

塑料包材透气性能测试研究

——压差法和等压法之异同

苏 远, 赵德坚, 方 剑

(湖南工业大学, 湖南 株洲 412008)

摘 要: 简要阐述压差法和等压法透气性测试原理后, 着重介绍用这两种检测仪器所做的测试及数据间的比对, 讨论两种方法的异同。根据实验数据和讨论, 为选购设备提供参考性建议。

关键词: 塑料薄膜; 阻隔性; 透气性; 压差法; 等压法

中图分类号: TB487

文献标识码: A

文章编号: 1673-9833(2008)02-0009-04

Testing Study on Permeation Property for Plastic Packing Material of Similarities and Differences between the Differential-Pressure Method and Equal-Pressure Method

Su Yuan, Zhao Dejian, Fang Jian

(Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412008, China)

Abstract: After discussing the basic principle of permeation property for differential-pressure and equal-pressure method, a comparison of experimental data and the test with two kinds of instruments are introduced. Finally some advices on selecting an instrument are gained according to the experiments data and discussion made from these methods.

Key words: plastics film; barrier behavior; permeation property; differential-pressure method; equal-pressure method

0 引言

包装材料的阻隔性能在食品包装和药品包装中起着十分重要的作用^[1,2]。阻隔性能包括透气性能和透湿性能, 测试方法多种多样。对于材料透气性能的检测, 压差法是使用时间最久、使用范围最广的一种测试方法。我国一直是采用压差法作为阻隔性测试的基本方法^[3]。但是, 对压差法的测试数据存在一些质疑, 主要有^[4]: 在测试过程中, 由于材料的两侧存在着压差, 这会破坏某些较为脆弱的材料的结构, 产生小裂纹、针孔等缺陷; 还会使材料产生形变, 厚度变薄, 透气面积增大, 从而影响实验结果。那么, 究竟压差法中压差的存在对材料透气性能有无影响? 由此测得的透气量等数据是否可靠? 是用等压法测试仪好, 还是压差法仪器好? 为了搞清楚这些问题, 本文进行了大量的试验。

1 气体渗透基本原理

按照质量迁移理论^[5], 气体分子之所以能透过塑料薄膜, 是在气体分子被薄膜材料吸附并溶入材料后受到高分子材料内的化学势能驱动, 因而能在高分子材料内部移动, 最后气体分子从另一边释放出来(称“解吸附”)。化学势能由化学活性决定, 而化学活性比例于气体浓度。渗透气体分子的浓度 C_i 又可以表示为这类分子的分压强 p_i : $p_i = kC_i$ 。

式中: k 是常数。也就是说, 透过薄膜的气体通量将取决于其两边的分压强。如果在时间 t 内, 透过面积 A 上的测试气体总量为 Q , 则有渗透系数 P 为:

$$P = \frac{Ql}{At(p_1 - p_2)} \quad (2)$$

式中: p_1 、 p_2 是薄膜两边被测气体的分压强; $\Delta p = p_1 - p_2$ 为分压差; l 是薄膜的厚度。

收稿日期: 2007-06-18

作者简介: 苏 远(1955-), 男, 四川宜宾人, 湖南工业大学研究员, 主要从事运输包装, 塑料包装, 包装测试方面的研究。

可以看出, 渗透系数 P 为单位时间内, 在单位分压差的作用下, 单位厚度的材料在其单位面积上透过的测试气体总量 Q 。

通常, 表示材料透气性能主要有 3 个参数, 除了上述渗透系数 P 外, 还有 2 个参数:

1) 透过率 TR (Transmission Rate) 表示单位时间内在单位面积上透过样品的测试气体总量 Q , 表示为: $Q/(At)$;

2) 透气量 R (Permeance) 表示单位时间内在单位分压差的作用下, 在单位面积上透过样品的测试气体总量 Q , 表示为: $Q/(At\Delta p)$ 。

3 个量之间满足如下关系:

$$R=TR/\Delta p, P=R\times l。 \quad (3)$$

2 压差法和等压法的基本方法

2.1 压差法的基本方法

薄膜两端的分压差不但是造成气体分子扩散和渗透的基本条件, 同时也是确定塑料薄膜的透气性能的基本因素。因此, 最早也是最成熟的测定塑料薄膜透气性能的方法就是压差法。测试标准有 GB/T 1038、ASTM D1434、ISO 2556、ISO 15105-1、JIS K 7126 (A 法) 等。这些标准都是在被测样品的两边维持一个大气压的压差 (0.101 33 MPa), 测试在此压差下塑料材料的透气性能。

实际测试中, 通过使用高精度真空计测量低压侧的压力变化量, 从而计算出被测气体的透气量 R 。由此得到的透气量单位一般是: $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot 0.1 \text{ MPa})$, 再根据式 (3), 给出渗透系数 P 。

2.2 等压法的基本方法

随着微量氧探测技术的发展, 微量氧传感器逐步应用在材料的透氧性测试领域中, 形成了透气性测试中的传感器法。利用不同的气体传感器, 可以检测不同气体对材料的渗透性能。目前, 对氧气和二氧化碳的传感器法检测工艺已经成熟, 另外还可以利用气象色谱法检测材料的透气性。传感器法和气象色谱法都可以归为透气性测试的等压法。

ISO15105-2 中给出的传感器法测试原理 (见图 1) 如下: 试样将渗透腔隔成 2 个独立的气流系统, 一侧为流动的测试气体 A (一般为纯氧气或是含氧气的混合气体), 另一侧为流动的工作载气 B (一般为氮气)。试样两边的压力相等, 但氧气分压不同。在氧气分压差的作用下, 氧气透过试样被氮气载送至传感器中, 由传感器精确测量出氮气流中携带的氧气量, 从而计算出材料的氧气透过率。由传感器法直接测得的是氧气透过率, 其常用单位是: $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 由式 (3) 给出透气量 R 及渗透系数 P 。

在检测氧气透过率时使用的是氧传感器。如果将

传感器换为二氧化碳传感器, 就能检测材料的二氧化碳透过率。

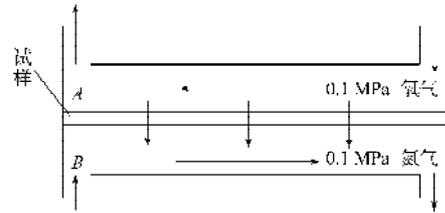


图 1 传感器法 (等压法) 测试原理图

Fig. 1 Principle chart of equal-pressure method

3 实验安排

实验中压差法测试仪采用济南兰光机电技术有限公司生产的 VAC-V1 型气体渗透仪和 BTY-B1 型透气性测试仪。VAC-V1 型压差法气体渗透仪可测得材料的透气量 R 、渗气系数 P 、扩散系数 D 、溶解度系数 S 。标准试验方法在低压侧采用多孔纸支撑试样, 可较好地消除压力差对试样的影响, 使得试样尽管经受压力依然可以保证不出现明显的形变。图 2 所示为 VAC-V1 型测试仪实验安排。

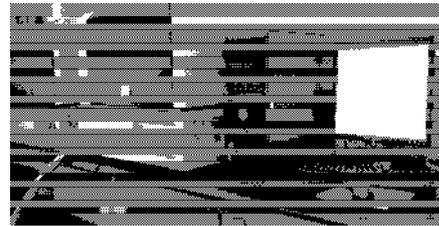


图 2 VAC-V1 气体渗透测试仪

Fig. 2 Gas permeability tester VAC-V1

等压法测试采用济南兰光机电技术有限公司生产的 TOY-C1 型薄膜/容器透氧仪和美国膜康 MOCON OX-TRAN2/21 型透氧测试仪。这类仪器采用了基于库仑原理的高精度微量氧传感器来检测材料氧气透过率。传感器中每通过 1 个氧气分子, 就会释放出 4 个电子, 氧分子数量和电子数量的关系是成线性正比的, 准确率较高,

且不受渗透浓度和传感器环境变化影响。OX-TRAN2/21 型透氧仪如图 3 所示。试样采用软包装材料中最常用的高聚物, 以及一些复合材料, 涉及高中低阻隔性范围。

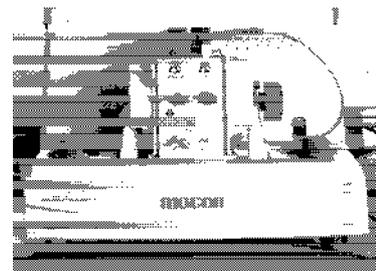


图 3 OX-TRAN2/21 透氧仪

Fig. 3 Oxygen transmission rate tester OX-TRAN2/21

4 测试数据与分析

通常,即使是基于同种方法的不同仪器之间,也会有一定的误差(即所谓台间差)。压差法与等压法的测试模型不同,出具数据单位也不相同,因此,不能对两种测试方法的原始测试数据进行直接比对。按照标准要求,只有在采用标准膜对两种仪器进行标定后,才有可能直接比较。但从气体渗透基本原理来说,两种不同方法的基本原理是一样的,它们都需要在试

样两边维持一个分压差,才能保证气体分子可以从高浓度的一侧往低浓度一侧进行渗透。两种方法的根本不同点只在获得分压差的方式不一样。这样,就有了将两种方法的测试数据进行比较的依据。由此可将两种测试方法的原始测试数据作变换后进行比较。

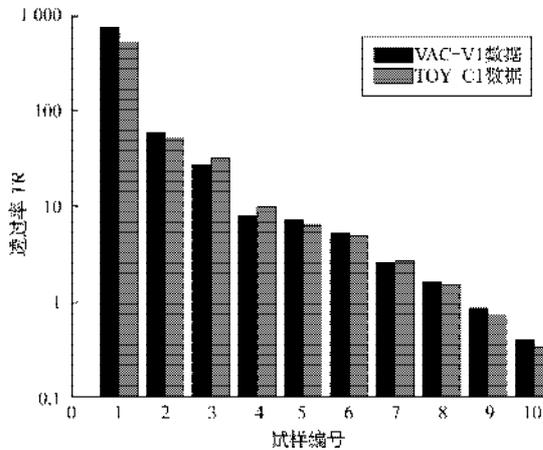
表1是用兰光公司的两种不同方法的测试仪测得的结果。图4是将表1中的每一样品的测试数据取平均值后,取两种方法的TR数据作的比对图。

表1 压差法测试仪 VAC-V1 与等压法测试仪 TOY-C1 的测试数据比对表

Table 1 Comparison of tested datas from tester VAC-V1 and TOY-C1

试样编号	试样材质	透气量 R (VAC-V1 数据) /(cm ³ ·(m ² ·d·0.1 MPa) ⁻¹)			透过率 TR (TOY-C1 数据) /(ml·(m ² ·d) ⁻¹)		
		1	2	3	1	2	3
1	复合膜 2#	749.96	752.630	752.84	543.091	557.527	543.683
2	PE/PE/TIE/PA/TIE/PE/PE	63.393	61.811	58.976	53.10	54.47	
3	PVDC 涂布膜 3#(20 μm)	28.1			32.66	33.27	33.52
4	复合膜 3#	7.98			9.95	10.00	
5	PVDC 涂布膜 2#(20 μm)	7.251	7.810		6.29	6.47	6.56
6	PET/PVDC	5.30			4.96	4.92	4.98
7	PE/VMPET/PE(40 μm)	2.581	2.630	2.531	2.80	2.79	
8	PVDC 涂布膜 2#(20 μm)	1.647			1.45	1.43	1.69
9	OPP/VMPET/LLDPE	0.881	0.813	0.882	0.75	0.72	
10	镀铝复合膜	0.417	0.402	0.374	0.31	0.36	

注: 试验中 TOY-C1 用的氧气纯度为 99.9 %



注: 横坐标中的数字对应表1中的编号, 每一数字代表一种材料

图4 两种方法获得的透过率 TR 比对

Fig. 4 Comparison of TR from two methods

表2是根据膜康OX-TRAN2/21透氧仪和兰光BTY-B1型透气性测试仪测得的数据。这里兰光BTY-B1实测的数据是透气量,而OX-TRAN2/21实测的数据是透过率。将BTY-B1实测的透气量转换为透过率,列在表2中。表2中的数据已经对实测数据取了平均值(每个样品测3次)。

通过表1、2可知,在测试材料透氧量的增长趋势上,两种方法的测试结果表现出了很好的一致性,即如果材料的阻氧性差,则两种方法的测试数据均大,如果材料的阻氧性优,则测试数据均小。大多数压差法的数据都大于等压法的数据。几款设备各自都表现出了较理想的数据重复性。两种数据的差别主要表现在,当材料的透气量大时,差别较小;当透气量小时,差别较大。

表2 压差法测试仪 BTY-B1 与 MOCON 等压法测试仪 OX-TRAN2/2 的透过率 TR 比对表

Table 2 Comparison of transmission rate TR from tester BTY-B1 and OX-TRAN2/2

试样编号	试样名称	厚度 / μm	透过率 / (ml·(m ² ·d) ⁻¹)		两种数据差值 / %
			兰光 BTY-B1 型透气性测试仪	MOCON OX-TRAN 2/21 透氧仪	
1	BOPP	28	922.373 7	889.917 5	3.64
2	透明 C 薄膜	35	687.790 5	658.741 0	4.41
3	PET	25	60.864 58	52.647 63	15.60
4	BOPP/MCPE	50	4.575 619	4.204 217	8.83
5	PE/AL/PET	65	0.089 245 3	0.084 056	6.17

仅根据上述试验数据,还不能断定哪种设备的数据更准确。因为首先这两组测试是在不同的实验室完成的,二者的环境控制不一致,这将直接导致数据的差异;其次是两种不同方式的测试仪,要想在绝对值方面进行对比,除了测试条件要一致外,还必需要用标准膜进行标定,而目前还没有找到合适的标准膜。尽管如此,本试验工作仍可了解到并解决如下问题:

1) 测试原理:二者均遵循气体渗透基本原理,主要是在如何实现分压差的方法上和传感器的使用上存在差异。

2) 仪器可操作性:压差法仪器较等压法仪器容易上手。等压法仪器由于要使试样两侧的流动气体均维持一个大气压,其操作更为严格。在测试前还需对测试腔预吹8~10 h,使测试腔环境达到稳定状态。因此,操作复杂一些。

3) 气体通用性:压差法设备最显著的优点是适用于较多种类气体,而等压法受传感器检测种类的限制,目前仅有氧气和CO₂传感器,且不能实现在同一等压法设备上直接对换两种气体的检测传感器。

4) 精度和测试范围:等压法设备与压差法设备在测试精度上是相当的,但测试范围有区别:如MOCON公司OX-TRAN2/2透氧仪常规测试范围通常为0.1~2 000 ml/(m²·d),最低能达到0.005 ml/(m²·d);兰光最新的压差法设备VAC-V3型测试仪常规测试范围通常在0.01~50 000 cm³/(m²·d·0.1 MPa),最高可以扩展到500 000 cm³/(m²·d·0.1 MPa)。从实验中还可以看到,对测试数据的分散性,即对同一类样品多次测得的数据之间的差别。当材料的阻隔性低时,两种方法均不大(在1%~4%之间);但当材料的阻隔性高时,则压差法测得的数据之间的差别要大于等压法测得的数据之间的差别。如表1中可以看到,对1号试样,压差法测得的数据之间的差别最大为3.6%,而等压法最大为1.7%;对6号及7号试样,压差法测得的数据之间的差别为1.9%,而等压法为0.7%。表2的数据也有同样结果。因此,等压法在测量高阻隔性材料时更精确;但当阻隔性低时,等压法由于传感器的原因,一般都不能使用。而压差法设备则可以面对各种中低阻隔性的材料。

5) 适用性:等压法设备的问世和发展,曾经一度质疑压差法及其设备的适用性,认为薄膜两侧存在较大压差会破坏材料自身的性能结构,测试得到的数据将毫无意义。最近的工作^[6]证明,在压差法的实用范围内压差对试样阻隔性没有影响。而等压法中工作载气的逆向渗透对测试气体正向渗透的影响,却还不清楚。这也许是等压法数据大多小于压差法数据的一个原因。根据实际包装情况,等压法更适用于充气、气调等包装件的测试。

6) 测试周期:由于等压法在测试前还需对测试腔预吹8~10 h,一般而言,压差法的测试时间要短于等压法的测试时间。但如果是对高阻隔性材料,压差法的测试时间还是大于等压法的测试时间。

7) 经济性:如不计仪器自身的价格,在测试耗材方面,等压法总测试时间较长,对氧气、氮气的使用量相对较大。并且,如果要用氮氢混合气体作载气的话,虽然可以大大提高测试精度,但氮氢混合气体的成本也会大大高于纯氮气体。等压法设备的传感器是消耗型的(MOCON的传感器可保证在正常使用条件下,若每天工作24 h,对中等阻隔性的材料进行测试,可以使用5年)。一般而言,当检测项目专一而且测试频率不高时,或者检测材料的阻隔性好时,可选择等压法,这样可以获得较好的准确度。若检测气体类别较多,检测材料阻隔性变化范围较大,或测试频率较高时,就要考虑采用压差法设备,以避免更换传感器所带来的昂贵费用。

5 结论

压差法和等压法是方法不同的两种检测手段,检测原理都是遵循质量迁移理论。样品两边被测气体的分压差,扮演了重要的角色。两种方法的主要不同点是实现分压差的方法以及使用的传感器不一样。

压差法和等压法均能较好地表现材料的阻隔性。压差法与等压法测试设备所测得的数据的重复性和一致性较为理想。但如要直接比对两组数据的优劣,则还需要有合适的标准膜。

在选择测试仪器时,可以根据前节讨论的仪器可操作性、气体通用性、精度和测试范围、适用性、测试周期和经济性这几个方面,按照自己的主要用途,选择适合自己的仪器。

参考文献:

- [1] 刘力桥,奚德昌.防潮包装的研究方法[J].包装工程,2003,24(2):19-22.
- [2] 滕立军,李永馨,冯梅,等.水果蔬菜保鲜薄膜研究与应用[J].中国包装工业,2002,94:48-49.
- [3] 赵江.包装材料的等压法透氧性测试[J].中国包装工业,2005(11):70-71.
- [4] 廖启忠.包装的渗透和泄漏[J].塑料包装,2002,12(1):32-39.
- [5] Hernandez R J, Sekle S E M, Culter J D. Plastics Packaging [M]. Munich: HANSER Publishers, 2000.
- [6] Su Yuan, Merken Zhang, Zhao Jiang, et al. Effect of Pressure Difference on Permeability Test for Plastic Film[C]//23rd IAPRI Symposium on Packaging. Windsor: PIRA international, 2007: 41.

(责任编辑:张亦静)