

# 防潮复合膜水分子扩散吸附规律及其老化性能研究

王小黎<sup>1</sup> 李星华<sup>1</sup> 许文<sup>1</sup> 吴昊昱<sup>2</sup> 高洋洋<sup>2</sup> 张欢<sup>1</sup>

(1 航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

(2 北京化工大学北京市先进弹性体工程技术研究中心, 北京 100029)

**文 摘** 为了探究多层结构的防潮复合膜对水蒸汽分子的阻隔性能,采用分子动力学模拟方法研究了水蒸汽分子在复合膜中的扩散吸附行为,并且采用并联模型获得了水蒸汽分子在防潮复合膜中的渗透系数(扩散系数与溶解系数之积)。结果显示:水蒸汽分子在复合膜中的扩散系数随着温度的上升而上升,而其溶解系数随着温度的上升而逐渐下降,渗透系数随着温度的上升而上升。同时,多层结构的复合膜中,聚偏氯乙烯(PVDC)的水蒸汽阻隔性效果最佳,其次是聚乙烯(PE),最后是尼龙6(PA6)。另外,为研究复合膜的耐老化性能,采用傅里叶红外光谱、热失重分析和差示扫描量热分析研究了不同老化时间和不同湿度下复合膜的化学结构与热稳定性。结果表明:复合膜具有优异稳定性,材料性质没有发生明显变化。

**关键词** 防潮复合膜,水蒸汽分子,渗透系数,分子模拟,老化

中图分类号:TB324

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2025.01.009

## Research on Diffusion and Adsorption Behavior of Water Vapor Molecules of Moisture-proof Composite Plastic Films and Its Aging Properties

WANG Xiaoli<sup>1</sup> LI Xinghua<sup>1</sup> XU Wen<sup>1</sup> WU Haoyu<sup>2</sup> GAO Yangyang<sup>2</sup> ZHANG Huan<sup>1</sup>

(1 Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

(2 Beijing Engineering Research Center of Advanced Elastomers, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

**Abstract** In order to investigate the barrier properties of multi-layer moisture-proof composite plastic films against water vapor molecules, the diffusion and adsorption behavior of water vapor molecules in the composite films were studied by molecular dynamics simulation. And the permeability coefficient (the product of diffusion coefficient and solubility coefficient) of water vapor molecules in the composite films were obtained by using the parallel model. The results show that the diffusion coefficient of water vapor molecules in the composite films increase with the increase of temperature, while the solubility coefficient gradually decreases with the increase of temperature, and the permeability coefficient gradually increase with the increase of temperature. At the same time, polyvinylidene chloride (PVDC) exhibits the best water vapor barrier performance in the moisture-proof membranes, followed by polyethylene(PE), and finally nylon 6(PA6). Additionally, to study the aging resistance of the composite films, the chemical structure and thermal stability of the composite films under different aging times and relative humidities were studied by Fourier infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. The results show that composite films exhibit excellent stability, with no significant changes in material properties.

**Key words** Moisture-proof composite plastic films, Water vapor molecules, Permeability coefficient, Molecular dynamics simulation, Aging

### 0 引言

在实际制品防潮包装应用中,为了保证制品能够抵御外界的高湿度环境影响,保持其高度的性能可靠性,有必要采用对水蒸汽高阻隔的防潮复合膜

整体密封,从而保证整个产品或模块的正常运行。高分子薄膜材料由于具有质量轻、体积小、成本低、可变形强等优点而广泛应用在防潮包装领域。相对于原子级的无机防护层,高分子材料由于其分子链

收稿日期:2024-07-23

第一作者简介:王小黎,1984年出生,高级工程师,主要从事特种功能薄膜材料的研究工作。E-mail:shuihewuren@163.com

通信作者:张欢,1988年出生,高级工程师,主要从事非金属材料贮存与环境适应性的研究工作。E-mail:zhanghuan701@163.com

间隙相对较大,容易被小尺度的水蒸汽分子通过。小分子如水分子在聚合物膜中的渗透一般包括以下过程<sup>[1]</sup>:小分子与聚合物表面接触,在浓度高的一侧吸附溶解;吸附溶解的小分子在浓度梯度的作用下,向另一侧扩散迁移;在低浓度一侧的吸附。因此,小分子在聚合物中的溶解系数、扩散系数和渗透系数是评价阻隔性聚合物材料阻隔性能的重要参数。水蒸汽分子在聚合物薄膜中的吸附溶解过程不但与水蒸汽的活度有关,也与高分子材料的结构有关。极性强的聚合物材料含有亲水基团多,会促使水蒸汽分子的溶解,水蒸汽的溶解系数随着膜的亲水性增强而增加。然而高分子膜如果有晶区,会减弱与水蒸汽分子的作用,吸水性就变得很差。然而水蒸汽在聚合物膜中的溶解度与高分子自由体积没有必然联系,更多取决于水蒸汽与高分子间相互作用<sup>[2]</sup>。水蒸汽从膜表面解吸附主要取决于膜内外的浓度差以及水蒸汽与高分子相互作用<sup>[3]</sup>。实际应用中,PVDC、乙烯-乙醇共聚合物(EVOH)和聚丙烯腈(PAN)并称为三大高阻隔性材料,其对空气中水蒸汽(H<sub>2</sub>O)、氧气(O<sub>2</sub>)、二氧化碳(CO<sub>2</sub>)均有非常高的阻隔性<sup>[4]</sup>,同时PVDC阻隔性能不受温度、湿度等外界条件影响因而广泛应用于包装用复合膜上<sup>[5]</sup>。聚对二甲苯(PPXC)薄膜是一种新型的高分子材料,由于它具有优异的防潮性能,因此广泛应用于电子、光学、航空和其他领域<sup>[6]</sup>。WANG等<sup>[7]</sup>人利用聚硅氧烷玻璃树脂制备的膜,测试了其对于磷酸二氢钾晶体材料的防潮性能。结果表明在相对湿度大于90% RH的环境中,磷酸二氢钾晶体材料能维持稳定的光学性能长达3个月。梁晓红等<sup>[8]</sup>人利用EVOH、PE和PA6制备多层复合膜,研究了其力学性能、热学性能及阻隔性能,发现所制备的复合膜具有很高的强度;同时在高湿度环境下,复合膜依然具有优异的水蒸汽阻隔性。薄艳娜等<sup>[9]</sup>人制备的纳米银-聚乙烯复合膜中,发现复合膜的透水率与纳米银颗粒的分散均匀程度紧密相连。王思<sup>[10]</sup>利用分子模拟软件Material Studio 6.1从微观角度模拟研究了O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O三种小分子在聚酯(PET)和EVOH等高阻隔薄膜中的渗透过程。结果表明,在同一温度下,三种小分子在PET中的扩散系数依次减小,溶解度系数和渗透系数依次增大,这表明三种小分子的渗透性能取决于溶解性能;随着温度的升高,同一种小分子的溶解度系数逐渐减小,扩散系数和渗透系数逐渐增大,这表明温度对小分子渗透过程的影响取决于扩散过程。

本文首先采用分子动力学模拟方法研究水蒸汽分子在防潮复合膜中的扩散系数和溶解系数,进而采用并联模型获得水蒸汽分子在复合膜的渗透系

数;随后利用傅里叶红外光谱法,热失重分析和差示扫描量热分析研究不同老化时间下复合膜的化学结构与热稳定性。

## 1 模拟与实验

### 1.1 模拟

利用Materials Studio分子模拟软件构建水填充复合体系,聚合物包括PA6、PE和PVDC。模型采用COMPASS力场和周期性边界条件。COMPASS力场包含了元素周期表中的大部分元素以及这些元素的不同价态。COMPASS力场中系统的总能量( $E_T$ )是由键能和非键相互作用能的总和:

$$E_T = E_b + E_\theta + E_\phi + E_\chi + E_{\text{cross}} + E_{\text{vdw}} + E_{\text{ele}} \quad (1)$$

式中,等号右侧的前5项代表键合相互作用, $E_b$ 为键能, $E_\theta$ 为键角弯曲能, $E_\phi$ 为扭转角旋转能, $E_\chi$ 为平面外能, $E_{\text{cross}}$ 为交叉相互作用能量;等号右侧的最后2项是非键相互作用, $E_{\text{vdw}}$ 范德华力能, $E_{\text{ele}}$ 静电力能。同时选择Atom Based/Group Based来确定体系范德华和库伦力场的非键作用参数。

针对PA6、PE和PVDC,先构建己内酰胺、乙烯与偏二氯乙烯单体。随后采用聚合方式将单体头尾原子依次相连获得相应的大分子链;分子链数目和重复度分别为25和50。随后构建出水蒸汽分子结构,并将上述构建的分子链和水蒸汽分子进行能量优化直至达到能量最低的构象。然后将一定数量水蒸汽分子加入到聚合物基体中获得复合体系的初始结构并进行能量和结构优化,消除分子间的重叠。随后采用NPT系综在常压和600 K高温下模拟使得复合体系进行进一步的松弛和平衡,模拟时间持续20 ns;之后将温度逐渐冷却到所设定的温度。每个模拟体系在常压一定温度下采用NPT系综继续模拟10 ns。最后每个体系在NVT系综下运行10 ns,同时输出数据进行统计计算以获得所需参数。在整个模拟过程中采用三维周期性边界条件,模拟步长为1.0 fs。采用Velocity-Verlet算法来迭代运动方程。当体系的温度、密度、能量达到稳定时,体系被认为达到热力学平衡状态。

### 1.2 实验

#### 1.2.1 材料

采用的防潮复合膜材料为PE薄膜、PA6薄膜和PVDC薄膜复合而成的多层结构复合膜。HDPE,2911FS,中国石油天然气股份有限公司;PA6,A3K,德国巴斯夫公司;PVDC,SL-20型,浙江巨化股份有限公司。此复合膜主要用于易吸湿水蒸汽制品的防潮包装。

#### 1.2.2 实验表征

##### (1)傅里叶红外测试(FTIR)

采用德国Bruker的Tensor II傅里叶红外光谱仪测试不同湿度和不同时间下防潮复合膜双面的红外

谱图。采用透射模式,测试范围为4 000~500  $\text{cm}^{-1}$ ,对于膜样品采用衰减全反射(Attenuated Total Reflection, ATR)模式,分辨率为4  $\text{cm}^{-1}$ ,扫描32次。

### (2) 热失重分析(TGA)

采用Mettler-Toledo公司生产的TGA1型热失重分析仪进行测试。测试条件为:称取样品5~8 mg,在氮气气氛下以速率10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 将样品从室温升至700  $^{\circ}\text{C}$ 。

### (3) 差示扫描量热分析(DSC)

采用梅特勒托利多公司生产的DSC1型差示扫描量热分析仪进行测试。样品在氮气气氛下,从25  $^{\circ}\text{C}$ 降温到-120  $^{\circ}\text{C}$ ,保温5 min后,然后从-120  $^{\circ}\text{C}$ 升温到280  $^{\circ}\text{C}$ ,升降温速率都为10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,氮气气氛下进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 分子模拟

防潮复合膜由PA6、PE和PVDC三种聚合物薄膜构成。首先采用分子动力学模拟方法研究水蒸汽分子在三种聚合物中的扩散系数,溶解系数和渗透系数。随后采用并联模型获得水蒸汽分子在防潮复合膜中的渗透系数。水蒸汽分子扩散系数是描述分子的运动能力。首先计算不同时间下水蒸汽分子的均方位移(MSD),表达式为:

$$MSD(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [r_i(t) - r_i(0)]^2 \quad (2)$$

式中, $N$ 为系统中水蒸汽分子总数, $r_i(0)$ 和 $r_i(t)$ 分别为水蒸汽分子 $i$ 在0时刻和 $t$ 时刻的位置。

水蒸汽分子的扩散系数( $D$ )的表达式为:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} MSD \quad (3)$$

水蒸汽分子的溶解系数( $S$ )是压力比较低时吸附等温线的斜率,表达式为:

$$S = \lim_{p \rightarrow \infty} \frac{C}{p} \quad (4)$$

式中, $C$ 为水蒸汽分子平衡浓度, $p$ 为压力。

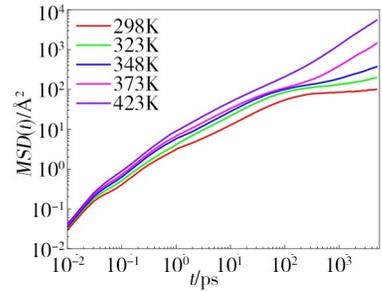
水蒸汽分子渗透系数( $P$ )为扩散系数( $D$ )与溶解系数( $S$ )之积,其值反应了水蒸汽分子在材料中的渗透能力,表达式为:

$$P = D \times S \quad (5)$$

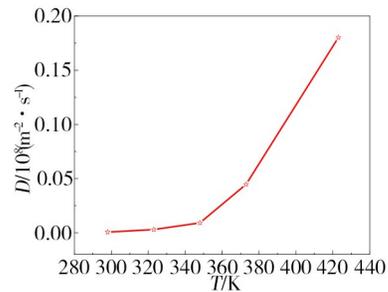
#### 2.1.1 尼龙6

##### (1) 不同温度对水蒸汽分子在PA6中扩散速率的影响

依据实际试验中水蒸汽分子的扩散增重数据,这里水蒸汽分子的质量分数选为1.4%,模拟温度298、323、348、373、423 K,模拟压力101 kPa,研究不同温度下水蒸汽分子在PA6中的均方位移和扩散系数如图1所示。



(a) 均方位移(MSD)



(b) 扩散系数(D)

图1 不同温度下水蒸汽分子在PA6材料中的均方位移(MSD)和扩散系数(D)

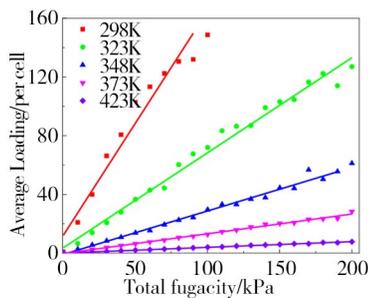
Fig. 1 Mean square displacement (MSD) and diffusion coefficient (D) of water molecules in nylon 6 at different temperatures

模拟达到平衡之后,经统计和计算获得水蒸汽分子的均方位移与时间之间的关系,如图1(a)所示;然后根据图1(a)求得水蒸汽分子的扩散系数 $D$ ,如图1(b)所示。结果表明,随温度上升,水蒸汽分子的运动速度逐渐上升,导致其在PA6中扩散速率逐渐增大。

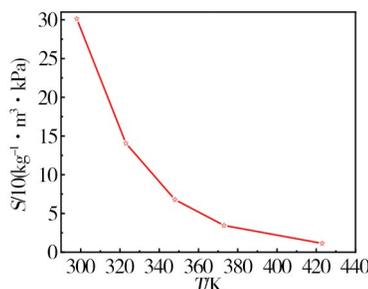
##### (2) 不同温度对水蒸汽分子在PA6中溶解系数的影响

随后模拟计算298~423 K内水蒸汽分子在PA6体系中的吸附情况。采用巨正则蒙特卡洛模拟,应用周期性边界条件约束。吸附量的计算采用Metropolis方法,COMPASS力场,1 000万迭代步数以达到吸附平衡。逃逸压力0~200 kPa,压力步10 kPa。为求解水蒸汽分子在PA6中的溶解系数,采用吸附等温线法,如图2所示。

图2(a)为不同温度下模拟PA6中水蒸汽分子气体的吸附等温线对比图。从图中可以明显看出,PA6吸附水蒸汽分子含量随着压力增大逐渐增加而随着温度的上升而逐渐减少。这主要是由于温度越高水蒸汽分子动能越大,越不易被材料所束缚;而在低温下,气体分子动能低,分子活动缓慢,更有利于气体吸附。通过水蒸汽分子的吸附量与压力变化曲线,可以得到水蒸汽分子在PA6中的溶解度系数 $S$ ,如图2(b)所示, $S$ 随着温度的上升而下降。



(a) 等温吸附线



(b) 溶解系数(S)

图2 不同温度下水蒸汽分子在PA6材料中的等温吸附线和溶解系数(S)

Fig. 2 Adsorption isotherm and adsorption coefficient of water molecules in nylon 6 at different temperatures

进一步地,计算不同温度下PA6中水蒸汽分子的渗透系数 $P$ 。渗透系数 $P$ 是表征膜性能的一个重要参数,其表征了气体通过高分子膜的透过难易度。PA6在298~423 K水蒸汽分子的渗透系数为 $P$ ,如图3所示。 $P$ 随着温度的上升而上升。

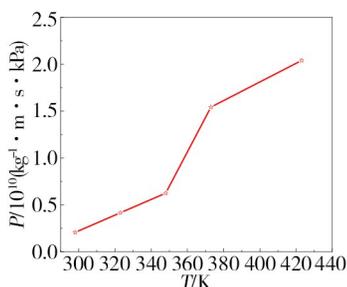
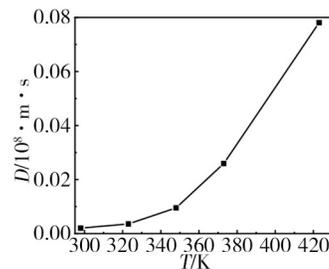


图3 不同温度下水蒸汽分子在PA6材料中的渗透系数(P)  
Fig. 3 Permeability coefficient of water molecules in nylon 6 at different temperatures

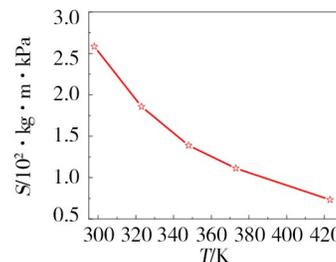
### 2.1.2 聚乙烯

PE的模拟流程与PA6一致,不同温度下水蒸汽分子在PE材料中的扩散系数和溶解系数如图4所示。图4(a)结果显示随着温度的上升,水蒸汽分子扩散系数逐渐提高;图4(b)结果显示随着温度的上升,水蒸汽分子溶解度系数逐渐下降。

图5显示了不同温度下水蒸汽分子在PE中的渗透系数 $P$ 随温度上升而逐渐上升。



(a) 扩散系数(D)



(b) 溶解系数(S)

图4 不同温度下水蒸汽分子在PE材料中的扩散系数(D)和溶解系数(S)

Fig. 4 Diffusion coefficient ( $D$ ) and permeability coefficient of water molecules in polyethylene at different temperatures

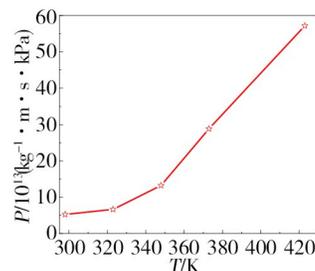
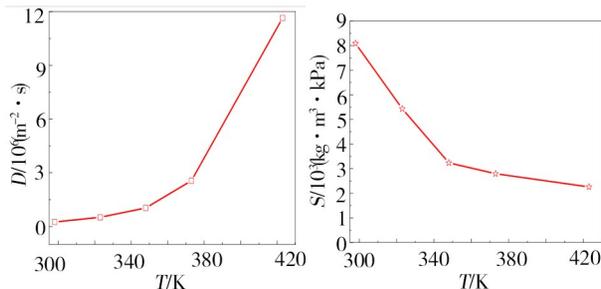


图5 不同温度下水蒸汽分子在PE材料中的渗透系数(P)

Fig. 5 Permeability coefficient of water molecules in polyethylene at different temperatures

### 2.1.3 聚偏二氯乙烯

PVDC的模拟流程与PA6基本一致。图6(a)显示了不同温度下水蒸汽分子在PVDC中的扩散系数,



(a) 扩散系数(D)

(b) 溶解系数(S)

图6 不同温度下水蒸汽分子在PVDC材料中的扩散系数(D)和溶解系数(S)

Fig. 6 Diffusion coefficient ( $D$ ) and permeability coefficient ( $S$ ) of water molecules in polyvinylidene chloride at different temperatures

结果显示随着温度的上升,水蒸汽分子扩散系数逐渐提高;图 6(b)显示了不同温度下水蒸汽分子在 PVDC 中的溶解系数,结果显示随着温度的上升,水蒸汽分子溶解度系数逐渐下降。

图 7 显示了不同温度下水蒸汽分子在 PVDC 中的渗透系数  $P$ 。结果表明水蒸汽分子在 PVDC 中的渗透系数  $P$  随着温度的上升而逐渐上升。

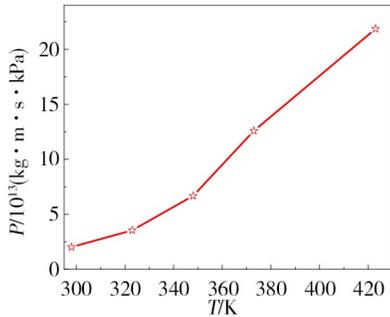


图 7 不同温度下水蒸汽分子在 PVDC 材料中的渗透系数 ( $P$ )  
Fig. 7 Permeability coefficient of water molecules in polyvinylidene chloride at different temperatures

#### 2.1.4 防潮复合膜

防潮复合膜(复合膜)是由 PVDC、PA6、PE 等薄膜复合而成,以总厚度 0.82 mm 为例,其中 PE 和 PVDC 厚度均为 0.25 mm,PA6 厚度为 0.07 mm。

实验中<sup>[11]</sup>,水蒸汽渗透系数  $P$  的测试方法为:

$$P = \frac{QL}{\Delta pAt} \quad (6)$$

式中, $Q$  是吸收水蒸汽量, $L$  是膜的厚度, $\Delta p$  是膜两侧的水蒸汽分压差, $A$  是膜面积, $t$  是渗透时间。

对于本文研究的复合膜,由于:

$$\Delta p(\text{复合膜}) = \Delta p(\text{PA6}) + \Delta p(\text{PE}) + \Delta p(\text{PVDC}) \quad (7)$$

公式(6)带入公式(7),得到:

$$\frac{QL(\text{复合膜})}{Atp(\text{复合膜})} = \frac{QL(\text{PA6})}{Atp(\text{PA6})} + \frac{QL(\text{PE})}{Atp(\text{PE})} + \frac{QL(\text{PVDC})}{Atp(\text{PVDC})} \quad (8)$$

由于每层膜的  $Q$ 、 $A$  和  $t$  值一样,化简公式(8)获得并联模型:

$$\frac{L(\text{复合膜})}{p(\text{复合膜})} = \frac{L(\text{PA6})}{p(\text{PA6})} + \frac{L(\text{PE})}{p(\text{PE})} + \frac{L(\text{PVDC})}{p(\text{PVDC})} \quad (9)$$

根据公式(9)得到:

$$\frac{117}{p(\text{复合膜})} = \frac{10}{p(\text{PA6})} + \frac{71}{p(\text{PE})} + \frac{36}{p(\text{PVDC})} \quad (10)$$

根据公式(10)得到复合膜渗透系数  $P$  与温度的关系,如图 8 所示。

图 8 结果显示,复合膜的渗透系数  $P$  随着温度的上升而逐渐上升。

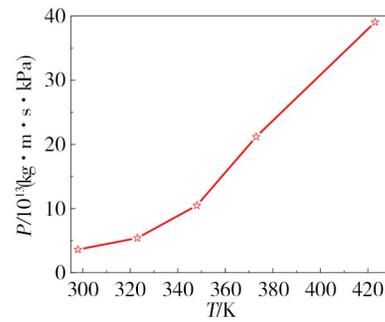


图 8 不同温度下水蒸汽分子在复合膜材料中的渗透系数 ( $P$ )  
Fig. 8 Permeability coefficient of water molecules in moisture-proof membrane at different temperatures

#### 2.1.5 结果

温度从 293 K 到 420 K,水蒸汽分子在各种薄膜材料中的渗透系数变化如表 1 所示。

表 1 水蒸汽分子在各种薄膜材料中的渗透系数随温度变化  
Tab. 1 Permeability coefficient of water molecules in different membranes change with temperatures

薄膜种类	渗透系数/[kg·(m·s·kPa) <sup>-1</sup> ]	
	293 K	420 K
防潮复合膜	$3.06 \times 10^{-13}$	$39.1 \times 10^{-13}$
PVDC 膜	$2.01 \times 10^{-13}$	$21.8 \times 10^{-13}$
PE 膜	$5.27 \times 10^{-13}$	$57.2 \times 10^{-13}$
PA6 膜	$0.21 \times 10^{-10}$	$2.04 \times 10^{-10}$
聚酰亚胺膜	$(7 \sim 20) \times 10^{-12}$	-
聚砜膜	$(1.2 \sim 2.1) \times 10^{-12}$	-
聚乳酸	$(8 \sim 20) \times 10^{-12}$	-

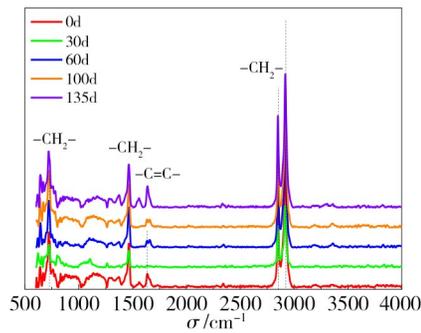
从表 1 中可以看出,复合膜中阻水蒸汽效果占最主要作用的是 PVDC,其次是 PE,最后是 PA6;结合目前报道的水蒸汽分子在聚酰亚胺膜<sup>[11]</sup>、聚砜膜<sup>[12]</sup>、聚乳酸<sup>[13]</sup>中的渗透系数,也能进一步印证本实验的复合膜具有优异的防潮性能。

#### 2.2 实验研究

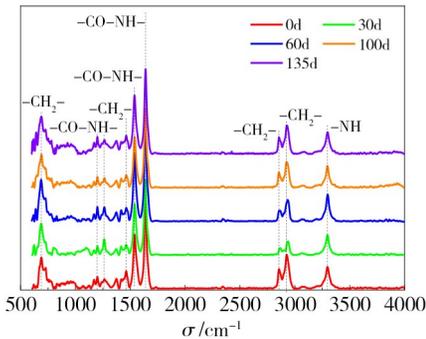
为了理解水蒸汽分子通过复合膜进入到被包裹的制品内部的过程,需要表征复合膜本身的物理化学结构是否随着老化时间和相对湿度发生变化。选择实验温度为 50 °C,是基于加速老化实验条件设置不改变材料老化机理进行的考虑。设置老化时间总时长为 135 d,是基于同类材料加速系数估算的等效 10 a 的贮存时长。

首先采用傅里叶红外光谱法 (FT-IR) 测量了复合膜中 PE 和 PA6 的吸光度曲线,测试温度为 50 °C,如图 9 所示。

图 9(a) 呈现了 PE 吸光度随着老化时间的变化图(老化条件:50 °C/70 % RH)。根据 PE 红外谱图分



(a) PE



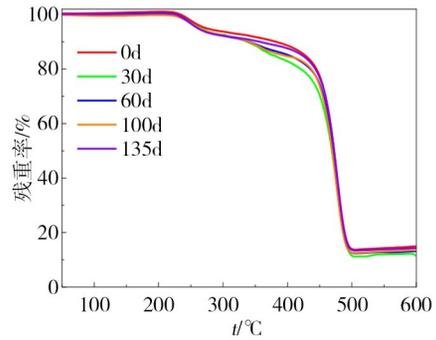
(b) PA6

图9 不同老化时间下PE和PA6红外吸光度与波数的关系图  
Fig. 9 Change of the infrared absorbance of polyethylene and nylon with the wave number at different aging time

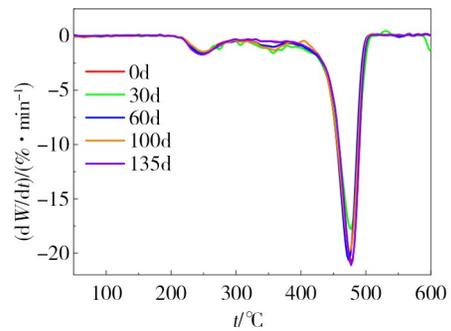
析:  $2913\text{ cm}^{-1}$  处为  $-\text{CH}_2-$  不对称伸缩振动峰,  $2849\text{ cm}^{-1}$  处为  $-\text{CH}_2-$  对称伸缩振动峰,  $1634\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{C}=\text{C}$  双键的吸收峰,  $1468\text{ cm}^{-1}$  处为  $-\text{CH}_2-$  弯曲振动峰,  $720\text{ cm}^{-1}$  处为  $-(\text{CH}_2)_n-$  ( $n \geq 4$ ) 面内摇摆振动峰, 这些特征峰可以预示 PE 结构是否发生变化。图 9(a) 发现它们的吸收峰强度均随透水时间的增长而没有发生明显变化。图 9(b) 呈现了在湿度 70% RH 环境下, PA6 吸光度随着透水时间的变化图。根据 PA6 红外谱图分析:  $3300\text{ cm}^{-1}$  处为  $-\text{NH}$  伸缩振动峰,  $2928$ 、 $2854$ 、 $1461$ 、 $1416$ 、 $1370$ 、 $727\text{ cm}^{-1}$  处为  $-\text{CH}_2-$  红外吸收峰,  $1629$ 、 $1536$ 、 $1258$ 、 $1200$ 、 $927\text{ cm}^{-1}$  处为  $-\text{CO}-\text{NH}-$  的红外吸收峰。与 PE 类似的是, 这些特征吸收峰未随老化时间的变化发生明显的变化。同时, PE 与 PA6 红外特征峰也没有随湿度发生明显变化(未展示)。因此, 得出结论复合膜化学基团随着老化时间和湿度没有明显的变化, 印证了膜的稳定性。

随后采用热失重分析(TGA)测试了复合膜中PE和PA6的TGA曲线,如图10所示。

图10(a)显示了不同老化时间下复合膜质量分数随着温度的变化图。可以看出,复合膜质量在  $220\text{ }^\circ\text{C}$  以下没有发生明显变化。当温度超过  $200\text{ }^\circ\text{C}$  时,复合膜质量分数开始下降然后到达一个平台。



(a) 质量百分比与温度的关系



(b) 质量变化率与温度的关系

图10 不同老化时间下复合膜质量分数和质量变化率与温度的关系

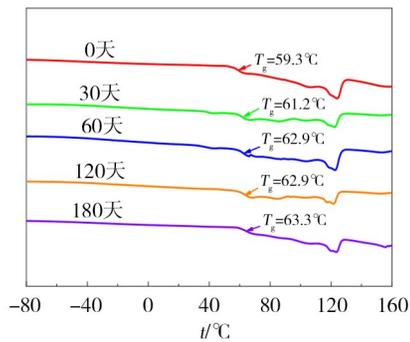
Fig. 10 Change of the mass percentage and the mass change rate of the moisture-proof membrane with the temperature at different aging time

此时,复合膜总质量下降了质量分数的10%左右。当温度进一步上升到  $450\text{ }^\circ\text{C}$  以上时,复合膜质量迅速下降,这预示着复合膜发生大量热解。PE分解温度约为  $460\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[14]</sup>,PVDC分解温度为  $220\sim 270\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[15]</sup>,PA6分解温度为  $300\text{ }^\circ\text{C}$  以上<sup>[16]</sup>。因此在  $220\text{ }^\circ\text{C}$  发生的复合膜质量下降归因于PVDC的分解。随后在  $450\text{ }^\circ\text{C}$  三种材料均发生了明显的热解,从而导致了复合膜质量剧烈下降。

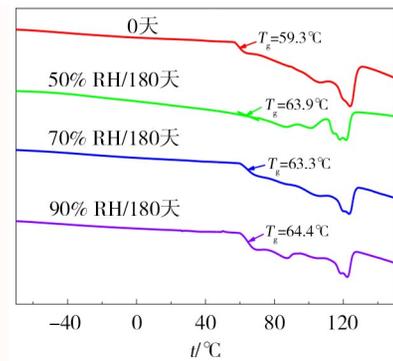
为了更清楚地表征复合膜的热解温度,对图10(a)进行求导进而获得复合膜质量变化率,如图10(b)所示。可以清晰地看到,复合膜热分解速率最快的两个温度分别是  $250$  和  $475\text{ }^\circ\text{C}$ ;同时发现复合膜的热分解曲线几乎不随老化时间发生变化。另外,复合膜的热分解曲线也不随湿度发生变化(未展示)。因此,不同相对湿度下复合膜的热稳定性在透水老化过程中基本保持稳定,印证了膜的稳定性。

采用差示扫描量热分析(DSC)方法表征复合膜的玻璃化转变温度( $T_g$ )变化如图11所示。

DSC测试的为复合膜整体的  $T_g$ ,70% RH 相对湿度下的DSC曲线。其中,PE的  $T_g$  约为  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ,PVDC的  $T_g$  约为  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ,PA6的  $T_g$  约为  $60\text{ }^\circ\text{C}$ 。从图11(a)可



(a) 不同老化时间下复合膜的  $T_g$



(b) 不同相对湿度下复合膜的  $T_g$

图 11 不同老化时间和相对湿度下复合膜的  $T_g$  变化图

Fig. 11 Change curves of  $T_g$  of the moisture-proof membrane for different aging time and relative humidity

可以看出,随着老化时间的上升, $T_g$ 分别是 59.3、61.2、62.9、62.6 和 63.3 °C,此温度基本对应着 PA6 的  $T_g$ 。总之,不同老化时间下  $T_g$  差异性不大;同样,图 11(b) 中相对湿度对  $T_g$  的影响也十分有限。总体来说,通过 FT-IR、TGA 和 DSC,证明了复合膜在不同老化时间和不同相对湿度下其化学结构和热稳定性没有发生明显变化,该类材料具有优异的稳定性。这主要归因于构成复合膜的材料分子结构在老化条件下不会发生化学反应。

### 3 结论

(1) 采用分子动力学模拟方法研究水蒸汽分子在复合膜中的扩散吸附行为,结果显示水蒸汽分子在复合膜中的扩散系数随着温度的上升而上升;而水蒸汽分子溶解系数表现出相反的规律。采用并联模型计算了水蒸汽分子在复合膜中的渗透系数,水蒸汽分子在复合膜中的渗透系数随着温度的上升逐渐上升。结果显示,PVDC 的水蒸汽阻隔性效果最佳,其次是 PE,最后是 PA6。

(2) 采用傅里叶红外光谱法,热失重分析和差示扫描量热分析,考察了老化时间和相对湿度对复合膜化学结构与热稳定性的影响,实验结果显示复合膜具有良好的稳定性。

总结来说,通过分子动力学模拟、模型与实验相结合,验证了复合膜具有优异的水蒸汽阻隔能力以及稳定性。

### 参考文献

- [1] 范昌改,帅茂兵,周元林,等. 气体分子在聚氯代对二甲苯中渗透行为的数值模拟[J]. 高分子材料科学与工程, 2015,31(3):112-117.
- FAN C G, SHUAI M B, ZHOU Y L, et al. Numerical simulation on the penetration of gas molecules in poly (chloro-p-xylylene) [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2015,31(3):112-117.
- [2] AGUILAR-VEGA M, PAUL D R. Gas transport properties of polycarbonates and polysulfones with aromatic substitutions on the bisphenol connector group [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1993, 31 (11) : 1599-1610.
- [3] S J METZ, W J C VAN DE VEN, J POTRECK, et al. Transport of water vapor and inert gas mixtures through highly selective and highly permeable polymer membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2005, 251(1-2): 29-41.
- [4] 梁晓红,呼和,王羽,等. 乙烯-乙炔醇共聚物复合膜的力学、热学及阻隔性能研究[J]. 塑料科技, 2015, 43(6): 21-24.
- LIANG X H, HU H, WANG Y, et al. Study on mechanical, thermal and barrier properties of EVOH composite films [J]. Plastics Science and Technology, 2015, 43(6): 21-24.
- [5] 张娟. PVDC 薄膜的阻隔性能研究[J]. 科技与创新, 2015(15):117-118.
- ZHANG J. Study on barrier properties of PVDC thin films [J]. Science and Technology & Innovation, 2015(15):117-118.
- [6] 吴彪,谢金华,陈艳平. Parylene 薄膜及其在防潮保护中的应用[J]. 科技与创新, 2019(1):142-143, 146.
- WU B, XIE J H, CHEN Y P. Parylene film and its application in moisture-proof protection [J]. Science and Technology & Innovation, 2019(1): 142-143, 146.
- [7] WANG X, TIAN B, NIU Y, et al. Preparation of moisture-proof protective coatings for KDP/DKDP crystals [J]. Rare Metal Materials & Engineering, 2016, 45: 370-374.
- [8] 呼和,梁晓红,王羽,等. EHA/PE 薄膜的阻隔性及其在冷鲜肉包装中的应用[J]. 塑料工业, 2015, 43(6): 66-69.
- HU H, LIANG X H, WANG Y, et al. The barrier property of EHA/PE film and its application to chilled meat packing [J]. China Plastics Industry, 2015, 43(6): 66-69.
- [9] 薄艳娜,林勤保,苏启枝,等. 纳米银-聚乙烯复合薄膜的制备及表征[J]. 包装工程, 2017, 38(19): 14-19.
- BO Y N, LIN Q B, SU Q Z, et al. Preparation and characterization of nanosilver-polyethylene composite films [J]. Packaging Engineering, 2017, 38(19): 14-19.
- [10] 王思. 高阻隔薄膜透气透湿特性的模拟分析[D]. 西安:西安理工大学, 2018.

WANG S. Simulation and analysis of air and moisture permeability of high barrier film [D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2018.

[11] 李国民, 李俊凤, 刘静芝, 等. 改性聚酰亚胺膜的水蒸汽渗透性和空气除湿性能[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2006, 6(32): 629-633, 647.

LI G M, LI J F, LIU J Z, et al. Water vapor permeation and air dehydration properties of modified polyimide membranes [J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2006, 32(6): 629-633, 647.

[12] 郑辉东, 赵素英, 王良恩. 乙炔、水蒸汽在聚砜膜中渗透行为的研究[J]. 福州大学学报(自然科学版), 2005, 33(1): 101-104.

ZHENG H D, ZHAO S Y, WANG L E. On the permeation behavior of acetylene and water vapor in dense polysulfone membrane [J]. Journal of Fuzhou University (Natural Science Edition), 2005, 33(1): 101-104.

[13] 赵建建. 聚乳酸水蒸汽阻隔性的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2012.

ZHAO J J. Study on the water vapor barrier of polylactide or poly (lactic acid) [D]. Shanghai: East China University of

Science and Technology, 2012.

[14] 汤晓英, 舒文华, 李博, 等. 模拟受火损伤对高密度聚乙烯管材热性能的影响[J]. 广州: 化工设备与管道, 2017, 53(3): 65-68, 75.

TANG X Y, SHU W H, LI B, et al. Effect simulation of fire damage to thermal performance of high density polyethylene pipe [J]. Guangzhou: Process Equipment & Piping, 2017, 53(3): 65-68, 75.

[15] 赵飞. 高阻隔性偏氯乙烯-丙烯酸甲酯共聚物树脂的制备、表征及其加工性能研究[D]. 华南理工大学, 2017.

ZHAO F. Preparation, characterization and processing performance of high barrier vinylidene chloride-methyl acrylate copolymer [D]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2017.

[16] 孙秋菊, 苗月珍, 谢梦舒, 等. 石墨/尼龙复合材料的成分分析及热分解性能[J]. 沈阳师范大学学报(自然科学版), 2021, 39(3): 193-198.

SUN Q J, MIAO Y Z, XIE M S, et al. Chemical composition and thermal decomposition properties of graphite/nylon composite [J]. Journal of Shenyang Normal University (Natural Science Edition), 2021, 39(3): 193-198.