

热处理条件对 PVA 薄膜阻氢性能的影响*

陈晓军¹, 傅依备¹, 罗顺忠¹, 李波², 林波², 初巧妹²

(1. 中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900; 2. 中国工程物理研究院 激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900)

摘 要: 采用 XRD 测定了 PVA 薄膜在不同热处理条件下的结晶度, 并用自行设计的渗氢系数测量系统研究了在不同热处理条件下的 PVA 薄膜阻氢性能的变化规律。结果表明, PVA 薄膜的热处理温度越高, 其结晶度越高, 越有利于提高 PVA 薄膜的阻氢性能, 但热处理温度宜选择在 180 以下, 以防止 PVA 薄膜热降解, 另一方面, 在 PVA 的玻璃化转变温度以下进行热处理同样能够提高 PVA 薄膜的阻氢性能, 而醇解度较低的 PVA 薄膜在玻璃化转变温度以下经热处理后的阻氢性能提高的幅度较大。

关键词: PVA 薄膜; 热处理条件; H₂; 渗透系数

中图分类号: TQ317.533

文献标识码: A

为解决激光惯性约束聚变(ICF)靶丸中阻氢层(PVA)受 射线辐照后氢及其同位素渗透率升高、阻氢性能下降的问题, 采取对靶丸进行后处理的方法^[1~6]。通常采用热处理的方法提高 PVA 的结晶度, 以达到降低氢气渗透率的目的, 如美国 Lawrence Livermore 国家实验室的 Alan K. Burnham 等人^[2]发现将空心塑料氘氚燃料容器在 60 热处理 24h 后, 燃料在容器中的泄漏时间常数由 24h 增加到 100h; 而 KMS 聚变公司的 Scott 等人^[3]用另外一种热处理方法, 即把空心塑料氘氚燃料容器在 180 处理 5min, 同样能够提高容器对氘氚燃料的保存时间。KMS 聚变公司的 Doletsky 等人^[7]于 1977 年测定了 D₂ 和 DT 在几种不同分子量的 PVA 微球中的渗透率, 总的趋势是随着 PVA 分子量的增加, D₂ 和 DT 在 PVA 微球中的渗透率减小。本文主要研究热处理条件对 PVA 薄膜阻氢性能的影响, 考察 PVA 膜结晶度与其热处理条件的关系, 并在自行设计的渗氢率测量系统上, 测定 PVA 薄膜经热处理之后的渗透率的变化。

1 实验部分

1.1 试剂

试剂均为 ACROS ORGANICS 公司生产的 PVA95-95(分子量 95 000, 醇解度 95%)和 PVA93.4-100(分子量 93 400, 醇解度 99%~100%)。

1.2 不锈钢滤片的预处理

微孔不锈钢滤片由西北有色金属研究院研制, 规格为 $\phi 30\text{mm} \times 2\text{mm}$ 。对它的预处理流程为: 碱洗 酸洗 蒸馏水超声波清洗 无水乙醇超声波清洗 烘干。

1.3 聚乙烯醇薄膜的制备

取定量聚乙烯醇溶液于干净的不锈钢滤片上, 低速匀胶机转速控制在 110~120r/min, 使溶液中的水分完全挥发, 薄膜成型后放置在硅胶保干器中以防吸潮。

1.4 聚乙烯醇薄膜样品的热处理

使用梯度升温炉(VULCAN 3-130, YUCAIPA CA. USA)按表 2 中条件对聚乙烯醇薄膜进行热处理。

表 1 PVA 薄膜样品的热处理条件

Table 1 Annealing conditions of PVA film

annealing condition	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6
temperature/	60	100	140	160	180	200
time	8h	8h	2h	20min	5min	3min

* 收稿日期: 2002-06-21; 修订日期: 2002-09-03

基金项目: 国家自然科学基金重点资助课题(19989501)

作者简介: 陈晓军(1971-), 男, 四川合川人, 1995 年毕业于天津大学, 博士研究生, 主要从事高分子材料性能和计算机模拟的研究; 绵阳 919-214 信箱, E-mail: cxj839@263.net。

1.5 聚乙烯醇薄膜样品的测量

用 X 射线粉末衍射仪测定聚乙烯醇薄膜 XRD 谱图, 并采用非晶标准样法计算出相应的结晶度。在自行设计的氢气渗透率测量系统上测量聚乙烯醇薄膜的渗透系数。

2 结果与讨论

2.1 热处理条件对聚乙烯醇薄膜结晶度的影响

图 1 为在不同热处理条件下的 XRD 谱图, 表 2 为 PVA 薄膜经热处理后的结晶度和外观颜色变化。

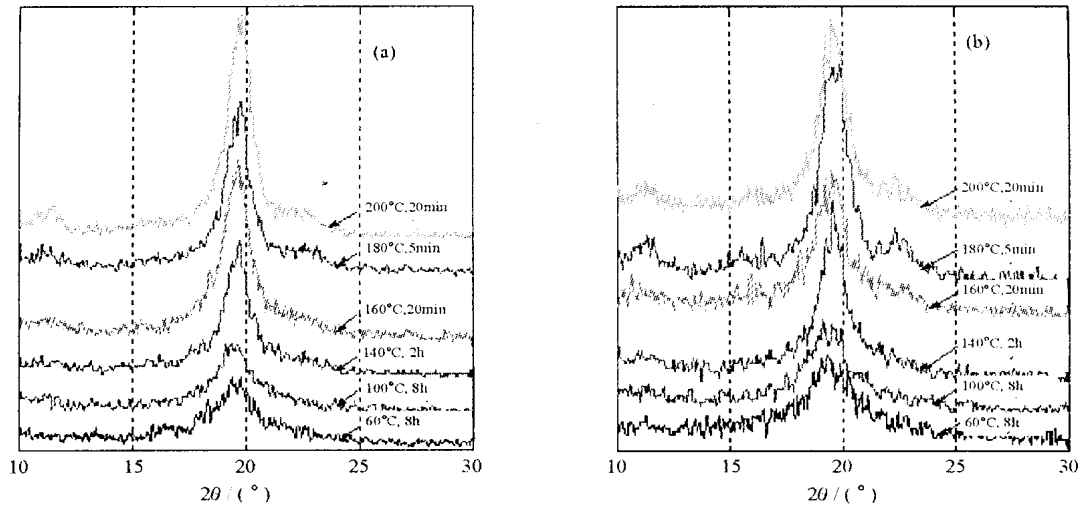


Fig. 1 XRD of PVA93.4-100 (a) and PVA95-95 (b) film annealed under different condition

图 1 PVA93.4-100 (a) 和 PVA95-95 (b) 薄膜在不同热处理条件下经热处理后的 XRD 谱图

表 2 不同热处理条件下聚乙烯醇的结晶度及外观颜色变化

Table 2 Crystallinity and color change of PVA film under different annealing conditions

annealing condition	not annealed	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6
crystallinity of PVA95-95 film / %	23.3	24.0	29.3	38.1	40.3	48.0	49.5
crystallinity of PVA93.4-100 film / %	28.7	28.9	30.1	42.0	47.6	51.9	52.8
color change of PVA film		no	no	no	no	no	tiny yellow

PVA95-95 和 PVA93.4-100 聚乙烯醇薄膜的结晶度随热处理温度的变化趋势如图 2 所示。由图可见: 随着热处理温度的升高, PVA 薄膜的结晶度升高。作为半结晶的聚合物, 根据不同的制膜条件、后处理温度、分子量和醇解度, PVA 的熔点一般在 202 ~ 240 之间, 无规聚合 PVA 的结晶度通常在 20 % ~ 35 %。但是如果对 PVA 薄膜拉伸或在它的玻璃化温度以上进行热处理, 特别是在含有溶剂的时候进行热处理, 它的结晶度可达 55 %。本文主要对自然干燥的 PVA 薄膜进行热处理, 目的是提高结晶度、降低 H_2 渗透率。

由于聚乙烯醇分子链上有大量的羟基, 使聚乙烯醇分子链间或分子内容易形成氢键, 氢键形成后都会使聚乙烯醇分子链活动受阻, 不利于聚乙烯醇的结晶过程。热处理温度提高后, 使氢键断裂, 因此在较高的温度下, PVA 分子链的构型转换可获得较高的能量, 使 PVA 分子链链段排列成规整的有序状态而形成晶区。聚乙烯醇分子链发生构型转换的温度一般是在 130 左右, 从图 3 中可以看出, 在热处理温度到达 140 时, PVA 薄膜的结晶度有较大幅度的提高。因此, 提高热处理温度有利于聚乙烯醇的结晶过程。

2.2 热处理对 PVA93.4-100 薄膜阻氢性能的影响

由图 3 求出 H_2 在薄膜中稳态流动时直线段的斜率 k 。PVA93.4-100 薄膜的相关参数如表 3 所示, 可以计

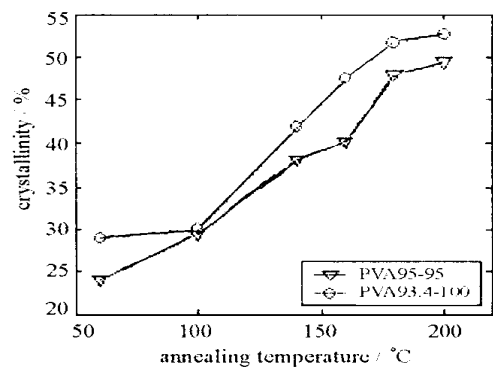


Fig. 2 Relationship of crystallinity of PVA film and the annealing temperature

图 2 聚乙烯醇薄膜的结晶度随热处理温度的变化趋势

算出不同热处理条件下薄膜的渗透系数。图 4 为 H₂ 在 PVA93.4-100 薄膜中的渗透系数随薄膜的热处理条件的变化趋势。

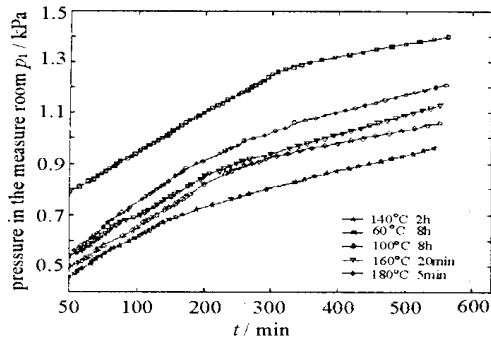


Fig. 3 Relationship of p_1 and t in determining H_2 permeability coefficient of the annealed PVA93.4-100 film (temperature and relative humidity of the environment : $(20 \pm 2) ; 40 \% \sim 46 \%$)

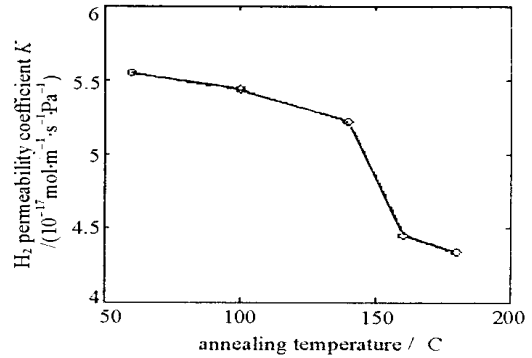


Fig. 4 Relationship of H_2 permeability coefficient of PVA 93.4-100 film and the annealing temperature

图 3 经热处理 PVA93.4-100 薄膜 H₂ 渗透系数测量中的 p_1-t 关系

图 4 PVA93.4-100 薄膜 H₂ 渗透系数随热处理条件的变化趋势

表 3 PVA93.4-100 薄膜经热处理后的渗透系数计算表

Table 3 Calculation of H_2 permeability coefficient of annealed PVA93.4-100 film

annealing condition	not annealed	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
average thickness of PVA film / μm	32.5	21.0	21.0	16.8	9.8	11.2
slope of the curve of the p_1-t relationship when H_2 arriving at steady state $\bar{k} / (\text{Pa} \cdot \text{s}^{-1})$	0.007 8	0.007 9	0.008 8	0.010 3	0.013 0	0.011 1
$K / (10^{-17} \text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1})$	7.72	5.55	5.43	5.23	4.45	4.34

可以明显看出,随着薄膜的热处理温度升高,H₂在薄膜中的渗透系数降低、阻氢性能提高,这主要是因为薄膜的热处理温度提高后使薄膜的结晶度提高。早期对气体在聚合物材料中的扩散迁移理论研究有较多的报道^[8-12],气体在聚合物中的渗透理论认为,结晶度提高,即非晶部分的含量降低,必然会使链段的几何阻碍因子、链段不活动因子提高,使氢气在薄膜中扩散迁移的阻力增大,所以,H₂在薄膜中的渗透系数降低。

另外还可以注意到,在 60 处理 PVA93.4-100 薄膜 8h 后,与热处理之前相比,H₂在薄膜中的渗透系数从 $7.72 \times 10^{-17} \text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 降低到了 $5.55 \times 10^{-17} \text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$,热处理前后薄膜的结晶度几乎没有提高,说明并不是因为热处理使薄膜的结晶度提高从而使渗透系数降低的。PVA 的玻璃化转变温度在 71.5 左右,显然在玻璃化转变温度以下对 PVA 进行热处理是不会提高其结晶度的。是什么原因使 H₂ 在 PVA 薄膜中的渗透系数降低?在玻璃化转变温度以下对 PVA 进行热处理,虽然不会提高薄膜的结晶度,但可能会使 PVA 的无定形部分,即非晶部分的链段由于热运动排列成部分有序的结构,产生部分交联点,增大非晶部分的密度,即使链段不活动因子提高,减小了 PVA 的自由体积,增大了 H₂ 在薄膜中的扩散迁移阻力,从而使氢气在 PVA 薄膜中的渗透系数降低。

2.3 热处理条件对 PVA95-95 薄膜阻氢性能的影响

表 4、图 5 和图 6 给出 PVA95-95 薄膜在不同热处理条件下的渗透系数等有关数据。

表 4 PVA95-95 薄膜经热处理后的渗透系数计算表

Table 4 Calculation of H_2 permeability coefficient of annealed PVA95-95 film

annealing condition	not annealed	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
average thickness of PVA film / μm	25.5	26.0	28.3	16.5	33.0	19.2
slope of the curve of the p_1-t relationship when H_2 arriving at steady state $\bar{k} / (\text{Pa} \cdot \text{s}^{-1})$	0.016 7	0.008 1	0.007 7	0.008 8	0.005 1	0.007 4
$K / (10^{-17} \text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1})$	13.0	6.55	6.31	5.25	5.18	5.01

从图 6 中可以看出,与 PVA93.4-100 有同样的规律。随着薄膜热处理温度升高,H₂在 PVA95-95 薄膜中

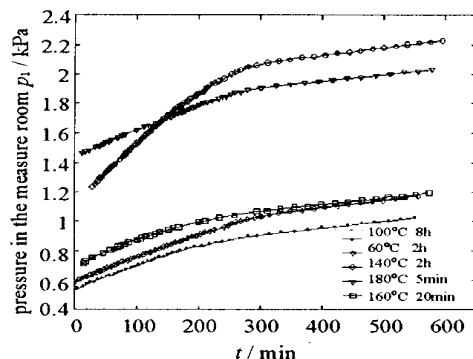


Fig.5 Relationship of p_1 and t in determining H_2 permeability coefficient of the annealed PVA95-95 film (temperature and humidity of the environment: (20 ± 2) ; $40\% \sim 46\%$)

图5 经热处理 PVA95-95 薄膜薄膜 H_2 渗透系数测量中的 p_1-t 关系

的渗透系数降低,其机理同 2.2 节所述。在 60 对 PVA95-95 薄膜进行热处理, H_2 在薄膜中的渗透系数从热处理前的 $1.30 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 降低到热处理后的 $6.55 \times 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 。使 H_2 渗透系数降低的原因也可能是由于非晶部分的物理交联点增多,增大了链段的几何阻碍因子、链段不活动因子,使氢气在薄膜中的扩散迁移阻力增大。但是,与 PVA93.4-100 薄膜相比,PVA95-95 薄膜在 60 经热处理后渗透系数降低的幅度更大。

它们的分子量基本相同,PVA93.4-100 为完全水解的产品,而 PVA95-95 的醇解度为 95%,大分子链上还含有一定数量的羧基,比 PVA93.4-100 的自由体积要大。60 远低于它们的玻璃化转变温度和粘流温度,不存在链段以上的活动单元的运动,热处理不会提高它们的结晶度,所以在 60 进行热处理时,分子链的活动都局限于链段以下的运动单元。由于 PVA95-95 的自由体积大,活动单元的局部运动阻力小,在非晶区比 PVA93.4-100 更容易排列成局部有序的结构,形成较多的物理交联点,因此 PVA95-95 薄膜在 60 进行热处理后的渗透系数比 PVA93.4-100 下降幅度大得多。

3 结论

PVA 薄膜的热处理温度越高,其结晶度越高,越有利于提高 PVA 薄膜的阻氢性能,但热处理温度宜选择在 180 以下,以防止 PVA 薄膜热降解。

在 PVA 的玻璃化转变温度以下进行热处理同样能够提高 PVA 薄膜的阻氢性能,醇解度较低的 PVA 薄膜在玻璃化转变温度以下经热处理后的阻氢性能提高的幅度较大。

参考文献:

- [1] Campbell J H, Grens J Z, et al. Preparation and properties of polyvinyl alcohol microsphere[R]. UCRL-53750,1986
- [2] Burnham A K, Grens J Z, Lilley E M. Fabrication of polyvinyl alcohol coated polystyrene shells[J]. *J Vac Sci Technol*, 1987, **A5**(6):3417.
- [3] Scott L A, Schneggenburger R G, Anderson P R. Deuterium permeation properties of beta-irradiated and unirradiated poly(vinyl alcohol) and polystyrene shells[J]. *J Vac Sci Technol*. 1986, **A4**(3):1155.
- [4] Collins G W, Sanchez J J, Fearon E M. D-T and D₂ retention in plastic shells[J]. *J Vac Sci Technol*, 1992, **A10**(4):1158.
- [5] Dean H W, Carstens, Ehart E P. Permeability of deuterium and helium in poly(vinyl alcohol) [J]. *J Appl Polym Sci*, 1984, **29**:261—268.
- [6] 刘才林,吴卫东,毛英,等.氢同位素低渗透率高分子材料[J].材料导报,1998, **12**(6):53—55. (Liu C L, Wu W D, Mao Y, et al. Hydrogen isotopes low permeation polymer materials[J]. *Materials Review*, 1998, **12**(6):53—55)
- [7] Doletsky N E, Ebner M A, et al. Polymer research[A]. 1977 Annual Report on Laser Fusion Research[C]. KMS Fusion, Inc., Ann Arbor, Mich., 1—33.
- [8] Yasuda H, Hirotsu T. The effect of glass transition on gas permeabilities[J]. *J Appl Polym Sci*, 1977, **21**:105.
- [9] Hinguchi A, Nakagawa T. Diffusion of gases in inhomogeneous polymeric membranes[J]. *J Polym Sci: Part B: Polymer Physics*, 1990, **28**:2247.
- [10] Michaels A S, Vieth W R, Barrie J A. Solution of gases in polyethylene terephthalate[J]. *J Appl Phys*, 1963, **34**(1):1.
- [11] Michaels A S, Vieth W R, Barrie J A. Diffusion of gases in polyethylene terephthalate[J]. *J Appl Phys*, 1963, **34**(1):13.
- [12] Holden P S, Orchard G A J, Ward I M. A study of the gas barrier properties of highly oriented polyethylene[J]. *J Polym Sci: Polymer Physics Edition*, 1985, **23**:709.

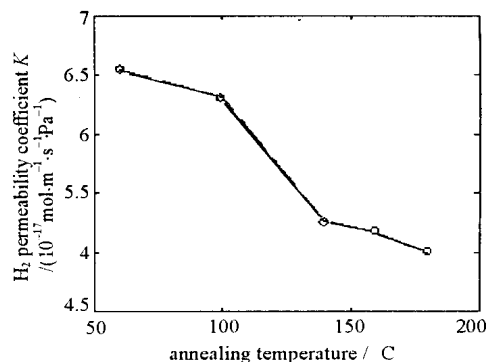


Fig.6 Relationship of H_2 permeability coefficient of PVA95-95 film and the annealing temperature

图6 PVA95-95 薄膜 H_2 渗透系数随热处理条件的变化趋势

Effect of annealing conditions on hydrogen barrier permeability of PVA film

CHEN Xiaojun¹, FU Yrbei¹, LUO Shurzhong¹, LI Bo², LIN Bo², CHU Qiao-mei²

(1. Institute of Nuclear Physics and Chemistry, CAEP, P. O. Box 919-214, Mianyang 621900, China;

2. Research Center of Laser Fusion, CAEP, P. O. Box 919-987, Mianyang 621900, China)

Abstract: The crystallinity of PVA film under different annealing condition was measured by X-ray diffraction in this paper. The H₂ barrier property of PVA film under different annealing condition was also studied in the hydrogen gas permeation system. Increasing annealing temperature can increase the crystallinity of PVA film, so the hydrogen barrier permeability of the annealed PVA film will be better. But the annealing temperature should be selected under 180 °C to prevent the PVA film from thermal degradation. On the other side, annealing the PVA film under its glass transition temperature will also improve the hydrogen barrier permeability of the PVA film. Lower alcoholysis degree of PVA films show better H₂ barrier property improvement after they are annealed under T_g glass transition temperature.

Key words: PVA (polyvinyl alcohol) film; Annealing condition; H₂; Permeability coefficient