

**ИНТЕРФЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ ПРОНИЦАЕМОСТИ  
ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОБАЛЛОНОВ**

А. И. Исаков, Е. Р. Корешева, Ю. А. Меркульев,  
А. И. Никитенко

УДК 621.378.9

Интерферометрическим методом измерена проницаемость стенок микробаллонов из полистирола для  $D_2$ ,  $N_2$  и  $Ar$ .

В последнее время в связи с различными применениями возник интерес к изучению газопроницаемости микробаллонов — сферических тонкостенных оболочек из стекла, полимеров и др. материалов, имеющих диаметры от нескольких десятков микрон до миллиметра и толщину стенки от 0,3 мкм до 50 мкм. В справочной литературе /1,2/ представлены данные о коэффициентах проницаемости, растворимости и диффузии газов в полимерах. Однако очень мало сведений имеется о температурной зависимости этих коэффициентов, особенно в области низких температур (ниже 230 К). Из теоретических соображений и данных для некоторых полимеров следует, что на эти константы, а также на характер их температурной зависимости могут влиять способ полимеризации, технология изготовления изделий, наличие примесей, кристаллическая структура.

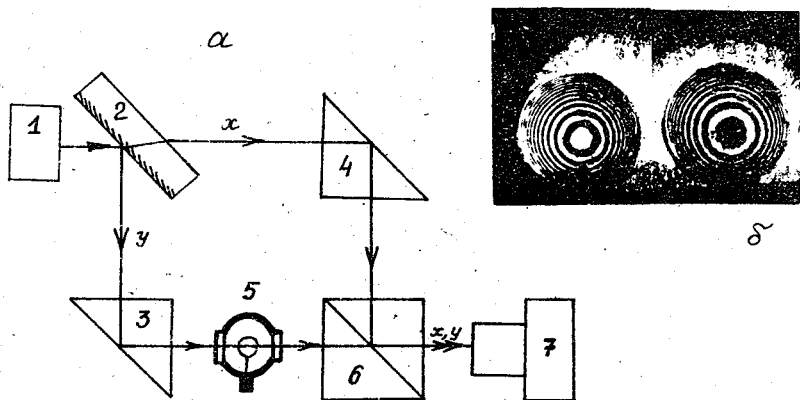
Для микробаллонов из натрий-силикатного стекла получены данные /3,4,5/, свидетельствующие о том, что технологический режим изготовления существенно сказывается на газопроницаемости, изменяя ее иногда на несколько порядков.

Процесс диффузионного наполнения и утечки газа для тонкостенной сферической оболочки в первом приближении описывается следующими соотношениями:

$$P_{in} = (P_S - P_0)e^{-t/\tau} + P_0, \quad (I)$$

$$\tau = \frac{R\Delta R}{5KR_H}$$

где  $P_{in}$  и  $P_S$  - давление внутри микробаллона в произвольный и начальный моменты времени;  $P_0$  - давление газа вне оболочки;  $R$  и  $\Delta R$  - радиус и толщина стенки микробаллона;  $K$  - коэффициент газопроницаемости стенки оболочки, измеренный в  $\text{см}^2/\text{с}\cdot\text{атм}$ . При диаметре меньше 1 мм микробаллон содержит незначительное количество газа, изменение давления которого измерить трудно. В настоящее время известен пока единственный метод для измерения количества газа внутри индивидуального микробаллона - интерференционный метод, описанный в /5/.



Р и с. 1. а) Блок - схема интерферометрической установки. 1. Лазер ЛМ-11,  $\lambda = 0,44$  мкм; 2. Зеркало с 50% коэффициентом отражения; 3,4. Призмы полного внутреннего отражения; 5. Камера, смонтированная в криостат; 6. Оптический кубик; 7. Фотоаппарат с длиннофокусным объективом; б) Интерферограммы оболочки из полистирола ( $2R = 600$  мкм, толщина стенки  $\Delta R = 8,2$  мкм), содержащей в начальный момент времени  $D_2$  при 10 атм

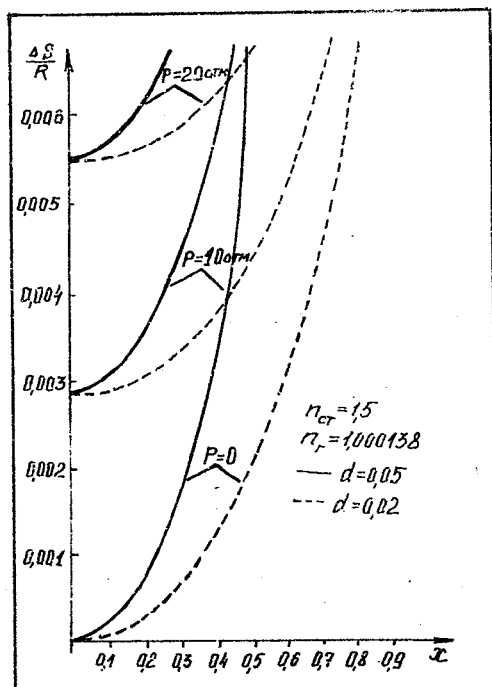
Для измерения газопроницаемости стенки микросфер из полистирола первоначально нами был использован интерференционный метод, схема которого представлена на рис. 1 вместе с двумя последовательными интерферограммами оболочки диаметром 600 мкм с толщиной стенки 8,2 мкм. Давление дейтерия в оболочке в начальный момент времени составляло 10 атм (при комнатной температуре). Прямые измерения давления, сделанные аналогично /5/ по сдвигу интерференционных полос для дейтерия при 300 К, 216 К, 140 К, а также для азота и аргона при 300 К, позволили получить для серии из 10 оболочек с диаметрами 500 - 1000 мкм и толщинами стенок 5 - 12 мкм характеристики, представленные в табл. 1. Использовались оболочки, неравнотолщинность которых была не более 1%. Полученные значения проницаемости превышают, и в некоторых случаях значительно, известные из литературы данные. В частности для дейтерия превышение составляет около 50%, а для азота измеренное значение проницаемости почти на порядок выше. Так как ошибка примененного метода составляет 30 - 40%, она не объясняет такого сильного разброса данных, который может быть связан со способами приготовления оболочек, малой толщиной стенки, а также особенностями структуры вещества оболочки.

Таблица 1.

Коэффициенты проницаемости для исследованных газов

Газ	D <sub>2</sub>			N <sub>2</sub>	Ar
	300	216	140		
T, К	300	216	140	300	300
K, 10 <sup>-9</sup> см/с·атм	85 ± 14	3,2 ± 0,5	~ 0,01	14 ± 4	1,8 ± 0,5

В дальнейшем для измерения газопроницаемости при очень быстром вытекании газа и для случая очень низких проницаемостей (малых изменений давления) был применен метод считывания интерференционного изображения, описанный ранее в работах /6,7/. На рис. 2 приведены расчетные зависимости  $\Delta S(x)/R$  - безразмерной разности длин оптических путей произвольного луча, проходящего через



Р и с. 2. Расчетная зависимость безразмерной (отнесенной к радиусу) разности длин оптических путей  $\frac{\Delta S(x)}{R}$  произвольного луча, проходящего через оболочку с давлением  $P$  внутри нее, и центрального луча при  $P = 0$  от безразмерного расстояния  $x$  от центра;  $d = \frac{\Delta R}{R}$ ;  $n_{ст}$  и  $n_r$  - показатели преломления вещества стенки оболочки и газа внутри оболочки соответственно

оболочку с давлением  $P$  внутри нее, и центрального луча при  $P = 0$  ( $x$  - безразмерное расстояние произвольного луча от центра). Кривые на рис. 2 позволяют судить об изменении давления при изменении интерферограммы. Наиболее точный метод измерения заключается в наблюдении смещения интерференционных полос, ближайшей к центру. Если считать ошибку в определении положения полосы равной 0,03 расстояния между полосами, то погрешность в определении давления для оболочки диаметром 500 мм составит  $\pm 0,1$  атм.

Отметим, что применение метода интерферометрии дополнительных полей /7/ позволяет существенно расширить температурный диапазон измерений и получать данные о газопроницаемости отдельных микробаллонов с точностью 3 - 5% для диаметров 400 - 1000 мкм.

Полученная температурная зависимость дейтеропроницаемости полистирольных микробаллонов свидетельствует о том, что проницаемость обусловлена молекулярным течением с энергией активации  $E = 6,3 \pm 0,2$  ккал/моль, а не кнудсеновским течением по каналам и трещинам. Процесс наполнения полимерных микробаллонов дейтерием происходит достаточно быстро при комнатной температуре, а при азотных температурах возможно длительное хранение газа в полимерных микробаллонах.

Полученные высокие значения проницаемости оболочек из полистирола для  $D_2$  и  $N_2$  при 300 К могут быть связаны со способами приготовления оболочек, малой толщиной стенок, а также особенностями структуры вещества оболочки.

В заключение авторы выражают благодарность В. С. Бушуеву, Е. А. Денисовой, Е. А. Очаговой, С. А. Пашкову, Р. Н. Трактирникову и Т. В. Чернявской за помощь в работе.

Поступила в редакцию  
4 августа 1982 г.

#### Л и т е р а т у р а

1. С. А. Рейтлингер, Проницаемость полимерных материалов, "Химия", М., 1974 г.
2. J. Crank, G. S. Park, The diffusion process in polymer, Academic Press, New-York, 1968.
3. А. Рот, Вакуумные уплотнения, "Энергия", М., 1971 г.
4. Н. W. Deckman, G. M. Halpern, J. Appl. Phys., 50, 1, 132 (1979).
5. А. В. Веселов и др., Квантовая электроника, 8, 5, IIII (1981).
6. R. R. Stone, Preprint ILL, UCRL-51788, 1975.
7. А. И. Исаков, Ю. А. Меркульев, А. И. Никитенко, Краткие сообщения по физике ФИАН № 9, 3 (1980).