

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:533.15

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

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

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 омегатронного измерителя парциальных давлений ИПДО-2А. Прибор рассчитан на измерение проницаемости в диапазоне температур от 300 до 77 К.

Пленки из полимеров широко используются как в народном хозяйстве, так и при проведении научных исследований. Например, ПЭТФ (лавсан) благодаря своим исключительным свойствам при низких температурах (высокой прочности и эластичности) стал одним из основных полимерных материалов, применяемых в конструкциях, работающих при криогенных температурах.

Данная работа направлена на создание методики, позволяющей измерять коэффициенты проницаемости пленок, находящихся как при комнатной, так и при криогенной температурах.

Коэффициент диффузной проницаемости определяется по формуле

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

где Q – количество газа, прошедшего через мембрану, приведенное к 0° и 760 мм рт. ст., см³; t – время прохождения газа, с; S – площадь мембранны, см²; Δp – перепад давлений диффундирующего газа на мемbrane, атм; x – толщина мембранны, см.

Как видно из уравнения (1), определение коэффициента диффузной проницаемости сводится к определению величины потока газа, проходящего через исследуемую пленку ($Q/t = q_{x,y}$).

В литературе описано много методов, позволяющих определять величину газового потока. Наиболее чувствительными являются метод газовой хроматографии, масс-спектрометрический, манометрический методы [1].

Учитывая, что каждый из методов имеет свои преимущества и недостатки, а 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 использованный в вакуумной технике.

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

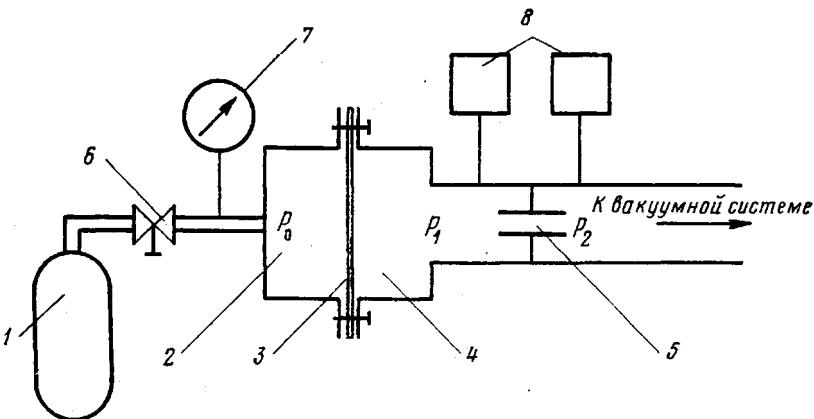


Рис. 1. Схема определения газового потока по элементу известной проводимости:

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

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 состава газа в камере масс-спектрометра на величину ионного тока; погрешность при измерении малых токов. К преимуществу указанного 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. Газ, диффундирующий через пленку, проходит и через этот элемент. Если известны давления до (p_1) и после капиллярной трубки (p_2), величина потока определяется уравнением

$$q = U^k(p_1 - p_2) \quad (2)$$

Величина потока газа при нормальных условиях определяется выражением

$$q_{\text{н. у.}} = \frac{Q}{t} = \frac{U^k(p_1 - p_2)}{760} \cdot \frac{273}{T} \quad (3)$$

При $\Delta p = p_0 - p_1$ (p_0 — давление до мембранны) из уравнений (1) и (3) для коэффициентов проницаемости следует

$$P = \left[\frac{U^k(p_1 - p_2)}{760} \cdot \frac{273}{T} \right] \frac{x}{S(p_0 - p_1)} \quad (4)$$

Проводимость капиллярной трубки U^k для молекулярного потока газа определяется следующим образом [2]:

$$U^k = \frac{4}{3} \cdot \frac{\pi}{16} \sqrt{\frac{8R}{\pi}} \cdot \frac{d^3}{l} \sqrt{\frac{T}{M}}, \quad (5)$$

где d — диаметр трубки, см; l — длина трубки, см; T — температура газа, К; M — молекулярный вес газа; R — универсальная газовая постоянная, равная $8,3146 \cdot 10^7$ эрг/град·г-моль.

Если проводимость элемента U^k подобрать таким образом, чтобы $p_1 \gg p_2$ и $p_0 \gg p_1$, уравнение (4) примет вид

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

Для того чтобы частично избежать недостатки 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 проводится два измерения потока диффундирующего газа: $q^{\text{об}}$ (через обводную линию при открытом вен-

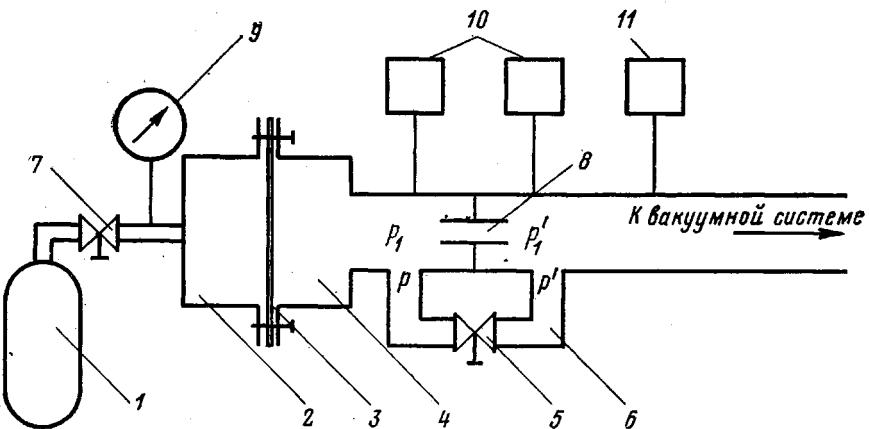


Рис. 2. Принципиальная схема определения проницаемости с применением прибора ИПДО-2А

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

тиле (5) и q^k (через капиллярную трубку при закрытом вентиле (5)). Проводимость обводной линии намного больше проводимости капиллярной трубы.

При стационарном состоянии в первом случае до и после капиллярной трубы устанавливаются давления p и p' , а во втором — p_1 и p_1' . Тогда q^{ob} и q^k можно выразить следующим образом:

$$q^{ob} = p' S_0 \quad (7)$$

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

где S_0 — эффективная скорость откачки вакуумной системы после капиллярной трубы.

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 выражений (7) и (8) определяем q^{ob} и по аналогии с уравнениями (3) и (4) для P получаем

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

Давления p и p_1' пропорциональны ионным токам I' и I_1' ($p' = kI'$ и $p_1' = kI_1'$). Токи регистрируются посредством приборов РМО-4С и ИПДО-2А. При $p_1 \gg p_1'$ выражение для определения величины проницаемости примет вид

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

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' приближается к единице. В этом случае проницаемость определяется по уравнению (6), а давление p_1 измеряется абсолютным манометром Мак-Леода. Прибор ИПДО-2А в этом 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 (300–77К). Низкие температуры пленки 17 получаются с помощью охлаждающей системы. Сжатый воздух через вентиль 14, давление которого измеряется манометром 13, поступает в змеевик 15, погруженный в дьюар с жидким азотом, проходит через змеевик 18 и выбрасывается в атмосферу. Температура пленки измеряется термопарой 19 и регистрируется электронным потенциометром 23. В зависимости от давления сжатого воздуха и время его прохождения через змеевик 18 пленка охлаждается до определенной температуры, которая поддерживается постоянной во время измерений. При такой системе охлаждения максимальная разница температур между центром и краем пленки не превышает 1К.

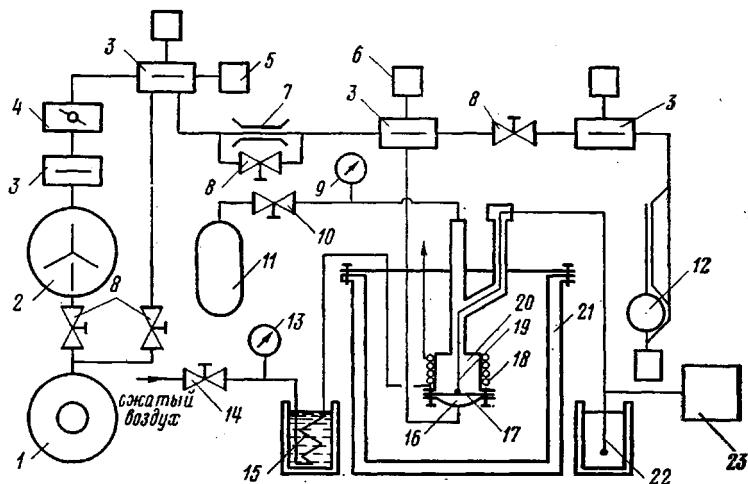


Рис. 3. Схема экспериментальной установки:

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

Рабочая поверхность пленки составляет 80 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 [3]. Этот способ уплотнения обеспечивает хорошую герметичность ячейки как при высоких, так и при низких температурах.

Коэффициенты газопроницаемости полиэтилентерефталата определяли для He, H₂, O₂ и N₂. Ниже приведены результаты, полученные на данной установке, и литературные данные [1] при 20°.

Газ	He	H ₂	O ₂	N ₂
$P, \text{ см}^3 \cdot \text{см}/\text{см}^2 \cdot \text{с.атм}$	$1,00 \cdot 10^{-8}$	$(4,5-5,5) \cdot 10^{-9}$	$(2-3) \cdot 10^{-10}$	$(3-6) \cdot 10^{-11}$
лит. данные [1]				
экспериментальные данные	$1,04 \cdot 10^{-8}$	$4,78 \cdot 10^{-9}$	$3,1 \cdot 10^{-10}$	$5,6 \cdot 10^{-11}$

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

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Рейтлингер. Проницаемость полимерных материалов, «Химия», 1974.
2. С. Дэшман. Научные основы вакуумной техники, «Мир», 1964.
3. Борзунов Ю. Т., Голованов Л. Б., Мазарский В. Л., Цвинге А. П. Приборы и техника эксперимента, 1971, № 3, 52.

Объединенный институт ядерных исследований

Поступила в редакцию
31.I.1980

TECHNIQUE AND INSTRUMENT FOR THE DETERMINATION OF GAS PERMEABILITY OF POLYMER FILMS IN THE WIDE RANGE OF TEMPERATURES AND PRESSURE DIFFERENTIALS USING OMEGATRONE TESTER OF PARTIAL PRESSURE (IPDO-2A)

Golovanov L. B., Stefanov S. M., Tcholakov V. D.

Summary

The technique was elaborated and pilot stand for the determination of gas permeability of polymer films has been built. The technique is applicable to large as well to small pressure differentials. For measuring the omegatrone tester of partial pressures was used working in the temperature range from 300 up to 77 K.