

基于压差与等压法研究包装材料耐揉搓性及阻氧性

于佳佳¹, 陈欣¹, 贺祥珂², 高翠玲²

(1. 济南兰光机电技术有限公司, 济南 250031; 2. 山东省产品质量检验研究院, 济南 250102)

摘要: **目的** 比较分析不同种类包装材料的阻隔性及耐揉搓性, 以研究材料在包装不同类型食品时的合理性, 并探讨压差法、等压法测试不同阻隔性材料的可比性及适用性。 **方法** 采用压差法和等压法分别测试食品包装常用材料 PET/Al/PA/PP, PET/Al/PP, PET/VMPET/PP, PET/VMCPP, PET/PET-AlO_x/PP, PET-AlO_x/PA/PP, KPET/PP, KOPP/PP, PET/PP, BOPP/PP 样品的氧阻隔性, 及其经 270 次揉搓后的氧气透过量。 **结果** 氧气阻隔性由高到低依次为 PET/Al/PA/PP, PET/Al/PP, PET/VMPET/PP, PET-AlO_x/PA/PP, PET/PET-AlO_x/PP, PET/VMCPP, KOPP/PP, KPET/PP, PET/PP, BOPP/PP; 与揉搓前样品的氧气透过量相比, KOPP/PP, KPET/PP, PET/PP, BOPP/PP 样品揉搓后氧气透过量增加量均低于 3%, 其余 6 种样品揉搓后氧气透过量增加了至少 5 倍; 除揉搓前 PET/Al/PA/PP 样品外, 其余样品的 2 种方法测试结果偏差均低于 ±10%。 **结论** 在材质结构、镀层种类及致密性, 以及各层厚度、柔韧性等因素的影响下, 10 种样品的阻隔性及耐揉搓性差异较大, 适用于包装不同类型的食品; 同时, 压差法测试高阻隔样品时结果偏高, 等压法测试高透过量样品时结果偏低, 2 种方法均可用于除揉搓前 PET/Al/PA/PP 样品外其余样品的测试。

关键词: 压差法; 等压法; 氧气透过量; 揉搓; 耐揉搓性

中图分类号: TS206 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2019)07-0076-05

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.07.011

Flex Resistance and Oxygen Permeability of Packaging Materials with Differential-pressure Method and Equal-pressure Method

YU Jia-jia¹, CHEN Xin¹, HE Xiang-ke², GAO Cui-ling²

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

2. Shandong Institute for Product Quality Inspection, Jinan 250102, China)

ABSTRACT: This research aims to compare permeability and flex resistance of different packaging materials, study the rationality of materials in different packaging for food and discuss the comparability and applicability of materials with different permeability through differential-pressure method and equal-pressure method. Oxygen permeability of samples including PET/Al/PA/PP, PET/Al/PP, PET/VMPET/PP, PET/VMCPP, PET/PET-AlO_x/PP, KPET/PP, PET-AlO_x/PA/PP, KOPP/PP, PET/PP, BOPP/PP were tested with differential-pressure method and equal-pressure method before and after 270 cycles of flex test. The oxygen permeability rate of the samples before flex tests from high to low were PET/Al/PA/PP > PET/Al/PP > PET/VMPET/PP > PET-AlO_x/PA/PP > PET/PET-AlO_x/PP > PET/VMCPP > KOPP/PP > KPET/PP > PET/PP > BOPP/PP. Compared with their oxygen permeability rate before flex tests, the oxygen permeability rate of KOPP/PP, KPET/PP, PET/PP and BOPP/PP after flex tests were increased by less than

收稿日期: 2018-11-30

基金项目: 山东省材料化学安全检测技术重点实验室开放课题 (2018SDCLHX006)

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。

3%, while for the other six samples, the oxygen permeability rate were increased by at least 5 times. The test results of all samples except PET/Al/PA/PP obtained with both differential-pressure method and equal-pressure method were within the deviation of $\pm 10\%$. Due to the differences in material structure, types of coatings, thickness and flexibility, the permeability and flex resistance of the ten samples are quite different, for which, they are suitable for different food packaging. In addition, though differential-pressure method gives a slightly higher result when testing high barrier materials; equal-pressure method gives a lower result when testing high permeability materials. Both methods are applicable to determine the oxygen permeability of all the samples except PET/Al/PA/PP.

KEY WORDS: differential-pressure method; equal-pressure method; oxygen permeability; flex test; flex resistance

食品中蛋白质、脂肪等成分及易滋生微生物的特性决定了包装材料应具有一定的阻氧性,以降低环境中氧气向包装内部的渗透量,防止食品出现发霉、氧化变质问题,因此良好的阻隔性对延长食品保质期具有重要意义^[1—2]。在食品杀菌、抽真空及成品运输、存储过程中,包装材料难免受到外力的折叠、绕曲等揉搓作用,导致材料中 1 层或几层的结构被破坏,气体阻隔性下降,因此,研究材料阻隔性时还应兼顾耐揉搓性。包装材料阻氧性的测试方法主要为压差法与等压法,前者是指试验过程中试样的两侧保持一定压差,通过测试低压侧压力随渗透时间的变化情况计算氧气透过量($P(O_2)$);后者是指试样两侧流动相同压力的氧气与载气,通过传感器测试渗透到载气侧的氧气含量计算氧气透过量^[3]。由于试验原理、设备结构、传感器等因素的影响,一直对 2 种方法测试结果的可比性及适用范围存在争议。为研究食品包装材料的阻隔性、耐揉搓性及 2 种试验方法的差异,文中分别采用压差法与等压法测试几种不同种类包装材料揉搓前后的氧气透过量。

1 试验

1.1 样品

选取几种常见的食品包装材料为试验样品,见表 1。

表 1 试验样品种类
Tab.1 Kinds of samples

样品编号	材质结构	样品类型
1 [#]	PET/Al/PA/PP	铝塑复合膜
2 [#]	PET/Al/PP	
3 [#]	PET/VMPET/PP	
4 [#]	PET/VMCPP	镀铝复合膜
5 [#]	PET/PET-AlO _x /PP	镀氧化物塑料复合膜
6 [#]	PET-AlO _x /PA/PP	
7 [#]	KPET/PP	K涂层塑料复合膜
8 [#]	KOPP/PP	
9 [#]	PET/PP	
10 [#]	BOPP/PP	普通塑料复合膜

1.2 方法

1.2.1 氧气透过量的测试

分别采用压差法和等压法测试样品揉搓前后的氧气透过量,测试依据为 GB/T 1038—2000《塑料薄膜和薄片气体透过性试验方法压差法》^[4]与 GB/T 19789—2005《包装材料塑料薄膜和薄片氧气透过性试验库仑计检测法》^[5]。

1.2.2 揉搓试验

依据 ASTM F392/F392M-11(2015)《柔性阻隔材料耐揉搓性试验方法》^[6],根据运输及存储过程中包装材料可能受到的最大揉搓力度与频率,选用 6 min 内揉搓 270 次的模式揉搓试样。

1.3 试验设备

采用压差法和等压法测试氧气透过量的试验分别使用 VAC-V2 压差法气体渗透仪与 OX2/230 氧气透过率测试系统,揉搓试验采用 FDT-02 揉搓试验仪,上述仪器均由济南兰光机电技术有限公司生产。

2 结果与讨论

2.1 揉搓前氧气透过量

基于压差法和等压法测试的 10 种样品揉搓前的氧气透过量见表 2。

表 2 中数据显示,所测试样品的氧气透过量由低到高依次为 1[#], 2[#], 3[#], 6[#], 5[#], 4[#], 8[#], 7[#], 9[#], 10[#](1[#], 2[#]样品按照等压法测试结果排序),说明铝塑复合膜样品的阻氧性最高,镀铝复合膜与镀氧化物复合膜样品的阻隔性能力仅次于铝塑复合膜,其次为 K 涂层复合膜样品,普通塑料复合膜样品的阻氧性最差。此外,同类型不同材质结构样品的阻隔性亦存在差异。

上述阻隔性差异与材质结构中主要阻隔层的不同有关。所测试 5 类样品的主要阻隔层分别为铝箔、镀铝层、氧化物镀层、K 涂层、PET 与 BOPP。铝箔是一种结构致密的金属材料,在无针孔或其他缺陷的

表 2 揉搓前样品的氧气透过量
Tab.2 Oxygen permeability of samples before flex

样品	$P(O_2)/(\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot (24 \text{ h})^{-1} \cdot (0.1 \text{ MPa})^{-1})$		测试方法 偏差/%
	压差法	等压法	
1 [#]	0.117	0.075	-35.9
2 [#]	0.091	0.083	-8.8
3 [#]	0.409	0.395	-3.5
4 [#]	1.906	1.879	-1.4
5 [#]	1.465	1.507	2.9
6 [#]	0.537	0.497	-7.4
7 [#]	6.541	6.550	0.1
8 [#]	5.870	6.048	3.0
9 [#]	98.764	96.449	-2.3
10 [#]	578.147	528.897	-8.5

情况下,近乎不透气,故含有铝箔的铝塑复合膜阻隔性较高,但由于原料、生产工艺及环境、厚度等因素影响,铝箔中难免存在不同数量及大小的针孔或其他缺陷^[7-8],这是导致铝塑复合膜具有一定气体透过量且气体透过量存在差异的主要原因。鉴于铝箔的高阻隔性,通过在薄膜表面蒸镀铝层可显著提高材料整体的阻隔性,但由于蒸镀铝层的厚度、致密性、与镀铝基材间的结合牢度等低于铝箔,因此镀铝复合膜的阻隔性通常也低于铝塑复合膜,此外,不同镀铝复合膜阻隔性的差异也与蒸镀铝层上述因素的差异有关。镀氧化物膜中饱和的 AlO_x 成分可与基材表面的 H 原子形成氢键,不饱和的 AlO_x 成分可结合基材表面的游离氧而变得饱和^[9-10],从而在基材表面构成致密、稳定的结构,减弱气体在材料中的渗透能力,使镀氧化物复合膜的阻隔性可与镀铝复合膜媲美。所镀 AlO_x 层的厚度、致密性、氧原子含量及是否含有保护涂层等因素的不同均会导致镀氧化物复合膜的材料阻隔性存在差异^[11-14]。PVDC 具有结晶度、致密性及极性高等特点,其综合阻隔性优于其他塑料高分子包装材料,因此 PVDC 涂覆层的存在使 K 涂层复合膜样品的阻氧性高于普通塑料复合膜。PET 为分子结构中含有苯环的结晶性、极性高分子材料,分子链移动受限,而 BOPP 为非极性分子,其分子链为易于移动的链状结构,故非极性的氧气分子在 PET 材料中的渗透能力较差,阻隔性更高。综上所述,主要阻隔作用层种类及性能的不同会直接影响包装材料的阻隔性效果。

2.2 揉搓后氧气透过量

10 种样品经 C 模式揉搓后的氧气透过量测试结果见表 3。

可以看出,7[#],8[#],9[#],10[#]4 种样品揉搓前后的氧气透过量几乎未发生变化,耐揉搓性高,其余 6 种样品耐揉搓性由高到低依次为 5[#],6[#],4[#],1[#],3[#],

表 3 揉搓后样品的氧气透过量
Tab.3 Oxygen permeability of samples after flex

样品	$P(O_2)/(\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot (24 \text{ h})^{-1} \cdot (0.1 \text{ MPa})^{-1})$		测试方法 偏差/%	揉搓前后氧气透 过量的比值	
	压差法	等压法		压差法	等压法
1 [#]	1.439	1.364	-5.2	12.3	18.2
2 [#]	漏气	漏气			
3 [#]	9.430	9.119	-3.3	23.1	23.1
4 [#]	30.462	32.780	7.6	16.0	17.4
5 [#]	10.334	9.807	-5.1	7.1	6.5
6 [#]	4.642	4.963	6.9	8.6	10.0
7 [#]	6.731	6.573	-2.3	1.03	1.00
8 [#]	5.911	6.113	3.4	1.01	1.01
9 [#]	99.107	98.361	-0.8	1.00	1.02
10 [#]	588.043	531.364	-9.6	1.02	1.00

2[#](4[#],1[#]样品按照等压法测试结果排序);揉搓后样品的氧气透过量由低到高依次为 1[#],6[#],8[#],7[#],3[#],5[#],4[#],9[#],10[#],2[#]。其中 1[#]样品虽耐揉搓性较差,但揉搓后仍具有较高的阻氧性;2[#]样品揉搓后出现贯穿性针孔,氧气透过量超过设备量程,因此无法测试。

这 10 种不同类型样品耐揉搓性的差异与材料柔韧性有关。K 涂层复合膜 7[#],8[#]样品及普通塑料复合膜 9[#],10[#]样品均由塑料高分子材料制成。与铝箔及其氧化物等无机材料相比,高分子材料的柔性分子链结构决定了其具有较强的耐外力弯曲、扭折能力^[15],柔韧性更高,在同等揉搓强度下,这 4 种样品揉搓前后的氧气透过量变化较小。其余 6 种样品的主要阻隔层——铝箔、镀铝层、镀 AlO_x 层在揉搓过程中被破坏,尤其是不透明的 1[#],2[#],3[#],4[#]样品揉搓后在灯光下可观察到多个大小不等的亮斑,因此 1[#]至 6[#]样品揉搓后氧气透过量的增加幅度较大。

材质结构、厚度和镀层致密程度等因素的差异是引起同种类型样品耐揉搓性不同的主要原因。对于铝塑复合膜、镀铝复合膜及镀氧化物复合膜,具有良好柔韧性的薄膜层能够缓冲外力对铝箔、镀铝层、镀 AlO_x 层的揉搓作用,减轻揉搓对材料结构的破坏,其中铝箔与镀层较厚、镀层致密程度高的复合膜材料耐揉搓破坏的能力较强。该试验测试的样品中,1[#]样品比 2[#]样品多了 PA 层,3[#]样品比 4[#]样品多了 PET 层,故揉搓试验对 1[#],3[#]样品的破坏较轻,所形成亮斑的数量及大小均少于 2[#]与 4[#]样品,揉搓后仍具有较高的阻隔性。根据 2.1 节分析,3[#],6[#]样品的镀铝层、镀 AlO_x 层厚度及致密度高于 4[#],5[#]样品,在一定程度上提高了镀层的耐揉搓性,因此揉搓后 3[#],6[#]样品的阻氧性明显优于 4[#],5[#]样品。

根据上述的耐揉搓性与阻隔性验证结果,1[#]样品适用于包装对阻隔性要求高、保质期长的食品,如肉

制品、奶粉; 2[#]样品可用作阻氧性需求较高的食品包装内袋, 如盒装奶粉的内袋; 3[#], 6[#]样品可用于汤料、肉松、熟食等食品的包装; 5[#], 7[#], 8[#]样品可包装低温乳制品、糕点等食品; 4[#]样品适用于包装坚果、膨化食品; 9[#]样品可用于有一定阻氧性需求但保质期较短的食品, 如饼干; 10[#]样品可包装对阻氧性要求较低的食品, 如粮食制品或保质期仅为几天的面包等。

2.3 压差法与等压法的比较

由表2—3的测试结果可知, 10种样品的氧气透过量在 $10^{-2} \sim 10^3 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot 0.1 \text{ MPa})$ 之间。为了更直观地对比2种原理方法所测得氧气透过多的差别度, 以 $\lg P(\text{O}_2)$ 为横坐标, 测试方法偏差(等压法与压差法测试结果的差值与压差法测试结果比值)为纵坐标作图, 见图1。从图1可看出, 除揉搓前1[#]样品外, 其余样品测试结果的方法偏差均在-10%~10%范围内, 这说明压差法与等压法可通用于除揉搓前1[#]样品外其他样品氧气透过多的测试。对于阻隔能力不同的样品, 测试方法偏差的范围并不相同, $P(\text{O}_2)$ 为 $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot 0.1 \text{ MPa})$ ($\lg P(\text{O}_2) = -2 \sim -1$) 时, 测法方法偏差在-35.9%~8.8%之间, 压差法测试结果偏高且稳定性与重复性稍差; $P(\text{O}_2)$ 为 $10^{-1} \sim 1 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot 0.1 \text{ MPa})$ ($\lg P(\text{O}_2) = -1 \sim 0$) 时, 测试方法偏差范围为-3.5%~7.4%, 压差法测试结果略高; $P(\text{O}_2)$ 为 $1 \sim 40 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot 0.1 \text{ MPa})$ ($\lg P(\text{O}_2) = 0 \sim 1.60$) 时, 测试方法偏差在-5.2%~7.6%之间, 未出现规律性偏大或偏小; $P(\text{O}_2)$ 为 $90 \sim 600 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot 0.1 \text{ MPa})$ ($\lg P(\text{O}_2) = 1.95 \sim 2.78$) 时, 测试方法偏差在-0.8%~9.6%之间, 等压法测试结果偏低。综上可知, 压差法测试低氧气透过量时结果偏高, 等压法测试高氧气透过量时结果偏低, 这种现象与2种方法所用的传感器有很大关系。目前压差法设备所用压力传感器的测试灵敏度稍逊色于等压法设备的库仑传感器, 但库仑传感器为消耗型传感器, 测试稍高氧气透过量样品时会引起信号衰减, 影响结果的准确性。

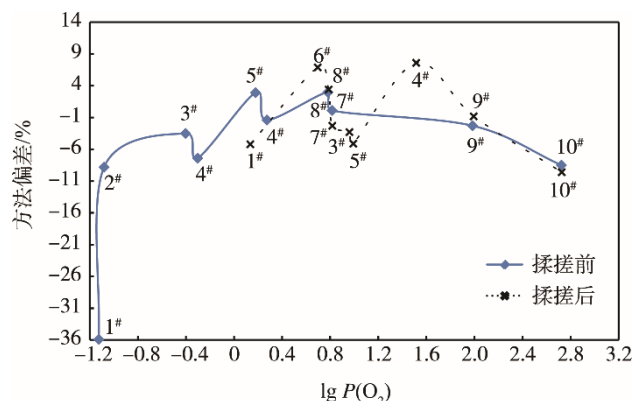


图1 $\lg P(\text{O}_2)$ 与方法偏差关系

Fig.1 Curve of oxygen permeability logarithm and method bias relation

3 结语

由于材质结构、厚度、镀层种类及致密性等因素的影响, 所测试10种不同类型包装材料的阻氧性及耐揉搓性存在较大差异, 因此测试揉搓前后材料的氧气透过量对研发、筛选合适的食品包装材料意义重大。氧气透过多的2种主要试验方法(压差法、等压法)在测试阻隔能力不同的样品时, 虽测试结果存在一定差异, 但偏差较小, 均适用于除文中揉搓前1[#]样品外其他样品的测试。

参考文献:

- [1] 祝爱萍, 麦伟明, 林锡康. 几种食品包装用塑料薄膜阻透性能比较[J]. 包装工程, 2018, 39(1): 74—78.
ZHU Ai-ping, MAI Wei-ming, LIN Xi-kang. Comparison on the Barrier Properties of Several Plastic Films for Food Packaging[J]. Packaging Engineering, 2018, 39(1): 74—78.
- [2] 赵素芬, 刘晓艳. 不同阻隔性包装材料对茶叶儿茶素含量的影响研究[J]. 包装工程, 2011, 32(1): 58—59.
ZHAO Su-fen, LIU Xiao-yan. Effect of Packaging Materials of Different Barrier Property on Gatechin Content[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(1): 58—59.
- [3] 田甜, 袁怡, 黄伟. 药品包装用复合膜的阻隔性测试[J]. 化工管理, 2017(10): 41—43.
TIAN Tian, YUAN Yi, HUANG Wei. Detection the Barrier Properties of Laminated Films for Pharmaceutical Packaging[J]. Chemical Enterprise Management, 2017(10): 41—43.
- [4] 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].
- [5] GB/T 19789—2005, 包装材料塑料薄膜和薄片氧气透过性试验库仑计检测法[S].
GB/T 19789—2005, Packaging Material Test Method for Oxygen Gas Permeability Characteristics of Plastic Film and Sheeting Coulometric Sensor[S].
- [6] ASTM F392/F392M-11(2015), Standard Practice for Conditioning Flexible Barrier Materials for Flex Durability[S].
- [7] GAO J Z, ZHOU S D, ZHANG G L, et al. Study on the Formation Mechanism and Control of Untrimmed Aluminium Foil's Surface Dirty Defect[J]. Applied Mechanics and Materials, 2012, 485: 433—437.
- [8] 陈登斌, 施文良, 侯志文, 等. 铝箔针孔缺陷形成原因及其预防措施[J]. 轻合金加工技术, 2018, 46(1): 20—25.

- CHEN Deng-bin, SHI Wen-liang, HOU Zhi-wen, et al. Causes of the Pinhole Defects in Aluminum Foil and Prevention Measures[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2018, 46(1): 20—25.
- [9] 潘健, 叶青松, 胡国利. 蒸镀氧化铝、氧化硅型高阻隔性包装薄膜[J]. 塑料包装, 2018, 28(2): 20—22.
- PAN Jian, YE Qing-song, HU Guo-li. The High-barrier of Evaporated Alumina and Silicon Oxide Packaging Film[J]. Plastics Packaging, 2018, 28(2): 20—22.
- [10] ZHU L H, LI Y, LIANG W S, et al. Barrier Mechanism Analysis of Silicon Oxide Film by SEM[J]. Lecture Notes in Electrical Engineering, 2017, 417: 1039—1044.
- [11] GALIKHANOV M F, GUZHOVA A A, EFREMOVA A A, et al. Effect of Aluminum Oxide Coating on Structural, Barrier and Electret Properties of Polyethylene Terephthalate Films[J]. Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2015, 22(3): 1492—1496.
- [12] 林晶, 孙智慧, 刘壮. 溅射气氛中 O_2/Ar 体积比对 Al_xO_y 薄膜结构及性能的影响[J]. 包装工程, 2010, 31(15): 7—9.
- LING Jing, SUN Zhi-hui, LIU Zhuang. Effect of O_2/Ar Ratio on Structure and Performance of Al_xO_y Film in Sputtering Atmosphere[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(15): 7—9.
- [13] KIM H G, KIM S S. Aluminum Oxide Barrier Coating on Polyethersulfone Substrate by Atomic Layer Deposition for Barrier Property Enhancement[J]. Thin Solid Films, 2011, 520(1): 481—485.
- [14] 张军峰, 陈强, 张跃飞, 等. 二氧化硅高阻隔薄膜制备的质谱诊断及性能研究[J]. 包装工程, 2008, 29(10): 31—32.
- ZHANG Jun-feng, CHEN Qiang, ZHANG Yue-fei, et al. Diagnosis and Characterizations of SiO_x Gas Barrier Film by Mass Spectrometer[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(10): 31—32.
- [15] 刘海英, 高振华, 吕新颖, 等. 高分子长链结构在“高分子物理学”中的特殊性[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(9): 187—190.
- LIU Hai-ying, GAO Zhen-hua, LYU Xin-ying, et al. Long Chain Molecules Characteristics of Polymer in “Polymer Physics”[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2013, 29(9): 187—190.