

FST-01 薄膜热缩性能测试仪测量结果的比较研究

郝文静¹, 王望舒², 周伟芳¹

(1. 济南兰光机电技术有限公司, 济南 250031; 2. 国家包装产品质量监督检验中心(济南), 济南 250102)

摘要: 目前, 国内包装行业多数采用恒温油浴和烘箱来进行薄膜收缩率的检测, 而较少测试收缩力值。介绍了常用的收缩率测试标准, 并重点介绍了 ISO 14616 与 DIN 53369 收缩力值的测试方法; 采用 ISO 14616 的方法通过试验对低密度聚乙烯 LDPE、非结晶型共聚酯 PETG、单向拉伸聚苯乙烯 OPS、多层共挤聚烯烃 POF 和双向拉伸聚丙烯 BOPP 等 5 种材料进行了测试。结果表明, 该方法不仅可以检验聚乙烯、乙烯共聚物及其混合物的收缩性能, 也可检验其他热收缩膜的收缩性能。

关键词: 收缩膜; 热缩力; 冷缩力; 收缩率; ISO 14616

中图分类号: TB484.3; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2013)11-0068-04

Comparative Study of Test Results of FST-01 Film Thermal Shrinkage Tester

HAO Wen-jing¹, WANG Wang-shu², ZHOU Wei-fang¹

(1. Labthink Instruments Co., Ltd., Jinan 250031, China; 2. National Supervision and Inspection Center for Packaging Product Quality (Jinan), Jinan 250102, China)

Abstract: Currently, heatings by oil-bath and oven are major methods used in domestic for packaging industry to test the shrinkage ratio of plastic films, but the shrinking force and contracting force is less measured. The common shrinkage testing standards were introduced with focuses on the testing methods of shrinking force and contracting force in ISO 14616 and DIN 53369. LDPE, PETG, OPS, POF and BOPP were tested using method of ISO 14616. The results showed that ISO 14616 is available for the measurement of shrinkage properties of polyethylene, ethylene copolymers, and their mixtures as well as other heat-shrinkable films.

Key words: shrinkable film; shrinking force; contracting force; shrinkage ratio; ISO 14616

热收缩膜包装是目前广泛使用的一种包装形式, 具有包装紧实、透明美观、适应性强等特点, 常用于饮料、日化、烟草、肠类等产品的包装。热收缩膜属于高分子材料, 收缩原理为高温拉伸时, 分子链段在拉伸方向上取向, 无序卷曲的分子链段进行有序排列, 当温度急速降低时, 分子链段取向结构与内应力被“冷冻”, 当高聚物再次被加热到拉伸时的温度时, 分子链段发生解取向, 恢复到无序卷曲形态, 宏观上即表现为热收缩^[1]。收缩力与收缩率是判定收缩性能好坏的主要指标, 目前常使用恒温油浴和烘箱对材料收缩性能进行测试。

1 检验标准

1.1 采用恒温油浴测试

采用恒温油浴对收缩性能进行测试, 具有代表性的国家标准有 GB/T 19787—2005《包装材料 聚烯烃热收缩薄膜》和 GB/T 13519—1992《聚乙烯热收缩薄膜》。测试方法为采用 120 ± 2 °C 的恒温油浴将试样加热一定的时间后取出, 冷却后测量材料横纵向尺寸的变化, 以此计算薄膜收缩率^[2-3]。计算公式如下:

$$S = \frac{L_0 - L}{L_0} \times 100\%$$

收稿日期: 2013-01-14

作者简介: 郝文静(1985-), 女, 山西人, 硕士, 济南兰光机电技术有限公司实验室研究员, 主要从事食品包装研究。

式中: S 为收缩率(%); L_0 为加热前试样的长度(mm); L 为加热后试样的长度(mm)。

该方法的优点是油浴温度控制稳定,能较好地控制薄膜收缩率检验环境,结果可靠。该方法只能用于检验收缩率,而无法测试收缩力值。

1.2 采用烘箱测试

GB/T 10003—2008《普通用途双向拉伸聚丙烯(BOPP)薄膜》、GB/T 16958—2008《包装用双向拉伸聚酯薄膜》和 GB/T 15267—94《食品包装用聚氯乙烯硬片、膜》中规定利用烘箱对薄膜的收缩率进行测试。即将试样放入恒温烘箱中,在一定温度下加热一段时间后,取出冷却,测量试样横纵向尺寸的变化,计算收缩率^[4-6],公式与采用恒温油浴测试的相同。

该方法较少用于收缩膜测试,一般用于测试拉伸型薄膜的收缩率。另外,该方法无法测试收缩力值。

1.3 其他

1.3.1 DIN 53369—1976 标准

DIN 53369—1976(以下简称 DIN 53369)《塑料薄膜检验方法 收缩力的测定》中采用无行程力学测试装置测试试样收缩力,该标准专门用于测定塑料薄膜的收缩力值^[7]。此标准中,收缩力值是指在薄膜受热后所产生的力值,测试时需将试样夹持在固定夹具间,夹具不得因受到收缩力值而产生位移,否则将使测试值变小。该标准可测试塑料薄膜的最大热收缩力、一定温度下的收缩力、冷却到室温后的收缩力和与时间有关的收缩力。其中,冷却到室温后的收缩力即冷缩力,是指从加热腔中取出试样 20 min 后的收缩力值。该标准方法可检测试样的收缩力,但未规定收缩率的测试方法。

1.3.2 ISO 14616—1997 标准

ISO 14616—1997(以下简称 ISO 14616)《塑料聚乙烯、乙烯共聚物及其混合物的热收缩薄膜 收缩应力的测定》规定了试样的热缩力、冷缩力、热缩应力、冷缩应力与收缩率的测试方法^[8]。对收缩力的测试采用无行程力学测试装置,测试原理与 DIN 53369 一致。该标准中对冷缩力的定义与 DIN 53369 不同,指的是试样从加热腔中取出后冷却过程中出现的最大收缩力。

ISO 14616 采用位移法测试薄膜的收缩率,即采用高精度位移传感器,精确测量因塑料薄膜收缩而使夹具产生的位移量。收缩率计算公式为:

$$\text{收缩率} = \frac{\text{加热后试样长度的减小值}}{\text{加热前试样的长度}} \times 100\%$$

该标准是现阶段唯一同时规定收缩力与收缩率测试方法的标准。

2 试验

目前,我国国家标准中没有与 ISO 14616 类似的检验方法,该方法在实际中应用也不是很广泛,但随着收缩膜技术的发展,对此类薄膜收缩性能的测试要求将越来越全面与严格,该方法必将得到更广泛的应用。ISO 14616 主要针对聚乙烯、乙烯共聚物及其混合物而制定,其标准曲线也具有一定的针对性,不能作为评判其他薄膜收缩率特性的标准。

采用 ISO 14616 中所述方法,对常见收缩膜收缩力与收缩率进行检验,验证该方法对其他常见薄膜热收缩性能测试的可行性。

2.1 材料

试验材料有:低密度聚乙烯 LDPE、非结晶型共聚酯 PETG、单向拉伸聚苯乙烯 OPS、多层共挤聚烯烃 POF 和双向拉伸聚丙烯 BOPP。

2.2 仪器

采用济南兰光机电技术有限公司的 FST-01 薄膜热缩性能测试仪,该仪器是国内首款根据 ISO 14616 与 DIN 53369 制造的薄膜收缩性能测试仪器,可用于检测薄膜的热缩力、热缩应力、冷缩力、冷缩应力、收缩率等热缩性能。

2.3 方法与结果

测试前先将试样在标准环境(23℃,相对湿度 50%)中状态调节 24 h,然后将试样裁为 15 mm 宽,120~150 mm 长的试样条。将试样一端固定在夹具上,测试收缩力时将另一端固定在力值传感器上(测试收缩率时固定在位移传感器上),通过试样夹持装置将试样送入已预热到试验温度的试验腔中进行测试。仪器自动检测试样的热缩力、冷缩力、收缩率等性能,并计算热缩应力与冷缩应力。

2.3.1 热缩力与冷缩力的关系

在标准要求的温度下,测试试样的热缩力、冷缩力与收缩率。根据 ISO 14616 的要求,在该试验温度下,最大热缩力值应出现在 15~30 s 之间。对 LDPE, OPS, POF 和 BOPP 材料分别检测 6 组,每种材料的试验结果平均值见表 1。

表1 试样热缩性能测试结果 (ISO 14616)

Tab.1 Results of shrinkage property (ISO 14616)

试样名称	试验温度 /°C	热缩力 /N	冷缩力 /N	收缩率 /%
LDPE	220	0.20	2.36	42.74
PETG	110	4.59	4.03	40.28
OPS	105	2.14	2.86	21.00
POF	150	0.54	0.15	33.44
BOPP	235	2.47	1.09	32.07

比较各材料的热缩力与冷缩力,见图1,可以发

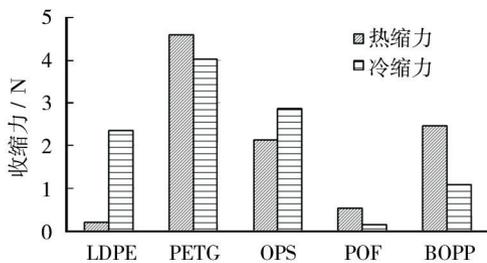


图1 热缩力与冷缩力对比

Fig.1 Comparison of shrinking force and contracting force

现 LDPE 的冷缩力明显大于其热缩力,其试验结果与 ISO 14616 标准中所示的聚乙烯、乙烯共聚物及其混合物收缩力典型曲线(如图2)一致;PETG, POF 和

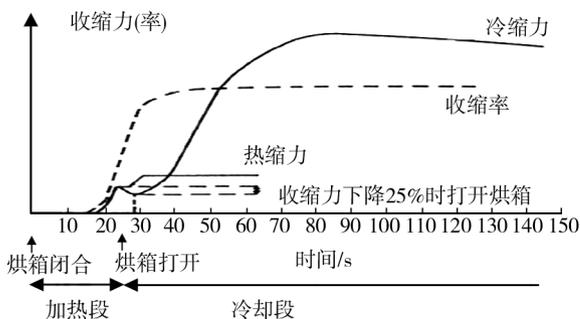


图2 收缩力与收缩率的测定——

收缩现象的典型动力学实例(ISO 14616)

Fig.2 Measurement of shrinkage force and of shrinkage ratio—
Typical kinetics example of shrinkage phenomena (ISO 14616)

BOPP 的热缩力大于冷缩力,而 OPS 的冷缩力稍大于热缩力。这表明材料的冷缩力与热缩力的大小关系与材料类型密切相关。在 DIN 53369 中也明确说明“不同的薄膜,冷缩力与热缩力之间的关系是不同的”。由此,在评判薄膜收缩力值特征时,应结合材料自身的热缩性能特征,综合考虑热缩力与冷缩力两个

方面的因素。

FST-01 薄膜热缩性能测试仪采用空气加热试样,因加热方式不同,其收缩率结果不能与采用恒温油浴测试的收缩率结果等同比较。采用该方法可有效针对不同材料间的收缩率,为材料加工与选择提供指导与依据。

2.3.2 ISO 14616 与 DIN 53369 冷缩性能测试方法对比

DIN 53369 与 ISO 14616 所指的冷缩力有所不同,分别为平衡 20 min 后的冷缩力值与最大的冷缩力值。试验选择 60 μm 的 LDPE 与 PETG,比较最大冷缩力与 20 min 后的冷缩性能之间的关系,见表2。

表2 ISO 14616 与 DIN 53369 冷缩性能测试结果对比
Tab.2 Comparison of contracting property test result by ISO 14616 and DIN 53369

试样名称	试验温度 /°C	热缩力 /N	冷缩力 /N	20 min 后 冷缩力 /N	收缩率/%	20 min 后 收缩率 /%
LDPE	185	0.21	1.46	1.37	38.95	38.95
		0.22	1.54	1.44	31.58	31.58
		0.20	1.61	1.52	43.16	43.16
PETG	110	8.23	6.61	5.85	42.63	42.63
		8.37	7.05	6.14	35.79	35.79
		8.65	6.74	5.89	43.68	43.68

从表2可以看出,用 FST-01 正常试验模式测试出的收缩率与在室温平衡 20 min 后的收缩率相同。分析原因为,在材料进入试验腔加热时,材料分子链段解取向,试样收缩。在热缩期间,链段已快速恢复至自然卷曲形态,进入无序化的热运动平衡态,故试样在出加热腔后,其收缩率已稳定。

对于冷缩力,在试样从加热腔中退出后,冷缩力会有一个急速的增大过程,在达到最大值后,会有小幅的下降。如按照 DIN 53369 测试冷缩力,其结果会比 ISO 14616 的冷缩力测试值偏小,因此按照这 2 个标准方法测试的冷缩力试验结果之间不具可比性。在实际应用中,可根据实际应用场合选择测试方法,如冷缩力的最大值对产品包装有较大影响,则选择 ISO 14616 所示方法进行检验,反之,如薄膜冷缩后的常态收紧力值较为重要,则可选择 DIN 53369。

3 结语

ISO 14616 虽然是针对聚乙烯、乙烯共聚物及其

混合物材料提出的收缩性能测试方法,但其收缩力测试原理与 DIN 53369 相同,而且收缩率测试结果稳定可靠,具有实用性和参考性。试验表明,对其他常用收缩膜的收缩性能测试也完全可以借鉴该方法,并且通过 ISO14616 可以测试热收缩膜在试验温度下的收缩力与收缩率随时间变化的情况,有效指导包装生产参数的设置,控制产品包装质量。

另外需要明确的一点是,由于加热方式不同,采用恒温油浴、烘箱测试收缩率与位移法对收缩率的测试结果之间不具备可比较性。不同材料间收缩性能的比较需基于同一标准。

参考文献:

- [1] 赵德坚,董讯. 几种常见热收缩膜收缩性能研究[J]. 包装工程,2010,31(9):57-59.
ZHAO De-jian, DONG Xun. Research on Shrinkage Property of Several Common Thermal Shrinking Films[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(9):57-59.
- [2] GB/T 19787—2005, 包装材料 聚烯烃热收缩薄膜[S].
- [3] 赵芳,王自军,边丽. 萝卜红色素抗自由基活性研究[J]. 食品科技,2008,34(3):185-187.
ZHAO Feng, WANG Zi-jun, BIAN Li. Study on The Antiradical Activity of Radish Red Pigment[J]. Food Science and Technology, 2008, 34(3):185-187.
- [4] 朱桂兰,童群义,李晓丹. 普鲁兰甘油共混对结冷胶食用膜性能的影响[J]. 食品工业科技,2012,10:310-316.
ZHU Gui-lan, TONG Qun-yi, LI Xiao-dan. The Mixture of Pullulan and Glycerol Affect Gellan Gum Edible Film Properties[J]. Science and Technology of Food Industry, 2012, 10:310-316.
- [5] 刘凯,王碧,邱艳. 海藻酸淀粉羧甲基纤维素共混膜的结构与性能研究[J]. 四川师范大学学报,2011,34(6):869-874.
LIU Kai, WANG Bi, QIU Yan. Study on Structure and Properties of Alginate Starch Carboxymethyl Cellulose'S Blend Films[J]. Journal of Sichuan Normal University, 2011, 34(6):869-874.
- [6] 王凤仙,杨福馨,刘雪梅. 均匀设计法优化聚乙烯醇/甲基纤维素薄膜吸湿性的研究[J]. 包装工程,2012,23(10):32-34.
WANG Feng-xian, YANG Fu-xin, LIU Xue-mei. The Uniform Design Method Optimize Absorbability of Polyvinyl Alcohol and Methyl Cellulose'S Film[J]. Packaging Engineering, 2012, 23(10):32-34.
- [7] 张团红,胡小玲,管萍. 可逆示温材料的变色机理及应用进展[J]. 涂料涂装与电镀,2006(4):15-20.
ZHANG Tuan-hong, HU Xiao-ling, GUAN Ping. Photochromic Mechanism and Progress in Application of Reversible Thermochromic Materials[J]. Paint Coating and Electroplating, 2006(4):15-20.
- [8] SHINICHI Sawada, KENICHI Kurihara, HISANORI Tsuboi. Reversible thermochromic Recording Medium: JP, 2006088644[P]. 2006-04-06. (CA144:379184).
- [9] 李道荣,孙灵娜,胡长文. 氯化铵对 TiO₂ 纳米晶的形成、结构及性能的影响[J]. 高等学校化学学报,2006(5):97-800.
LI Dao-rong, SUN Ling-na, HU Chang-wen. The Effect of Ammonium Chloride on The Formation, Structure and Properties of TiO₂ Nanocrystals[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2006(5):97-800.
- [10] 张宁,王朝敏,卢保平. 氯化铵热分解过程的机理判别和动力学研究[J]. 河南师范大学学报,1995(5):45-50.
ZHANG Ning, WANG Chao-min, LU Bao-ping. The Mechanism of Discrimination and Kinetics of the Thermal Decomposition Process of Ammonium Chloride[J]. Journal of Henan Normal University, 1995(5):45-50.
- [3] GB/T 13519—1992, 聚乙烯热收缩薄膜[S].
GB/T 13519—1992, Heat Shrinkable Polyethylene Film[S].
- [4] GB/T 10003—2008, 普通用途双向拉伸聚丙烯(BOPP)薄膜[S].
GB/T 10003—2008, Biaxiality Oriented Polypropylene Plain Film[S].
- [5] GB/T 16958—2008, 包装用双向拉伸聚酯薄膜[S].
GB/T 16958—2008, Biaxially Oriented Polyester Film for Package[S].
- [6] GB/T 15267—94, 食品包装用聚氯乙烯硬片、膜[S].
GB/T 15267—94, Rigid Polyvinyl Chloride Sheet and Film for Foodstuff Packing[S].
- [7] DIN 53369—1976, Testing of Plastic Films; Determination of the Shrinking Stress[S].
- [8] ISO 14616—1997, Plastics-heat Shrinkable Films of Polyethylene, Ethylene Copolymers and Their Mixtures-determination of Shrinkage Stress and Contraction Stress[S].

(上接第38页)