

温度、湿度和拉伸取向对聚丙烯薄膜透湿性能的影响

刘丽霞¹, 范贵生¹, 董同力¹, 黄丽雪¹, 吴光继²

(1. 内蒙古农业大学, 呼和浩特 010018; 2. 内蒙古伊利实业集团股份有限公司, 呼和浩特 010080)

摘要: 研究了环境相对湿度和温度对 3 种不同取向聚丙烯(PP)薄膜的水蒸汽透过率的影响。试验结果表明: 随着温湿度的增大, 聚丙烯薄膜的水蒸汽透过率也增大; 聚丙烯薄膜的水蒸汽透过系数受温度的影响要显著于相对湿度; 在一定的温湿度条件下, 双向拉伸聚丙烯(BOPP)、单向拉伸聚丙烯(OPP)和未拉伸聚丙烯(CPP)3 种薄膜的透湿系数值依次增加, 说明拉伸取向操作可提高 PP 薄膜的阻湿性能。

关键词: 双向拉伸聚丙烯膜; 单向拉伸聚丙烯膜; 未拉伸聚丙烯膜; 水蒸汽透过率; 水蒸汽透过系数

中图分类号: TB484.3; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)03-0042-04

Effect of Temperature, Relative Humidity and Orientation on Water Vapor Permeability of Polypropylene Films

LIU Li-xia¹, FAN Gui-sheng¹, DONG Tunglag¹, HUANG Li-xue¹, WU Guang-ji²

(1. Inner Mongolian Agriculture University, Hohhot 010018, China; 2. Inner Mongolian Yili Industrial Group Co., Ltd., Hohhot 010080, China)

Abstract: The influence relative humidity and temperature on water vapor transmission rate of polypropylene films with different tropisms were studied. The result indicated that the water vapor transmission rate of polypropylene films increases with temperature and relative humidity; temperature has greater influence on water vapor permeability of polypropylene films than humidity; under the same temperature and relative humidity, water vapor permeability of BOPP, OPP, and CPP films increases successively. It was concluded that vapor permeability of PP films decreases by stretch orientation.

Key words: biaxial orientation polypropylene films; orientation polypropylene films; cast polypropylene films; water vapor transmission rate; water vapor permeability

水蒸汽透过系数是评价包装材料阻水性能的重要参数之一, 直接影响食品类商品的质量和货架期, 也是包装设计的重要依据^[1]。包装材料的水蒸汽透过系数来源其水蒸汽透过率, 通常用称量法^[2]和红外传感器法^[3]来测定。红外传感器法比称重法能更准确地控制温度与相对湿度, 使得薄膜材料的水蒸汽透过率在不同条件下的测定成为可能。由于成膜高分子链所带基团不同, 薄膜的阻水性能受环境影响程度表现出明显的差异^[4]。笔者对不同取向的薄膜在不同温湿度条件下的水蒸汽透过率进行实验研究, 探索聚丙烯薄膜材料的水蒸汽渗透规律。

1 试验

1.1 材料

材料: 双向拉伸聚丙烯薄膜(BOPP, 28 μm), 黄山永新股份有限公司; 单向拉伸聚丙烯薄膜(OPP, 30 μm), 黄山永新股份有限公司; 未拉伸聚丙烯薄膜(CPP, 30 μm), 黄山永新股份有限公司; 干燥氮气(纯度 99.9%), 呼和浩特恒圣科学器材公司。

1.2 仪器与设备

Permatran-W Model 3/61 型透湿仪, 美国 mo-con 公司; 千分尺; 圆形样品制作模具。

收稿日期: 2011-11-17

作者简介: 刘丽霞(1984—), 女, 内蒙古人, 内蒙古农业大学硕士生, 主攻食品包装与储运。

1.3 水蒸汽透过率(WVTR)的测定

水蒸汽透过率用 Permatran-w3/61 型透湿仪,根据 GB/T 26253—2010^[5] 方法进行测定。将无针孔、皱褶、折痕,厚度均匀,表面平整,无气泡的市售聚丙烯薄膜,用模具裁成圆形,测试的有效面积为 10 cm^2 。密封好的试样预热平衡 1 h ,相对湿度设置为 50% , 60% , 70% , 80% , 90% , 温度设置为 $20, 25, 30, 35, 40\text{ }^\circ\text{C}$ 。即每取一个湿度值与 5 个不同温度值各组合一次进行实验。每一个温湿度组合重复 3 次实验,取其平均值作为实验结果。每一次实验的结果,仪器将直接输出水蒸汽透过率($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$)的值。

在测试过程中,试样一侧充满一定湿度的氮气(测试气体),另一侧为流动的干燥氮气(载气),水蒸汽从高湿度一端透过薄膜到达载气一侧,由载气将透过的水蒸汽送到红外传感器,传感器接收水蒸汽将其转化为电信号,并响应为水蒸汽透过率。

1.4 水蒸汽透过系数(WVP)测定

试样水蒸汽透过系数的计算公式^[6]为:

$$P_{\text{wv}} = \frac{\text{WVTR} \times D}{\Delta p} = \frac{\text{WVTR} \times D}{S \times (H_2 - H_1)} \quad (1)$$

式中: P_{wv} 为水蒸汽透过系数($\text{g} \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{Pa})$); WVTR 为水蒸汽透过率($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$); D 为薄膜平均厚度(μm); Δp 为薄膜两侧水蒸汽压差(Pa); S 为测定温度下水的饱和蒸汽压(Pa); H_2 和 H_1 分别为膜两侧的相对湿度(%)。

2 结果及讨论

2.1 温度对聚丙烯膜透湿性的影响

因为在所设定的各个相对湿度条件下,温度在 $20 \sim 40\text{ }^\circ\text{C}$ 之间变化时,3 种薄膜的水蒸汽透过率和水蒸汽透过系数随温度变化的规律基本一致,所以只给出了相对湿度为 50% 时的结果,见图 1—2。从图 1 可以看出,随着环境温度的升高,聚丙烯薄膜的水蒸汽透过率均呈现出增大的趋势。由图 2 可以看出,随着温度升高,聚丙烯薄膜的水蒸汽透过系数也不断增加。其原因可能是随着温度的升高,聚丙烯密度将会降低,导致聚丙烯分子链的自由体积和链段的蠕动程度均逐渐增加,从而处于高温时,水分子在聚丙烯薄膜中的扩散运动加剧,导致水蒸汽透过率增加。同时水分子本身的热运动也随温度的升高而加剧,所以水分子在聚丙烯薄膜中的扩散系数也会增加。这些因

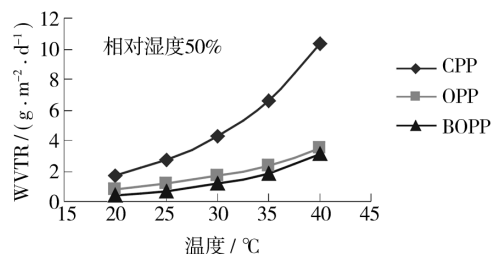


图 1 温度对水蒸汽透过率的影响

Fig. 1 Changes of water vapor transmission rate with temperature

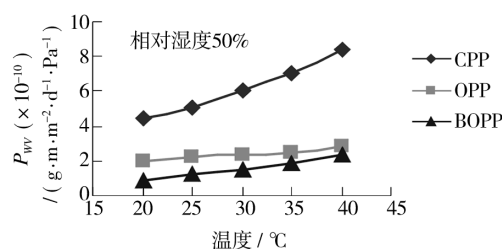


图 2 温度对水蒸汽透过系数的影响

Fig. 2 Changes of water vapor permeability with temperature

素加大了水分子在高温时通过聚丙烯薄膜中的扩散速度和透过量。

另一方面,在图 1 和 2 中观察到水蒸汽透过率和水蒸汽透过系数与聚丙烯薄膜的制备方式有很大的关系。无论在哪个温度条件下, BOPP 薄膜的 WVTR 和 P_{wv} 值最小, CPP 薄膜的 WVTR 和 P_{wv} 值是最大, OPP 薄膜的这 2 项值在 BOPP 薄膜和 CPP 薄膜之间。聚合物分子的取向将会提高其结晶度,使得大部分的分子链段有序地排列。结晶度的提高导致材料中的无定形区将减少,从而使水分子在无定形区中的透过速度大大降低。正是这种原因导致双向取向的 BOPP 薄膜的 WVTR 与 P_{wv} 值呈现出很小的值,说明分子的取向将大幅度地提高 PP 材料的阻湿性。

2.2 相对湿度对聚丙烯膜透湿性的影响

因为在所设定的各个温度条件下,3 种薄膜的水蒸汽透过率与水蒸汽透过系数随相对湿度的变化规律基本一致,所以只给出了温度为 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时的结果,见图 3—4。用线性函数 $Y = AX + B$ 拟合 3 种薄膜水蒸汽透过率实验数据值,得到 BOPP 薄膜, OPP 薄膜和 CPP 薄膜拟合线的 R^2 值分别为 $0.988\ 8$, $0.973\ 4$ 和 $0.969\ 1$ 。可以认为,相对湿度在 $50\% \sim 90\%$ 之间时,

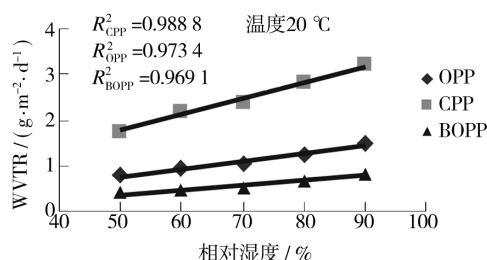


图3 相对湿度对水蒸汽透过率的影响

Fig. 3 Changes of water vapor transmission rate with relativity humidity

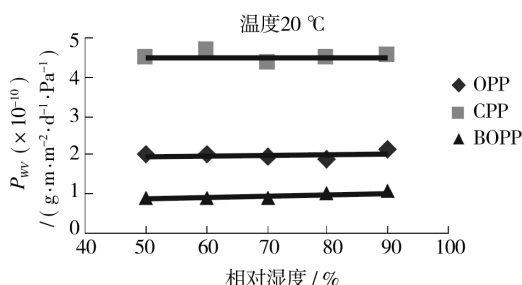


图4 相对湿度对水蒸汽透过系数的影响

Fig. 4 Changes of water vapor permission with relativity humidity

3种薄膜的水蒸汽透过率与环境相对湿度成正比关系。这种线性关系与材料对水的敏感程度有密切关联,聚丙烯薄膜由疏水性单体聚合而成,薄膜的吸水率仅为0.01%^[8],水分子与PP分子之间没有明显相互作用,故聚丙烯薄膜的水蒸汽透过率值随环境相对湿度的变化趋势符合Fick第一定律^[7]。

比较水蒸汽透过率的等温曲线发现,当相对湿度从50%增加到90%时,3种薄膜的水蒸汽透过率值不断地增大,原因是随着相对湿度的增大,薄膜两侧水蒸汽分压差值增大,使得更多的水蒸汽透过薄膜。

从图4的数据可以看出,当温度不变,相对湿度在50%~90%变化时,3种薄膜的水蒸汽透过系数没有发生明显的规律性变化,基本趋于一条平行于横坐标的直线。聚合物中水分的存在改变气体与水蒸汽在薄膜中的扩散能力,且多数情况下起到增塑剂的作用,增加了聚合物的自由体积^[9-11]。然而聚丙烯属于疏水性高分子,吸水率极低且很难吸收环境中的水分,因此在环境湿度变化的情况下水蒸汽的扩散能力没有发生变化,图3中水蒸汽透过率的变化只是与薄膜两侧的水蒸汽分压差的变化有关。

2.3 不同材料薄膜的水蒸汽透过系数

在温度不变,相对湿度相同的条件下,BOPP,OPP和CPP薄膜的水蒸汽透过系数见图5。从图5

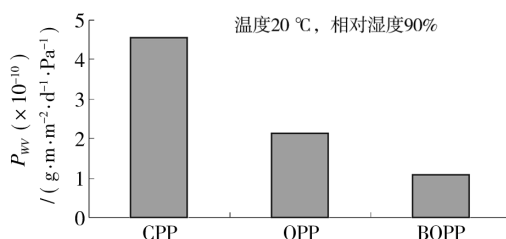


图5 BOPP膜、OPP膜、CPP膜的水蒸汽透过系数

Fig. 5 Water vapor permission values of BOPP, OPP, and CPP films

可以看出,分子取向程度的不同,材料的水蒸汽透过系数也不相同。CPP薄膜的 P_{wv} 值最大,BOPP薄膜的 P_{wv} 值最小。聚丙烯是半结晶性材料,存在结晶区与无定形区。结晶区结构比较紧密,通常情况小分子物质从结构松散的无定形区中通过,而经过取向拉伸后,聚丙烯的结晶度将提高,结构松散的无定形区将减少,因此小分子物质通过PP的有效途径就减少了。BOPP薄膜的结晶度要高于OPP薄膜的结晶度,因此BOPP,OPP,CPP薄膜的水蒸汽透过系数值依次增加。

3 结论

温度升高,BOPP薄膜、OPP薄膜和CPP薄膜水蒸汽透过率和水蒸汽透过系数均增大。随着相对湿度的增大,BOPP薄膜、OPP薄膜和CPP薄膜水蒸汽透过率不断增加,与相对湿度基本呈现线性正比关系;水蒸汽透过系数随相对湿度的增加没有明显的变化。由于受拉伸取向的影响,经过双向拉伸的BOPP薄膜的水蒸汽透过系数明显变大。在选择聚丙烯薄膜作为包装食品的材料时,应注意环境温湿度对其阻湿性能的影响。

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.
LIU Li-qiao, XI De-chang. Investigating Method for Moisture Proof Packaging [J]. Packaging Engineering, 2003,24(2):19-22.

- [2] ASTM S. Designation: E96-E80 Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials[S].
- [3] ASTM Standard. Designation: F 1249-90 Standard Test Methods for Water Vapor Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using a Modulated Infrared sensor[S].
- [4] 陈默, 王志伟, 胡长鹰, 等. 水蒸汽在软包装薄膜中的传递行为[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(10): 42-45.
CHEN Mo, WANG Zhi-wei, HU Chang-ying, et al. Vapor Permeation in Flexible Packaging Films[J]. Polym Mater Sci & Eng, 2009, 25(10): 42-45.
- [5] GB/T 26253-2010, 塑料薄膜和薄片水蒸汽透过率的测定 红外检测器法[S].
GB/T 26253-2010, Determination of Water Vapor Transmission Rate for Plastics-film and Sheeting-infrared Detection Sensor Method[S].
- [6] 滕丽菊. 壳聚糖复合膜的制备及其性能研究[D]. 广州: 暨南大学, 2008.
TENG Li-ju. Preparation and Property of Chitosan Complex Film[D]. Guangzhou: Food Science of Jinan University, 2008.
- [7] 陈默. 大豆分离蛋白抑菌膜性能评价及抑菌剂释放研究[D]. 无锡: 江南大学, 2010.
CHEN Mo. Properties of Soy Protein Isolated Films and Release of Antimicrobial from Films [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2010.
- [8] 陈平, 廖明义. 高分子合成材料学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
CHEN Ping, LIAO Ming-yi. Synthetic Materialogy of High Polymer [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
- [9] WURSTER D E, BHATTACHARJYA S, FLANAGAN D R. Effect of Curing on Water Diffusivities in Acrylate Free Films as Measured via Sorption Technique[J]. AAPS Pharm Sci Tech, 2007, 8(3): 70-71.
- [10] TANO K, MATHIAS K O, DOYON G, et al. Comparative Evaluation of the Effete of Storage Temperature Fluctuation on Modified Atmosphere Packages of Selected Fruit and Vegetables [J]. Post Harvest Biology and Technology, 2007, 46(3): 212-221.
- [11] 颜钰. 果品保鲜包装用塑料薄膜的阻隔性能研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2010.
YAN Jue. Research on Plastic Film Barrier Properties of Fresh Fruits Packaging [D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2010.

(上接第 41 页)

- YANG Ling, AN Mei-qing. Packaging Materials and Its Applications [M]. Chengdu: Southwest Jiaotong University Press, 2011.
- [4] 罗辉甲, 曹国荣, 刘全校. 基于静态压缩实验的包装缓冲材料性能研究[J]. 中国科技博览, 2009, 32: 119-120.
LUO Hui-jia, CAO Guo-rong, LIU Quan-xiao. Based on the Static Compression Test of Buffer Packaging Material performance[J]. China Science and Technology Review, 2009, 32: 119-120.
- [5] 杨嫣红, 王志伟. 缓冲包装材料及其性能研究进展[J]. 包装工程, 2003, 24(4): 96-99.
YANG Yan-hong, WANG Zhi-wei. Research Progress in Cushioning Materials and Their Properties[J]. Packaging Engineering, 2002, 23(4): 96-99.
- [6] 马庭, 王一临, 万军, 等. 常用缓冲包装材料静态压缩特性试验研究[J]. 包装工程, 2002, 23(2): 4-8.
MA Ting, WANG Yi-lin, WANG Jun, et al. Common Buffer Packing Materials Static Compress Property Testing Study[J]. Packaging Engineering, 2002, 23(2): 4-8.
- [7] 刘乘, 王宝霞. 几种常用缓冲材料的性能研究[J]. 包装工程, 2005, 26(6): 85-86.
LIU Cheng, WANG Bao-xia. Research on Properties of Several Cushion Materials [J]. Packaging Engineering, 2005, 26(6): 85-86.
- [8] 郭彦峰, 许文才. 包装测试技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
GUO Yan-feng, XU Wen-cai. Packaging Testing Technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [9] GB 8168, 包装用缓冲材料静态压缩实验方法[S].
GB 8168, Static Compression for Package Cushioning Materials Experiment Method[S].