

## 渗透过程的微观机理及常见高阻隔聚合物

我们知道, 宏观物质都是由大量微观粒子组成, 而微观粒子 (如分子、原子等) 都处于永不停息的无规则热运动中。热力学是热物理学的宏观理论, 它从对热现象的大量的直观观察和实验测量所总结出来的普适的基本定律出发, 应用数学方法, 通过逻辑推理及演绎, 得出有关物质的各种宏观性质之间的关系、宏观物理过程进行的方法和限度等结论。热力学基本定律是自然界中的普适规律, 只要在数学推理过程中不加上其它假设, 这些结论也具有同样的可靠性与普遍性。我们可用这种方法于任何宏观的物质系统。不管它是天文的、化学的、生物的……系统, 也不管它涉及的是力学现象、电学现象……只要与热运动有关, 总应遵循热力学规律。

### 1. 扩散现象

扩散现象是分子处于不停的热运动的一个证明。它也正是材料透气性、透湿性的微观根源。因此, 要了解透气性、透湿性的微观机理就必须先把扩散现象理解透彻。

扩散是当物质中粒子数密度不均匀时, 由于分子的热运动使粒子从数密度高的地方迁移到数密度低的地方的现象。考虑一个在气体中扩散的例子: 把一容器用隔板分隔为两部分, 其中分别装有两种不会产生化学反应的气体 A 和 B。两部分气体的温度、压强均相等, 因而气体分子数密度也相等。若把隔板抽除, 经过足够长时间后, 两种气体都将均匀分布在整个容器中。

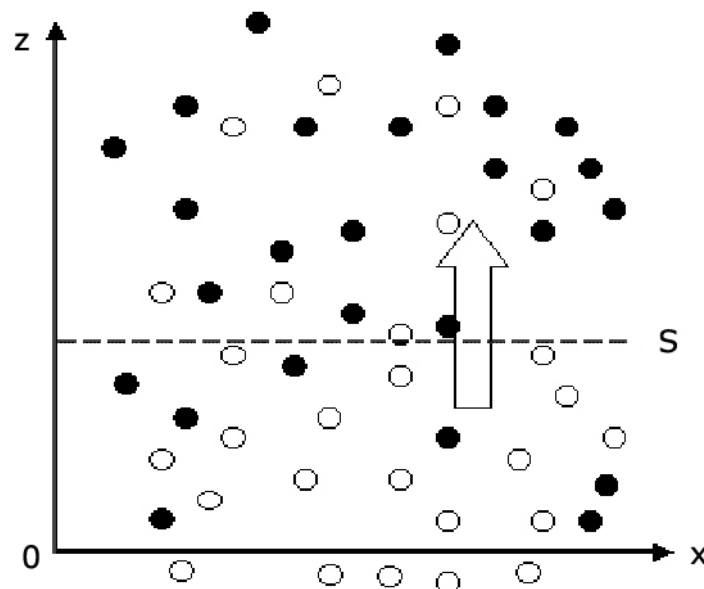


图 1. 扩散现象

在图 1 中, 所描述组分 (白色小圆圈表示) 的分子数在 S 下面多, 在 S 上面少, 由于气体分子的热运动, 在同样的 dt 时间内这种组分由下向上穿过 S 面的分子数比由上向下穿过 S 面的分子数多, 于是有净质量由下向上输运, 这就在宏观上表现为扩散。

## 1.1 自扩散与互扩散

实际的扩散过程都是比较复杂的, 它常和多种因素有关。即使在上面所举的简单的例子中, 所发生的也是 A 和 B 气体间的互扩散。互扩散是发生在混合气体中, 由于各成分的气体空间不均匀, 各种成分分子均要从高密度区向低密度区迁移的现象。由于发生互扩散的各种气体分子的大小、形状不同, 他们的扩散速率也各不同, 所以互扩散仍是较复杂的过程。为了讨论简化, 我们考虑自扩散。自扩散是互扩散的一种特例。这是一种使发生互扩散的两种气体分子的差异尽量变小, 使它们互相扩散的速率趋于相等的互扩散过程。

## 1.2 菲克定律

1855 年法国生理学家 Fick 提出了描述扩散规律的基本公式——菲克定律。菲克定律认为在一维 (如 x 方向扩散的) 粒子流密度 (即单位时间内在单位截面上扩散的粒子流)  $J_N$  与粒子数密度梯度  $\frac{dn}{dx}$  成正比, 即:

$$J_N = -D \frac{dn}{dx}$$

其中  $J_N$  中的下角 N 表示输运的是粒子数。式中的比例系数 D 称为扩散系数, 其单位为  $m^2 \cdot s^{-1}$ 。式中负号表示粒子向粒子数密度减少的方向扩散。具体到某种特定的粒子,  $J_N$  就可以用某确定参量代替。若在与扩散方向垂直的流体截面上的  $J_N$  处处相等, 则在上式两边各乘以流体的截面积及扩散分子的质量, 即可得到单位时间内气体扩散的总质量  $\frac{\Delta M}{\Delta t}$  与密度梯度  $\frac{d\rho}{dx}$  之间的关系:

$$\frac{\Delta M}{\Delta t} = -D \frac{d\rho}{dx} \cdot A$$

菲克定律也可用于互扩散, 其互扩散公式表示为:

$$\frac{\Delta M_1}{\Delta t} = -D_{12} \frac{d\rho_1}{dx} \cdot A$$

其中  $D_{12}$  为“1”分子在“2”分子中作一维互扩散时的互扩散系数,  $\Delta M_1$  为输运的“1”质量数,  $\rho_1$  为“1”的密度。同理, 还有相对应的  $D_{21}$ 、 $\Delta M_2$ 、 $\rho_2$ 。扩散系数的大小表征了扩散过程的快慢。对

常温常压下的大多数气体, 其值在  $10^{-4}\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ; 对低黏度液体约为  $10^{-8}\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \sim 10^{-9}\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ; 对固体则为  $10^{-9}\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \sim 10^{-15}\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。必须指出, 上面所述的气体均是指其压强不是太低时的气体, 至于在压强很低时的气体的扩散与常压下气体的扩散完全不同, 而称为克努曾扩散, 或称为分子扩散。气体透过小孔的泻流就属于分子扩散。

### 1.3 气体扩散的微观机理

扩散是在存在同种粒子的粒子数密度空间不均匀性的情况下, 由于分子热运动所产生的宏观粒子迁移或质量迁移。应把扩散与流体由于空间压强不均匀所产生的流体流动区别开来。后者是由成团粒子整体定向流动所产生。而前者产生于分子杂乱无章的热运动, 它们在交换粒子对的同时, 交换了不同种类的粒子, 致使这种粒子发生宏观迁移。稀薄气体中也存在扩散现象, 这就是泻流, 或称为分子扩散, 但其孔的线度应满足  $d \ll L \ll \bar{\lambda}$  的条件。假设器壁上开有一很小的小孔或狭缝 (孔的线度应该满足足够小的条件), 由小孔流出去的分子数比容器中总分子数少得多, 气体从小孔的逸出不会影响容器内平衡态的建立。若开有小孔的器壁又比较薄, 则分子射出小孔的数目是与碰撞到器壁小孔处的气体分子数相等的, 气体分子如此射出小孔的过程称为泻流。扩散过程是不可逆的, 而且一切溶解、渗透及混合的过程都与扩散过程类似, 也都是不可逆的。

## 2. 物态

构成物质的分子的聚合状态称物质的聚集态, 简称物态。气态、液态、固态是常见的物态 (液态和固态统称为凝聚态, 这是因为它们的密度都几乎等于分子密堆积时的密度)。自然界中还存在另外两种物态: 等离子态与超导态。其中, 对于从事包装行业的人来说, 物态中的固态是至观重要的。

固体 (或称为固态) 物质的主要特征是它具有保持自己一定的体积 (与气态不同) 和一定形状 (与液态不同) 的能力。固体分为晶体、非晶体两大类。人们常用的玻璃、塑料、陶瓷、高分子聚合物及千变万化的生物体其中相当一部分都是非晶体或由非晶体所组成。

### 2.1 晶体

晶体具有规则的几何外形, 而且有固定的熔点和溶解热。此外, 晶体具有各向异性特征。这是晶体的一个显著特征。所谓各向异性是指在各方向上的物理性质, 如力学性质 (硬度、弹性模量)、热学性质 (热膨胀系数、热导率)、电学性质 (介电常数、电阻率)、光学性质 (吸收系数、折射率) 等都有所不同。例如在云母片上涂一层薄的石蜡, 用烧热的钢针接触云母片反面, 熔化的石蜡呈椭圆形, 但对薄玻璃作同样的试验, 熔化的石蜡却呈圆形。这一简单实验说明成晶体结构的云母片热

导率是各相异性的，而非晶体的玻璃呈各相同性。

晶体中的扩散与晶体中的空位及填隙原子的存在密切相关。

## 2.2 化学键

晶体不被热运动所拆散，相反以一定规则的有序结构结合成一个整体，是因为晶体中各原子间存在由一定的电子配置关系而产生的相互结合力。结合力是决定晶体性质的一个主要因素。晶体结合力也称为化学键，在键形成时所放出的能量称为结合能。化学键共有共价键、离子键、范德瓦尔斯键（分子键）、金属键四种类型，另外还有一种介于共价键与离子键之间的结合形式——氢键。由于之前的四种已是大家所熟知的了，我们在这里重点介绍一下氢键，因为水分子中就含有氢离子，所以它在材料的阻隔性上有重要的作用。氢键是冰和水的主要结合形式，也是水具有很多特殊性质的主要原因。在冰和氟化氢等晶体中，具有单个共价键的一个氢原子与吸收电子能力很强的氧或氟等元素结合成共价键时，其电子云被氧或氟强烈吸引，其共有电子强烈地偏向氧或氟，这种共价键的离子性特别强，以致使氢原子成为“裸露”的质子。这时，这个半径很小、带部分正电荷的“裸露”氢离子除与氧或氟结合外，还可与另一个负极性离子相结合，这种结合键称为氢键。由此可见，一个氢原子若它具有氢键，则它可以以两个结合键分别与两个原子相结合，一个是具有极性的共价键，另一个是氢键。

## 3. 高分子聚合物

高分子聚合物是包装上最为常用的材料之一。复合软包装材料是以高分子聚合物材料为主体，不同于金属、玻璃等致密材料，是一种多分散性的大分子聚集物，具有多相聚集结构，存在大量无定形区域，因此，高分子聚合物材料存在阻隔性、渗透性等问题。在包装上，阻隔性是一个重要的参数，认识和掌握材料的阻隔性是设计合理包装结构的重要条件之一。一方面，只有选择了具有适当阻隔性的材料，才能满足产品的保质、保存要求；另一方面，也可以防止盲目追求阻隔性，提高包装成本。对于食品、药品、化学品、精密仪器、电子元件、枪支弹药等，尤其要考虑其包装的阻隔性。阻隔性材料也就是能够保护产品使其达到或超过规定保存期限的高聚物。

高分子聚合物制作的薄膜或薄片，对水蒸气和各种气体如：氧气有良好的阻隔性，也可有良好的气体透过性。这具有重要的实际意义。薄膜广泛用于农作物的保湿和蔬菜与食品及防潮的包装。在用于农作物的保湿时，对水蒸气就需要有好的阻隔性，而对氧气和二氧化碳又需要有良好的透过性能；在用于食品包装时对水蒸气和氧气均需要良好的阻隔性，既可防腐、防潮，又可保湿。因此，

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](mailto:labthink@labthink.cn)

网址: <http://www.labthink.cn>

测量薄膜的透气性无论从产品的质量和使用, 从科研和生产的需要来讲, 都具有实际意义。

所谓高阻隔性是指标准状态下,  $O_2$ 的透过量在 $5\text{mL}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ 以下, 透湿量在 $2\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ 以下的材料。所谓标准状态是指 $23^\circ\text{C}$ 、65%RH, 1mil (25.4 $\mu\text{m}$ ) 厚的薄膜。食品的保质期同包装材料的阻隔性有很大的关系。一般我们把PVDC (聚偏二氯乙烯)、PAN (聚丙烯腈)、EVAL (乙烯/乙烯醇共聚物) 称为三大高阻隔性材料, 现在又增加了非结晶性的尼龙树脂 (seIar PA) 和聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 也作为高阻隔性能树脂, 但是上述所有树脂都达不到上述两个阻隔性要求, 只能说, 到目前它们是阻隔性能最佳的一类树脂。