

针孔现象对聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜 透湿性能影响的研究

张 伟 赵俊霞 陈 欢

(西安理工大学印刷包装与数字媒体学院,西安 710048)

摘 要 采用物理方式模拟聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜的“针孔现象”,然后对其进行透湿性能测试,研究 3 种温湿度条件下针孔个数、温度、针孔有无毛边对 PET 薄膜渗透性能的影响规律,基于最小二乘法探讨了针孔率与水蒸汽透过率之间的经验关系。结果表明:在不同温湿度条件下,PET 薄膜水蒸汽透过率均随着针孔个数的增加呈线性趋势上升,在 38℃、相对湿度 90% 的高温高湿状态下,针孔个数对薄膜水蒸汽透过率的影响最大;针孔无毛边时的薄膜水蒸汽透过率明显大于有毛边时的水蒸汽透过率,且随着针孔数量的增加,针孔无毛边相对有毛边时的水蒸汽透过率增长率逐渐增大;在 38℃、相对湿度 90% 的高温高湿度条件下针孔率与薄膜水蒸汽透过率之间为二次函数关系,另外两种温湿度条件下为一次线性比例关系。

关键词 针孔现象,聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜,透湿性

Influence of pinhole phenomenon on the moisture permeability of PET film

Zhang Wei Zhao Junxia Chen Huan

(Faculty of Printing, Packaging Engineering and Digital Media Technology, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048)

Abstract The pinhole phenomenon of polyethylene terephthalate (PET) film was simulated by physical method, and then its moisture permeability was tested. The effects of number, temperature and pinhole had hairy edges of pinhole on the permeability of PET films under three different temperature and humidity conditions were studied. Furthermore, the empirical relationship between the pinhole rate and the water vapor permeability was discussed based on the least square method. The results indicated that the water vapor permeability of PET film increased linearly with the increase of pinhole number under different temperature and humidity conditions. The pinhole number had the greatest influence on the water vapor permeability of PET film at 38℃ and 90 RH%. The water vapor permeability of film without hairy edges was obviously higher than that of film with hairy edges. With the increase of the number of pinholes, the growth rate of water vapor permeability of film without hairy edges was gradually increased compared with that of film with hairy edges. The relationship between the pinhole rate and the water vapor permeability of the film was quadratic function at 38℃ and 90RH%, and their relationship was linear proportional relationship at the other two temperature and humidity conditions.

Key words pinhole phenomenon, PET film, water vapor permeability

软包装在医药、食品、电子产品、军械包装等领域中的地位越来越重要。因此,研究阻隔性薄膜的气体阻隔性和防潮性能有重要意义^[1-2]。目前王思宇等^[3]采用电解法和红外法研究了不同温度、湿度下阻隔性塑料薄膜的水蒸汽透过率,分析了温度、薄膜类型对透湿性能的影响。汪胜等^[4]以厚度、温度和相对湿度为变量分析了无孔型热塑性聚氨酯弹性体(TPU)薄膜的透湿和透气性能。郭彦峰等^[5]研究了温度、相对湿度和薄膜厚度对聚对苯二甲酸乙二

醇酯(PET)薄膜渗透性能的影响规律。PET 薄膜是一种综合性能优良的包装薄膜^[6-7]。PET 薄膜属于强极性分子,是一种结晶聚合物,水蒸汽分子极性基团与 PET 分子的极性酯基相互作用,削弱了 PET 分子间的相互作用力,从而改变了 PET 薄膜的透湿性能。PET 薄膜的透湿性能与聚合物本身的结晶度、密度、分子排列和厚度有关,还受外界环境温度和湿度的影响,折叠、划伤和破损也会有影响,特别是针孔现象即薄膜在制备、生产、包装、运输

基金项目:陕西省教育厅重点实验室科学研究计划项目(15JS074)

作者简介:张伟(1968-),男,本科,工程师,主要从事包装结构材料测试分析及应用的研究。

等环节中容易形成针状小孔,它会影响薄膜的透湿性、透气性。结合 PET 薄膜的双向拉伸工艺,总结 PET 薄膜产生针孔现象的原因如下:

(1)PET 薄膜所使用的原料主要是母料切片和有光切片,这些原材料由于干燥处理不充分而含有一定量的水分,造成含有酯基的 PET 在熔融挤出过程中发生水解或产生气泡,经过双向拉伸变薄后的薄膜容易形成细小针孔,且薄膜表面存在的针孔数量会随着厚度的减小而增多^[8]。

(2)PET 薄膜拉伸后需要进行收卷和分切,薄膜在收卷电机的作用下进行收卷时会经过牵引导向辊、冷却辊、展平辊、张力辊等,收卷的张力和压力需要严格控制,否则薄膜存在较大的内应力,输送辊的表面会损伤薄膜^[9]。

(3)在生产、包装和运输过程中空气里的尘埃颗粒随时会附着在 PET 薄膜表面,以及内装物的尖锐部分和跌落碰撞作用都会对薄膜造成一定的损伤。

PET 薄膜原材料从生产到使用,每一个环节都有可能产生针孔现象,而有关针孔现象的研究目前主要集中在铝箔加工行业^[10-11],因此本研究以 PET 薄膜为研究对象,分析针孔现象对薄膜透湿性能的影响规律,为促进脱氧剂与吸湿剂包装的科学化使用提供参考,也有利于解决烘焙食品包装的食品回潮问题。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜,浙江大东南股份有限公司,材料性能见表 1。

表 1 实验材料和性能

材料名称	厚度/m	外观性能
PET 薄膜	12	白色透明柔软的材料,无臭无味无毒
PET 薄膜	38	白色透明较厚的材料,无臭无味无毒



图 1 透湿性测试仪实物图

透湿性测试仪(TSY-T1 型,见图 1),济南兰光机电技术有限公司。

1.2 实验方案设计

水蒸汽透过率是指规定的温度、相对湿度、一定水蒸汽压差和浓度的条件下,1m² 试样在 24h 内透过的水蒸汽量,它是塑料薄膜透湿性能的主要参数。实验使用取样器将厚度分别为 12μm 和 38μm 的 PET 薄膜裁切成直径为 100mm(实际测试直径 90mm)的圆形试样。然后采用物理方式用直径 1mm 的针对每张薄膜进行穿孔,依次获得 3、6、….,以增量 3 增加至 39 个有毛边针孔的薄膜;再将针加热利用同样方法获得无毛边针孔的薄膜。按照 GB1037“塑料薄膜和片材透水蒸汽性试验方法”,使用透湿性测试仪,通过测定透湿杯内蒸馏水减重随时间递减的变化量求出温湿度条件分别为 23℃、50RH%(RH 为相对湿度)和 38℃、90RH%以及 5℃、90RH%这 3 种状态下薄膜的水蒸汽透过率,实验结果以每组试样的算术平均值表示,取 3 位有效数字。

2 结果与讨论

2.1 针孔个数对 PET 薄膜水蒸汽透过率的影响

温湿度条件分别在 23℃、50RH% 和 38℃、90RH%以及 5℃、90RH%这 3 种状态下 PET 薄膜的水蒸汽透过率随有毛边针孔个数的变化曲线见图 2。由图可知,3 种温湿度条件下厚度分别为 12μm 和 38μm 的 PET 薄膜水蒸汽透过率均随着针孔个数的增加呈线性趋势上升,基于高聚物结构和物理化学性质的关系,根据水蒸汽分子的扩散过程(首先是水蒸汽分子溶解于塑料薄膜表面,然后在薄膜中由高浓度向低浓度进行扩散,最后从低浓度表面蒸发),水蒸汽分子易从针孔处通过,所以针孔个数越多 PET 薄膜的水蒸汽透过率就越大。当温湿度条件在 38℃、90RH%环境下,两种厚度的 PET 薄膜水蒸汽透过率随针孔个数的变化曲线比较接近,此时针孔个数对薄膜水蒸汽透过率的影响明显大于薄膜厚度。在 23℃、50RH%状态下,12μm 厚度薄膜的水蒸汽透过率明显大于 38μm 薄膜,此时针孔个数和薄膜厚度都对薄膜水蒸汽透过率有明显影响。在 5℃、90RH%状态下,无针孔薄膜的水蒸汽透过率为 56.871g/(m²·24h),两种厚度的 PET 薄膜水蒸汽透过率随针孔个数的变化曲线也比较接近。当针孔个数增加到 39 个时 12μm 和 38μm 的

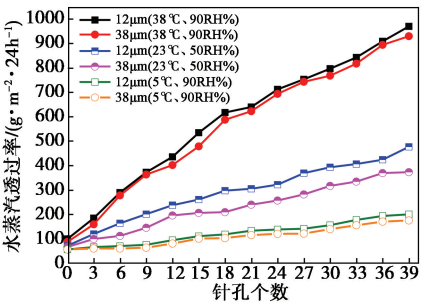


图 2 不同温湿度条件下针孔个数对 PET 薄膜水蒸汽透过率的影响

表 2 不同温度条件下的 PET 薄膜水蒸汽透过率

水蒸汽透过率/ (g·m ⁻² ·24h ⁻¹)温度/℃	针孔个数					
	3	9	15	21	27	33
5	66.774	76.111	111.196	133.832	141.754	177.971
23	120.000	201.455	261.156	305.577	369.239	406.588
38	185.044	372.635	534.761	640.298	753.475	843.168

由表 2 可见,其中针孔个数(有毛边)为 39 的条件下,薄膜在 23℃ 时水蒸汽透过率为 477.040 g/(m²·24h),38℃ 状态下薄膜的水蒸汽透过率比 23℃ 时高出约 1.03 倍,5℃ 状态下薄膜的水蒸汽透过率比 23℃ 时约小 0.58 倍,因此温度对水蒸汽透过率的影响较大。5℃、90RH% 的条件用来模拟冷藏环境,尽管所处的环境是高湿,但由于温度低,水蒸汽分子仍不能吸收足够的能量来增大其动能,此时温度是水分子运动的阻力。高温会对 PET 薄膜聚合物状态产生影响,使得渗透空间增大、扩散速度加快;此外温度升高会增大水蒸汽分子的动能,其能量更易达到在分子链之间扩散所需要的能量^[3]。因此随着温度的升高,PET 薄膜水蒸汽透过率明显增大。

2.3 针孔是否有毛边对 PET 薄膜水蒸汽透过率的影响

常温状态下,测定 12μm 厚的 PET 薄膜,对比针孔有无毛边对 PET 薄膜水蒸汽透过率的影响,结

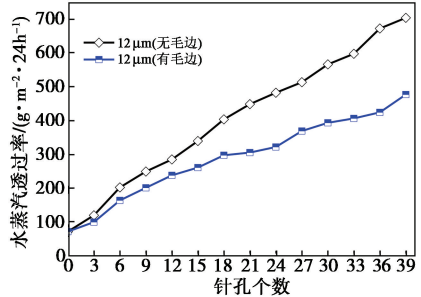


图 3 针孔有无毛边对水蒸汽透过率的影响

PET 薄膜水蒸汽透过率较无针孔薄膜分别高出 2.53 倍和 2.09 倍,水蒸汽透过率变化较小,即此时针孔个数的影响较小。

2.2 温度对 PET 薄膜水蒸汽透过率的影响

不同温湿度条件下针孔个数对 PET 薄膜水蒸汽透过率的影响程度不同,观察图 2 中厚度均为 12μm 的 PET 薄膜在 3 种状态下的水蒸汽透过率,发现 PET 薄膜水蒸汽透过率随温度升高(5℃、23℃ 和 38℃)而明显增大,在针孔个数一定的情况下,水蒸汽透过率见表 2。

果见图 3。由图可见,针孔无毛边时的 PET 薄膜水蒸汽透过率明显大于有毛边时。对于同一种厚度和针孔个数的 PET 薄膜,针孔无毛边(相对有毛边时)的水蒸汽透过率增长率见表 3。由表 3 可知,随着针孔数量的增加,其影响程度也逐渐增大,这是由于无毛边的针孔孔径是光滑的,而有毛边的针孔边缘仍是粗糙的,使得针孔实际孔径缩小。

表 3 针孔无毛边(相对有毛边时)的水蒸汽透过率增长率

针孔个数/个	0	3	6	9	12	15	18
增长率/%		20.00	23.45	23.88	19.72	30.12	35.65
针孔个数/个	21	24	27	30	33	36	39
增长率/%	46.85	49.82	39.08	43.85	46.97	58.40	47.57

2.4 针孔率与水蒸汽透过率的关系

由于薄膜发生“针孔现象”的原因各种各样,针孔孔径很难预测。为了描述在相同温湿度条件下 PET 薄膜水蒸汽透过率与针孔现象之间的定量关系,探究针孔个数对 PET 薄膜水蒸汽透过率的影响规律,首先用针孔与测定薄膜的面积比来定义针孔率 K ,见式(1)。

$$K = \frac{\text{针孔个数} \times r_{\text{针孔}}^2}{r_{\text{薄膜}}^2} \times 100\%$$
 (1)

式中, $r_{\text{针孔}}$ 为针孔半径,取 0.5mm; $r_{\text{薄膜}}$ 为薄膜半径,取 45mm。基于 23℃、50RH% 和 38℃、90RH% 以及 5℃、90RH% 这 3 种温湿度条件,利用最小二乘法拟合得到针孔率与薄膜水蒸汽透过率之

间的经验关系式,其中只有 38℃、90RH% 温湿度条件下针孔率与薄膜水蒸汽透过率之间为二次函数关系(式 2 和式 3),在 23℃、50RH% 和 5℃、90RH% 条件下两者为一次线性比例关系(式 4—7),表明“针孔现象”在高温高湿环境条件下对薄膜的透湿性能影响较大,由经验公式计算的拟合数据与实验结果一致性良好,拟合度 R^2 都大于 0.99,拟合曲线见图 4。

12 μm (38℃、90RH%):

$$WVT = -1579.9K^2 + 2507.2K + 105.97$$

$$(R^2 = 0.9957) \quad (2)$$

38 μm (38℃、90RH%):

$$WVT = -1494.9K^2 + 2449.9K + 86.169$$

$$(R^2 = 0.9944) \quad (3)$$

12 μm (23℃、50RH%):

$$WVT = 786.14K + 98.839 (R^2 = 0.9918) \quad (4)$$

38 μm (23℃、50RH%):

$$WVT = 641.55K + 75.015 (R^2 = 0.9901) \quad (5)$$

12 μm (5℃、90RH%):

$$WVT = 305.25K + 50.653 (R^2 = 0.9963) \quad (6)$$

38 μm (5℃、90RH%):

$$WVT = 264.57K + 47.741 (R^2 = 0.9966) \quad (7)$$

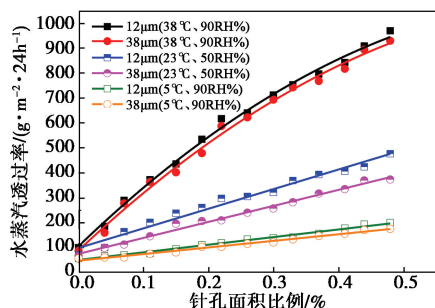


图 4 针孔率与薄膜水蒸汽透过率之间的拟合曲线图

3 结论

通过对发生“针孔现象”的薄膜进行透湿性能测试,分析了 3 种温湿度条件下 PET 薄膜水蒸汽透过率,得到了针孔个数、温度和针孔有无毛边对 PET 薄膜渗透性能的影响规律。

(1)不同温湿度条件下,PET 薄膜水蒸汽透过率均随着针孔个数的增加呈线性趋势上升,在高温

高湿的 38℃、90RH% 状态下,针孔个数对 PET 薄膜水蒸汽透过率的影响最大。

(2)针孔无毛边时,PET 薄膜水蒸汽透过率明显大于有毛边时,且随着针孔数量的增加,针孔无毛边相对有毛边时 PET 薄膜的水蒸汽透过率增长率逐渐增大。

(3)利用最小二乘法拟合得到 3 种温湿度条件下针孔率与两种厚度 PET 薄膜水蒸汽透过率之间的经验关系式。

参考文献

- [1] Wu C Y, Liao R M, Lai L W, et al. Organosilicon/silicon oxide gas barrier structure encapsulated flexible plastic substrate by using plasma-enhanced chemical vapor deposition[J]. Surface & Coatings Technology, 2012, 206(22): 4685-4691.
- [2] Jin S B, Long W, Sahu B B, et al. Improving the gas barrier and mechanical properties of a-SiO_x films synthesized at low temperature by using high energy and hydrogen flow rate control[J]. Journal of the Korean Physical Society, 2015, 66(9): 1410-1415.
- [3] 王思宇, 郭彦峰, 王思, 等. 阻隔性薄膜透湿性能的电解法和红外法测试分析[J]. 中国塑料, 2018, 32(3): 116-121.
- [4] 汪胜, 孙俭, 刘德尧, 等. 新型无孔透湿 TPU 薄膜的制备及其服用性能研究[J]. 化工新材料, 2019, 47(1): 220-224.
- [5] 郭彦峰, 颜钰, 刘谨, 等. PET 包装薄膜渗透性能的影响因素分析[J]. 中国塑料, 2011, 25(5): 60-64.
- [6] 刘子康, 王新锋, 段文锋. 丙烯酸聚氨酯涂料用弹性固化剂的制备[J]. 上海涂料, 2014, 52(11): 22-25.
- [7] 冯树铭. PET 薄膜的性能及其改性[J]. 聚酯工业, 2009, 22(1): 15-18.
- [8] 唐文鹏. 双向拉伸 PET 薄膜生产技术与发展方向[J]. 科技资讯, 2018, 16(27): 93-94.
- [9] 窦峰, 王会荣. PET 薄膜分切机收卷张力和压力的控制[J]. 化工管理, 2019(11): 153-154.
- [10] Keles O, Dundar M. Aluminum foil: its typical quality problems and their causes[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 186(1-3): 125-137.
- [11] 陈祚启, 刘煜, 文建平. 一种铝箔针孔的特征及其形成机理的探讨[J]. 铝加工, 2013(2): 29-32.

收稿日期: 2019-06-10

修稿日期: 2019-08-12