



ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА

962 / 2-80

3/3-80

13 - 12888

Л.Б. Голованов, С.М. Стефанов, В.Д. Чолаков

МЕТОДИКА И ПРИБОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК  
В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР  
И ПЕРЕПАДОВ ДАВЛЕНИЙ  
С ПРИМЕНЕНИЕМ ИПДО-2А

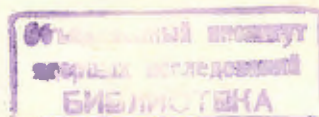
1979

13 - 12888

Л.Б. Голованов, С.М. Стефанов, В.Д. Чолаков

МЕТОДИКА И ПРИБОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК  
В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР  
И ПЕРЕПАДОВ ДАВЛЕНИЙ  
С ПРИМЕНЕНИЕМ ИПДО-2А

Направлено в журнал "Высокомолекулярные  
соединения"





Голованов Л.Б., Стефанов С.М., Чолаков В.Д. 13 - 12888

Методика и прибор для определения газопроницаемости полимерных пленок в широком диапазоне температур и перепадов давлений с применением ИПДО-2А.

Разработана методика и создана экспериментальная установка для определения газопроницаемости полимерных пленок. Методика позволяет производить измерения как при больших, так и при малых перепадах давлений с использованием омега-тронного измерителя парциальных давлений /ИПДО-2А/. Прибор рассчитан на измерение проницаемости в диапазоне температур от 300 до 77 К.

Работа выполнена в Лаборатории высоких энергий ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований, Дубна 1979

Golovanov L.V., Stefanov S.M.,  
Cholakov V.D. 13 - 12888

Methods and Set-Up for the Determination of Gas Permeability of Polymer Films in a Wide Temperature and Pressure Drop Range Using a Partial Pressure Omegatron Meter

Methods have been developed and an experimental set-up has been designed to determine the gas permeability of polymer films. The methods permit to measure both at high and small pressure drops using a partial pressure omegatron meter. The set-up is intended to measure the gas permeability within the 300 to 77 K temperature range.

The investigation has been performed at the Laboratory of High Energies, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1979

Пленки из полимеров широко используются как в народном хозяйстве, так и при проведении научных исследований. Например, полиэтилентерефталат /лавсан/, благодаря своим исключительным свойствам при низких температурах - высокой прочности и эластичности, стал одним из основных полимерных материалов, используемых при создании конструкций, работающих при криогенных температурах. В частности, для исследования элементарных частиц высоких энергий используются лавсановые криогенные мишени. Такая мишень - это тонкостенный сосуд, изготовленный из лавсановой пленки, заполненный охлажденным газом и размещенный внутри вакуумного кожуха. Внутренний сосуд и вакуумный кожух разделены изоляционным вакуумным пространством.

Одной из проблем при создании криогенных мишеней является поддержание высокого вакуума в изоляционном пространстве. Ухудшение вакуума, происходящее из-за проницаемости газа через тонкостенные оболочки мишеней, приводит к увеличению теплопритока к криогенной жидкости. Изучение газопроницаемости полимеров при различных температурах было вызвано, в частности, необходимостью создать эффективную систему откачки изоляционного пространства мишени.

Проникновение газа через полимерные материалы /мембрану/ количественно описывается уравнениями Фика. Коэффициент диффузной проницаемости определяется первым уравнением Фика<sup>1/</sup>:

$$P = \frac{Q}{t} \cdot \frac{x}{S \cdot \Delta p}, \quad /1/$$

где  $Q$  /см<sup>3</sup>/ - количество газа, прошедшего через мембрану, приведенного к 0°С и 760 мм рт.ст.,  $t$  /с/ - время прохождения газа,  $S$  /см<sup>2</sup>/ - площадь мембраны,  $\Delta p$  /атм/ - перепад давлений диффундирующего газа на мембране,  $x$  /см/ - толщина мембраны.

Как видно из уравнения /1/, определение коэффициента диффузной проницаемости сводится к определению потока газа, проходящего через исследуемую пленку, -  $\frac{Q}{t} = q_{н.у.}$

В литературе описано много методов, позволяющих определить величину газового потока. Наиболее чувствительными яв-



ляются /1/ следующие методы: газовой хроматографии, масс-спектрометрический, манометрический.

Учитывая, что каждый из методов имеет свои преимущества и недостатки, а также то, что газопроницаемость в широком диапазоне температур от комнатной до криогенной меняется в значительных пределах, мы воспользовались комбинированным методом для определения газопроницаемости, в основе которого лежат: масс-спектрометрический метод и метод измерения потока по сопротивлению элемента известной проводимости, широко используемый в вакуумной технике.

Суть масс-спектрометрического метода заключается в следующем. Газ, проникающий через мембрану, попадает в ионную камеру масс-спектрометра, которая откачивается вакуумным насосом. При постоянной скорости проникновения газа через мембрану в системе устанавливается стационарный режим. Определенной величине потока газа соответствует определенное давление в ионизационной камере, т.е. определенная величина ионного тока. Для определения по величине ионного тока потока газа через мембрану проводят калибровку системы. С этой целью через калибровочный натекатель подается газ при различной величине потока и определяется зависимость ионного тока от величины потока газа.

Этот метод имеет ряд недостатков, которые влияют на точность измерения: нестабильность скорости откачки насоса по времени; невысокая точность определения величины потока газа при калибровке; влияние величины и состава газа в камере масс-спектрометра на величину ионного тока; погрешность при измерении малых токов. К преимуществам метода следует отнести возможность определения коэффициента газопроницаемости одновременно для нескольких газов.

Метод измерения потока газа по сопротивлению элемента известной проводимости заключается в следующем. Между пленкой /3, рис. 1/ и вакуумной системой находится элемент известной проводимости  $U^k$  - капиллярная трубка /5, рис. 1/. Газ, диффундирующий через пленку, проходит и через этот элемент. Если известны давления до и после капиллярной трубки,  $p_1$  и  $p_2$ , поток определяется уравнением

$$q = U^k (p_1 - p_2) \left[ \frac{\text{см}^3 \cdot \text{мм рт. ст.}}{\text{с}} \right]. \quad /2/$$

Величина потока газа при нормальных условиях составляет

$$q_{\text{н.у.}} = \frac{Q}{t} = \frac{U^k (p_1 - p_2)}{760} \cdot \frac{273}{T} \left[ \frac{\text{см}^3}{\text{с}} \right]. \quad /3/$$

При  $\Delta p = p_0 - p_1$ ;  $p_0$  - давление до мембраны, из /1/ и /3/ для коэффициента проницаемости следует:

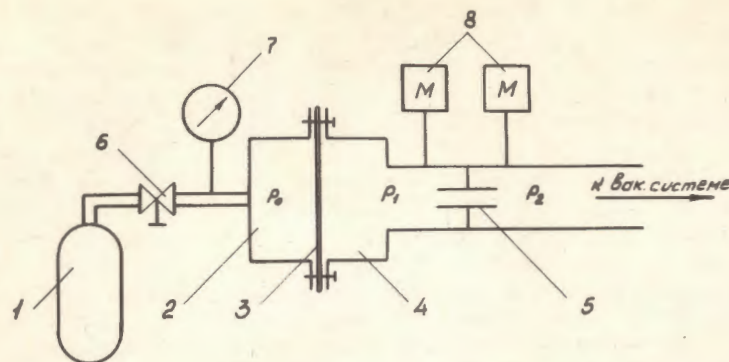


Рис. 1. Схема определения газового потока по элементу известной проводимости: 1 - баллон с газом; 2 - камера для поступающего газа; 3 - полимерная пленка; 4 - камера, связанная с системой откачки; 5 - капиллярная трубка с проводимостью  $U^k$ ; 6 - вентиль; 7 - манометр; 8 - манометрические преобразователи.

$$P = \left[ \frac{U^k (p_1 - p_2)}{760} \cdot \frac{273}{T} \right] \cdot \frac{x}{S(p_0 - p_1)} \left[ \frac{\text{см}^3 \cdot \text{см}}{\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм}} \right]. \quad /4/$$

Проводимость капиллярной трубки  $U^k$  для молекулярного потока газа определяется следующим равенством /2/:

$$U^k = \frac{4}{3} \frac{\pi}{16} \sqrt{\frac{8R}{\pi}} \cdot \frac{d^3}{l} \sqrt{\frac{T}{M}} \left[ \frac{\text{см}^3}{\text{с}} \right], \quad /5/$$

где  $d$  /см/ - диаметр трубки,  $l$  /см/ - длина трубки,  $T$  /°K/ - температура газа,  $M$  /А.Е.М./ - молекулярный вес газа,  $R$  - универсальная газовая постоянная.

Подбирая проводимость элемента  $U^k$  таким образом, чтобы  $p_1 \gg p_2$  и  $p_0 \gg p_1$ , уравнение /4/ запишем в виде:

$$P = \left[ \frac{U^k p_1}{760} \cdot \frac{273}{T} \right] \cdot \frac{x}{S p_0}. \quad /6/$$

Для того, чтобы частично избежать недостатков описанных методов и использовать их преимущества, был предложен комбинированный метод, который заключается в следующем.

В схему параллельно капиллярной трубке /8, рис. 2/ введена обводная линия /6/ с вентилем /5/. При определении проницаемости проводятся два измерения потока диффундирующего газа: первое - измерение потока  $q^{00}$  через обводную линию при открытом вентиле /5/ и второе - измерение потока  $q^k$



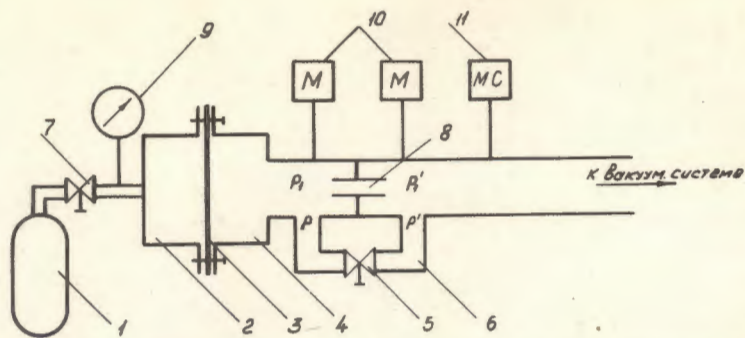


Рис. 2. Принципиальная схема определения проницаемости с применением ИПДО-2А: 1 - баллон с газом; 2 - камера для поступающего газа; 3 - полимерная пленка; 4 - камера, связанная с системой откачки; 5 - вакуумный вентиль; 6 - обводная линия; 7 - вентиль; 8 - капиллярная трубка проводимостью  $U^k$ ; 9 - манометр; 10 - манометрические преобразователи; 11 - масс-спектрометр ИПДО-2А.

через капиллярную трубку при закрытом вентиле /5/. Проводимость обводной линии намного больше проводимости капиллярной трубки.

При стационарном состоянии в первом случае до и после капиллярной трубки устанавливаются давления  $p$  и  $p'$ , а во втором -  $p_1$  и  $p'_1$ . Тогда  $q^{об}$  и  $q^k$  можно выразить следующим образом:

$$q^{об} = p' S_0, \quad /7/$$

$$q^k = U^k (p_1 - p'_1) = p'_1 S_0, \quad /8/$$

где  $S_0$  - эффективная скорость откачки вакуумной системы после капиллярной трубки.

Эффективную скорость откачки  $S_0$  можно считать постоянной, поскольку характеристика насоса такова, что скорость откачки остается постоянной в рабочем диапазоне давлений, а проводимость элементов вакуумной системы не меняется.

Из /7/ и /8/ определяем  $q^{об}$  и по аналогии с /3/ и /4/ для  $P$  получаем:

$$P = \left[ \frac{U^k (p_1 - p'_1)}{760} \cdot \frac{273}{T} \right] \frac{p'}{p_1} \cdot \frac{x}{S(p_0 - p)}. \quad /9/$$

Посредством РМО-4С и ИПДО-2А регистрируются давления  $p_1$  и  $p'_1$ , которые пропорциональны ионным токам  $I$  и  $I'_1$ , т.к.  $p' = kI'$  и  $p_1 = kI$ . С учетом того, что  $p_1 \gg p'_1$ , выражение для определения величины проницаемости запишем следующим образом:

$$P = \left[ \frac{U^k p_1}{760} \cdot \frac{273}{T} \right] \frac{I'}{I_1} \cdot \frac{x}{S(p_0 - p)}. \quad /10/$$

Уравнение /10/ дает возможность исследовать пленки различной толщины в большом диапазоне проницаемости и при различных перепадах давлений.

Исследование пленок с малой газовой проницаемостью проводится, как правило, при больших перепадах давлений, а это приводит к тому, что отношение давлений  $p_1$  и  $p'_1$  близко к единице. В этом случае проницаемость определяется по уравнению /6/, а давление  $p_1$  измеряется абсолютным манометром Мак-Леода. ИПДО-2А в таком случае служит для определения состава газового потока.

Схема экспериментальной установки для определения коэффициента газопроницаемости по уравнению /10/ показана на рис.3.

Экспериментальная установка позволяет измерить газопроницаемость в широком диапазоне температур /300 ÷ 77°K/. Низкие

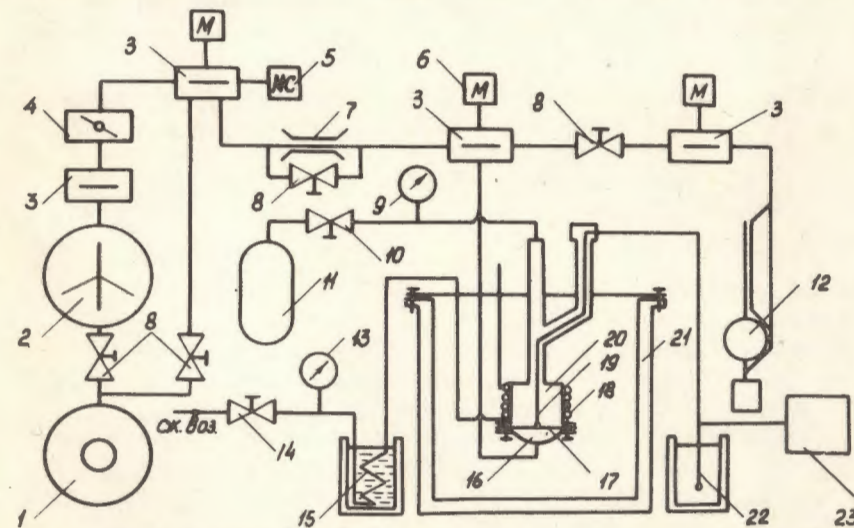


Рис. 3. Схема экспериментальной установки: 1 - механический вакуумный насос; 2 - пароструйный высоковакуумный насос; 3 - азотная ловушка; 4 - вакуумный затвор; 5 - масс-спектрометр ИПДО-2А; 6 - манометрический преобразователь; 7 - капиллярная трубка; 8 - вакуумный вентиль; 9, 13 - манометры; 10, 14 - вентили; 11 - баллон с газом; 12 - манометр Мак-Леода; 15 - змеевик для охлаждения воздуха; 16 - камера, связанная с вакуумной откачкой; 17 - полимерная пленка; 18 - змеевик для охлаждения пленки; 19 - термопара; 20 - камера для поступающего газа; 21 - криостат; 22 - реперная термопара; 23 - электронный потенциометр.

Таблица

Проницаемость, $\text{см}^3 \cdot \text{см} / \text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм}$		
Газ	Лит. данные <sup>/1/</sup>	Наши экспериментальные данные
He	$1 \cdot 10^{-8}$	$1,04 \cdot 10^{-8}$
H <sub>2</sub>	$/4,5-5,5/ \cdot 10^{-9}$	$4,78 \cdot 10^{-9}$
O <sub>2</sub>	$/2-3/ \cdot 10^{-10}$	$3,1 \cdot 10^{-10}$
N <sub>2</sub>	$/3-6/ \cdot 10^{-11}$	$5,6 \cdot 10^{-11}$

температуры на пленке /17/ получаются с помощью охлаждающей системы. Сжатый воздух, давление которого измеряется манометром /13/, через вентиль /14/ поступает в змеевик /15/, погруженный в дьюар с жидким азотом, и потом проходит через змеевик /18/ и выбрасывается в атмосферу. Температура пленки замеряется термопарой /19/ и регистрируется электронным потенциометром /23/. В зависимости от давления сжатого воздуха и времени его прохождения через змеевик /18/ пленка охлаждается до определенной температуры, которая поддерживается постоянной во время измерений. При такой системе охлаждения максимальная разность температур между центром и краем пленки не превышает 1°K.

Рабочая поверхность пленки составляет  $80 \text{ см}^2$ . Исследуемый газ напускается в камеру /20/ через вентиль /10/. Давление контролируется манометром /9/. Уплотнение пленки сделано с помощью ее сдавливания фланцами камер /16/ и /20/<sup>/3/</sup>. Этот способ уплотнения обеспечивает хорошую герметичность ячейки как при высоких, так и при низких температурах.

Коэффициенты газопроницаемости полиэтилентерефталата определялись для He, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>. В таблице приведены некоторые результаты, полученные на данной установке, и для сравнения - литературные данные <sup>/1/</sup>, полученные при 20°С.

Анализ и обработка данных показывают, что относительная ошибка измерений по данному методу не превышает  $\pm 15\%$ . Точность измерения главным образом зависит от точности определения давления перед элементом известной проводимости.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. "Химия", М., 1974.
2. Дэшман С. Научные основы вакуумной техники. ИЛ, М., 1964.
3. Borzunov Ju.T. et al. "Cryogenics", 1972, vol.12, No.3.

Рукопись поступила в издательский отдел

26 октября 1979 года.