

УДК 667.657.2:539.217

## **Влияние лаковых и металлических покрытий на влагопроницаемость и водородопроницаемость полимерных материалов**

**Е. В. Сомкина, А. А. Тарасов, Ю. С. Белова,  
Н. С. Золотова, Н. Н. Балашова**

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров Нижегородская обл.,  
EVSomkina@vniief.ru

*В работе исследована возможность снижения проницаемости полимерных материалов путем нанесения на их поверхность тонкого металлического или лакового слоя. Исследования проводились на образцах, изготовленных из полиэтилена и поликарбоната и их комбинациях, с фторопластовой пленкой, металлическим или лаковым покрытием. Экспериментально установлены значения коэффициентов влаго- и водородопроницаемости однослойных и многослойных образцов. Установлено, что лаковые покрытия эффективнее снижают проницаемость полимерных материалов, чем металлические покрытия, нанесенные методом холодного газодинамического напыления. Зафиксировано, что комбинации полимеров с фторопластовой пленкой имеют низкую селективность проницаемости паров воды и водорода.*

### **Введение**

В настоящее время полимерные материалы нашли широкое применение в отраслях сельского хозяйства, производства строительных материалов, пищевой и легкой промышленности. Они используются как конструкционные материалы для создания машин, аппаратов, деталей. Полимеры имеют разное строение, структуру и физико-химические свойства. Требования к полимерным материалам столь разнообразны, что невозможно создать однослойный полимер универсального назначения [1].

Для создания полимерных материалов с высоким комплексом защитных свойств используют комбинации более проницаемых полимеров с менее проницаемыми. В работе [2] отмечено, что послойное соединение полимеров имеет большую эффективность по сравнению с однослойными материалами, изготовленными из механической смеси полимеров.

Наиболее эффективным способом получения пленочных материалов с заданными свойствами является конструирование многослойных конструкционных материалов, что позволяет получить многослойные пленки с хорошими барьерными свойствами. Установлено, что значительное снижение проницаемости многослойной пленки может быть достигнуто при использовании металлического или неорганического слоя [3].

Цель данной – работы исследовать защитные свойства многослойных конструкционных материалов, сформированных на полимерной подложке с применением металлических и неметаллических слоев.

### Экспериментальная часть

Для создания образцов многослойных конструкционных материалов применялись подложки диаметром 90 мм и высотой ~1 мм, изготовленные из полиэтилена высокого давления (ПЭВД) по ГОСТ 16337-77 и поликарбоната (ПК) по ТУ 6-06-68-89.

ПЭВД – продукт полимеризации этилена при высоком давлении и температуре, он обладает высокой химической стойкостью, низкой газо- и влагопроницаемостью. ПК – продукт поликонденсации угольной кислоты с дифенолом, он обладает высокой стойкостью к атмосферным воздействиям (влаги, света, воздуха) [4]. Краткая характеристика используемых полимеров приведена в табл. 1.

Таблица 1

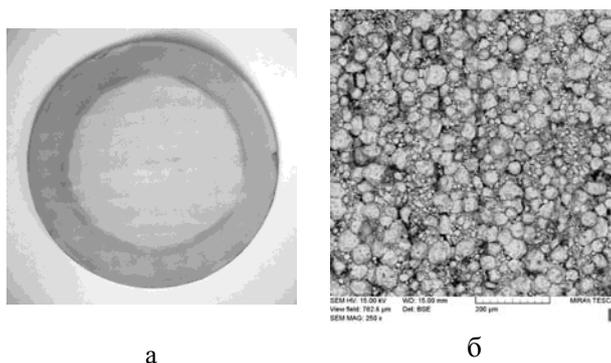
Характеристика используемых полимеров и их справочные коэффициенты влаго- и водородопроницаемости

Материал	Полиэтилен высокого давления	Поликарбонат
Параметр		
Формула	$[-CH_2-CH_2-]_n$	$[-O-CO-O-R-O-]_n$
Плотность	0,919 г/см <sup>3</sup>	1,19–1,20 г/см <sup>3</sup>
Коэффициент водородопроницаемости при 20–25 °С	$(5,7–8,0) \cdot 10^{-17}$ м <sup>2</sup> /(с·Па) [5] $(2,5–3,5) 10^{-15}$ моль/(м·Па·с)	$(10,2–10,5) \cdot 10^{-17}$ м <sup>2</sup> /(с·Па) [5] $(4,5–4,7) 10^{-15}$ моль/(м·Па·с)
Коэффициент влагопроницаемости при 20–25 °С	$(4,2–8,3) 10^{-16}$ кг/(м·с·Па) [5] $(0,23–0,46) 10^{-13}$ моль/(м·Па·с)	нет сведений

Согласно современным представлениям проницаемость через пленку газов, паров и низкомолекулярных жидкостей складывается из процессов сорбции, диффузии и десорбции. При оценке количества прошедшего через пленку вещества используют коэффициент проницаемости, который представляет собой произведение коэффициента диффузии на коэффициент сорбции (растворимости). Коэффициент диффузии зависит от химической природы и строения молекул полимера, а коэффициент растворимости зависит

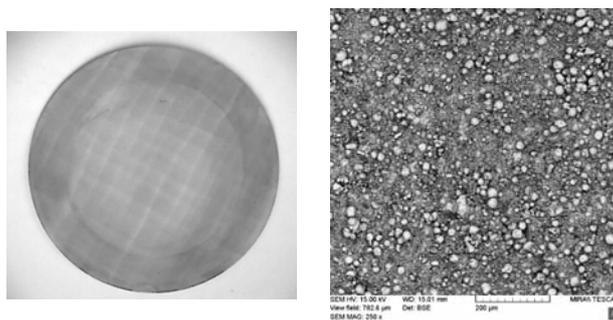
от природы диффундирующего вещества. С учетом этого, коэффициент проницаемости представляет собой функцию, зависящую от природы полимера, природы диффундирующего вещества и специфики взаимодействия полимера с диффундирующим веществом [6]. В данной работе устанавливались коэффициенты влаго- и водородопроницаемости образцов ПЭВД и ПК до и после нанесения на них модифицирующего слоя. Данные характеристики актуальны для систем с участием гидридов металлов, взаимодействующих с парами воды с образованием водорода.

Для проведения исследований нами изготавливались многослойные образцы. Металлический слой на поверхность ПЭВД и ПК наносился методом холодного газодинамического напыления с применением отечественной установки ДИМЕТ мод. 421. Метод основан на предварительном ускорении напыляемых частиц в сопле Лавала до сверхзвуковой скорости, их соударении с материалом, последующей пластической деформации и создании однородного металлического слоя на поверхности подложки. Перед напылением поверхность образцов очищалась от загрязнений, обезжиривалась и высушивалась сжатым воздухом. Напыление порошков проводилось при низком давлении воздуха (~5 атм). Частицы порошка размером от 0,1 до 100 мкм разогревались в воздушном потоке до температуры 200–300 °С, ускорялись до 300 м/с и наносились на подложку. Для формирования металлического слоя использовались алюминиевые порошки ДИМЕТ марок А-10-00 и А-20-01 по ТУ 1791-001-40707672-2010. Порошок А-10-00 состоял из частиц алюминия, а порошок А-20-01 кроме частиц алюминия содержал небольшое количество оксида алюминия. При напылении на поверхности ПЭВД и ПК формировались металлические покрытия серого цвета. При этом визуально отмечено, что порошок А-20-01 образует на поверхности поликарбоната крайне тонкий и рыхлый слой. Изображения образцов с металлическими покрытиями, полученные с помощью цифровой микрофотографии, и микроструктуры их поверхности, зафиксированной методом электронной микроскопии в режиме регистрации отраженных электронов, приведены на рис. 1.



ПЭВД с слоем порошка марки А-10-00

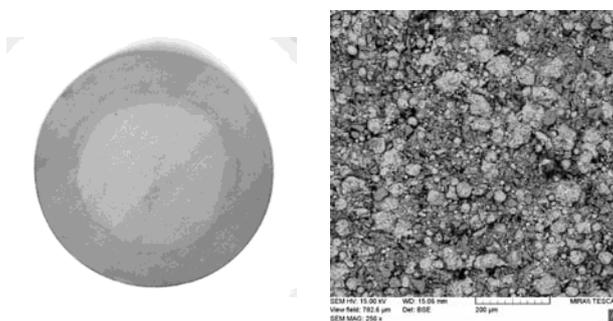
Рис. 1. Полимерные образцы с металлическими покрытиями: а – изображения образцов, б – микроструктура поверхности



а

б

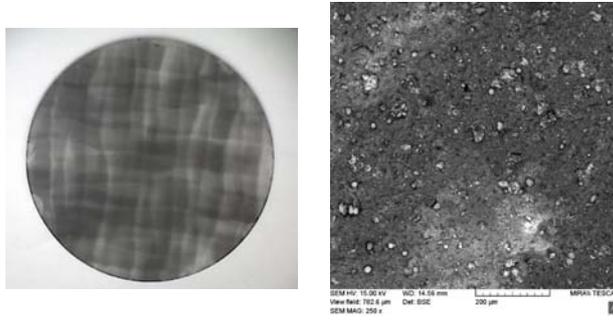
ПК с слоем порошка марки А-10-00



а

б

ПЭВД с слоем порошка марки А-20-01



а

б

ПК с слоем порошка марки А-20-01

Рис. 1. Окончание

Для формирования на поверхности ПЭВД и ПК лакового слоя нами были подобраны лакокрасочные материалы, которые обладают хорошей адгезионной прочностью с материалом подложки. На поверхность ПЭВД наносился фторопластовый лак ФП-525 по ТУ 6-10-1653-78, на поверхность ПК – кремнийорганический лак «Универсал» по ТУ 2229-021-07550073-04.

Кроме того, для оценки влияния тонких пленок на проницаемость полимерных подложек применялся фторопласт-4 марки ИО. Политетрафторэти-

лен имеет влаго- и водородопроницаемость ниже, чем ПЭВД и ПК: по литературным данным [5] его коэффициенты влаго- и водородопроницаемости равны  $1,06 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2/(\text{с} \cdot \text{Па})$  и  $(0,4-0,95) \cdot 10^{-16} \text{ кг}/(\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$  соответственно.

Количественной характеристикой проницаемости однослойных и многослойных образцов служили коэффициенты влаго- и водородопроницаемости. Коэффициент влагопроницаемости определяется количеством паров воды, прошедших в единицу времени через единицу площади при единичных толщине и перепаде давления водных паров. Коэффициент водородопроницаемости показывает количество водорода, прошедшего в единицу времени через единицу площади при единичных толщине и перепаде давления водорода. Проницаемость материалов определяют прямыми и косвенными методами. В большинстве случаев проницаемость каждого материала определяется отдельно, причем с применением разных методов, что вносит некоторые погрешности в определении характеристик. В работе использован метод, который позволяет определить одновременно коэффициент влаго- и водородопроницаемости с применением гидридов металлов [7, 8].

Испытания по определению характеристик влаго- и водородопроницаемости образцов проводили на лабораторной установке при комнатной температуре в интервале  $(20 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$ . Установка состояла из двух измерительных ячеек, снабженных датчиками давления и термоэлектрическим преобразователем для измерения температуры. Каждые 24 часа фиксировали значения давлений в измерительных ячейках, продолжительность испытаний составляла 20–25 суток. Для обеспечения постоянства температур во время фиксирования параметров давления в измерительных ячейках проводилось термостатирование при температуре  $(24,5 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$ .

Для определения проницаемости исследуемый образец размещали между двумя камерами измерительной ячейки. В одну камеру помещали отпрессованную таблетку гидрида лития с содержанием водорода в массовом соотношении 12,7 %, в другую камеру – насыщенный водный раствор хлористого натрия. В ходе испытаний гидрид лития вступал во взаимодействие с парами воды, поступающими из камеры с водным раствором через полимерную мембрану, в результате химической реакции образовывался водород, который диффундировал через мембрану из камеры с гидридом в камеру с водным раствором. При установлении стационарного режима влаговодородообмена в рабочих камерах ячейки (через ~480–600 часов от момента начала испытаний) рассчитывались коэффициенты влаго- и водородопроницаемости по формулам

$$h(H_2O) = \frac{(W_1 + W_2)}{RT \frac{\Delta}{\delta}} \cdot \frac{V_{ст}}{p_1^{H_2O}} \quad (1)$$

$$h(H_2) = \frac{W_2}{RT \frac{\Delta}{\delta}} \cdot \frac{V_{ст}}{(\Delta F + p_1^{H_2O})} \quad (2)$$

где  $h_{H_2O}$ ,  $h_{H_2}$  – коэффициенты влаго- и водородопроницаемости, соответственно моль/(м·Па·с);  $W_1, W_2$  – свободные объемы рабочих камер с водно-солевым раствором и гидридом лития соответственно, м<sup>3</sup>;  $V_{ст}$  – стационар-

ная скорость изменения давления в рабочих камерах ячейки, Па/с;  $p_1^{H_2O}$  – абсолютное давление паров воды над водно-солевым раствором, Па;  $\Delta\bar{P}$  – средняя разность абсолютных давлений в камерах с гидридом лития и водно-солевым раствором, рассчитанная по пяти последовательным измерениям в стационарном режиме влаговодородообмена, Па;  $s$  – рабочая площадь образца, м<sup>2</sup>;  $\delta$  – толщина образца, м;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);  $T$  – температура в ячейке, К.

Эффективность способа уменьшения влаго- и водородопроницаемости полимеров за счет применения тонких металлических и неметаллических слоев оценивали по параметру селективности ( $\alpha$ ), которой определялся как отношение проницаемостей по формуле

$$\alpha = \frac{h(H_2O)}{h(H_2)} \quad (3)$$

где  $h(H_2O)$  – коэффициент влагопроницаемости, моль/(м·Па·с);  $h(H_2)$  – коэффициент водородопроницаемости, моль/(м·Па·с).

Экспериментальные значения коэффициентов влаго- и водородопроницаемости, селективность однослойных и многослойных образцов представлены в таблицах 2, 3. Нумерация многослойных образцов в табл. 3 соответствует нумерации однослойных образцов в табл. 2, испытанных до нанесения покрытий.

Таблица 2

Значения коэффициентов влаго- и водородопроницаемости, селективность однослойных образцов

№ образца	Полимер	Толщина образца $\delta$ , $10^{-3}$ , м	Коэффициент проницаемости, моль/(м·Па·с)		Селективность
			$h(H_2O)$ , $10^{-13}$	$h(H_2)$ , $10^{-15}$	
1	ПЭВД	1,318	0,15	2,10	7,1
2		1,257	0,18	2,07	8,7
3		1,286	0,28	3,10	9,0
4		1,146	0,27	3,27	8,3
5	ПК	0,819	3,47	3,56	97,5
6		1,119	2,92	3,04	96,1
7		0,953	2,90	3,24	89,5
8		0,793	2,76	3,60	76,7

Таблица 3

Значения коэффициентов влаго- и водородопроницаемости и селективность многослойных образцов

№ образца	Полимер	Слой	Толщина образца $\delta$ , $10^{-3}$ , м	Коэффициент проницаемости, моль/(м·Па·с)		Селективность
				$h$ ( $H_2O$ ), $10^{-13}$	$h$ ( $H_2$ ), $10^{-15}$	
1	ПЭВД	Порошок марки А-20-01 ( $\delta = 0,05$ мм)	1,368	0,12	2,67	4,5
2		Порошок марки А-10-00 ( $\delta = 0,07$ мм)	1,327	0,08	2,38	3,4
3		Лак ФП-525 ( $\delta = 0,02$ мм)	1,306	0,05	1,82	2,7
4		Фторопласт-4 ( $\delta = 0,05$ мм)	1,196	0,08	0,55	1,5
5	ПК	Порошок марки А-20-01 ( $\delta = 0,03$ мм)	0,847	4,17	4,70	88,7
6		Порошок марки А-10-00 ( $\delta = 0,05$ мм)	1,169	2,80	3,56	78,7
7		Лак «Универсал» ( $\delta = 0,1$ мм)	1,053	0,73	1,90	38,4
8		Фторопласт-4 ( $\delta = 0,05$ мм)	0,843	0,34	1,31	26,0

### Обсуждение результатов

Процесс переноса паров воды и водорода в полимерных материалах происходит по механизму сорбция – диффузия – десорбция. Пары воды, содержащиеся в камере с водно-солевым раствором, сорбируются на поверхности полимерного образца, диффундируют сквозь слой и десорбируются с поверхности полимера. Пары воды, поступившие в камеру с гидридом лития, вступают в химическое взаимодействие, что приводит к образованию водорода. Водород сорбируется на поверхности полимерного образца, диффундирует сквозь слой и десорбируется с поверхности полимера. Данный процесс приводит к изменению давлений в измерительных ячейках.

У полимерных образцов с металлическим (или лаковым) слоем процесс массопереноса становится многостадийным и протекает аналогично полимер-

ным материалам. Однако, особенностью металлических слоев является способность молекул водорода диссоциировать на атомы.

Нанесение на поверхность полимера модифицирующего слоя не влияет на скорость диффузии вещества в полимерном образце, т.к. его объемные характеристики остаются прежними. Можно предположить, что причина изменения проницаемости в многослойной системе заключается в изменении сорбционных характеристик поверхности полимерного образца, либо в том, что дополнительный слой лимитирует стадию массопереноса.

Анализ результатов показал, что применение на ПЭВД металлического слоя из порошков А-10-00 и А-20-01 способствовало уменьшению проницаемости паров воды в 2,3 и 1,3 раза соответственно и при этом наблюдалось небольшое увеличение проницаемости водорода через многослойные образцы. При применении на ПК металлического слоя из порошка А-10-00 наблюдалось небольшое уменьшение проницаемости паров воды и увеличение проницаемости водорода через многослойный образец. При применении на ПК порошка А-20-01 увеличивалась влаго- и водородопроницаемость. Это может свидетельствовать о том, что проницаемость металлического слоя по водороду выше, чем по парам воды. Судя по тому, что снижение проницаемости по воде и водороду у образцов ПЭВД и ПК с металлическим слоем невелико, а в некоторых случаях проницаемость увеличивается, нет причин говорить о том, что металлический слой значительно менее проницаем для паров воды и водорода, чем, полимер.

На полимерных образцах формируются тонкие и рыхлые металлические слои с толщиной слоя: на поверхности ПЭВД – 0,05–0,07 мм, на поверхности ПК – 0,03–0,05 мм. В литературе отмечалось [9], что металлические слои, сформированные методом холодного газодинамического напыления, обладают пористостью ~4–15 %. Изучение поверхности образцов с металлическими покрытиями (см. рис. 1) показывает, что они обладают пористой и неоднородной структурой, что влияет на их проницаемость. Кроме того, в процессе напыления может происходить абразивное действие порошка на поверхность полимера или иное влияние металлизации на сорбционные характеристики поверхности.

В случае применения фторопластового или лакового слоя на поверхности ПЭВД и ПК наблюдалось закономерное уменьшение проницаемости паров воды и водорода. Результаты испытаний подтверждают тот факт, что многослойные пленки менее проницаемые по сравнению с однослойными пленками [10]. При использовании лакового слоя наблюдалось снижение проницаемости паров воды в 4–5 раз, а по водороду – в 1,7 раз. При применении фторопластового слоя зафиксировано снижение влаго- и водородопроницаемости ПЭВД в 3,4 и 6 раз, ПК в 8 и 2,8 раза соответственно. Таким образом, влаго- и водородопроницаемость лакового и фторопластового слоя ниже по сравнению с исходными полимерными образцами.

Селективность проницаемости многослойных образцов с металлическим слоем из порошка А-10-00 на ПЭВД снижалась в 2,6 раза, на ПК – 1,2 раза. Селективность проницаемости многослойных образцов с лаковым слоем на ПЭВД снижалась в 3,3 раза, на ПК – 2,3 раза. Селективность проницаемости многослойных образцов с фторопластовым слоем на ПЭВД снижалась в 5,5 раз, на ПК – 2,9 раз.

Лаковые покрытия способствуют снижению селективности полимерных материалов в большей степени, чем металлические покрытия, но в меньшей степени, чем это наблюдается при применении фторопластового слоя. Таким образом, лаковые покрытия более эффективно ограничивают пропускание паров воды и водорода, что может быть использовано для герметизации изделий, для создания покрытий с требуемой проницаемостью.

## Заключение

В данной работе экспериментально установлены коэффициенты влаго- и водородопроницаемости конструкционных материалов с применением металлических, лаковых и фторопластовых слоев. Проанализированы данные по проницаемости однослойных и многослойных образцов. Выявлено снижение селективности проницаемости многослойных образцов в сравнении с однослойными образцами. Металлические покрытия, сформированные методом холодного газодинамического напыления на поверхности ПЭВД и ПК, в ряде случаев способствуют снижению проницаемости паров воды и увеличению проницаемости водорода. Лаковые покрытия наряду с фторопластовым слоем способствуют снижению проницаемости паров воды и водорода. Установлено, что многослойные образцы с фторопластовым слоем имеют низкую селективность проницаемости паров воды и водорода.

## Список литературы

1. Садова А. Н., Бударина Л. А., Серова В. Н., Заикин А. Е. Технология получения полимерных пленок специального назначения и методы исследования их свойств: учебное пособие. Под редакцией О. В. Стоянов. Казань: КНИТУ. 2014. С. 182.
2. Алунина А. Е., Колесников А. А. Особенности влагопереноса в композициях на основе смесей полимеров. Химия и химическая технология. 2003. Т. 46, № 1.
3. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия. 1974, 272 с.

4. Максанова Л. А. Аюрова О. Ж. Полимерные соединения и их применение: учебное пособие. Улан-Удэ: ВСГТУ. 2001, 356 с.
5. Воробьева Г. Я. Химическая стойкость полимерных материалов. М.: Химия. 1981, 296 с.
6. Яковлев А. Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий: учебное пособие для вузов. Л.: Химия. 1981, 352 с.
7. Ермичев С. Г. Применение гидридов металлов для определения влаго- и водородопроницаемости материалов. Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». 2004. № 12.
8. Горелов А. М., Ермичев С. Г., Малеванный С. И. Установка по определению газопроницаемости. Третья всероссийская конференция «Химия поверхности и нанотехнология» Тезисы докладов. СПб.: ООО «ИК Синтез». 2006, 320 с.
9. Алхимов А. П., Косарев В. Ф., Плохов А. В. Научные основы технологии холодного газодинамического напыления (ХГН) и свойства напыленных материалов: монография. Новосибирск: Изд-во НГТУ. 2006, 280 с.
10. Massey L. K. Permeability properties of plastics and elastomers. NY: Plastics Design Library. 2003.