

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.01.029

# 聚合物阻隔薄膜及其发展应用

郭康丽,张一辉,张一铭,李亚杰,王满曼,温变英

(北京工商大学材料与机械工程学院,北京 100048)

**摘要:** 具有阻隔功能的聚合物薄膜在包装领域所占比例越来越大,近年来显示出强劲的发展势头。从原料树脂、填料、制备方法等角度介绍了聚合物阻隔薄膜的组成、结构和阻隔原理,并综述了相应的制备技术和应用状况。

**关键词:** 聚合物薄膜;阻隔;制备技术;应用

**中图分类号:** TQ320.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)01-0128-06

## Development and Application of Polymer Barrier Film

Guo Kangli, Zhang Yihui, Zhang Yiming, Li Yajie, Wang Manman, Wen Bianying

(School of Materials Science and Mechanical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

**Abstract:** Recent years, polymer barrier films get more and more shares in the field of packaging and represent a strong development trends and prospects. The composition, structure and the barrier principles of polymer barrier films were introduced based on the resin, filler, and preparation method and so on. The progress of corresponding preparation techniques and applications were also reviewed.

**Keywords:** polymer film; barrier; preparation technology; application

聚合物阻隔薄膜是指具有较强的阻止另一种物质进入或穿透的聚合物薄膜,一般以阻隔氧气和湿气为主。运用阻隔性薄膜制成的包装制品,能够有效延长被包装物品的保质期,可使食品、药品等在生产、运输、贮存过程中能够更加稳定,因此近年来得到快速发展。此外,在军事等其它应用领域,由于有特殊阻隔性能要求,也催生了一些特殊的阻隔材料和制备技术,促进了聚合物阻隔薄膜材料及制备技术的发展。笔者从制备和应用两个方面对这一领域的发展进行了综述。

### 1 制备聚合物阻隔薄膜常用材料

制备阻隔薄膜常用材料包括树脂和填料两类。其中树脂的主要代表品种有乙烯/乙醇共聚物(EVOH)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚酰胺(PA)和液晶高分子(LCP)等;填料以片状结构的蒙脱土(MMT)、石墨烯、水滑石、云母等为主,以二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)等的纳米级材料为辅。

#### 1.1 阻隔树脂

##### (1) EVOH。

EVOH 是通过皂化反应或部分皂化反应生成的产物,

其分子结构式为  $(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m-(\text{CH}_2-\text{CHOH})_n$ 。EVOH 中的羟基通过氢键产生强烈的键合作用,使得分子间的内聚力增强,内聚能密度高,从而使得氧气等非极性基团难以透过<sup>[1]</sup>,而具有较好的氧气阻隔能力,但羟基亲水,故 EVOH 的阻水能力一般。此外, EVOH 中的  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  链段赋予其良好的加工性能,被广泛应用,占据高阻隔性能包装材料原料消费市场的 40% 左右。其不足之处在于耐热性较差,价格昂贵<sup>[2-3]</sup>。

##### (2) 聚偏二卤乙烯。

聚偏二卤乙烯[聚偏二氟乙烯(PVDF),聚偏二氯乙烯(PVDC)]通常是偏二卤乙烯为主要单体合成的共聚物。由于卤素的原子半径比较大,电负性强,分子链间排列较紧密,小分子气体难以进入其中,从而使得它具有良好的阻隔性能。此外,聚偏二卤乙烯的力学性能优异,其拉伸强度、冲击强度和耐磨性能都比较好,但燃烧时会产生含氟、氯的有害物质,对环境等产生危害。因而,其应用范围受到限制。

##### (3) PA。

PA 是一类在分子主链上含有重复酰胺基团的热塑性树

**基金项目:** 2017 大学生科研与创业行动计划项目,北京工商大学高分子功能薄膜创新团队项目

**通讯作者:** 温变英,教授,主要从事高分子功能复合材料与绿色复合材料研究 E-mail: wenbianying@tsinghua.org.cn

**收稿日期:** 2017-11-19

**引用格式:** 郭康丽,张一辉,张一铭,等. 聚合物阻隔薄膜及其发展应用[J]. 工程塑料应用,2017,46(1):128-133.

Guo Kangli, Zhang Yihui, Zhang Yiming, et al. Development and application of polymer barrier film[J]. Engineering Plastics Application, 2017,46(1):128-133.

脂的总称。由于 PA 分子结构规整且可以形成规律性的氢键,从而具有较强的结晶能力。关于结晶聚合物与渗透性之间的关系, Carman 提出了关于结晶高分子材料的渗透理论,如式 (1), (2) 所示<sup>[4]</sup>。

$$P = P_a(1 - \varphi) \left[ \frac{2}{2 + \varphi} \right]^2 \quad (1)$$

$$D = D_a \left[ \frac{2}{2 + \varphi} \right]^2 \quad (2)$$

式中:  $P$ ,  $D$ ——聚合物薄膜的渗透及扩散系数;

$P_a$ ,  $D_a$ ——聚合物薄膜非晶区的渗透及扩散系数;

$\varphi$ ——聚合物的结晶度。

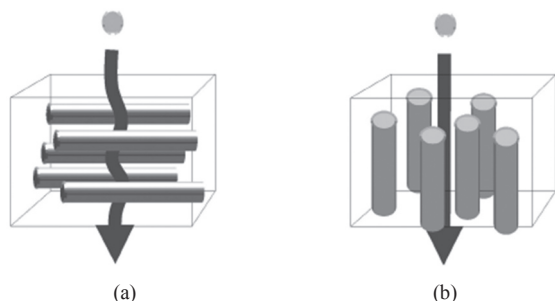
从式 (1), (2) 可以看出,聚合物的结晶度越高,其渗透系数和扩散系数越小,阻隔性能越好。

PA 树脂具有较高的结晶度,从而具有良好的气体和油类阻隔性能,并且还拥有良好的力学性能、优良的热稳定性,所以被广泛应用于包装领域。不过,由于 PA 分子主链中含有大量的酰胺基团,具有很强的吸水性<sup>[5]</sup>,所以 PA 一般不作为包装薄膜的外层使用。

虽然我国生产的纤维用 PA 已超过 20 万 t/a,但膜用 PA 却基本进口,而市场对低成本国产化膜用 PA 树脂需求非常迫切<sup>[6]</sup>,因此,在我国开发膜用级 PA 树脂势在必行。

#### (4) LCP。

液晶聚合物具有高强度、高模量和自增强的特性,并且是目前被公认的综合性能最好的阻隔材料之一。LCP 的阻隔原理可通过图 1 进行解释<sup>[7-8]</sup>。由图 1 可以看出,小分子从垂直于液晶分子取向的方向渗透时,要比通过平行于液晶分子取向的方向经过更多曲折的路径,这使得其在渗透过程中遇到更多的阻力,因而这个方向的阻隔性能更好一些。LCP 虽然阻隔性高,但缺点是价格较高且不易获得,目前有 Superex, Vectran, Linden 等公司生产 LCP。



a—小分子垂直液晶分子主链方向; b—小分子平行液晶分子主链方向  
图 1 小分子垂直和平行液晶分子主链方向通过时所走的路径

除了上述聚合物外,一些常用树脂如高密度聚乙烯 (PE-HD),聚丙烯 (PP),聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)、过氧乙酰硝酸酯 (PAN) 等也具有一定的阻隔性能,经常与上述树脂形成复合阻隔膜应用来降低成本。一些聚合物的阻隔性能

和参考价格如表 1 所示<sup>[9]</sup>。

尽管上述聚合物材料具有较强的阻隔能力,但存在价格高,产量不足等问题,故在使用时需要加入其它的树脂或者一些阻隔填料与之共用。

表 1 包装常用聚合物材料的阻隔性能和参考价格

| 聚合物   | 水汽渗透率 (23℃) /<br>[g · 25 μm ·<br>(m <sup>2</sup> · 24 h · atm) <sup>-1</sup> ] | 氧气渗透率 (23℃) /<br>[cm <sup>3</sup> · 25 μm ·<br>(m <sup>2</sup> · 24 h · atm) <sup>-1</sup> ] | 参考价<br>格 /<br>(元 · kg) <sup>-1</sup> |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| EVOH  | 82                                                                             | 1.1                                                                                          | 65                                   |
| PA6   | 500                                                                            | 72                                                                                           | 25.28                                |
| LCP   | 0.1                                                                            | 0.5                                                                                          | 1400                                 |
| PVDC  | 3.3                                                                            | 8.7                                                                                          | 13                                   |
| PAN   | 91                                                                             | 15.2                                                                                         | 46                                   |
| PET   | 28                                                                             | 78                                                                                           | 23.3                                 |
| PE-HD | 22                                                                             | 8 100                                                                                        | 11.79                                |
| PP    | 8.4                                                                            | 3 900                                                                                        | 10.8                                 |

## 1.2 阻隔填料

M. A. Miranda 等<sup>[10]</sup>认为可以通过设置被动障碍来提高聚合物的阻隔性能。例如可以通过在聚合物内引入影响聚合物链运动、自由体积或扩散路径长度的组分来实现。片状结构的填料通过插层或剥离态均匀分散于聚合物基体中时,可改变小分子透过聚合物的路径,并可在一定程度上阻挡小分子物质的形成从而使得总的透过量减少,使复合材料的阻隔性提高。MMT,水滑石、云母以及石墨烯这类的片状材料是聚合物阻隔膜常用的填料。

MMT 具有价格低,性能优良,且阻隔性好的优点,广泛用于纳米复合材料的阻隔填料。例如,索军营等<sup>[11]</sup>在纳米 MMT 增强二苯醚亚苯基硅橡胶的阻隔性研究中发现,由于 MMT 片层结构的存在,使  $\gamma$  射线、气体或溶剂小分子等无法直接穿透聚合物或者在穿透聚合物的过程中能量大受损失,从而形成了“多路径效应”或者“纳米阻隔墙效应”,使二苯醚亚苯基硅橡胶的气体阻隔性能明显提高。李凯<sup>[12]</sup>通过在聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 中加入 MMT,发现 MMT 的加入不仅可使 PET 插层到 MMT 的片层之间,延长气体的通过路径,减小渗透系数从而增加其阻隔性能,而且可通过诱导聚合物结晶,使得其在拉伸取向时,增大结晶速率和结晶度,从而改善聚合物的阻隔性能。

石墨烯 (GNPs) 是目前发现的最薄、强度最高的新型片状纳米填料。谢元仲等<sup>[13]</sup>研究发现,随着经还原制备的 GNPs (rGO) 质量分数的提高,聚乳酸 (PLA) 薄膜的氧气以及水蒸气透过系数减少,当 rGO 质量分数为 0.15%, 0.20%, 0.25% 时,氧气以及水蒸气透过系数分别降低到纯 PLA 薄膜透过系数的 56.51%, 36.02% 和 19.91%, 以及 74.39%, 68.45% 和 69.22%。

此外,一些纳米粒子,如纳米 SiO<sub>2</sub> 可以通过影响聚合物基体的结晶度以及填补复合材料内部的微空洞来提高材料

的阻隔性。例如,刘跃军等<sup>[14]</sup>研究发现经改性的纳米  $\text{SiO}_2$  通过在聚合物中起到异相成核的作用,使得聚合物晶粒细化,提高了纳米复合材料的阻隔能力。N. Maheshwari 等<sup>[15]</sup>研究表明,当纳米  $\text{SiO}_2$  作为添加剂使用时,纳米粒子通过填补复合材料内部的微空洞增加了复合材料的阻隔性,该复合材料可用于造船、海上结构及各种海洋结构的应用。

从以上可以看出,只需填加少量的填料就可有效提高聚合物的阻隔性能,说明这是提高聚合物阻隔性能的途径。

## 2 聚合物阻隔薄膜的类型和阻隔原理

### 2.1 氧气、湿气阻隔膜

此类材料是阻隔膜的主要品种,若无特别指出,阻隔膜一般是指能够阻隔氧气、湿气的膜,该阻隔膜有单层、多层、涂层等多种类型。

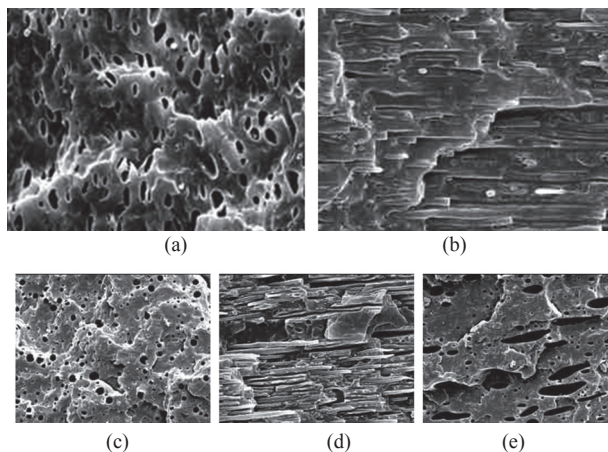
单层阻隔膜阻隔性能的提高依赖于材料自身的阻隔性能以及通过添加填料进一步对其进行改性,组分和配方以及填料在基体中的分布状态是影响其阻隔性能的主要因素。常欢等<sup>[16]</sup>通过在 PP 中加入纳米  $\text{SiO}_2$  改性剂,使 PP 中的自由体积减少,从而减少透过水蒸气分子和氧气分子的数量。

相对于单层膜,多层共挤膜具有更好的结构调控性,并且多层共挤膜的原材料选择性强,各材料能够进行很好的互补,因此多层共挤膜得到很快的发展。赵岩等<sup>[17]</sup>采用多层共挤技术将 PE 隔热性能及阻氧性还有 PP 的阻水性集合起来,通过共挤上吹法制备了 PE/PP/PE 3 层共挤阻隔薄膜。若在上述薄膜中添加 EVOH 等阻隔树脂,采用 ABCBA 的 5 层结构,还可进一步提高其阻隔氧气的的能力。不过,因 5 层共挤对于挤出机的要求更高,成本也较高,因此不如 3 层共挤膜应用普遍。

多层交替共挤膜是近年来发展起来的一个新品种。它将多种不同性能的树脂材料组合在一起一次成型,可较好地满足包装材料的不同功能性需求。李婷等<sup>[18]</sup>采用微层共挤出技术制备了 (PP+EVOH)/PP 交替结构薄膜,实验发现,气体小分子透过聚合物材料时路径的曲折程度的不同,从而会影响其阻隔性能。图 2 为不同层数共挤出复合薄膜的形态结构。

由图 2 可以看出,随着薄膜层数的增加,一维取向的纤维状的 EVOH 逐渐转变为二维片状结构,正是由于 EVOH 的转变,使得小分子透过聚合物时的路径明显增加,因此阻隔性能明显提高。

利用气相沉积法修饰聚合物薄膜也可改善其阻隔性能。物理气相沉积法的典型代表产品是镀铝薄膜,如镀铝聚酯 (KVM PET),镀铝双向拉伸 PP (VMBOPP),镀铝聚氯乙烯聚酯 (KVM PVC),其中 K 代表涂层技术。聚合物薄膜在真空条件下镀铝会在树脂表面形成致密的铝层,从而使得薄



a—CB-1 沿平行挤出方向脆断; b—MC-8 沿平行挤出方向脆断;  
c—MC-8 沿垂直挤出方向脆断; d—MC-64 沿平行挤出方向脆断;  
e—MC-64 沿垂直挤出方向脆断

图 2 微层共挤出试样的形貌 SEM 照片

膜的气体阻隔性能得到极大的提高。杨虎林<sup>[19]</sup>对几种镀铝膜的性能进行了比较,结果如表 2 所示。从表 2 可以看出,镀铝膜极大地提高了氧气的阻隔性能。然而此类薄膜表面的铝层在环境相对湿度较大的情况下却极易受潮且着水氧化,因而对于镀铝薄膜的复卷过程,需要控制在一定的环境相对湿度之下,以免将水蒸气卷入膜内。

表 2 几种材料的气体阻隔性能比较

| 透过性                                                      | 材料  |                     |                    |           |       |
|----------------------------------------------------------|-----|---------------------|--------------------|-----------|-------|
|                                                          | PET | VMPET <sup>1)</sup> | KPET <sup>2)</sup> | KVM PET   | Al 箔  |
| 水蒸气渗透率 /<br>[g · (m <sup>2</sup> · 24 h) <sup>-1</sup> ] | 40  | 1.0                 | 7.0                | 0.3 ~ 0.6 | < 0.5 |
| 氧气透过率 /<br>[mL · (m <sup>2</sup> · 24 h) <sup>-1</sup> ] | 120 | 30                  | 5.0                | 2.0 ~ 3.0 | < 0.5 |

注: 1) VMPET: 经真空镀铝所得的 PET; 2) KPET: 涂布 PVDC 乳液所得的 PET。

阻隔性能的改善还可以用化学气相沉积法修饰。胡芸等<sup>[20]</sup>、H. A. Abdel-Rehim 等<sup>[21]</sup>、齐小晶等<sup>[22]</sup>利用等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 法制备聚己内酯 (PCL)/氧化硅 ( $\text{SiO}_x$ ) 复合膜,发现经化学沉积  $\text{SiO}_x$  后的 PCL/ $\text{SiO}_x$  复合膜的阻隔性能随着镀膜时间的延长而增加,其氧气透过系数呈现下降趋势,原因是沉积在 PCL 表面的  $\text{SiO}_x$  厚度增加。

### 2.2 静电阻隔膜

目前,对于防静电阻隔包装材料,国外的研制大致可分为以下两种:一种以耗散静电为主要目的,另一种兼具静电耗散以及屏蔽性能。静电阻隔膜的作用原理是采用含有胺基的化合物作为抗静电添加剂,其作用是通过静电阻隔膜的表面对空气中微量水分的吸附作用,从而在聚合物表面形成一层极薄的导电层,并以此作为静电泄放的通道。添加剂分子结构通式可用“ $R \cdots Y \cdots X$ ”来表述,式中  $R$  是亲油基,  $Y$  是连接基,  $X$  是亲水基。谭志良等<sup>[23]</sup>研究了静电阻隔膜的结

构并探讨了防静电的机理,图3为几种膜的结构。其中图3a为均质的防静电包装材料,材料中含有防静电添加剂,这类包装材料的主要目的在于耗散静电,但其屏蔽性能却有待提高。图3b为多层挤压的防静电复合包装材料,它由5层含有抗静电添加剂的材料挤压复合而成,其中聚烯烃/超低密度聚乙烯等高分子聚合物是最中间层,其余各层均为聚烯烃/低密度聚乙烯材料,其静电耗散及密封、隔热、防潮、防湿等性能均较好。兼具静电耗散和屏蔽性能的薄膜是目前国际上应用较广泛的一种,如图3c所示。它由6层组成。这种材料有两个金属屏蔽层,加之内外表面均为静电耗散层,使其性能得以优化。

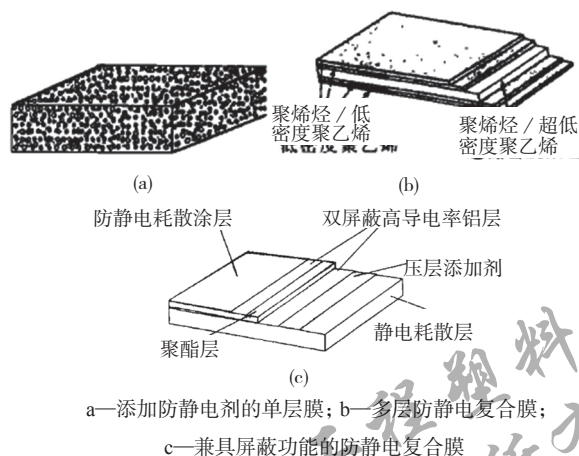


图3 不同类型的静电阻隔膜

### 2.3 紫外阻隔膜

近几十年来,随着氟利昂等氟化物用量的增加,工业废气、汽车尾气等对大气层的污染,使得地球臭氧层遭到严重破坏,进入地面的紫外线增多。目前国内对于紫外阻隔膜的制备与性能的研究方兴未艾。紫外阻隔膜的原理是通过在聚合物中添加紫外吸收剂等物质,进而减少紫外线的穿透。

邢颖等<sup>[24]</sup>采用成核/晶化隔离法制备锌-铝-碳酸钙水滑石类插层材料( $\text{Zn-Al-CO}_3$  LDHs)。以 $\text{Zn-Al-CO}_3$  LDHs为前体(主体),以乙二醇为分散介质,通过采用离子交换法制备了层间为水杨酸根和肉桂酸根等阴离子的插层LDHs紫外吸收剂。研究发现,主体LDHs层板与客体之间通过静电力和氢键的相互作用,从而得到了具有良好的紫外阻隔性能以及稳定性的聚合物材料,这种新型的无机-有机分子复合的紫外阻隔材料兼具有屏蔽性能以及吸收性能两种特性。

### 2.4 抗菌阻隔膜

高阻隔抗菌材料是通过将化学抗菌剂、天然生物抗菌剂和无机抗菌剂等与具有优良阻隔性的EVOH、PE等阻隔材料共混从而得到的具有高阻隔性的材料。此类复合阻隔抗菌膜的外侧能有效抑制微生物和水分的入侵,内侧能对内

部微生物的生长繁殖起到抑制或消灭的作用,从而有效延长食品的保质期。例如,杨中文等<sup>[25]</sup>将经分散剂等助剂处理的纳米抗菌剂与PE混合所得的纳米抗菌PE粒料同具有较好阻隔性能的材料(例如EVOH,低密度聚乙烯等)进行共挤流延,可制备出阻隔性能优异的纳米抗菌包装膜。抗菌实验结果表明,该膜具有优异的抗菌性及高阻隔性。

### 2.5 可生物降解阻隔膜

随着白色污染的加剧,可生物降解包装膜正成为包装市场的新宠。其中以PLA,聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯(PBAT)、聚丁二酸丁二酯(PBS)为主要原料的薄膜发展较快。王鹏等<sup>[26]</sup>研究表明,在PLA中加入纳米微晶纤维素晶须(NCW),可使其阻隔性能提高。研究发现,随着NCW含量的不断增加,复合薄膜的透湿系数和透氧系数均呈现降低趋势。这可能是由于NCW的加入,使得PLA能通过异相成核而使薄膜结晶度增加,提高了材料的致密性,从而增加复合材料的阻隔性能。周生洋等<sup>[27]</sup>采用“挤出-热拉伸-淬冷”的加工方法将两种可生物降解聚合物PBS和PLA进行熔融共混,利用挤出过程中所产生的强拉伸流动场将分散在PBS基体中的PLA相原位形成纤维,然后通过适宜的溫度以及压力下进行模压处理,使原位形成的纤维网络能够保持下来,并且通过高结晶的纤维网络在基体相中构造有效的阻隔网络,从而得到全降解原位纤维化复合薄膜,可以有效改善基体相PBS的阻隔性能。

## 3 制备阻隔薄膜的主要技术

### 3.1 挤出技术

单层吹塑和单层流延是制备阻隔膜的最常见技术,由于设备和工艺简单,不再叙述。运用多层共挤技术不仅能增加多种塑料间的相容性,提高多层不同塑料之间的结合强度,生产出两种特性结合的薄膜,还可替代双层粘合剂复合薄膜,省去粘合剂和粘合工序,提供高阻隔性能的复合塑料薄膜。

#### (1) 多层共挤出流延技术。

多层共挤出是利用多台挤出机,通过一个流道的复合机头,以流延的方式生产出多层结构的复合薄膜的技术,根据结构可分为对称的A/B/A和非对称的A/B/C两种。复合膜可以是3层、5层、11层甚至更多层,其中以PVDF为中间阻隔层的共挤出复合膜应用较广。共挤出复合采用一次挤出成型,工艺简单,节省能源,生产效率高,且成本低,但对机头设计和工艺控制的要求较高。

#### (2) 共挤出吹塑。

共挤出吹塑也是通过多台挤出机供料,使其熔化后再以一定压力和容量从挤出机挤入到共挤出机机头中,通过中空吹塑的方式将制品吹塑成型。例如,高学文<sup>[28]</sup>通过7层

共挤出吹塑技术将具有高阻隔性的 PVDF 与 PA 共混,制成具有耐水性、耐环境性的高阻隔多层复合薄膜。经实验证明,该多层复合阻隔膜在室温时的氧气阻隔性是 EVOH 的 3 倍,水气阻隔性是 PP 的 5 倍。

共挤流延和共挤吹塑的相同点都是通过多台挤出机进行供料,其不同点是吹塑工艺在产品平整度以及透明度方面比流延膜要低,但其生产效率高,设备成本低,材料损耗低。

### (3) 微层共挤出技术。

微层共挤出技术是近年来开发出的一种新型挤出技术,其优势在于通过特殊倍增器流道把阻隔性组分以连续片层或高长径比的不连续片层的形式分布于另一种组分中<sup>[29]</sup>,从而达到提高另一组分阻隔性能的目的。与传统共混复合材料相比,微层共挤出复合材料具有沿挤出向连续的交替层状结构,层数从几十层到上千层。这种特殊结构能使微层共挤出的复合材料获得优于一般高分子材料的特殊性能,因此利用微纳多层共挤出技术在开发高性能、特殊功能的聚合物基复合材料方面具有较大优势<sup>[30-32]</sup>。

## 3.2 其它制备技术

### (1) 表面化学处理法。

表面化学处理法从提高其表面极性、化学能出发,通过改变聚合物表面的化学性质,以达到提高其阻隔性的目的<sup>[33]</sup>。常用的方法有磺化、氯磺化、氟化、等离子体处理及渗氟等,例如,氟化法是通过将具有强氧化性的氟气在聚合物制品表面进行处理,使其表面形成致密的氟化物层,从而提高制品的阻隔性能。氟化处理法虽然效果较好,但对环境污染大,且成本高,只能用在农药包装、石油产品和油漆产品等化工包装上。杨宏伟等<sup>[34]</sup>用氟化处理技术将氟元素引入高分子聚合物表层,经过氟化处理的表层便拥有了如同聚四氟乙烯 (PTFE) 一样耐腐蚀性、耐低温性、耐老化性、生理惰性与高阻隔性等优异的性能。

### (2) 沉积法。

沉积法有化学沉积法、物理沉积法、等离子气体强化沉积法等。其中化学沉积法是借助气相化学反应在基材表面生成涂层;物理沉积法是利用蒸镀的方法将金属等原料直接沉积到基材表面上;等离子气体沉积法是利用等离子气体活化蒸发粒子,使之在基材表面生成附着牢固且性能更优良的镀膜。例如,  $\text{SiO}_x$  可被蒸镀<sup>[35]</sup>在不同的基材上,经  $\text{SiO}_x$  镀膜的基材透湿率与透氧率明显降低,阻隔能力变强,而且由于  $\text{SiO}_x$  镀膜具有良好的微波透过性,使得其在食品加热领域应用广泛,有着非常良好的前景。

### (3) 溶液涂覆技术。

溶液涂覆技术,即是用溶液流延法在聚合物膜上涂覆一层阻隔性较好的物质从而提高被涂覆材料阻隔性能的一

项技术。例如, PVDF 在 40~60℃ 下溶解于四氢呋喃中,形成 PVDF 溶液,将此溶液作为涂布剂对特定的薄膜进行涂覆,可在其表面形成一层连续而致密的 PVDF 涂层,使原来不具备阻隔性能的薄膜拥有了优良的阻隔性能<sup>[36]</sup>。

## 4 聚合物阻隔薄膜的应用

聚合物阻隔薄膜以其优异的性能在各个领域正获得越来越广泛的应用,促进了食品、药品等的包装向着方便、安全、卫生、环保和降低成本的方向发展。

### (1) 食品包装。

在食品包装领域,聚合物阻隔薄膜已经有了广泛的应用。如 PVDF 膜主要用于包装肉类或其它食品;PA 主要用于酒、饮料、药品及食品的阻隔包装;EVOH 包装材料具有高性能、低污染等优势,可以应用于食品行业制造无菌包装、灌装和蒸煮袋,以及奶制品、肉类、果汁罐头和调味品等包装品;氧化硅涂覆包装材料因其优良的阻水、隔氧、透明、可微波加热等功能特性使其在食品包装中具有巨大的潜力,可以包装果酱面包、调味品、面条、主(配)菜、牙膏、纸盒内衬及液体产品等。

### (2) 药品包装。

药品对湿气、氧气等敏感,高阻隔包装材料在药品包装中发挥着神奇的作用。如聚三氟氯乙烯对水分和水蒸气有良好的阻隔性能,且具有较高透明性以及耐化学腐蚀性,可用于口服卫生包装产品,眼睛保护产品,咳嗽药,冻干药物,特种油和高纯度的化学品的包装材料<sup>[37]</sup>。

### (3) 高阻隔封装。

真空绝热板是封装领域产品的一种典型的代表。例如,由隔热性能极强的玻璃棉芯材在真空状态下用高阻隔封装材料 (PA/VMPET/Al/PE) 制备而成的产品,具有优异的绝热性能<sup>[38]</sup>,可作为隔热材料应用。

### (4) 军品包装。

在军用物品中,火药、炸药等敏感材料易受潮而失效,枪械等精密仪器也容易受潮生锈或损坏,如对于弹药的包装,一般要求材料具有透湿性低、化学性质稳定、易加工、质轻等特点,因此军品包装有较高的品质需求。而 PVDF 等材料因具有良好的综合性能,因此在军用包装中有着较大的需求<sup>[39]</sup>。

## 5 结语

综上所述,聚合物阻隔薄膜具有品种多、用途广等特点,并且其制备技术也在不断拓展和提高。随着对阻隔原理、阻隔材料等研究的深入以及制备技术的层出不穷,聚合物阻隔薄膜将得到更大的发展,其应用领域也将不断拓展。

## 参考文献

- [1] 褚雄燕,等.轻工科技,2012(4):22-29.

- Chu Xiongyan, et al. Light Industry Science and Technology, 2012(4):22-29.
- [2] 张帆,等. 新疆农垦科技,2014(1):29-30.  
Zhang Fan, et al. Xinjiang Farm Research of Science and Technology, 2014(1):29-30.
- [3] 杨玉新,等. 塑料包装,2011(3):31-35.  
Yang Yuxin, et al. Plastics Packaging, 2011(3):31-35.
- [4] Stannett V. J Memb Sci, 1978, 3(2):97-115.
- [5] 呼和,等. 塑料工业,2015(6):66-69.  
Hu He, et al. China Plastics Industry, 2015(6):66-69.
- [6] 中国科学院北京国家技术转移中心. 中国科技信息, 2015(Z4):3.  
Beijing National Technology Transfer Center of CAS. China Science and Technology Information, 2015(Z4):3.
- [7] Han S, et al. J Phys Chem B, 2009, 113(38):12 696-12 703.
- [8] 刘剑,等. 高分子通报,2011(3):46-51.  
Liu Jian, et al. Polymer Bulletin, 2011(3):46-51.
- [9] Romhild S, et al. J Appl Polym Sci, 2005, 95(4):797-806.
- [10] Miranda M A, et al. J Appl Polym Sci, 2017:45 023 :1-9.
- [11] 索军营,等. 航空材料学报,2015, 35(2):77-82.  
Suo Junying, et al. Journal of Aeronautical Materials, 2015, 35(2):77-82.
- [12] 李凯. 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的阻隔性研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2014.  
Li Kai. Study on Barrier Properties of PET[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2014.
- [13] 谢元仲,等. 包装工程,2016(9):7-20.  
Xie Yuanzhong, et al. Packaging Engineering, 2016(9):7-20.
- [14] 刘跃军,等. 功能材料,2012(22):3 108-3 133.  
Liu Yuejun, et al. Journal of Functional Materials, 2012(22):3 108-3 133.
- [15] Maheshwari N, et al. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2013, 32(13):998-1 000.
- [16] 常欢,等. 北京印刷学院学报,2016(6):68-70, 74.  
Chang Huan, et al. Journal of Beijing Institute of Graphic Communication, 2016(6):68-70, 74.
- [17] 赵岩,等. 塑料工业,2015(10):119-122.  
Zhao Yan, et al. China Plastics Industry, 2015(10):119-122.
- [18] 李婷,等. 高分子学报,2009(12):1 226-1 231.  
Li Ting, et al. Acta Polymerica Sinica, 2009(12):1 226-1 231.
- [19] 杨虎林. 机电信息, 2005(10):50-52.  
Yang Hulin. Machine Info, 2005(10):50-52.
- [20] 胡芸,等. 材料导报,2001, 15(5):52-54.  
Hu Yun, et al. Materials Herald, 2001, 15(5):52-54.
- [21] Abdel-Rehim H A, et al. Polym Degrad Stab, 2004, 85(1):689-695.
- [22] 齐小晶,等. 塑料工业,2015(9):113-116, 125.  
Qi Xiaojing, et al. China Plastics Industry, 2015(9):113-116, 125.
- [23] 谭志良,等. [J]. 包装工程,2000, 21(1):3-5.  
Tan Zhiliang, et al. Packaging Engineering, 2000, 21(1):3-5.
- [24] 邢颖,等. 超分子结构紫外阻隔材料的插层组装及结构与性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2003.  
Xing Ying, et al. Assembly and structural characteristics of supramolecular UV absorbers based on layered double hydroxides [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2003.
- [25] 杨中文,等. 工程塑料应用,2010, 38(10):55-57.  
Yang Zhongwen, et al. Engineering Plastics Application, 2010, 38(10):55-57.
- [26] 王鹏,等. 包装世界,2015(4):31-33.  
Wang Peng, et al. Packaging World, 2015(4):31-33.
- [27] 周生洋,牛奔,钟淦基,等. 全降解原位纤维化网络复合薄膜形态调控与阻隔性能研究[C] // 2015 年全国高分子学术论文报告会论文集. 苏州: 中国化学会高分子学科委员会, 2015.  
Zhou Shengyang, Niu Ben, Zhong Ganji, et al. Morphological control and barrier properties of fully degradable in-situ fibrotic network composite films[C] // 2015 Proceedings of the national polymer academic report. Suzhou: Chinese Chemical Society Polymer Discipline Committee, 2015.
- [28] 高学文. 塑料包装,2001(2):18-21.  
Gao Xuewen. Plastics Packaging, 2001(2):18-21.
- [29] Alexandre M, et al. Materials Science & Engineering Reports, 2000, 28:1-63.
- [30] 李长金,等. 工程塑料应用,2013, 41(10):83-86.  
Li Changjin, et al. Engineering Plastics Application, 2013, 41(10):83-86.
- [31] Schrenk W J, Chisholm D S, Cleerman K J, et al. Method of preparing multilayer plastic: US, 3565985A[P]. 1971-02-23.
- [32] Schrenk W J, Chisholm D S, Cleerman K J, et al. US, 3576707A[P]. 1971-04-27.
- [33] Li Weina, et al. Tianjin Chemical Industry, 2008, 22(5):15-17.
- [34] 杨宏伟,等. 包装工程,2010(13):140-142.  
Yang Hongwei, et al. Packaging Engineering, 2010(13):140-142.
- [35] 王建清. 塑料包装,2002(2):20-23.  
Wang Jianqing. Plastics Packaging, 2002(2):20-23.
- [36] 徐彩菊. PVDC涂覆膜加工工艺研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2005.  
Xu Caiju. Study on processing of PVDC smear film[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2005.
- [37] 岳青青. 塑料包装,2011, 21(3):19-21.  
Yue Qingqing. Plastics Packaging, 2011, 21(3):19-21.
- [38] 金莎莎,等. 宇航材料工艺,2014(4):60-63.  
Jin Shasha, et al. Aerospace Materials & Technology, 2014(4):60-63.
- [39] 向贤伟,等. 广州化工,2016, 44(14):35-36, 54.  
Xiang Xianwei, et al. Guangzhou Chemical Industry, 2016, 44(14):35-36, 54.