

压差法与等压法是两类不同的透气性测试方法

摘要: 本文从测试原理上论证了由于氮气逆向渗透的存在使得压差法与等压法存在本质的区别。

关键词: 压差法, 等压法, 互扩散, 自扩散, 逆向渗透

压差法和等压法是薄膜透气性测试通常使用的两大类方法。通过详细的研究表明, 压差法和等压法存在着本质上的不同, 是两类完全不同的透气性测试方法。

1. 试验原理分析

1.1 压差法

真空法是压差法中最具代表性的一种测试方法, 也是气体渗透定义的方法。其测试原理 (如图 1 所示) 是利用试样将渗透腔隔成两个独立的空间, 先将试样两侧都抽成真空, 然后向其中一侧充入 0.1MPa (绝压) 的测试气体, 而另一侧则保持真空状态。这样在试样两侧就形成了 0.1MPa 的测试气体压差, 测试气体渗透通过薄膜进入低压侧并引起低压侧压力的变化。通过使用高精度测压计测量低压侧的压力变化量就可以利用公式计算得到气体透过量。

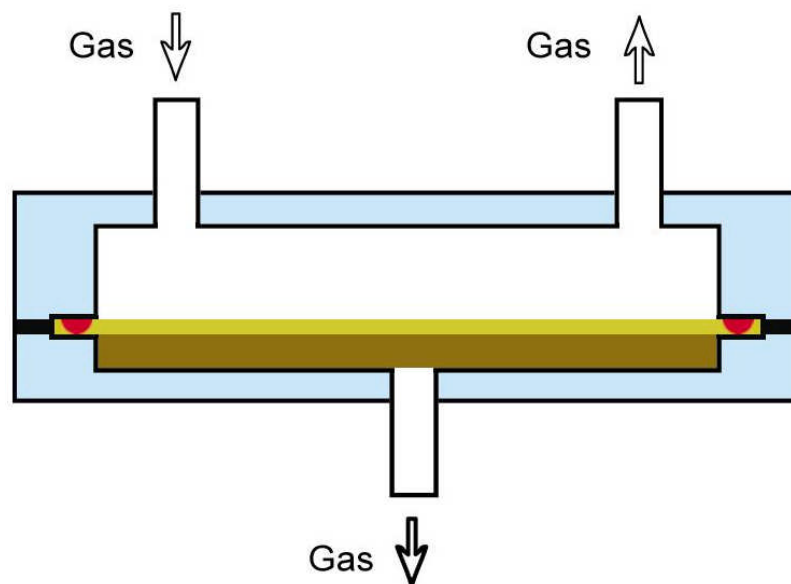


图 1. 压差法试验原理图

压差法具有对测试气体没有选择性、测试成本低、试验成功率高、检测优势显著, 然而最为突出的当数在其测试环境中气体“纯净”。因为在真空法的试验过程中会先对整个测试腔抽真空至 27Pa 以下, 再对测试上腔充入

纯净的测试气体, 这样在整个试验环境中的杂质气体 (非试验气体) 就可以忽略了, 因此杂质气体可能给试验带来的影响就能排除了。

1.2 等压法

目前应用于透气性检测的等压法主要是传感器法 (气象色谱法的实际应用很少), 它主要用于氧气透过性检测, 测试原理如图 2 所示: 利用试样将渗透腔隔成两个独立的气流系统, 一侧为流动的测试气体 (可以是纯氧气或是含氧气的混合气体), 另一侧为流动的干燥载气 (氮气)。试样两边的压力相等, 但氧气分压不同。在氧气的分压差作用下, 氧气透过薄膜并被氮气流送至传感器中, 由传感器精确测量出氮气流中携带的氧气量, 从而计算出材料的氧气透过率。

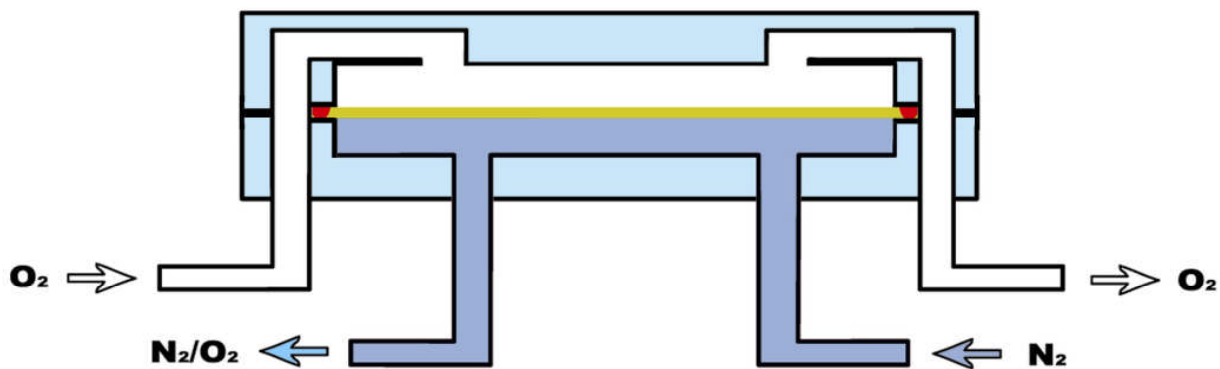


图 2. 等压法试验原理图

等压法的突出优点是可以进行容器透氧性检测, 但在测试气体的通用性上不如压差法广泛。由于在等压法测试原理中对载气的需要使得在该方法中存在两种数量相当的气体, 当试样两侧有 0.1MPa 氧气分压差存在的同时也有 0.1MPa 氮气分压差存在, 不过它们的梯度方向正好相反, 因此在等压法中当氧气渗透通过薄膜的同时氮气进行着逆向的渗透。

2. 等压法氮气逆向渗透的影响

2.1 扩散原理

物质的宏观扩散是物质微观碰撞致使部分物质出现迁移的宏观现象。由于分子浓度的不同, 浓度高的分子 (分子数目多) 在相同的碰撞中转移到浓度低部位的总数目多, 于是就产生了扩散现象。当扩散物质只有一种时, 分子间的碰撞会使得物质发生扩散, 这种扩散称为自扩散; 但是如果扩散物质不只一种, 那么分子间碰撞的结果一定是使得每一种物质都发生扩散, 这种扩散称为互扩散, 因为碰撞过程本身并不对不同物质的分子进行区分, 当然由于参与碰撞的物质多了, 多少会给每种扩散物质的扩散速度带来影响, 所以互扩散系数与自扩

散系数是存在差距的。

2.2 透气性测试方法的扩散模型

根据之前的介绍可以看出对于真空法（压差法）来讲，在整个测试过程中，扩散是单向单质的，因此是自扩散，利用Fick定律就可以对整个扩散过程进行描述；而对于等压法，扩散物质有2种，扩散方向相反，因此是互扩散。等压法中互扩散的形成是由于从测试下腔向测试上腔存在氮气的逆向渗透造成的，相应地在进行材料的阻隔性评定时这种逆向渗透带来的影响也应该计算在内。

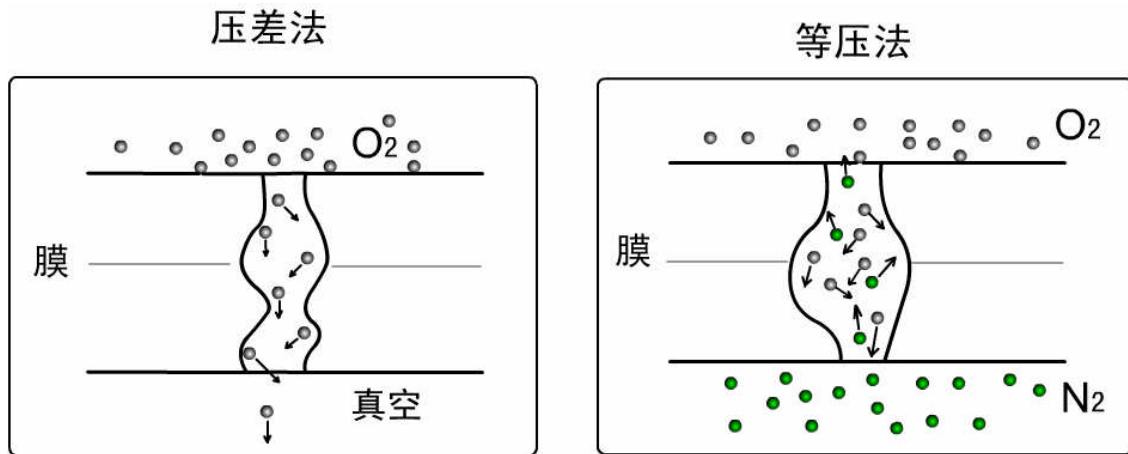


图3. 压差法与等压法扩散模型示意图

2.3 等压法氮气逆向渗透的影响

如果在等压法中采用的测试气体是混合气体，则整个扩散模型将更加复杂，要量化每种扩散物质的扩散系数将更加困难，因此我们这里假设等压法的测试模型中只有两种气体，即测试气体采用纯氧气，载气采用高纯氮气，可建立扩散模型如图4：

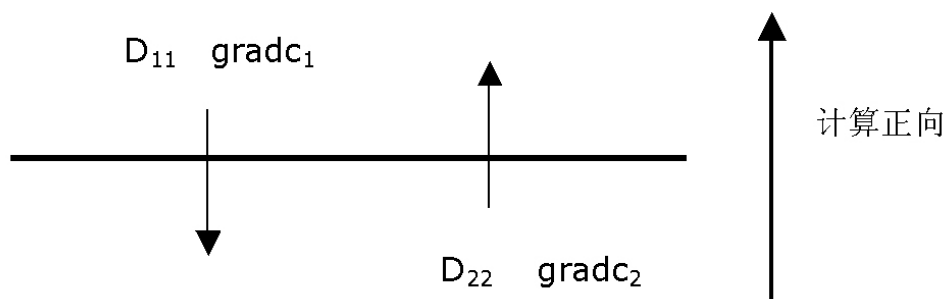


图4. 两种扩散流的模型示意图

假设图中1代表氧气，2代表氮气，则这2种气体的扩散描述如下：

$$J_1 = -D_{11} \text{grad}c_1 - D_{12} \text{grad}c_2$$

$$J_2 = D_{21} \text{grad}c_1 + D_{22} \text{grad}c_2$$

$D_{12} \text{grad}c_2$ 和 $D_{21} \text{grad}c_1$ 即由于耦合效应而产生的耦合流。

由 Onsager 的互易关系可得:

$$D_{12} = D_{21}$$

$$D_{11}D_{22} \geq D_{12}^2$$

这个关系就是我们常说的“让快的慢下来，让慢的变快”，其中 $D_{12} = D_{21} < 0$ 。可见无论浓度梯度如何，由于耦合流所带来的影响都是不能忽略的。目前，学术界对于互扩散的研究还是停留在特定扩散物质组合以及特定扩散环境的阶段，不同的扩散物质组合以及不同的扩散介质都会影响扩散物质的互扩散系数，没有统一的规律可以遵循。

对于渗透过程来讲，扩散只是其中的一部分，然而若渗透体系中渗透质并非一种，不但会对各种渗透质的扩散产生影响，也会对溶解、解吸产生影响。可见，等压法中由于氮气的存在使得氧气对于试样的整个渗透过程都会受到干扰，因此它与压差法在测试本质上是不同的。

3. 总结

综上所述，压差法与等压法在塑料薄膜的气体透过性测试方面都是重要且应用广泛的方法，但存在着本质上的不同。从兰光试验室大量的比对数据分析来看，两种方法测试结果不存在线性关系，是两种彼此独立的测试方法。