

特殊温度下材料阻隔性参数的获得方法

——阻隔性参数拟合

众所周知温度对阻隔性测试的影响是十分显著的, 温度的波动能够引起阻隔性能的大幅度变化。要想准确、科学地获得在某温度下的阻隔性数据, 最常规的处理方法就是在该温度下进行实际测试。但现实中, 检测设备的使用温度范围常常不能满足这种要求, 那么如何才能准确、科学地获得这些温度下的阻隔性数据呢? 现在可以采用阻隔性参数拟合算法来实现。

1. 阻隔性参数拟合

拟合是求解离散数据逼近函数的一种数学计算方法。阻隔性参数拟合, 简单的说就是通过试验, 获得在容易实现的温度条件下的试验数据, 然后通过拟合算法, 求得特殊温度下的阻隔性参数值的数学计算过程。

2. 阻隔性参数拟合的理论依据

无机气体的渗透系数、扩散系数、溶解度系数与温度的关系均服从 Arrhenius 方程^[1-2]:

$$P = P_0 e^{-E_p / RT}$$

$$D = D_0 e^{-E_D / RT}$$

$$S = S_0 e^{-\Delta H / RT}$$

式中: P、D、S——渗透系数、扩散系数、溶解度系数

P_0 、 D_0 、 S_0 ——与气体—固体配偶有关的常数

E_p 、 E_D 、 ΔH ——透过活化能、扩散活化能、溶解热

R——摩尔气体常数, 8.31441J/mol·K

T——绝对温度

对于常见无机气体, 温度升高, P、D、S 增大, 温度波动明显影响测试结果。

3 Labthink VAC-V1 的阻隔性参数拟合功能

Labthink 最新推出的 VAC-V1 气体渗透仪, 具备阻隔性参数拟合的功能。通过使用 VAC-V1 试验, 获得可实现温度范围内 2 组以上不同温度的试验数据时, 使用者就可以使用设备自带的拟合功能轻松获得任意温度下的气体渗透量、渗透系数、扩散系数以及溶解系数。实测试验数据越多, 拟合结果越准确。由于 VAC-V1 具有 5°C~50°C 的测试温度自控温功能, 这就使得对于阻隔性参数拟合功能的使用更加简单、方便。

现使用 VAC-V1 进行 125 μm 厚的 PC 膜的氧气渗透性测试, 在 30°C、35°C、40°C 下进行试验, 得到以下试验数据 (见表 1)。

表 1. PC 膜测试数据

测试温度 (°C)	O ₂ 渗透量 (cm ³ /m ² · 24h · 0.1MPa)	O ₂ 渗透系数 (10 ⁻¹¹ cm ³ · cm/m ² · s · cmHg)
30	608.748	11.59
35	700.118	13.33
40	753.23	14.34

由以上数据拟合得到 45°C 的 O₂ 渗透系数是 16.04 × 10⁻¹¹cm³ · cm/m² · s · cmHg, O₂ 渗透量是 842.85 cm³/m² · 24h · 0.1MPa, 实际的测试结果是 15.79 × 10⁻¹¹cm³ · cm/m² · s · cmHg 和 829.729 cm³/m² · 24h · 0.1MPa, 预测值与测量值的误差仅有 1.58%, 很理想。当然了, 拟合功能对材料是没有选择性的, 对于其它薄膜, 使用原理都一样。

VAC-V1 还能将某段温度范围内的拟合值导入 Excel 文件, 方便使用者对于一系列数据进行分析处理。现将由 3 组试验数据拟合得到的 -100°C~120°C (173~393K) 的 PC 膜氧气透过量 (以透过量为例) 导入 Excel 并作图, 可得图 1。另外, 设备还可以对极限温度以内的所有温度点进行拟合统计, 使用者可以很容易地了解到在整个温度范围内阻隔性参数随温度的变化趋势。

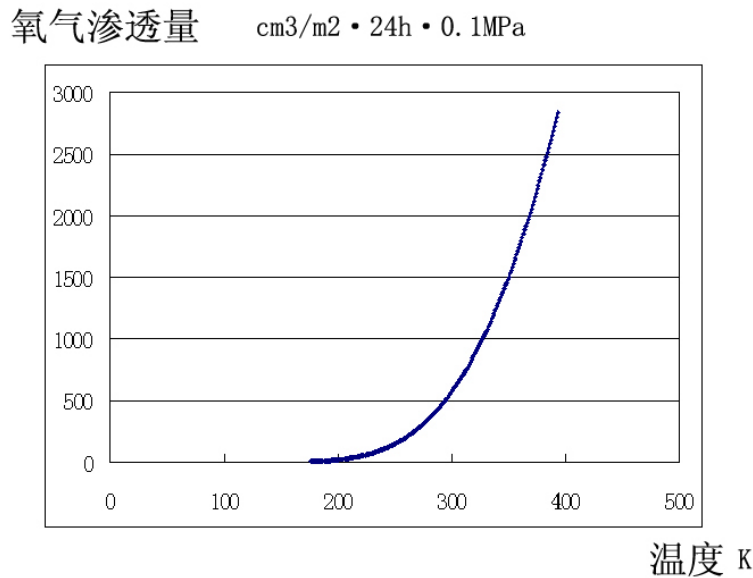


图 1. PC 膜氧气渗透量与温度的曲线

4 聚合物玻璃态转化温度

非晶体聚合物存在两种形态，其一为玻璃态，此间分子运动很受限制，就像冻结于体系中；另一为橡胶态，这时分子可作长距离的运动，而不存在永久性的孔隙。这种由常温“玻璃态”转变成物性明显不同的高温“橡胶态”的过程中狭窄的温变过度区域被称为“玻璃态转化温度”(T_g)。当 $T > T_g$ 时，聚合物的结构会发生蠕变而受到破坏，因此在 T_g 上下，扩散分子运动情况不同，阻隔系数 $\sim 1/T$ 曲线走势在 T_g 附近出现了明显的转折。

5 展望

对于常见无机气体的渗透，VAC-V1 的拟合功能是获得特殊温度下 P、D、S 值的有效途径。随着科技的发展，可用于得到特殊温度下 P、D、S 值的方法会逐渐增多，理论上的一些经验公式也会得到进一步的修正，同时测试技术的升级也能提供更加宽广的测试环境温度，这些都为获得特殊温度下的非标试验阻隔性参数提供了更多的有利条件。