

基于压差原理研究包装材料中气体的渗透行为

于佳佳¹, 陈欣¹, 王连佳¹, 管善国²

(1. 济南兰光机电技术有限公司, 济南 250031; 2. 济南市计量检定测试院, 济南 250002)

摘要: **目的** 通过研究不同气体在包装材料中渗透行为的差异及影响因素, 以探讨包装材料的适用性, 为改善薄膜的分离效果提供参考。**方法** 采用压差法分别测试 O₂, N₂, CO₂ 在 BOPP, PET, PE 薄膜样品中的气体渗透性, 并利用时间滞后法计算出气体的扩散系数, 通过对气体透过系数和扩散系数的计算获得溶解度系数。**结果** 3 种薄膜的气体透过系数、溶解度系数的大小顺序均为 CO₂>O₂>N₂, 扩散系数在 BOPP, PE 膜中的关系为 O₂>CO₂>N₂, 在 PET 膜中的关系为 O₂>N₂>CO₂; 得到了 BOPP, PET, PE 薄膜中气体透过系数的比值, CO₂/O₂ 分别为 2.7, 3.8, 3.7, CO₂/N₂ 分别为 14.4, 25.0, 14.3。**结论** 气体分子直径及其与薄膜分子的相互作用是影响气体扩散系数的主要因素, 气体临界温度及分子间的相互作用是影响溶解度系数的主要因素; 在扩散系数和溶解度系数的共同作用下, 气体在 3 种薄膜中的渗透由快到慢依次为 CO₂, O₂, N₂。另外, PET, PE 对 CO₂, O₂ 的分离能力较好, PET 对 CO₂, N₂ 的分离能力最好。

关键词: 气体透过量; 气体透过系数; 扩散系数; 溶解度系数; 压差法; 渗透行为

中图分类号: TS206.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)13-0038-04

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.13.007

Permeation Activities of Gases in Packaging Materials Based on Differential-pressure Method

YU Jia-jia¹, CHEN Xin¹, WANG Lian-jia¹, GUAN Shan-guo²

(1. Labthink Instruments Co., Ltd., Jinan 250031, China;

2. Jinan Institute of Measurement and Verification, Jinan 250002, China)

ABSTRACT: The work aims to compare the different permeation activities of various gases in packaging material and analyze factors that influence such activities, which provides reference for study of applicability of packaging materials and improving the separation effect of films. Gas permeability of O₂, N₂ and CO₂ through BOPP, PET and PE film samples was tested respectively with differential-pressure method. Diffusion coefficients of the three gases were calculated with time-lag method and the solubility coefficients were obtained by calculating the gas permeability coefficient and diffusion coefficient. The results showed that the order of gas permeability coefficients and solubility coefficients was CO₂>O₂>N₂ for all the three films, while diffusion coefficients were in the order of O₂>CO₂>N₂ for BOPP and PE films, and O₂>N₂>CO₂ for PET film. The ratios of permeability coefficients of CO₂/O₂ were 2.7, 3.8 and 3.7, while the ratios of permeability coefficients of CO₂/N₂ were 14.4, 25.0 and 14.3 for BOPP, PET and PE films, respectively. Diameter of gas molecule and its interaction with film molecules are the main factors that influence gas diffusion coefficient, while gas critical temperature and interaction between molecules are the main factors that influence solubility coefficient. For gas permeation rate, from fast to slow, it is CO₂, O₂ and N₂ in all the three films under combined action of diffusion coefficient and solubility coefficient. Among these three films, PET and PE have better separation effect for CO₂ and O₂, while PET has better separation effect for CO₂ and N₂.

KEY WORDS: gas transmittance; gas permeability coefficient; diffusion coefficient; solubility coefficient; differential-pressure method; permeation activity

收稿日期: 2018-03-05

作者简介: 于佳佳(1988—), 女, 工程师, 实验室助理研究员, 主要研究方向为包装材料与内容物的相容性。

不同气体在薄膜材料中的渗透速率不同,不同材质薄膜对同一气体也存在选择性渗透,上述渗透行为的差异是薄膜在气调包装、分离膜等领域发挥重要作用的基本原理,如采用特殊的制备方法对壳聚糖薄膜进行改性,以改变薄膜对氧气、水蒸气的选择透过性,使其可用于水果的保鲜包装^[1];通过改进薄膜制备工艺,提高了 CO₂ 在薄膜中的渗透速率,使薄膜对 CO₂/H₂, CO₂/CH₄ 和 CO₂/N₂ 混合气体均表现出优异的选择透过性能^[2]。气体在薄膜材料中的渗透过程为气体分子吸附溶解于薄膜表面,然后在薄膜内部扩散至另一表面,并从另一表面溶解析出的过程,任何影响溶解、扩散能力的因素均会影响气体在薄膜中的渗透性能。由此,分析不同气体在不同材质薄膜中的渗透行为对研究包装材料的适用性及改善分离膜的应用性能具有实际参考意义。气体透过系数 P_g 、扩散系数 D 、溶解度系数 S 分别是评价气体在薄膜中透过快慢及扩散、溶解等渗透行为的关键参数,文中分别研究 O₂, N₂, CO₂ 在 BOPP, PET, PE 薄膜中的气体透过系数、扩散系数、溶解度系数,并根据相关测试和计算数据对 3 种气体的渗透行为规律及差异进行对比分析。

1 实验

1.1 材料

选用食品包装内常见的 O₂, N₂, CO₂ 为实验气体,分别测试这 3 种气体在常用食品包装材料 BOPP (22 μm)、PET (70 μm)、PE (84 μm) 薄膜中的气体透过系数、扩散系数及溶解度系数。

1.2 方法

目前气体透过系数测试常用压差法、库仑计法等 2 种方法,鉴于该实验需测试多种气体的渗透行为,而库仑计法仅能满足 O₂ 的测试,所以这里采用可测试多种气体渗透性能的压差法进行试验。依据 GB/T 1038—2000《塑料薄膜和薄片气体透过性试验方法压差法》^[3]测试气体透过系数。扩散系数依据时间滞后法^[4]进行测试,即反向延长试样达到稳定渗透时低压腔的压力-时间直线与时间轴相交于 t_0 ,该时间即为滞后时间。扩散系数 D 的计算:

$$D=d^2/6t_0 \tag{1}$$

式中: d 为薄膜试样的厚度。

气体透过系数 P_g 、扩散系数 D 、溶解度系数 S 三者之间的关系为^[5]:

$$P_g=D\times S \tag{2}$$

根据式 (2) 可计算气体在薄膜中的溶解度系数。

1.3 试验设备

采用可同时进行三腔测试的 VAC-V2 压差法气

体渗透仪 (Labthink 兰光),用于测试 O₂、N₂、CO₂、空气、SF₆ 等气体。

2 结果与讨论

2.1 气体透过系数

试验测得 O₂, N₂, CO₂ 在 BOPP, PET, PE 薄膜材料中的气体透过量及透过系数见表 1。

表 1 气体透过量和气体透过系数的测试结果
Tab.1 Results of gas permeance and gas permeability coefficient

样品	气体透过量/ (cm ³ ·m ⁻² ·(24 h) ⁻¹ · (0.1 MPa) ⁻¹)			气体透过系数(×10 ⁻¹⁶)/ (cm ³ ·cm·cm ⁻² ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹)		
	O ₂	N ₂	CO ₂	O ₂	N ₂	CO ₂
BOPP	605.6	116.8	1659.4	152	29	417
PET	16.7	2.5	62.7	13	2.0	50
PE	1525.7	397.5	5686.7	1464	381	5456

由试验结果可看出,对于每种气体的透过量和透过系数,均为 PET 薄膜最小,阻隔性较好,其次为 BOPP, PE; 3 种气体中,CO₂ 在各种薄膜材料中的透过量及透过系数均为最高,其次为 O₂, N₂。气体的这种选择渗透性与其在薄膜中的扩散和溶解能力不同有关,具体分析见 2.2 节, 2.3 节。

根据 3 种薄膜对气体的阻隔性能可知, BOPP、PE 薄膜不适宜单独用作对氧敏感类食品、充氮包装类食品或 O₂, N₂, CO₂ 以一定比例混合的气调包装类食品的包装材料,如肉类食品、充氮包装的糕点、气调包装的水产品等,然而这 2 种薄膜具有可将包装内部 CO₂ 及时排出,并能保证内部 O₂ 充足的特点,因此可用于包装新鲜果蔬; PET 薄膜则适用于包装对各种气体阻隔性要求均较高的产品。

气体透过系数比值的大小是衡量薄膜对气体分离能力的重要依据^[6]。此次所测试的 BOPP, PET, PE 薄膜中 CO₂ 与 O₂ 透过系数的比值分别为 2.7, 3.8, 3.7, CO₂ 与 N₂ 透过系数的比值分别为 14.4, 25.0, 14.3, 因此, BOPP 薄膜对 CO₂, O₂ 的分离能力较弱, PET 膜、PE 膜的分离能力相当,对 CO₂, N₂ 的分离能力由强到弱依次为 PET, BOPP, PE 膜。综合来看, PET 薄膜对 3 种气体的分离效果较好,然而其较低的气体透过系数会影响分离效率,故而需要在不降低薄膜分离能力的基础上,对 PET 薄膜进行改性,以提高气体透过系数,改善 PET 作为分离膜的应用性能。

2.2 扩散系数与溶解度系数

根据气体渗透过程中低压侧的压力-时间曲线 (见图 1), 式 (1—2) 所得 3 种气体的扩散系数、溶解度系数见表 2。

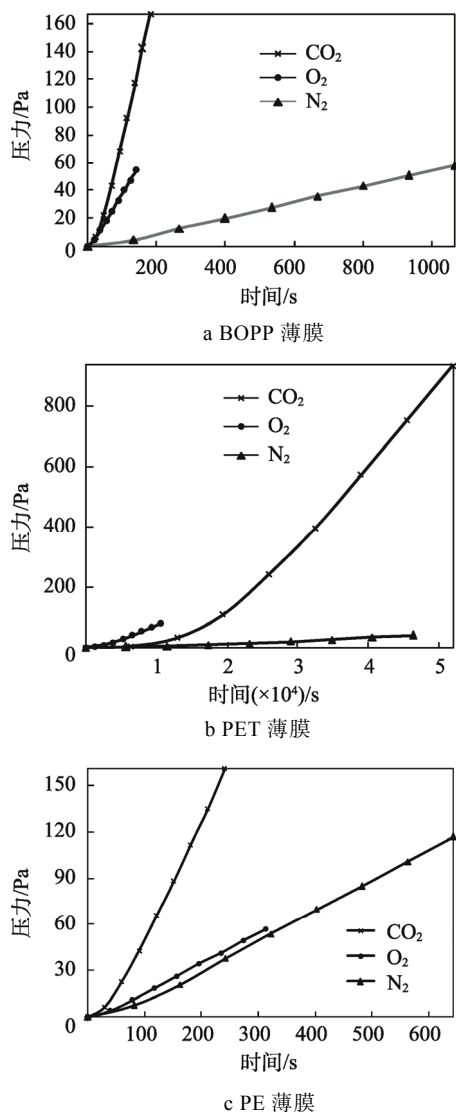


图1 气体渗透过程中低压腔压力随时间变化曲线
Fig.1 The curve of pressure in low-pressure chamber changing with time during gas permeation

表2 气体扩散系数和溶解度系数的测试结果
Tab.2 Results of gas diffusion coefficient and solubility coefficient

样品	气体扩散系数($\times 10^{-10}$)/ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)			溶解度系数($\times 10^{-7}$)/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)		
	O ₂	N ₂	CO ₂	O ₂	N ₂	CO ₂
BOPP	740	145	260	2.1	2.0	16
PET	30	5.8	4.2	4.3	3.4	119
PE	5400	2300	3400	2.7	1.7	16

从表2中气体扩散系数的结果可以看出,3种气体在BOPP、PE薄膜中的扩散系数由大到小依次为O₂、CO₂、N₂,在PET薄膜中的扩散系数由大到小依次为O₂、N₂、CO₂;同种气体在PE薄膜中的扩散系数最大,其次为BOPP、PET。

气体在薄膜中扩散能力的不同与气体分子、聚合物结构、气体与聚合物间的相互作用等因素有

关^[7-9]。一般而言,气体在聚合物薄膜中的扩散系数与气体分子有效直径的平方呈负线性关系,即有效分子直径越大,则扩散系数越小;不同气体分子直径相差越大,气体扩散系数的差异越大。O₂、N₂、CO₂分子有效直径分别为0.344, 0.366, 0.363 nm^[10-11],因此3种气体在PE、BOPP薄膜中扩散系数的高低与分子有效直径的大小关系正好相反,扩散系数间的差异与分子有效直径间的差距相吻合。PET为聚对苯二甲酸乙二醇酯,CO₂与聚合物分子的乙氧基之间存在较强的相互作用^[12],阻碍了气体分子的扩散,扩散系数反而变小,而O₂、N₂与PET分子间的相互作用较弱,因此PET薄膜对这2种气体扩散系数的大小规律与气体分子有效直径相反。

对于同种气体来说,薄膜材料结构、气体与聚合物分子间的相互作用是影响扩散系数的2类主要因素,PE分子是一种链状结构,分子链的运动能力较强,可形成较多自由体积,便于气体扩散;与PE相比,BOPP分子为带有支链的链状结构,且经过双向拉伸工艺,减弱了分子链的运动能力,可供分子扩散的自由体积减少;PET薄膜为结晶性材料,分子中含有刚性的苯环结构,极大地限制了分子链的运动。由此可见,3种气体在PE、BOPP、PET薄膜中的扩散系数均表现出依次降低的特点。由于CO₂与PET分子间具有强的相互作用,因此CO₂的扩散系数降低得更为明显。

表2中溶解度系数的试验结果显示,在3种薄膜中气体溶解度系数由大到小的顺序均为CO₂、O₂、N₂,且 $S_{\text{CO}_2}/S_{\text{O}_2}$ 大于 $S_{\text{O}_2}/S_{\text{N}_2}$,另外所测试气体在PET薄膜中的溶解度系数较高,在BOPP与PE薄膜中的溶解度系数相当。

溶解度系数是受热力学因素控制的参数,气体临界温度与其溶解度系数正相关,临界温度高,易于凝聚,溶解度系数则大,CO₂、O₂、N₂的临界温度分别为304.15, 154.58, 126.15 K^[13-16],因此3种气体的溶解度系数及其差异表现出与临界温度相同的规律;薄膜的自由体积及其与气体间的相互作用是影响同种气体在不同薄膜中溶解能力的重要因素,自由体积多,薄膜与气体分子间的相互作用强,气体溶解度系数高,从试验结果来看,气体分子与PET薄膜的相互作用对溶解度系数的影响占主导地位。

2.3 扩散系数、溶解度系数对气体渗透行为的影响

正如上述分析,3种气体在所测试BOPP、PE、PET薄膜中气体透过系数的关系均为 $P_{\text{CO}_2} > P_{\text{O}_2} > P_{\text{N}_2}$,溶解度系数的关系均为 $S_{\text{CO}_2} > S_{\text{O}_2} > S_{\text{N}_2}$,而扩散系数在BOPP、PE膜中的关系为 $D_{\text{O}_2} > D_{\text{CO}_2} > D_{\text{N}_2}$,在PET膜中的关系为 $D_{\text{O}_2} > D_{\text{N}_2} > D_{\text{CO}_2}$,因此溶解度系数是影响CO₂、O₂、N₂在同种薄膜中渗透快慢的主要因素;3种薄膜的气体透过系数、扩散系数的

规律均为 $PE > BOPP > PET$, 溶解度系数的规律为 $PET > BOPP \approx PE$, 故而扩散系数是影响不同薄膜中气体渗透行为差异化的主要因素。另外, 从图 1 中的曲线可以看出, N_2 在 BOPP 与 PE 膜中, CO_2 在 PET 膜中达到渗透平衡的时间明显较长, 这与 2 种气体在相应薄膜中扩散系数较小的规律相同, 因此, 与溶解度系数相比, 扩散系数对气体达到渗透平衡时间长短的影响更为显著。

3 结语

气体在包装材料中的渗透过程为溶解、扩散行为的总和, 扩散系数的不同是所测试气体在 PE、BOPP、PET 膜中的透过系数依次降低的主要原因, 溶解度系数的差异是每种薄膜中气体透过系数均依 CO_2 、 O_2 、 N_2 的顺序降低的主要原因, 而扩散系数及溶解度系数的不同则与气体分子直径、气体-薄膜分子相互作用、薄膜结构、气体临界温度等因素的共同作用有关。

参考文献:

- [1] 周美丽, 付亚波, 许文才. 气调性包装材料的制备及其性能研究[J]. 包装工程, 2012, 33(3): 23—26.
ZHOU Mei-li, FU Ya-bo, XU Wen-cai. Preparation and Characterization of Gas Permselectivity Functional Packaging Materials[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(3): 23—26.
- [2] 李诗纯. 具有多种选择透过机制的高性能 CO_2 分离膜[D]. 天津: 天津大学, 2014.
LI Shi-chun. CO_2 Separation Film of the Multi-permselective Embrane[D]. Tianjin: Tianjin University, 2014.
- [3] GB/T 1038—2000, 塑料薄膜和薄片气体透过性试验方法 压差法[S].
GB/T 1038—2000, Plastics-film and Sheeting-determination of Gas Transmission-differential-pressure Method[S].
- [4] HANSEN, CHARLES M. Aspects of Solubility, Surfaces and Diffusion in Polymers[J]. Progress in Organic Coatings, 2004, 51(1): 55—66.
- [5] 范昌改, 帅茂兵, 周元林, 等. 气体分子在聚氯代对二甲苯中渗透行为的数值模拟[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(3): 112—117.
FAN Chang-gai, SHUAI Mao-bing, ZHOU Yuan-lin, et al. Numerical Simulation on the Penetration of Gas Molecules in Poly (Chloro-p-Xylylene)[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2015, 31(3): 112—117.
- [6] 张晨昕. 分离 CO_2 膜传质机理及其过程模拟研究[D]. 天津: 天津大学, 2014.
ZHANG Chen-xin. Mass Transport Mechanism Investigation and Process Simulation for CO_2 Separation Membrane[D]. Tianjin: Tianjin University, 2014.
- [7] ZHENG J M, QIU J, MADEIRA L M, et al. Polymer Structure and the Compensation Effect of the Diffusion Pre-exponential Factor and Activation Energy of a Permeating Solute[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2007, 111(11): 2828—2835.
- [8] 胡雁鸣, 高可可, 张丛峥, 等. 物理老化对聚[1-(4-三甲基硅基)苯基-2-苯乙炔]膜气体渗透性能的影响[J]. 化学工业与工程, 2014, 31(1): 53—56.
HU Yan-ming, GAO Ke-ke, ZHANG Cong-zheng, et al. Effect of Physical Aging on Gas Permeation Properties of Poly [1-(4-trimethylsilyl) Phenyl -2-phenylacetylene] Membranes[J]. Chemical Industry and Engineering, 2014, 31(1): 53—56.
- [9] 杨林, 王经武. 共混合填充改性技术在高阻隔性塑料包装材料中的应用现状[J]. 包装工程, 2004, 25(6): 1—2.
YNAG Lin, WANG Jing-wu. Present Status of Application of Filling and Blending Technology in High-barrier Plastics Wrapper[J]. Packaging Engineering, 2004, 25(6): 1—2.
- [10] 黄美容, 李新贵, 李圣贤. 聚吡咯膜的气体透过性能及应用[J]. 工程塑料应用, 2003, 31(6): 63—66.
HUANG Mei-rong, LI Xin-gui, LI Sheng-xian. Gas-permeation Performance and Application of Polypyrrolone Membrane[J]. Engineering Plastics Application, 2003, 31(6): 63—66.
- [11] MOZAFFARI F, ESLAMI H, MOGHADASI J. Molecular Dynamics Simulation of Diffusion and Permeation of Gases in Polystyrene[J]. Polymer, 2010, 51(1): 300—307.
- [12] 陈曦, 王耀, 江雷. CO_2 选择性透过膜材料的制备[J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(2): 249—268.
CHEN Xi, WANG Yao, JIANG Lei. Preparation of CO_2 Permselective Membrane[J]. Chemical Journal of Chinese University, 2013, 34(2): 249—268.
- [13] 张冬娜, 李厚补, 戚东涛, 等. 柔性管内衬高密度聚乙烯的气体渗透行为研究[J]. 天然气工业, 2017, 37(3): 104—110.
ZHANG Dong-na, LI Hou-bu, QI Dong-tao, et al. Gas Permeation Behaviors of High-density Polyethylene as a Liner Materials of Flexible Pipes[J]. Natural Gas Industry, 2017, 37(3): 104—110.
- [14] 范昌改. 小分子在聚对二甲苯系列聚合物中渗透行为的数值模拟[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2014.
FAN Chang-gai. Numerical Simulation of Small Molecule Gases Penetration in Poly P-xylylene[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2014.
- [15] HANKUN X, SIMHA R. Theory of Solubility of Gases in Polymers[J]. Polymer International, 1997, 44(3): 348—355.
- [16] 朱娜娜, 高会元. 杂化聚酰亚胺膜对 CO_2/N_2 气体渗透性能的模拟[J]. 膜科学与技术, 2016, 36(6): 47—52.
ZHU Na-na, GAO Hui-yuan. Simulation on Gas Permeation Properties of Polyimide Hybrid Membranes for CO_2/N_2 [J]. Membrane Science and Technology, 2016, 36(6): 47—52.