

Gasdoorlatendheid van kunststoffen en rubbers

H. J. Huldy

Centraal Laboratorium T.N.O.

GASDOORLATENDHEID VAN KUNSTSTOFFEN EN RUBBERS

Inleiding

De doorlatendheid van vele kunststoffen en rubbers voor gassen, dampen, vloeistoffen, geurstoffen enz. is dikwijls van grote betekenis. De grootte van de waterdamp- en zuurstofdoorlatendheid van kunststoffen is met name zeer essentieel voor het bederfvrij verpakken van levensmiddelen. De kennis van de doorlatendheid is echter eveneens van belang voor het verpakken van chemische produkten, cement, cosmetica enz. In het geval van een hoge doorlatendheid voor water en organische vloeistoffen kan het gedeeltelijk verlies van de inhoud aanleiding geven tot deformatie en stuk gaan van de verpakking. Permeatie van aroma's en geurstoffen vanuit de omgeving naar de inhoud van kunststofcontainers is veelal ongewenst (levensmiddelen!). Op overeenkomstige wijze kunnen in de wand geabsorbeerde aroma's en geurstoffen in een gebruikte container de volgende inhoud van deze container bederven. Hieruit blijkt dat onderkend moet worden dat de permeatie zowel van buiten naar binnen als omgekeerd kan plaatsvinden. Het ene produkt moet bijvoorbeeld droog blijven en het andere mag juist niet uitdrogen. Verder is de kennis van de gasdoorlatendheid van kunststoffen en rubbers van belang voor allerlei opgeblazen artikelen zoals ballonnen, banden, boten enz. Voor de ontwikkeling van corrosiebeschermende lagen is de kennis van de zuurstof-, zwaveldioxyde- en waterdampdoorlatendheid van bijzonder groot belang.

Voor vele elektrische toepassingen (isolatiematerialen) is de waterdampdoorlatendheid essentieel. Hoge zuurstof-, koolzuurgas- of waterdampdoorlatendheid treedt op wanneer kunststoffen en rubbers worden gebruikt in contact met een biologisch systeem (zuurstofbepaling m.b.v. Clark elektrode in bloed, kunstmatige long enz.).

SUMMARY

The gas permeability (N_2 , O_2 , CO_2 , He , H_2 , CH_4 , H_2S of polymers is given in tables. A new gas permeability apparatus by Rosengren which utilizes the thermal conductivity measurement of a gas mixture is briefly described.

Uiteraard speelt kennis van de doorlatendheid een rol bij toepassing van kunststoffen en rubbers in buizen en slangen voor gastransport en in membranen en O-ringen voor afsluiters. Selectieve membranen d.w.z. membranen met een groot verschil in doorlatendheid voor diverse gassen worden gebruikt voor het scheiden van gassen o.a. bij het zuiveren van lucht in ruimtevaartcabines en het vrij maken van lucht uit zeewater t.b.v. de ademhaling onder water (onderzeeboten). Bij de toepassing van schuimstoffen als warmte-isolatie, waarbij de warmte-isolerende werking o.a. afhangt van het in de cellen opgesloten gas, zoekt men naar kunststoffen met zo gering mogelijke doorlatendheid.

Theorie

Een kunststof- of rubberfilm laat bij een bepaalde temperatuur en in een bepaalde tijd een hoeveelheid gas door, welke evenredig is met de oppervlakte van de film en het drukverschil van het gas aan weerszijden van de film en welke omgekeerd evenredig is met de dikte van de

film. De gasdoorlatendheid (P) is verder afhankelijk van de eigenschappen van het polymeer en het gas.

Wat betreft de eigenschappen van het polymeer kan o.a. opgemerkt worden dat de doorlatendheid hoofdzakelijk plaatsvindt door het amorf gedeelte van het polymeer. De kristallijne gebieden (hoge cohesie-energie) zijn vrijwel ondoordringbaar vergeleken met het amorf gedeelte van het polymeer. Het mechanisme van de gasdoorlatendheid van homogene amorphe polymeren berust niet op stroming of diffusie door poriën.

Gastransport door poriën treedt nl. op bij porieuze materialen zoals bij papier, weefsels en aluminiumfolie (dunner dan 20-30 micron.). De stroming van moleculen door capillaire poriën wordt beïnvloed door het drukverschil van gas of damp, de afmetingen van de moleculen en de grootte van de capillairen. Dit proces is niet „geactiveerd” en heeft slechts een kleine negatieve temperatuurafhankelijkheid, hoofdzakelijk door verandering van de viscositeit van het gas. Het mechanisme van de gasdoorlatendheid van kunststof- en rubberfilms is van het geactiveerde type bij afwezigheid van poriën. D.w.z. dat de moleculen door holten van moleculaire afmetingen in het polymeer diffunderen. Deze holten worden beurtelings geopend en gesloten tengevolge van thermische bewegingen.

Het permeatieproces verloopt nu in drie fasen:

- 1) het gas lost aan de oppervlakte van de film op in het materiaal;
- 2) het gas diffundeert vervolgens onder invloed van een concentratiegradiënt door de film;
- 3) het gas verdampt daarna aan de lagedrukzijde van de film.

Volgens Barrer geldt voor de gasdoorlatendheid $P = D \times S$ (D = diffusie, S = oplosbaarheid). Dit is echter alleen juist, indien de wet van Henry voor de oplosbaarheid en de wet van Fick voor de diffusie gelden. Dit is in het algemeen wel het geval voor gassen als zuurstof, stikstof en kooldioxyde, maar niet voor water en organische dampen.

Dat de gasdoorlatendheid een „geactiveerd” proces is, blijkt indien men de temperatuurafhankelijkheid van de gasdoorlatendheid bepaalt. Wij vinden dan namelijk een lineair verband tussen

$\log P$ en $\frac{1}{T}$

(T = absolute temperatuur = $273 + t^{\circ}\text{C}$).

De relatie tussen P en T is dus te schrijven als:

$$P = P_0 e^{-A/RT}$$

waarin

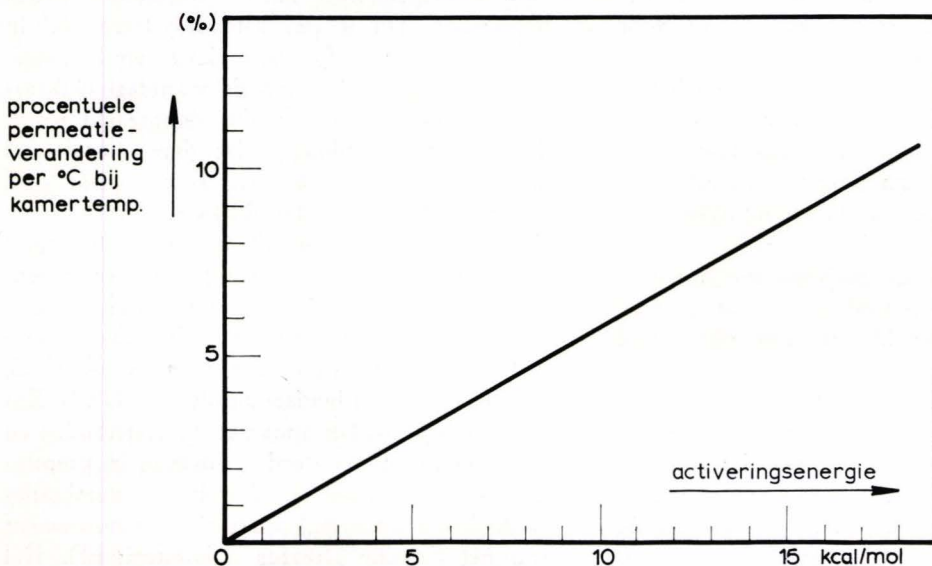
A = activeringsenergie voor het permeatieproces in kcal/mol

P_0 = constante

e = grondtal van het natuurlijke logaritme-stelsel

R = absolute gasconstante (= 2 cal/ $^{\circ}\text{C}$)

Fig. 1. Procentuele verandering in doorlatendheid per $^{\circ}\text{C}$ als functie van de activeringsenergie.



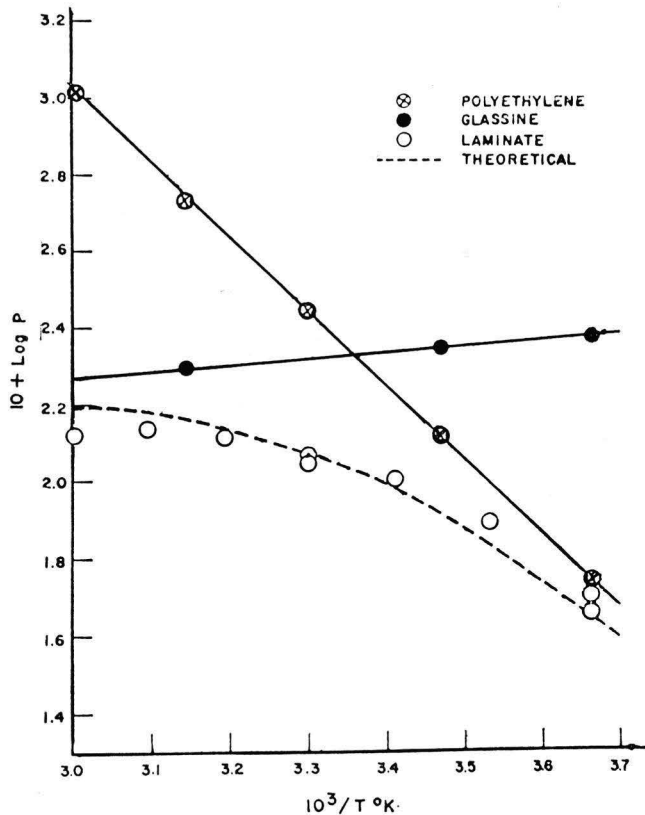


Fig. 2
De invloed van de temperatuur op de stikstofdoorlatendheid van polyetheen, pergamijn en een laminatie polyetheen-pergamijn. (Tappi monograph series no. 23).

Het „geactiveerde” gasdoorlatendheidsproces wordt in het algemeen gekenmerkt door een hoge positieve temperatuurafhankelijkheid; zo bedraagt de activeringsenergie van Saran voor stikstof ongeveer 17 kcal/mol. Bij kamertemperatuur bedraagt de procentuele doorlatendheidsverandering bij een activeringsenergie van 15 kcal/mol reeds 9 % indien de temperatuur 1° C verandert. In fig. 1 zijn deze procentuele veranderingen als functie van de activeringsenergie gegeven.

In fig. 2 wordt de hoge positieve temperatuurafhankelijkheid van polyetheen en de geringe negatieve afhankelijkheid van een dicht glad papier met nauwe poriën voor stikstof geïllustreerd (gegevens uit Tappi monograph series no. 23¹). Hoewel papieren met een poreuze structuur in het algemeen een veel hogere gasdoorlatendheid bezitten dan polymeermembranen, bestaan er toch bepaalde soorten gladde zeer dichte papieren (b.v. pergamijn) welke een

gasdoorlatendheid hebben van dezelfde grootteorde als verschillende polymeren.

Beide vorengenoemde transportprocessen kunnen bij de aanwezigheid van zowel microholten als microporeuze structuren in een polymeer een rol spelen. Dit kan o.a. het geval zijn bij:

- bepaalde amorphe polymeren onder of in de nabijheid van de glas temperatuur;
- semi-kristallijne polymeren boven de glas temperatuur;
- polymeren met vulstof.

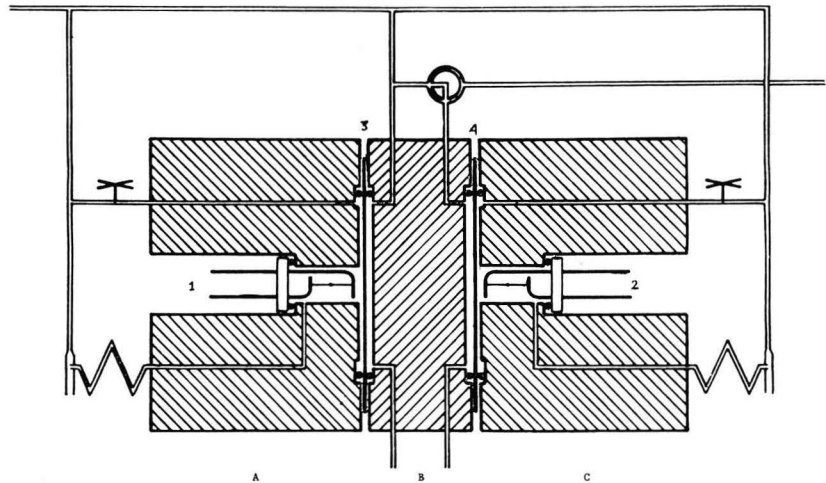
Voor een volledig overzicht van de theoretische achtergronden van de gasdoorlatendheid van kunststoffen en rubbers wordt verwezen naar de literatuur (1, 2, 3, 4, 5).

Apparaat voor het bepalen van de gasdoorlatendheid volgens Rosengren m.b.v. een warmtegeleidbaarheidsmeting

Voor een overzicht van de gebruikelijke meetmethoden en apparaten voor het bepalen van de gasdoorlatendheid van films en platen wordt verwezen naar een artikel in *Verpakking*⁶). Hoewel er vele methoden in de literatuur worden beschreven bestaat er nog steeds grote belangstelling voor een eenvoudig snelwerkend instrument, dat betrouwbare en voldoende nauwkeurige meetgegevens verstrekt. Op de Achema (Frankfurt, juni 1967) werd een nieuw gasdoorlatendheidsapparaat geïntroduceerd, ontworpen door K.J. Rosengren van het Thermochemisch Laboratorium van de Universiteit van Lund, Zweden. Het wordt gefabriceerd door Incentive Research and Development A.B., Arsenalsgatan 4, Stockholm C, Zweden. De methode berust op het meten van de warmtegeleiding m.b.v. warmtegeleidbaarheidscellen. Dit is een detectiesysteem, dat in de gaschromatografie reeds lang wordt toegepast. De verandering van de warmtegeleidbaarheid in een meetruimte, die veroorzaakt wordt doordat een membraan, dat deze meetruimte afsluit, het testgas doorlaat, is een maat voor de gasdoorlatendheid van dit membraan.

Deze meetmethode wordt eveneens toegepast door Lyssy e.a.⁷). Met het apparaat van Rosengren is het echter niet alleen mogelijk de gasdoorlatendheid (P) maar ook de diffusieconstante (D) te bepalen. Aldus kan men eventueel de oplosbaarheid (S) berekenen uit $P = D \times S$. Een beschrijving van het apparaat, meetmethoden en vele meetresultaten worden gegeven in preprint 154, Gas Permeability of Polymer membranes studied by the thermal conductivity measurement van het Camille Dreyfus Laboratorium⁸). Het

Fig. 3.
Schematisch diagram van het gasdoorlatendheidsapparaat volgens Rosengren (uit Preprint no. 154, Research Triangle Institute).



schematisch diagram van het instrument uit dit artikel wordt gegeven in fig. 3.

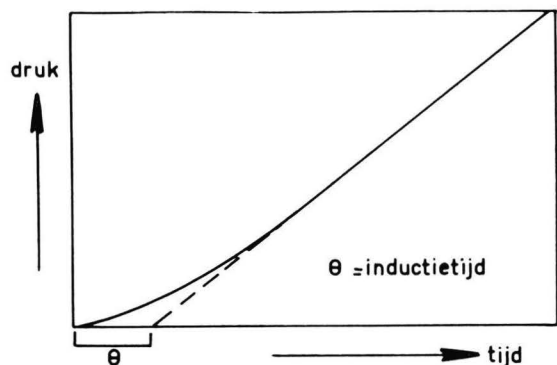
Kleine verschillen in de warmtegeleidbaarheid van een gasmengsel worden het gevoeligste gedetecteerd door twee warmtegeleidbaarheidscellen te plaatsen in een brug van Wheatstone, de ene bevindt zich in het zuivere referentiegas (1) en de andere in het gasmengsel (2) (referentiegas + testgas). De gevoeligheid van de meting hangt in sterke mate af van het verschil in warmtegeleidbaarheid tussen referentiegas en testgas. In het algemeen kiest men helium of waterstof als referentiegas. Het apparaat is bijzonder compact gebouwd, de inhoud van de meetkamer bedraagt $0,65 \text{ cm}^3$ en de oppervlakte van de film 5 cm^2 . De totale druk aan weerszijden van de film blijft gedurende de meting constant (isostatische methode) en de film behoeft dus niet ondersteund te worden. Het instrument bestaat verder uit drie hoofdonderdelen A, B en C (zie fig. 3): het referentiegedeelte A met referentiekamer en warmtegeleidbaarheidscel (1); het centrale gedeelte B met referentiegasaansluitingen en het gedeelte C met meetkamer en warmtegeleidbaarheidscel (2). Het openen en sluiten van het apparaat gaat zeer eenvoudig. Door één handbeweging worden de gedeelten A en C tegen het centrale gedeelte B geperst, waardoor twee monsters van de te onderzoeken film, test- en referentiemonster (4,3) in verticale positie m.b.v. O-ringen worden ingeklemd.

Het snel inklemmen en verwijderen van de monsters, de gunstige verhouding test oppervlakte/volume meetcel ($7,7 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$) en de keuze van gevoelige en stabiele warmtegeleidbaarheidscellen met goede temperatuurconditionering ($0,01^\circ \text{C}$), maakt snelle bepalingen mogelijk. Yasuda en

Rosengren geven b.v. een tijd van 15 uur op, benodigd voor het compleet uitvoeren van 80 metingen in het gasdoorlatendheidsgebied van 10^{-7} cm^3 (S.T.P.), filmdikte/ cm^2 , sec., cmHg. De onderste meetgrens van het apparaat (bij een gevoeligheid van de warmtegeleidbaarheidscellen van 10 p.p.m.) zal ongeveer liggen bij 10^{-10} cm^3 (S.T.P.), filmdikte/ cm^2 , sec., cmHg.

De gasdoorlatendheid van de meeste enkelvoudige materialen (zie tabel 2) is dan te bepalen. De meetduur in het gebied van 10^{-10} cm^3 (S.T.P.), filmdikte/ cm^2 , sec., cmHg bedraagt ongeveer 6 uur. Voor de totale tijd van één bepaling dient behalve de meetduur, de tijd benodigd voor het bereiken van een stationaire toestand nl. een constante concentratietoename per eenheid van tijd (zie fig. 4) in rekening gebracht te worden. Brengt men nl. aan één zijde van de film het testgas, dan duurt het enige tijd

Fig. 4
Verband tussen druktoename en de tijd.



TABEL 1 Omrekeningsfactor voor gasdoorlatendheid

De eenheden in de bovenste rij moeten worden vermenigvuldigd met de bijbehorende factor om de eenheden in de linkerkolom te verkrijgen.

Eenheden	$\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{mm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}}$	$\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{mm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{atm.}}$	$\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{mm}}{\text{cm}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm.}}$	$\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{mil}^*}{\text{cm}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm}}$	$\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{mil}^*}{100 \text{ in}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm}}$	$\frac{\text{cm}^3 \cdot 40 \mu}{\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm.}}$
$\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{mm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}}$	1	$1,32 \times 10^{-2}$	$1,52 \times 10^{-7}$	$3,87 \times 10^{-9}$	$6,00 \times 10^{-12}$	$6,1 \times 10^{-13}$
$\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{mm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{atm.}}$	76	1	$1,16 \times 10^{-5}$	$2,94 \times 10^{-7}$	$4,56 \times 10^{-10}$	$4,64 \times 10^{-11}$
$\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{mm}}{\text{cm}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm.}}$	$6,57 \times 10^6$	$8,64 \times 10^4$	1	$2,54 \times 10^{-2}$	$3,90 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^{-6}$
$\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{mil}}{\text{cm}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm.}}$	$2,58 \times 10^8$	$3,40 \times 10^6$	39,4	1	$1,55 \times 10^{-3}$	$1,58 \times 10^{-4}$
$\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{mil}}{100 \text{ in}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm}}$	$1,67 \times 10^{11}$	$2,19 \times 10^9$	$2,54 \times 10^4$	$6,45 \times 10^2$	1	0,105
$\frac{\text{cm}^3 \cdot 40 \mu}{\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm.}}$	$1,64 \times 10^{12}$	$2,16 \times 10^{10}$	$2,5 \times 10^5$	$6,35 \times 10^3$	9,9	1

*) 1 mil = 1/1000 inch.

voor het gas de ander zijde bereikt heeft. Deze aanloopperiode kan afhankelijk van de diffusieconstante en de dikte van de film zeer groot zijn en bedraagt meestal vele uren voor films met een lage doorlatendheid.

Aansluiting van het elektrisch signaal uit de brug van Wheatstone op een recorder is mogelijk en is bijzonder aan te bevelen voor zeer snelle en zeer langzame doorlatendheden.

Gegevens betreffende de gasdoorlatendheid van kunststoffen en rubbers.

De gasdoorlatendheid P is die hoeveelheid gas of damp, welke per tijdseenheid (1 sec) door de eenheid van oppervlakte (1 cm²) wordt doorgelaten, wanneer over het membraan de eenheid van drukverval (1 cmHg/1 mm) heerst.

Soms wordt de gasdoorlatendheid uitgedrukt per eenheid van dikte (mm), ook wel genoemd de gasdoorlatendheidsconstante.

Dit wil natuurlijk niet zeggen, dat de werkelijke meting ook aan een film van deze dikte is uitgevoerd. Door ons wordt de gasdoorlatendheid uitgedrukt in:

$$P \text{ (per filmdikte)} = \frac{\text{cm}^3 \text{ (S.T.P.)}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}}$$

S.T.P. = standaard temperatuur en druk, d.w.z. 0° C en 76 cm kwikdruk.

De hoeveelheid gas, welke door de film diffundeert, is omgekeerd evenredig met de dikte van de filmlaag. Kent men de dikte, dan is het eenvoudig om de gasdoorlatendheid per eenheid van dikte (bijv. mm) om te rekenen. De bepaling

van de dikte van een film is echter niet altijd eenvoudig en bovendien spelen diktevariaties (veelal worden diverse films geleverd met een diktevariatie van ± 10 %) een grote rol in de spreiding bij gasdoorlatendheidsmetingen⁴).

De invloed van deze variaties is direct waarneembaar bij metingen in drievoud. Structuurvariaties, die bijv. optreden bij meer of minder kristallijne polymeren als polyetheen, spelen echter eveneens een grote rol in de spreiding. De oppervlakte van vooral dikke films koelt sneller af (bijv. na extrusie) dan het inwendige van de films en de kristalliniteit zal dan van buiten naar binnen toenemen. Voor dikke buizen is dit effect duidelijk aangetoond door dichtheidsmetingen⁹). Voor dunne films gaat de eenvoudige gasdoorlatendheid-dikterelatie in het algemeen niet op. Deze films geven veelal een relatief te hoge gasdoorlatendheid. Scheurtjes, putjes en andere oppervlaktebeschadigingen hebben namelijk bij dunne films een grotere invloed dan bij dikke films. Een indruk van de diktevariaties is langs microscopische weg te verkrijgen door het meten met een oculairmicrometer van coupes, gemaakt met een vriesmicrotoom⁴).

In de literatuur bestaat weinig eenstemmigheid over de eenheid van gasdoorlatendheid. In tabel 1 hebben wij de omrekeningsfactoren verzameld, waarmee de eenheden in de bovenste rij moeten worden vermenigvuldigd om de eenheden in de linkerkolom te verkrijgen.

In tabel 2 wordt een overzicht gegeven van de waterstof-, helium-, stikstof-, zuurstof- en kool-

TABEL 2* Gasdoorlatendheidsconstante (P) bij t°C en O % relatieve vochtigheid in $\frac{\text{cm}^3 \text{ (S.T.P.)}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec.} \cdot \text{cmHg}}$ van kunststoffen en rubbers voor waterstof, helium, stikstof, zuurstof en koolzuurgas

Materiaal		Handelsnaam	t°C	P x 10 ¹⁰				
				H ₂	He	N ₂	O ₂	CO ₂
Vinylideenchloride-vinylchloride copolymeer	PVDC	Saran	20			0,003	0,02	0,13
Polyvinylfluoride	PVF	Tedlar	23	3	8	0,04	0,2	0,9
Polytereftaalzure glycolester (polyester)	PETP	Hostaphan						
		Melinex, Mylar	20	4—5	9	0,04—0,06	0,21—0,36	0,9—1,9
		Videne						
Polychloorfluoretheen	PCFE	Aclar	23			0,15	0,4—0,9	1—2,4
Polyvinylchloride	PVC		23	33		0,2—0,4	0,5—1,2	1—10
Nylon 6	PA		20	8		0,1—0,25	0,3—0,9	1—6
Nylon 11	PA	Rilsan	20			0,3	2	9
Polychloortrifluoretheen	PCTFE	KEL-F	25	9,5		0,1—1,3	0,3—5,6	0,5—12,5
Polyformaldehyde	POM	Delrin, Hostaform C, Celcon	30			0,22	3,8	19
Fenolformaldehyde	PF	Bakeliet	25			1		
Epoxyhars	EP	Araldit, Epikote	25				0,5—16	1—14
Celluloseacetaat	CA		23			1,6—5	4,0—7,8	32—180
Polyetheen hoge dichtheid	PE hd		20		10	1,8—2,7	6,7—9,2	30—43
Polyetheen lage dichtheid	PE ld		20	70	55	8—12	30—55	80—170
Polypropeen	PP		20		90	3—5	10—15	30—90
Butylrubber	IIR		25	75	70	3	13	50
Polyisobuteen	PIB	Oppanol	25	65	75	3	12	50
		Vistanex						
Polytetrafluoretheen	PTFE	Teflon	20			3,3	7	13
Polytetrafluoretheen copolymeer	FEP	Teflon FEP	20	120	240—340	10—30	30—55	80—170
Polyvinylideenfluoride-hexafluorpropeen		Viton A	30			4,4	15	80
Polycarbonaat	PC	Makrofol, Makrolon	20	140		3	20	85
Polyurethaanrubber			25			5	15—50	140—400
Polystyreen	PS		20			3—80	15—250	75—400
Nitrilrubber	NBR	27 % acrylonitril Perbunan	25	160	120	11	40	300
		32 % acrylonitril Hycar OR 25	25	120	100	6	24	190
		39 % acrylonitril Hycar OR 15	25	70	70	2,5	10	75
Thiokolrubber (polysulfide)			25	16			3	30
Gesulfochloreerde polyetheen		Hypalon	23	140	95	12	28	210
Chloropreen	CR	Neopreen	25	140	45	12	40	250
Polyfenyleenoxyde	PPO		25		620	30	140	650
Poly - 4 methyl - 1 - penteen	PMP		25		640	50	200	660
Styreen - butadien	SBR		25	400	230	65	170	1250
Natuurrubber	NR		25	500	300	65	250	1300
Etheen - propeen - terpolymeer	EPT	Keltan, Nordel	30			85	250	1100
Siliconrubber			25	6000		2600	6000	21000

*) De tabel is zeker niet volledig, speciaal wat betreft de handelsnaam. In verband met de sterkte afhankelijkheid van de gasdoorlatendheid van o.a. kristalliniteit, weekmakergehalte enz. moeten de gegeven waarden worden beschouwd als gemiddelden voor een bepaalde polymeerfilm. Deze waarden behoeven dan ook niet karakteristiek te zijn voor de genoemde fabrieken.

zuurgasdoorlatendheid van kunststoffen en rubbers, gerangschikt volgens oplopende gasdoorlatendheid. De gegevens zijn grotendeels verkregen m.b.v. het TNO gasdoorlatendheidsapparaat ^{4, 10}). (Meetgebied $10^{-7} - 10^{-13}$ cm³ (S.T.P.), filmdikte/cm², sec., cmHg) en aangevuld met gegevens uit de literatuur ^{1, 2, 5}).

Uit de gegevens van tabel 2 kunnen we o.a. de volgende conclusies trekken:

- a. Saran is nog steeds de meest gasdichte kunststoffilm. Zowel de oplosbaarheid (S) als de diffusieconstante (D) zijn klein tengevolge van de kristalliniteit en het polaire karakter van het polymeer.
 - De kristallijne gebieden zijn vrijwel ondoordringbaar vergeleken met het amorf gedeelte van het polymeer en de gasdoorlatendheid vindt dus hoofdzakelijk plaats door dit amorf gedeelte. Zowel de oplosbaarheid als de diffusieconstante nemen dus af bij verhoging van de kristalliniteit. De correlatie van gasdoorlatendheid, oplosbaarheid en diffusie met het percentage amorf gedeelte is o.a. voor polyetheen duidelijk aangetoond door Michaels en Parker, Michaels en Bixler ^{12, 13}) en Roberts en Kammermeijer ¹⁴) en voor polytereftaalzure glycolester door Michaels, Vieth en Barrie ¹⁵).
- b. Hoge gasdoorlatendheden worden gevonden bij volledig amorf polymeren met flexibele lange ketens (hoofdketens en zijgroepen) met geringe onderlinge aantrekkingskrachten (apolair). Deze polymeren worden gekenmerkt door een lage glas- of verstarrings temperatuur (T_g) en een lage modulus (E of G) bijv. rubbers (elastomeren). Het verband tussen de eigenschappen en de chemische structuur van polymeren wordt uitvoerig door Heijboer beschreven in diverse artikelen in *Plastica* ¹⁶). Een experimentele methode (Permachor methode) voor de bepaling van de zuurstofdoorlatendheid van polymeren, gebaseerd op de chemische structuur wordt gegeven door M. Salame van Monsanto Packaging Division ²¹).
- c. Tengevolge van de factoren genoemd onder a en b is het verschil in gasdoorlatendheid tussen de diverse soorten materialen bijzonder groot. Zo is de verhouding tussen de zuurstofdoorlatendheid van Saran en natuur rubber ongeveer 10.000.
- d. De gasdoorlatendheid neemt altijd toe in de volgorde $N_2-O_2-CO_2$. De gasdoorlatendheid wordt namelijk in sterke mate beïnvloed door

aard, vorm en afmetingen van de diffunderende moleculen. De diffusieconstante neemt bijv. af naarmate de diameter van het molecuul toeneemt. In verband hiermede zou de doorlatendheid echter moeten toenemen in de volgorde CO_2 (3,32 Å), N_2 (3,18 Å), O_2 (2,98 Å), H_2 (2,40 Å). He (1,90 Å). Uit de werkelijke volgorde van de gasdoorlatendheid kunnen we concluderen, dat in het algemeen de chemische aard van het diffunderende gas (polariteit, kookpunt en kritische temperatuur) van groter belang is dan de geometrie van de moleculen. De oplosbaarheid van een gas neemt nl. toe indien het kookpunt en de kritische temperatuur hoger zijn. De oplosbaarheid van gassen in polymeren neemt dus toe in de volgorde $He-H_2-N_2-O_2-CO_2$ (zie Van Amerongen ²), Michaels en Bixler ¹²) en Michaels et al ¹⁵).

Voor helium en waterstof (de kleinste moleculen) is in het algemeen de diffusie maatgevend voor de gasdoorlatendheid.

- e. De wisselwerking tussen het polymeer en het diffunderende gas is voor permanente gassen vrijwel te verwaarlozen. Wij vinden nl. een

TABEL 3 De verhouding tussen de zuurstof- en stikstofdoorlatendheid en tussen de koolzuurgas- en stikstofdoorlatendheid van verschillende kunststoffen en rubbers.

Materiaal	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂
Saran	6	35
Polyvinylfluoride	5	22,5
Polytereftaalzure glycolester	5	25
Polychloorfluoretheen	6	16
Polyvinylchloride	6	20
Nylon 6	4	16
Nylon 11	7	30
Celluloseacetaat	2,5	20
Polyetheen (hoge dichtheid)	3,4	16
Polyetheen (lage dichtheid)	3,8	19
Polypropeen	3	20
Butylrubber	4,3	17
Polyisobutyleen	4	17
Viton-A	3,4	18
Polycarbonaat	7	28
Polyurethaanrubber	5	25
Polystyreen	5	25
Nitrilrubber 27 % acrylonitril	3,6	27
32 % "	4	32
39 % "	4	30
Gesulfochloreerd polyetheen	2,3	17,5
Chloropreen	3,3	21
Polyfenyleenoxyde	4,7	22
Poly-4 methyl-1-penteen	4	13
Styreen-butadieen	2,6	19
Natuurrubber	3,8	20

ongeveer constante verhouding van de gasdoorlatendheid van N₂-O₂ en CO₂ voor de verschillende kunststoffen en rubbers (zie tabel 3) en wel

$$P_{O_2} : P_{N_2} = 3 \text{ à } 6, P_{CO_2} : P_{N_2} = 15 \text{ à } 35.$$

Bij het berekenen van deze verhoudingen is gebruik gemaakt van de gegevens uit tabel 2.

Over de invloed van de gasdruk, de dikte van de polymeerfilm, het molecuulgewicht van het polymeer, de aard, vorm en afmetingen van de diffunderende moleculen, de aard van het polymeer, de kristalliniteit, oriëntatie, „cross-linking”, weekmakers, vulstoffen, wisselwerkingen tussen polymeer en diffunderend gas, temperatuur enz. wordt uitvoerig geschreven in de literatuur o.a. 1, 2, 3, 4, 5).

Over de invloed van de druk, weekmakers en vulstoffen, relatieve vochtigheid, temperatuur en lamineren (coaten) willen we echter nog het volgende opmerken:

Invloed van de druk (concentratie)

Bij de gebruikelijke drukken tot enkele atmosferen is de gasdoorlatendheidsconstante voor waterstof, helium, stikstof, zuurstof en kooldioxyde onafhankelijk van de druk. Dit is in het algemeen het geval voor permanente gassen, aangezien zowel de diffusieconstante (D) als de oplosbaarheid (S) onafhankelijk van de concentratie zijn.

Bovendien merken wij op dat de aanwezigheid van het ene permanente gas de doorlatendheid van het andere permanente gas niet beïnvloedt. De luchtdoorlatendheid van kunststoffen en rubbers is dus te berekenen door somming van de

zuurstof- en stikstofdoorlatendheid (elk berekend uit hun partiële druk).

Weekmakers en vulstoffen

Met behulp van weekmakers wordt de structuur van het polymeer sterk veranderd door verlaging van de cohesie-energie. Het gevolg hiervan is, dat de diffusieconstante wordt vergroot. Van het effect van inerte vulstoffen op de gasdoorlatendheid is nog weinig bekend. In het algemeen hangt de invloed af van de dichtheid en de deeltjesgrootte. Grovere deeltjes geven snel aanleiding tot vorming van microscopisch kleine holten en dus een sterke verhoging van de doorlatendheid.

Relatieve vochtigheid

De invloed van de relatieve vochtigheid op de gasdoorlatendheid van hydrofiele films (cellofaan, nylon) kan groot zijn en wordt veroorzaakt door het weekmakereffect van het water. Deze invloed op nylon is o.a. bestudeerd door Simril en Hershberger¹⁷), Stannett et al¹) en Müller en Hellmuth¹⁸).

Invloed van de temperatuur

In de inleiding is het verband tussen de gasdoorlatendheid en de temperatuur reeds besproken. Voor de temperatuurafhankelijkheid van de gasdoorlatendheid geldt de relatie

$$P = P_0 e^{-A/RT}$$

m.a.w.

$$\log P = \log P_0 - \frac{A}{4,6 \times 10^{-3} T}$$

Zetten we log P uit tegen 1/T, dan krijgen we dus

TABEL 4 Activeringsenergie in kcal/mol van kunststoffen en rubbers voor waterstof, helium, stikstof en koolzuurgas.

Materiaal	H ₂	He	N ₂	O ₂	CO ₂
Vynlideenchloride-vinylchloride copolymeer			17	13-16	12
Polytereftaatzure glycolester (polyester)	5,5	5	7,5	6	6
Polyvinylchloride	2				1
Nylon 6	8		11	10	10
Polychloortrifluoretheen	7		13	11	7
Polyetheen hoge dichtheid		7	9,5	8,5	7
Polyetheen lage dichtheid	8	8	12	10	8-9
Polypropreen			10	8	6,5
Butylrubber	9	7,6	12,5	11	10
Polyisobutyleen	9,5	8	13	11	10
Polytetrafluoretheen copolymeer	6	5	7	6	
Nitrilrubber 27 % acrylonitril	8	7	11	10	8
32 % „	8	7,5	12	11	9
39 % „	9	8	14	12	11
Thiokolrubber	11			13,5	12
Chloropreen	8		11	10	8,5
Styreen-butadieën	7	6,5	9	7	6
Natuurrubber	7	6	8,5	7	5-6

een rechte lijn. De helling van deze lijn is een maat voor de activeringsenergie A. Deze grafiek kan nu worden gebruikt voor het bepalen van de gasdoorlatendheid bij hogere en lagere temperaturen door extrapolatie. Dit is slechts juist voor zover geen overgangsgebieden, als smeltpunt of glastemperatuur, worden gepasseerd. Bij dergelijke overgangen treden structuurveranderingen op, welke de gasdoorlatendheid en de mechanische eigenschappen sterk kunnen beïnvloeden¹⁶⁾. De activeringsenergie van de gasdoorlatendheid varieert voor de diverse gassen en materiaal-soorten vrij sterk. In tabel 4 zijn de activerings-energieën van diverse kunststoffen en rubbers voor diverse gassen verkregen uit de literatuur-gegevens⁵⁾ en eigen metingen verzameld. Opge-merkt dient te worden dat het nauwkeurig be-palen van de activeringsenergie verre van een-voudig is en dat de gegeven activeringsenergieën slechts als gemiddelde waarden beschouwd moe-ten worden. De invloed van de activeringsenergie op de gasdoorlatendheid wordt gegeven in fi-guur 1.

Laminaties

De beschermende eigenschappen van een mate-riaal kunnen voor diverse toepassingen niet voldoende zijn. Een combinatie van materialen, bestaande uit twee of meer lagen kan vaak een betere bescherming geven.

Voor een laminatie, bestaande uit twee films, geldt:

$$\frac{1}{P} = \frac{x_1}{P_1} + \frac{x_2}{P_2}$$

waarbij P = gasdoorlatendheid van de laminatie

P_1 en P_2 = gasdoorlatendheidsconstante van film 1, resp. film 2.

x_1 en x_2 = dikte van film 1, resp. 2 in mm.

Kennen we dus de gasdoorlatendheidsconstante van het materiaal van de films, waaruit de lami-natie is opgebouwd, en de dikte der lagen, dan kunnen we de gasdoorlatendheid van de lamina-tie berekenen. Dit berekenen heeft natuurlijk praktisch alleen zin, indien P_1 en P_2 van dezelfde grootte-orde zijn. Verder is het in de praktijk dikwijls bijzonder moeilijk de juiste dikte der lagen te bepalen en zijn de lagen zelden homo-geen.

Een coating, minder dan 2 à 3 g/m², kan in het algemeen nl. niet regelmatig van dikte worden opgebracht. De berekende waarden kloppen door-gaans vrij goed met de gemeten waarden⁶⁾.

Een nomogram voor het bepalen van de gasdoor-latendheid van laminaties bestaande uit twee of meer componenten wordt gegeven door Grail in *Plastics Design and Processing*¹⁹⁾. Met behulp van de diktefracties en de gasdoorlatendheids-constante (gasdoorlatendheid per eenheid van dikte, zie tabel 2) der samenstellende films, wordt op een „A”-schaal de reciproke waarde van de gasdoorlatendheid der samenstellende films be-paald. Deze waarden worden vertikaal op de „A”-schaal gesommeerd en deze somwaarde wordt verbonden met de totale dikte der lami-natie op de schaal uiterst rechts. (zie figuur 5) Door verlenging van deze lijn naar links wordt de gasdoorlatendheid der laminatie gevonden. De bepaling van de zuurstofdoorlatendheid van een laminatie polycarbonaat-polyetheen, sg. 0,92 (dikte polycarbonaat 25 micron, dikte polyetheen 65 micron) wordt geïllustreerd m.b.v. boven-

Materiaal	t°C	P x 10 ¹⁰ H ₂ S	t°C	P x 10 ¹⁰ CH ₄
Saran	30	0,27		
Polyvinylfluoride			25	0,057
Nylon 6	20	0,94		
Polytereftaal zure glycolester	20	1,9		
Polyvinylchloride	20	1,9		
Butylrubber			25	7,4
Teflon FEP			25	11
Hypalon			25	22
Polyetheen s.g 0,92 (l.d)	20	360	25	29
Polyetheen s.g 0,95	20	86		
Polyetheen s.g 0,96	20	60	25	3,9
Neopreen			25	11
Celluloseacetaat	20	106		
Styreen-butadien			25	211
Natuurrubber				290

TABEL 5 Gasdoorlatendheidsconstante (P) bij t°C en 0 % relatieve vochtigheid in

$$\frac{\text{cm}^3 \text{ (S.T.P.) mm}}{\text{cm}^2 \text{ sec., cmHg}}$$

van diverse kunststoffen en rubbers voor zwavelwaterstof en methaan. Gegeven uit de literatuur^{1, 5, 20)}.

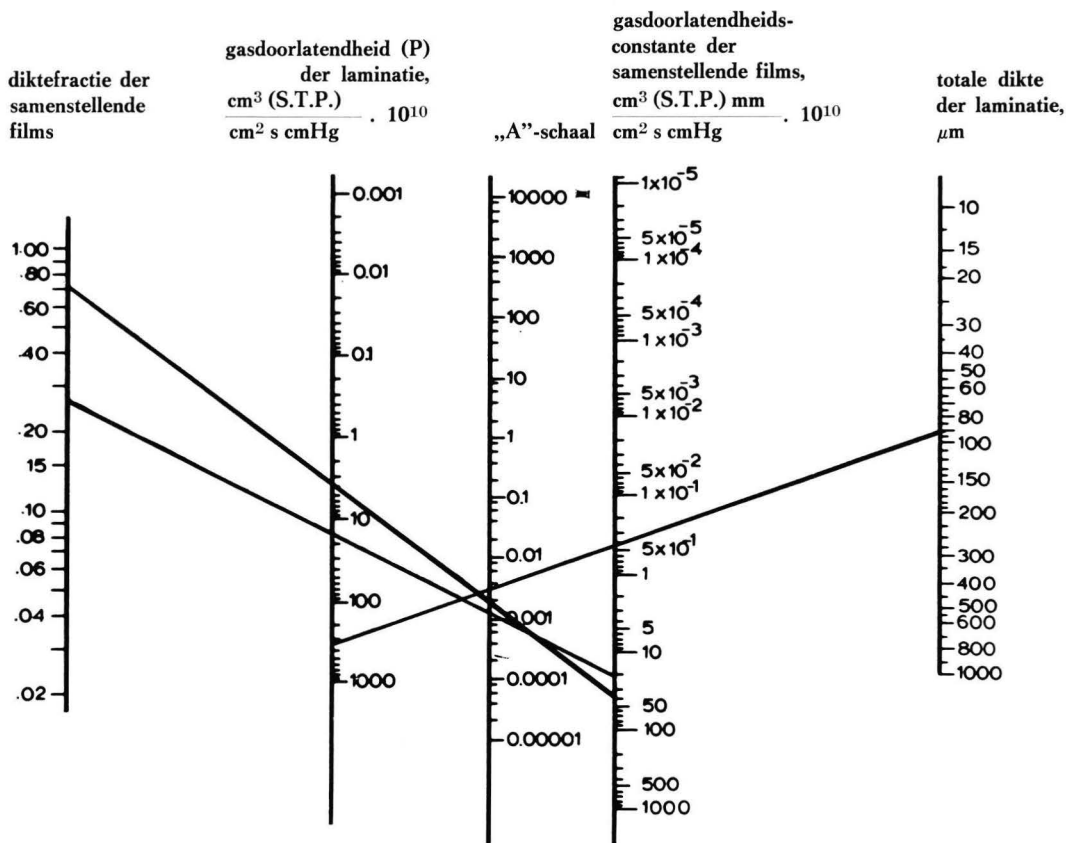


Fig. 5. Nomogram volgens Grail (19) voor het bepalen van de gasdoorlatendheid van laminates, bestaande uit twee componenten.

genoemde drie handelingen in het nomogram.

Tot slot zijn in tabel 5 de gegevens verzameld uit de literatuur^{1, 5, 20}) van de CH₄- en H₂S-doorlatendheid van diverse kunststoffen en rubbers.

Literatuur

1. Stannett, V., e.a. Tappi Monograph series no. 23 (1962)
2. v. Amerongen, G. J., Rubber Chemistry and Technology **37**, 1065 (1964)
3. Buchner, N., Kunststoffe **49**, 401 (1959)
4. Huldy, H. J., Plastica **15**, 146 (1962)
5. Rogers, C. E. „Engineering Design for Plastics”, E. Baer, Ed., Reinhold, New York, 1964, 609-688
6. Huldy, H. J. Verpakking **19**, 462 (1967)
7. Lyssy, G. H., Hieke, P., Mohler, H; TARA **16**, 175 (1964)
8. Rosengren K., Yasuda H., Preprint no. 154, April 1967 Camille Dreyfus Laboratory, Research Triangle Institute, Research Triangle Park, North Carolina, U.S.A.
9. Duijkeren, M. P. van, Bree, H. W. Chemisch Weekblad **60**, 101 (1967)
10. Huldy, H. J. J., Appl. Polymer Sci. **8**, 2883 (1964)
11. Michaels, A. S., Parker, Jr. R. B., J. Polymer Sci., **51**, 53 (1959)
12. Michaels A. S., Bixler, H. J. J. Polymer Sci. **50**, 393 (1961)
13. Michaels A. S., Bixler, H. J. J. Polymer Sci. **50**, 413 (1961)
14. Roberts, R. W. Kammermeyer, K. J. Appl. Polymer Sci. **7**, 2175 (1963)
15. Michaels, A. S., Vieth, R. W., Barrie, J. A., J. Appl. Phys., **34**, 1 (1963)
16. Heijboer, J., Plastica **10**, 824 (1957); **11**, 34 (1958); **12**, 598 (1959); **19**, 489 (1966)
17. Simril, V. L.; Hershberger, A; Mod. Plastics **27**, 95 (1950)
18. Müller, R. H., Hellmuth, E.; Koll. Zeitschr. **177**, 1 (1961)
19. Grail, T. J., Plastics Design and Processing **6**, 21 (1966)
20. Braunisch, H.; Lenhart, H.; Koll. Zeitschr. **177**, 24 (1961)
21. Salame, M., Polymer Preprints. Am. Chem. Soc., Division of Polymer Chemistry **8**, 137 (april 1967).

De auteur zal dit artikel t.z.t. vervolgen met gegevens betreffende de doorlatendheid van kunststoffen voor waterdamp en organische stoffen in damp- en vloeistof-fase.