

非氧常规气体的渗透性能分析

摘要: 利用特定比例通过氧气透过量估算该材料的其它气体透过量目前有着一定的应用基础,然而这种方法所得数据与实际数据的差异程度以及这种差异出现的原因也一直受到关注,本文将对非氧常规气体的渗透性检测方法进行介绍,并从理论分析以及实际测试两方面对于估算的准确性和合理性进行了论述。

关键词: 透气量, 比例, 估算, 二氧化碳, 氮气

包装形式多种多样,但是导致产品变质失效的不仅是氧气和水蒸气。随着 MAP 包装以及 CAP 包装的普及,过去关注度不高的气体(包括一些惰性气体)对包装材料的渗透性能逐渐得到重视。尽管对于氧气和水蒸气阻隔性的检测比较普及,但是如何实现氮气、二氧化碳、空气等常见气体对包装材料透过性的检测呢?实际使用的数据获得方法是否准确呢?本文将对这些问题进行深入的探讨。

1. 数据获得的常规方法

对于非氧常规气体透过量的检测来讲,数据获得方法一直是备受关注的重点。一种方法是直接通过设备检测获得,目前只有压差法透气性测试设备能够检测材料对多种气体(He、N₂、Air、O₂、CO₂等)的阻隔性能,如果使用者能保证控制好气源并做好尾气处理(尤其是对于易燃、易爆、有毒的气体)的话该测试原理的设备也可用于检测一些特种气体的透过性能。相对于氧气测试,更换测试气体基本不会增加测试成本,而且试验过程与氧气测试一致。而等压法设备无法成为通用型气体阻隔性测试方法是由其检测原理决定的。另一种方法是通过估算获得,以前可检非氧常规气体的设备较少,为了获取这些气体的透过量有时会利用特定比例通过氧气透过量进行估算,估算比例多来自技术文献中的数据(由于参考的技术文献往往不同,因此估算比例本身就不是一个确定的值),往往不考虑试样材质和测试环境因素的变化。然而,实际上由以上两种方法所得到的数据一致性并不好。毋庸置疑,直接测得的数据是真实有效的,那么在进行估算时究竟是由于何种原因而导致计算的数据出现显著的偏差呢?能否进行修正呢?下面我将从理论分析与试验验证两方面进行讨论。

2. 理论分析

影响聚合物薄膜或薄片气体渗透性的因素大体上可分为聚合物结构、渗透气体特性和环境 3 个方面。在本次的研究中主要研究由于渗透气体特性带来的影响,包括气体分子的大小、形状、极性、及凝聚的难易程度等,对于环境

因素和聚合物结构只做适当的考虑。

分子的大小及形状会影响气体在材料内的扩散性。分子的大小可以通过气体分子的动力学直径来表示，分子的动力学直径越小，在聚合物中扩散越容易，扩散系数越大。不过对于具有可比分子量的不同形状的扩散气体来讲，长条形分子的扩散能力和渗透能力最强。

分子的极性和凝聚难易主要影响气体在材料表面的溶解性，由于不同的高分子材料其极性也不完全一致，因此溶解度系数的变化成为影响多种气体在不同材料间渗透的主要原因。如果聚合物中没有可与透过气体发生作用的官能团时，临界温度是控制溶解度的主要因素，临界温度较高者往往在聚合物中具有较大的溶解度。当然，气体在聚合物中的溶解度通常也遵循“相似相溶”的规律，如果高分子中存在对于特定气体溶解度大的化学结构因素，则可大大增加聚合物对这种气体的选择透过性。也是由于溶解度因素的影响，所以当比较同一聚合物的几种气体透过量时可能出现分子直径大、气体渗透系数也大的现象。

由以上分析可以看出，不同的测试气体对于同一种材料的渗透过程不会表现出完全一致的特性的，更何况不同材料的结构也存在差异，所以利用比例估算数据本身就不科学。

3. 试验验证

为了获得估算数据与实测数据间的准确差距特地设计了下面一个试验课题。Labthink 阻隔性实验室选用 Labthink VAC-V1 压差法气体渗透仪检测 PC、PET、PVDC、铝箔等材料的气体透过量，测试气体有 He、N₂、Air、O₂、CO₂ 5 种，同时设定了室温、35℃、40℃、45℃几个测试温度点，部分试验数据列于表 1 中。

表 1. 多种气体阻隔性实测数据表

试样/测试气体		25℃	35℃	40℃	45℃
PC 125um	He	4041.778(26)	4722.450	5065.491	
	N ₂	90.60(23)	117.364	129.092	143.146
	Air	175.350(24)	207.587	224.720	238.599
	O ₂	440.535(23)	571.675	608.858	659.346
	CO ₂	2000.655(26)	2266.981	2490.635	
PET 20um	He	2237.628(26)	2667.478	2928.106	
	N ₂	8.244(25.5)	11.436	14.172	15.548
	Air	18.002(25)	20.651	26.451	30.725

	O ₂	46.423(24)	72.155	81.338	91.414
	CO ₂	289.357(24)	360.004	401.886	452.359
PVDC 30um	He	671.682(27)	875.907	995.698	
	N ₂	2.665(25)	4.832	5.859	7.895
	Air	5.046(24)	10.173	12.907	17.707
	O ₂	21.746(25)	34.971	43.985	53.203
	CO ₂	75.455(24)	172.236	230.467	306.108
AL 100um	He	0.116(25)	0.137	0.266	
	N ₂	0.101(24)	0.097	0.095	0.092
	Air	0.098(23)	0.099	0.094	0.127
	O ₂	0.095(23)	0.109	0.116	0.121
	CO ₂	0.102(25)	0.194	0.305	

表中数据的规律很难一眼看出，于是把它转化为以每个试样、每个温度点下的氧气透过量为基准值的比例关系表 2（不考虑铝箔数据，因为考虑到测试误差，其测试数据变化非常小）。考虑到温度对于材料阻隔性的影响，又以每种气体、每个试样在 35℃时的数据为基础计算其他温度点下的同种气体透过量与它的比例，可得表 3（不考虑铝箔数据，因为温度变化对于金属材料的阻隔性几乎没有影响）。

表 2. 材料的多种气体阻隔性数据比例表

试样/测试气体		25℃	35℃	40℃	45℃
PC 125um	He	9.17	8.26	8.32	
	N ₂	0.21	0.21	0.21	0.22
	Air	0.40	0.36	0.37	0.36
	O ₂	1	1	1	1
	CO ₂	4.54	3.97	4.09	
PET 20um	He	48.20	36.97	36.00	
	N ₂	0.18	0.16	0.17	0.17
	Air	0.39	0.29	0.33	0.34

	O ₂	1	1	1	1
	CO ₂	6.23	4.99	4.94	4.95
PVDC 30um	He	30.89	25.05	22.64	
	N ₂	0.12	0.14	0.13	0.15
	Air	0.23	0.29	0.29	0.33
	O ₂	1	1	1	1
	CO ₂	3.47	4.93	5.24	5.75

表 3. 材料的多种气体阻隔性数据温度对比表

试样/测试气体		25℃	35℃	40℃	45℃
PC 125um	He	0.86	1	1.07	
	N ₂	0.77	1	1.10	1.22
	Air	0.84	1	1.08	1.15
	O ₂	0.77	1	1.07	1.15
	CO ₂	0.88	1	1.10	
PET 20um	He	0.84	1	1.10	
	N ₂	0.72	1	1.24	1.36
	Air	0.87	1	1.28	1.49
	O ₂	0.64	1	1.13	1.27
	CO ₂	0.80	1	1.12	1.26
PVDC 30um	He	0.77	1	1.14	
	N ₂	0.55	1	1.21	1.63
	Air	0.50	1	1.27	1.74
	O ₂	0.62	1	1.26	1.52
	CO ₂	0.44	1	1.34	1.78

从表 1、表 2、表 3 中的数据可以看出, 不同气体在透过不同材料时所表现出的特点主要有以下几点。

首先, 同种气体透过不同试样时所表现出的规律并不相同, 以温度变化所带来的影响最为显著。例如将气体在

40℃时的透过量与常温下的透过量进行一下比较, 当渗透气体为 He 时, 对于 PC 薄膜, $GTR_{He40}/GTR_{He25}=1.25$, 而对于 PET 薄膜来讲, $GTR_{He40}/GTR_{He25}=1.31$, 但是对于 PVDC 来讲, $GTR_{He40}/GTR_{He25}=1.48$ 。不过分析表 3 中数据可以看出, 几种薄膜的氦气透过量受温度的影响比较小, 但是氮气透过量受影响就比较突出了, 例如对于 PC 薄膜, $GTR_{N240}/GTR_{N225}=1.42$, 而对于 PET 薄膜来讲, $GTR_{N240}/GTR_{N225}=1.72$, 但是对于 PVDC 来讲, $GTR_{N240}/GTR_{N225}=2.20$ 。图 1 是以表 3 中比例数据为基础绘制的不同温度下氮气透过量的增长示意图。不过需要格外注意的是尽管 Air 和 CO₂ 在对 PC 和 PET 薄膜中的渗透受温度影响比较小, 但是当这两种气体渗透通过 PVDC 材料时温度的影响就被凸显出来了, 此时 $GTR_{Air40}/GTR_{Air25}=2.56$, $GTR_{CO240}/GTR_{CO225}=3.05$ 。而且整体看来对于 PVDC 薄膜来讲各种气体的透过量随温度增加的速度都要快于 PET 薄膜和 PC 薄膜。

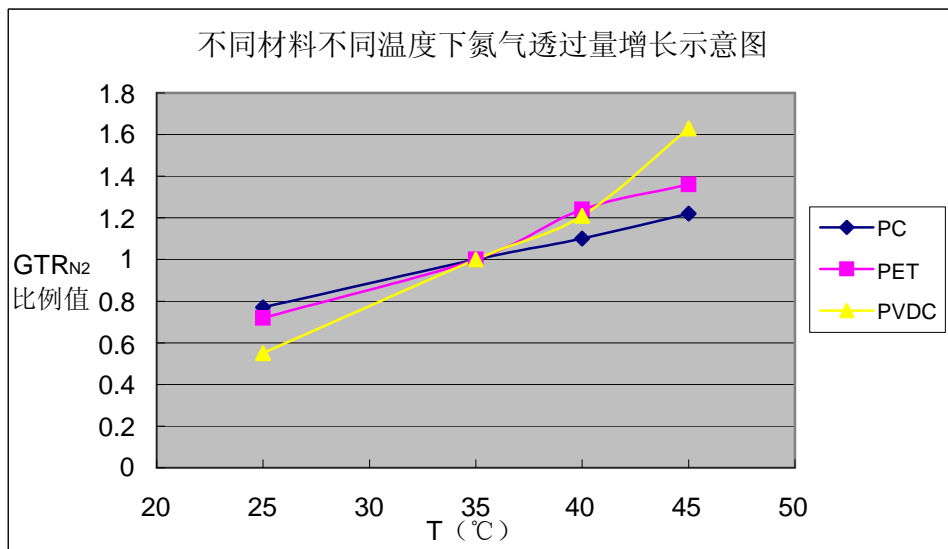


图 1. 不同材料不同温度下氮气透过量增长示意图

其次, 不同气体透过同种试样时的透过量表现出的比例关系并不相同。例如常温下 PC 薄膜 $GTR_{He} : GTR_{N2} : GTR_{Air} : GTR_{O2} : GTR_{CO2}=9.17 : 0.21 : 0.40 : 1 : 4.54$, 但是对于 PET 薄膜 $GTR_{He} : GTR_{N2} : GTR_{Air} : GTR_{O2} : GTR_{CO2}=48.20 : 0.18 : 0.39 : 1 : 6.23$, 而对于 PVDC 材料来讲比例关系则是 $GTR_{He} : GTR_{N2} : GTR_{Air} : GTR_{O2} : GTR_{CO2}=30.89 : 0.12 : 0.23 : 1 : 3.47$ 。由于本次试验中选择的材料都比较具有代表性, 相互之间关联性较低, 可见对于高聚物薄膜而言确实很难得到一个稳定的气体透过量比例关系 (此处并没有考虑温度因素的影响)。即使排除了变化最显著的 He, 勉强将其它几种气体的比例关系按照 $GTR_{N2} : GTR_{Air} : GTR_{O2} : GTR_{CO2} \approx 0.17 : 0.34 : 1 : 4.75$ (取平均值) 用于数据估算, 但已知算术误差已经超过 20%, 更何况通常使用的估算比例不一定能来自同一文献, 因此带来的误差可能更大。

第三, 如果将温度因素和气体种类一同考虑的话, 则数据规律性更差 (尽管对于每种气体在每个温度点的数据

是有规律可循的)。例如对于 PET 薄膜来讲, 常温下 $GTR_{He} : GTR_{N_2} : GTR_{Air} : GTR_{O_2} : GTR_{CO_2} = 48.20 : 0.18 : 0.39 : 1 : 6.23$, 40℃时 $GTR_{He} : GTR_{N_2} : GTR_{Air} : GTR_{O_2} : GTR_{CO_2} = 36.00 : 0.17 : 0.33 : 1 : 4.94$, O_2 受温度的影响要比其他几种气体明显一点。但是对于 PVDC 材料, 常温下 $GTR_{He} : GTR_{N_2} : GTR_{Air} : GTR_{O_2} : GTR_{CO_2} = 30.89 : 0.12 : 0.23 : 1 : 3.47$, 40℃时 $GTR_{He} : GTR_{N_2} : GTR_{Air} : GTR_{O_2} : GTR_{CO_2} = 22.64 : 0.13 : 0.29 : 1 : 5.24$, O_2 受温度的影响又不如 Air 和 CO_2 显著了。可以确定的是随着温度的变化, 实际几种气体透过量之间的比例关系与常温下计算出的平均比例关系的差距会越来越显著。

不过在对铝箔测试时, 每种薄膜利用不同的测试气体在不同的温度点进行检测得到的结果基本上都保持一致。这很好地证明了温度的变化和测试气体的差异主要影响高分子材料。

第四, 从表 1 中数据可以看出, 渗透气体的特性明显影响气体透过量, 这有效地证明了前面理论分析的正确性。先对照看一下各种气体的分子量以及它们的动力学直径(见表 4)。

表 4. 各种气体的分子量及动力学直径表

气体种类	He	N_2	Air	O_2	CO_2
分子量	4	28	29	32	44
动力学直径/nm	0.26	0.364	0.34	0.346	0.33

对照表 1 中数据可以看出, 由于 N_2 分子直径最大, 而 He 分子直径最小, 因此在分子溶解度接近的前提下, 分子直径越小的材料气体透过量会越大, 所以对于每一种试样, He 的透过量都是最大的, 而 N_2 的透过量总是最小的。不过大家可能会发现, CO_2 的动力学直径与 O_2 接近, 应该说两者的扩散系数比较接近, 但是表 1 中几种试样的二氧化碳透过量都是同种材料氧气透过量的数倍, 这是怎么回事呢? 这就是溶解度系数所带来的影响。对于无机气体来讲, 在聚合物中没有与它们发生特殊作用的官能团, 因此临界温度就成为控制溶解度的主要因素, CO_2 的临界温度是 31℃, 远高于其它常见无机气体, 所以它在材料表面的溶解度更大, 因此材料的 CO_2 透过量明显高于 O_2 透过量。

4. 总结

综上所述, 想借用一个估算比例关系并让它适用于所有的材料是完全不可能的, 应该区分材料, 同时也应该考虑环境因素的影响, 因此不建议利用比例关系通过氧气透过量估算其它气体的透过量。本文所说的都是只对于单组分材料, 可想而知改性材料及复合材料的情况会更加复杂。