

文章编号:1000-6893(2009)09-1761-08

# 平流层飞艇囊体气密层材料及氦气透过 聚合物研究现状

赵臻璐, 王小群, 杜善义

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191)

## Review of Research on Gas Retention Layer Material for Stratospheric Airship Envelope and Helium Permeation in Polymers

Zhao Zhenlu, Wang Xiaoqun, Du Shanyi

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics,  
Beijing 100191, China)

**摘要:** 平流层飞艇是一种依靠主气囊充满轻于空气的气体的浮力在 18~24 km 高空工作的重要的低速近空间飞行器, 飞艇囊体气密层材料的气体阻隔性能特别是对氦气的阻隔性能是确保平流层飞艇正常工作和延长驻空时间的关键技术。在介绍飞艇气囊工作原理的基础上, 分析了平流层飞艇对囊体材料性能的要求, 重点分析了对组成层压结构囊体的气密层材料的性能要求和选材依据, 并对气体透过聚合物薄膜的一般过程和机理进行了阐述。详细归纳了国内外对用做浮空气体的氦气透过聚合物的研究现状, 指出高阻隔气密层材料的国产化是中国发展平流层飞艇所面临的一个瓶颈问题。

**关键词:** 平流层飞艇; 气密层; 氦气; 气体透过; 聚合物

**中图分类号:** V274 **文献标识码:** A

**Abstract:** Stratospheric airship is a low-speed near space aircraft which floats at an altitude of 18-24 km above the earth depending on the lifting gas filled in the hull envelope. The impermeability of gases in the retention layer is the key technology for the normal operation of the airship. In this article, based on an introduction to the operational principles of the airship, the requirements of envelope materials are first analyzed, especially its gas retention layer. Then, the gas permeation process is explained, and research about the permeability of helium through polymers is summarized. Finally, the article indicates that increasing the barrier property of polymer materials is the most important problem of developing stratospheric airships in China.

**Key words:** stratospheric airship; gas retention layer; helium; gas permeation; polymers

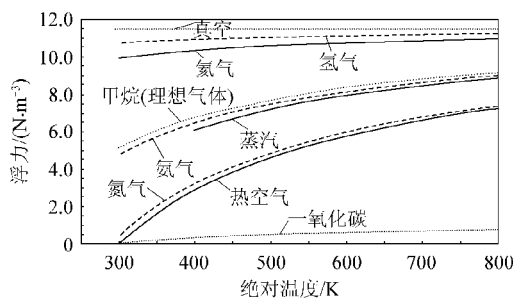
平流层飞艇是一种在大气平流层中工作的低速近空间飞行器, 具有长期驻空能力和定点能力, 同时具有覆盖范围大、有效载荷大、机动灵活、运行成本低等特点<sup>[1]</sup>, 因此成为目前各国热衷研制的一种重要的近空间飞行器。例如, 美国空间数据公司近空间站 Skysite 在 30.5 km 高空拍摄的彩色照片与快鸟卫星的 0.6 m 分辨率彩色照片的清晰程度接近, 而 Skysite 的制造成本仅为快鸟卫星的十万分之一, 发射成本则为快鸟卫星的三十万分之一<sup>[2]</sup>。一个驻空高度为 20 km 的飞艇, 覆盖直径达 1 000 km, 面积达  $8 \times 10^5 \text{ km}^2$ , 两个平流层飞艇的覆盖范围接近一个卫星的覆盖范围<sup>[3]</sup>。另外, 平流层飞艇通信性能优良, 与卫星对地面的通信相比自由空间衰减小、延时小, 如位于

高度为 900 km 的近地轨道通信卫星信号路径损耗是飞行高度在 30 km 的临近空间飞行器平台的 900 倍<sup>[3]</sup>。表 1 给出了近年来国内外典型的平流层飞艇计划及发展状况<sup>[1,3,4-10]</sup>。

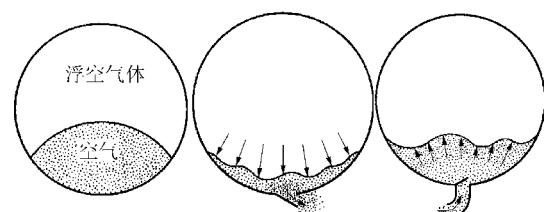
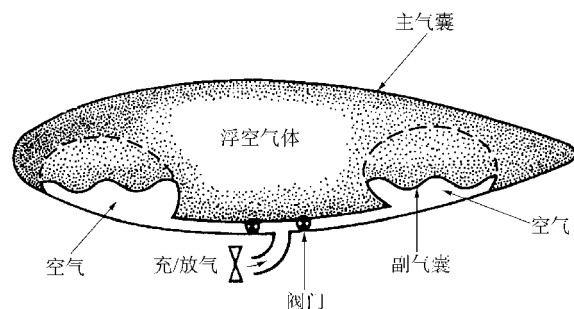
一般来说, 飞艇按其结构特点可分为软式、半硬式和硬式 3 类。由于飞艇是利用轻于空气的气体为介质的浮空器, 因此艇囊是飞艇的一个重要主体结构。轻于空气的气体有很多, 如甲烷、氮气、氢气、氦气等。图 1<sup>[11]</sup>是在一定温度范围内各种气体在空气中的浮力。平流层飞艇设计工作高度一般是在 18~24 km 左右, 由于在该高度的空气密度仅为地面的 1/14, 因此适用于平流层飞艇的浮升气体, 主要是氢气与氦气, 出于安全的考虑, 目前以氦气为主<sup>[12]</sup>。在飞艇中, 除了充有浮升气体(如氦气)的主囊外, 一般还有充有空气的副气囊。飞艇的浮力平衡主要是通过与主囊组合

表1 国内外平流层飞艇进展情况<sup>[1,3,4-10]</sup>Table 1 Development of stratospheric airships<sup>[1,3,4-10]</sup>

国家/部门	项目名称	类别	目前状态
美国导弹防御局	高空飞艇(HAA)	平流层飞艇	2005年高空飞艇样机制造和演示验证。飞艇长152.4 m,直径48.7 m,留空高度20 km,留空时间1年 <sup>[4]</sup> 。
美国空军天战实验室	攀登者(Ascender)	平流层飞艇	2003年飞行试验成功,飞行高度30 km。
美国空军航天司令部	战斗天星 (Combat SkySat)	平流层气球	2005年“战斗天星”高空飞艇通信距离扩展试验,两艘飞艇覆盖范围与伊拉克国土面积相当 <sup>[3]</sup> 。
美国约翰·霍普金斯大学	高空侦察机(HARVe)	平流层飞艇	2005年样机制作成功,预计飞行高度为18.3~30.5 km,可持续航行1个月以上 <sup>[4]</sup> 。
美国瑞温工业公司	高空哨兵(HiSentinel)	平流层飞艇	2005年成功放飞一艘长44.5 m的高空哨兵平流层飞艇。飞艇载有一个约27 kg的设备吊舱进入22.55 km高空,并留空5 h <sup>[4-5]</sup> 。
美国JP宇航公司	黑暗空间站 (Dark Sky Station)	平流层漂 浮平台	处于概念设计阶段,由许多飞艇构成,长约3.2 km,永久性有人驾驶设备,在30.5 km的高空中,用做无线电通信中继站 <sup>[6]</sup> 。
英国ATG(Airship Technologies Group)公司	平流层飞艇平台	平流层飞艇	2002年9月完成了平流层定点飞艇平台的低空试验艇试验飞行 <sup>[7]</sup> 。
欧洲航天局	平流层定点飞艇平台	平流层飞艇	1999年计划制造长220 m,直径55 m,容积为320 000 m <sup>3</sup> 的软式飞艇,携带1 000 kg的任务载重,定点于21 km的平流层高空 <sup>[7]</sup> 。
日本	平流层平台	平流层飞艇	2004年试飞一艘68 m飞艇。计划2010年完成长150 m级、飞行高度18 km验证艇研制工作 <sup>[4]</sup> 。计划未来用15个平流层定点飞艇通信平台覆盖日本国土 <sup>[8-9]</sup> 。
韩国	平流层平台	平流层飞艇	2000年平流层飞艇10年研制计划,发展50 m级无人飞艇技术、平流层飞艇原型放飞和平流层飞艇商业化 <sup>[10]</sup> 。
以色列飞机工业公司	侦察飞艇	平流层飞艇	2006年研制巨型侦察飞艇,艇长190 m,有效载荷质量约为2 000 kg,可悬停在21 km高空,对地侦察覆盖面积1 000 km <sup>2</sup> ,在时速74~93 km/h大风中保持悬停和机动飞行 <sup>[9]</sup> 。
中国科学院高能物理研究所	高空气球	平流层气球	最大可研制6×10 <sup>5</sup> m <sup>3</sup> 的气球,最大发放有效载荷质量为1 500 kg,飞行高度为40 km <sup>[1]</sup> 。

图1 各种气体在空气中(300 K, 1 atm, 1 atm = 101 325 Pa)的浮力<sup>[11]</sup>Fig. 1 Buoyancy of available lifting gases (300 K, 1 atm, 1 atm = 101 325 Pa)<sup>[11]</sup>

的副气囊来控制的。最典型的飞艇副气囊是一个充以空气的气袋,它被组合于飞艇艇囊之中或放置在艇囊外部。图2<sup>[13]</sup>是飞艇副气囊在主气囊之中的囊体结构纵剖面示意图,其中副气囊以半圆虚线表示。如图2所示,副气囊中的气体(空气)

图2 飞艇内外囊体结构示意图<sup>[13]</sup>Fig. 2 Sketch of airship hull envelope and ballonet structure<sup>[13]</sup>

与艇囊中的浮升气体(氦气)相隔绝,并且在需要时可以通过软管和阀门与外部空气连通,对副气囊进行充气或放气。副气囊通过空气的释放量和进气量来控制飞艇的升和降,以保持飞艇的浮力平衡。

## 1 平流层飞艇囊体材料及气密层材料

### 1.1 平流层飞艇囊体材料的性能要求

对于在平流层运行的飞艇而言,为了适应平流层上昼夜温差大、高辐射、高臭氧等复杂而又特殊的环境要求,飞艇的主气囊(又称外气囊)材料需要具备高强度、低密度、耐环境性好、抗撕裂、低的气体透过性、低蠕变和良好的缝合工艺性及易于修补等性能<sup>[13]</sup>。

对于副气囊(又称内气囊)材料的要求与主气囊稍有不同。由于主副气囊之间无压差,副气囊受力很小,因此对其强度要求不高。但由于副气囊常在主气囊内晃动摩擦,因此其材料的韧性和耐磨性就显得十分重要。显然,与主气囊一样,副气囊材料还应该具备轻质和低渗透性,不仅阻止浮空气体向副气囊泄露,而且还要防止外界空气渗透进去污染内部浮空气体。另外,由于副气囊在使用过程中经常进行充气 and 放气,因此,副气囊材料还应具备良好的耐曲挠和抗磨损能力,从而使压靠在艇囊主气囊上的副气囊能伸能缩地被迫形成自己的形状。副气囊的这种性能使艇囊在压力载荷下能自由膨胀,否则内气囊会限制艇囊浮升气体的变化,而引起艇囊材料的应力集中和载荷增加。

### 1.2 平流层飞艇囊体材料的结构与组成

为了满足上述对主副气囊材料的要求,目前最常用的艇囊囊体材料都是层压材料,包括耐环境层、气密层、承力层和粘接层等几个部分,如图3<sup>[13]</sup>所示。通过将具有各种特殊性能的层压组分有机

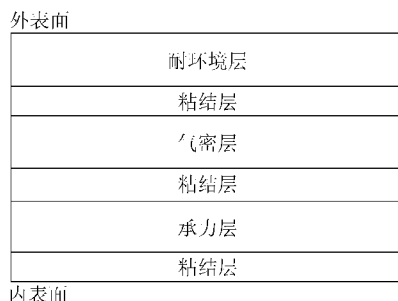


图3 典型层压板横截面结构<sup>[13]</sup>

Fig. 3 Crosssection of typical laminate material<sup>[13]</sup>

结合,从而使这种层压复合材料的综合性能满足平流层飞艇对囊体材料的特殊要求。在实际应用中,层压囊体材料通过内表面的粘结层与刚性龙骨相连接。

### 1.3 气密层材料

飞艇囊体材料问题是研制平流层飞艇的技术难点之一,而气密层材料又是囊体材料中最关键的技术,是决定平流层飞艇驻空时间的至关重要的因素。

目前,平流层飞艇一般选择氦气作为浮升气体。氦气属单原子分子,分子半径小,其范氏半径为0.122 nm。因此,氦气比其他气体如氮气、氧气、二氧化碳等更容易扩散、渗透。如氦气对polyvinylfluoride(PVF)的透过率大约是氮气透过率的2000倍<sup>[13]</sup>。由此可见,一般的气体阻隔材料难以满足囊体对气密层的要求,必须选择具有高气体阻隔性能的特殊材料作为气密层材料。

20世纪60年代以前曾用天然橡胶、动物胶、蜡、硝酸酯和醋酸酯等交替涂在织物上形成气密膜。如Hindenburg飞艇囊体材料用纤维素膜做气密层<sup>[14]</sup>。随着材料工业的发展,出现了氯丁橡胶、丁基橡胶等合成材料,大大提高了气密性。20世纪70年代后出现了更多阻隔性薄膜材料,如聚酯、聚偏氯乙烯、聚偏氟乙烯等。高分子薄膜之所以具有高气体阻隔性能,除了与其自身分子结构有关以外,还与在薄膜加工过程中可以采用双向拉伸提高高分子材料的结晶度有关。这种高分子膜不仅具有高阻隔性,而且具有高模量,可承受剪切应力。由此可见,具有高气体阻隔性能的高分子材料是平流层飞艇囊体气密层的首选材料。

图4比较了几种常用阻隔高分子材料的氧气、氦气透过性能<sup>[15]</sup>。聚酯中聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)阻隔性最好,但其价格昂贵,是聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的8~10倍,而且加工困难。PET也具有良好气体阻隔性,且化学性质稳定、力学强度高、质轻,因此有很好的发展前景。如美国Dupont公司生产的Mylar聚酯膜就是一种双向拉伸的PET膜,应用相当普遍。美国系留气球的防氦气渗漏层采用的聚酯薄膜是由分子量在20000~24000之间的聚酯材料经双向拉伸而成,其厚度在0.02~0.03 mm之间,这种薄膜由于结构致密,因而具有良好的抗渗透性,且不受大多数有机溶剂的腐蚀,耐老化性能好<sup>[16]</sup>。除了聚

酯外,聚偏二氯乙烯(PVDC)、乙烯-乙醇共聚合物(EVOH)以及尼龙等也具有优良的阻隔性能,但PVDC光氧化会变脆,抗冲击性及耐寒性不佳,EVOH耐热性差,吸湿,尼龙阻隔性受温度、湿度的影响大,因此,限制了它们在平流层飞艇囊体材料上的应用。

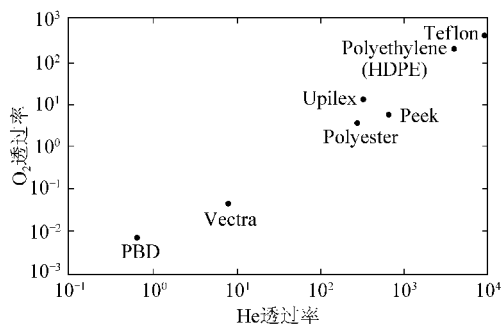


图4 不同阻隔材料的氧气、氮气透过数据比较<sup>[15]</sup>

Fig. 4 O<sub>2</sub> and He permeability of different materials<sup>[15]</sup>

大量实验研究和放飞试验表明,聚酯是高分子材料中最具实际应用价值的气密层材料,特别是PET薄膜,具有低渗透率、较高的强度和硬度、加工性能好、成本低,是目前应用最为广泛的艇囊囊体材料层压组分<sup>[13,17]</sup>。

## 2 气体透过聚合物膜机理

高分子材料只能部分结晶,用做气密层的高分子膜即使经过双向拉伸,分子链高度取向,也有无定形态存在。因此,一般高分子材料由结晶和无定形两部分组成。由于聚合物的结晶结构链段排列整齐、堆砌密度大,小分子渗透物难以渗入通过,因此小分子透过聚合物主要是通过渗入非晶区、结晶缺陷部分而实现的。

气体透过非多孔高聚物膜(包括均质膜、非对称膜、复合膜)的现象是以溶解-扩散机理来阐述的。在溶解-扩散过程<sup>[18]</sup>中,渗透剂如气体首先溶解在薄膜材料中,然后在浓度梯度作用下在薄膜厚度方向扩散,这个过程通常由4个步骤组成:①吸附,即气体分子与膜表面接触,发生吸附;②溶解,即气体分子在膜表面富集溶解,从而在膜两侧表面产生浓度梯度;③扩散,即气体分子在浓度差的作用下在膜厚度方向向另一侧扩散,气体主要在非结晶部分扩散,结晶部分能有效地阻止气体分子的移动;④解吸,即气体分子到达膜的另一侧时在表面发生解吸附。

如图5所示,上述溶解扩散过程刚开始时处于非稳定态,气体在膜内浓度呈非线性分布;当延

迟时间到达后,气体在膜内的扩散速度到达稳定状态,此时膜内气体的浓度沿膜厚呈线性分布。

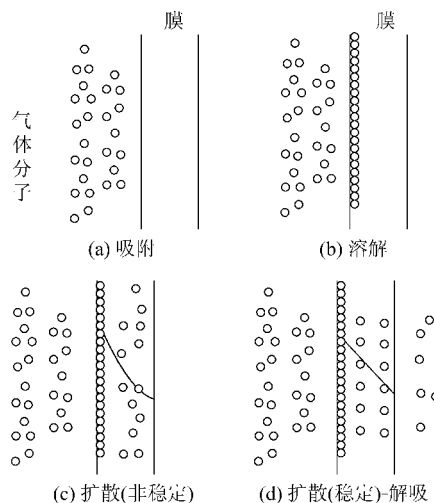


图5 气体透过高聚物膜的溶解-扩散过程

Fig. 5 Solution-diffusion process of gases permeate polymer films

对吸附和解吸这两个步骤的研究,一般是以Langmuir提出的单分子层吸附理论为基础。对于不存在玻璃态-橡胶态转化的稳态的气体-聚合物透过体系,吸附与解吸的速度远远大于溶解与扩散的速度,与溶解和扩散相比,吸附与解吸对气体透过的影响几乎可以忽略。因此,对气体透过聚合物的研究一般只考虑溶解和扩散过程。

溶解过程又分两步进行:首先,气体的小分子渗入聚合物内部,占据某些链段的自由空间,使聚合物出现轻微程度的溶胀;然后,气体小分子被分散在聚合物基体内,即与整个高分子混合从而溶解。溶解过程服从亨利定律,溶质的蒸汽压在等温等压下近似地与其在溶液中的物质的量成正比<sup>[19]</sup>:

$$c = Sp \quad (1)$$

式中: $c$ 为聚合物中气体的浓度, $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ ;  $S$ 为溶解系数,是温度和压力的函数, $\text{cm}^3 \cdot (\text{STP})/(\text{cm}^3 \cdot \text{Pa})$ ;  $p$ 为气体压力,Pa。

而溶解度系数与温度之间的关系遵循 Arrhenius 公式<sup>[20]</sup>:

$$S = S_0 \exp[-\Delta H_s/(RT)] \quad (2)$$

式中: $S_0$ 为与温度无关只与溶质和溶剂属性相关的固有溶解度系数, $\text{cm}^3 \cdot (\text{STP})/(\text{cm}^3 \cdot \text{Pa})$ ;  $\Delta H_s$ 为溶解热, $\text{J/mol}$ ;  $R$ 为摩尔气体常数, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ;  $T$ 为绝对温度,K。

扩散过程是气体透过聚合物过程中最慢又是最关键的步骤,直接决定了透过性能。从微

观上分析,气体中的扩散现象和气体分子热运动有直接关系。如图6所示,气体分子(用白色圆点表示)在S面下侧密度大,上侧密度小,由于气体分子的热运动,在同样的间隔时间内由下向上穿过S面的分子数比由上向下穿过S面的分子数多,因而存在净通量,这在宏观上就表现为扩散。

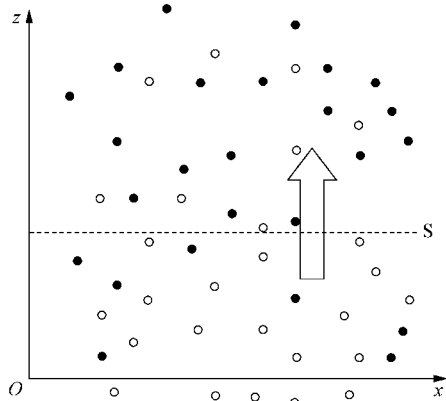


图6 扩散现象的微观示意图

Fig. 6 Microscopic sketch of diffusion process

稳态扩散过程可通过 Fick 第一定律描述,即

$$J = -D(\partial c / \partial x) \quad (3)$$

式中: $J$ 为某一方向上的扩散流量,对于气体透过聚合物定义为单位时间内在厚度方向通过聚合物表面单位面积的气体量, $\text{cm}^3/\text{s}$ ;  $D$ 为扩散系数, $\text{cm}^2/\text{s}$ ;  $\partial c / \partial x$ 为浓度梯度; $x$ 为薄膜厚度, $\text{cm}$ 。

扩散系数  $D$  与温度有关,同溶解度系数  $S$  一样,也遵循 Arrhenius 公式:

$$D = D_0 \exp[-E_d / (RT)] \quad (4)$$

式中: $D_0$ 为与温度无关而只与扩散剂属性相关的固有扩散系数, $\text{cm}^2/\text{s}$ ;  $E_d$ 为扩散活化能, $\text{J}/\text{mol}$ 。

从宏观角度看,通过上述溶解和扩散过程主控的气体透过聚合物过程,单位时间内通过单位面积的薄膜的气体透过量还可以表示为

$$J = P \frac{\Delta p}{d} \quad (5)$$

式中: $P$ 为透过系数, $\text{cm}^3 \cdot (\text{STP}) \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ;  $\Delta p$ 为薄膜两侧的气体压差, $\text{Pa}$ ;  $d$ 为薄膜厚度, $\text{cm}$ 。

$P$ 是气体在薄膜中的扩散系数  $D$  和溶解度系数  $S$  的乘积,即

$$P = DS \quad (6)$$

显然,与  $D$  和  $S$  一样, $P$  与温度的关系也遵

循 Arrhenius 公式:

$$P = P_0 \exp[-E_p / (RT)] \quad (7)$$

式中: $P_0$ 为与温度无关而只与扩散剂属性相关的固有渗透系数, $\text{cm}^3 \cdot (\text{STP}) \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ;  $E_p$ 为透过活化能, $\text{J}/\text{mol}$ 。

结合式(2)、式(4)、式(6)和式(7),可得

$$E_p = E_d + \Delta H_s \quad (8)$$

### 3 氦气透过聚合物研究现状

目前,提高驻空时间是各国平流层飞艇研究的热点。而平流层飞艇驻空时间的长短取决于层压囊体的气密层的气体透过性能,特别是对氦气的透过性能。显然,气密层对氦气的透过量越小,采用复合了该气密层的囊体材料的飞艇的驻空时间就越长。因此,研究囊体气密层的氦气透过性能、降低气密层的氦气透过量对研制高性能平流层飞艇是至关重要的。

相关研究<sup>[21-22]</sup>表明,氦气透过聚合物及其复合材料的透过系数、溶解系数以及扩散系数均满足 Arrhenius 定律。如德国的 J. Humpenoder<sup>[21]</sup>采用压差法分别测试了氦气、氢气和甲烷气体在几种不同聚合物膜中的透过量。这些聚合物包括环氧树脂、玻璃纤维增强环氧树脂、碳纤维增强环氧树脂、聚氨酯、高密度聚乙烯和聚氯乙烯等。结果表明,室温下氦气和氢气的透过系数相近,甲烷的透过系数较低,且氦气的透过活化能  $E_p$  要低于氢气和甲烷的  $E_p$ ,这主要是由于氦气分子半径较小,如其范氏半径为 122 pm,较容易透过。玻璃纤维增强环氧的透过性要低于碳纤维增强环氧。对于这两种纤维增强聚合物复合材料,温度与透过性的关系与纯聚合物一样也满足 Arrhenius 定律。法国 S. Disdier 等<sup>[22]</sup>考察了低温下玻璃纤维增强环氧体系的氦气透过性。结果表明:随着玻璃纤维含量的增加,透过系数降低。室温下,玻璃纤维体积分数为 65% 时的透过系数约为 25% 时的 1/10。在低温(260~350 K)条件下,气体透过复合材料的透过系数、溶解系数以及扩散系数均满足 Arrhenius 定律。

与其他气体相比,氦气的透过系数最大。1992年, D. R. Paul 等<sup>[23]</sup>考察了不同气体(氦气,氢气,氧气,氮气,二氧化碳,甲烷)室温下透过 poly[5,5-difluoro-6,6-bis(trifluoromethyl)norbornene](DFHFPNB)的透过系数、扩散系数和溶解系数。氦气由于其分子半径最小具有最高的

气体透过性,在 35 °C 其透过系数为 185 barrers,远远大于氧气(27.7 barrers)和氮气(10.5 barrers)。2006 年 P. Tremblay 等<sup>[24]</sup>应用一种新型的在线渗透测试仪器测试了不同的高聚物薄膜(聚二甲硅氧烷、聚异戊二烯、聚氨基甲酸酯)对不同气体(氦气、氮气、甲烷、二氧化碳、甲醛)的阻隔性,并通过测试渗透剂的物理性质(临界体积、沸点)和薄膜的玻璃化转变温度表征测试气体的渗透系数和高聚物薄膜的溶解系数。结果表明:针对聚二甲硅氧烷(PDMS)、聚异戊二烯(PI)、聚氨基甲酸酯(PU)和聚辛烯(PO)这 4 种聚合物,氦气的透过系数与其他气体透过系数的关系为  $P_{\text{He}} > P_{\text{N}_2} > P_{\text{CO}_2} > P_{\text{CH}_4} > P_{\text{CH}_2\text{O}}$ ; 针对氦气、氮气、二氧化碳、甲烷和甲醛这 5 种气体,几种高聚物薄膜的溶解系数关系为  $S_{\text{PU}} > S_{\text{PO}} > S_{\text{PI}} > S_{\text{PDMS}}$ 。

除了气体本身外,聚合物结构是影响气体透过聚合物薄膜的另一个重要因素。英国的 E. A. McGonigle 等<sup>[25]</sup>考察了不同气体(二氧化碳、氦气、氩气、氮气、氧气)透过双向拉伸的 PET, PEN 以及两者共聚物膜的透过性,并比较了不同的拉伸速率对透过性的影响。结果表明,气体的扩散性不仅受空洞尺寸及其含量的影响,还受到结晶度对气体通过基体渗透行为作用的影响。主链排列程度的变化也对气体在基体中的扩散性有显著的影响。气体的渗透行为受结晶度、高聚物主链排列和非晶相空洞结构三者共同作用。

进一步的研究还表明,氦气等气体的透过系数、扩散系数均与聚合物自由体积的倒数成线性关系。J. Y. Park 等<sup>[26]</sup>应用群体贡献理论预测了不同结构的具有刚性骨架的玻璃态高聚物对氦气的透过系数,他们的研究基于一个关于聚合物自由体积的经验模型,通过对自由体积计算方法的改进,得出更加精确的结果。结果表明:气体的透过系数与聚合物自由体积的倒数成线性关系。D. Ayala 等<sup>[27]</sup>考察了不同结构聚氨酯的自由体积与不同气体透过性的关系。结果也表明,气体的透过系数与自由体积的倒数呈线性关系。西班牙 J. P. G. Villaluenga 等<sup>[28]</sup>考察了不同加工工艺的低密度聚乙烯的气体透过性。结果表明:加工工艺的不同对气体的扩散系数影响较为显著,根据 Fujita 自由体积理论,扩散系数与自由体积的倒数呈线性关系。另外,俄罗斯的 A. Y. Alentiev 等<sup>[29]</sup>对近 300 种玻璃态聚合物的气体(氦气、氢气、氧气、氮气、二氧化碳、甲烷)透过性进行了总结,发现两种不同气体的透过系数、扩散系数的对数呈线性关系,

如式:  $\lg P_2 = a + b \lg P_1$  和  $\lg D_2 = f + g \lg D_1$  所示,并得到了不同对应气体的  $a, b, f, g$  值。

聚合物的分子量和取代基等都会影响气体的透过系数和扩散系数。1996 年,德国 Z. K. Xu 等<sup>[30]</sup>对 2,2-bis(3,4-dicarboxy phenyl) hexafluoropropane dianhydride-poly(phenylene sulfone imide)s(6FDA/PPSI)体系的气体透过性进行了研究。结果表明:随着苯砜单元个数的增加,聚合物的自由体积逐渐降低,进而气体的透过系数也有所降低。在 35 °C, 10 atm(1 atm=101 325 Pa)的测试条件下,6FDA/PPSI-1, 6FDA/PPSI-2 和 6FDA/PPSI-3 的氦气透过系数分别为 34.56, 34.12, 31.76 barrers。此外,作者还通过测试温度与透过系数和扩散系数的关系,计算出每一种气体/高聚物的透过活化能和扩散活化能。结果表明:随着苯砜单元个数的增加,活化能也增加。D. R. Paul 等<sup>[31]</sup>考察了 2,2-(4-羟苯基)金刚烷聚砜和 1,3-(4-羟苯基)金刚烷聚砜对几种气体(氦气、氢气、氧气、氮气、二氧化碳、甲烷)的透过性。结果表明:2,2-(4-hydroxyphenyl) adamantane polysulfone(2,2-ADM PSF)的氦气、氧气和二氧化碳的气体透过性比 1,3-(4-Hydroxyphenyl)adamantane polysulfone(1,3-ADM PSF)高将近 35%。2006 年,日本 Y. M. Hu 等<sup>[32]</sup>制备了含有硅氧基的聚二苯乙炔和含有羟基的聚二苯乙炔,并考察了不同取代基对聚合物膜气体透过性的影响。结果表明:含有硅氧基的聚二苯乙炔和含有羟基的聚二苯乙炔的氧气透过系数分别为 140~280 和 12~190 barrers,氦气透过系数分别为 180~300 和 47~300 barrers。经卤素和甲基取代膜的气体透过性要高于没有取代的膜,且卤素取代比甲基、乙基取代更有效地提高气体透过。这表明,小的球形取代基(卤素和甲基)的引入可以提高气体的透过性。

近年来,通过对聚合物进行改性降低其气体透过性能取得了很大进展。2005 年, Y. S. Bhole 等<sup>[33]</sup>对聚苯醚(PPO)用苯甲酰处理,得到一系列苯甲酰改性的 PPO。由于极性苯甲酰的作用,使得聚合物的链段能更好地排列,进而使得聚合物的透过性降低。经苯甲酰作用的 PPO 的氦气透过系数约为未经处理的 PPO 的一半。2006 年, T. Ogasawara 等<sup>[34]</sup>测试计算氦气通过不同蒙脱土含量的蒙脱土/环氧树脂纳米复合材料的透过系数、透气量,发现随着蒙脱土含量的增加,气体扩散系数减少,但是溶解系数增加,氦气透过能力

降低,并且证明氦气的扩散行为与 Hatta-Tatta-Eahelby 理论的计算结果一致。相较于纤维状、球状的填料,纳米级片层在聚合物中分散对气体的阻隔性更好。

分子自组装技术也开始应用于阻隔聚合物的研究。2005年,美国明尼苏达大学的化学工程和材料科学学院和科罗拉多大学波尔得分校的化学和生物工程学院的一项联合研究表明<sup>[35]</sup>,采用自组装的方法制备的层状聚乳酸-聚异戊二烯-聚乳酸(Poly(lactide-isoprene-lactide))聚合物膜中的聚异戊二烯(PI)层影响膜的弹性,而阻隔性主要受聚乳酸(PLA)层影响。该聚合物膜对氦气、氮气和氧气的扩散系数分别为  $1.4 \times 10^{-7}$ ,  $0.98 \times 10^{-7}$ ,  $1.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

#### 4 展 望

由于近空间特殊的战略价值,近空间飞行器特别是平流层飞艇受到了世界各国和地区的重视,目前许多国家都已经装备了信息战飞艇,主要执行侦察、监视和预警任务。中国幅员辽阔,具有漫长海岸线、边防线和国境线,因此,飞艇作为早期预警、反恐、边防、海防的空中监视平台在未来将具有重要的军事价值和广阔的发展前景。然而,中国对平流层飞艇囊体材料的研究起步较晚,特别是作为气密层材料的聚合物的研究方面尚属空白,国产聚合物薄膜对气体的阻隔性能难以满足实际需求。国内市场上商品化的囊体材料一般依靠进口,国防科技大学虽然在囊体材料的研究中取得了一定的成果,但其采用的气密层仍为日本可乐丽公司生产的 EVAL 膜。

本课题组近几年致力于新型高阻隔聚酯的研制工作,取得了很好的进展,相关内容将另文介绍。但是,将这种高阻隔聚酯用做飞艇囊体气密层材料,必须进一步进行高阻隔聚酯的工业化生产的研发工作,并通过双向拉伸生产出高结晶度的聚酯膜。由此可见,国产高阻隔气密层材料的缺乏已经成为严重影响中国飞艇行业发展的瓶颈,开展高阻隔聚合物的研究工作迫在眉睫,而将高阻隔聚合物应用于飞艇囊体则需要包括高阻隔聚合物的小试研究、中试研究和聚合物加工等至少3个阶段的研发工作,平流层飞艇气密层材料乃至平流层飞艇气囊材料的国产化研发任重道远。

#### 参 考 文 献

[1] 王彦广,李健全,李勇,等. 近空间飞行器的特点及其应

用前景[J]. 航天器工程, 2007, 16(1): 50-57.

Wang Yanguang, Li Jianquan, Li Yong, et al. Characters and application prospects of near space flying vehicles[J]. Spacecraft Engineering, 2007, 16(1): 50-57. (in Chinese)

[2] 曹秀云. 近空间飞行器成为各国近期研究的热点(上)[J]. 中国航天, 2006(6): 32-35.

Cao Xiuyun. Near space flying vehicle; hot issue of recent research for many countries I[J]. Aerospace China, 2006(6): 32-35. (in Chinese)

[3] 李焱,才满瑞,佟艳春. 临近空间飞行器的种类及军事应用[J]. 中国航天, 2007(10): 39-44.

Li Yan, Cai Manrui, Tong Yanchun. Type and military application of near space flying vehicle[J]. Aerospace China, 2007(10): 39-44. (in Chinese)

[4] 曹秀云. 近空间飞行器成为各国近期研究的热点(下)[J]. 中国航天, 2006(7): 30-32.

Cao Xiuyun. Near space flying vehicle; hot issue of recent research for many countries II[J]. Aerospace China, 2006(7): 30-32. (in Chinese)

[5] Smith S, Lee M. The hisentinel airship[C]//7th AIAA Aviation Technology, Integration and Operations Conference(ATIO). Belfast, Northern Ireland; AIAA, 2007: 1-12.

[6] 尹志忠,李强. 近空间飞行器及其军事应用分析[J]. 装备指挥技术学院学报, 2006, 17(5): 64-68.

Yin Zhizhong, Li Qiang. Analysis of near space vehicle and its military application[J]. Journal of the Academy of Equipment Command & Technology, 2006, 17(5): 64-68. (in Chinese)

[7] 贾重任. 浮空器在武器装备信息化中的优势分析[J]. 飞机设计, 2004(2): 23-27.

Jia Zhongren. Analysis of advantages of aerostats in reconnaissance surveillance and intelligence[J]. Aircraft Design, 2004(2): 23-27. (in Chinese)

[8] Sano M, Komatsu K, Kimura J, et al. Airship shaped balloon test flights to the stratosphere[C]// AIAA's 3rd Annual Aviation Technology, Integration, and Operations (ATIO) Technology. Denver, Colorado; AIAA, 2003.

[9] 兰俊杰,任寿亭,邓光海. 飞艇的信息战应用研究[J]. 航天电子对抗, 2007, 23(2): 22-37.

Lan Junjie, Ren Shouting, Deng Guanghai. Application of airship in information warfare[J]. Aerospace Electronic Warfare, 2007, 23(2): 22-37. (in Chinese)

[10] Kim D M, Lee Y G, Kang W G, et al. Korea stratospheric airship program and current results[C]// AIAA's 3rd Annual Aviation Technology, Integration, and Operations (ATIO) Technology. Denver, Colorado; AIAA, 2003.

[11] Horkheimer D P. Ammonia—a solution for airships demanding rapid changes in net buoyancy[C]// AIAA 5th Aviation, Technology, Integration, and Operations Conference (ATIO). Arlington, Virginia; AIAA, 2005.

[12] 顾正铭. 平流层飞艇蒙皮材料的研究[J]. 航天返回与遥

- 感, 2007, 28(1): 62-66.  
Gu Zhengming. Research of stratospheric airships' skin material[J]. *Spacecraft Recovery & Remote Sensing*, 2007, 28(1): 62-66. (in Chinese)
- [13] Khoury G A, Gillett J D. *Airship technology* [M]. Cambridge, U. K.: Cambridge University Press, 1999: 140-160.
- [14] Bailey D B. *Military and Civil Applications for Airships* [C] // *Proceedings of the International Conference: Airship Design and Operation—Present and Future*. 1986.
- [15] Yavrouian A, Yen S P S, Plett G, et al. High temperature materials for venus balloon envelopes[R]. AIAA-95-1617, 1995.
- [16] 王维相, 翁亚栋. 系留气球和飞艇的应用与发展[J]. *世界橡胶工业*, 2007, 34(10): 44-49.  
Wang Weixiang, Weng Yadong. Application and trends for mooring ballon and airship[J]. *World Rubber Industry*, 2007, 34(10): 44-49. (in Chinese)
- [17] Sterling J, Debora A. Laboratory analysis of polymer thin films for planetary balloons and gossamer structures[C] // *45th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics & Materials Conference*. Palm Springs, California: AIAA, 2004.
- [18] 姜允中. 包装膜的气体渗透机理与各种测试方法的分析比较[J]. *塑料包装*, 2004, 14(3): 46-48.  
Jiang Yunzhong. The mechanism of gases permeate packaging films and the testing methods[J]. *Plastics Packaging*, 2004, 14(3): 46-48. (in Chinese)
- [19] 骆光林. *包装材料学* [M]. 北京: 印刷工业出版社, 2006: 51-54.  
Luo Guanglin. *Packaging materials* [M]. Beijing: Printing Industry Press, 2006: 51-54. (in Chinese)
- [20] 赵江. 压差法透气性测试的现状与发展[J]. *中国包装工业*, 2005(7): 58-60.  
Zhao Jiang. Status quo and development for the test[J]. *China Packaging Industry*, 2005(7): 58-60. (in Chinese)
- [21] Humpenoder J. Gas permeation of fibre reinforced plastics [J]. *Cryogenics*, 1998, 38(1): 143-147.
- [22] Disdier S, Rey J M, Pailler P, et al. Helium permeation in composite materials for cryogenic application [J]. *Cryogenics*, 1998, 38(1): 135-142.
- [23] Teplyakov V V, Paul D R. Gas permeation in a fluorine-containing polynorbornene [J]. *Macromolecules*, 1992, 25(16): 4218-4219.
- [24] Tremblay P, Savard M M, Vermette J, et al. Gas permeability, diffusivity and solubility of nitrogen, helium, methane, carbon dioxide and formaldehyde in dense polymeric membranes using a new on-line permeation apparatus [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 282(1-2): 245-256.
- [25] McGonigle E A, Liggat J J, Pethrick R A, et al. Permeability of N<sub>2</sub>, Ar, He, O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> through biaxially oriented polyester films—dependence on free volume [J]. *Polymer*, 2001, 42(6): 2413-2426.
- [26] Park J Y, Paul D R. Correlation and prediction of gas permeability in glassy polymer membrane materials via a modified free volume based group contribution method [J]. *Journal of Membrane Science*, 1997, 125(1): 23-39.
- [27] Ayala D, Lozano A E, Abajo J, et al. Gas separation properties of aromatic polyimides [J]. *Journal of Membrane Science*, 2003, 215(1-2): 61-73.
- [28] Villaluenga J P G, Seoane B, Compan V. Diffusional characteristics of coextruded linear low-density polyethylenes prepared from different conditions of processing [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 70(1): 23-37.
- [29] Alentiev A Y, Yampolskii Y P. Free volume model and tradeoff relations of gas permeability and selectivity in glassy polymers [J]. *Journal of Membrane Science*, 2000, 165(2): 201-216.
- [30] Xu Z K, Bohning M, Springer J, et al. Gas transport properties of soluble poly(phenylene Sulfone Imide)s [J]. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 1997, 35(2): 1855-1868.
- [31] Pixton M R, Paul D R. Gas transport properties of adamantanebased polysulfones [J]. *Polymer*, 1995, 36(16): 3165-3172.
- [32] Hu Y M, Sakaguchi T, Shiotsuki M, et al. Synthesis and characterization of poly(diphenylacetylenes) containing both hydroxy and halogen/alkyl groups as gas separation membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 285(1-2): 412-419.
- [33] Bhole Y S, Kharul U K, Somani S P, et al. Benzoylation of polyphenylene oxide: characterization and gas permeability investigations [J]. *European Polymer Journal*, 2005, 41(10): 2461-2471.
- [34] Ogasawara T, Ishida Y, Ishikawa T, et al. Helium gas permeability of montmorillonite/epoxy nanocomposites [J]. *Composites: Part A*, 2006, 37(12): 2236-2240.
- [35] Lape N K, Mao H, Camper D, et al. Barrier membranes of self-assembled lamellar poly(lactide-isoprene-lactide) triblock copolymers [J]. *Journal of Membrane Science*, 2005, 259(1-2): 1-9.

#### 作者简介:

赵臻璐(1984—) 女, 博士研究生。主要研究方向: 高分子及其复合材料。

Tel: 010-82338827

E-mail: zhaozhenlu@mse.buaa.edu.cn

(编辑: 蔡斐)