

温度对乙烯-四氟乙烯共聚物薄膜氢气透过性的影响研究

封声飞*, 周权, 赵延广
(重庆川仪分析仪器有限公司, 重庆 401121)

摘要: **目的** 探究并验证乙烯-四氟乙烯共聚物 (ETFE) 薄膜在 0~50 °C 下的氢气透过性规律。**方法** 首先, 根据分子扩散理论分析推导出表征 ETFE 薄膜透气速率的特征变量——渗透因子 f_p 。其次, 通过实验, 采用热导法快速测定不同温度下 ETFE 薄膜对不同浓度氢气的渗透因子。再次, 结合反应活化能理论与渗透因子实验数据进行结果分析, 并通过对比相同温度下实际测定的渗透因子 f_p 与理论计算的渗透因子 F_p 得出结论。最后, 通过实验验证结果的正确性。**结果** 温度 t_c 和氢气渗透因子 f_p 之间存在如下关系, 在不同氢气浓度下, 热力学温度的倒数与 f_p 的自然对数均呈线性关系, 在相同温度下, 实际 f_p 与理论 F_p 接近。**结论** 在 0~50 °C 下, 温度对 ETFE 薄膜的氢气透过性影响规律符合阿伦尼乌斯 (Arrhenius) 方程, 该研究对扩展 ETFE 薄膜在透气性与防护领域的应用中提供了一定的参考价值。

关键词: 乙烯-四氟乙烯共聚物; 透气性; 阿伦尼乌斯方程; 热导法; 渗透因子

中图分类号: TB324

文献标志码: A

文章编号: 1001-3563(2025)05-0042-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2025.05.005

Effect of Temperature on Hydrogen Permeability of Ethylene-tetrafluoroethylene Copolymer Films

FENG Shengfei*, ZHOU Quan, ZHAO Yanguang

(Chongqing Chuanyi Analyzer Co., Ltd., Chongqing 401121, China)

ABSTRACT: The work aims to investigate and verify the permeability of hydrogen gas through ethylene-tetrafluoroethylene copolymer (ETFE) films in the temperature range of 0 to 50 °C. Firstly, the characteristic variable - the permeation factor f_p , which characterized the gas permeation rate of ETFE films, was derived based on the molecular diffusion theory. Secondly, the permeation factor of ETFE films to hydrogen gas of different concentrations at different temperatures was rapidly determined by the thermal conductivity method. Thirdly, the results were analyzed by combining the reaction activation energy theory with the experimental data of the permeation factor, and the conclusion was drawn by comparing the actual measured permeation factor f_p with the theoretical calculated permeation factor F_p at the same temperature. Finally, the correctness of the results was verified by experiments. The relationship between the temperature t_c and the hydrogen permeation factor f_p was as follows: at different hydrogen concentrations, the reciprocal of the absolute temperature and the natural logarithm of f_p were linearly related. At the same temperature, the actual f_p was close to the theoretical F_p . In the temperature range of 0 to 50 °C, the effect of temperature on the hydrogen permeability of ETFE films conforms to the Arrhenius equation. This study provides certain reference value for the application of ETFE films in the field of gas permeability and protection.

KEY WORDS: ethylene-Tetrafluoroethylene copolymer; gas permeability; Arrhenius equation; thermal conductivity method; permeation factor

乙烯-四氟乙烯共聚物 (ETFE) 是目前最轻最强韧的氟塑料。ETFE 薄膜具有良好的耐磨性、自洁性、耐辐照、耐化学腐蚀、耐高温、透气性等优点, 广泛应用于建筑、电缆、光伏、航空航天、化工等领域。在光伏领域, 基于 ETFE 薄膜的高透光率, 主要用于柔性太阳能电池的背光板和面板; 在航空航天领域, 基于 ETFE 轻质高强度的特点, 成为航天器的理想材料选择, 主要用于航天器的防护层和隔热层^[1-2]; 在仪器仪表领域, 基于 ETFE 较强的耐辐照和透气性, 主要用于传感器的防护薄膜和气体渗透膜。

针对薄膜透气性, Gholizadeh 等^[3]研究了温度、压强和膜厚对低密度聚乙烯 (LDPE) 和聚乙烯共乙酸乙烯酯 (EVA) 中 CO_2 和 O_2 渗透率的影响。Turan 等^[4]研究了聚氨酯 (SMPU) 聚合物对 CO_2 、 O_2 和水蒸气的渗透性, 验证了 SMPU 是一种较好的新鲜农产品包装材料。Kurata 等^[5]以室温 $24\text{ }^\circ\text{C}$ 为起点, 通过实验测得聚醚醚酮 (PEEK)、聚酰亚胺 (PI)、聚碳酸酯 (PC)、聚丙烯 (PP) 等高分子膜在 $24\sim 220\text{ }^\circ\text{C}$ 下的氢渗透系数, 验证了氢气透过性随着温度升高而增大。Alentiev 等^[6]通过测定 H_2 、He、 N_2 、 O_2 、 CO_2 等气体的渗透系数和扩散系数, 研究了四氟乙烯基团 (EFE) 含量对偏氟乙烯-四氟乙烯共聚物 (VDF-TFE) 透气性的影响。国内对聚合物的透气性研究较少^[7-8], 其中李霞等^[9]通过测定不同温度下 LDPE 膜和 PVC 薄膜的透气系数, 得到透气系数的自然对数与热力学温度的倒数呈显著线性关系; 姜超等^[10]研究了拉伸倍率对膨体聚四氟乙烯多孔膜的结构和透气性的影响。

ETFE 作为各方面性能都比较优异且应用广泛的材料, 目前还未见学者对其透气性展开相关研究, 而 ETFE 薄膜的透气性研究对于扩展其在透气性方面的应用具有非常重要的价值。例如: 在建筑领域, ETFE 薄膜的透气性可用于调节室内气压平衡, 提升室内舒适性; 在航空航天领域, ETFE 薄膜作为航天器的隔热层时, 可同时保证航天器内部的微透气性; 在仪器仪表行业, ETFE 薄膜可用于隔水透气的渗透薄膜, 用来测量水中溶解气体的浓度, 如氢气、氧气等。影响 ETFE 薄膜透气性的因素很多, 如薄膜厚度、分子结构、压强、温湿度以及透过的气体分子本身性质等。在实际应用中, 温度是影响透气性的重要因素, 相较于其他渗透气体, 氢气分子更小、质量更轻, 相同条件下气体渗透现象更明显^[11], 因此本文采用氢气作为渗透气体, 研究温度对 ETFE 薄膜透气性的影响规律。 $0\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ 是高分子类薄膜常用的环境温度, 本文将在该温度范围内进行 ETFE 薄膜的氢气透过性研究。

在实际研究过程中, 首先通过理论研究推导表征 ETFE 膜透气速率的变量——渗透因子; 其次, 通过实验, 采用热导法快速检测 $0\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ 下 ETFE 薄膜对不同浓度氢气的渗透因子; 再次, 通过理论结合实验

数据, 对比相同温度下的实际测定数据和理论计算数据, 得到温度对 ETFE 薄膜氢气透过性的影响规律; 最后, 通过实验验证该规律应用的正确性。

1 理论推导与数学模型

气体透过薄膜的过程, 微观角度上就是无数气体分子从薄膜的一侧通过薄膜内部的分子间隙到达薄膜另一侧的扩散过程^[12-13], 薄膜两边存在温度差、压强差、浓度差等, 都会导致气体扩散。目前, 对高分子薄膜透气性测试的方法有压力法、浓度法、体积法、气相色谱法和热导法^[14-17]等, 这些方法各有优缺点, 适合测量的气体成分也有所区别。与其他气体相比, 氢气的热导系数约为空气热导系数的 7 倍^[18], 因此适合采用热导法测试氢气的浓度。热导法具有精度高、灵敏度高、检出限低、测量速度快等特点, 在传感器与测量领域应用较广泛^[19-20]。

本实验用于测量薄膜渗透性的热导式传感器结构简图如图 1 所示。ETFE 薄膜将测量气室和测量气流通池分隔开, 流通池与测量气室存在压强差, 便于气体扩散, 氢气通过测量气入口进入气体流通池, 一部分通过 ETFE 薄膜扩散到测量气室中, 另一部分通过测量气出口排出传感器。

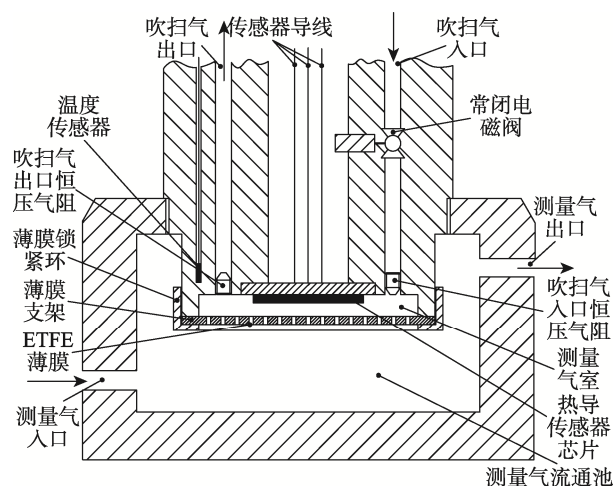


图 1 热导式传感器结构简图

Fig.1 Schematic diagram of thermal conductivity sensor

应用热导式传感器测量气体浓度时采用周期性测量。在 1 个测量周期内, 首先通过电磁阀控制吹扫氮气进入测量气室, 吹扫一段时间后, 确保无残余氢气, 只有纯氮气在测量气室作为测量背景气, 记录此时传感器初始信号为 mv_0 。吹扫完成, 气体渗透时间 t 后, 记录此时传感器测量信号为 mv_1 。再次进入吹扫过程, 以此循环。测量气室中气体的热导率与传感器的信号及氢气含量呈线性关系, 因此时间 t 内测量气室内氢气含量的变化与传感器信号变化量呈线性关系, 可表示为式 (1)。

$$G_1 - G_0 = (mv_1 - mv_2) \cdot k \quad (1)$$

式中: G_0 为传感器吹扫完成并开始测量时气室中氢气的质量, 此时 $G_0=0$; G_1 为时间 t 后测量气室中氢气的质量; k 为将信号换算成氢气含量的比例系数, 由信号与氢气含量之间的线性校准得到。

设 w 为当前条件下氢气渗透速率, 表示单位时间气体的渗透量, 计算见式 (2)。

$$w = \frac{G_1 - G_0}{t} = \frac{G_1}{t} = \frac{(mv_1 - mv_0) \cdot k}{t} \quad (2)$$

对于 ETFE 薄膜, 根据菲克第一定律, 单位时间、单位面积的气体渗透量与浓度梯度成正比, 见式 (3)。

$$m = -D \frac{dc}{dx} \quad (3)$$

式中: dc/dx 为浓度梯度; x 为膜厚度, mm; m 为单位时间、单位面积的渗透量, $g/(s \cdot cm^2)$; D 为扩散系数。

整理式 (3), 两边同时积分, 得到式 (4)。

$$m = D \frac{C_1 - C_0}{x} \quad (4)$$

式中: C_1 、 C_2 为薄膜两侧同一种气体的浓度, g/cm^3 。

根据亨利定律, 在一定温度下, 气体溶解在膜中的浓度 C 与该气体的分压 p 成正比, 见式 (5)。

$$C = \lambda \cdot p \quad (5)$$

式中: λ 为当前条件下的溶解度系数, 用单位体积中溶解的气体体积表示。

将式 (5) 代入式 (4), 得到式 (6)。

$$m = \lambda \cdot D \cdot \frac{p_1 - p_2}{x} \quad (6)$$

式中: p_1 、 p_2 为薄膜两侧的压强, Pa。 p_1 表示高压侧压强, 对应图 1 中的流通池, p_2 表示低压侧压强, 对应图 1 中的测量气室。

令 $q = \lambda D$, q 为当前条件下薄膜的渗透系数, 得到式 (7)。

$$m = q \cdot \frac{p_1 - p_2}{x} \quad (7)$$

由式 (2) 中对 w 的定义, 可推导出 m , 见式 (8)。

$$m = \frac{w}{S} \quad (8)$$

式中: S 为膜参与气体渗透的有效面积, cm^2 。

联立式 (7) 和式 (8), 得到式 (9)。

$$q = \frac{w \cdot x}{(p_1 - p_2) S} \quad (9)$$

将式 (2) 代入式 (9), 得到式 (10)。

$$q = \frac{k \cdot x \cdot (mv_1 - mv_0)}{(p_1 - p_2) \cdot S \cdot t} \quad (10)$$

对于给定的测量装置, ETFE 膜的厚度 x 和面积 S 固定不变, 在研究温度对薄膜渗透性能的影响时, 需保持膜两边的压强差 $p_1 - p_2$ 不变。

氢气含量与信号的线性校准后为定值常量, 见式 (11)。

$$C = \frac{k \cdot x}{(p_1 - p_2) \cdot S} \quad (11)$$

将式 (10) 简化为式 (12)。

$$q = C \cdot \frac{mv_1 - mv_0}{t} = C \cdot f_p \quad (12)$$

式中: f_p 为 ETFE 薄膜的渗透因子, mV/s ; C 为定值常量。

通过热导传感器采集氢气渗透时间 t 前后的信号值 mv_0 、 mv_1 , 根据式 (12) 求出渗透系数 q 。由于渗透系数 q 与 f_p 呈线性关系, 只需分析温度对 f_p 的影响规律便可得出温度对 ETFE 薄膜透过性的影响规律。

2 实验

2.1 原材料与设备

在实验中, 通过检测一定测量时间 t 前后的信号来计算相同浓度、不同温度下的渗透因子 f_p , 主要实验材料和仪器设备如下。

主要材料: ETFE 薄膜, 直径 32 mm, 厚度 25 μm , 1[#]~3[#]膜厂家为日本大金, 4[#]~5[#]膜厂家为美国杜邦; 浓度分别为 10%、30%、50%、70%、90%、95% 的氢气, 不确定度为 $\pm 1\%$; 99.999% 的氮气。

主要仪器设备: CPC6000 压力控制器, 精度 0.005%, 控制稳定性 0.003% F.S, 德国威卡; SDH410P 高低温试验箱, 温度波动度 $\leq \pm 0.5^\circ C$, 温度均匀度 $\leq \pm 2.0^\circ C$, 重庆颢源环境实验设备有限公司; 热导式气体传感器, 精度为 1%, 重庆川仪分析仪器有限公司。

2.2 实验过程

实验分 2 批次进行, 第 1 批采用 1[#]~3[#]膜, 使用 10%、30%、70%、90% 的氢气进行实验, 收集实验数据并进行数据分析, 将 50% 和 95% 的氢气实际渗透因子数据与相同温度下理论计算的渗透因子数据进行对比分析得出结论。第 2 批采用 4[#]~5[#]膜, 使用高浓度 (90%) 和低浓度 (10%) 的氢气进行验证性实验, 实验过程中将 ETFE 薄膜安装在传感器上并放入高低温控制箱, 传感器与数据采集器连接, 其他设备放在高低温控制箱外的常温环境中。标准氢气和吹扫气通过压力控制器分别接入传感器测量气入口和吹扫气入口, 再将稳压卸荷阀分别接在吹扫气出口和测量气出口。氢气绝对压强控制在 600 kPa, 流量为 2 L/h, 吹扫氮气绝对压强为 300 kPa, 流量约为 3 L/h, 吹扫时间为 4 s, 测量周期为 13 s。温度控制箱内部温度依次设置为 0、10、20、25、30、40、50 $^\circ C$ 。待温度稳定后, 通过数据采集器记录当前条件下的实际温度 t_e 和薄膜透气因子 f_p , 当一个浓度的氢气所有温度实验做完后切换为下一组氢气浓度。在下次实验前, 需要用待测氢气吹扫一段时间测试装置后再测量, 以免残留实验气体影响测量效果。第 1 批实验数据见

表 1~3。

$$K=A_0\cdot e^{\frac{-E_a}{QT}}$$

(13)

3 数据分析与结论

3.1 数据分析

气体在薄膜中扩散时, 温度主要影响分子的活跃度, 也就是影响活化能。根据活化能理论, 可用阿伦尼乌斯 (Arrhenius) 方程描述分子的扩散过程。Arrhenius 方程^[21]见式 (13)。

式中: K 为温度 T 时的反应速度常数, 在气体扩散过程中用来表示气体渗透因子 f_p ; A_0 为指前因子, 也称阿伦尼乌斯常数, 单位与 K 相同, 在气体扩散过程中可表示为气体扩散速率不再受温度变化影响时的最大渗透速率; E_a 为反应活化能, 表示分子在扩散过程中需要的最低能量, kJ/mol ; T 为热力学温度, K ; Q 为气体常数, 取值为 $8.314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ 。

表 1 1#膜实验数据
Tab.1 Experimental data of 1# film

10%		30%		70%		90%	
$t_e/^{\circ}\text{C}$	$f_p/(\text{mV}\cdot\text{s}^{-1})$	$t_e/^{\circ}\text{C}$	$f_p/(\text{mV}\cdot\text{s}^{-1})$	$t_e/^{\circ}\text{C}$	$f_p/(\text{mV}\cdot\text{s}^{-1})$	$t_e/^{\circ}\text{C}$	$f_p/(\text{mV}\cdot\text{s}^{-1})$
0.596	0.058	0.232	0.167	-0.182	0.394	0.391	0.502
10.004	0.084	10.328	0.245	10.685	0.601	10.003	0.737
20.004	0.123	20.277	0.349	20.591	0.858	20.012	1.088
25.018	0.147	25.153	0.412	25.501	1.029	24.993	1.308
30.027	0.175	30.256	0.512	30.418	1.212	29.991	1.536
40.000	0.240	40.071	0.683	40.275	1.652	40.023	2.113
50.019	0.324	50.322	0.920	50.592	2.218	50.031	2.822

表 2 2#膜实验数据
Tab.2 Experimental data of 2# film

10%		30%		70%		90%	
$t_e/^{\circ}\text{C}$	$f_p/(\text{mV}\cdot\text{s}^{-1})$	$t_e/^{\circ}\text{C}$	$f_p/(\text{mV}\cdot\text{s}^{-1})$	$t_e/^{\circ}\text{C}$	$f_p/(\text{mV}\cdot\text{s}^{-1})$	$t_e/^{\circ}\text{C}$	$f_p/(\text{mV}\cdot\text{s}^{-1})$
0.275	0.064	0.106	0.179	-0.305	0.427	0.005	0.525
10.023	0.095	10.179	0.277	10.538	0.680	10.019	0.852
20.015	0.137	20.146	0.398	20.437	0.977	20.014	1.235
25.018	0.163	25.026	0.456	25.360	1.146	25.004	1.480
30.010	0.192	30.128	0.564	30.282	1.340	30.012	1.729
40.015	0.262	39.942	0.756	40.173	1.821	40.007	2.366
50.010	0.352	50.275	1.017	50.568	2.434	50.009	3.147

表 3 3#膜实验数据
Tab.3 Experimental data of 3# film

10%		30%		70%		90%	
$t_e/^{\circ}\text{C}$	$f_p/(\text{mV}\cdot\text{s}^{-1})$	$t_e/^{\circ}\text{C}$	$f_p/(\text{mV}\cdot\text{s}^{-1})$	$t_e/^{\circ}\text{C}$	$f_p/(\text{mV}\cdot\text{s}^{-1})$	$t_e/^{\circ}\text{C}$	$f_p/(\text{mV}\cdot\text{s}^{-1})$
0.008	0.060	0.074	0.186	-0.422	0.418	0.006	0.523
10.036	0.097	10.180	0.271	10.480	0.650	10.013	0.827
20.001	0.139	20.230	0.381	20.464	0.939	20.004	1.194
25.026	0.164	25.154	0.440	25.440	1.120	25.008	1.429
30.009	0.194	30.320	0.536	30.414	1.305	30.003	1.662
40.008	0.265	40.193	0.734	40.415	1.765	40.002	2.265
50.015	0.356	50.670	1.004	50.942	2.342	50.006	3.009

式(13)中,热力学温度 T 变换为摄氏温度 t_c 后,得到式(14)。

$$\ln K = \ln f_p = -\frac{E_a}{Q} \cdot \frac{1}{273.15 + t_c} + \ln A_0 \quad (14)$$

将表1~3中不同浓度下不同温度 t_c 对应的渗透因子 f_p 代入式(14),分别得到 Arrhenius 曲线,并采用最小二乘法拟合曲线方程,如图2~4所示。由图2~4可知,1#~3#膜实验中,不同浓度的氢气下,热力学温度的倒数与 f_p 的自然对数均呈线性关系,可以初步得出结论:不同温度下,ETFE 薄膜的氢气透过性规律符合 Arrhenius 方程特性。根据图2~4曲线方程的斜率和截距可得出式(14)中的反应活化能 E_a 和 $\ln A_0$,详细数据见表4。

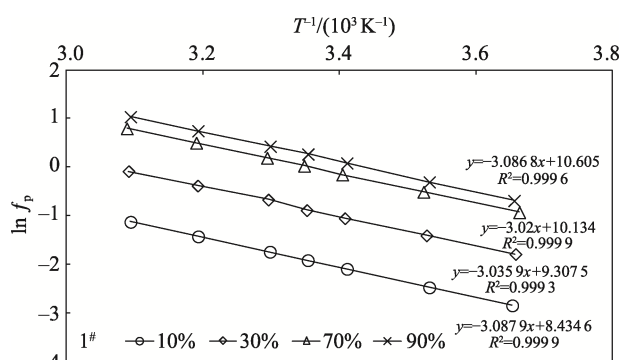


图2 1#膜 Arrhenius 曲线
Fig.2 Arrhenius curve of 1# film

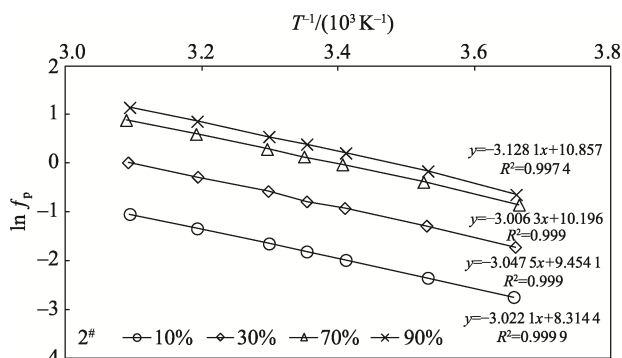


图3 2#膜 Arrhenius 曲线
Fig.3 Arrhenius curve of 2# film

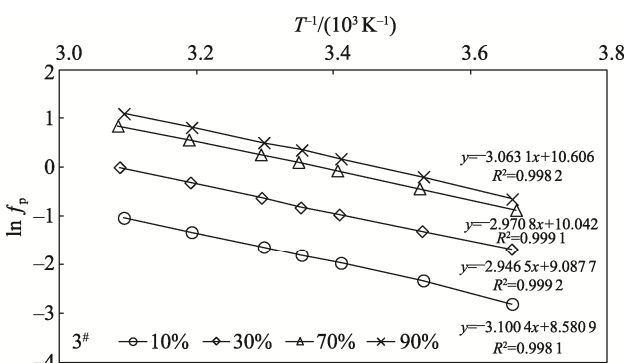


图4 3#膜 Arrhenius 曲线
Fig.4 Arrhenius curve of 3# film

表4 1#~3#膜 Arrhenius 曲线 E_a 和 $\ln A_0$
Tab.4 Values of E_a and $\ln A_0$ from 1#~3# films in Arrhenius curve

氢气浓度	1#膜		2#膜		3#膜	
	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\ln A_0$	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\ln A_0$	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\ln A_0$
10%	25.674	8.435	25.125	8.314	25.773	8.581
30%	25.241	9.308	25.341	9.454	24.501	9.088
70%	25.108	10.134	24.992	10.196	24.701	10.042
90%	25.665	10.605	26.006	10.857	25.466	10.606

由表4可知,1#~3#膜在不同氢气浓度的渗透实验中 E_a 均近似相等,说明气体分子在扩散过程中需要的最低能量近似相等,而分子扩散需要的最低能量与气体分子本身特性、扩散介质(ETFE膜)有关。在实验中,1#~3#膜使用的均为氢气,膜为同一厂家生产的薄膜,且薄膜两边的压差恒定,因此在不同浓度的氢气实验中 E_a 近似相等,与理论分析相符。

$\ln A_0$ 随着氢气浓度的增大而增大,且两者存在一定线性关系,运用最小二乘法计算得到1#~3#膜氢气浓度 a 与 $\ln A_0$ 的线性关系式和线性相关系数 R^2 ,分别表示如下。1#膜: $\ln A_0 = 2.583a + 8.329$, $R^2 = 0.9754$; 2#膜: $\ln A_0 = 2.914a + 8.248$, $R^2 = 0.9525$; 3#膜: $\ln A_0 = 2.502a + 8.328$, $R^2 = 0.9991$ 。不同膜在相同浓度下, $\ln A_0$ 的大小近似相等,说明在相同条件下 $\ln A_0$ 与氢气浓度有关。浓度越大,膜两侧的压力差越大,气体分子越容易透过薄膜, $\ln A_0$ 越大。

以上实验及结果分析仅初步验证了不同温度下 ETFE 薄膜对氢气的透过性规律符合 Arrhenius 方程,为了进一步验证 Arrhenius 曲线方程在表示 ETFE 薄膜对氢气的透过性规律中的适用性,从 Arrhenius 方程本身出发,通过实际测定的渗透因子 f_p 和在相同温度下运用 Arrhenius 方程计算得到的理论渗透因子 F_p 进行对比,进一步验证结论的正确性。

本次实验采用的氢气浓度为 50% 和 95%,实验温度为 0、10、20、30、40、50 $^{\circ}\text{C}$,实验方法和其他实验参数与上次实验保持一致。在运用 Arrhenius 方程计算理论渗透因子 F_p 时,首先要确定方程中的参数 E_a 和 $\ln A_0$ 。分析表4可知,1#~3#膜在不同氢气浓度的渗透实验中, E_a 均近似相等,因此可分别求均值得到 1#~3#膜的 E_a 。 $\ln A_0$ 与氢气浓度呈线性关系,应用最小二乘法可以分别求得 1#~3#膜在氢气浓度为 50% 和 95% 时对应的 $\ln A_0$ 。1#~3#膜在相同温度条件下,实际 f_p 与理论 F_p 如表5~7所示。

对比分析表5~7可知,相同温度相同浓度下实际测定渗透因子 f_p 与理论计算的渗透因子 F_p 接近,因此该实验验证了 Arrhenius 方程用于表示不同温度下氢气对 ETFE 薄膜的透过性规律的正确性。

表 5 1#膜实际 f_p 与理论 F_p 对比
Tab.5 Comparison between actual f_p and theoretical F_p of 1# film

50%			95%		
$t_e/^\circ\text{C}$	$F_p/(\text{mV}\cdot\text{s}^{-1})$	$f_p/(\text{mV}\cdot\text{s}^{-1})$	$t_e/^\circ\text{C}$	$F_p/(\text{mV}\cdot\text{s}^{-1})$	$f_p/(\text{mV}\cdot\text{s}^{-1})$
0.153	0.281	0.285	0.104	0.555	0.546
10.011	0.415	0.421	10.106	0.825	0.811
20.005	0.600	0.608	20.114	1.192	1.172
30.002	0.846	0.858	30.191	1.685	1.657
40.036	1.168	1.185	40.138	2.321	2.283
50.067	1.582	1.605	50.019	3.128	3.076

表 6 2#膜实际 f_p 与理论 F_p 对比
Tab.6 Comparison between actual f_p and theoretical F_p of 2# film

50%			95%		
$t_e/^\circ\text{C}$	$F_p/(\text{mV}\cdot\text{s}^{-1})$	$f_p/(\text{mV}\cdot\text{s}^{-1})$	$t_e/^\circ\text{C}$	$F_p/(\text{mV}\cdot\text{s}^{-1})$	$f_p/(\text{mV}\cdot\text{s}^{-1})$
0.137	0.308	0.324	0.118	0.587	0.605
10.148	0.457	0.481	10.143	0.871	0.899
20.108	0.659	0.693	20.174	1.259	1.299
30.132	0.930	0.978	30.135	1.772	1.828
40.124	1.281	1.347	40.122	2.442	2.519
50.161	1.734	1.823	50.107	3.300	3.404

表 7 3#膜实际 f_p 与理论 F_p 对比
Tab.7 Comparison between actual f_p and theoretical F_p of 3# film

50%			95%		
$t_e/^\circ\text{C}$	$F_p/(\text{mV}\cdot\text{s}^{-1})$	$f_p/(\text{mV}\cdot\text{s}^{-1})$	$t_e/^\circ\text{C}$	$F_p/(\text{mV}\cdot\text{s}^{-1})$	$f_p/(\text{mV}\cdot\text{s}^{-1})$
0.113	0.333	0.319	0.125	0.620	0.599
10.142	0.492	0.472	10.128	0.915	0.884
20.182	0.709	0.679	20.155	1.318	1.273
30.132	0.994	0.952	30.191	1.853	1.790
40.166	1.367	1.310	40.134	2.542	2.456
50.132	1.840	1.763	50.188	3.430	3.314

3.2 结果验证

为了进一步验证 ETFE 薄膜的氢气透过性规律符合 Arrhenius 方程的适用性,在 1#~3#膜的实验数据基础上进行验证实验。本次实验采用 4#~5#膜分别进行高低浓度实验,4#膜采用 10%的标准氢气,5#膜采用 90%的标准氢气,实验温度均为 10、20、30、40、50 $^\circ\text{C}$ 。实验方法和其他实验参数与 1#~3#膜实验保持一致。实验数据如表 8 所示,将实验数据进行 Arrhenius 变换得到图 5。由图 5 可知实验数据满足式 (14),从而验证了氢气对 ETFE 薄膜的渗透规律符合 Arrhenius 方

程。由于 4#~5#膜与 1#~3#膜采用不同厂家生产的 ETFE 薄膜,因此薄膜结构有所差异,进一步验证了氢气扩散介质的差异影响 E_a 和 A_0 。

表 8 4#和 5#膜实验数据
Tab.8 The experiment data from membrane 4# and 5#

4#-10%		5#-90%	
$t_e/^\circ\text{C}$	$f_p/(\text{mv}\cdot\text{s}^{-1})$	$t_e/^\circ\text{C}$	$f_p/(\text{mv}\cdot\text{s}^{-1})$
10.212	0.686	10.307	0.957
20.146	0.930	20.355	1.361
30.238	1.303	30.368	1.869
40.117	1.739	40.376	2.500
50.217	2.323	50.828	3.316

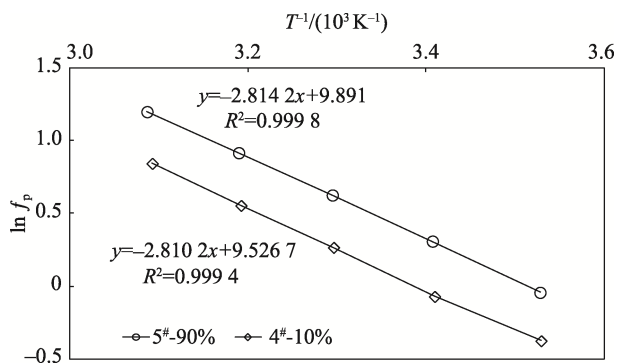


图 5 4[#]和 5[#]膜的 Arrhenius 曲线
Fig.5 Arrhenius curve of films 4[#] and 5[#]

4 结语

通过 3 次详细过程实验、3 次理论数据与实际数据对比实验以及 2 次验证性实验,理论结合实验数据分析得出:在 0~50 °C 下,温度对 ETFE 薄膜的氢气透气性影响规律符合 Arrhenius 方程。本文为扩展 ETFE 薄膜透气性的应用以及后续深入研究提供了一定的参考价值。

参考文献:

- [1] 钱景. 乙烯-四氟乙烯共聚物复合体系的结构与性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.
QIAN J. Study on Structure and Properties of Ethylene-Tetrafluoroethylene Copolymer Composite System[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2019.
- [2] 黄衡, 肖长发, 王纯, 等. 乙烯-四氟乙烯共聚物中空纤维膜的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(6): 117-123.
HUANG H, XIAO C F, WANG C, et al. Preparation and Properties of Poly(Ethylene-Tetrafluoroethylene) Hollow Fiber Membranes[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(6): 117-123.
- [3] GHOLIZADEH M, RAZAVI J, MOUSAVI S A. Gas Permeability Measurement in Polyethylene and Its Copolymer Films[J]. Materials & Design, 2007, 28(9): 2528-2532.
- [4] TURAN D, SÄNGERLAUB S, STRAMM C, et al. Gas Permeabilities of Polyurethane Films for Fresh Produce Packaging: Response of O₂ Permeability to Temperature and Relative Humidity[J]. Polymer Testing, 2017, 59: 237-244.
- [5] KURATA K, MANO H, SAKURAI M, et al. Evaluation of Hydrogen Permeability of Polymer Membranes[J]. Journal of the Society of Materials Science Japan, 2022, 71(11): 903-909.
- [6] ALENTIEV A Y, NIKIFOROV R Y, LEVIN I S, et al. Gas Transport Properties of Vinylidene Fluoride-Tetrafluoroethylene Copolymers[J]. Membranes and Membrane Technologies, 2023, 5(6): 430-439.
- [7] 宿梅香, 郭希刚. 乙烯-四氟乙烯共聚物技术研究进展[J]. 有机氟工业, 2020(2): 39-42.
SU M X, GUO X G. Progress in the Technical Research of Ethylene-Tetrafluoroethylene Copolymer[J]. Organo-Fluorine Industry, 2020(2): 39-42.
- [8] 余国军, 吴晟锐, 孟庆文. 国内外乙烯-四氟乙烯共聚物合成专利简析[J]. 有机氟工业, 2023(1): 49-53.
YU G J, WU S R, MENG Q W. Patent Analysis of Ethylene-Tetrafluoroethylene Copolymer Synthesis at Home and Abroad[J]. Organo-Fluorine Industry, 2023(1): 49-53.
- [9] 李霞, 王相友, 王娟. 温度对气调包装薄膜透气性的影响[J]. 农业机械学报, 2010, 41(2): 113-116.
LI X, WANG X Y, WANG J. Effects of Temperature on Gas Permeability of Films for Modified Atmosphere Packaging[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2010, 41(2): 113-116.
- [10] 姜超, 权慧, 夏礼栋, 等. 拉伸倍率对膨体聚四氟乙烯多孔膜的结构影响研究[J]. 广东化工, 2022, 49(20): 20-22.
JIANG C, QUAN H, XIA L D, et al. Effect of Stretching Ratio on the Structure of Expanded Polytetrafluoroethylene Porous Membrane[J]. Guangdong Chemical Industry, 2022, 49(20): 20-22.
- [11] PATEL H D, ACHARYA N K. Transport Properties of Polymer Blends and Composite Membranes for Selective Permeation of Hydrogen[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48(96): 37796-37810.
- [12] MA W Y, LU Y N, LIU Y, et al. Enhanced Permeability of ZnO/PE Films by Stretching and Its Application in Pakchoi Preservation[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2024, 43: 101296.
- [13] KOROLEV P S, KRAVCHUK S, PANCHENKO V, et al. An Experimental Study of the Oxygen Permeability of a PET Film with a Nanosized Aluminum Oxide Layer[J]. Applied Physics Research, 2022, 14(1): 8-14.

- [14] MÜLLER K, SCHEUERER Z, FLORIAN V, et al. Comparison of Test Methods for Oxygen Permeability: Optical Method Versus Carrier Gas Method[J]. *Polymer Testing*, 2017, 63: 126-132.
- [15] Standard Test Method for Determining Gas Permeability Characteristics of Plastic Film and Sheeting: ASTM D1434-23[S]. ASTM International, 2023.
- [16] 郭彦峰, 付云岗, 王思, 等. 阻隔性薄膜透气性能的压差法和等压法测试分析[J]. *中国塑料*, 2019, 33(7): 89-95.
- GUO Y F, FU Y G, WANG S, et al. Analysis on Gas Permeability of Barrier Plastic Films by Differential-Pressure and Equal-Pressure Methods[J]. *China Plastics*, 2019, 33(7): 89-95.
- [17] PAPIERNIK S, YATES S, QIAN Y, et al. Interlaboratory Validation of Standardized Method to Determine Permeability of Plastic films[C]// 244th National Meeting, 2012.
- [18] DONG W O. Analysis on Measurement of Hydrogen Concentration in Air Mixture Using 3 Omega Method[J]. *International Journal of Nanotechnology*, 2022, 19(1): 88-93.
- [19] HARUMOTO T, FUJIKI H, SHI J, et al. Extremely Simple Structure Hydrogen Gas Sensor Based on Single Metallic Thin-Wire under Sweep Heating[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(80): 34291-34298.
- [20] CHO W, KIM T, SHIN H. Thermal Conductivity Detector (TCD)-Type Gas Sensor Based on a Batch-Fabricated 1D Nanoheater for Ultra-Low Power Consumption[J]. *Sensor and Actuators B-Chemical*, 2022, 371: 132541.
- [21] YOUSSEF A A, SALAS A, AL-HARBI N, et al. Determination of Chemical Kinetic Parameters in Arrhenius Equation of Constant Heating Rate: Theoretical Method[J]. *Alexandria Engineering Journal*, 2023, 67: 461-472.