

Изучение газопроницаемости комбинированных материалов на основе полимерных плёнок

Study of gas permeability of combined materials based on polymer films

А.А. ЩЕПЕЛЕВ¹, Н.М. ЧАЛАЯ^{1,2}, Т.А. ИВАНЕНКО², И.Н. ЦАПЕНКО², З.З. КАРАКАШЬЯН²
A.A. SHCHEPELEV¹, N.M. CHALAYA^{1,2}, T.A. IVANENKO², I.N. TSAPENKO², Z.Z. KARAKASHYAN²

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

² Акционерное общество «Межотраслевой институт переработки пластмасс – НПО «Пластик», Москва, Россия

¹ Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

² Joint Stock Company Interindustry Institute for Plastics Processing – NPO Plastik, Moscow, Russia

tschalaya@yandex.ru

В работе приведены результаты исследования газопроницаемости по гелию полимерных моноплёнок, зависимости скорости и коэффициента газопроницаемости от толщин и химической природы плёнок, влияние поверхностного напыления на скорость газопроницаемости. На основе данных по газопроницаемости плёнок разработаны комбинированные тканеплёночные материалы для воздухоплавательной техники. Изучены барьерные и физико-механические свойства комбинированных тканеплёночных материалов.

Ключевые слова: комбинированные материалы, газопроницаемость по гелию, полимерные плёнки, барьерные свойства, физико-механические, эксплуатационные свойства

The paper presents the results of a study of the gas permeability of polymer monofilms for helium, the dependence of the rate and coefficient of gas permeability on the thickness and chemical nature of the films, and the effect of surface spraying on the rate of gas permeability. Based on the data on the gas permeability of films, combined fabric-film materials for aeronautical engineering have been developed. The barrier and physical-mechanical properties of combined fabric-film materials have been studied.

Keywords: combined materials, helium gas permeability, films, barrier properties, physico-mechanical, operational properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-05-50-53

Введение

Газопроницаемость является ключевой характеристикой для многих материалов, начиная от упаковки пищевых продуктов и заканчивая сложными в производстве и высокотехнологичными материалами для авиакосмической техники. Надутые конструкции для воздухоплавательной техники, применяемые в аэрокосмической отрасли, нуждаются в материалах, сочетающих высокую прочность с минимальной газопроницаемостью, а также высокой стойкостью к действию факторов окружающей среды, таких как повышенная температура и агрессивные среды [1].

При проектировании аэростатных оболочек инженеры сталкиваются с проблемой невозможности сочетания всех характеристик в одном материале. Решение данной проблемы состоит в комбинации различных материалов, отличающихся химической природой. Развитие современной полимерной промышленности позволяет гибко подобрать конкретный полимер или материал на его основе под конкретную задачу [2]. В список данных материалов могут входить: полимерные плёнки, в том числе с наполнителем, покрытые слоем напылённого металла или оксида иного элемента; синтетические ткани, придающие комбинированному материалу повышенные физико-механические свойства; различные адгезивы, скрепляющие между собой слои [3].

Целью работы является изучение газопроницаемости по гелию полимерных термостойких плёнок различной химической природы и толщины, в том числе металлизированных, для создания комбинированных тканеплёночных материалов с улучшенными барьерными свойствами.

Объекты и методы исследования

В представленной работе в качестве объектов исследования использовали следующие материалы.

Полимерные плёнки:

- плёнки из полиэтилентерефталата (ПЭТ) – марки КЭ, изготовленные по ГОСТ 24234-80, толщиной 3, 12, 20 и 50 мкм;

- плёнки из полиимида (ПИ), изготовленные по ТУ-6-19-121-85, толщиной 12, 20, 40, 60 и 100 мкм;

- плёнки из полифениленсульфида (ПФС) – опытная партия толщиной 10 мкм;

- плёнки из полисульфона (ПСФ) – опытная партия, полученная в АО «Институт пластмасс имени Г.С. Петрова», толщиной 30 мкм;

- плёнки из полиэфирэфиркетона (ПЭЭК) – опытная партия, полученная в АО «Институт пластмасс имени Г.С. Петрова», толщиной 10 мкм;

- плёнки из фторопласта Ф-4МБ-Б марки Nevaflon, изготовленные АО «РНЦ «Прикладная химия (ГИПХ)» по ТУ 22.21.30-010-04806898–2019. Толщина плёнок 25, 50 и 100 мкм;

Полимерные плёнки с напылённым покрытием:

- плёнки из полиэтилентерефталата с напылённым слоем из алюминия (750 Å и 750/400 Å), изготовленные по ТУ 6-49-04719662-119-93, толщиной 12, 20 и 50 мкм;

- плёнки из полиимида с напылённым слоем из алюминия (750 Å и 750/400 Å) и смешанного оксида индия (750 Å), изготовленные по ТУ 6-49-04719662-118-93, толщиной 12 и 20 мкм;

- плёнки из полифениленсульфида с напылённым слоем из алюминия (300 Å) – опытные образцы, полученные АО «МИПП-НПО «Пластик», толщиной 10 мкм;

- плёнки из полиэфирэфиркетона с напылённым слоем (300 Å) из алюминия – опытные образцы, полученные АО «МИПП-НПО «Пластик», толщиной 10 мкм.

Синтетические ткани:

- для исследования комбинированных материалов была выбрана ткань арамидная, артикул 5494-17, произведённая ООО «Текс-центр» по ТУ 13.20.31-208-35227510-2017.

Клеи и адгезивы: клей на основе полиуретанов и мочевины марки «Аквапол 15», изготовленный ООО НПП «Макромер».

Барьерные свойства материалов зависят от множества факторов: от их химической природы и структуры, величины диффундирую-

щего атома газа и температуры окружающей среды. Большое влияние на газопроницаемость оказывает микроструктура полимера, определяемая формой, строением, пространственным расположением и взаимодействием цепных молекул. Наличие полярных групп в основной цепи макромолекулы или в её боковых ответвлениях способствует увеличению межмолекулярного взаимодействия и уменьшению газопроницаемости. Симметричность и характер разветвлённости макромолекул, отсутствие двойных связей в основной цепи молекулы также способствуют уменьшению газопроницаемости [4].

Если материал представляет собой однородный материал, не имеющий каких-либо дефектов в виде сквозных пор, то процесс газопроницаемости обусловлен диффузией атомов или молекул газа. Данный многостадийный процесс состоит из адсорбции газа в пограничном слое, диффузии частиц газа в полимере и десорбции газа с обратной стороны [4].

Барьерные свойства исходных плёнок и комбинированных материалов исследовали по отношению к газу гелию. Образцы из плёнок для исследования вырезали с помощью специального устройства, идущего в комплекте с испытательной установкой. Образцы имеют форму диска радиусом 40 мм, но поверхностью для испытания считается круг радиусом 30 мм и площадью 28,27 см². Для каждого замера было испытано по три образца для усреднения результатов. Толщину измеряли многооборотным индикатором типа 1МИГ с точностью до 1 мкм по ГОСТ 17035-86.

Поэтому для проведения испытаний была выбрана установка VAC-VBS LabthinkInstruments и стандарт испытания ISO 15105-1–2007 (Differential-pressure methods, метод разного давления). Схема испытательной установки представлена на рис. 1.

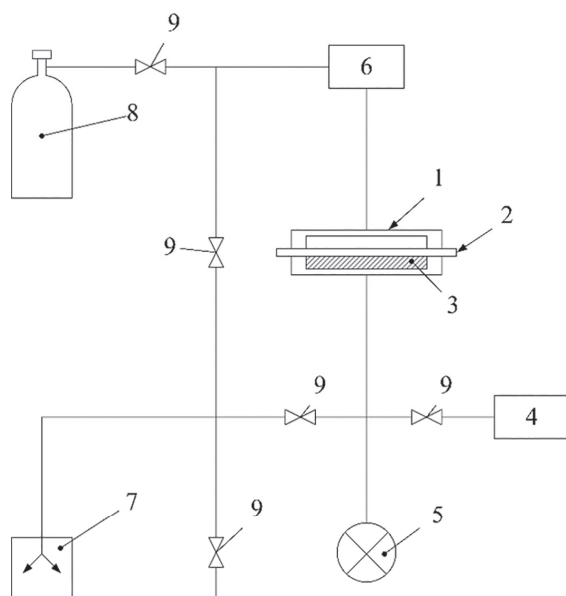


Рис. 1. Схема устройства для измерения газопроницаемости: 1 – диффузионная ячейка; 2 – образец; 3 – фильтровальная бумага; 4 – расходомер; 5 – датчик давления; 6 – газовый питатель; 7 – вакуумный насос; 8 – источник газа; 9 – запорный вентиль.

Экспериментальная часть

В данном исследовании были определены скорости газопроницаемости и коэффициенты газопроницаемости различных исследуемых пленок и установлены их зависимости от толщины образцов.

На рис. 2 представлена зависимость скорости газопроницаемости плёнок из ПЭТ от толщины, а на рис. 3 – зависимость скорости газопроницаемости плёнок из ПИ от толщины.

Из представленных графиков видно, что скорость газопроницаемости уменьшается с увеличением толщины плёнок. На основании экспериментальных данных можно сделать вывод, что скорость газопроницаемости обратно пропорциональна толщине плёнки, и формула для ее расчета может иметь общий вид:

$$v = P \cdot \delta^{-1}, \quad (1)$$

где v – скорость газопроницаемости; P – коэффициент газопроницаемости, δ – толщина плёнки.

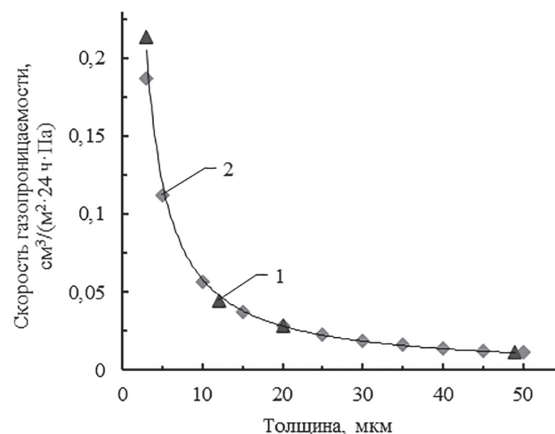


Рис. 2. Зависимость скорости газопроницаемости ПЭТ-плёнок от толщины. 1 – результаты, полученные экспериментальным путём (▲); 2 – расчетные данные по уравнению (1) (◆) (на основании экспериментально полученного коэффициента газопроницаемости).

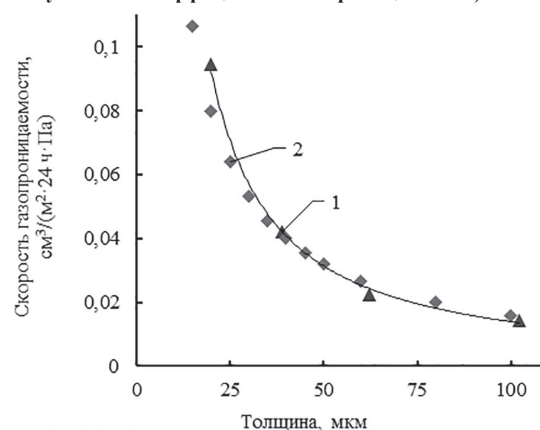


Рис. 3. Зависимость скорости газопроницаемости ПИ-плёнок от толщины. 1 – результаты, полученные экспериментальным путём (▲); 2 – расчетные данные по уравнению (1) (◆) (на основании экспериментально полученного коэффициента газопроницаемости).

У плёнок на основе ПИ показатель степени равен 1,16, что может говорить о более сильной зависимости коэффициента газопроницаемости от технологии их получения.

Имея экспериментальные данные по скорости газопроницаемости плёнки одной толщины, можно оценочно определить эту величину для других толщин по формуле (1).

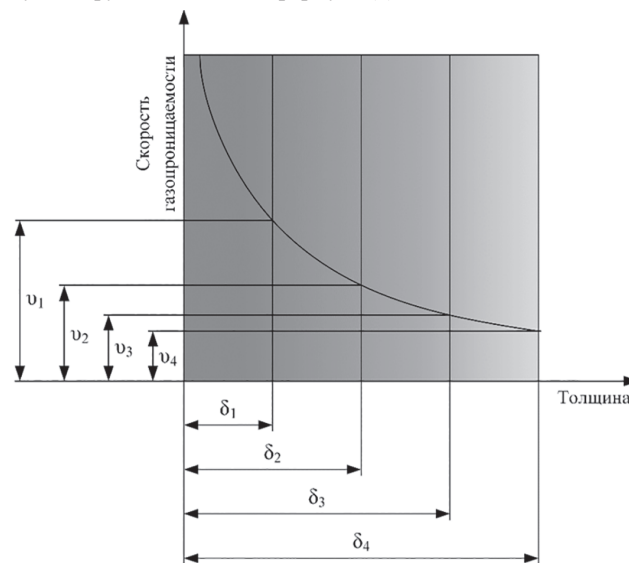


Рис. 4. Изменение скорости газопроницаемости от толщины.

Полученные результаты хорошо сходятся с теорией и повторяют уравнение первого закона Фика, имеющего вид [4]:

$$Q = -D \frac{\Delta c}{\Delta \delta} S \cdot t, \quad (2)$$

где Q – количество вещества, прошедшего через образец толщиной δ и площадью S за время t при градиенте концентрации $\Delta c / \Delta \delta$; D – коэффициент диффузии.

В данной работе были проведены исследования газопроницаемости широкого спектра плёнок. В таблице 1 представлены результаты определения скорости и коэффициента газопроницаемости.

Таблица 1. Газопроницаемость моноплёнок из различных полимеров.

Толщина, мкм	Скорость газопроницаемости, v , $\text{см}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{сут} \cdot \text{Па})$	Коэффициент газопроницаемости, $\zeta \cdot 10^{14}$, $\text{см}^3 \cdot \text{см}/(\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$
ПЭТ		
3	$0,214 \pm 0,015$	$7,42 \pm 0,81$
12	$0,045 \pm 0,006$	$6,20 \pm 0,86$
20	$0,028 \pm 0,004$	$6,50 \pm 0,89$
50	$0,011 \pm 0,001$	$6,52 \pm 0,79$
ПИ		
20	$0,094 \pm 0,009$	$21,85 \pm 2,15$
40	$0,042 \pm 0,003$	$18,98 \pm 1,41$
60	$0,022 \pm 0,002$	$16,13 \pm 1,14$
100	$0,014 \pm 0,001$	$16,99 \pm 1,67$
ПЭЭК		
10	$0,196 \pm 0,015$	$25,01 \pm 1,89$
ПФС		
10	$0,057 \pm 0,003$	$7,28 \pm 0,38$
ПСФ		
32	$0,110 \pm 0,015$	$40,80 \pm 5,48$

Исходя из определения коэффициента газопроницаемости по ГОСТ Р 53656.2-2009, данная величина является характеристикой материала и зависит от природы газа и условий испытания. Однако изменения в технологии получения плёнки (степень вытяжки, время испарения растворителя, скорость охлаждения и т.д.) могут влиять на структуру плёнки. Это, в свою очередь, приводит к изменению коэффициента газопроницаемости, что видно на рис. 5 для ПИ плёнки.

Из полученных данных видно, что зависимость (1) сохраняется практически для всех плёнок, у которых были различные толщины.

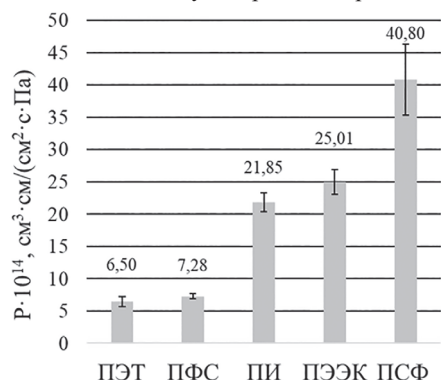


Рис. 5. Сравнение коэффициентов газопроницаемости плёнок из различных полимеров.

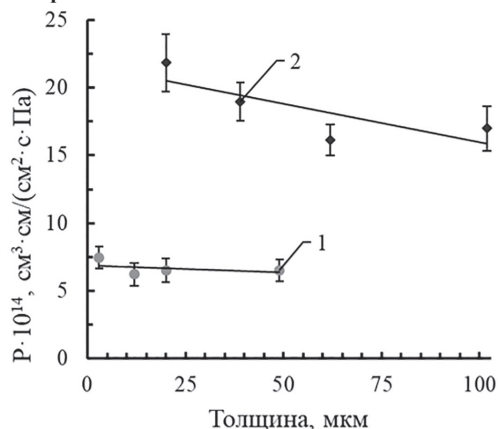


Рис. 6. Зависимость коэффициента газопроницаемости плёнок из ПЭТ (1) и ПИ (2) от толщины.

Из данных рис. 6 видно, что коэффициент газопроницаемости практически не зависит от толщины. Таким образом, на основании результатов исследований можно предположить, что коэффициент

газопроницаемости от толщины зависит незначительно, и поэтому данная величина может выступать в качестве критерия сравнения между собой плёнок из различных полимерных материалов.

Из всего вышеперечисленного можно сделать вывод о том, что для обеспечения улучшенных барьерных свойств подходят плёнки из ПЭТ, ПИ и ПФС.

Обладая хорошей газонепроницаемостью, ПФС также имеет высокие прочностные свойства, повышенные термостойкость и химическую стойкость [3]. Данный комплекс свойств делает ПФС наиболее перспективным материалом в качестве как внешнего, так и барьерного слоёв плёнок.

Для существенного снижения газопроницаемости интерес представляют плёнки с покрытием, в частности, из алюминия. В данной работе исследовано влияние поверхностного напыления на плёнки из ПЭТ, ПИ, ПЭЭК и ПФС на скорость газопроницаемости. Результаты определения скорости газопроницаемости плёнок с покрытием и коэффициентов их газопроницаемости представлены на рисунках 7 и 8.

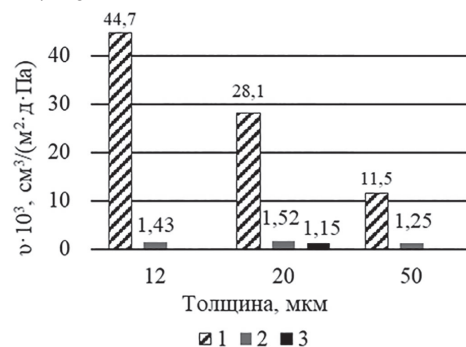


Рис. 7. Влияние напыления алюминия на скорость газопроницаемости ПЭТ-плёнок различной толщины. 1 – исходная плёнка; 2 – плёнка с односторонним напылением; 3 – плёнка с двухсторонним напылением.

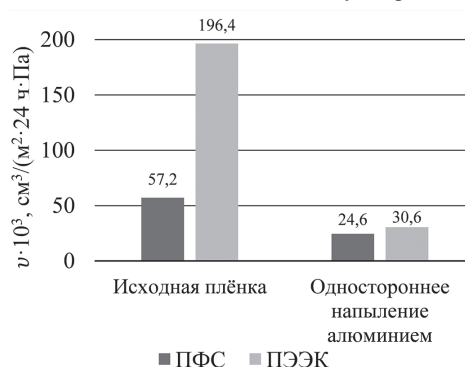


Рис. 8. Влияние одностороннего напыления алюминия на скорость газопроницаемости ПФС- и ПЭЭК-плёнок.

Из полученных данных видно, что напылённый слой алюминия значительно снижает скорость газопроницаемости по сравнению с исходной плёнкой. Для ПЭТ-плёнок снижение составило от 30 до 9 раз в зависимости от толщины плёнки-основы. Плёнкам из ПИ, ПФС и ПЭЭК свойственна такая же тенденция. Для ПИ-плёнки уменьшение газопроницаемости составило от 23 до 28 раз, для ПФС – 2,3 раза, а для ПЭЭК – 6,4 раза по сравнению с исходными плёнками.

Альтернативой для ПЭТ-плёнок может быть использование плёнок из современных материалов, таких как ПФС и ПЭЭК, с одинаковым по толщине алюминиевым покрытием. Данные плёнки не уступают по газопроницаемости плёнкам из ПЭТ и ПИ, но при этом обладают более высокой термостойкостью, радиационной стойкостью, а ПФС – ещё и отличной химической стойкостью. Таким образом, плёнки ПФС и ПЭЭК с алюминиевым покрытием являются хорошими претендентами на роль барьерного слоя в КППМ.

При сравнении плёнок с покрытием из алюминия с одной и с двух сторон можно заметить, что скорость газопроницаемости практически не изменяется.

Одной из альтернатив в обеспечении высоких барьерных свойств плёнок может служить напыление слоя оксида индия, обеспечивающего ещё и высокую электропроводность для снятия статического электричества с поверхности плёнки или более эф-

фактивное отражение ИК-излучения. Данный слой обеспечивает снижение скорости газопроницаемости в 2,6 раза по сравнению с алюминиевым.

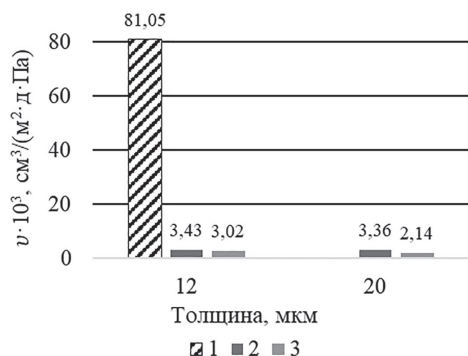


Рис. 9. Сравнение скоростей газопроницаемости исходных ПИ плёнок и плёнок с алюминиевым покрытием. 1 – исходная плёнка; 2 – плёнка с односторонним напылением; 3 – плёнка с двухсторонним напылением.

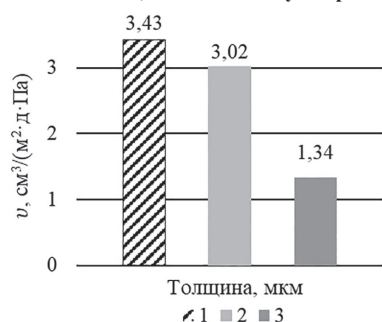


Рис. 10. Сравнение скоростей газопроницаемости ПИ-плёнок толщиной 12 мкм с различным типом напыления. 1 – плёнка с односторонним напылением алюминия; 2 – плёнка с двухсторонним напылением алюминия; 3 – плёнка с односторонним напылением смешанного оксида индия.

При сравнении газопроницаемости металлизированных и исходных плёнок между собой можно заметить, что барьерные свойства определяются только наличием напылённого слоя металла и практически не зависят от толщины самой плёнки. Из представленных данных можно сделать вывод, что использование более одного напылённого слоя на поверхности плёнки нецелесообразно, так как изменение газопроницаемости небольшое, а взаимосвязь между слоями резко ухудшается из-за относительно малой адгезии напылённого слоя к полимерной плёнке.

Таким образом, из исследованных образцов можно выделить ряд плёнок, обладающих высокой термостойкостью, прочностью и низкой газопроницаемостью, а именно – плёнки из ПФС и ПИ. Для кратного уменьшения газопроницаемости необходимо рассматривать плёнки с напыленным покрытием.

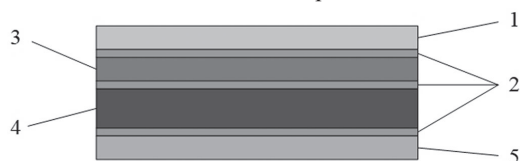


Рис. 11. Принципиальная схема конструкции рекомендуемого комбинированного материала. 1, 5 – фторопластовые пленки Ф-4МБ-Б, поверхность которых для увеличения адгезии обработана плазмой; 2 – клеевые слои; 3 – газодержащая пленка (возможно, с напылением металла); 4 – армирующая ткань (арамидная или полиэфирная).

Для достижения высоких эксплуатационных свойств комбинированный материал должен состоять из различных слоёв. Высокая прочность обеспечивается использованием синтетических тканей, для получения низкой газопроницаемости необходимы плёнки с минимальной газопроницаемостью, но имеющие достаточно хорошую межслойную адгезию. Чтобы скрепить все слои между собой, необходим клей, способный взаимодействовать с широким спектром материалов. Конечный комбинированный материал должен сохранять свои свойства при повышенных температурах и обладать внешним химически стойким слоем.

Исходя из данных, полученных в ходе исследований, можно рекомендовать композиционный материал, состоящий из нескольких функциональных слоев полимеров разной природы. Рекомендуемая схема конструкции комбинированного материала представлена на рис. 11.

Внешний слой из термостойкой фторопластовой пленки Ф-4МБ-Б должен обеспечивать свариваемость друг с другом полотен готового материала при создании воздухоплавательных аппаратов, так как газодержащая плёнка (металлизированная плёнка из ПЭТ или ПИ) неспособна обеспечить надёжное сварное соединение полотен готового материала.

В качестве барьерного слоя были выбраны металлизированные плёнки из ПЭТ и ПИ, выпускаемые в широком ассортименте отечественной промышленностью.

Конструкции опытных образцов комбинированного материала:

Образец №1. Слои 1 и 5 – плёнка фторопластовая Ф-4МБ-Б толщиной 25 мкм; слой 2 – адгезив; слой 3 – плёнки из ПИ с напылённым слоем из алюминия 12 мкм, 4 – ткань арамидная.

Образец №2. Слои 1 и 5 – плёнка фторопластовая Ф-4МБ-Б толщиной 25 мкм; слой 2 – адгезив; слой 3 – плёнки из ПЭТ с напылённым слоем из алюминия толщиной 12 мкм, слой 4 – ткань арамидная.

Таблица 2. Результаты испытаний опытных образцов.

Характеристика	Стандарты	Номер образца	
		1	2
Поверхностная плотность, г/м²	ГОСТ Р 50277-92	289	211
Разрывная нагрузка на 50 мм, Н вдоль поперек	ГОСТ ISO 1421-2021	2980 2680	2860 2700
Относительное удлинение при разрыве, % вдоль поперек		9 10	8 9
Проницаемость по гелию, см³/(м²·24 ч·Па)	ISO 15105-1 2007	0,005	0,007

Заключение

Показано, что коэффициент газопроницаемости не зависит от толщины и может являться сравнительной характеристикой плёнок различной химической природы и толщины.

Установлено, что металлизация поверхности пленок значительно улучшает их барьерные свойства.

Выявлено, что при использовании металлизированных плёнок толщина плёнки-основы слабо влияет на газопроницаемость, то есть, барьерные свойства определяются в первую очередь напылённым слоем.

Показано, что для получения высокопрочного комбинированного материала с улучшенными барьерными свойствами возможно применение в качестве слоя, удерживающего газ, таких полимерных пленок, как ПЭТ, ПФС и ПИ. При необходимости обеспечения низкой газопроницаемости целесообразно использовать плёнки с односторонним напылением слоя алюминия или смешанного оксида индия.

Литература

- Ухарцева И.Ю. Современные тенденции применения высокомолекулярных соединений в создании упаковочных материалов для пищевых продуктов (обзор) // Пластические массы. 2014. №9–10. С. 57–62.
- Гараев Р.Р., Софьяна С.Ю., Гарипов Р.М., Стоянов О.В. Многослойная пленка с барьерным слоем на основе EVOH // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 18, №14. С. 155–158.
- Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 624 с.
- Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974. 272 с.