济南兰光机电技术有限公司
中国济南市无影山路 144 号（250031）
总机:（86）0531 85864214 85953155
传真:（86）0531 85812140
E-mail: labthink@labthink.cn
网址：http://www.labthink.cn

高聚物的渗透机理

材料的渗透性广义来说是通过包装材料或包装材料与内容物之间的物质传递，包括以下三方面：

① 直接渗透性，各种物质透过包装材料传递质量。

② 高聚物包装材料能够吸收或消耗内容物（如食品、饮料）的特殊香味程度。

③ 高聚物包装材料中能够通过扩散迁移到被包装物中，并引起味道或气味变化的小分子化合物或残留量。

1 渗透机理

小分子物质对包装材料的渗透，从热力学观点来看，是单分子扩散过程。当包装材料与一边浓度高、另一边浓度低的渗透物质接触时，在高浓度侧，渗透物质首先溶解于高聚物材料，然后在材料中向低浓度一侧扩散，最后在低浓度一侧逸出（过程如图 1 所示）。整个过程出现的快慢由两个因素决定，一是渗透分子在聚合物表面渗透溶解的快慢，由溶解度参数表示；二是渗透分子在聚合物基体内移动的快慢，由扩散系数表述。

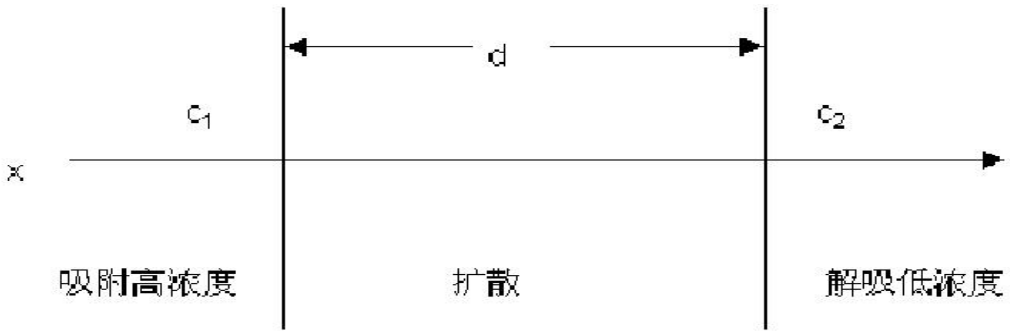

图 1. 渗透过程

根据 Fick 定律，即单位时间、单位面积的气体透过量与浓度梯度成正比。

$$F = -Ddc/dx \qquad \text{则 } Fdx = -Ddc \quad (c = \rho \cdot A)$$

从浓度 $c_1 \rightarrow c_2$ 积分

$$F\int_{x=0}^{x=d} dx = -D\int_{c_1}^{c_2} dc$$

济南兰光机电技术有限公司
中国济南市无影山路 144 号（250031）
总机:（86）0531 85864214 85953155
传真:（86）0531 85812140
E-mail: labthink@labthink.cn
网址：http://www.labthink.cn

$$Fd= -D(c_2-c_1)=D(c_1-c_2)$$

$$F=D(c_1-c_2)/d$$

根据 Henry 定律，c=sP，则

$$F=D(sP_1-sP_2)/d=Ds(P_1-P_2)/d$$

得出渗透系数 Pg 的表达式：

$$F=Pg(P_1-P_2)/d$$

式中 F——气体等透过量（$cm^3/cm^2 \cdot s$）；

P_1、P_2——为两侧高、低分压（kPa）；

D——扩散系数（cm/s）；

s——溶解度参数（$cm^3/cm^2 \cdot kPa$）；

Pg——渗透系数（$cm^3 \cdot cm/cm^2 \cdot s \cdot kPa$）。

如果设 Q 为渗透物质总量，则

$$F=Q/tA$$

式中 t——渗透时间；

A——渗透面积。

这样，可以获得有用的渗透设计计算公式：

$$Q=Pg \cdot A \cdot t\triangle P/d$$

$$\triangle P=P_1-P_2$$

可见渗透量与渗透系数、包装面积、存放时间和分压差成正比，与材料厚度成反比。

1.1 气体渗透机理

在介绍透气性机理之前，先介绍两个名词：

气体透过量：在一个大气压差下，每平方米透过面积，24h 透过的气体量（标准状况下）。

透气系数：在单位时间内，单位压差下，透过单位面积、单位厚度薄膜的透气量（标准状况下）。

济南兰光机电技术有限公司
中国济南市无影山路 144 号（250031）
总机:（86）0531 85864214　85953155
传真:（86）0531 85812140
E-mail: labthink@labthink.cn
网址：http://www.labthink.cn

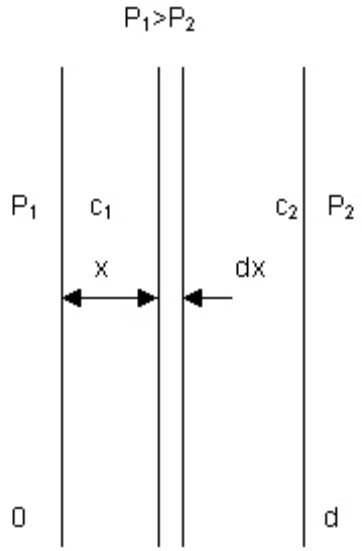

图 2.　气体对薄膜的渗透过程

在这个过程中，气体分子先溶于固体薄膜中，然后在薄膜中向低浓度处扩散，最终在薄膜的另一面蒸发。如图 2 所示，薄膜厚度为 d，P_1、P_2、c_1、c_2的含义与之前介绍的相同。q 为单位时间、单位面积的气体透过量。

$$q= -Ddc/dx \qquad 则\ qdx= -Ddc$$

同上积分得

$$q=D(c_1-c_2)/d$$

由 c=sP，得

$$q=D(sP_1-sP_2)/d=Ds(P_1-P_2)/d$$

式中 s 是气体在薄膜中的溶解度系数。

令 Pg=Ds（透气系数），则

$$q =Pg(P_1-P_2)/d$$

当气体透过达到平衡时，q 保持一定，$\triangle P=P_1-P_2$也保持一定，则

$$Qg=Pg\frac{P_1-P_2}{d}\times A\times t$$

式中　A——薄膜透过面积

　　t——气体透过时间

济南兰光机电技术有限公司
中国济南市无影山路 144 号（250031）
总机:（86）0531 85864214 85953155
传真:（86）0531 85812140
E-mail: labthink@labthink.cn
网址：http://www.labthink.cn

上述推导是 P_2（低分压）不变的情况下进行的。但实际测量中，P_2是由透过气体决定，低压侧压力在变化，但稳定后，$\frac{\Delta P}{\Delta t}$ 是稳定的。得：

$$P_g = \frac{\Delta P}{\Delta t}\frac{V}{A}\frac{d}{P_0}\frac{T_0}{T}\frac{1}{(P_1 - P_2)}$$

$$Q_g = \frac{\Delta P}{\Delta t}\frac{V}{A}\frac{T_0}{P_0 T}\frac{24}{(P_1 - P_2)}$$

1.2 水蒸气渗透机理

透湿量：水蒸气透过量，薄膜两面水蒸气压差和薄膜厚度一定、湿度一定、相对湿度一定的条件下，1㎡的面积，24h 内所透过的水蒸气量。

透湿系数：水蒸气透过系数，在一定的温度和相对湿度下，在单位水蒸气压差下，单位时间内透过单位面积单位厚度的水蒸气量。

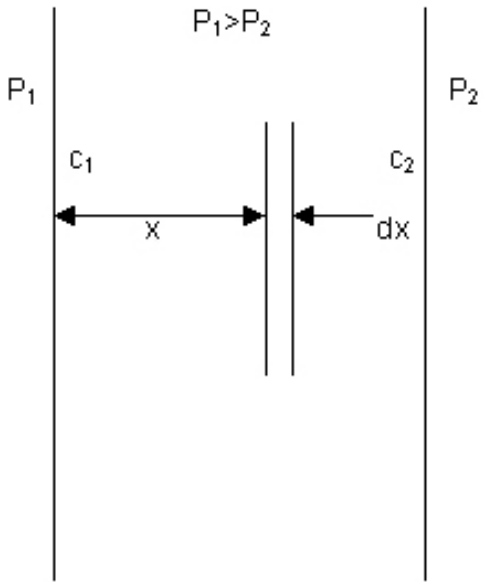

图 3. 水蒸气对薄膜的渗透过程

济南兰光机电技术有限公司
中国济南市无影山路 144 号（250031）
总机:（86）0531 85864214 85953155
传真:（86）0531 85812140
E-mail: labthink@labthink.cn
网址：http://www.labthink.cn

其原理与透气性相似，可得：

$$q=D(sP_1-sP_2)/d=Ds(P_1-P_2)/d$$

令 Ds=Pv

$$q = Pv\times\frac{(P_1 - P_2)}{d}$$

$$Pv = \frac{qd}{(P_1 - P_2)}$$

任意时间 t 与任一薄膜面积 A 的水蒸气透过量 Qv 则为：

$$Qv=Pv\frac{P_1 - P_2}{d}\times A\times t$$

$$P_v = \frac{Q_V \times d}{(P_1 - P_2)A\times t}$$

两式中各项参数均可测定。在实际中，温度一定，透过面积一定，试样两侧压力一定，一定时间内水蒸气透过量可以由杯式法直接测定，由此就可以进行计算，这就是杯式法的测试原理。

2 相关因素

塑料的阻气性，即气体透过性，是同下面两个因素直接有关的：（1）聚合物链间的结合强度，即聚合物的凝聚力（ б ）；（2）聚合物链间的间隙（fv）。聚合物的凝聚能也就是表示聚合物链间的作用力，如果聚合物链间的作用力强，O_2和 CO_2 等气体挤入聚合物链间就可能性减小，气体的透过性就小。fv 表示聚合物链以自由的形态占有的体积，即自由空间。自由空间大，则聚合物链间的空间也大，气体的透过就容易；自由空间小，聚合物链间的空间也小，气体就不容易透过。聚合物的凝聚力愈大，气体透过性愈小，自由空间愈大，透过性愈大。把这两个因素总括在一起，可以用下式表示：

$$\pi=71\left[\ln\left(\frac{\sigma^2}{fv}\right)-5.7\right]$$

式中， π：影响气体透过性的综合因素

б：高聚物链间的凝聚力

济南兰光机电技术有限公司
中国济南市无影山路 144 号（250031）
总机:（86）0531 85864214 85953155
传真:（86）0531 85812140
E-mail: labthink@labthink.cn
网址：http://www.labthink.cn

fv：自由空间

材料的氧气渗透性和水蒸的渗透性直接同包装食品保质期的长短有关。可以根据下式来计算氧气和水蒸气的透过量：

$$\log P_2 = \frac{E}{2.303 \times 1.988}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) + \log P_1$$

式中：P_1：T1（绝对温度° K）下的透 O_2或透 H_2O 率，g/25.4μm·m^2·d；

P_2：T2（绝对温度° K）下的透 O_2或透 H_2O 率，g/25.4μm·m^2·d；

E： 23℃下的活化能，单位为 cal/mol。

可见，温度提高，高聚物薄膜的透 O_2 透水蒸气大大地增加，必须注意这一点。尤其在 120℃下高温蒸煮杀菌时，会有不少 O_2和水蒸气渗透入食品中去，应注意食品的变质。

2.1 影响气体渗透性的因素

1. 分子链的极性。在高聚材料中，非极性材料有聚乙烯、聚丙烯、聚丁二烯、聚四氟乙烯等；弱极性的有聚苯乙烯、聚异丁烯、天然橡胶等；极性聚合物有聚氯乙烯、尼龙、聚甲基丙烯酸甲酯等；强极性的有酚醛树脂、聚酯、聚乙烯醇等。极性分子的相互引力大，内聚能密度高，阻隔性好，扩散系数低。
2. 分子链的刚性和侧基。分子链刚性大、主链不灵活的材料，玻璃化温度高的材料气体透过率较低。分子链侧基不对称，高聚物自由空间大，透过率就相对较高。
3. 结晶度。结晶度高，分子链排列愈紧密，气体透过结晶性物质比透过无定物质需要更多的扩散活化能，因而阻隔性更好。一方面结晶性高聚物的透过率低于无定型高聚物，另一方面，同一种高聚物中结晶度高的优于结晶度低的。
4. 高聚物的密度。与结晶度相似，高聚物密度高、阻隔性好、渗透率低。
5. 取向度。通过改变高聚物的拉伸取向可显著降低气体透过率，特别对结晶高聚物，取向可使晶体按一定方向重新排列起来，还可以促进结晶，使得渗透剂分子需经过更为曲折的路径才能透过包装材料。
6. 湿敏度。有些高聚物含有羟基—OH、酰胺基—CNH—等，对水敏感，当水分子渗入，形成氢键，使高聚物膨胀、松弛，使透气性增加。另外一些含酯基—C—O—、氰基—C=N 的高聚物，虽然吸

济南兰光机电技术有限公司
中国济南市无影山路 144 号（250031）
总机:（86）0531 85864214 85953155
传真:（86）0531 85812140
E-mail: labthink@labthink.cn
网址：http://www.labthink.cn

水，但不影响阻隔性，因为不取决于氢键。

7. 温度。总体上，气体或液体在高聚物中的透过率随温度升高而增加。这是因为，随着环境温度的升高，影响塑料薄膜阻隔性的因素都会有相应变化：聚合物分子键的刚性下降，内聚度下降，自由体积增大。环境温度的升高还会使经过拉伸取向的聚合物分子链间的取向能降低。这些变化使薄膜的透过率随着环境温度的升高而加大。

2.2 影响水蒸气透过率的因素

水蒸气透过高聚物包装材料的机理，基本上与气体透过的机理相同，不同之处是水蒸气是极性分子，气体是非极性分子，由此而带来的一些区别。

我们先对极性（有极）分子及非极性（无极）分子的概念进行简单介绍：任何物质的分子和原子（以下统称分子）都是由带负电的电子和带正电的原子核组成的，整个分子中电荷的代数和为 0。正、负电荷在分子中都不是集中于一点的。但在离开分子的距离比分子的线度大得多的地方，分子中全部负电荷对于这些地方的影响将和一个单独的负点电荷等效。这个等效负点电荷的位置称为这个分子的负电荷“重心”，例如一个电子绕核作匀速圆周运动时，它的“重心”就在圆心；同样，每个分子的正电荷也有一个正电荷“重心”。当外电场不存在时，分子的正负电荷“重心”是重合的，这类分子叫做无极分子；另一类，即使当外电场不存在时，分子的正负电荷“重心”也不重合，这样，虽然分子中正负电量代数和仍然是 0，但等量的正负电荷“重心”互相错开，形成一定的电偶极矩，叫做分子的固有电矩，这类分子称为有极分子。

1. 水蒸气对亲水性高聚物的透过性。对于亲水性高聚物，如纤维素薄膜、聚乙烯醇、乙烯—乙烯醇共聚物、聚酰胺等，由于本身容易吸水，被吸收的水分对这些高聚物包装材料中的扩散系数就不是一种常数，它随着水蒸气浓度的增大而增加，不符合亨利定律，这是与非亲水高聚物的不同之处。对于非极性高聚物，水蒸气对它的扩散系数不受水蒸气浓度变化的影响。
2. 水蒸气对极性分子材料的渗透。水蒸气是极性分子，对极性高聚物材料的溶解速率和扩散速率，均大于非极性分子塑料。因而，水蒸气对极性分子材料的渗透系数，大于非极性分子材料。
3. 水蒸气渗透性与分子聚集态结构关系。

结晶度：水蒸气对结晶性高聚物的渗透速率，小于非结晶性高聚物。

密度：对于不同密度的高聚物，水蒸气对高密度高聚物的透过能力小于低密度高聚物。

济南兰光机电技术有限公司
中国济南市无影山路 144 号（250031）
总机:（86）0531 85864214 85953155
传真:（86）0531 85812140
E-mail: labthink@labthink.cn
网址：http://www.labthink.cn

取向：水蒸气对定向排列的高聚物的渗透性低于无定向排列的高聚物。

此外，有机物的渗透，及气味的渗透也是阻隔性的一个方面，但它们和材料的透气性、透湿性有着密切的联系。

3 有机物渗透性

一般规律是氧气阻隔性好的材料，对有机物蒸气和气味的阻隔性好。有机物渗透与以下因素有关：

① 极性。极性相近的有机物对相应的高聚物渗透性大。

② 分子量。有机物的分子量大透过性差。

③ 溶解度参数。有机物与高聚物的溶解度参数相近者，易渗透。

4 材料保香性

在食品、饮品、化妆品等，气味有着重要而微妙的作用，在构成成分方面的每一细小变化都会对其品质产生较大的影响，产品往往把气味或香味散发到周围空间，也会从周围环境吸进不希望的气味或香味，往往很少量的芳香化合物的散失或增加都会引起极大影响。有些高档酒类、特产食品正是由于特殊香味的存在获得较高售价，产品保香的重要性也就不言而喻了。

4.1 影响保香的因素

保香性是材料阻隔性因素的综合体现，包含了渗透、有机物渗透、迁移、转移等机理。O_2、H_2O 的渗透，有机物小分子渗透，高聚物包装材料中成分的迁移，以及包装内容物香味成分的转移和散失，都会导致香味成分的变化、或产生异味。

4.2 保香包装材料

一些试验结果表明，包装材料的阻隔性越高则保香性能越好。PE 类材料不论密度如何，其保香性均较差；PP、PA 以及 BOPA 保香性比 PE 好，但保香性仍不足；PET、PC 保香性比 PP 和 PA 好；EVOH、PVA、PAN、PVDC 涂覆膜、陶瓷蒸镀膜、镀铝膜均具有比 PET 更高的保香性；AI 箔在复合软包装材料中具有最好的阻隔性、保香性。