“哈”，保持食品原有的风味。
  - B**、用于无线电元器件及整机、精密机械、军械、雷达、弹药、大型导弹的综合封存，防氧化、抗锈蚀。
  - C**、用于光学仪器、镜片及另配件封存，可防止发霉和起雾。

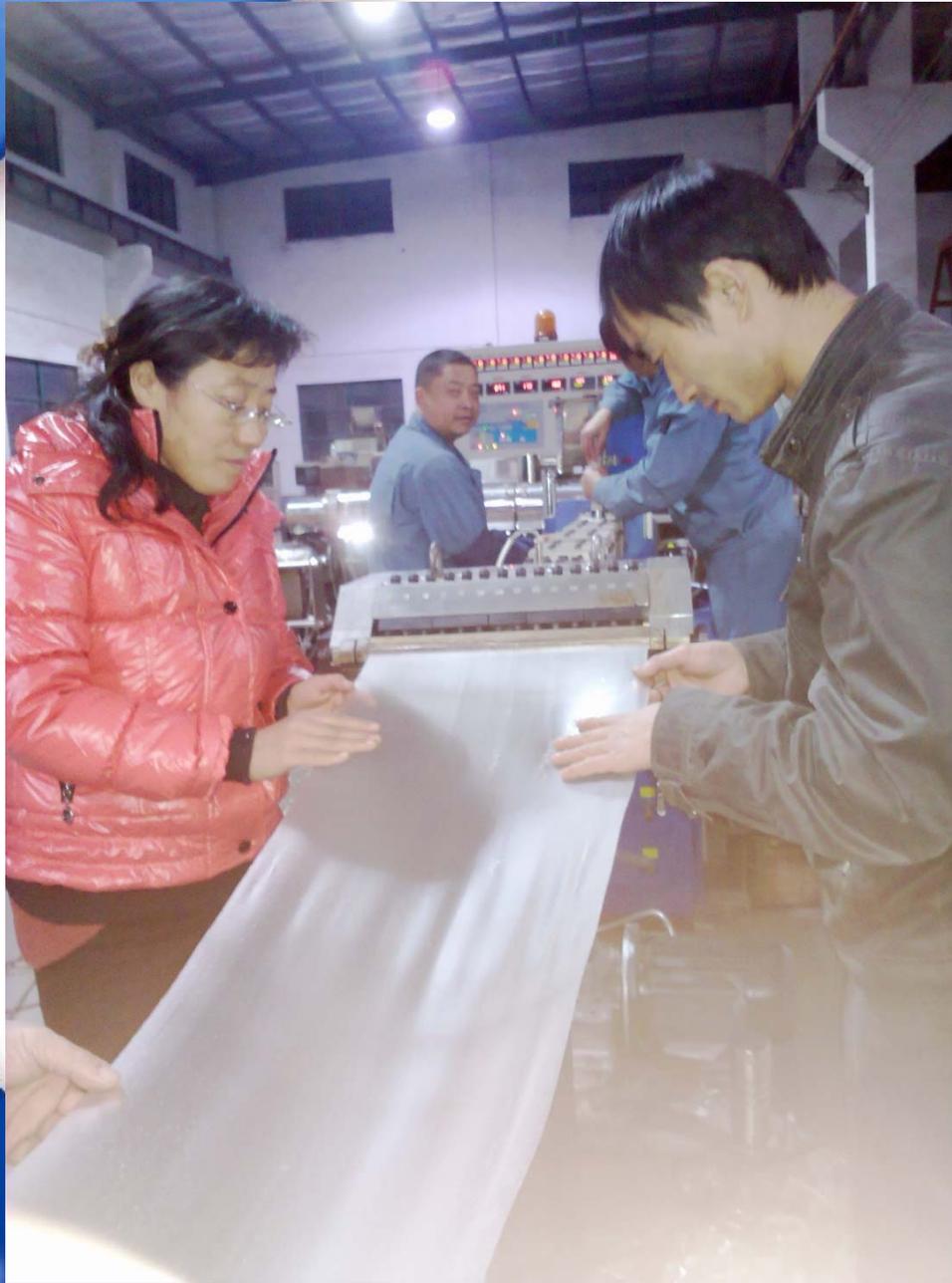
## PVA 阻隔膜 国内外研究状况

- 国外：湿法挤出吹膜法（日本可乐丽）
- 干法挤出吹膜法（英国环境聚合物 仅见报道）
- 国内：尚无生产能力
- 本研究：干法塑化造粒、挤出、流延成膜

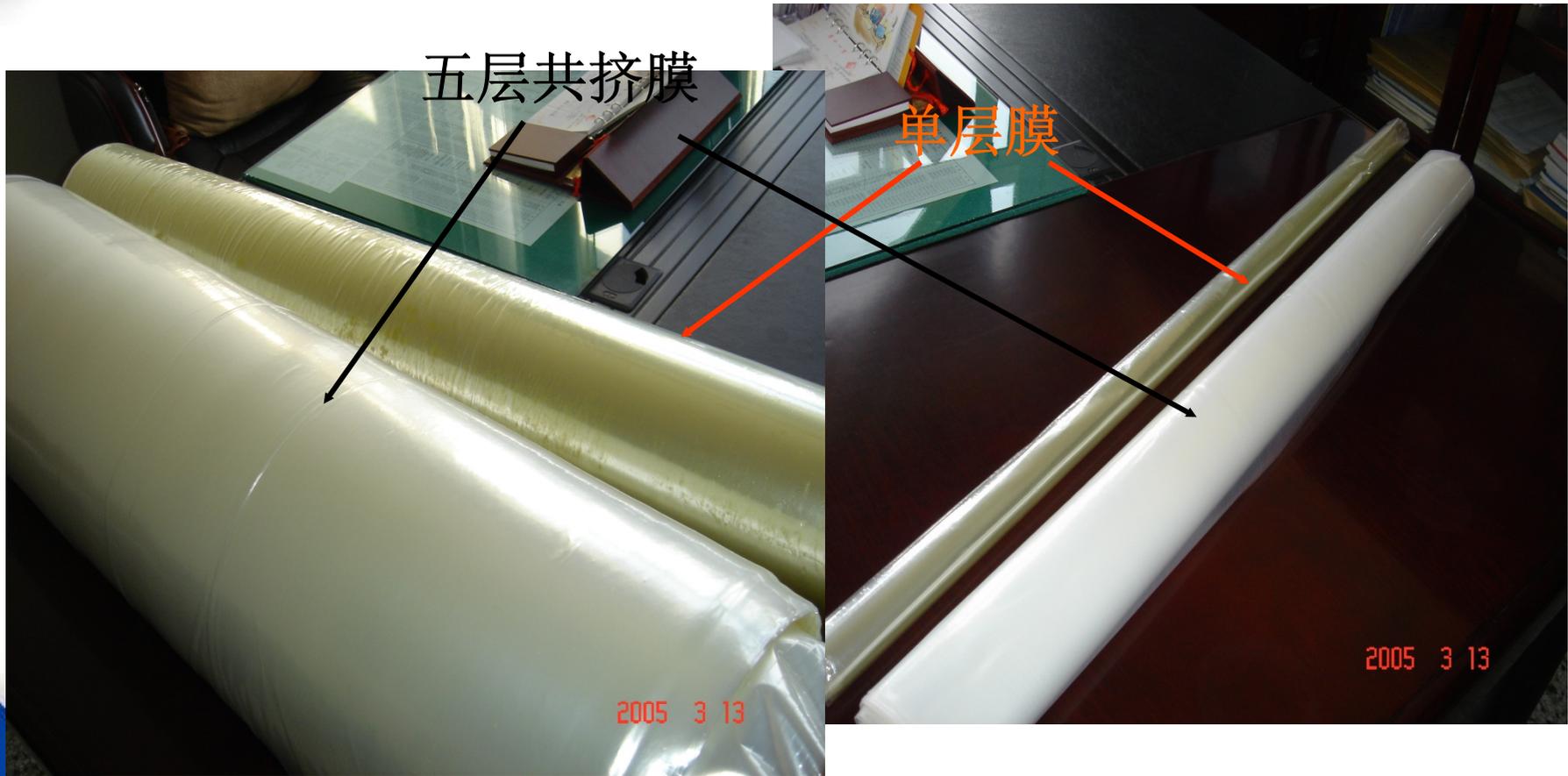
### 3 本研究工艺路线

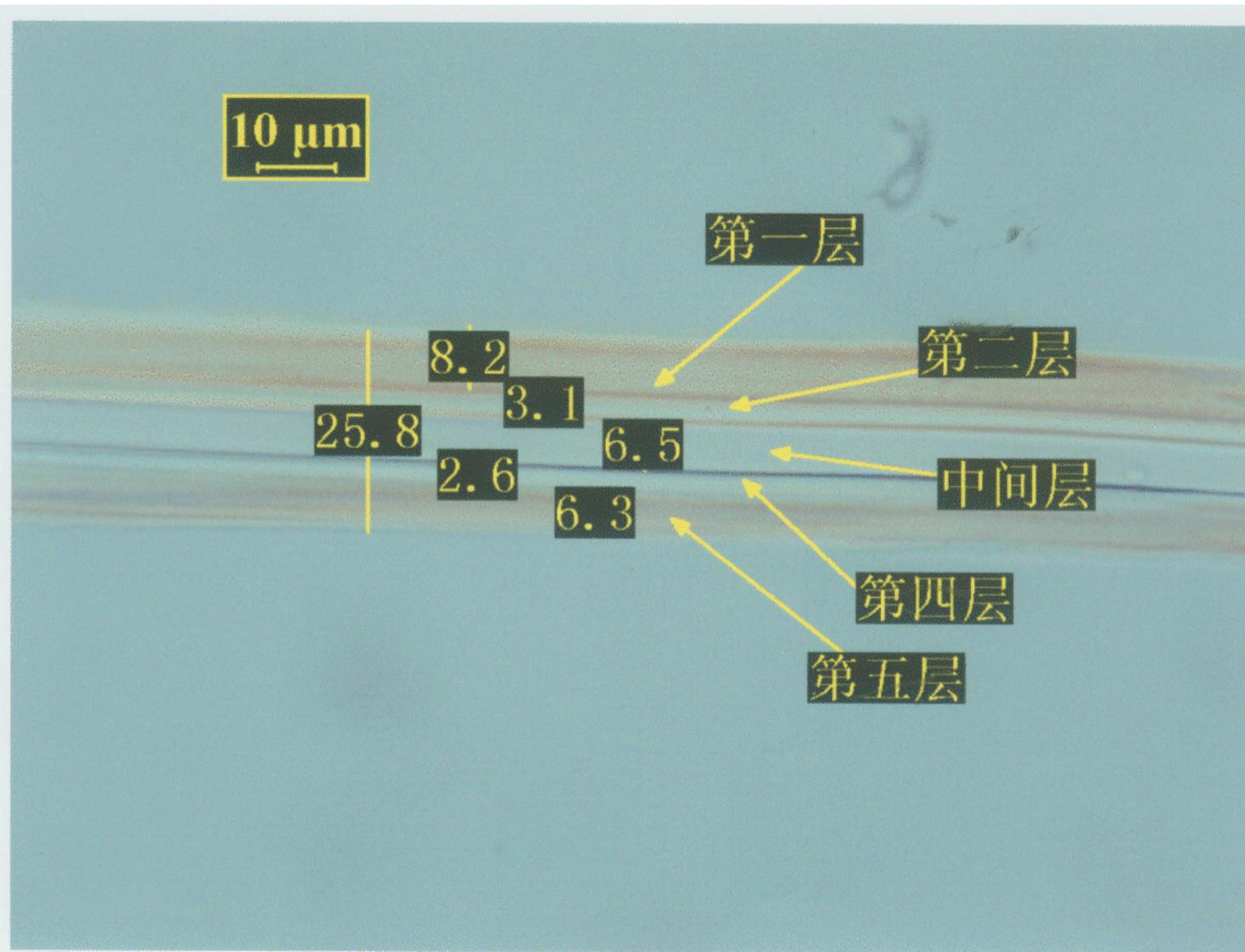


- 主要设备:
- 混料机
- 转矩流变仪
- 挤出机
- 成膜机



# PVA 产品





**PVA**多层共挤复合膜断面显微图

# 干法吹塑PVA膜主要性能(23℃,RH50%)

性能名称	单位	数据	
		纵向	横向
拉伸强度	MPa	71	63
断裂伸长率	%	110	210
直角撕裂强度	N/mm	120	120
抗摆锤冲击	J	0.78	
透光率	%	91.5	
雾度	%	5.0	
表面电阻率	MΩ	$3.3 \times 10^3$	
O <sub>2</sub> 透过系数	cm <sup>3</sup> .cm / cm <sup>2</sup> .s.pa	$2.64 \times 10^{-17}$	

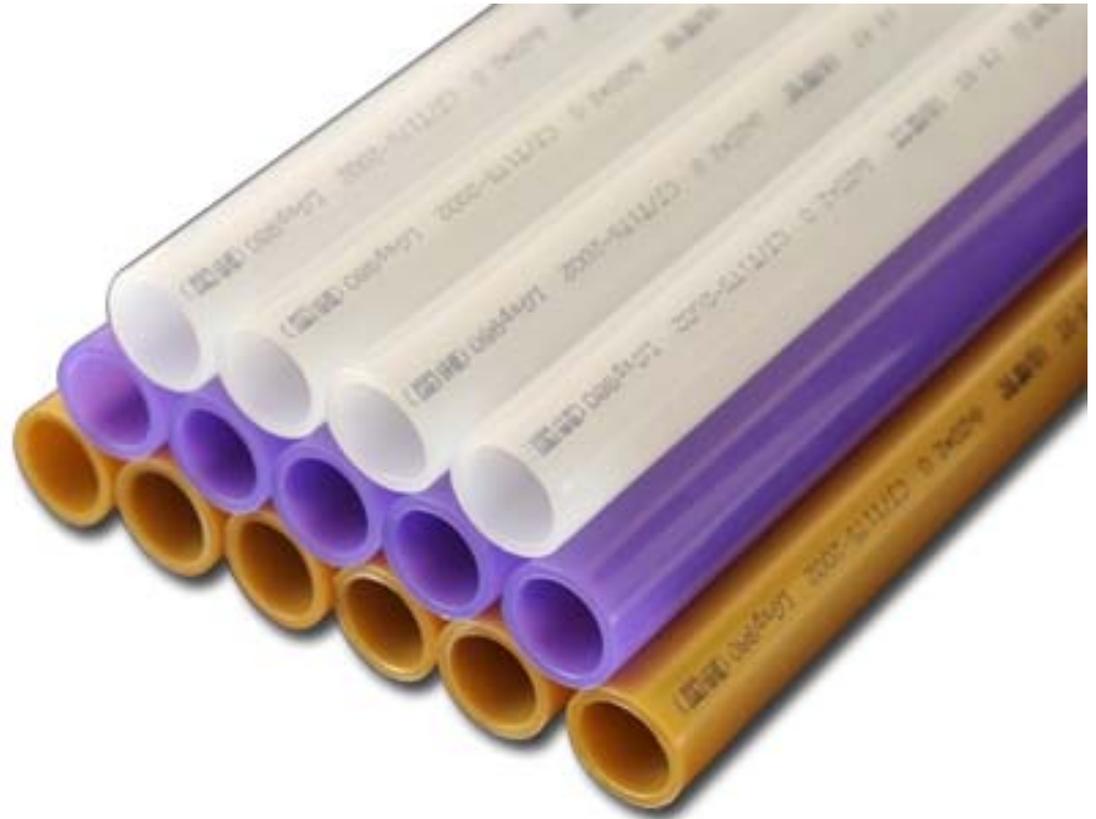
**PVA多层共挤(共吹)工艺技术线路如下:**





2005 7 6

# 多层复合管（地暖管）



## • 7 高阻隔PVA膜的知识产权

- 1) 已授权的发明专利：用于制备PVA膜的热稳定剂及干法连续稳定生产PVA膜的制备方法（申请号：200810180879.7）
- 3) 已申请的发明专利（201110264205.7）：聚乙烯醇发泡材料配方和制造发泡材料的方法
- 4) 已申请的发明专利（201110020932.9）一种聚乙烯醇薄膜组合物及其生产方法

# 高醇解度PVA应用

- ✦ 单层环保包装膜
- 🟡 多层高阻隔复合膜
- 😊 多层高阻隔复合容器。

**PVA多层复合容器:**主要用于食品及饮料包装容器、化学试剂包装容器、医药及化妆品包装及汽车燃油系统等方面。

不易破碎，可挤压，质量轻，有较好的阻渗性，而且能自由地设计出不同容量、规格、外形复杂的多层结构，各层组合方式和厚度也可独立确定，使理想的食品及饮料的包装容器。它可用作蕃茄酱、菜籽油、果酱以及牛奶、橙汁、碳酸饮料、啤酒等包装容器



# 阻隔材料研发趋势

包装材料的安全化、轻量化、环保化，要求必须使用阻隔性塑料包装材料，高阻隔性包装材料的研究对商界无疑具有巨大的吸引力。

许多国家都热衷于这方面的研究，包括新型阻隔材料和更为先进的复合技术的研发。

# LCP树脂的开发

美国**SuperexPolymer**公司 研发了一种多层复合的食品包装材料液晶聚合物(LCP)，其阻隔性能比EVOH高出8倍,而生产成本却比EVOH低至少20%。其结构采用拉伸LCP在中间,上下两层使用普通的PET或PP。

# 纳米技术在阻隔上的应用.

德国Bayer和美国Nanocor把纳米级的改性硅酸盐粘土分散在PA基体中制成了阻隔性良好的薄膜材料;日本纳米材料公司采用微晶涂层工艺,把纳米硅灰石和二氧化硅涂于BOPP、PET和PA薄膜表面,开发出了性能优良的高阻隔性薄膜。

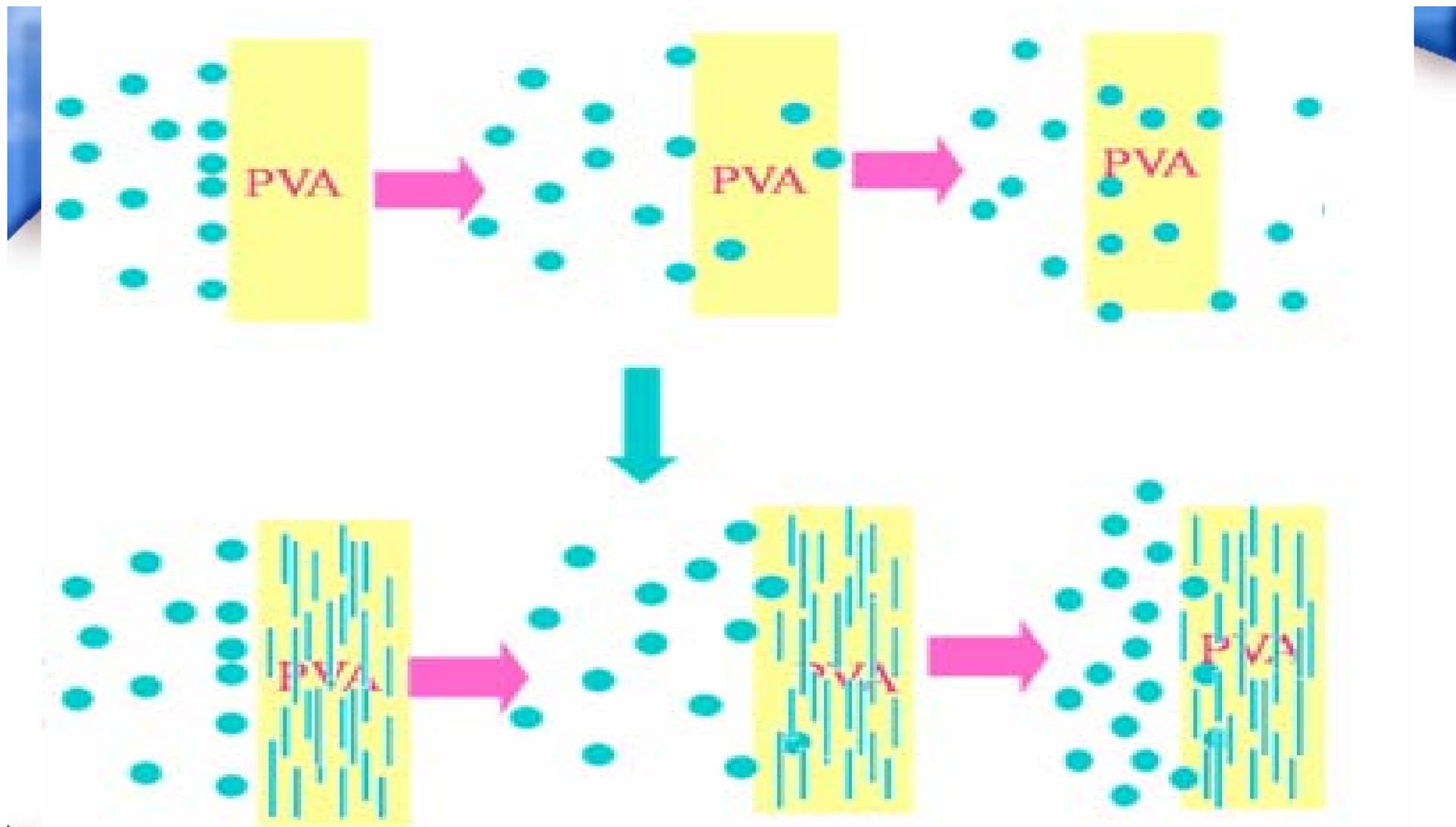
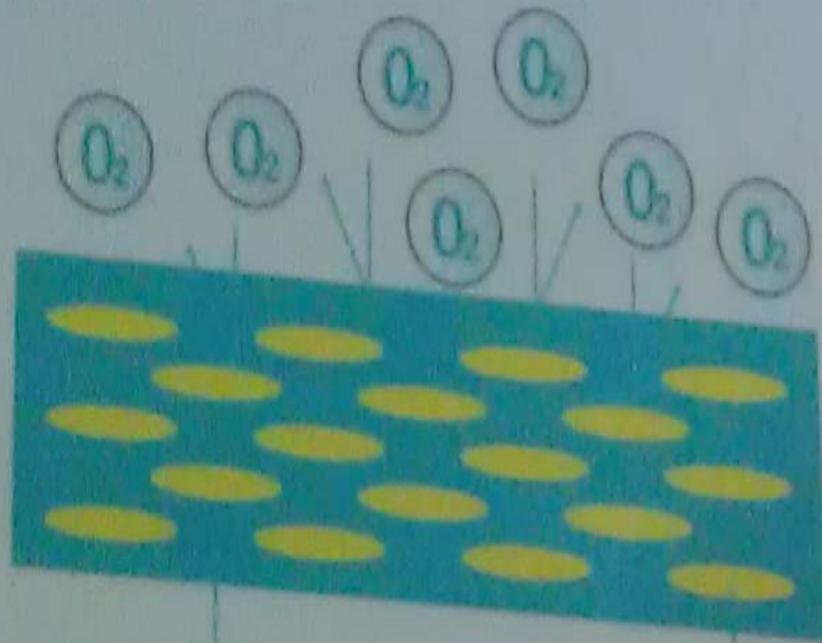


图 8. PVA/纳米晶复合阻隔膜的气体透过示意图



高阻隔性树脂

无机物



# PVD&CVD&低温等离子涂层阻隔技术

日本Kirin酿酒公司在NovapackEurope '98上展示了其进展。CVD技术被用来在PET瓶子内侧产生象金刚石那样的涂层, 具有较高的阻隔作用.

发达国家的共挤包装薄膜占整个软塑包装材料的40%，而我国仅占6%，因此多层共挤技术在我国将有很大的应用空间。

采用共挤出复合工艺比其它复合工艺可以节约30%的成本。预计共挤出复合技术将得到更大的发展。

综上所述，高阻隔复合材料前景广阔。

PVA干法多层共挤、吹制备高阻隔复合包装材料的研究符合世界包装材料的发展方向具有广阔的发展前景，对国民经济的发展具有积极的推动作用。



谢谢 指导!

项爱民: 13801026880

010-68988056(办)

email: [xaming@th.btbu.edu.cn](mailto:xaming@th.btbu.edu.cn)