

PET 含气饮料瓶气体流失机理与气体渗透性能分析

济南兰光机电技术有限公司

国家统计局数据显示，2016 年我国饮料行业全年累计总产量 18345.2 万吨，同比增长 1.9%。中商产业研究院发布的《2017 年中国饮料行业市场前景研究报告》指出，2016 年我国规模以上饮料制造企业实现营业收入 6429.8 亿元，同比增长 4.24%。饮料产业已成长为当今最具发展活力的产业之一。

含气饮料

含气饮料，是饮料产业的重要分支，其代表产品当属碳酸饮料。碳酸饮料是加工中增大压力将 CO_2 溶解于糖水中制得。 CO_2 与液体接触时发生碳酸化，产生酸味，调和了饮料的风味，同时形成刺激性口感，赋予了碳酸饮料特有的泡沫外观。 CO_2 的碳酸化降低了液体的 PH 值，营造了酸性环境，有利于抑制微生物的繁殖，起到抑菌防腐的作用。饮用碳酸饮料后，体内高温将会促进 CO_2 汽化，带走饮用者体内的热量，感到清爽。

随着产业格局的开拓，果汁饮料、茶饮料和功能性饮料异军突起，逐渐占据了越来越多的市场份额。部分现代企业在这类饮料灌装封盖前瞬间滴入液氮，使氮气充盈于容器内部，一方面能降低容器内氧含量，防止饮料中维 C 等营养素氧化，另一方面也可以保障容器具有足够的强度和硬挺的外观。

可见，对于含气饮料而言，包装容器内气体的存在对于保持饮料口感、功能性，增强瓶子的强度具有非常重要的意义，而这一意义的实现主要取决于包装对于特定气体流失的。

PET 含气饮料瓶气体流失分析

目前，饮料生产企业多采用 PET 瓶体，以及 PP 或 PET 或 PVC 材质的瓶盖构成饮料包装系统。PET，即聚对苯二甲酸乙二醇酯，高分子聚合物。无毒无味、透明度高、质轻价低、力学性能好、化学性能稳定，弥补了玻璃瓶易碎、质量重带来的安全和运输问题，也避免了金属瓶的不透明问题，故而得以在饮料产业得到广泛应用。

以 PET 瓶体和 PP 瓶盖构成的饮料包装系统为例，根据兰光包装安全检测中心多年对塑料容器气体渗透机理的研究，其瓶内气体的流失主要有两种途径：(1) 渗透。碳酸饮料和充氮饮料的容器内 CO_2 和 N_2 浓度明显高于容器外侧，在浓度差的作用下，高压侧的气体会吸附溶解到容器材料上，在塑料材料中经过扩散，从另一侧解析而出，这一过程就是气体的渗透流失过程。渗透速率主要取决于容器材料的阻隔性、渗透气体种类以及环境温度。(2) 泄漏。主要指的是瓶口部位的密封性。若瓶盖未拧紧，或瓶口和瓶盖螺纹设计存在缺陷，导致瓶口密封不良，此时气体容易通过缝隙泄漏而出。由包装系统泄漏导致的瓶内气体丧失，易于观察确定，所以本文将重点分析“渗透”这一气体丧失形式。

含气 PET 饮料瓶是由 PET 瓶身和 PP 瓶盖两部分构成，故应分别考虑气体渗透情况。笔者利用 Labthink VAC-V2 压差法气体渗透仪测试了厚度为 20 μ m 左右的两种材质塑料薄膜的 N₂ 和 CO₂ 的气体透过率，试验温度设定为 25 $^{\circ}$ C、35 $^{\circ}$ C 和 40 $^{\circ}$ C。测试数据如表 1。

表 1. 多种气体阻隔性实测数据表

试样/测试气体		气体透过量 cm ³ /m ² ·24h·0.1MPa		
		25 $^{\circ}$ C	35 $^{\circ}$ C	40 $^{\circ}$ C
PP 21 μ m	N ₂	159.60	198.36	229.09
	CO ₂	3984.66	4287.98	4369.64
PET 20 μ m	N ₂	8.24	11.44	14.17
	CO ₂	289.36	360.00	401.89

从材料来看，同面积同厚度的 PET 薄膜的 N₂ 和 CO₂ 的透过量明显低于 PP 薄膜，以此数据为参考，当原料制成具有一定厚度的瓶体和瓶盖，二者对气体的阻隔性也会随厚度增加而提升。但放到饮料瓶整体包装系统中来看，由于 PP 瓶盖的表面积占比很小，因此饮料瓶整体的阻隔性还是主要取决于瓶体 PET 的阻隔性。虞建中、印雄飞等人对 PET 瓶装碳酸饮料货架期影响因素的研究结果也证明，瓶身的 CO₂ 丧失量高于瓶口处。

从渗透气体来看，两种材质对 N₂ 的透过量远低于 CO₂ 的透过量，其原因是因为气体分子的大小和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，如表 2。普遍情况下，分子的动力学直径越小，在聚合物中扩散越容易。

此外，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。如果材料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。CO₂ 的临界温度是 31 $^{\circ}$ C，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，故综合而言，CO₂ 透过量明显高于 N₂ 透过量。

表 2. N₂ 和 CO₂ 气体的分子量及动力学直径表

气体种类	N ₂	CO ₂
分子量	28	44

动力学直径/nm	0.364	0.33
----------	-------	------

贮藏温度和瓶体厚度对 PET 含气饮料瓶气体流失的影响

贮藏温度

上述试验数据显示，PP、PET 随着试验温度的上升，每平方米透过的 N₂ 和 CO₂ 气体的量也逐渐加大。尚修杰等人以 500mL PET 瓶装汽水为例，研究了温度对 CO₂ 流失率的影响，储存环境温度越高，流失率越高，CO₂ 流失速度越快。

PP、PET 等固态高分子聚合物按照高分子排列的有序性，可分为结晶态、非结晶态和取向态。绝大多数结晶高聚物都是半晶聚合物，既有结晶部分也有无定形部分，所不同的是结晶程度不同而已。理论上认为聚合物的结晶部分是渗透物分子在聚合物内部扩散过程所经途径中的不可穿过区域，扩散主要发生在无定形部分。Pace 和 Datyner 的分子模型简单描述了渗透质在无定形橡胶态聚合物中扩散过程，认为渗透质分子能以“纵向运动”和“横向运动”两种方式通过聚合物基体。其中，渗透质分子沿着由相邻的平行分子链形成的通道的轴向运动称为“纵向运动”，通过两相邻分子链沿垂直通道轴向的运动称为“横向运动”。聚合物分子链越长，其构象越多，当温度升高时，由于热运动，分子链构象变化地越快，聚合物内聚度下降。对于 Pace 和 Datyner 的分子模型，可以认为由于温度上升会使得平行分子链形成的通道变“宽”，这样渗透质分子的“横向运动”速度增加，同时由于分子链构象变化的加快，两相邻分子链间的距离加大，也加快了“纵向运动”速度。

另外，温度对材料透气性的影响还与气体渗透特性有关。常温常压下，气体温度越高，气体分子的热运动越剧烈，能量越大。当气体作为渗透质在聚合物材料内部扩散时，温度升高，气体分子能量增大，使得它的能量更易达到在分子链间扩散所需要的能量值，这样气体分子对聚合物材料的扩散系数变大，材料的阻隔性下降，透气量增大。

瓶体厚度

厚度是塑料材料具有特定保护功能的先决条件之一。一般材料的厚度越大，对气体的阻隔性越优良，当厚度达到一定程度后，材料的阻隔性能逐渐趋于稳定，不再随材料厚度的增长而增大。对于饮料生产企业来说，在成本允许的前提下建议选择壁厚较大的 PET 瓶，有利于瓶内气体的保持。实际包装运输中，瓶体厚度的均匀更加重要。这是由于饮料瓶在运输搬运过程中难免发生挤压碰撞，外力容易造成瓶壁或瓶盖处磨损，使之局部厚度变薄，成为气体渗透的“重灾区”。

总结

含气饮料，不仅仅指的是碳酸饮料，更包含了充氮的功能性饮料和果汁饮料。瓶内气体可能赋予饮料以独特甚至刺激的口感，也可能增加瓶子的耐压性和强度，因此保持瓶内气体

的稳定具有重要意义。但现实中，饮料瓶密封不良以及材料的气体渗透性将会造成不同程度的气体丧失。以 PET 材质为例，其对 CO₂ 的渗透量远远高于对 N₂ 的渗透量，而贮藏温度的上升以及瓶壁磨损变薄，都会加大气体的渗透量。建议相关饮料加工企业予以重视，加强日常对含气饮料容器气体渗透量的研究，从而对饮料产品货架期进行科学的估算。