

EVOH 树脂的性能分析

郭静旋

(湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘 要: 综述了 EVOH 树脂的高阻隔性能、吸湿性能、热封性能和力学性能, 阐述了 EVOH 在软包装应用中存在的问题, 介绍了其改性工艺与方法。

关键词: EVOH; 高阻隔性能; 吸湿性能; 热封性能; 力学性能

中图分类号: TB484.3; TB487

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2010)04-0071-04

EVOH in the Development Process

Guo Jingxuan

(School of Packaging and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: This paper reviews EVOH resin about its high barrier, moisture, heat sealing and mechanical properties and in combination with the flexible application of its problems in the development and modification for a comprehensive description.

Key words: EVOH; high barrier; moisture absorption; heat sealing; mechanical properties

0 引言

乙烯-乙烯醇共聚物(ethylene vinyl silane, 简称 EVOH), 是乙烯-醋酸乙烯酯共聚物进行皂化反应或部分皂化反应的醇解产物^[1]。EVOH 是一种高度结晶体, 具有良好的阻隔性能; 因其分子链上带有极性羟基, 又具有极强的吸湿性能; 较好的机械强度、弹性模量和曲折性能决定了其优良的力学性能。但 EVOH 分子中不耐热的乙烯醇单元加大了其加工难度^[2]。

EVOH 的发展时间不长, 20 世纪 50 年代美国杜邦公司第一次合成了 EVOH, 1972 年日本可乐丽公司实现 EVOH 树脂的工业化生产。虽然如此, 但因其具有高阻隔性能、较好的吸湿性能、良好的热封性能、优良的力学性能等, EVOH 被广泛应用于食品和药品包装。中国的林产化学工业研究所也将 EVOH 复合膜应用到了食品包装^[3]。

1 EVOH 的高阻隔性能

EVOH 树脂具有特殊的链段结构, 即分子中的羟基和分子间的氢键彼此间有强烈的键合作用^{[4]18}, 其内聚力比较强, 因此分子链堆积程度较高, 气体在其中的扩散系数较小。此外, EVOH 为高结晶型热塑性树脂, 小分子不能透过结晶或结晶缺陷部分而实现穿透。另外, EVOH 还具备良好的高分子阻隔材料所具有的一定的分子链刚度^[5], 分子间自由运动形成的空间小。

EVOH 中的羟基表现出极性, 而大气中的氧气表现为非极性, 由相似相溶原理, 氧气也无法透过树脂。因此, EVOH 薄膜不仅可用来包装易氧化的食品, 防止外界氧气的进入, 也可用来做充气包装的阻隔层, 阻挡气体的逸出。在温度为 20 ℃, 湿度为 65%RH 条件下, 将 EVOH 与其他塑料进行氧气透过系数比较, 结

收稿日期: 2010-04-22

作者简介: 郭静旋(1988-), 女, 湖南株洲人, 湖南工业大学本科生, 主要研究方向为包装材料,

E-mail: 47198378@qq.com

果见表 1^{[4]20}。

表 1 EVOH 与其他塑料氧气透过系数比较

Table 1 The comparison of oxygen permeability between EVOH and other plastic

mL·20 μm/ (m ² ·24 h·0.1 MPa)								
塑料	EVOH	PVDC	PA	PET	PVC	HDPE	PP	LDPE
透过系数	0.5	4	35	50	240	2 500	3 500	10 000

EVOH 对非极性的油类物质也具有阻隔性能。在 35℃ 条件下, 将 EVOH 浸泡在色拉油中, 1 a 以后, 测试其质量, 结果其质量仅增加了 0.1%^[6]。以 EVOH 薄膜来包装肉类、香肠等油性物质时, 其良好的阻油性能不仅保护了产品的油脂不外溢, 同时也方便了消费者提取这类油脂物质而不弄脏手。

EVOH 的阻隔性能主要取决于乙烯和乙烯醇 2 种单体添加的物质的量。已有研究表明, 制备 EVOH 时添加乙烯的摩尔分数通常为 20%~40%, 添加的乙烯醇的摩尔分数通常为 60%~80%。在上述范围内, 当乙烯的摩尔分数增加, 气体阻隔性能下降。利用这个原理, 可乐丽公司开发出添加乙烯摩尔分数最低 (27%) 的 EVOHL101^[7]。这种产品的阻隔性能是目前所有 EVOH 树脂中最强的。此外, 美国也生产出一种阻隔性能较强的 EVOH, 商业牌号为 Selar oh Plus^[8], 这种产品通过石英填充改性 EVOH 而得到, 其原理是利用石英粒子取向来阻隔气体分子活动, 其气体阻隔性能是改性前产品的 3~5 倍。且由于石英的折光指数 (1.55) 接近 EVOH 树脂的折光指数 (1.52), 因此对 EVOH 的透明度也没有影响。但加入无机填料后增大了塑料的硬度, 其柔软性也相对降低^[9], 对软包装的适应性减弱。

2 EVOH 的吸湿性能

EVOH 可由聚乙烯醇 (Polyvinyl alcohol, PVA) 改性得到。由于 PVA 是一种水溶性薄膜, 容易吸水而发生物理溶解^[10], 从而降低其阻隔性能。EVOH 同样也具有这样的性质, 具有很强的吸湿性能。当其用于食品包装时, 在环境湿度大于 85%RH 之后, 很容易吸湿而导致其阻隔性能下降。其原因一方面是由于相对湿度而引起 EVOH 共聚物玻璃化转变温度的变化。当环境相对湿度为 100%RH 时, EVOH 的玻璃化转变温度比相对湿度为 0 时下降了 80~100 K, 这表明 EVOH 在正常湿度环境下为玻璃态, 而在高湿度环境中变成了高弹态。而 EVOH 为高弹态时聚合物内分子链段结合不如为玻璃态时紧密, 分子链相对运动较容易, 从而产生了小分子扩散的通道, 促进了小分子的扩散。另一方面是由于湿度本身的影响。水分子的存在减弱了

EVOH 分子内氢键的作用, 促使聚合物塑化; 同时, 其内部分子链段间存在一定规模的相对运动, 增大了聚合物内空穴的数量和体积, 即给小分子扩散提供了途径^[11]。

为改善其吸湿性能, 可在制取 EVOH 时改变乙烯和乙烯醇的配比。在一定范围内, 增加乙烯的摩尔分数, 不但可以提高 EVOH 的防潮性能, 而且不会因吸湿而影响其阻隔性能, 又利于 EVOH 树脂的加工。美国 EVAL 公司开发了高乙烯含量 (摩尔分数为 48%) 的 EVA-LEP115, 该产品降低了 EVOH 对湿度的敏感性, 并改进了其高取向拉伸时的韧性^[9,12]。此外, 还可通过复合的方法, 将 EVOH 与 PET 或 OPP 在外层复合, 复合后的产品阻隔性能得以保留, 吸湿性能问题也能得到解决。胡春木等^[13]对 PP/EVOH 共挤复合片材进行了研究, 结果表明, 其强度很高, 阻隔性能和防湿性能也相当好。这种复合工艺也可用于薄膜生产, 例如, 牛奶、饮料、啤酒等包装中就应用了这种复合薄膜。

3 EVOH 的热封性能

EVOH 的热封性能较差, 一方面是由于 EVOH 树脂中的乙烯醇单元耐热性能不好^[14], 另一方面, 由于 EVOH 是高结晶型树脂, 其结晶部分会使薄膜丧失热封性能。同时, 塑料的热封是由于薄膜内大分子在高温下剧烈运动, 并在压力下互相渗透、互相扩散而形成, 而 EVOH 分子内和分子间内聚能比较大, 运动几率不大, 不利于分子的熔融。

热封为包装封口成型的首选方式。PE 的热封性能是所有塑料中最强的。一般采取 EVOH 与 PE 内层复合、塑料薄膜电晕处理 2 种方法, 来改善 PE 的热封性能。EVOH 与 PE 内层复合的方法, 既可以将 EVOH 涂覆到 PE 薄膜上, 也可以将 PE 涂覆到 EVOH 的基材上, 并采用共挤涂覆的涂装技术^[2]。塑料薄膜电晕处理的方法, 即将薄膜经过有高压存在的两电极间, 高压使电极间的空气发生电离, 产生电子流, 促使薄膜表面产生极性, 增加塑料薄膜的热封强度^[15]。需要注意的是, 电晕处理仅需较低的处理电压值。日本合成化学公司用 99% 的 EVOH 和 1% 的季戊四醇基酯干混, 在 230℃ 条件下制成小颗粒, 并用单螺杆挤出机制成单层膜后在电子束下交联, 明显提高了其耐高温蒸煮性能^[2]。

4 EVOH 的力学性能

因分子链柔性不大, EVOH 的机械强度、弹性模量和曲折性能较好, 具有一定的力学强度。在软包装的应用中, 考虑到成千上万次的弯折, 日本化学工业公

司、日本Kurarary公司和美国Du Pont公司改进了EVOH的耐疲劳性能、加工性能、牵引性能等。

EVOH树脂在低温时比较硬,而软包装对耐折度的要求比较高。当EVOH用作软包装材料并在低温下保存时,因来回折叠,有可能使包装变脆断掉。可采取与少量芳香树脂共混技术以改性EVOH^[5],该技术既可破坏EVOH树脂的母体结构,还能保持其高阻隔性能并改进其耐弯曲疲劳性能、耐冲击性能、拉伸性能等。将改性后的EVOH(STS型)和未改性的EVOH(DC型、A型)在不同温度、不同相对湿度下进行生产针孔数比较,结果见图1和图2^[9]。

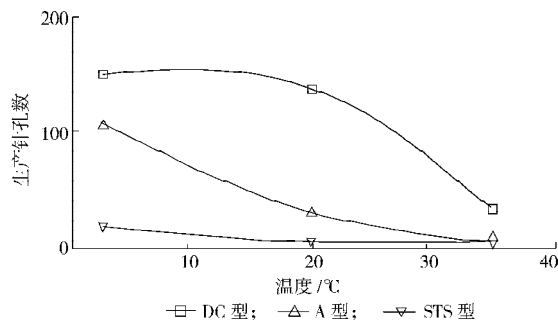


图1 改性前后EVOH在不同温度下生产的针孔数

Fig.1 The number of product pinholes between the modified and unmodified EVOH at different temperature

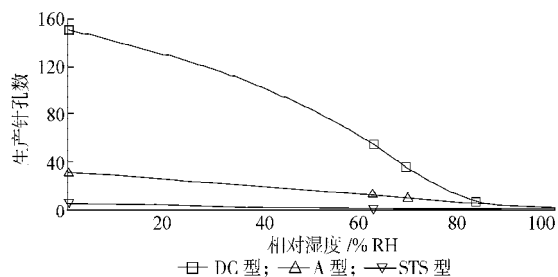


图2 改性前后EVOH在不同相对湿度下生产的针孔数

Fig.2 The number of product pinholes between the modified and unmodified EVOH at different relative humidity

生产针孔数是衡量耐弯曲性能的重要指标。生产针孔数越少,耐弯曲性能越好。由图1和图2可知,经过多次弯曲后,STS型EVOH曲线的生产针孔数比DC型EVOH曲线和A型EVOH曲线要少,说明其耐弯曲性能比后两种要好,也就是说改性后的EVOH具有更好的耐弯曲性能。

改性后EVOH的阻隔性能比改性前的也有提高。在温度为25℃,湿度为75%RH条件下,对改性后与改性前的EVOH进行0,100,300,500次的弯折试验,比较两者的氧气透过率,结果见表2。

承民联等^[12]将EVOH添加到HDPE中,再选用适当的相容剂,制得了成本较低、力学性能较好、阻隔性

能也满足要求的阻隔共混树脂。陈永芬等^[16]通过先制备EVOH/相容剂母粒,然后将母粒添加到HDPE中,母粒以层状形态均匀分散在机体中,制得了力学性能和阻隔性能优良的产品。

表2 改性前后的EVOH阻隔性能比较

Table 2 The high barrier among different EVOHs

EVOH 种类	氧气透过率 / [mL · (m ² · 24 h · atm) ⁻¹]			
	0次	100次	300次	500次
改性前的EVOH	0.7	0.8	1	1.3
改性后的EVOH	1.8	1.8	2	2.3

5 结语

因EVOH应用开发成本较高且工艺困难,其产业化程度不高。但EVOH只含碳、氢、氧3种元素,燃烧时不产生卤化氢、氰化氢或二噁英等有害物质,具有较好的环保性,且比一般聚稀烃燃烧热能小,可减轻焚烧炉的负荷。因此,EVOH的应用前景比较可观。

参考文献:

- [1] 刘喜生. 包装材料学[M]. 长春: 吉林大学出版社, 1997: 133.
Liu Xisheng. Packaging Materials[M]. Changchun: Jilin University Press, 1997: 133.
- [2] 马沛岚, 苑会林. 乙烯-乙醇共聚物的应用及研究进展[J]. 塑料科技, 2005(6): 54-58.
Ma Peilan, Yuan Huilin. Ethylene-Vinyl Alcohol Copolymer and Research Progress of the Application[J]. Plastics Technology, 2005(6): 54-58.
- [3] 金铁玲, 张跃东, 吴在嵩, 等. 高阻隔性树脂乙烯-乙醇共聚物的研究[J]. 林产化工通讯, 1995(6): 3-6.
Jin Tieling, Zhang Yuedong, Wu Zaisong, et al. The Study of Barrier Resin of Ethylene-Vinyl Alcohol Copolymer[J]. Forest Chemical Communications, 1995(6): 3-6.
- [4] 黄棋由. 塑料包装薄膜[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002.
Huang Qiyu. Plastic Packing Thin Film[M]. Beijing: Mechanical Industry Publishing House, 2002.
- [5] 蒋涛. 聚乙烯/尼龙积层阻隔性材料的制备工艺及性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2005.
Jiang Tao. The Preparation Craft and Performance Study of the Polyethylene/Nylon Accumulates the Level Impediment Material[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2005.
- [6] 刘伯元, 徐凌秀. 高阻隔性EVOH树脂[J]. 现代塑料加工应用, 2000(8): 39-40.
Liu Boyuan, Xu Lingxiu. High Impediment Nature EVOH Resin[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2000 (8): 39-40.
- [7] Micheal C G. Capacity of Remaining Line with Rising EVOH

- Demand[J]. Modern Plastics, 1997(7): 42-43.
- [8] 唐伟家. EVOH树脂[J]. 合成树脂及塑料, 1990(1): 68-70.
Tang Weijia. EVOH Resin[J]. Synthetic Resin and Plastic, 1990(1): 68-70.
- [9] 彭少贤, 宋旭艳, 应继儒, 等. EVOH树脂改进性能的研究[J]. 塑料科技, 2000(8): 36-43.
Peng Shaoxian, Song Xuyan, Ying Jiru, et al. EVOH Resin Improve to the Properties Research[J]. Plastic Science and Technology, 2000(8): 36-43.
- [10] 郝喜海, 马力. 水溶性塑料包装薄膜[J]. 塑料包装, 2002(1): 27-29, 39.
Hao Xihai, Ma Li. Water-Soluble Plastic Packing Thin Film [J]. Plastic Packing, 2002(1): 27-29, 39.
- [11] 陶长贵, 王佳, 周健. 湿度对O₂在乙烯-乙醇共聚物中扩散影响的分子模拟[J]. 南京工业大学学报, 2009(7): 70-73.
Tao Changgui, Wang Jia, Zhou Jian. Humidity on O₂ in the Ethylene-Vinyl Alcohol Copolymer in the Molecular Simulation of Diffusion Effects[J]. Journal of Nanjing Industrial University, 2009(7): 70-73.
- [12] 宋旭艳, 彭少贤, 应继儒, 等. 改性EVOH树脂的开发动态[J]. 湖北工学院学报, 2000, 15(1): 38-40.
Song Xuyan, Peng Shaoxian, Ying Jiru, et al. Modification of the Dynamic Development of EVOH Resin[J]. Journal of Hubei Engineering Institute, 2000, 15(1): 38-40.
- [13] 胡春木, 卢梅菊. PP/EVOH共挤片材生产技术探讨[J]. 塑料, 1998(4): 41-45.
Hu Chunmu, Lu Meiju. PP/EVOH Co-Extruded Sheet Production Technology[J]. Plastic, 1998(4): 41-45.
- [14] 樊岩, 胡邵华, 章悦庭. EVOH树脂[J]. 化工新型材料, 2000(2): 23-26.
Fan Yan, Hu Shaohua, Zhang Yueting. EVOH Resin[J]. Chemical New Material, 2000(2): 23-26.
- [15] 陈岳. BOPP薄膜的电晕处理[J]. 包装材料, 2005(6): 51-53.
Chen Yue. BOPP Thin Film Electronics Corona Processing [J]. Packaging Material, 2005(6): 51-53.
- [16] 陈永芬, 向明, 孙扬宣, 等. HDPE/EVOH高阻隔性材料的形态结构[J]. 化工新型材料, 1999(5): 10-13.
Chen Yongfen, Xiang Ming, Sun Yangxuan, et al. The Morphology of HDPE/EVOH High Impediment Material[J]. Chemical New Material, 1999(5): 10-13.

(责任编辑: 徐海燕)

(上接第65页)

4 结语

商品在同类档次的竞争中, 很大程度上可以说是包装与外观设计的竞争, 一种商品能否进入市场、占领市场、守住市场, 除了要有较好的产品内在品质外, 很大一个方面的作用取决于产品包装^[5]。本文通过对“雨花茶”进行市场调查以及特性分析, 提出了自用型包装盒、礼品型包装盒以及塑料软包装袋3种设计方案, 并进行了材料选择、结构设计以及装潢设计。该设计合理且具有创新性, 对“雨花茶”打造知名品牌、进军市场并争取到更多的市场份额具有一定的积极意义。

参考文献:

- [1] 季玉琴. 南京雨花茶介绍[EB/OL]. [2010-01-05]
<http://www.xianfucha.com/Html/xxnews/20101/201012594428.html>.

- Ji Yuqin. Nanjing Yuhua Tea Introduction[EB/OL]. [2010-01-05] <http://www.xianfucha.com/Html/xxnews/20101/201012594428.html>.
- [2] 过山. 商场自有品牌的包装设计分析[J]. 包装学报, 2009, 1(1): 57-60.
Guo Shan. Packaging Design Analysis of Private Brand in Shopping Malls[J]. Packaging Journal, 2009, 1(1): 57-60.
- [3] 刘军. 茶包装设计研究[D]. 武汉: 湖北工业大学, 2007.
Liu Jun. Tea Packaging Design Research[D]. Wuhan: Hubei University of Industrial, 2007.
- [4] 谢利. 浅析复合薄膜在茶叶包装中的应用[J]. 中国包装, 2008, 28(5): 78-79.
Xie Li. Analysed the Applying of Compounding Membrane in Tea Packaging[J]. China Packaging, 2008, 28(5): 78-79.
- [5] 傅钢. 包装的功能性与设计原则之探讨[J]. 包装学报, 2009, 1(1): 65-69.
Fu Gang. Discussion about Functionality and Principle of Packaging Design[J]. Packaging Journal, 2009, 1(1): 65-69.

(责任编辑: 徐海燕)