

聚四氟乙烯管的透气性测定*

徐 懋 张 贤 李惠鸣
沈静姝 金熹高 丁余一

(中国科学院化学研究所)

摘 要

设计了一种管状试样的透气池。用气相色谱法测定了聚四氟乙烯管的透气性。实验表明在所测压力范围内由推压法制成的聚四氟乙烯管中气体的透过是一个扩散过程;聚集态结构的变化可对透气性带来很大的影响。

高分子材料的透气性已有很多研究,一方面对于作气密性材料的高聚物来说它是重要的实用性能;另一方面也可以用透气法表征高聚物的聚集态结构^[1]。测定透气性常用的方法^[2,3]灵敏度不高,对于透气性小的薄膜(如聚酯),和较厚的片材测定就有困难。此外对体系的气密性要求高;还要使用水银,操作不方便。

1967年 Caskey^[4]提出用气相色谱法测定塑料薄膜的透气性,这种方法灵敏度高,操作方便。根据 Caskey 的原理,我们设计了管状试样透气池,测定了聚四氟乙烯管的透过系数,并对其透过机理作了讨论。

实 验 方 法

我们设计的管状试样透气池如图1所示。渗透气体(氢气或氦气)经稳压阀后进入聚四氟乙烯管内,透过管壁进入外腔的气体用载气(氮气)输入气相色谱仪进行定量测定。采用北京分析仪器厂2305型气相色谱仪,鉴定器为热导池。这种管状试样透气池使用方便,可以同时做多种气体的透过实验;一般在10分钟左右可测定一根管子,也可以对一根管子进行分段测定。

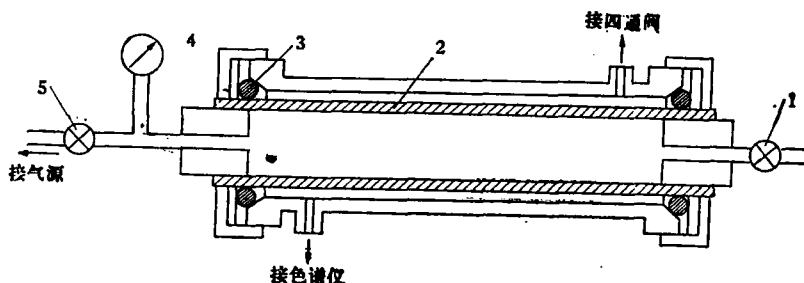


图1 管状透气池

1. 降压调节阀 2. 管状试样 3. 密封圈 4. 压力表 5. 稳压阀

* 曾在中国化学会1978年高分子物理交流会上宣读,本刊于1978年12月8日收到。

透气实验流程如图 2 所示。测定前先用载气清洗外腔, 然后起算透过时间, 经一定时间转动四通阀将透到外腔的渗透气体送进气相色谱仪, 得到一个色谱峰。当气体的透过达到稳定态时透过量与透过时间应成线性关系。实测聚四氟乙烯管的透过量与透过时间关系如图 3 所示。色谱峰面积与渗透气体体积间的关系用已知量气体来标定。于是, 由色谱峰面积与透过时间的线性关系便可求出单位时间的气体透过量。

实验用的管子是聚四氟乙烯的推压制品 ($\phi 10 \times 11$)。

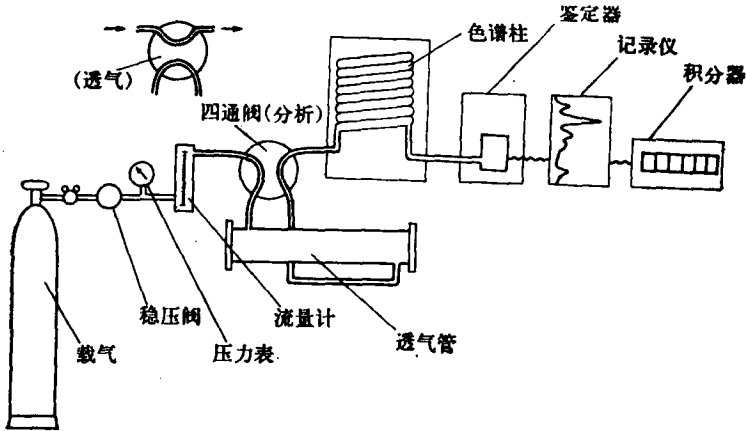


图 2 透气实验流程

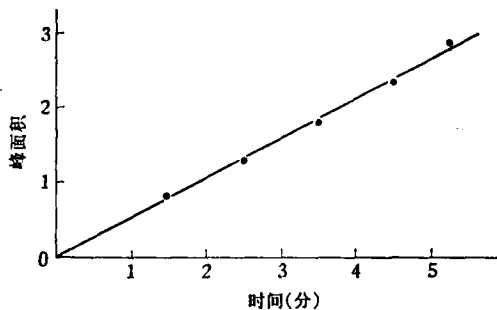


图 3 色谱峰面积-透过时间关系

结果与讨论

1. 透气过程的本质

一般情况下, 气体分子的透过是通过分子的扩散过程进行的, 但当材料中存在宏观通道时气体的透过还可以是一种流动过程。

有人认为通常的聚四氟乙烯制品的透气是扩散过程^[5]。但对于聚四氟乙烯推压制品, 由于烧结时有大量助推剂(用量为 2~3 毫升汽油/克树脂)挥发, 是否在管体中造成极细的宏观通道而影响透气过程的机理, 还未见有报导。

对扩散过程来说, 若认为气体在高聚物中的溶解度和压力间满足 Henry 定律, 则单位时间单位面积的透过量 M 与材料两侧的气体分压差成正比^[1]:

$$M \propto P_1 - P_2 \quad (1)$$

如材料中有宏观通道时, 气体的透过除扩散效应外还有流动效应。此时可分两种情况。通道孔径大于分子平均自由路程时流动是粘性流动, 其透过量可表示成^[6]:

$$M \propto P_1^2 - P_2^2 \quad (2)$$

式中 P_1 和 P_2 分别表示材料两侧的气体压力。

通道孔径小于分子平均自由路程时, 气体的流动与分子间的相互作用无关, 这时的透过量为:

$$M \propto P_1 - P_2 \quad (3)$$

为了区别上述不同情况, 我们设计如下实验: 在聚四氟乙烯管外侧保持 1 个大气压的氮气, 管内通氢气, 用气相色谱仪测定单位时间单位面积的氢气透过量随氢气压力的变化。这时 $P_1 = P_1 = P_{H_2}$, $P_2 = 0$, $P_2 = 1$, 于是表征不同透过机理的公式 (1), (2), (3) 具有下列形式:

$$M_1 = A_1 P_{H_2} \quad (4)$$

$$M_2 = A_2 (P_{H_2}^2 - 1) \quad (5)$$

$$M_3 = A_3 (P_{H_2} - 1) \quad (6)$$

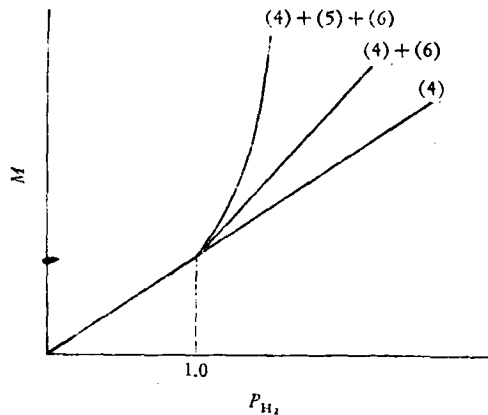


图 4 透过机理不同时透过量对压力的依赖关系

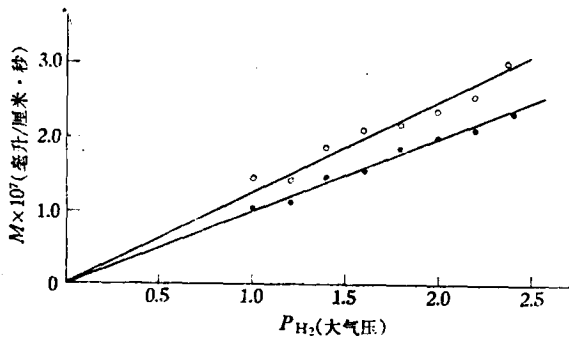


图 5 实测聚四氟乙烯管透过量对压力的关系

如图 4 所示。由图可知, 如透过是一个扩散过程, 则应得到通过原点的直线; 如透过同时有扩散效应和流动效应, 透过量与氢气压力的直线或曲线关系均不通过原点。

我们测定了一批聚四氟乙烯管的透气性, 结果表明透过量-压力关系都可以用通过原点的直线来表示, 图 5 以两根管子为例, 说明用推压法制成的聚四氟乙烯管的透气在所测压力范围内基本上是扩散过程, 管体无明显通道。

2. 淬火对透气性的影响

既然透气是气体分子的扩散过程, 材料的聚集态结构必然影响其透气性。我们测定同一批号但经不同温度淬火的聚四氟乙烯管的透气性。透气能力的大小用透过系数 K 表示。对于管状试样 K 定义如下^[1]:

$$K = \frac{Q \ln(b/a)}{2\pi L t (P_1' - P_2')} \quad (7)$$

式中 L 是管子长度, $2a$ 、 $2b$ 分别表示管子的内径和外径, $P_1' - P_2'$ 是管子内外渗透气体的压差, Q 是 t 时间内的气体透过量(用体积表示)。

实验结果列在表 1。可以看出淬火使管子的透过系数增大 20 多倍。关于聚四氟乙烯聚集态结构与透气性的关系未见有报导, 但对其它结晶性高聚物如聚乙烯等有很多报

表 1 淬火对透过系数 K_{H_2} 和密度的影响

淬火温度(°C)	$K_{H_2} \times 10^7$ (毫升/厘米·秒·气压)	d_{130} (克/厘米 ³)
不淬火	0.13	>2.17
5	2.7	—
0	2.6	2.145
-5	3.0	—
-8	2.9	2.148

导。一般认为在晶区中高分子链排列规整、紧密, 气体分子很难进入和在其中扩散; 气体分子的透过基本上在非晶区中进行, 因此提高材料的结晶度就会使透气性降低^[7-10]。除结晶度外, 晶粒大小、完整程度以及排列情况等也会影响透气性^[11]。从表列的密度数据可以理解淬火对聚四氟乙烯管透气性的影响主要是结晶度的差别造成的。在 -8°C 至 +5°C 范围内不同淬火温度对透气性基本上没有影响, 可能是因为这些淬火温度都已远离结晶最快的温度。从结晶度与透气性之间存在强烈依赖关系可以看出: 改变结晶度是控制结晶性材料透气性的有效方法。

致谢: 聚四氟乙烯管由上海塑料研究所提供, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Crank, J. and Park, G. S., "Diffusion in Polymers", Academic Press, 1968.
- [2] GB 1038-70 塑料薄膜透气性试验方法, "塑料检验方法标准汇编", 技术标准出版社 1973.
- [3] ASTM D 1434-66.
- [4] Caskey, T. L., *Modern Plast.*, 45, 148 (1967).
- [5] Lundstrom, J. E. and Bearman R. J., *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, 12, 97 (1974).
- [6] 克雷洛夫, "电真空技术的物理基础", 高等教育出版社, 1955.
- [7] Barrie, J. A. and Platt, B., *J. Polym. Sci.*, 49, 479 (1961).

- [8] Michaels, A. S. and Parker, Jr., E. B., *ibid.*, 41, 53 (1959).
[9] Lasoski, S. W. and Cobbs, Jr., W. H., *ibid.*, 36, 21 (1959).
[10] Klute, C. H., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1, 340 (1959).
[11] Michaels, A. S. and Bixler, H. J., Fein, H. L., *J. Appl. Phys.*, 35, 3165 (1964).

MEASUREMENT OF GAS PERMEABILITY OF PTFE TUBES

Xu Mao, Zhang Xian, Li Hui-ming,
Shen Jing-shu, Jin Xi-gao and Ding Yu-yi

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

A cell for determining gas permeability of polymer tubes is designed, and a gas chromatographic method is used to measure the gas permeability of PTFE tubes. It is found that the permeation of gas through PTFE tubes, which contain a large amount of extrusion aid before their sintering, is a process of diffusion and the permeability can be strongly influenced by the change of morphological structure.