

温度变化对材料阻隔性的影响

众所周知，温度的波动能引起聚合物阻隔性的大幅度变化。为什么温度变化会对材料的阻隔性有如此大的影响呢？这主要是由材料自身结构以及渗透质性质两方面决定的。

1 高分子聚合物的结构特点

按照高分子排列的有序性，固态高分子聚合物可分为结晶态、非晶态和取向态。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。大部分“微观”扩散模型是针对非晶态结构的聚合物建立的。描述简单渗透质在无定形橡胶态聚合物中扩散的一个最流行的统计分子模型是Pace和Datyner的分子模型，该模型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”。自由体积模型也是一种流行的扩散模型，聚合物的自由体积被认为是聚合物链间的“空”体积，并假设聚合物链段和渗透质分子的运动都主要是由渗透质—聚合物系统中可用的自由体积来决定。

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。对于自由体积模型，温度上升，能用于渗透质分子渗透通过的聚合物自由体积增大，渗透质分子在聚合物内的扩散速度加快。也就是说，当温度升高时，材料的阻隔性会降低。

2 气体分子的运动特点

常规阻隔性测试使用常见无机气体作为渗透质。气体具有扩散性和压缩性，通常一定量气体所处的状态可以用压力、体积、温度三个参数来描述。常温常压下，气体分子本身的大小比起分子之间的平均距离来说小得多，可忽略不计，能被视为理想气体，满足理想气体状态方程：

$$pV = nRT$$

理想气体的内能是:

$$E = \frac{i}{2}nRT$$

式中: E——理想气体内能

i——气体分子的总自由度

n——气体的摩尔数

R——摩尔气体常数, 8.31J/mol·K

T——热力学温度

对于特定气体, i、n 都是定值, 理想气体的内能只是温度的函数, 与 T 成正比。这个经典统计物理的结果在与室温相差不大的温度范围内和实验近似地符合。在常温常压下, 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的扩散系数变大, 材料的阻隔性下降。

3 Arrhenius 关系

无机气体对聚合物的渗透过程受温度波动影响明显, 温度升高, P、D、S 增大, 与温度的关系均服从 Arrhenius 方程:

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

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

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

材料不同, 渗透气体不同, 温度变化对于 P、D、S 的影响不同, 都符合 Arrhenius 方程, 只是相应的 P_0 、 D_0 、 S_0 以及 E_p 、 E_D 、 ΔH 值存在差异。利用 Labthink VAC-V1 所具有的数据拟合功能能够获得特定试样与渗透气体的 P_0 、 D_0 、 S_0 以及 E_p 、 E_D 、 ΔH 值。采用 PC 薄膜^①以及另一材质未知薄膜 A^② 在 30℃、35℃、40℃ 的氧气渗透系数进行拟合, 得到拟合数据如下: PC 膜, $P_0=9305.716509507$, $E_p=16822.675460039$; 薄膜 A, $P_0=742581.566783723$, $E_p=36973.239405092$ 。从 30℃ 到 40℃, 薄膜 A 的氧气渗透系数的增加幅度要比 PC 膜大得多。

注: ①PC 的试验数据以及拟合曲线请参阅兰光实验室论坛之《特殊温度下薄膜透气性的获得方法——阻隔性参数拟合》

②薄膜 A 由德国 Mecadi 实验室提供, 具体试验数据参见第 4 部分

4 对于薄膜 A 在不同温度下的渗透量的测定

薄膜 A, 材质未知, 80 μm 厚, 现使用 Labthink VAC-V1 在 23 $^{\circ}\text{C}$ 、30 $^{\circ}\text{C}$ 、35 $^{\circ}\text{C}$ 、40 $^{\circ}\text{C}$ 、45 $^{\circ}\text{C}$ 下进行氧气渗透性测试, 试验数据见表 1。

表 1. 薄膜 A 部分实测数据表^①

测试温度 ($^{\circ}\text{C}$)	O_2 渗透量 ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot 0.1\text{MPa}$)	O_2 渗透系数 ($10^{-11}\text{cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$)
23	19.17	0.2335
30	25.862	0.3150
35	32.447	0.3953
40	41.321	0.5034
45	50.703	0.6177

注: ①表 1 中仅是部分试验数据, 详细数据请参阅前几周中论坛的每周数据在线内容

由表 1 中 23 $^{\circ}\text{C}$ 和 30 $^{\circ}\text{C}$ 的试验数据拟合得到 35 $^{\circ}\text{C}$ O_2 渗透量是 $31.754\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot 0.1\text{MPa}$, 40 $^{\circ}\text{C}$ O_2 渗透量是 $38.744\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot 0.1\text{MPa}$, 45 $^{\circ}\text{C}$ O_2 渗透量是 $46.978\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot 0.1\text{MPa}$, 与表 1 中列出的实际的测试结果十分接近。如果采用 23 $^{\circ}\text{C}$ 、30 $^{\circ}\text{C}$ 、35 $^{\circ}\text{C}$ 、40 $^{\circ}\text{C}$ 的试验数据拟合 45 $^{\circ}\text{C}$ O_2 渗透量为 $50.234\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot 0.1\text{MPa}$, 与测试结果相差仅为 0.925%, 由此也证明了用于拟合的试验数据越多, 拟合数据与测试数据越接近。薄膜 A 材质未知, 因此可以证明拟合功能对材料没有选择性。

现将拟合得到的薄膜 A 在 -100 $^{\circ}\text{C}$ ~ 150 $^{\circ}\text{C}$ (173 ~ 423K) 范围内的氧气透过量导入 Excel 并作图, 可得图 1。由图 1 可以看出, 薄膜 A 的透气量在 50 ~ 60 $^{\circ}\text{C}$ 开始出现明显的增长, 而且随着温度的上升增长速度逐渐加快, 在 100 $^{\circ}\text{C}$ 时达到 $400\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot 0.1\text{MPa}$ 左右, 能保持一定的阻隔性。

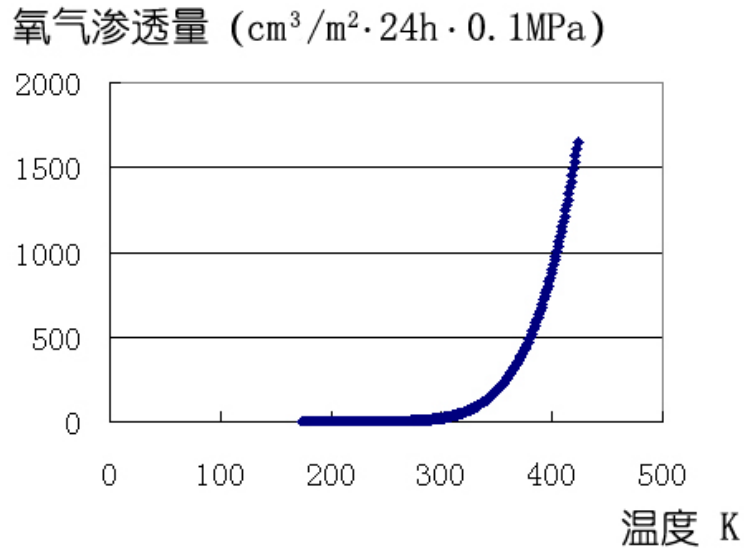


图 1. 薄膜 A 氧气渗透量与温度的曲线

5 总结

综上所述, 温度变化对材料阻隔性能的影响十分明显, 因而材料的温度使用范围是选择包装材料的一项重要指标, 如果温度超出了该使用范围, 将会直接影响材料的性能。对于特殊温度下材料阻隔性能的检测, 采用数据拟合功能是一种很好的选择, 不但方便快捷, 而且科学、可靠。