

Műanyagok áteresztőképességének vizsgálata

Tárgyszavak: műanyag; fólia; palack; oxigén; szén-dioxid; üzemanyag; áteresztőképesség; vizsgálat; módszer; élelmiszeripar; autógyártás.

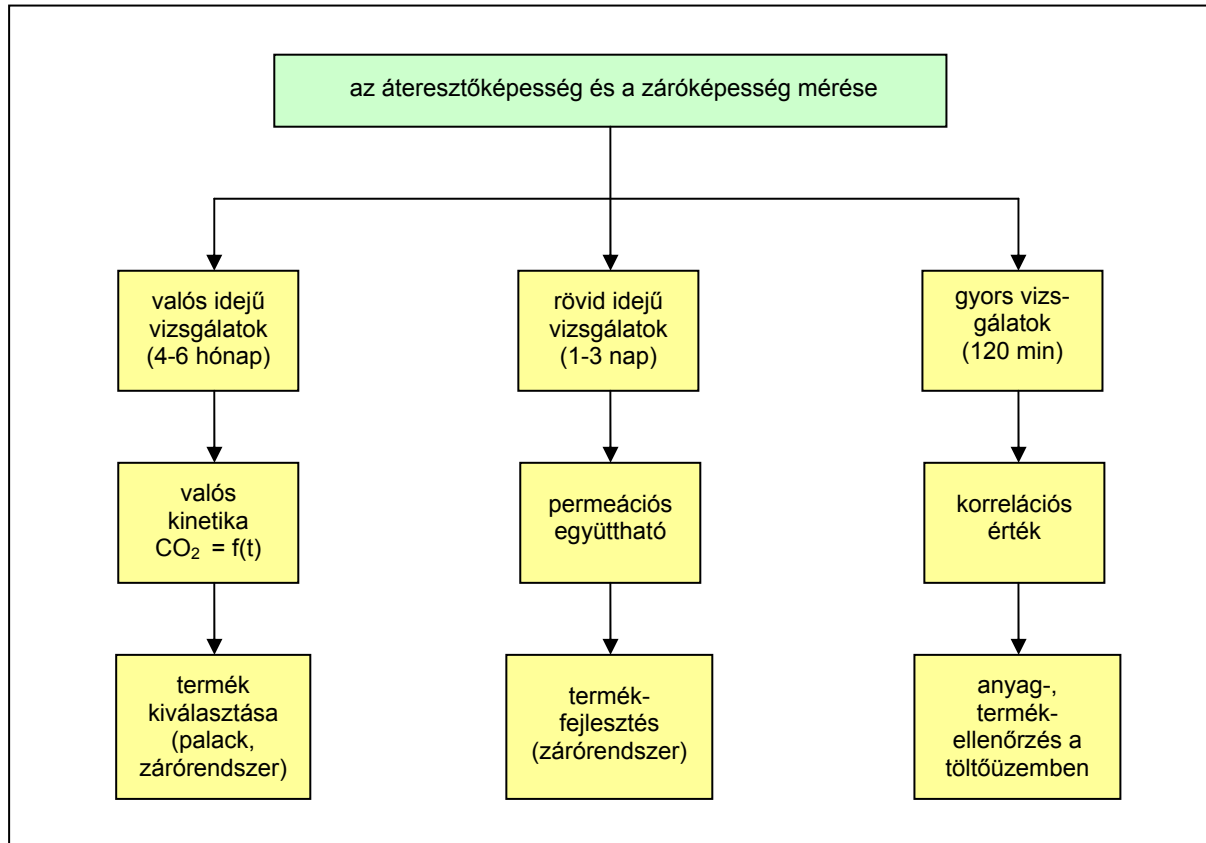
A műanyagok gázáteresztő képességének ismerete és szabályozása nagyon fontos az élelmiszeriparban, ahol a hajlékony fóliás csomagolásba nem hatolhat be az oxigén, mert rontja az áru minőségét és csökkenti eltarthatóságát. A védőgáz csomagolásból pedig a gáz nem illanhat el. A műanyag palackban forgalmazott üdítőitalba sem juthat oxigén, és nem veszítheti el az ital széndioxid-tartalmát sem. Ennek megoldása alapvető feltétele a műanyag söröspalackok elterjedésének is. Hasonlóan fontos a gépkocsik műanyag üzemanyagtartályának és vezetékrendszerének tömörsége, mert az egyre szigorodó előírások meglehetősen szűkre szabják a levegőbe jutható illékony szénhidrogének határértékét. Az áteresztőképesség mérésére szolgáló vizsgálati módszerek és a záróképesség kézben tartására alkalmas eszközök kifejlesztése nagy erővel folyik.

Oxigén- és széndioxid-áteresztés a söröspalackokon és kupakokon keresztül

A berlini söripari kutató- és fejlesztőcentrum (VLB Berlin) önálló műanyagipari részleget alakított ki, amelyben a műanyagok jellemzésével, feldolgozásával és újrafeldolgozásával foglalkoznak. *Kutatják az anyagjellemzők és a feldolgozott termékek tulajdonságai, valamint a már megtöltött palackok viselkedése közti összefüggéseket.* A VLB felkészült a palackok és az előformák vizsgálatára, és a következőkben tud segítséget nyújtani:

- a palackok és az előformák vizuális ellenőrzése,
- tömeg, átmérő, keresztirányú méretpontosság, töltési térfogat,
- ejtővizsgálat, repesztési vizsgálat,
- tengelyirányú nyomásállóság,
- belső viszkozitás,
- kristályosság, üvegesedési hőmérséklet,
- zsugorodás és kiterjedés,
- vegyszerállóság, feszültségrepedezés,

- érzékszervi vizsgálatok,
- migráció,
- fényáteresztő képesség,
- CO₂- és O₂-áteresztő képesség.



1. ábra A gázáteresztés és a záróképesség vizsgálatának különféle módszerei és azok felhasználásának célja a műanyag palackok gyártásában

A munka egyik leglényegesebb kérdése a záróképesség vizsgálata és az áteresztőképességet vizsgáló módszerek fejlesztése. Többféle technológia áll rendelkezésre (többbrétegű palackok, bevonatok, új monorétegű ötvözetek és kopolimerek), amelyeket lehetőleg gyors módszerekkel kell összehasonlítani és értékelni. A módszernek nem csak gyorsnak, de pontosnak és reprodukálhatónak is kell lennie. Mielőtt egy sörgyár vagy egy töltőüzem átállna egy újfajta műanyag palack használatára (vagy egyáltalán ki akarja próbálni a műanyag palackot az üveg helyett), széles körű vizsgálatokat igényel döntéséhez – többek között permeációs (áteresztőképességi) méréseket. Ahhoz, hogy a műanyag gázáteresztő képességének a termékre gyakorolt hatását megvizsgálják, valós idejű vizsgálatokra van szükség, amelyek időtartama összemérhető a forgalmazott termék élettartamával. Ha egy műanyagot már bevezettek

a használatba, *szükség van perces-órás időtartamú gyorstesztekre is, amelyekkel az anyagminőséget vagy a gyártást ellenőrizni lehet.* Ha pl. bevonatot készítenek, és a minőség-ellenőrzés hibát észlel, a termelést gyorsan le kell állítani és a hibát ki kell küszöbölni. Az *1. ábra* rövid összefoglalást ad a gáz-áteresztési ill. zárási jellemzők mérési lehetőségeiről. Tekintettel arra, hogy minden felhasználónak kissé eltérők a követelményei, újabb (valós idejű vagy gyorsított) módszerek fejlesztésén is dolgoznak. A módszerek változatossága miatt azonban azt is meg kell vizsgálni, hogy mennyire azonosak vagy összevethetőek a különböző módszerekkel nyert adatok. Enélkül ugyanis a különböző módszerekkel bevizsgált bevonatok és záróelemek nem hasonlíthatók össze egymással.

A VLB kutatóintézetben szisztematikusan megvizsgálták különféle műanyag palackok és záróelemek (rányomható és csavaros fémkupakok) oxigén- és széndioxid-áteresztő képességét. Erre a következő módszerek álltak rendelkezésre:

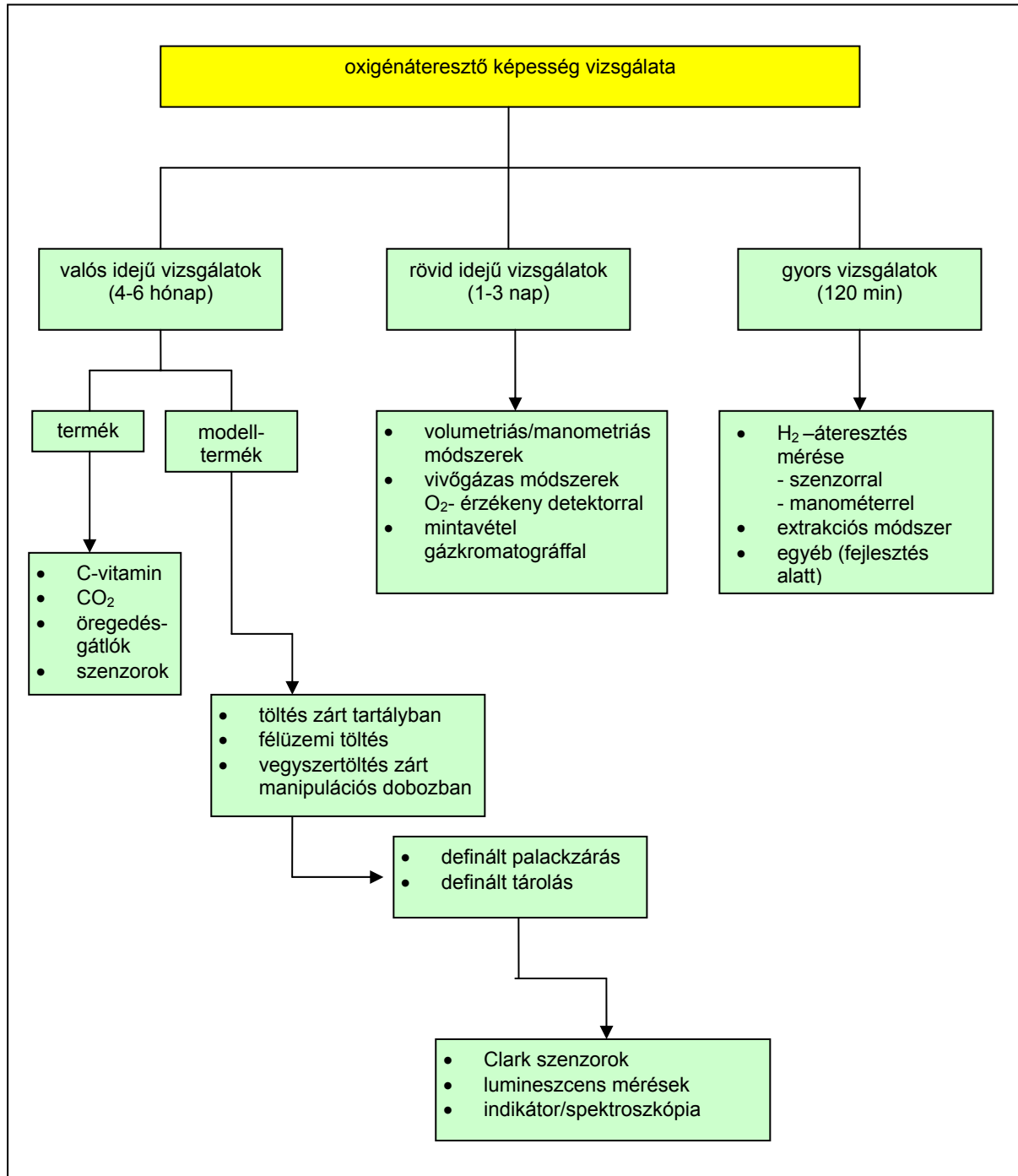
- valós idejű mérések optikai oxigénszenzorral,
- valós idejű mérés membrán nélküli Clark szenzorral,
- valós idejű mérés potenciosztatikus szenzorral,
- hidrogénes gyors permeációs teszt,
- vízgőzmigrációs teszt (gyorsteszt).

A különböző módszerekről a *2. ábra* ad összefoglalást.

Valós idejű mérések

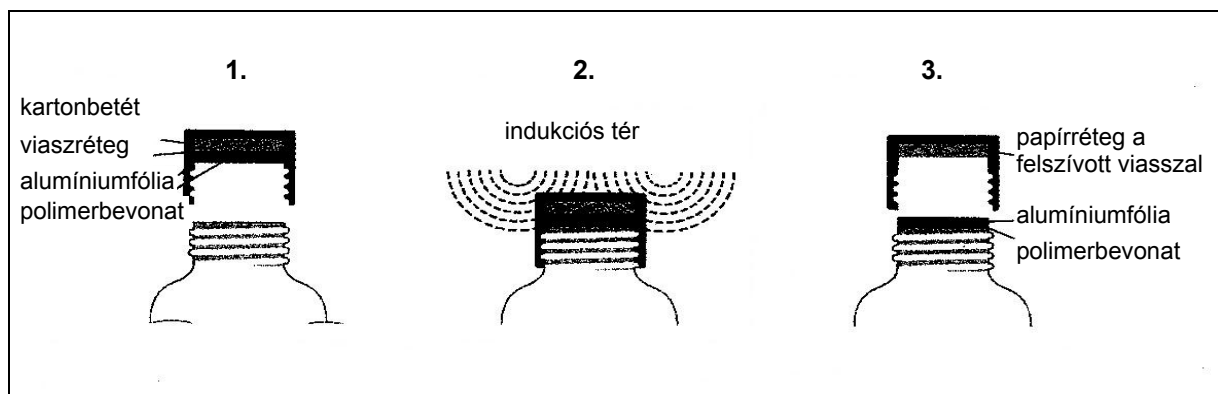
A valós idejű mérésekben csomagolandó terméket vagy egy modellterméket töltenek a palackba definiált körülmények között. A termékkel végzett kísérletek lehetőséget kínálnak olyan követő jellegű vizsgálatokra, amelyekből kiderül, hogy miként alakul a termék íze, összetétele, az aromaanyagok miként változnak stb. A sör és a szénsavas üdítőitalok CO₂-tartalmának változása közvetlenül követhető, mert itt nincs detektálható reakció az ital más komponenseivel. A palackba bejutó oxigén mennyisége ezzel szemben csökken a lejátszódó reakciók következtében, de ez pl. a sörnél nem mérhető közvetlenül. Gyümölcslevek C-vitamintartalmának változásából következtetni lehet a bejutó (és elreagáló) oxigén mennyiségére. Ez a reakció mindenesetre érzékenyen függ egyéb komponensek (pl. a vas) jelenlététől. Ezért a valós termék helyett többnyire célszerű valamilyen modellterméket használni. Sör szimulációjára gázmentesített, majd szén-dioxiddal dúsított vizet használnak (esetleg alkohol hozzáadásával). A töltést üzemi vagy félüzemi berendezésben végzik, ahol minimális az oxigénfelvétel a töltés során. Ugyancsak bevált módszer a víz termikus légmentesítése zárt tartályban, ahol a megtöltendő palackokat a vízszint alá nyomják. Itt a szén-dioxiddal való dúsítást és a lezárást is zárt térben végzik. A poli(etilén-tereftalát) (PET) palackokat az üveg- és a poli(etilén-naftalát) (PEN) palackokkal szemben hőérzékenységük miatt előzőleg átöblítik szén-dioxiddal, és csak a hűtési fázisban helyezik be a tartályba.

A rányomható, csavaros vagy feltéphető kupakokat többnyire üvegpalackokon használják. Ahhoz, hogy a műanyag palackok záróképességét a lezárástól függetlenül vizsgálni lehessen, a palackok száját gáztömör módon le kell zárni. Ehhez egy indukciós eleven működő kupaklezáró készüléket használ-



2. ábra A műanyag palackok gááteresztésének vizsgálatához alkalmazott vizsgálatok áttekintése

nak (3. ábra). Segítségével az alumíniumszigetelést ragasztóanyag felhasználása nélkül lehet a tömítőajakra rögzíteni. A vizsgálandó palackot különlegesen kiképzett csavaros műanyag záróelemmel kell lezárni. Ebben a kupakban több réteg található: egy kartonpapír réteg, egy viaszréteg, egy alumíniumfólia és egy műanyag réteg. Az alumíniumréteget indukciós úton felmelegítik, ettől megolvad a viaszréteg és elválik az alumíniumfóliától. Ugyanakkor megolvad az alumíniumfólián levő műanyag réteg is, és ráolvad a műanyag palack szájára. Megfelelő számú palackot lezárnak az adott módszerrel, majd definiált klimatikus körülmények között ($23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, 50%-os relatív páratartalom stb.) tárolják őket. Adott tárolási idők után mérik a folyadék oxigén- és széndioxid-tartalmát. Itt a mérés (eltérően a gyorsított vagy rövid idejű módszerektől) a folyadékfázisban történik. Az oxigénkoncentrációt Clark-szenzorral (egy amperometriás, átfolyós detektorral) mérik. *Lehetőség van roncsolásmentes vizsgálatra is, ilyenkor az oxigénnek egy fémorganikus színezék lumineszcenciájára gyakorolt kioltó hatását vizsgálják.* Ilyen esetben egy színezéssel bevont lapkát juttatnak be a palackba, kívülről egy fényvezető segítségével fényimpulzust juttatnak a színezékre, és mérik az emittált fény intenzitásának változását. Az időállandó csökken az oxigénkoncentrációval.



3. ábra Indukciós elven működő kupaklezáró berendezés működésének vázlatja

Rövid idejű mérések

A rövid idejű méréseknél megvárják, amíg beáll az egyensúlyi állapot, majd pontszerű áteresztési értéket mérnek. A hajlékony műanyag élelmiszeripari csomagolóanyagokról már sok tapasztalatot gyűjtöttek össze, mérésre a vivőgázos módszert használják a DIN 53380-3 szabványnak megfelelően. Ennek a módszernek kis módosításával a palackok záróelemeinek áteresztőképessége is megmérhető. *A valós viszonyoktól eltérően azonban a permeációt itt nem folyadékban, hanem egy vivőgázban határozzák meg.* A mért érték

ilyenkor a permeációs együttható. Ahhoz, hogy ebből kiszámítsák az oxigénfelvétel időfüggését a palackban, matematikai modellt kell alkalmazni, amelynek segítségével a kinetika bizonyos egyszerűsítésekkel megkapható. A vivőgázos módszer termékfejlesztéshez megfelelő, amelynek segítségével a különbségek gyorsan és precízen megállapíthatók (1. táblázat).

1. táblázat

A különböző záróelemek kódja

1. záróelem	szabványos söröskupak
2. záróelem	oxigénmegkötő söröskupak
3. záróelem	kétrészes oxigénmegkötő műanyag + csavaros kupak
4. záróelem	egyrészes műanyag + csavaros kupak

Léteznek egyéb rövid idejű mérések is, pl. a manométeres módszer (abszolút nyomásmérés), amely azonban nem gázspecifikus, valamint egy kváziizosztikus módszer, ahol a gázmintákat gázkromatográffal analizálják. Mindegyik módszerre jellemző, hogy ki kell várni egy instacionárius fázist, amíg ki nem alakul a stacionárius koncentrációprofil a műanyag rétegben. Adig az oldott oxigén deszorpciója miatt a valóságosnál nagyobb gázáram tapasztalható. Emiatt a mérés 1–3 napot vesz igénybe.

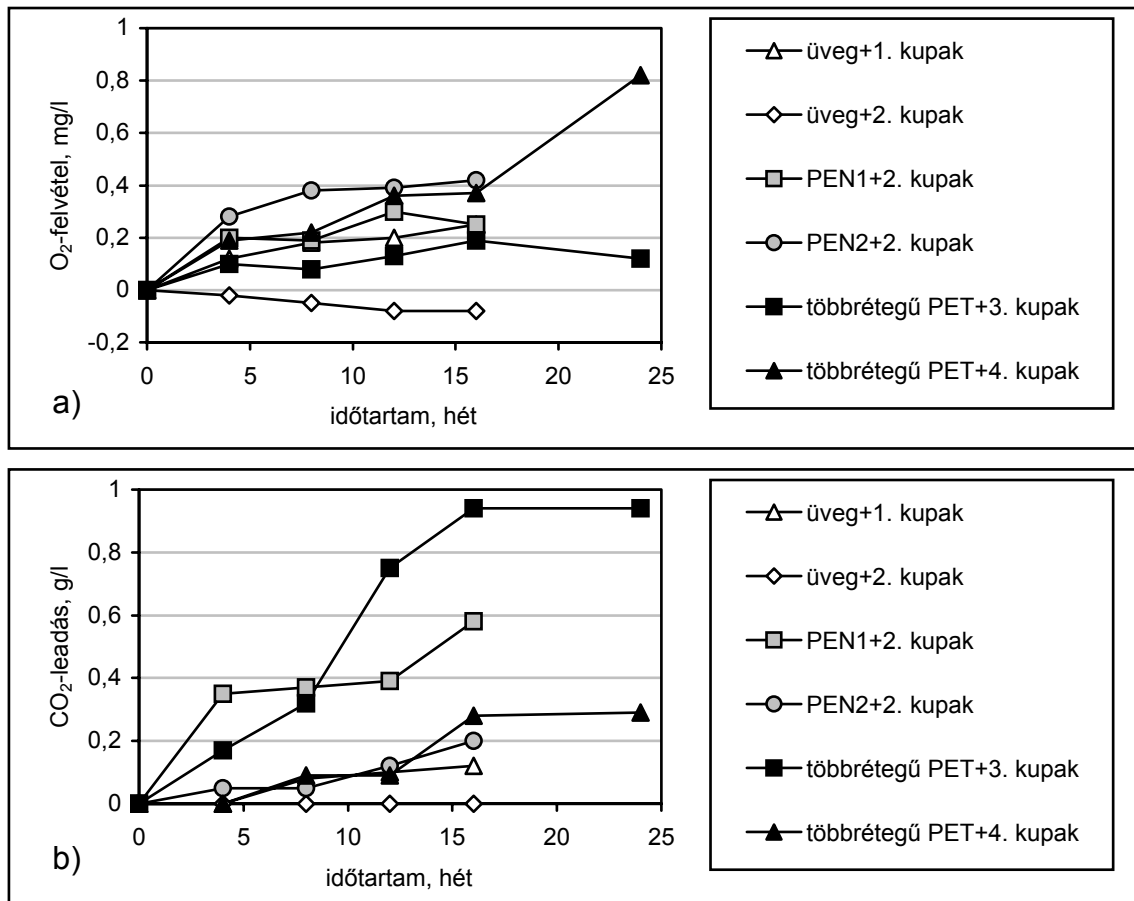
Gyorsított mérések

A gyorsított módszerekben a mérési időt annyira leshorították, hogy alkalmasak legyenek a gyártás alatt végzett minőség-ellenőrzésre, ill. a beavatkozásra, ha valamilyen hiba lép fel. Ehhez arra van szükség, hogy az instacionárius (átmeneti) fázist minél hamarabb túl lehessen lépni. Erre többféle módszert is kidolgoztak. Az egyik esetben hidrogéngázt alkalmaznak permeációs gázként, mert annak a legkisebb a molekulatömege, ezért legnagyobb a mozgékonyasága – ez lerövidíti az átmeneti állapot hosszát. 2 óra alatt az előzetes átöblítés és maga a mérés is elvégezhető. Az oxigénpermeációval mutatott korreláció mértékét most vizsgálják. Dolgoznak olyan módszereken is, amelyekkel diffúziógátló bevonatok hibahelyeit lehet megkeresni. Savakkal a hibahelyek kimutathatók, a kvantitatív jellemzéshez pedig markerextrakciós módszerek használhatók.

Valós idejű módszerrel kapott eredmények

A 4/a ábrán látható néhány adat az oxigénáteresztésre, amelyeket 0,5 l-s palackokra kaptak különböző záróelemekkel. Az üvegpalack+söröskupak

kombinációban igen kevés oxigén jut át a záróelemen. Az üveg maga átjárhatatlan az oxigén számára. A hagyományos söröskupakkal 16 hét után az oxigénfelvétel 0,2 mg/l. Ha az üveget olyan rányomható söröskupakkal látják el, amelyben oxigénelnyelő műanyag van, sokkal kisebb az oxigénfelvétel. Az oxigénmegkötés miatt az oxigéntartalom még alá is süllyed a kiindulási értéknek.



4. ábra Palackok valós idejű O₂- (a) és CO₂- (b) áteresztése különböző záróelemekkel. (A záróelemek azonosítása az 1. táblázatban látható).

A széndioxid-leadásban (4/b ábra) már nincs jelentős különbség az 1. és 2. záróelem között. Azonos záróelem alkalmazásakor a falvastagság is hatással van a záróképességre, amint azt a két különböző PEN-palack esetében látni lehet. A PET palack háromrétegű szerkezet volt, amelyben aktív és passzív záróréteget is alkalmaztak. A műanyag palackok közül a legkisebb (24 hét után mindössze 0,1 mg/ml) oxigénfelvételt a 3. kupakkal lezárt PET palackon mérték, ahol a záróelemen oxigénmegkötő műanyagot is használtak. Ezt összevetve a 4. kupakkal lezárt PET palack eredményeivel (ahol nincs oxi-

génélnyelő műanyag betét), látható, milyen jelentős szerepe van a záróelem helyes megválasztásának. A szén-dioxid esetében más a helyzet: ott is fontos a záróelem, de egy jó oxigénzáró konstrukció nem feltétlenül jelent jó széndioxid-zárást is (lásd. a 3. kupakot).

Műanyag ötvözetek szénhidrogén-áteresztő képessége

Az üzemanyagrendszerben az alkalmazott műanyagok szénhidrogén-áteresztését kell a lehető legkisebbre csökkenteni. *Zárórétegeket lehet nem csak egyszerű, egykomponensű műanyagokból, hanem többkomponensű keverékekből (ötvözetekből) is gyártani.* Az **Atofina** cég **Orgalloy** néven gyárt *poliolefin/poliamid bázisú ötvözeteket.* Az ötvözetek összetételéből következően a folyamatos mátrixot a poliamid alkotja, amelyben a poliolefinrészecskék eloszlanak. Mivel a két komponens termodinamikai szempontból inkompatibilis (azaz nem elegyednek), külön erőfeszítéseket tettek az összeférhetetlen fázisok közti tapadás javítására. Az ötvözet különböző komponensei más és más előnyös tulajdonságot kölcsönöznek a terméknek: a poliamid a stabilitást, a nagy rugalmassági modulust, a vegyszer- és hőállóságot, a poliolefin pedig a feldolgozhatóságot, a hidrolízisállóságot, a méretstabilitást. Ezeket a rendszereket sok helyen (pl. az autóiparban, az elektronikában, a csomagolásokban) sikerrel alkalmazzák. Különösen előnyös az Orgalloy polimerek kiegyensúlyozott oldószer-áteresztő képessége, amely sok alkalmazásban kulcskérdés.

A poliamid/poliolefin ötvözet áteresztőképessége attól függően különbözik a tiszta komponensekétől, hogy az áthatoló vegyület hogyan oldódik és diffundál az adott komponensekben. A vizet pl. a poliamid sokkal könnyebben átengedi, mint a poliolefin, ezért a poliolefin hozzákeverésével kb. a felére lehet csökkenteni a poliamid vízáteresztő képességét. A 25 µm vastag PA fólia vízáteresztő képessége 180, a poliolefinfóliáé 10, a (PA+PO) fóliáé 100 g/m² · 24 h. Más a helyzet akkor, ha az áthatoló anyag közepesen poláris vagy apoláris. Az előbbi fóliák közül pl. a PA 300, a PE-LD 800, a tiszta PE-LD 13 400 g/m² · 24 h *kloroformot* enged át. Itt a PA 6 sokkal jobb zárótulajdonságokat mutat, mint a kis sűrűségű polietilén. Az ötvözet permeabilitása jóval közelebb esik a poliamidéhoz, vagyis a diszpergált PE-LD fázis hozzáadása alig ront a PA 6 oldószer-visszatartó képességén. A különbség az ötvözet morfológiájával magyarázható: mindkét esetben a folyamatos (mátrix) fázis permeabilitása a döntő. Hogy az ötvözet permeabilitása mennyire tér el a mátrixétól, az a térfogattörtektől, a komponensek áteresztőképességétől és a diszpergált fázis morfológiájától (a diszpergált részecskék alakjától és orientációjától) függ. Ezekre elméleti összefüggések állnak rendelkezésre, amelyekkel a komponensek adataiból a várható permeabilitás megbecsülhető.

Szinergizmus a komponensek között

Érdekes és váratlan effektus lép fel okán esetében, itt ugyanis az ötvözet permeabilitása kisebb, mint bármelyik komponensé. A PA fólia 1 m²-én napon-

ta 300 g, a tiszta polietilénfólián 2400 g, a (PA 6+PE-LD) ötvözetből készített fólián pedig mindössze 0,5 g oktán képes áthatolni. *A poliamid oktánzáró képessége több mint három nagyságrenddel haladja meg a polietilénét. Az ötvözet még ezen is túltesz: négyszer olyan jól szigeteli az oktánt, mint a tiszta poliamid (a többségben levő polimerkomponens).* Ez különbözik attól, amit akár a vízzel, akár a kloroformmal végzett méréseknél tapasztaltak. Ahhoz, hogy ezt az anomáliát meg lehessen magyarázni, vissza kell térni a permeabilitás definíciójához. A permeabilitás (P) a diffúziós együttható (D) és az oldhatósági együttható (S): szorzata:

$$P = D \cdot S$$

2. táblázat

Az oktán egyensúlyi oldhatósága tiszta polimerkomponensekben és ötvözetekben

Anyag	Egyensúlyi oldhatóság (%)
PE-HD	4,1±0,2
PA6	1,8±0,2
PA 6+PE-HD ötvözet	1±0,2
PA 6+PE-LD ötvözet	1±0,2

A tiszta PA 6 és az ötvözet diffúziós együtthatója között nincs különbség, mindkettő $7,4 \times 10^{-8} \text{ mm}^2/\text{s}$. Az oktán oldhatósága a tiszta komponensekben és az ötvözetmintákban hasonló arányt mutat, mint az áteresztőképesség (2. táblázat). Mivel az oktán kémiaileg sokkal hasonlóbb a poliolefinnekhez, mint a poliamidhoz, jobb az oldhatósága is. A mérések tanúsága szerint a (PA 6+PE) ötvözetekben az oktán oldhatósága kisebb, mint a tiszta poliamidban – akár kis, akár nagy sűrűségű polietilént használnak. Ez formailag megmagyarázza, hogy miért kisebb az ötvözet permeabilitása a poliamidénál, de még mindig megmarad a kérdés, hogy miért csökken az ötvözetben az oktán oldhatósága a tiszta poliamidéhoz képest, annak ellenére, hogy a hozzáadott poliolefin-komponens több oktánt old, mint a poliamid? A valószínű magyarázatot az adja, hogy a merev poliamidmátrixban levő poliolefin szemcsék azért nem tudják felvenni az egyensúlyi mennyiségű oktánt, mert ahhoz meg kellene duzzadniuk, ezt pedig a náluk sokkal nagyobb modulusú poliamid nem teszi lehetővé. Az oktán ugyan lágyítja valamelyest a PA 6 komponenst is, de az még így is merevebb marad a polietilénénél. Ha feltételezzük, hogy ilyen módon a polietilén egyáltalán nem vesz fel oktánt, elméleti számítással 1,1%-os oldhatóságot kapnak az ötvözetre, ami elég jól megfelel a kísérletileg mért $1 \pm 0,2$ értéknek. Ezt az elképzelést támasztja alá az a tény is, hogy a PE-HD és a PE-LD tartalmú ötvözetekben az oktán oldhatósága gyakorlatilag azonos. Ha a polietilén oldana oktánt, akkor a kisebb kristályosságú PE-LD-nél nagyobb oldhatóságra

lehetne számítani. Ha egy elméleti modell alapján kiszámítják az ötvözet permeabilitását a komponensekből, és feltételezik (a fentiek értelmében), hogy a PE-komponens permeabilitása 0, nagyságrendileg helyes eredményt kapnak. Hasonló eredmények adódnak pentán esetében is.

Poliamidötvözet mint üzemanyag és oldószer zárórétege

Ha üzemanyag-vezeték vagy üzemanyagtartályt készítenek polimerötvözetből, az komplex oldószerkeverék hatásának van kitéve. Ezeknél az alkalmazásoknál törvény szabja meg az áteresztőképességet. *CM15 modell-üzemanyagot használva [amely 15 % (V/V) metanolt, 40 % (V/V) toluolt és 40 % (V/V) izooktánt tartalmaz] ismét jelentkezik a szinergetikus hatás: az ötvözet permeabilitása 30–40%-kal kisebb bármelyik tiszta komponens permeabilitásánál.*

Az oldószerkeverékek áthatolása a műanyag falon bonyolultabb jelenség, mint az egykomponensű oldószereké, hiszen az egyes oldószerkomponensek szelektíven oldódhatnak, ill. diffundálhatnak az egyes polimerkomponensekben. A PA 6-ban pl. szinte csak a metanol diffundál, mert mindkét anyag poláris, és hidrogénhidak révén kölcsönhatásra képesek. A PE-HD komponensen keresztül leginkább a toluol diffundál, és valamennyi izooktán. A (PA 6+PE-HD) ötvözetten keresztül is szinte csak a metanol hatol át – ami nem csoda, hiszen az ötvözet diffúziós/permeációs tulajdonságait elsősorban a mátrix határozza meg. Tekintettel azonban arra, hogy a diszpergált PE-részecskék diffúziós gátat jelentenek a metanol számára, az ötvözet permeációs együtthatója kisebb lesz a tiszta poliamidénál is, mert megnő a diffúziós úthossz.

Dr. Bánhegyi György

Schneider, J.; Weber, I.; Orzinski, M.: Aufbau des Kompetenzbereiches „Kunststoffflaschen und Permeationsmessungen” an der VLB Berlin. = Brauerei Forum, 20. k. 3. sz. 2005. p. 61–63.

Brulé, B.: Permabilität von Polymerlegierungen. = Kunststoffe, 94. k. 4. sz. 2004. p. 102–105.

EGYÉB IRODALOM

Michaeli, E. W.; Lettowsky, Ch.: Dünnwandig, leicht und verzugsarm. Mehrschichtige Spritzgussbauteile. (Vékony falú, könnyű és vetemedésmentes többrétegű fröccsöntött formadarabok.) = Plastverarbeiter, 56. k. 4. sz. 2005. p. 76–77.