

透湿性测试中相对湿度差与透湿量的关系

摘要: 水蒸气分子是极性分子, 而常见无机气体分子是非极性分子, 由于水蒸气分子与亲水性聚合物之间会存在强烈的相互作用, 因而水蒸气对聚合物的渗透机理与常见无机气体的渗透机理存在差异。本文详细讨论了在透湿性测试中对于不同的聚合物, 透湿量与测试相对湿度差的关系, 并介绍了湿度变化对常见无机气体渗透量的影响。

关键词: 透湿量, 相对湿度差, 分子极性, 极性聚合物, 亲水性聚合物, 疏水性聚合物

水蒸气的存在能引起食品、药品、电子产品的严重质变, 因此包装材料的透湿性测试已经引起了各相关行业的广泛关注, 检测水平及检测设备发展十分迅速。

水蒸气对聚合物的渗透机理, 与常见无机气体对聚合物的渗透机理相似, 但水蒸气是极性分子, 而常见无机气体是非极性分子, 分子性质的不同直接影响到具体的渗透过程以及渗透量。

1 透湿性测试及常见影响因素

由于水蒸气分子是极性分子, 渗透过程并不完全符合 Fick 定律, 具体的渗透情况视材料的不同而异, 因此进行统一的公式归纳目前还是比较困难的。当水蒸气分子在聚合物中的溶解性不大时, 透过量 q 的计算近似满足 Fick 定律, 透湿性测试标准采用 Fick 型扩散的模型来模拟计算材料的透湿量 (水蒸气透过量) 以及透湿系数 (水蒸气透过系数)。当温度一定, 透过面积一定, 试样两侧相对湿度差 (水蒸气分压差) 一定, 一定时间内的透湿量可以由杯式法 (称重法) 直接测定, 并可计算试样的透湿系数, 公式如下:

$$WVT = \frac{24 \times \Delta m}{A \times t}$$

$$P_v = \frac{\Delta m \times d}{At \Delta p} = 1.157 \times 10^{-9} \times \frac{WVT \times d}{\Delta p}$$

式中 WVT——透湿量 (水蒸气透过量), $g/m^2 \cdot 24h$;

P_v ——透湿系数 (水蒸气透过系数), $g \cdot cm/cm^2 \cdot s \cdot Pa$;

t ——质量增量稳定后两次测重的间隔时间, h ;

Δm ——t 时间内的质量增量, g;

A——试样透水蒸气的面积, m^2 ;

d——试样厚度, cm;

Δp ——试样两侧相对湿度差 (水蒸气分压差), Pa。

与材料的透气性测试相同, 材料的水蒸气渗透性与其结晶度、密度、以及拉伸取向有关。温度是阻隔性试验的主要影响因素之一, 一般材料的透湿量随着温度的升高而明显增大。由于常见无机气体与聚合物材料之间基本没有相互作用, 而且溶解进入聚合物内的气体分子也不会固定吸附在聚合物内部, 但水蒸气是极性分子, 在水蒸气对极性聚合物的渗透过程中, 一些聚合物会首先吸收水蒸气出现溶胀现象, 使其中的自由体积增大, 材料的透湿系数具有明显的水蒸气浓度依赖性, 相应地, 材料的透湿量也受湿度变化的影响。

2 相对湿度差的变化对试验结果的影响

兰光实验室在最近 3 个月的时间内进行了大量针对同种薄膜在不同相对湿度差下的透湿性试验。试验薄膜为 25 μm 的 PET 纯膜, 试验设备为 Labthink TSY-T1 透湿性测试仪。部分试验结果列于表 1 中。

表 1. 38°C PET 在不同相对湿度差下的实测数据表

湿度差控制 % RH	编号	试验湿度差 % RH	试验温度°C	试验结果 $g/m^2 \cdot 24h$	S	CV%
28	1	27.6	38.1	2.45		
	2	27.6	37.9	2.64		
	3	28.2	38	2.40		
	4	28.5	38	2.17		
	5	28.7	37.9	2.87		
	Mean	28.1	38	2.51	0.26	10.50
30	1	29.4	38	3.11		
	2	29.4	38	3.01		
	3	30.2	38	3.96		

	Mean	29.7	38	3.36	0.52	15.54
85	1	84.7	38	10.94		
	2	84.9	38	10.56		
	3	85	38	10.75		
	4	85.5	38	11.32		
	5	85.6	38	10.75		
	Mean	85.1	38	10.86	0.29	2.65
90	1	89.8	38	11.32		
	2	89.9	38	11.70		
	3	89.9	38	11.51		
	4	90.4	38	11.70		
	5	90.6	38	11.32		
	Mean	90.1	38	11.51	0.19	1.65
95	1	94.3	38	11.88		
	2	94.9	38	11.70		
	3	94.9	38	11.70		
	4	94.9	38	11.70		
	5	94.9	38	12.07		
	Mean	94.8	38	11.81	0.16	1.40
97	1	96.4	38	12.07		
	2	96.5	38	12.07		
	3	96.6	38	12.26		
	4	96.6	38	12.45		
	5	96.7	38	13.02		
	Mean	96.6	38	12.37	0.16	1.26

由表中数据可以看出, 进行试验的相对湿度差范围较窄, 原因主要有两点: 首先, 如果要控制稳定的 30%RH~80%RH 湿度环境, 最有效的方式是使用饱和盐溶液, 但其配制过程比较复杂、需要大量化学制品, 测试效率低; 其次, 由于试验所用设备 TSY-T1 透湿性测试仪采用的是减重法测量原理, 其透湿杯内部是一个 100%RH 的湿环境, 如果要将试样两侧的相对湿度差控制在 30%以内需要在测试环境内提供非常好的空气循环条件。

将表 1 中的计算数据绘制成图, 如下:

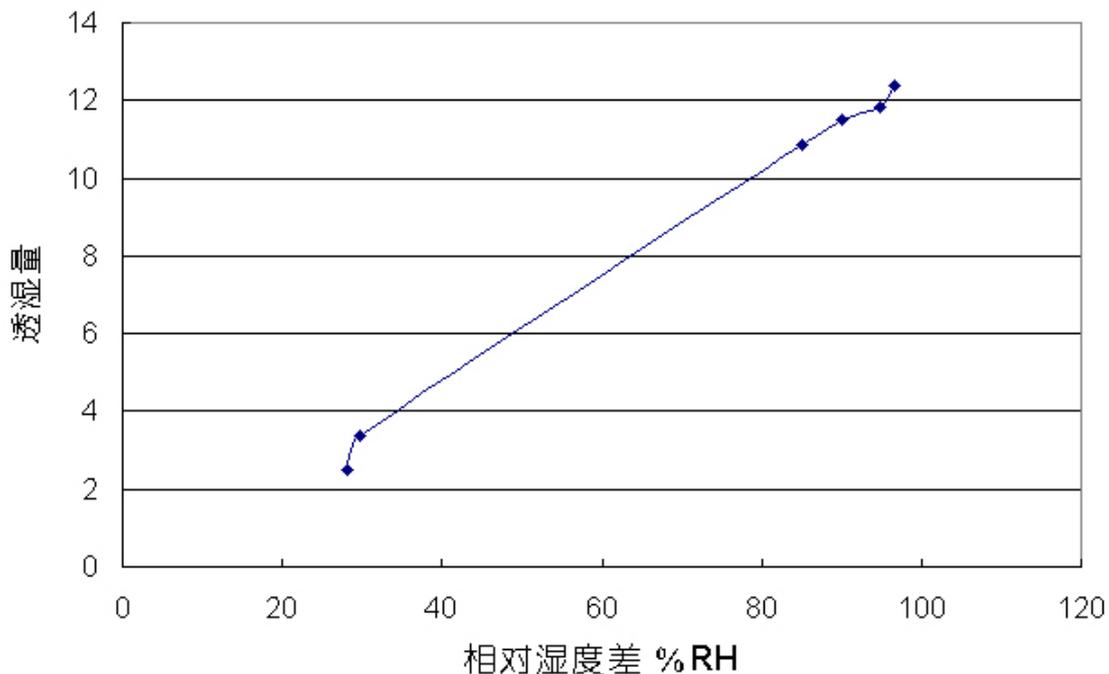


图 1. PET 透湿量与相对湿度差的关系

注: 透湿量单位为 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$

图 1 中 PET 透湿量与试样两侧的相对湿度差基本上成线性关系, 不过波动较大。由于在相对湿度差为 30%RH~80%RH 的范围内没有获得试验数据, 因此对 PET 材料在 0%RH~100%RH 相对湿度差范围内其透湿量与相对湿度差是否近似符合线性关系还无法下结论。

透湿量与相对湿度差的线性关系并非对于所有聚合物都成立, 如图 2 (摘自《塑料测试技术》) 中所示亲水性聚合物赛璐酚的透湿量与相对湿度差的关系就不成线性, 随着相对湿度差的增大, 透湿量的增幅明显增大。这种渗透量与分压差 (对于透湿性测试来讲即是相对湿度差) 不成线性关系

的现象就是水蒸气与常见无机气体在渗透通过聚合物的过程中最显著的区别。

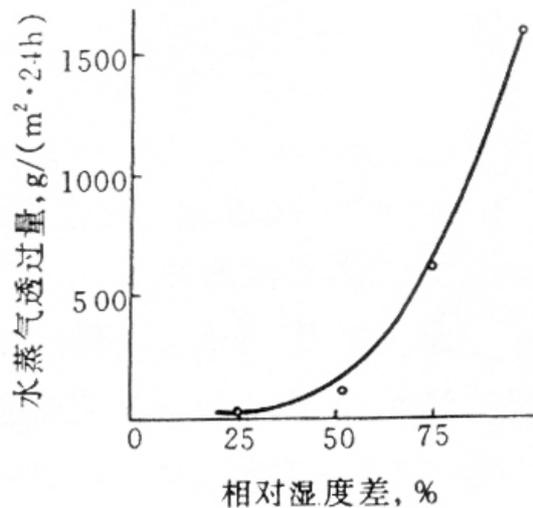


图 2 赛璐酚透湿量与相对湿度差的关系

3 相对湿度差变化影响试验结果的原因

相对湿度差对试验结果具有一定的影响, 然而并非对所有聚合物都是如此。这里将从渗透气体分子的特性以及聚合物的特性两方面进行讨论。

3.1 渗透气体

3.1.1 无机气体分子

常见无机气体分子无极性, 与聚合物之间基本没有相互作用, 聚合物结构很少受到渗透气体的影响, 试验所得的透气量与测试气体压力差成线性正比关系, 因此可以方便地由一种压力差下试验所得的数据计算得到其他压力差下的数据。正如我们在进行材料的等压法透氧性测试时, 若材料的透氧量过大, 通常采用降低试样两侧氧气浓度差的方法来扩大设备的检测量程, 例如用空气 (含氧量 20.8%) 替代纯氧, 只需将试样在 20.8% 的氧气浓度差下得到的试验结果增大 4.8 倍即可获得试样在 100% 氧浓度差下的透氧量以及氧气透过率。对于压差法透气性测试, 可以通过增大或减小高压侧的测试气体压力来控制测试气体在试样两侧的分压差, 材料的透气量与测试气体压力差成正比, 而气体透过率 (透气系数) 不受影响。

3.1.2 水蒸气分子

水蒸气与常见无机气体在渗透通过聚合物时的区别主要与冷凝的难易程度以及水蒸气分子的极性有关。

与常见无机气体相比,容易冷凝的水蒸气更易溶解在聚合物中。水蒸气分子的高极性以及它们形成氢键的倾向使其透过率与常见无机气体相比差别很大,特别是对于极性聚合物更是如此。氢键是聚合物材料中的主要分子间作用力,由于水蒸气分子和极性聚合物基团之间可以形成氢键,因而给水蒸气分子在聚合物内的运动带来明显影响。水蒸气在聚合物表面的溶解度系数以及在聚合物中的扩散系数都受到水蒸气与聚合物间相互作用的影响。表 2 是《食品用塑料包装材料》中给出的在 25℃ 时不同相对湿度下每种聚合物结构单元吸水量的摩尔比,可以看出极性聚合物依据其结构的不同在相同温度、不同相对湿度下吸水性会有一些的变化。尤其是对于亲水性聚合物,其中每一个极性 -OH 基都和水分子发生强烈的作用,吸附在聚合物表面的水分子的数量与按照 Henry 定律溶解在聚合物基体中的水分子的数量可以在同一数量级上。

表 2. 25℃ 时聚合物结构基团的比摩尔水含量

基团	相对湿度				
	0.3	0.5	0.7	0.9	1.0
-CH ₃	(1.5 × 10 ⁻⁵)	(2.5 × 10 ⁻⁵)	(3.3 × 10 ⁻⁵)	(4.5 × 10 ⁻⁵)	(5 × 10 ⁻⁵)
-CH ₂ -CH=	0.001	0.002	0.003	0.004	0.005
=C=O	0.025	0.055	(0.11)	(0.20)	(0.3)
	0.025	0.05	0.075	0.14	0.2
O=	0.006	0.01	0.02	0.06	0.1
-OH	0.35	0.5	0.75	1.5	2
-NH ₂	0.35	0.5	0.75	(1.5)	(2)
-NH ₃ ⁺			2.8	5.3	
-COOH	0.2	0.3	0.6	1.0	1.3
-COO-	1.1	2.1	4.2		
	0.35	0.5	0.75	1.5	2
-Cl	0.003	0.006	0.015	0.06	(0.1)

-CN	0.015	0.02	0.065	0.22	(0.3)
-----	-------	------	-------	------	-------

如果水蒸气与聚合物相互作用强烈, 由于溶解和吸附的原因, 薄膜溶胀, 增大了其中的自由体积, 因此聚合物结构由于与水蒸气的相互作用而影响渗透过程。一般, 水蒸气对薄膜的吸附和溶胀作用将明显增加所有气体对薄膜的透过性, 透过率与可引起薄膜溶胀的水蒸气浓度有关。这样一方面可以解释为什么对于一些聚合物 (与水蒸气发生强烈的相互作用, 如 EVOH、PA 等阻隔材料), 其水蒸气透过率要远大于材料的氧气、氮气透过率; 另一方面也可以解释常见无机气体对这些聚合物的透过率受测试气体中水蒸气含量影响显著的原因。

3.2 聚合物

聚合物的极性是引起水蒸气分子与聚合物基团之间出现强烈相互作用的主要原因。如前所述, 并非所有聚合物的透湿量与试样两侧的湿度差都不成线性关系, Labthink 兰光实验室进行的 PET 透湿性随相对湿度差变化的研究所得到的试验曲线 (图 1) 基本上还是成线性变化的。那么会与水蒸气出现强烈相互作用进而影响材料渗透性的是哪一类聚合物呢? 这里将分别对极性聚合物、亲水性聚合物进行介绍。

3.2.1 极性聚合物

由于水蒸气分子和极性聚合物的基团之间可以形成氢键, 而氢键是聚合物材料中主要的分子间作用力, 因而材料分子结构对材料透过性的影响是不可忽略的。一般, 分子极性小的、或分子中含有极性基团少的材料, 其亲水倾向小, 吸湿性能也比较低; 含有极性基团如 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 和 $-\text{OH}$ 多的高分子材料吸水性也强。

根据高聚物中各种基团的有效偶极距 μ , 可以把高聚物按极性的大小分成以下四类:

- 非极性聚合物 ($\mu = 0$): 聚乙烯、聚丙烯、聚丁二烯、聚四氟乙烯等
- 弱极性聚合物 ($\mu \leq 0.5$): 聚苯乙烯、天然橡胶等
- 极性聚合物 ($\mu > 0.5$): 聚氯乙烯、尼龙、有机玻璃等
- 强极性聚合物 ($\mu > 0.7$): 聚乙烯醇、聚酯、聚丙烯腈、酚醛树脂、氨基塑料等

3.2.2 亲水性聚合物

尽管水蒸气分子和极性聚合物的基团之间可形成氢键，进而会对聚合物的阻隔性产生一定的影响，然而并非极性强的聚合物其阻隔性能就容易受相对湿度变化的影响。一些文献指出亲水性聚合物的阻隔性能受水蒸气分子浓度（相对湿度）的影响比较明显（参见图 2，赛璐酚为亲水性聚合物）。对于亲水性聚合物，如 PA6、PVA、EVOH 等，若环境中的水分扩散进入材料中，相当于向材料中加入了一定量的增塑剂，不仅会使包装材料中自由体积增加，也使高分子的一些运动单元重排运动易于进行，提供使渗透分子扩散通过的瞬时缝隙的机会增多，使气体的渗透系数增大。如前所述，一般极性强的聚合物吸水性也强，亲水性聚合物主要是极性聚合物。

对于亲水性较弱、以及完全疏水的聚合物（如聚烯烃和一些聚酯），由于溶解性和扩散性都比较低，渗透过程与常见无机气体类似。图 3（摘自《塑料测试技术》）中给出了 4 种疏水性聚合物的透湿量与相对湿度差的关系曲线，线性关系比较好，其中也有部分极性聚合物，如 PVC。

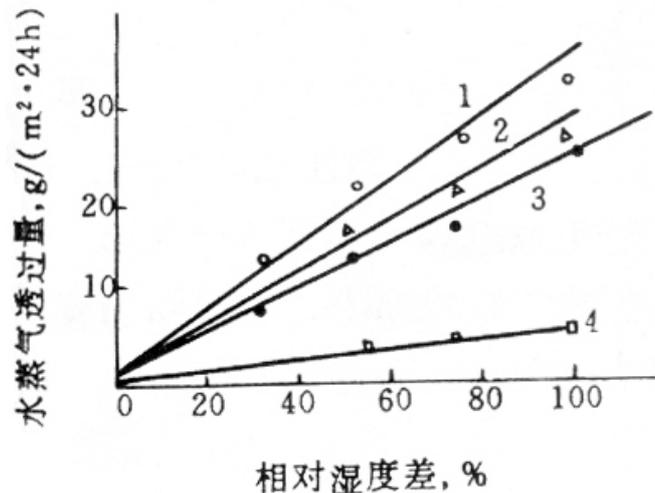


图 3. 疏水性聚合物透湿量与相对湿度差的关系

注: 1. PS; 2. PVC; 3. PBTP; 4. PE

4 总结

由于水蒸气分子与亲水性聚合物存在强烈的相互作用，使聚合物的透湿量与其两侧的相对湿度差成非线性的变化。而且，水蒸气使亲水性聚合物溶胀，使其结构出现变化，因此常见无机气体对亲水性聚合物的渗透也受湿度的影响。所以在讨论聚合物的透湿性时，必须明确试验的相对湿度差、

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>

温度等条件; 在检测亲水性材料的透气性时也要注明环境中或测试气体中的湿度, 作为数据比对的条件之一。

亲水性材料很少单独使用, 多是作为多层薄膜中的一层受其他疏水性材料的保护以避免由于吸湿而影响性能。Labthink 兰光实验室在进行这次试验研究时也采用其他薄膜(纯膜)进行了少量试验, 证明疏水性材料的透湿量与试样两侧的相对湿度差约成线性关系。由于实验室中保存的纯 NY、EVOH 等易受湿度影响的材料较少, 不足以进行大量试验, 因此亲水性材料的试验数据尚不能提供。在此, 欢迎薄膜原材料制造商与 Labthink 兰光实验室合作, 为制造阻隔性更优、适用性更强的包装材料互通便利。