

BARIEROWOŚĆ MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH METODY I TECHNIKI BADAŃ

Iwona Michalska-Požoga

Katedra Inżynierii Spożywczej i Tworzyw Sztucznych, Politechnika Koszalińska
ul. Raclawicka 15–17, 75-620 Koszalin, iwona.michalska-pozoga@tu.koszalin.pl

Streszczenie. W artykule przedstawiono jedną z charakterystycznych właściwości materiałów polimerowych: współczynnik przepuszczalności gazów i pary wodnej. Opisano go na przykładzie najpopularniejszych i najczęściej stosowanych materiałów. Następnie dokonano porównania materiałów między sobą. Scharakteryzowano również metody oznaczania przepuszczalności materiałów polimerowych.

Słowa kluczowe: materiały polimerowe, barierowość, przepuszczalność gazów, przepuszczalność pary wodnej

WSTĘP

Globalne zużycie różnych odmian tworzyw w Europie w 2005 r. wyniosło 53 mln ton [www.opakowania.com.pl]. Tworzywa polimerowe stosowane są w wielu dziedzinach: opakownictwo 38,1%, artykuły gospodarstwa domowego 22,3%, budownictwo 17,6%, elektronika i elektrotechnika 7,3%, motoryzacja 7%, rolnictwo 2,5% [www.rcie.rzeszow.pl]. Przy zaistniałych potrzebach rynku dużą wagę przywiązuje się do jednego z podstawowych właściwości tych tworzyw, a mianowicie przepuszczalności par i gazów. Współczynnik ten ma największe znaczenie w przemyśle opakowaniowym i w budownictwie.

Barierowość materiału określa się jako jego zdolność do ograniczania przepuszczalności par i gazów. Przepuszczalność pary wodnej to ilość pary określona w gramach, która dyfunduje przez powierzchnię 1 m^2 badanej folii w czasie 1 doby, przy 85% wilgotności, w temperaturze 20°C [PN-EN ISO 15106-1, 2, 3: 2005]. Natomiast przepuszczalność gazu to ilość gazu, która w ciągu 1 doby przenika przez 1 m^2 folii w określonej temperaturze i przy określonej różnicy ciśnień [PN-EN ISO 4080: 1998/AC: 2000]. Metodę badania przepuszczalności gazów opisuje również amerykańska norma ASTM D1434-82(2003) [Piecyk 2005]. Przenikalność jako próba porównawcza jest szeroko stosowana i ułatwia wstępne określenie przydatności materiału do danego celu.

MATERIAŁY POLIMEROWE I ICH BARIEROWOŚĆ

W tabeli 1 zestawiono najpopularniejsze materiały polimerowe w zależności od współczynnika przenikalności gazów.

Tabela 1. Współczynnik przepuszczalności gazów dla różnych materiałów polimerowych ($t = 25^{\circ}\text{C}$ dla folii o grubości 0,025 mm) [Czerniawski i Nassalski 1970, Piecyk 2005]

Table 1. Coefficient of the penetrability of gases for various polymer materials ($t = 25^{\circ}\text{C}$ for the foil about the thickness 0.025 mm)

Tworzywa polimerowe	Przenikalność gazów $\text{cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot 10^{-10} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm}$		
	N_2	O_2	CO_2
-			
PE-LD	1,8	4,0	15,0
PE-HD	0,3	1,1	4,3
PS	0,7	5,0	25,0
PA	0,01	0,04	0,2
PVC	0,03	0,09	0,8
PP	0,47	2,1	6,0
PET	0,007	0,04	0,3

Najpopularniejszym i najbardziej dostępnym tworzywem polimerowym jest polietylen, a szczególnie PE-LD, jednak w stosunku do innych tworzyw łatwo przepuszczającym gazy. Zmniejszenie przenikalności gazów w tym materiale można uzyskać dzięki użytkowaniu w obniżonej temperaturze. Tworzywami charakteryzującymi się również dużą przenikalnością gazów, ale i łatwym przetwórstwem są polistyren (PS) i polipropylen (PP). Jednak ilość gazów przenikających przez folie PP jest wyraźnie niższa niż w przypadku PE-LD. Niską przepuszczalność gazów, a więc najlepszą barierowość mają materiały z polichlorku winylu (PVC), poliamidu (PA) i politereftalanu etylenu (PET). Tworzywa te są często składnikami materiałów wielowarstwowych.

Wzrost współczynnika przenikalności gazów może być spowodowany wzrostem temperatury, natomiast wzrost stopnia usieciowania wpływa na zmniejszenie przenikalności gazów.

W tabeli 2 przedstawiono współczynniki przenikalności pary wodnej wybranych tworzyw polimerowych. Folie z polietylenu charakteryzują się niską przenikalnością pary wodnej szczególnie PE-HD. Zależy to m.in. od stopnia krystaliczności: wraz ze wzrostem krystaliczności maleje przenikalność. Często przyjmuje się, że ilość pary wodnej przenikającej przez folie PE jest odwrotnie proporcjonalna do grubości folii. Różnicę w przenikaniu pary wodnej obserwuje się przy foliach do grubości 0,060 mm. Materiałem charakteryzującym się najwyższą przepuszczalnością pary wodnej jest poliamid (PA). Współczynnik ten zależy od temperatury, wilgotności, a także ciśnienia, w których materiał jest używany. Wynika z tego, że warunki prób podczas przeprowadzania badań powinny być takie same jak warunki, w których dane tworzywo będzie używane.

Tabela 2. Współczynnik przepuszczalności pary wodnej dla różnych materiałów polimerowych (wilgotność 90%, $t = 40^{\circ}\text{C}$) [Czerniawski i Nassalski 1970, Piecyk 2005]

Table 2. Coefficient of the penetrability of water steam for various polymer materials (wetness 90%, $t = 40^{\circ}\text{C}$)

Tworzywo polimerowe	Przenikalność pary wodnej $\text{g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$
PE-LD	17,7
PE-HD	5,9
PS	131,8
PA	158,1
PVC	46,5
PP	10,7
PET	20,2

Ogólna zasada brzmi, że tworzywa poliolefinowe charakteryzujące się dobrą barierowością dla pary wodnej mają niską przepuszczalnością dla gazów i odwrotnie.

METODY I TECHNIKI BADAŃ PRZENIKALNOŚCI MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

Przenikalność gazów oznacza się za pomocą metod, które można podzielić na dwie grupy. W pierwszej grupie w obu warstwach badanego tworzywa występuje ten sam gaz pod różnym ciśnieniem. Zaliczamy do nich metody manometryczne i objętościowe. Metody manometryczne opierają się na zaleceniach normy ASTM D 1434–66. W tym przypadku przenikalność gazów oblicza się z szybkości zmian ciśnienia. Metody te są najbardziej rozpowszechnione. Natomiast metody objętościowe polegają na tym, że przenikanie gazu przez próbkę powoduje zmianę objętości gazu po stronie niższego ciśnienia. Szybkość zmian tej objętości jest miarą przenikalności. Metody te są rzadziej stosowane.

W przypadku drugiej grupy metod (metody izostatyczne) po obu stronach tworzywa panuje jednakowe ciśnienie, natomiast różny jest skład gazu. Metody te nie powodują obciążenia folii. Miarą przenikalności gazu w tych metodach jest wzrost stężenia gazu, który oznaczyć można na podstawie analizy interferometrycznej, pomiaru przewodnictwa cieplnego gazu, pomiaru radioaktywności i chromatografii gazowej. Metody te mają zastosowanie w wielu badaniach charakteryzujących się różnymi warunkami. Badanie przenikalności pary wodnej można realizować dwiema metodami. Metoda wagowa wykonywana jest zgodnie z polską normą PN 82/O-79111, która jest zgodna z wymaganiami normy PN-ISO 2528: 2000. Metoda ta jest niedokładna, ale popularna, ponieważ może być stosowana nawet w laboratoriach o niewielkim wyposażeniu. Wadą tej metody jest długi czas pomiaru, dlatego też stosuje się szybkie metody pomiarowe, do których zaliczamy metody wykorzystujące wilgotnościomierze elektryczne. Miarą przenikalności pary wodnej w tej metodzie jest szybkość wzrostu wilgotności powietrza

w części, gdzie jest ono suche (ponad próbką) [Czerniawski 1970, Kwiatkowski 1996, Świątecka i Podsiadło 2007].

Producenci urządzeń do badania przenikalności gazów to m.in. PBI-Dansensor A/S z Danii, natomiast do badania przenikalności pary wodnej Thwing-Albert Europe z Niemiec.

PIŚMIENNICTWO

- Czerniawski B., Nassalski A. 1970. Folie opakowaniowe. WNT, Warszawa.
Kwiatkowski J. 1996. Ćwiczenia z towaroznawstwa opakowań. Akademia Ekonomiczna, Poznań.
Piecyk L. 2005. Właściwości barierowe tworzyw sztucznych i metody ich oceny. Laboratorium 6, 6.
Świątecka D., Podsiadło H. 2007. Wymagania stawiane opakowaniom do produktów spożywczych i metody badań tych opakowań. Opakowanie 9.
www.opakowania.com.pl. Prognoza zużycia tworzyw sztucznych do roku 2010.
www.rcie.rzeszow.pl. Raport APME. Perspektywy rozwoju i stan obecny.

THE BARRIER PROPERTIES OF POLYMER MATERIALS THE METHOD AND TECHNIQUE INVESTIGATIONS

Summary. In the paper we present one from the characteristic proprieties of polymer materials, and namely the coefficient of the penetrability of gases and water steam. This coefficient description on the example of the most the most popular and applied the most often materials. Then was executed the comparison of materials between oneself. Describe also the methods of marking the penetrability of polymer materials.

Key words: polymer materials, the barrier properties, penetrability of gases, penetrability of water steam