

高分子材料在真空压缩袋中的应用及其气密性能研究

徐伟鑫

(宁波华寅包装科技有限公司, 浙江 余姚 315400)

摘要 本研究系统考察了高分子材料在真空压缩袋中的气密性能及影响因素, 采用 ASTM D1434 标准测试方法, 比较分析了 PE、PP、PA 和 EVOH 等材料单层及多层复合结构的气体透过特性。结果表明, PA/EVOH/PE 三层结构复合材料在氧气阻隔性方面表现最优, 透过率为 $0.5 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot 0.1 \text{ MPa})$ 。通过 DSC、FTIR 和 SEM 分析揭示了材料微观结构与气密性关联机制。温湿度环境参数(263~363 K, RH 30%~90%)影响实验表明, 温度每升高 10 °C, 气体透过率增加 30%, 湿度对 EVOH 材料影响显著。基于分子动力学模拟和 Arrhenius 方程构建的气密性能预测模型误差低于 7%。通过优化 EVOH 层厚度分布和调控 PA 分子取向, 实现了气密性能提升 15%, 同时兼顾了材料成本效益。

关键词 高分子材料; 真空压缩袋; 气密性能; 阻隔性; 多层复合材料

中图分类号: TB7

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.2097-3365.2025.13.005

0 引言

真空压缩袋作为储存与运输领域的关键包装形式, 其性能主要取决于高分子材料的气密特性。真空压缩袋通过抽取内部空气并维持负压状态实现体积减小和内容物保护, 而气密性直接影响其功能性和使用寿命。目前市场采用的 PE、PP 等热塑性薄膜虽具有良好加工性和成本优势, 但单一材料难以同时满足气密性、机械强度和热封性等综合需求。分子结构和结晶度是决定气体扩散系数(D)和溶解系数(S)的核心因素, 而温度、湿度和机械应力等外部条件会显著改变气体传输动力学参数。现有研究主要集中于食品包装领域, 对真空压缩袋中高分子材料的传质机理和长期性能变化缺乏系统分析。

1 气密性高分子材料分析与表征

1.1 高阻隔性高分子材料分子结构与气体传输机理

高阻隔性高分子材料的气密性主要取决于其分子结构特征。结晶度高、分子链排列紧密的高分子材料通常具有更低的气体透过率。气体传输机理可分为溶解-扩散机制和毛细管渗透机制。在溶解-扩散机制中, 气体分子首先溶解于高分子表面, 然后在浓度梯度驱动下扩散穿过材料, 最后从另一侧解吸。材料的自由体积、链段柔性和极性基团含量都会影响气体溶解度和扩散系数。对于半结晶高分子, 气体主要通过无定形区域传输, 结晶区域几乎不透气。分子链间的

氢键、极性相互作用和堆积作用增强了链间作用力, 减少了自由体积, 从而提高了气密性^[1]。

1.2 真空压缩袋多层复合膜结构设计原理

真空压缩袋多层复合膜的结构设计基于功能互补和协同效应原理。典型的多层膜结构包括外保护层、阻隔层、增强层和热封层等功能层。外保护层通常采用耐磨、耐候性好的 PET 或 PA, 提供机械保护和印刷基材。阻隔层是核心功能层, 常用 EVOH、PVDC 或金属化膜, 能有效阻隔氧气、水蒸气等小分子气体。由于阻隔材料往往较脆或对湿度敏感, 需要通过结构设计保护阻隔层的完整性。增强层采用 PE、PP 等材料, 提供机械强度和缓冲作用。热封层通常选用 LDPE、EVA 等低熔点聚合物, 确保良好的封合性能^[2]。

1.3 气体透过率测定方法与评价体系 (ASTM D1434, ISO 15105)

气体透过率测定主要采用等压法和差压法。ASTM D1434 标准中, A 法(等压法)在膜两侧维持相同压力, 测量透过气体体积; B 法(差压法)则建立压差, 测量压力变化率。ISO 15105 标准分为 ISO 15105-1(差压法)和 ISO 15105-2(等压库仑法), 后者利用电化学传感器测量氧气, 灵敏度更高。气密性评价采用透过系数(P)、扩散系数(D)和溶解系数(S), 满足 $P=D \times S$ 关系。标准测试条件为 23 °C、50% 相对湿度和 1 atm 压差。低透过率材料可采用同位素标记法或质谱法等高灵敏度技术。

2 高分子材料气密性能实验研究与数据分析

2.1 实验材料制备与表征 (FTIR, XRD, DSC, TGA)

高分子气密材料的制备通常采用溶液浇铸、熔融挤出或流延等方法。在材料制备过程中,分子量、添加剂比例和加工工艺参数对最终性能有显著影响。为全面表征材料结构与性能,需进行多种表征分析。傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 用于确定材料的化学组成和官能团分布,特别是能识别影响气密性的极性基团和交联结构。X射线衍射 (XRD) 分析可获取材料的结晶度、晶体结构和取向度等信息,这些参数与气体扩散路径密切相关。差示扫描量热法 (DSC) 用于测定玻璃化转变温度 (T_g)、熔融温度 (T_m) 和结晶度,这些热力学参数反映了分子链的运动性和排列状态,直接影响气体传输性能。

2.2 单层薄膜气体传输系数测定 (O_2 , N_2 , CO_2 , H_2O)

单层薄膜气体传输系数测定是评估气密性能的基础工作。对于 O_2 、 N_2 和 CO_2 等永久性气体,主要采用等压法或差压法测试,将样品固定在测试池中,一侧通入测试气体,另一侧连接检测系统。测试前需进行干燥、脱气等预处理以确保条件一致。水蒸气透过率 (WVTR) 常用重量法、红外传感法或电解质传感法测定。不同气体分子因尺寸和极性差异表现出不同透过行为,通常 CO_2 透过率高于 O_2 , O_2 高于 N_2 。气体透过系数 P 由扩散系数 D 和溶解系数 S 的乘积表示,可通过透过曲线的滞后时间和稳态斜率计算。

2.3 多层复合材料界面结构与气体传输路径分析 (SEM, AFM)

多层复合材料的界面结构对气体传输路径具有决定性影响。SEM 可用于观察不同功能层的厚度分布、界面结合状态和微观缺陷,特别是断面分析可检测层间剥离、界面裂纹等气体传输通道。SEM 结合 EDS 能确定界面元素分布,揭示化学反应情况。AFM 提供纳米级表面形貌和力学性能信息,可测量界面粗糙度和局部硬度,通过相位成像模式区分不同组分分布,识别气体传输优势路径。样品制备可采用超薄切片技术和冷冻断裂技术,保持界面原始状态。其他辅助技术如 TEM 和 FIB 也用于高精度界面分析。

3 环境参数对气密性能影响的定量研究

3.1 温度依赖性分析与模型拟合

气体透过率的温度依赖性反映高分子材料中气体传输的热激活特性。在 263 ~ 363 K 温度范围内,大多数气体透过率随温度升高而增加,源于分子链热运

动增强和自由体积增大促进气体分子扩散。Arrhenius 模型描述此依赖性:

$$P=P_0\exp(-Ea/RT)$$

其中 P 为透过系数, P_0 为指前因子, Ea 为透过活化能, R 为气体常数, T 为绝对温度。通过绘制 $\ln P$ 对 $1/T$ 关系图可获得线性关系,计算透过活化能。极性气体 (CO_2 、 H_2O) 的透过活化能通常高于非极性气体 (O_2 、 N_2)。

在玻璃化转变温度 (T_g) 附近,透过率—温度关系出现明显变化,表现为 Arrhenius 曲线斜率改变,反映分子链段运动状态转变。温度依赖性分析有助于预测材料在不同温度下的气密性能。

3.2 相对湿度 (RH 30% ~ 90%) 对氧气透过率影响机制

相对湿度对氧气透过率的影响机制主要通过水分子与高分子材料的相互作用体现。在 RH 30% ~ 90% 范围内,不同结构的高分子材料表现出截然不同的响应。对于亲水性材料 (如 PA、EVOH 等),随着湿度增加,水分子可渗入高分子网络,引起以下变化:水分子作为增塑剂增加分子链的柔性,提高链段运动性,增大自由体积,导致氧气透过率上升;水分子可与极性基团形成氢键,破坏原有的分子间相互作用,降低材料的氧气阻隔性;在高湿度条件下,某些亲水材料可能发生溶胀或结构重排,创造新的气体传输通道。对于多层复合材料,湿度梯度可能导致层间应力和界面失效,进一步降低气密性 (见图 1)。

3.3 机械应力—应变与 UV 辐照老化对气密性能的综合影响

机械应力—应变和 UV 辐照老化对气密性能的影响通常表现为协同效应。机械应力作用下,高分子材料发生取向和变形,微观上表现为分子链重排和自由体积变化。在弹性变形区域内,适度拉伸可能导致分子链平行排列,降低气体透过率;但超过屈服点后,材料中会形成微裂纹和空洞,显著增加气体传输通道^[3]。循环应力尤其会导致疲劳损伤,形成永久透气路径。UV 辐照老化过程中,高能光子破坏分子键,引发自由基反应,导致交联或链断裂。对于 PE、PP 等易氧化材料,UV 辐照主要导致降解和链断裂,形成低分子量产物和微孔结构,增加气体透过率;而对某些含芳香结构的材料,UV 可能诱导交联,反而降低气体透过率。

4 气密性能建模与材料结构优化

4.1 基于分子模拟的气体扩散系数预测

基于分子动力学 (MD) 模拟的气体扩散系数预测提供了微观尺度理解气体传输机理的有力工具。MD 模拟

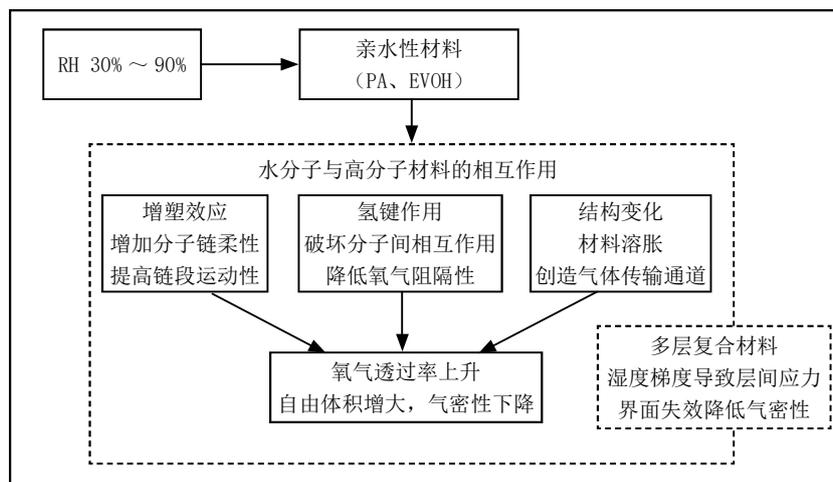


图 1 相对湿度对氧气透过率的影响机制框架图

通过求解牛顿运动方程，追踪高分子链段和气体分子的运动轨迹，计算气体分子的均方位移 (MSD)，进而根据 Einstein 关系预测扩散系数。关键在于构建准确的原子模型和选择合适的力场参数。通常采用 COMPASS、PCFF 或 AMBER 等力场描述分子间相互作用。模拟过程首先构建高分子链的初始构象，经能量最小化和平衡化后，插入气体分子，在 NPT 或 NVT 系综下进行长时间模拟（通常 1 ~ 10 ns）。通过分析自由体积分布、气体分子在材料中的溶解位置和扩散路径，可揭示气体传输的微观机制^[4]。

4.2 多层膜气体透过的数学模型与有限元分析

多层膜气体透过的数学模型基于各层材料特性与界面行为。基础模型采用理想层合理论，假设层间完美结合，总传输电阻为各层电阻串联和： $1/P = \sum (L_i/P_i)$ 。在实际中，界面扩散、层间渗透和缺陷显著影响传输行为，改进模型引入界面传输系数和浓度不连续函数。有限元分析 (FEA) 通过离散化扩散方程，模拟复杂几何形状中的气体传输，特别适用于边缘扩散、界面缺陷和局部应力影响分析。FEA 采用非线性偏微分方程组描述溶解—扩散过程，结合移动网格技术模拟动态变化^[5]。

4.3 气密性能—成本效益分析与结构参数优化

气密性能—成本效益分析是多层阻隔材料结构优化的核心依据。该分析权衡材料成本、加工成本、性能指标和使用寿命，通常采用性能—成本比值评估经济性。结构参数优化主要通过响应面法或正交试验，研究各层厚度比例、界面处理工艺和添加剂配方对气密性的影响，确定关键参数最佳水平。对特定应用，可建立加权目标函数，同时考虑多种气体的阻隔性能。

优化过程需评估实际环境中温度、湿度和机械应力等因素对材料长期稳定性的影响。

5 结束语

高分子材料在真空压缩袋中的应用研究取得了显著进展。通过系统分析 PA/EVOH/PE 三层结构复合材料的气密性能优势及影响因素，建立了温湿度环境参数对气体透过率的定量关系模型。微观结构与气密性关联机制研究表明，分子链取向与结晶度是影响气体传输的关键因素。基于分子动力学模拟的气密性能预测模型为材料优化提供了理论指导，通过调控 EVOH 层厚度分布和 PA 分子取向，实现了气密性能与成本效益的平衡。本研究成果为新一代高性能真空压缩袋设计提供了科学依据与工程应用指南。未来，研究应聚焦于环境友好型高阻隔材料开发和老化机制研究，以延长使用寿命并降低环境影响。

参考文献:

- [1] 王永贵, 王攀, 高利苹, 等. 应用型本科高校“专创融合”教育的有机融合: 以滁州学院高分子材料与工程专业为例 [J]. 喀什大学学报, 2024, 45(06): 94-99.
- [2] 林海慧, 钟鸣, 陈水亮. 高分子化学“聚合物的化学反应”项目式教学: 芯片制造中的关键材料: 光刻胶 [J]. 化学教育 (中英文), 2024, 45(24): 21-29.
- [3] 谢绪英. 填充低密度高分子材料拦漂排制作安装关键技术分析 [J]. 工程技术研究, 2024, 09(23): 128-130.
- [4] 白文峰. 导电高分子材料对金属防腐作用 [J]. 化工设计通讯, 2024, 50(11): 99-101.
- [5] 李海洋, 申惠莹, 孙其忠, 等. 高分子材料用于改善微孔层结构的应用研究 [J]. 化工技术与开发, 2024, 53(11): 1-6.