

薄膜阻隔性的决定参数

— 扩散系数

扩散系数表示由于分子链的热运动，分子在膜中传递能力的大小。扩散起源于分子随机运动的传质过程，是粒子（分子、原子）通过一系列小的随机步骤运动逐渐从它们的原始位置迁移的现象。在实际生活中应用广泛，在软包材检测中是计算产品保值期的一项重要参数。

1 扩散现象及 Fick Law

从微观上来讲，气体中的扩散现象和气体分子热运动有直接关系。如图1中组分A（用白色圆点表示）在S面下侧密度大，上侧密度小，由于气体分子热运动，在同样的间隔时间内A由下向上穿过S面的分子数比由上向下穿过S面的分子数多，因而有净质量由下向上运输，这在宏观上就表现为扩散。

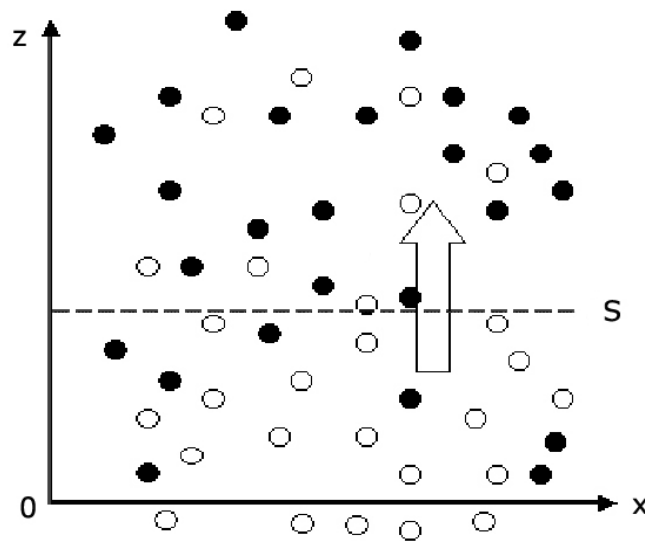


图1. 扩散现象

描述扩散现象的基本公式是 Fick Law（费克定律）：

$$J = Aj_1 = -AD \frac{\partial c_1}{\partial z}$$

式中，A ——扩散发生的截面积

j_1 ——单位面积的通量

c_1 ——浓度

z ——距离。

这是费克定律的一种形式。费克称其中的 D 为“决定于物体本性的常数”，这就是扩散系数。费克还比照傅立叶的方式导出了更具一般性的守恒方程：

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c_1}{\partial z^2} + \frac{1}{A} \frac{\partial A}{\partial z} \frac{\partial c_1}{\partial z} \right)$$

当面积 A 为常数时，就成为一维非稳态扩散的基本方程，称为费克第二定律。

2 扩散系数的影响因素

由于气体分子在膜中传递需要能量来排开链与链之间一定的体积，而能量大小与分子直径有关。因此，扩散系数随分子增大而减小。

扩散系数与温度有关，温度越高，高分子链运动越剧烈，气体分子扩散越容易，扩散系数随温度的升高而增加，遵循 Arrhenius 关系：

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-\Delta E_0}{RT}\right)$$

其中 ΔE_0 是扩散活化能，它随分子直径增加而增大，即分子直径越大，扩散越不易。

3 扩散与应用分析

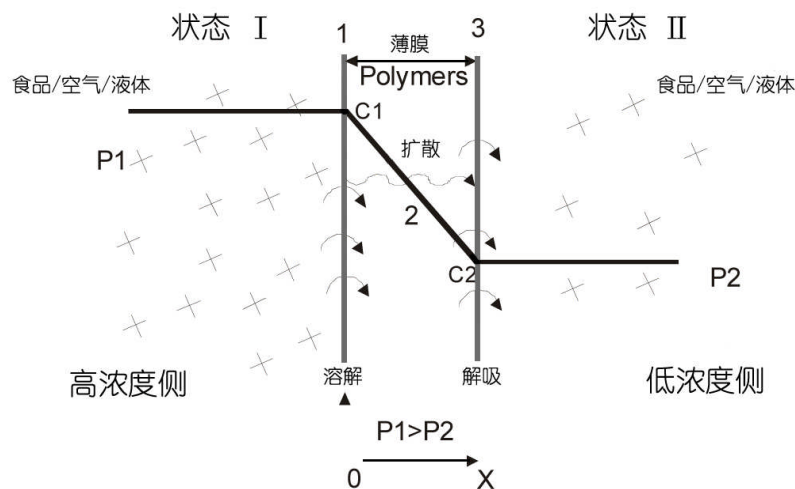


图 2. 渗透过程示意图

从微观的角度来看薄膜渗透过程是按以下步骤进行的 (如图 2 所示):

- 1 气体原子或分子碰撞到薄膜表面;
- 2 溶解;
- 3 气体在高浓度一侧的薄膜表面达到溶解平衡;
- 4 由于浓度梯度的存在, 气体向薄膜的另一侧扩散;
- 5 解吸。

一般来说, 扩散是渗透过程中最慢的又是最关键的步骤, 它和渗透与溶解有密切的关系。当同一种气体 (如氧气) 透过不同的薄膜时, 渗透系数主要取决于气体在膜中的扩散系数, 而不同气体透过同种薄膜时, 渗透系数的大小主要取决于气体对膜的溶解度系数。对同一薄膜来讲, 渗透系数与薄膜的透气量成正比。由 Fick 定律可得, 在浓度梯度不变的情况下, 如果 D 很小, 气体将需要一段很长的时间才能扩散到薄膜的另一面, 表现在宏观上就是薄膜的阻隔性比较好; 如果 D 比较大, 气体透过薄膜就比较容易, 相对应的就是薄膜的阻隔性较差。根据具体的应用情况, 我们可以通过选择合适的扩散系数以及其他阻隔参数达到包装使用的目的。

4 扩散系数的测定

扩散系数的测定方法较多, 主要有半时间法、预计法以及时间滞后法。在半时间法中, 首先在聚合物材料中把要测试的渗透气体完全排除掉, 然后把材料的一侧接触这种渗透物, 再调节到等压状态, 以便达到稳态的传递率, 通过求得达到渗透平衡状态一半时间所需要的时间来决定扩散系数。半时间法的优点是精度高, 但是时间长, 平衡实现较困难。预计法就是对应于 Fick 曲线的 Pasternak 解法, 由于计算机的应用, 使得复杂的预测变的更加便利。相比来说, 预计法要比半时间法来的快, 但预计法的精度较低, 在高阻隔薄膜的扩散系数测定中有些应用。

时间滞后法是一种变压测定法, 也称“高真空法”, 是扩散系数测定方法中的常用方法之一。“时间滞后”法, 是指在高真空下, 即一侧试验气体几乎等于零的情况下, 通过对达到平衡状态时“滞后时间”的测定来计算扩散系数。

$$D=L^2/6\theta。$$

其中 L 表示薄膜的厚度, θ 为滞后时间。

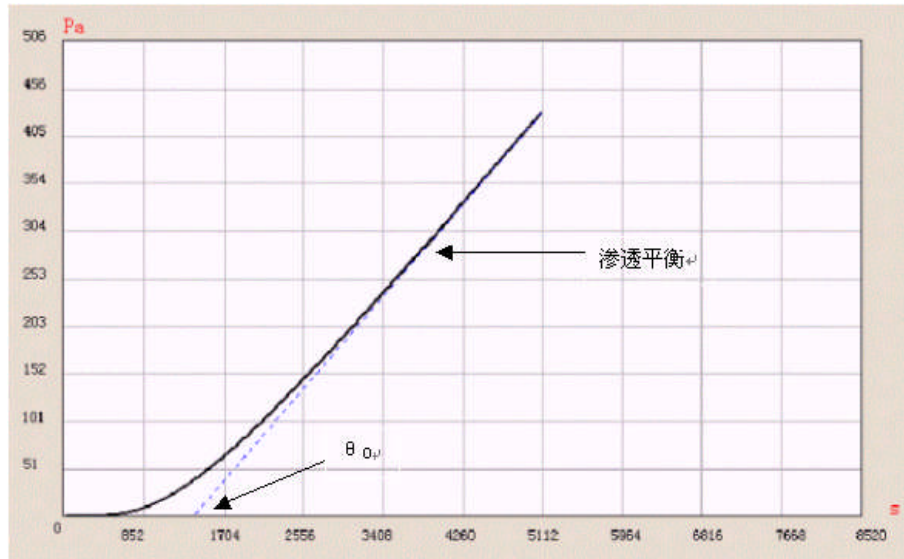


图 3 “时间滞后”法

图 3 是使用 Labthink VAC-V1 得到的某试样的实测渗透曲线，整个测试过程计算机控制，采点和判断过程的精确度都要优于人工读数及作图，测试更加准确。而且 VAC-V1 还可以计算试样的溶解度系数，这样每次试验都可以完成 P、S、D 参数的测定。另外，通过 VAC-V1 的数据拟合功能，可以轻松得到玻璃态转化点温度以内的扩散系数、溶解度系数、渗透系数、透气量与温度的量化对应关系，大大提高了测试效率，降低了试验难度。

随着高聚物材料在包装市场中应用领域及需求量的加大，新型功能材料开发进度不断加快，阻隔性薄膜研发测试已不再局限于渗透系数、渗透量等指标上，对扩散系数、溶解度系数等直接影响渗透参数的测试需求逐渐增多，材料的阻隔测试已步入逐渐完善的过程。