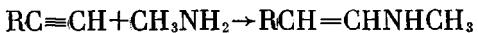


степенью восстановления титана под влиянием сокатализатора и, по-видимому, высокой вакантностью  $d$ -орбиталей титана, облегчающей образование неустойчивого  $\pi$ -комплекса.

По предположению Крассусского и Киприянова [1], в случае использования для реакции среды монометиламина, по-видимому, процесс идет через реакцию нуклеофильного присоединения по схеме



По их мнению, образующийся ненасыщенный амин вследствие своей неустойчивости распадается при высокой температуре и дает молекулы ацетиленов, которые в момент образования подвергаются уплотнению.

Как было показано нами выше, процесс взаимодействия  $n$ -ДЭБ с ФА приводит к образованию полимеров поливинилен-полифениленового строения. Образование таких полимеров — проявление разнозначности строения макромолекул высокомолекулярного соединения. Доля полиеновых и полиарomaticких фрагментов зависит от условий синтеза и может меняться в широких пределах.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
16 IV 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. K. Krassyske, A. Kiprianow, Chim. Zbt., 1926, 895.
2. B. O. Рейхсфельд, К. Л. Маковецкий, Л. Л. Ерохина, Ж. общ. химии, 32, 653, 1962.
3. W. Dithrey, W. Schommer, O. Trosken, Beg., 66B, 1627, 1933.
4. A. J. Chalk, A. R. Gilbert, J. Polymer Sci., 10, A-1, 2033, 1972.
5. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик, Высокомолек. соед., B14, 886, 1972.
6. Л. Г. Григорьева, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 1488.

УДК 541.64:539.217

## ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

Капанин В. В., Рейтлингер С. А., Струнина О. Б.,  
Прилипов В. В.

В настоящее время значительный интерес представляют полимерные пленки, обладающие малой проницаемостью. Одним из способов уменьшения проницаемости полимерных пленок является напыление на их поверхность тонких металлических покрытий.

Наибольшее применение находят полиэтилентерефталатные пленки с толщиной алюминиевого покрытия не менее 0,03 мкм. Хотя металлизация и позволяет существенно уменьшить проницаемость пленок, однако устойчивость покрытия на пленке к окружающей среде незначительна. Алюминиевое покрытие легко разрушается при воздействии кислорода, влаги и трения. Для защиты алюминиевого слоя от атмосферного воздействия полимерные пленки лакируют или дублируют с другими пленками с помощью клея или расплава полимера.

Газопроницаемость металлизированных многослойных пленок изучена недостаточно [1]. Отсутствие информации о переносе газов через металлизированные полимерные пленки не позволяет рассчитывать герметичность упаковки при использовании этих пленок в качестве упаковочного материала.

Цель данной работы – изучение газопроницаемости однослойных и многослойных алюминированных пленок из ПЭТФ и ПП в интервале температур 20–90°.

Для выяснения влияния толщины алюминиевого покрытия на проницаемость пленок применяли образцы пленок толщиной 15 мкм с покрытием алюминиевым слоем от 0,01 до 0,09 мкм. Многослойные пленки получали путем дублирования с помощью клея или расплава ПЭ. Алюминиевое покрытие располагали между слоями многослойной пленки.

Газопроницаемость пленок определяли на установке с газовым хроматографом [2]. В качестве испытуемого газа применяли гелий высокой чистоты, а газа-носителя – азот. Точность определения коэффициента проницаемости составляла ±5%.

При стационарном режиме переноса газа под влиянием градиента давления  $\Delta p$  через многослойную пленку с толщиной  $l$ , состоящую из  $n$  полимерных слоев, скорость переноса одинакова в каждом слое [3] и определяется из уравнения

$$I = P_i (\Delta p_i / \Delta x_i) = P (\Delta p / l), \quad (1)$$

где  $\Delta p_i$  – градиент давления в слое толщиной  $\Delta x_i$ ;  $P$  – коэффициент проницаемости многослойной пленки.

Назовем величину  $P/l = P^*$  проницаемостью, тогда

$$I = P_i^* \Delta p_i = P^* \Delta p \quad (2)$$

Если для исследуемой системы «пленка – газ»  $P^*$  не зависит от давления, а диффузия не зависит от межфазных барьеров между слоями, то

$$\frac{1}{P^*} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{P_i} \quad (3)$$

при условии, что  $\Delta p = \sum_{i=1}^n \Delta p_i$ .

Согласно формуле (3), перенос газа через многослойную пленку не зависит от порядка размещения отдельных слоев полимеров.

Если рассматривать двухслойную металлизированную полиэтилентерефталатную пленку, как состоящую из слоев ПЭТФ и алюминия, то уравнение (3) может быть представлено в виде

$$\frac{l}{P_{\text{пэтф+ал}}} = \frac{l_{\text{пэтф}}}{P_{\text{пэтф}}} + \frac{l_{\text{ал}}}{P_{\text{ал}}} \quad (4)$$

Выражение (4) позволяет определить коэффициент проницаемости слоя металла по известным величинам  $P_{\text{пэтф+ал}}$  и  $P_{\text{пэтф}}$ .

На рис. 1 и 2 представлены температурные зависимости коэффициентов проницаемости однослойных пленок из ПЭТФ и ПП, имеющих различную толщину алюминиевого покрытия. С увеличением толщины алюминиевого покрытия коэффициент проницаемости пленок снижается [4]. Перенос газа через металлизированные пленки уменьшается непропорционально увеличению толщины алюминиевого покрытия.

До толщины покрытия, равной 0,05 мкм, наблюдается значительный разброс коэффициентов проницаемости. При толщине покрытия более 0,05 мкм происходит снижение разброса коэффициентов проницаемости. Коэффициент проницаемости алюминиевого покрытия, вычисленный по соотношению уравнения (4), уменьшается с увеличением толщины покрытия и приблизительно на 3 порядка меньше исходных коэффициентов проницаемости пленок из ПЭТФ и ПП. Эффективная энергия активации проницаемости постоянна для металлизированных пленок ПЭТФ и ПП

и не зависит от толщины алюминиевого покрытия. Следовательно, перенос газа через металлизированные пленки из ПЭТФ и ПП происходит в основном по дефектам металлического покрытия.

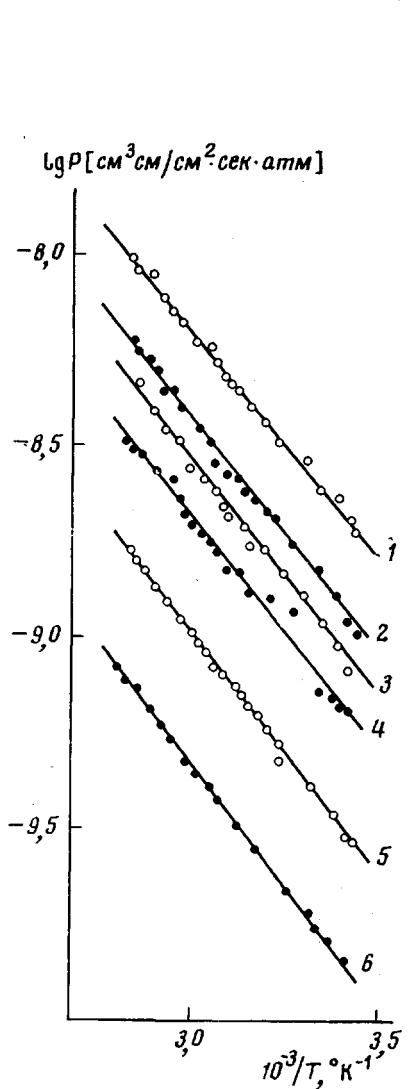


Рис. 1

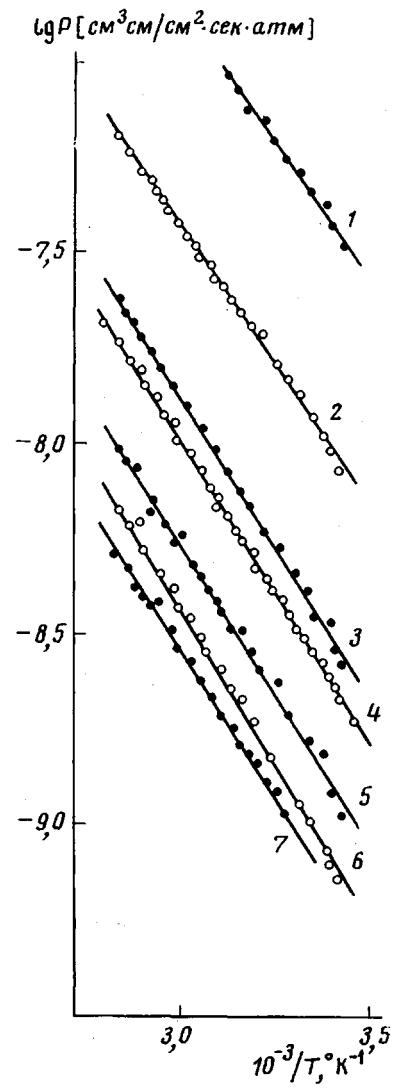


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость  $\lg P$  неметаллизированной пленки из ПЭТФ (1) и металлизированной полиэтилентерефталатной пленки с покрытием из алюминия толщиной 0,01 (2); 0,02 (3); 0,04 (4); 0,06 (5) и 0,08  $\mu\text{м}$  (6) по гелию от обратной температуры

Рис. 2. Зависимость  $\lg P$  неметаллизированной пленки из ПП (1) и металлизированной полипропиленовой пленки с покрытием из алюминия толщиной 0,01 (2); 0,03 (3); 0,04 (4); 0,06 (5); 0,07 (6) и 0,09  $\mu\text{м}$  (7) по гелию от обратной температуры

Результаты определения коэффициента гелиопроницаемости металлизированной полиэтилентерефталатовой пленки представлены в табл. 1. Толщину слоя алюминия изменяли от 0,04 до 0,057  $\mu\text{м}$ . Коэффициент проницаемости металлизированных пленок для одной и той же толщины алюминиевого слоя не является величиной постоянной, а определяется

его дефектностью. Некоторые образцы с меньшей толщиной покрытия имеют коэффициент проницаемости ниже (табл. 1, п. 1, 5, 18). Следовательно, чем больше дефектов в металлическом покрытии, тем выше проницаемость металлизированной пленки. Эффективная энергия активации

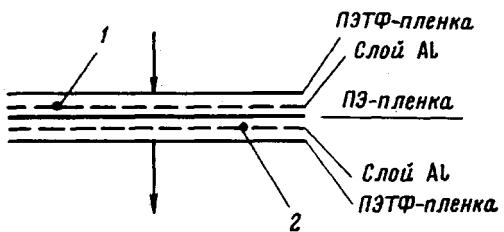


Рис. 3. Схема расположения дефектов на многослойной пленке: 1 — дефект на покрытии 1-й пленки, 2 — 2-й пленки.

проницаемости постоянна для всех металлизированных пленок и не зависит от величины их проницаемости.

В табл. 2 приведены результаты определения проницаемости дублированных пленок. Уменьшение проницаемости дублированных пленок,

Таблица 1  
Газопроницаемость металлизированных пленок

№ п/п	Толщина пленки, мкм	Толщина металлического покрытия, мкм	Проницаемость $P \cdot 10^8$ , см <sup>3</sup> /сек <sup>2</sup> ·сек·атм	Коэффициент проницаемости $P \cdot 10^8$ , см <sup>3</sup> ·см/ см <sup>2</sup> ·сек·атм	Энергия активации, ккал/моль
1	15	0,049	4,1	0,62	6,6
2	15	0,057	5,5	0,71	6,6
3	15	0,052	6,0	0,84	6,6
4	15	0,047	6,0	0,90	6,6
5	15	0,040	6,3	0,95	6,6
6	15	0,051	6,9	0,96	6,6
7	15	0,049	7,6	0,98	6,6
8	15	0,050	7,1	1,07	6,6
9	15	0,053	7,1	1,07	6,6
10	15	0,048	7,6	1,14	6,6
11	15	0,044	8,9	1,25	6,6
12	15	0,044	8,7	1,31	6,6
13	15	0,049	9,5	1,43	6,6
14	15	0,040	9,8	1,47	6,6
15	15	0,052	11,0	1,54	6,6
16	15	0,045	11,0	1,54	6,6
17	15	0,044	12,0	1,80	6,6
18	15	0,057	12,0	1,80	6,6
19	15	0,053	12,0	1,80	6,6
90	15	0,053	13,8	2,07	6,6

содержащих слой металла между двумя пленками, обусловлено несовпадением дефектов в металлических покрытиях, разделенных слоем полимера [5]. Если металлизированные пленки при дублировании были разделены слоем ПЭ, то в этом случае молекуле диффундирующей от одного дефекта до другого приходится преодолевать толщину слоя ПЭ, равную расстоянию между дефектами (рис. 3). Использование при дублировании полизитилентерефталатных пленок смолы ТМ-60, обладающей меньшей про-

ниаемостью по сравнению с ПЭ низкой плотности, позволяет дополнительно снизить проницаемость материала, дублированного с помощью ПЭ. Расстояние между дефектами неизвестно и может быть различно для испытуемых образцов дублированного материала, поэтому проницаемость не является величиной постоянной. Разброс значений проницаемости дублированного материала значительно меньше, чем металлизированных пленок, из которых его изготавливают.

Механизм переноса газа через двухслойную систему, состоящую из слоев ПЭТФ, покрытых напыленным металлом, и слоя связующего поли-

Таблица 2  
Проницаемость дублированных полимерных пленок по гелию при 20°

Структура материала	Общая толщина, мкм	$P \cdot 10^9$ , см <sup>3</sup> /см <sup>2</sup> ·сек·атм	$E_p$ , ккал/моль
ПЭ - 65 мкм + ПЭТФ - 12 мкм (металл с обеих сторон) + ПЭ - 25 мкм + ПЭТФ - 12 мкм (металл с внешней стороны)	114,0	18,6	8,7
ПЭ - 65 мкм + ПЭТФ - 12 мкм (металл с обеих сторон) + ПЭ - 90 мкм + ПЭТФ - 12 мкм (металл с обеих сторон)	179	17,0	8,7
ПЭ - 30 мкм + ПЭТФ - 12 мкм (металл с обеих сторон) + ПЭ - 40 мкм + ПЭТФ - 12 мкм (металл с обеих сторон)	94	7,2	8,6
ПЭ - 60 мкм + ПЭТФ - 12 мкм (металл с обеих сторон) + ПЭ - 35 мкм + ПЭТФ - 17 мкм (металл с обеих сторон)	124	6,3	8,6
ПЭ - 35 мкм + ПЭТФ - 12 мкм (металл с обеих сторон) + ПЭ - 30 мкм + ПЭТФ - 17 мкм (металл с обеих сторон)	102	3,9	8,6
ПЭ - 75 мкм + ПЭТФ - 12 мкм (металл с одной стороны) + ПЭ - 30 мкм + ПЭТФ - 12 мкм (металл с одной стороны, обращенной к ПЭ)	129	3,9	8,6
ПЭТФ - 20 мкм (металл с одной стороны) склеен ТМ-60 + ПЭТФ - 20 мкм (металл с одной стороны)	43	2,8	6,2

мера, определяется свободным прохождением газа через дефекты (отверстия) в слое металла и активированной диффузией газа через слой полимера. В этом случае температурная зависимость переноса газа через вышеуказанную систему определяется только величиной энергии активации проницаемости слоя полимера.

Если эффективная энергия активации проницаемости  $E_p$  полимера, применяемого при дублировании больше, чем у исходной полиэтилентерефталатной пленки, то общая эффективная энергия активации проницаемости дублированного материала будет равна величине, характеризующей проницаемость слоя полимера, применяемого для дублирования [3]. Например, если при дублировании полиэтилентерефталатных пленок применяется ПЭ низкой плотности, имеющийший эффективную энергию активации проницаемости для Не 8,2–8,6 ккал/моль, то многослойные материалы на основе ПЭТФ-пленок и ПЭ низкой плотности характеризуются эффективной энергией активации проницаемости 8,6 ккал/моль. При использовании в качестве связующего слоя смолы ТМ-60 эффективная энергия активации проницаемости дублированной пленки равна 6,2 ккал/моль – величина, характерная для этой смолы.

Проницаемость дублированной металлизированной пленки не может быть рассчитана по уравнению (3) в связи с большой неоднородностью значений проницаемости.

Металлизация полимерных пленок позволяет получить многослойные полимерные материалы, обладающие весьма малой проницаемостью.

Поступила в редакцию  
21 IV 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Л. Фомина, Л. Б. Гаврилова, Н. Н. Богданов, М. Е. Головачев, Пласт. массы, 1972, № 11, 38.
2. В. В. Капанин, О. Б. Леманик, С. А. Рейтлингер, Высокомолек. соед., A16, 911, 1974.
3. В. В. Капанин, С. А. Рейтлингер, Г. В. Прохоров, Сб. трудов ВНИЭКИТУ, 1972, вып. 8—9, стр. 125.
4. М. М. Гудимов, Ю. В. Жердев, А. В. Корюкин, А. В. Козлов, Физико-химич. механика материалов, 7, 59, 1971.
5. В. Е. Гуль, Н. М. Дворецкая, Т. Т. Попова, В. Г. Раевский, Докл. АН СССР, 172, 637, 1967.

---

УДК 541.64:537.5

### ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ ПЛЕНКИ ПОЛИСТИРОЛА ПОСЛЕ ПРЕКРАЩЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ

Абрамов Р. Х., Багиров М. А., Малин В. П.,  
Мехтиев А. А., Керимов М. К.

Известно, что воздействие электрических разрядов в воздухе (электрическое старение) вызывает существенные изменения электрофизических свойств полимерных диэлектриков, применяемых в высоковольтной изоляции, что приводит, в конечном счете, к ее пробою [1, 2]. Изменение этих характеристик объясняется различными причинами: внедрением в полимер носителей зарядов или низкомолекулярных соединений, образующихся в результате разрушения его поверхности, появлением свободных радикалов, изменением структуры полимера, его эрозией и т. п. Все эти причины можно в целом разделить на две группы: приводящие к необратимым изменениям свойств (например, эрозия и изменение структуры) и обратимым, исчезающим спустя некоторое время после прекращения старения.

В данной работе исследовано изменение основных электрофизических свойств (тангенса угла диэлектрических потерь  $\tg \delta$ , электропроводности  $\gamma$ , электрической прочности  $E_{tr}$ ) и структуры пленки ПС со временем хранения после прекращения действия разрядов, т. е. со временем «отдыха».

Объектом исследования служила пленка ПС толщиной 20  $\mu\text{м}$  типа стирофлекс производства Кусковского химического завода, изготовленная из аморфного ПС с  $M = 90\,000$ , полученного методом блочной полимеризации.

Образцы пленки ПС подвергали действию электрических разрядов в воздухе при комнатной температуре и атмосферном давлении в испытательной ячейке плоскостного типа [2], состоящей из заземленного металлического электрода, на который помещали испытуемый образец, воздушного зазора величиной 2  $\text{мм}$  и стеклянной пластины толщиной 1,5  $\text{мм}$  с металлическим покрытием, являющимся высоковольтным электродом. На электроды подавали высокое электрическое напряжение  $U_c$ , промышленной частоты.