

ТЕРМОСТОЙКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМБИНИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С НИЗКОЙ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬЮ

Н.М. Чалая¹, А.А. Ефремова¹, А.А. Щепелев¹, Т.А. Иваненко², И.Н. Цапенко²

¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Миусская площадь, д. 9, Москва, Россия, 125047

²АО «Межотраслевой институт переработки пластмасс – НПО «Пластик», Бережковская набережная, д. 20, Москва, Россия, 121059

E-mail: tschalaya@yandex.ru

В статье представлены результаты исследования свойств термостойких газодержащих полимерных комбинированных материалов для применения их в воздухоплавательной технике.

Выбран оптимальный спектр имеющихся в настоящее время полимерных пленок, высокомодульных тканей и адгезивов для дальнейших исследований с целью достижения требуемых основных прочностных и эксплуатационных свойств полимерных композиционных материалов в конструкциях для воздухоплавательной техники.

Представлены результаты исследования газопроницаемости по гелию полимерных пленок различного химического строения, даны результаты испытаний прочностных и эксплуатационных параметров исследуемых материалов.

Ключевые слова: полимерные пленки, газопроницаемость, прочность, термостойкость, полифениленсульфид, полиимид, фторопласт, полиэтилентерефталат

HEAT-RESISTANT POLYMER COMPOSITE MATERIALS WITH LOW GAS PERMEABILITY

N.M. Chalaya¹, A.A. Efremova¹, A.A. Shchepelev¹, T.A. Ivanenko², I.N. Tsapenko²

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation, 125047

²JSC IPPP-NGO «Plastic», Moscow, Russian Federation, 121059

E-mail: tschalaya@yandex.ru

The article presents the results of a study of the properties of heat-resistant gas-containing polymer composite materials for their use in aeronautical engineering.

An optimal range of currently available polymer films, high-modulus fabrics and adhesives has been selected for further research in order to achieve the required basic strength and performance properties of polymer composite materials in structures for aeronautical engineering.

The results of the study of helium gas permeability of polymer films of different chemical structures are presented, and the results of testing the strength and operational parameters of the materials under study are given.

Keywords: polymer films, gas permeability, strength, polyphenylene sulfid, polyimide, fluoroplastic, polyethylene terephthalat

Для цитирования:

Чалая Н.М., Ефремова А.А., Щепелев А.А., Иваненко Т.А., Цапенко И.Н. Термостойкие полимерные комбинированные материалы с низкой газопроницаемостью. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2025. Т. LXIX. № 1. С. 55–59. DOI: 10.6060/rcj.2025691.11.

For citation:

Chalaya N.M., Efremova A.A., Shchepelev A.A., Ivanenko T.A., Tsapenko I.N. Heat-resistant polymer composite materials with low gas permeability. *Ros. Khim. Zh.* 2025. V. 69. N 1. P. 55–59. DOI: 10.6060/rcj.2025691.11.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка конструкций, работоспособных в экстремальных эксплуатационных условиях, например, в космическом пространстве требует использования специальных высокотехнологичных полимерных комбинированных материалов, которые, в составе сложной оболочки, должны обеспечивать изделию высокую прочность, газобарьерные свойства, теплостойкость, негорючесть, при этом обладать возможно малой массой.

Осуществление этой задачи возможно только с использованием комбинированных многослойных материалов, включающих в себя высокопрочные ткани, полимерные пленки, адгезивы, металлизированные материалы.

Особое применение полимерные композиционные материалы (ПКМ) с низкой газопроницаемостью получили в авиакосмической технике, в частности в воздухоплавательной технике. Главными качествами у данных материалов являются хорошие газодержащие свойства, а также высокая прочность и термостойкость в условиях знакопеременных температур, стойкость к воздействию космических факторов.

Целью настоящей работы явилось проведение исследований, на основании которых необходимо сделать научно-обоснованный выбор полимерных пленок и синтетических тканей, а также способов их соединения, для создания комбинированных тканепленочных материалов, пригодных для изготовления надувных конструкций.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования использовали:

- Пленки из полифениленсульфида (ПФС);
- Пленки из полисульфона (ПСУ);
- Пленки из фторопласта марки Ф-2М, марки Ф-40, марки Ф-4МБ
- Пленки на основе полиэтилентерефталата (ПЭТ);
- Пленки на основе полиимида (ПИ);
- Пленки из полиэфирэфиркетона (ПЭЭК);
- Ткань арамидная.

Газ для изучения газопроницаемости – гелий.

Из литературы известно, что газопроницаемость полимеров зависит как от их химической природы и структуры, так и от величины атома газа и температуры окружающей среды. Имеющиеся полярные группы в молекулах полимеров, высокая симметрия молекул, линейная конфигурация и разветвленность цепных молекул, отсутствие двой-

ных связей в основной цепи молекулы способствуют уменьшению коэффициента газопроницаемости [1].

Если полимерные материалы однородные и не имеют пор, процесс обусловлен диффузионной газопроницаемостью, которая представляется последовательно протекающими процессами растворения газа в пограничном слое, диффузии частиц газа в полимере и выделение частиц газа с обратной стороны [1]. Поэтому проведение испытаний проводилось на установке VAC-VBS LabthinkInstruments методом разного давления методом разного давления по ASTM D 1434-23 (ГОСТ 23553-79).

Для создания ПКМ с комплексом свойств, которые будут сохраняться в температурном интервале от минус 50 °С до плюс 180 °С, определяли поведение составляющих слоев пленок в тех же условиях. В качестве контрольных температурно-временных точек были выбраны следующие параметры: 25 °С; мин 50 °С, 48 ч; + 90 °С, 48 ч; + 120 °С, 1 ч; + 180 °С, 30 мин. Проведен анализ результатов испытаний физико-механических свойств пленок из ПФС и ПИ после температурно-временного воздействия. Испытания проводили при температуре 23 °С.

Определение прочности при разрыве и относительного удлинения при разрыве пленок производилось в соответствии с ГОСТ 14236-81 «Пленки полимерные».

Для оценки межслоевой адгезии были проведены исследования прочности ПКМ при расслаивании по ГОСТ 28966.1 – 91

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе определены скорости газопроницаемости и коэффициенты газопроницаемости различных монопленок, представлены их зависимости от толщины.

Коэффициент газопроницаемости определяет объем газа, прошедшего через единицу площади полимерного материала, толщина которого равна единице толщины в единицу времени при разнице парциального давления между двумя сторонами полимерного материала, равной единице давления. Значение коэффициента газопроницаемости зависит от свойств, диффундирующих в полимере газов. Растворимость газов в полимерах увеличивается с ростом критической температуры газа. На значения коэффициента диффузии влияют молярная масса, объем, форма, а также химическая природа (полярность и неопределенность) диффундирующих молекул газа [2].

Результаты испытаний по определению газопроницаемости по гелию монопленок различной химической структуры, представлены в табл. 1.

Из полученных данных видно, что величина скорости газопроницаемости обратно пропорциональна толщине пленки. Такая закономерность сохраняется практически для всех исследованных

пленок. Коэффициент газопроницаемости слабо зависит от толщины и может являться сравнительной характеристикой пленок.

На рис. 1 представлены результаты исследований коэффициентов газопроницаемости пленок из различных полимеров.

Таблица 1

Данные газопроницаемости по гелию монопленок		
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		
12	0,052	7,21
20	0,033	7,60
ПИ		
20	0,103	23,8
40	0,042	18,9
ПЭЭК		
10	0,196	25,0
ПФС		
10	0,057	7,3
ПСУ		
32	0,110	40,8
Ф-2М		
11	0,097	12,3
22	0,042	10,7
25	0,035	10,2
Ф-40		
25	0,262	75,9
50	0,134	77,4
100	0,068	78,5

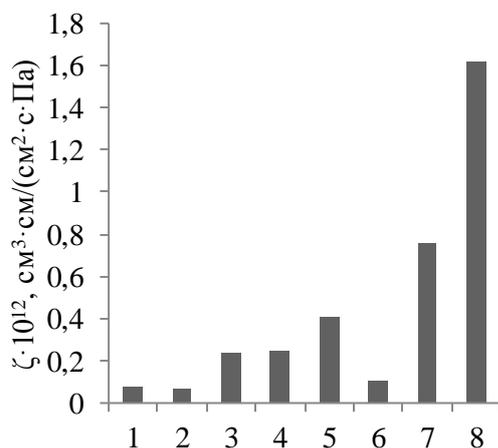


Рис. 1. Сравнение коэффициентов газопроницаемости пленок из различных полимеров: 1 – ПЭТ, 2 – ПФС, 3 – ПИ, 4 – ПЭЭК, 5 – ПСУ, 6 – Ф-2М, 7 – Ф-40, 8 – Ф-4МБ

Из результатов, представленных на рис. 1 можно сделать вывод о том, что наиболее высокими барьерными свойствами обладают пленки из ПИ, ПФС, ПЭТ и Ф-2М. Обладая хорошей газоне-

проницаемостью, ПФС имеет высокие прочностные свойства, а также повышенную термостойкость и химстойкость. Данный комплекс свойств делает пленки из ПФС наиболее перспективным материалом в качестве как внешнего, так и барьерного слоев в конструкции воздухоплавательной техники.

Следует отметить, что обладая более низкими показателями газопроницаемости, пленки из Ф-2М обладают хорошей химстойкостью и высокой термостойкостью.

Для определения оптимальных свойств термостойких пленочных материалов было проведено исследование их физико-механических характеристик в контрольных температурно-временных точках: + 25 °С; - 50 °С, 48 ч; + 90 °С, 48 ч; + 120 °С, 1 ч; + 180 °С, 30 мин. В данном исследовании было определены прочности при разрыве и относительное удлинение при разрыве пленок из ПФС и ПИ.

На рис. 2 представлены зависимости изменения прочности при разрыве (а) и относительного удлинения при разрыве (б) пленок из ПФС.

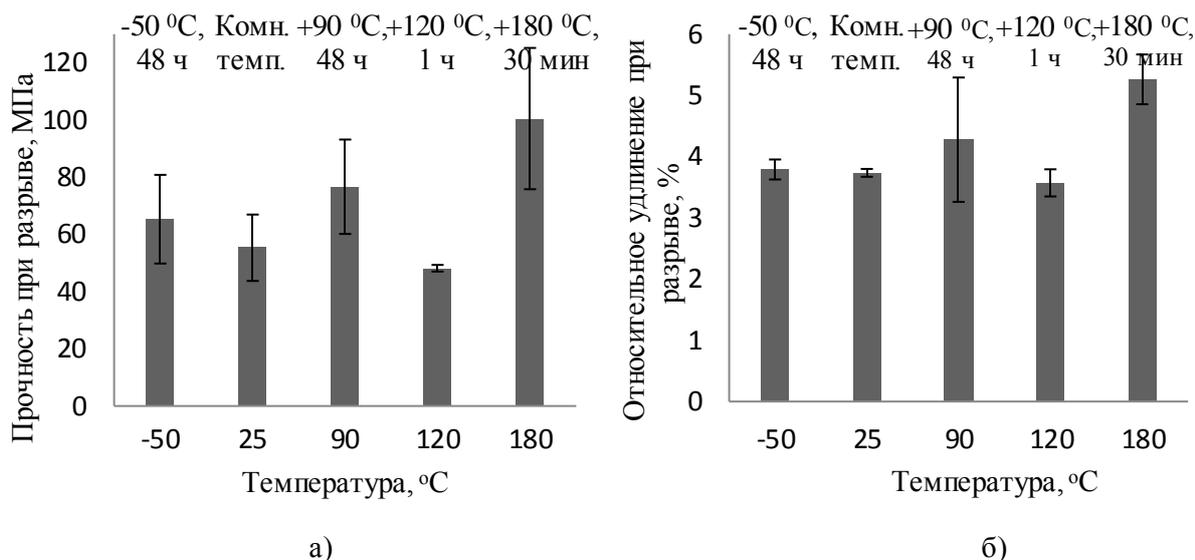


Рис. 2. Изменение прочности при разрыве (а) и относительного удлинения (б) после температурного воздействия на пленку на основе ПФС толщиной 60 мкм

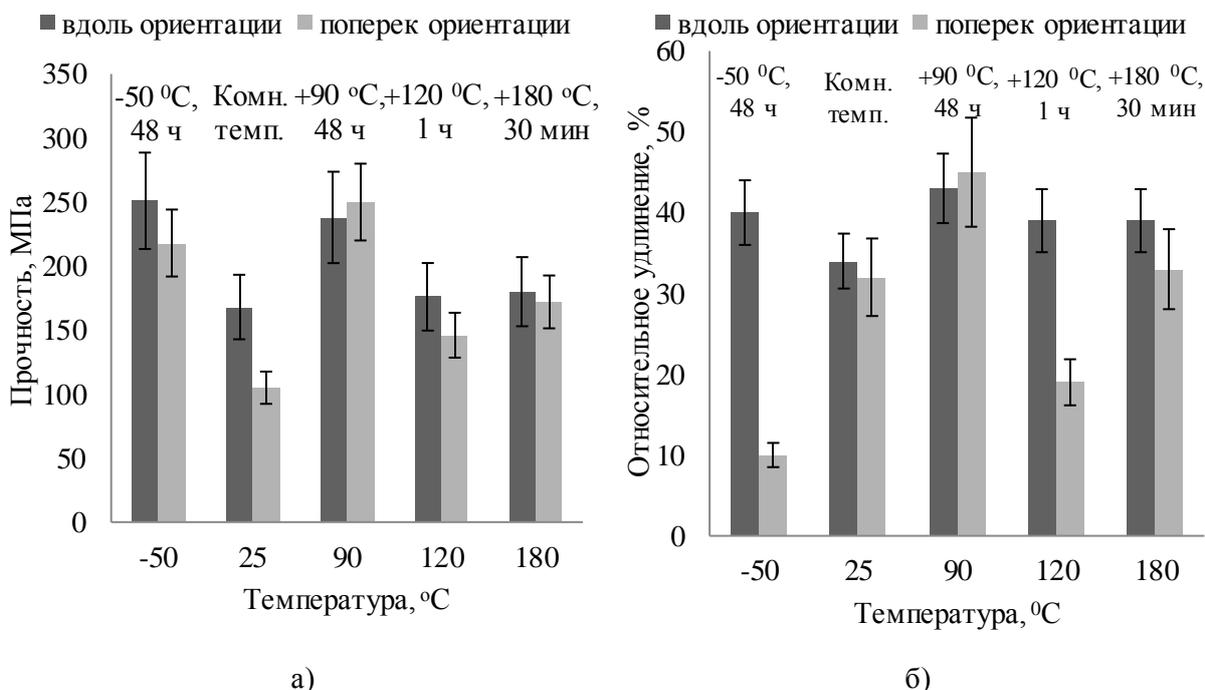


Рис. 3. Изменение прочности при разрыве (а) и относительного удлинения (б) после температурного воздействия на пленку на основе ПИ толщиной 12 мкм

Как видно из рис. 2 при температурах от - 50 °С до + 120 °С прочность при разрыве пленки на основе ПФС толщиной 60 мкм оставалось на одном уровне и имела среднее значение – 65 МПа. При температуре 180 °С прочность возрастает на 53% и составляет 100 МПа.

Такое возрастание прочности можно объяснить явлением процесса «холодной» кристаллизации, так как при температурах, превышающих температуру стеклования, начинается кристаллизация.

При 180 °С скорость образования кристаллитов максимальна для исследуемого диапазона температур, поэтому образование кристаллической решетки ведет к такому значительному повышению прочности. [3].

Однако относительное удлинение остается практически неизменным в том же диапазоне температур - от - 50 °С до + 120 °С, и составляет 4%. При температуре 180 °С удлинение возрастает до 5%, что связано с релаксацией аморфной части и

снижению влияния остаточных напряжений, которые возникают в процессе формования пленки (рис. 2б).

На рис. 3 представлены зависимости изменения прочности при разрыве (а) и относительного удлинения при разрыве (б) пленок из ПИ.

Из рис. 3 видно, что наибольшие значения прочности при разрыве достигаются при температурах предварительной обработки минус 50 °С и +90 °С, где время воздействия максимально – 48 ч. Рост прочности при высоких температурах связан с химическими процессами, в частности – циклизацией полиимидов. При отрицательной температуре высокая прочность может быть связана с возрастанием степени кристалличности материала [4, 5].

На основании проведенных исследований по изучению газодержащих свойств КПМ и способности термостойких пленок сохранять прочностные свойства в широком температурном интервале была рекомендована многослойная конструкция аэростатной оболочки, которая состоит из нескольких функциональных слоев разной полимерной природы с минимальной газопроницаемостью.



Рис. 4. Конструкция оболочки для воздухоплавательной техники: 1, 5 – высокопрочная пленка из ПФС; 2 – адгезив; 3 – газодержащая пленка из ПИ; 4 – арамидная ткань

Пример рекомендованной конструкции оболочки для воздухоплавательной техники представлен на рис. 4.

ВЫВОДЫ

В результате испытаний термостойких пленок разных толщин и различной химической структуры выявлено, что скорость газопроницаемости обратно пропорционально толщине пленки, а коэффициент газопроницаемости слабо зависит от толщины и может являться сравнительной характеристикой газопроницаемости пленок. Для использования в надувных конструкциях рекомендовано использовать пленки из ПИ, ПФС, ПЭТ и Ф-2М с высокими барьерными свойствами.

Прочностные характеристики пленок из ПФС и ПИ практически не изменяются в выбранном температурно-временном интервале и, таким образом комбинированные многослойные материалы на основе исследованных пленок, будут оставаться работоспособными и не разрушаться под действием знакопеременных температур.

Рекомендована многослойная конструкция аэростатной оболочки воздухоплавательной техники, которая состоит из нескольких функциональных слоев разной полимерной природы с минимальной газопроницаемостью.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974 г. 272 с.
2. Крастер Б., Джонс Т. Г. Дж. Полимеры. 2019. Т. 11. № 6. С. 1056.
3. Саморядов А. В., Бит В. В., Калугина Е. В., Паршиков Ю. Г. Исследования высоконаполненных композиций на основе полифениленсульфида. Рос. хим. ж (Ж. Рос. хим. общества им. Д.И. Менделеева). 2024. Т 67. № 1. С. 3–8.
4. Светличный В. М., Кудрявцев В. В. Полиимиды и проблема создания современных конструкционных композиционных материалов. Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2003. Т. 45. № 6. С. 984–1036.
5. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия. 2006. 624 с.

REFERENCES

1. Reitlinger S. A. Permeability of polymeric materials. Moscow: Chemistry, 1974, 272 p.
2. Craster B., Jones T.G. J. Polymers. 2019. Vol. 11. N 6. P. 1056.
3. Samoryadov A. V., Bit V. V., Kalugina E. V., Parshikov Yu. G. Studies of highly filled compositions based on polyphenylene sulfide. Ros. Khim. Zh. 2024. V. 67. N 1. P. 3–8.
4. Svetlichny V. M., Kudryavtsev V. V. Polyimides and the problem of creating modern structural composite materials. High-molecular compounds. Series B. 2003. V. 45. N 6. P. 984–1036.
5. Mikhailin Yu.A. Heat-resistant polymers and polymeric materials. St. Petersburg: Profession. 2006. 624 p.

Поступила в редакцию (Received) 08.02.2024

Принята к опубликованию (Accepted) 18.04.2024