



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 117584584 B

(45) 授权公告日 2025. 05. 27

(21) 申请号 202311647052.3

B32B 27/20 (2006.01)

(22) 申请日 2023.12.04

B32B 27/06 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B32B 37/06 (2006.01)

申请公布号 CN 117584584 A

B32B 37/10 (2006.01)

(43) 申请公布日 2024.02.23

(56) 对比文件

(73) 专利权人 惠州市道科包装材料有限公司

CN 102416746 A, 2012.04.18

地址 516211 广东省惠州市惠阳区平潭镇

CN 105175843 A, 2015.12.23

独石村塘背园村民小组

CN 113844069 A, 2021.12.28

(72) 发明人 卓友敬 彭森荣 黄竹朋 周晓笋

CN 108516212 A, 2018.09.11

欧欣 叶宇俊 杨浩文

CN 112644120 A, 2021.04.13

审查员 刘泽泽

(74) 专利代理机构 深圳维启专利代理有限公司

44827

专利代理师 邓俊勇

(51) Int. Cl.

B32B 27/32 (2006.01)

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

一种全聚乙烯型复合薄膜及其制备方法

(57) 摘要

本申请涉及食品包装材料领域,具体公开了一种全聚乙烯型复合薄膜及其制备方法。全聚乙烯型复合薄膜包括表面层、中间层以及基层,表面层包括高密度聚乙烯、抗氧化剂;中间层包括低密度聚乙烯、季铵盐抗菌剂以及硅酮;基层包括高分子量聚乙烯;对中间层采用电子束辐射处理;其制备方法为:将高密度聚乙烯和抗氧化剂混合后,通过熔融共混制备成表面层;将季铵盐抗菌剂和硅酮与低密度聚乙烯混合,熔融共混后,对中间层进行电子束辐射处理;将高分子量聚乙烯通过熔融共混制备成基层;热压复合得到复合薄膜。其具有保证包装薄膜具有较好的阻隔、抗菌性能的同时,有效提高薄膜的稳定性的优点。

1. 一种全聚乙烯型复合薄膜,其特征在于,复合薄膜包括表面层、中间层以及基层,所述表面层原料包括高密度聚乙烯、抗氧化剂;所述中间层原料包括低密度聚乙烯、季铵盐抗菌剂以及硅酮;所述基层原料包括高分子量聚乙烯;对中间层采用电子束辐射处理后,将表面层、中间层以及基层复合后得到复合薄膜;对中间层采用电子束辐射处理时,温度为50-80°C,压强为100-300kPa,辐射剂量为5-8kGy,处理时间为10-15min;所述中间层原料包括:低密度聚乙烯80-100份、季铵盐抗菌剂0.1-0.2份以及硅酮2-8份;所述季铵盐抗菌剂采用氯化苄甲乙胺、二癸基二甲基氯化铵、十二烷基三甲基氯化铵或苯扎溴铵;所述硅酮采用甲基三甲基硅烷氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油基三甲氧基硅烷、3-氨丙基三乙氧基硅烷或氨基甲基三甲基硅烷。

2. 根据权利要求1所述的一种全聚乙烯型复合薄膜,其特征在于:所述表面层的厚度为16-20 μm ,中间层的厚度为28-32 μm ,基层的厚度为38-42 μm 。

3. 根据权利要求1所述的一种全聚乙烯型复合薄膜,其特征在于:所述低密度聚乙烯的低密度聚乙烯的熔融指数为0.5-1.3g/10 min,密度为0.915-0.925g/cm³;高密度聚乙烯的熔融指数为1.2-1.5g/10min,密度为0.942-0.956g/cm³;高分子量聚乙烯的熔融指数为0.1-0.4g/10 min,密度为0.932-0.948g/cm³。

4. 根据权利要求1所述的一种全聚乙烯型复合薄膜,其特征在于:所述抗氧化剂为受阻酚类抗氧剂。

5. 根据权利要求4所述的一种全聚乙烯型复合薄膜,其特征在于:所述受阻酚类抗氧剂为2,6-三级丁基-4-甲基苯酚或双2噻吩基二硫醚。

6. 如权利要求1-5任一所述的一种全聚乙烯型复合薄膜的制备方法,其特征在于:制备包括如下步骤:

制备表面层:将高密度聚乙烯和抗氧化剂混合后,通过熔融共混制备成表面层;

制备中间层:先将季铵盐抗菌剂和硅酮在60-80°C、搅拌速度为50-150转每分钟下进行混合搅拌后,在与低密度聚乙烯混合,通过熔融共混制备成中间层后,对中间层进行电子束辐射处理;

制备基层:将高分子量聚乙烯通过熔融共混制备成基层;

复合:将表面层、中间层和基层依次叠加,通过热压复合将各层复合在一起,得到复合薄膜。

一种全聚乙烯型复合薄膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本申请涉及食品包装材料技术领域,更具体地说,它涉及一种全聚乙烯型复合薄膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 食品包装材料是指用于保护、储存和运输食品的包装容器和包装材料。这些材料通常包括塑料薄膜、纸张、金属罐头和玻璃瓶等。随着人们对环境保护意识的增强和对食品安全要求的提高,传统的包装材料逐渐被淘汰,而聚乙烯因其无毒、无味、不含有害物质、易回收利用等优点,成为理想的替代品。

[0003] 聚乙烯型复合薄膜食品包装材料具有优异的物理性能和化学稳定性,能够有效地保护食品免受外界环境的影响。同时,全聚乙烯材料还具有优良的阻隔性能和防潮性,能够有效防止食品变质和腐烂。因此,全聚乙烯型复合薄膜被广泛应用于各种食品包装领域。

[0004] 目前,抗菌包装作为一种可以满足不断变化的市场需求的新兴食品包装技术,已引起越来越多的关注。该技术可有效避免微生物引起食品变质以保障食品安全并延长产品的保质期,并被认为是一种代替直接向易腐食品中添加化学防腐剂的可行方法。虽然已对聚乙烯包装膜的制备技术进行了一定的研究,但是在提高阻隔、抗菌等性能的同时,任然存在包装薄膜稳定性较差的问题。因此有必要提供一种新的技术方案来克服现有技术存在的问题。

发明内容

[0005] 为了在保证包装薄膜具有较好的阻隔、抗菌性能的同时,有效提高薄膜的稳定性,本申请提供一种全聚乙烯型复合薄膜及其制备方法。

[0006] 第一方面,本申请提供一种全聚乙烯型复合薄膜,采用如下的技术方案:

[0007] 一种全聚乙烯型复合薄膜,复合薄膜包括表面层、中间层以及基层,所述表面层原料包括高密度聚乙烯、抗氧化剂;所述中间层原料包括低密度聚乙烯、季铵盐抗菌剂以及硅酮;所述基层原料包括高分子量聚乙烯;对中间层采用电子束辐射处理后,将表面层、中间层以及基层复合后得到复合薄膜。

[0008] 通过采用上述技术方案,表面层采用了高密度聚乙烯,这种材料通常具有更好的耐磨性能,从而增强了复合薄膜的使用寿命;高密度聚乙烯通常具有良好的耐候性,可以保护复合薄膜内部结构免受外界环境的影响,延长其使用寿命;低密度聚乙烯作为中间层可以增加复合薄膜的柔韧性,使其更容易弯曲和成型,适应不同的应用需求;高分子量聚乙烯作为基层,通常具有更高的拉伸强度和模量,有助于提高复合薄膜的整体强度;通过选择上述聚乙烯类型并进行合理搭配,可以在保证性能的同时降低制造成本。

[0009] 通过在中间层内引入季铵盐抗菌剂以及硅酮,在中间层引入抗菌剂或抗菌官能团,增强复合薄膜的抗菌性能;硅酮含有活性基团的低聚物,具有优良耐候性、防水性和耐高温性能,有助于保持包装内的产品新鲜度和安全性,还可以有效提高薄膜的防潮和防渗

透性;季铵盐抗菌剂可以在硅酮表面形成一层致密的抗菌膜,阻止了微生物的侵入和繁殖,同时,硅酮材料中的有机基团与季铵盐形成氢键、范德华力等相互作用,增强了季铵盐抗菌剂在材料表面的稳定性和持久性;此外,硅酮材料中的微孔结构也为季铵盐抗菌剂提供了更多的吸附位点,进一步提高了抗菌效果;

[0010] 通过电子束辐射处理,高能电子束辐射能量,使涂层高分子产生交联固化,提高表面的极性、增加表面的粗糙度或引入新的官能团,从而改善粘附性等,可以在中间层表面形成一层致密、稳定耐候性良好的薄膜,有效地阻挡水汽、氧气等物质的渗透,从而增强复合薄膜的阻隔性能;还可以有效地抵抗紫外线、氧化等因素的侵蚀,从而延长复合薄膜的使用寿命;并且通过电子束辐射技术可使其在材料表面发生化学反应,形成坚固的粘接层,提高中间层的表面性能和粘接性能;当中间层经过电子束照射时,由于自由基的生成,会导致薄膜内部发生氧化反应,而通过硅酮的作用下,可以在一定程度上抑制这种氧化反应的发生,从而提高中间层的抗氧化性能,也可以提高薄膜的阻氧性能。电子束辐射还可以促进季铵盐抗菌剂与低密度聚乙烯的相容性,这可以增加抗菌剂在材料中的分散性和渗透性,使其更有效地渗透到材料表面和内部,从而更全面地发挥抗菌作用,还可以改变抗菌剂的分子结构,使其更具有抗菌活性和稳定性。

[0011] 优选的,所述中间层原料包括:低密度聚乙烯80-100份、季铵盐抗菌剂0.1-0.2份以及硅酮2-8份。

[0012] 通过采用上述技术方案,采用上述原料比例制备中间层,能够进一步提高薄膜的耐候性以及抗菌性的同时,进一步提高薄膜的稳定性能。

[0013] 优选的,所述表面层的厚度为16-20 μm ,中间层的厚度为28-32 μm ,基层的厚度为38-42 μm 。

[0014] 通过采用上述技术方案,采用上述层间厚度结构,使得复合薄膜具有较好的防水、防潮、气体阻隔、机械强度、加工性能等优点,能够有效地保护包装内的物品免受外力损伤,可以进行热封、压纹、印刷等加工处理,方便包装和标识,可以有效地阻止氧气、二氧化碳等气体的渗透,保持包装内物品的新鲜度和营养价值。

[0015] 优选的,所述季铵盐抗菌剂采用氯化苄甲乙胺、二癸基二甲基氯化铵、十二烷基三甲基氯化铵或苯扎溴铵。

[0016] 通过采用上述技术方案,采用以上季铵盐抗菌剂均具有良好的抗菌性能,并且可以与硅酮材料表面的微孔结构之间存在一定的范德华力、氢键等相互作用,使得季铵盐抗菌剂能够通过物理吸附的方式附着在硅酮材料表面;季铵盐抗菌剂中的活性基团能够与硅酮材料表面的羟基、氨基等官能团发生化学反应,形成化学键,从而使季铵盐抗菌剂与硅酮材料之间形成牢固的化学结合;以上季铵盐抗菌剂能够增强硅酮材料的抗菌性能,使其对细菌、霉菌等微生物具有更强的杀灭作用;二是硅酮材料能够提高以上季铵盐抗菌剂的稳定性和持久性,使其在材料表面不易被分解和流失。

[0017] 优选的,对中间层采用电子束辐射处理时,温度为50-80 $^{\circ}\text{C}$,压强为100-300kPa,辐射剂量为5-8kGy,处理时间为10-15min。

[0018] 通过采用上述技术方案,采用上述参数对进行电子束辐射处理可以有效地杀死薄膜表面的细菌和微生物,提高其阻隔性能、机械性能和热稳定性等,可以增加全聚乙烯薄膜的表面张力,使其更不容易被水分子渗透,还可以改善全聚乙烯薄膜与其他材料之间的粘

附性,使其更易于粘合和密封。这些效果有助于提高食品包装的安全性、品质和使用寿命。

[0019] 优选的,所述低密度聚乙烯的低密度聚乙烯的熔融指数为0.5-1.3g/10min,密度为0.915-0.925g/cm³;高密度聚乙烯的熔融指数为1.2-1.5g/10min,密度为0.942-0.956g/cm³;高分子量聚乙烯的熔融指数为0.1-0.4g/10min,密度为0.932-0.948g/cm³。

[0020] 通过采用上述技术方案,各层采用上述范围的熔融指数以及密度,可以提供更好的加工性能,在制作食品包装薄膜时,它可以更容易地融合和成型,从而提高生产效率;还可以提供更好的机械性能,制备出的食品包装薄膜将更加坚韧、耐用,能够更好地承受日常使用中的摩擦和压力。可以更好地控制材料表面的粗糙度,减少微生物的附着和滋生,这使得制备出的食品包装薄膜具有更好的卫生性能,有助于保持食品的安全性。

[0021] 优选的,所述抗氧化剂为受阻酚类抗氧化剂。

[0022] 优选的,所述受阻酚类抗氧化剂为2,6-三级丁基-4-甲基苯酚或双2噻吩基二硫醚。

[0023] 通过采用上述技术方案,受阻酚类抗氧化剂与硅酮的复配使用可以产生良好的协同效果,受阻酚类抗氧化剂主要通过捕获自由基或过氧化物来抑制材料的氧化反应,而硅酮则可以形成保护层,防止水分和氧气进入材料内部,从而有效延长材料的储存和使用寿命。两者复配使用,可以相互补充,增强抗氧化效果;受阻酚类抗氧化剂和硅酮都具有较好的热稳定性,可以改善材料的耐热性能。两者复配使用,可以进一步增强材料的热稳定性,使其在高温环境下保持较好的性能。

[0024] 优选的,硅酮采用甲基三甲基硅烷氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油基三甲氧基硅烷、3-氨丙基三乙氧基硅烷或氨基甲基三甲基硅烷。

[0025] 优选的,硅酮采用3-氨丙基三乙氧基硅烷或氨基甲基三甲基硅烷。

[0026] 通过采用上述技术方案,采用上述硅酮物质,引入氨基官能团,使其与聚乙烯材料有更好的分散性、极性、反应性等,并提高与季铵盐抗菌剂的协同作用;硅酮中引入氨基官能团后,可以与受阻酚抗氧化剂中的羟基官能团发生相互作用,形成氢键,从而增强硅酮与受阻酚抗氧化剂之间的协同作用,可以促进硅酮与受阻酚抗氧化剂在材料中的分散和结合,提高材料的抗氧化性能和热稳定性。

[0027] 第二方面,本申请提供一种全聚乙烯型复合薄膜的制备方法,采用如下的技术方案:

[0028] 一种全聚乙烯型复合薄膜的制备方法,制备步骤如下:

[0029] 制备表面层:将高密度聚乙烯和抗氧化剂混合后,通过熔融共混制备成表面层;

[0030] 制备中间层:先将季铵盐抗菌剂和硅酮在60-80°C、搅拌速度为50-150转每分钟下进行混合搅拌后,在与低密度聚乙烯混合,通过熔融共混制备成中间层后,对中间层进行电子束辐射处理;

[0031] 制备基层:将高分子量聚乙烯通过熔融共混制备成基层;

[0032] 复合:将表面层、中间层和基层依次叠加,通过热压复合将各层复合在一起,得到复合薄膜。

[0033] 通过采用上述技术方案,制备的复合薄膜具有三层结构,表面层可以提供良好的抗氧化性能,中间层具有抗菌和抗氧化功能,基层则具有高强度和耐磨性,通过熔融共混方法制备各层,可以实现连续生产,生产效率高,同时各层之间具有良好的粘合性能,提高了复合薄膜的整体稳定性能;电子束辐射处理可以进一步增强中间层的抗氧化性能,提高其

稳定性和耐久性以及其他层间的粘接性能;制备过程中各步骤操作简单,容易控制,制得的复合薄膜具有良好的耐性、抗菌性以及稳定性。

[0034] 综上所述,本申请具有以下有益效果:

[0035] 1、由于本申请采用多层复合制备全聚乙烯复合薄膜,分别采用高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、高分子量聚乙烯作为基材,并在中间层内引入季铵盐抗菌剂以及硅酮,季铵盐抗菌剂可以在硅酮表面形成一层致密的抗菌膜,阻止了微生物的侵入和繁殖,同时,硅酮材料中的有机基团与季铵盐形成氢键、范德华力等相互作用,增强了季铵盐抗菌剂在材料表面的稳定性和持久性。

[0036] 2、本申请中优选采用将所述硅酮通过氨基甲基三甲基硅烷进行改性处理,在硅酮上引入氨基官能团,使其与聚乙烯材料有更好的分散性、极性、反应性等,并提高与季铵盐抗菌剂的协同作用,可以与受阻酚抗氧剂中的羟基官能团发生相互作用,形成氢键,从而增强硅酮与受阻酚抗氧剂之间的协同作用,可以促进硅酮与受阻酚抗氧剂在材料中的分散和结合,提高材料的抗氧化性能和热稳定性。

[0037] 3、本申请的方法,通过将表面层、中间层以及基层,通过熔融共混方法制备各层,可以实现连续生产,生产效率高,同时各层之间具有良好的粘合性能,提高了复合薄膜的整体稳定性能,制备过程中各步骤操作简单,容易控制,制得的复合薄膜具有良好的耐性、抗菌性以及稳定性。

具体实施方式

[0038] 以下结合实施例对本申请作进一步详细说明。

[0039] 本申请中使用的原料来源如下所示:

[0040] 表1原料来源

原料名称	购买来源
高密度聚乙烯	上海阜润塑化科技有限公司
低密度聚乙烯	东莞市广源新材料科技有限公司
高分子量聚乙烯	东莞市亿晟塑胶有限公司
马来酸酐接枝PE粘结剂	东莞市尚亿塑料有限公司
双2噻吩基二硫醚	湖北朗博万生物医药有限公司

[0042] 实施例

[0043] 实施例1

[0044] 一种全聚乙烯型复合薄膜,包括表面层、中间层以及基层;

[0045] 其中表面层包括45kg的高密度聚乙烯和0.225kg的抗氧化剂,高密度聚乙烯的熔融指数为1.2-1.5g/10min,密度为0.942-0.956g/cm³,抗氧化剂为2,2'-亚乙基双[3-叔丁基-4-甲基苯酚。

[0046] 中间层包括80kg的低密度聚乙烯、0.2kg的季铵盐抗菌剂以及2kg的硅酮,低密度聚乙烯的熔融指数为0.5-1.3g/10min,密度为0.915-0.925g/cm³,季铵盐抗菌剂为氯化苄甲乙胺,硅酮采用正十二烷基硅烷氧基硅油。

[0047] 基层包括90kg高分子量聚乙烯,高分子量聚乙烯的熔融指数为0.1-0.4g/10min,密度为0.932-0.948g/cm³。

[0048] 该全聚乙烯型复合薄膜制备步骤如下:

[0049] 制备表面层:将高密度聚乙烯和抗氧化剂按照上述比例混合后,在160°C下进行熔融共混,最后在180°C下通过挤出机挤出成膜材,挤出时螺杆转速在25rpm,牵引速度在15m/min;然后在温度为150°C下调整牵引速度进行拉伸处理,并在温度为95°C下保温定型,最后在冷却温度在30°C之间,风速在1.5m/s的条件下冷却,制得厚度为 23 ± 2 微米表面层;

[0050] 制备中间层:先将季铵盐抗菌剂和硅酮在60°C、搅拌速度为50转每分钟下进行混合搅拌后,再与低密度聚乙烯上述比例混合,在150°C下进行熔融共混,最后在180°C下通过挤出机挤出成膜材,挤出时螺杆转速在25rpm,牵引速度在15m/min;然后在温度为120°C下调整牵引速度进行拉伸处理,并在温度为95°C下保温定型;然后在温度为50°C,压强为100kPa,辐射剂量为5kGy,处理时间为15min,在氮气环境下下进行电子束辐射处理,最后在冷却温度在30°C之间,风速在1.5m/s的条件下冷却,制得厚度为 $25 \pm 2\mu\text{m}$ 的中间层;

[0051] 制备基层:将高分子量聚乙烯在150°C下进行熔融共混,最后在180°C下通过挤出机挤出成膜材,挤出时螺杆转速在25rpm,牵引速度在15m/min;然后在温度为120°C下调整牵引速度进行拉伸处理,并在温度为95°C下保温定型,最后在冷却温度在30°C之间,风速在1.5m/s的条件下冷却,制得厚度为 $40 \pm 2\mu\text{m}$ 的基层;

[0052] 复合:在中间层的两面涂覆马来酸酐接枝PE粘结剂后,将表面层、中间层和基层依次叠粘合后,在温度为180°C,压力为20bar条件下热压复合后得到复合薄膜。

[0053] 实施例2

[0054] 一种全聚乙烯型复合薄膜,包括表面层、中间层以及基层;

[0055] 其中表面层包括50kg的高密度聚乙烯和0.150kg的抗氧化剂,高密度聚乙烯的熔融指数为1.2-1.5g/10min,密度为0.942-0.956g/cm³,抗氧化剂为2,2'-亚乙基双[3-叔丁基-4-甲基苯酚]。

[0056] 中间层包括100kg的低密度聚乙烯、0.1kg的季铵盐抗菌剂以及8kg的硅酮,低密度聚乙烯的熔融指数为0.5-1.3g/10min,密度为0.915-0.925g/cm³,季铵盐抗菌剂为氯化苄甲乙胺,硅酮采用正十二烷基硅烷氧基硅油。

[0057] 基层包括90kg高分子量聚乙烯,高分子量聚乙烯的熔融指数为0.1-0.4g/10min,密度为0.932-0.948g/cm³。

[0058] 该全聚乙烯型复合薄膜制备步骤如下:

[0059] 制备表面层:将高密度聚乙烯和抗氧化剂按照上述比例混合后,在160°C下进行熔融共混,最后在180°C下通过挤出机挤出成膜材,挤出时螺杆转速在25rpm,牵引速度在15m/min;然后在温度为150°C下调整牵引速度进行拉伸处理,并在温度为95°C下保温定型,最后在冷却温度在30°C之间,风速在1.5m/s的条件下冷却,制得厚度为 23 ± 2 微米表面层;

[0060] 制备中间层:先将季铵盐抗菌剂和硅酮在60°C、搅拌速度为50转每分钟下进行混合搅拌后,再与低密度聚乙烯上述比例混合,在150°C下进行熔融共混,最后在180°C下通过挤出机挤出成膜材,挤出时螺杆转速在25rpm,牵引速度在15m/min;然后在温度为120°C下调整牵引速度进行拉伸处理,并在温度为95°C下保温定型;然后对中间膜层在温度为80°C,压强为300kPa,辐射剂量为8kGy,处理时间为10min,在氮气环境下下进行电子束辐射处理,最后在冷却温度在30°C之间,风速在1.5m/s的条件下冷却,制得厚度为 $25 \pm 2\mu\text{m}$ 的中间层;

[0061] 制备基层:将高分子量聚乙烯在150°C下进行熔融共混,最后在180°C下通过挤出

机挤出成膜材,挤出时螺杆转速在25rpm,牵引速度在15m/min;然后在温度为120°C下调整牵引速度进行拉伸处理,并在温度为95°C下保温定型,最后在冷却温度在30°C之间,风速在1.5m/s的条件下冷却,制得厚度为 $40 \pm 2\mu\text{m}$ 的基层;

[0062] 复合:在中间层的两面涂覆马来酸酐接枝PE粘结剂后,将表面层、中间层和基层依次叠粘合后,在温度为180°C,压力为20bar条件下热压复合后得到复合薄膜。

[0063] 实施例3

[0064] 一种全聚乙烯型复合薄膜,包括表面层、中间层以及基层;

[0065] 其中表面层包括43kg的高密度聚乙烯和0.172kg的抗氧化剂,高密度聚乙烯的熔融指数为1.2-1.5g/10min,密度为 $0.942-0.956\text{g}/\text{cm}^3$,抗氧化剂为2,2'-亚乙基双[3-叔丁基-4-甲基苯酚。

[0066] 中间层包括90kg的低密度聚乙烯、0.15kg的季铵盐抗菌剂以及5kg的硅酮,低密度聚乙烯的熔融指数为0.5-1.3g/10min,密度为 $0.915-0.925\text{g}/\text{cm}^3$,季铵盐抗菌剂为氯化苄甲乙胺,硅酮采用正十二烷基硅烷氧基硅油。

[0067] 基层包括90kg高分子量聚乙烯,高分子量聚乙烯的熔融指数为0.1-0.4g/10min,密度为 $0.932-0.948\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0068] 该全聚乙烯型复合薄膜制备步骤如下:

[0069] 制备表面层:将高密度聚乙烯和抗氧化剂按照上述比例混合后,在160°C下进行熔融共混,最后在180°C下通过挤出机挤出成膜材,挤出时螺杆转速在25rpm,牵引速度在15m/min;然后在温度为150°C下调整牵引速度进行拉伸处理,并在温度为95°C下保温定型,最后在冷却温度在30°C之间,风速在1.5m/s的条件下冷却,制得厚度为 23 ± 2 微米表面层;

[0070] 制备中间层:先将季铵盐抗菌剂和硅酮在60°C、搅拌速度为50转每分钟下进行混合搅拌后,再与低密度聚乙烯上述比例混合,在150°C下进行熔融共混,最后在180°C下通过挤出机挤出成膜材,挤出时螺杆转速在25rpm,牵引速度在15m/min;然后在温度为120°C下调整牵引速度进行拉伸处理,并在温度为95°C下保温定型;然后对中间膜层在温度为65°C,压强为200kPa,辐射剂量为6.5kGy,处理时间为13min,在氮气环境下进行电子束辐射处理,最后在冷却温度在30°C之间,风速在1.5m/s的条件下冷却,制得厚度为 $25 \pm 2\mu\text{m}$ 的中间层;

[0071] 制备基层:将高分子量聚乙烯在150°C下进行熔融共混,最后在180°C下通过挤出机挤出成膜材,挤出时螺杆转速在25rpm,牵引速度在15m/min;然后在温度为120°C下调整牵引速度进行拉伸处理,并在温度为95°C下保温定型,最后在冷却温度在30°C之间,风速在1.5m/s的条件下冷却,制得厚度为 $40 \pm 2\mu\text{m}$ 的基层;

[0072] 复合:在中间层的两面涂覆马来酸酐接枝PE粘结剂后,将表面层、中间层和基层依次叠粘合后,在温度为180°C,压力为20bar条件下热压复合后得到复合薄膜。

[0073] 实施例4

[0074] 一种全聚乙烯型复合薄膜,与实施例1的不同之处在于,制得的表面层的厚度为 $18 \pm 2\mu\text{m}$,中间层的厚度为 $30 \pm 2\mu\text{m}$,基层的厚度为 $40 \pm 2\mu\text{m}$ 。

[0075] 实施例5

[0076] 一种全聚乙烯型复合薄膜,与实施例4的不同之处在于,季铵盐抗菌剂采用二癸基二甲基氯化铵。

- [0077] 实施例6
- [0078] 一种全聚乙烯型复合薄膜,与实施例4的不同之处在于,季铵盐抗菌剂采用十二烷基三甲基氯化铵。
- [0079] 实施例7
- [0080] 一种全聚乙烯型复合薄膜,与实施例4的不同之处在于,季铵盐抗菌剂采用苯扎溴铵。
- [0081] 实施例8
- [0082] 一种全聚乙烯型复合薄膜,与实施例4的不同之处在于,抗氧剂为受阻酚类抗氧剂2,6-三级丁基-4-甲基苯酚。
- [0083] 实施例9
- [0084] 一种全聚乙烯型复合薄膜,与实施例4的不同之处在于,抗氧剂为受阻酚类抗氧剂双2噻吩基二硫醚。
- [0085] 实施例10
- [0086] 一种全聚乙烯型复合薄膜,与实施例8的不同之处在于,硅酮采用甲基三甲基硅烷氧基硅烷。
- [0087] 实施例11
- [0088] 一种全聚乙烯型复合薄膜,与实施例8的不同之处在于,硅酮采用乙烯基三甲氧基硅烷。
- [0089] 实施例12
- [0090] 一种全聚乙烯型复合薄膜,与实施例8的不同之处在于,硅酮采用 γ -缩水甘油基三甲氧基硅烷。
- [0091] 实施例13
- [0092] 一种全聚乙烯型复合薄膜,与实施例8的不同之处在于,硅酮采用3-氨丙基三乙氧基硅烷。
- [0093] 实施例14
- [0094] 一种全聚乙烯型复合薄膜,与实施例8的不同之处在于,硅酮采用氨基甲基三甲基硅烷。
- [0095] 对比例
- [0096] 对比例1
- [0097] 一种全聚乙烯型复合薄膜,与实施例1的不同之处在于,中间层的原料不包括硅酮。
- [0098] 对比例2
- [0099] 一种全聚乙烯型复合薄膜,与实施例1的不同之处在于,对中间层不采用电子束辐射处理。
- [0100] 对比例3
- [0101] 一种全聚乙烯型复合薄膜,与实施例1的不同之处在于,中间层的原料不包括硅酮,同时对中间层不采用电子束辐射处理。
- [0102] 性能检测试验
- [0103] 1.阻隔性能:按照标准《GB_T 19789-2005包装材料、塑料薄膜和薄片氧气透过性

试验》的库仑计检测法进行氧气透过率测试。

[0104] 2. 抗菌性能: 抗菌性能参照QB/T 2591-2003《抗菌塑料-抗菌性能试验方法和抗菌效果》(贴膜法) 测试, 检测菌种: 大肠杆菌和金黄色葡萄球菌, 薄膜样品置于室温静置10d后清洗干燥再进行测试。

[0105] 3. 抗氧化性: 用无水乙醇配制成0.02mg/mL的1,1-二苯基-2-三硝基苯肼 (DPPH) 溶液。分别取实施例1-13和对比例1-3的样品, 打孔得直径为10mm的圆片。将样品圆片分别加入10mL的DPPH溶液, 室温磁力搅拌30min后, 取清液于517nm处测吸光值。样品对DPPH自由基的清除率用以下公式计算: $\text{DPPH自由基的清除率} = (A_0 - A_1) / A_0 \times 100\%$; A_0 为未加样品时的吸光度; A_1 为样品加入后的吸光度。

[0106] 4. 耐磨性能测试, 是采用Taber 1700单转盘型磨耗机, 将薄膜样品(宽度为10mm、长度为180mm) 夹持至旋转的转盘平台上, 薄膜样品的表层朝上、内层朝下, 即表层与磨轮抵接; 安装500克砝码作为磨损测试压力, 磨轮上安装S42型砂纸, 控制夹持有薄膜样品的转盘平台转速为72rpm; 测试磨损测试前的薄膜原克重 m_0 以及磨损测试后的薄膜克重 m_1 , 磨损量 $\Delta m = m_0 - m_1$ 。

[0107] 5. 层间结合性能是依照《GB/T 88081988软质复合塑料材料剥离试验方法》中的A法, 采用BLD-200H电子剥离试验机测定各试样的表层与内层之间的剥离强度。

[0108] 实验对象: 采用实施例1-14以及对比例1-3制备得到的复合薄膜作为实验对象分别进行上述实验。

[0109] 表1

测试样品	氧气透过率 cm ³ /(m ² ·24h)	DPPH 自 由基的清 除率%	抗菌性能		磨损量 g	剥离强度 KN/m
			大肠杆菌 抗菌率%	金黄色葡 萄球菌抗 菌率%		
实施例 1	1.05	83.50	87.03	88.15	0.40	3.6
实施例 2	1.10	82.95	88.77	89.58	0.38	3.9
实施例 3	0.90	82.49	89.17	89.61	0.42	3.7
实施例 4	0.72	87.13	85.43	89.67	0.36	3.7
实施例 5	0.73	89.89	86.73	88.07	0.48	3.1
[0110] 实施例 6	0.62	88.55	89.27	87.54	0.43	3.0
实施例 7	0.71	88.31	85.74	85.34	0.46	3.6
实施例 8	0.50	92.91	85.09	85.05	0.44	3.7
实施例 9	0.57	91.20	89.47	87.34	0.40	3.1
实施例 10	0.60	91.62	90.29	91.55	0.40	3.5
实施例 11	0.54	92.89	92.30	91.85	0.47	3.6
实施例 12	0.56	92.72	91.71	92.41	0.30	3.6
实施例 13	0.44	95.88	95.74	94.84	0.37	3.7
实施例 14	0.43	96.83	95.76	92.63	0.41	3.0
对比例 1	2.70	40.45	78.62	72.32	0.38	2.3
[0111] 对比例 2	3.82	45.09	81.61	95.07	1.00	1.4
对比例 3	5.29	25.06	65.13	68.15	0.95	1.3

[0112] 结合实施例1-13并结合表1可以看出,本申请通过将表面层、中间层以及基层进行三层复合制得的复合薄膜具有较好的抗氧化性,阻隔性能、抗菌性能以及层间稳定性,保证复合食品包装薄膜具有较好的阻隔、抗菌性能的同时,有效提高薄膜的稳定性。

[0113] 其中结合实施例1-4并结合表1可以看出,将表面层、中间层以及基层采用特定的比例厚度进行复合时,能够提高复合薄膜的对氧气的阻隔性能,进而保持包装内物品的新鲜度和营养价值。结合实施例4-9并结合表1可以看出,实施例8-9的氧气透过率以及DPPH自由基的清除率明显由于实施例4-7,说明抗氧剂采用2,6-三级丁基-4-甲基苯酚或双2噻吩基二硫醚时,能够进一步提高复合薄膜的抗氧化性能。

[0114] 结合实施例1-14以及对比例1-3,并结合表1可以看出,实施例1-14的抗氧化性能以及抗菌性能明显优于对比例1-3,在复合薄膜的中间层中引入硅酮后,能够进一步提高复合薄膜的抗氧化性能以及抗菌性能;并且在对中间层采用电子束辐射处理时,不但能够有效提高复合薄膜的层间稳定性,并且能够进一步提高复合薄膜的阻隔性能。实施例13-14的

抗氧化性能以及抗菌性能优于实施例10-12,说明本申请当硅酮采用3-氨基三乙氧基硅烷或氨基甲基三甲基硅烷时,能够进一步提高复合薄膜的抗菌性能以及抗氧化性能。

[0115] 本具体实施例仅仅是对本申请的解释,其并不是对本申请的限制,本领域技术人员在阅读完本说明书后可以根据需要对本实施例做出没有创造性贡献的修改,但只要在本申请的权利要求范围内都受到专利法的保护。