



Det här verket har digitaliserats vid Göteborgs universitetsbibliotek och är fritt att använda. Alla tryckta texter är OCR-tolkade till maskinläsbar text. Det betyder att du kan söka och kopiera texten från dokumentet. Vissa äldre dokument med dåligt tryck kan vara svåra att OCR-tolka korrekt vilket medför att den OCR-tolkade texten kan innehålla fel och därför bör man visuellt jämföra med verkets bilder för att avgöra vad som är riktigt.

This work has been digitized at Gothenburg University Library and is free to use. All printed texts have been OCR-processed and converted to machine readable text. This means that you can search and copy text from the document. Some early printed books are hard to OCR-process correctly and the text may contain errors, so one should always visually compare it with the images to determine what is correct.



Rapport

R155:1984

**Inventering av metoder att sänka
syre- och vattenpermeabiliteten
hos plaströr**

Göran Berglund

INSTITUTET FÖR BYGGDOKUMENTATION	
Accnr	
Plac	<i>ser</i>

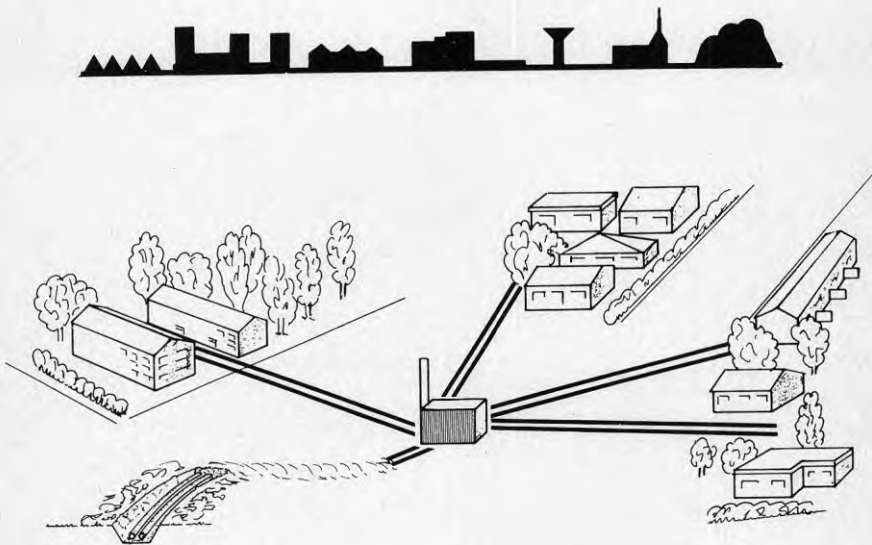
*K
01/2*

Bygghforskningsrådet

R155:1984

INVENTERING AV METODER ATT SÄNKA SYRE-
OCH VATTENPERMEABILITETEN HOS PLASTRÖR

Göran Berglund



Denna rapport hänför sig till forskningsanslag
811849-4 från Statens råd för byggnadsforskning
till Studsvik Energiteknik AB, Nyköping

I Byggforskningsrådets rapportserie redovisar forskaren sitt anslagsprojekt. Publiceringen innebär inte att rådet tagit ställning till åsikter, slutsatser och resultat.

R155:1984

ISBN 91-540-4247-X
Statens råd för byggnadsforskning, Stockholm

Liber Tryck Stockholm 1984

FÖRORD

Bakgrunden till GRUDIS-projektet är att det blivit allt svårare att ansluta abonnenter till centrala uppvärmningssystem till konkurrenskraftiga priser. Huvudskälet är att värmeunderlaget i bebyggelser har sjunkigt samtidigt som vi har mycket låga elpriser. I ett längre tidsperspektiv är det emellertid angeläget att hushålla bättre med energin genom att utnyttja spillvärme, inhemska bränslen och stora värmepumpar. Samtliga dessa system fordrar ett ledningsbundet värmedistributionssystem. GRUDIS (gruppcentraler och distribution) syftar till att fylla behovet av ett effektivt värmedistributionssystem med lägre installations- och driftkostnader än de system som används idag. Projektet som skall pågå i en treårsperiod arbetar med en målsättning enligt följande:

- | | |
|-------------|---|
| UTVECKLA | - initiera utveckling av komponenter och system. |
| STUDERA | - komponenter och system i laboratorie- och fältförsök. |
| VÄRDERA | - teknik och ekonomi |
| DEMONSTRERA | - fullständiga lösningar för en ekonomisk anslutning av gruppcentraler. |

En genomgång av möjligheterna visar att det främst är med nya material i kombination med effektivare läggning och bättre system som kostnadsbesparingar kan göras.

Nedanstående rapport "M-3 Inventering av metoder att sänka syre- och vattenpermeabiliteten hos plaströr" ingår i materialavsnittet och tar upp problematiken med att alla polymermaterial har en viss permeabilitet för syre och vatten. Om inte detta bemästras kan resultatet bli korrosionsskador i slutna system och försämrade isoleregenskaper på grund av fuktigt isolerematerial. Syftet med projektet är således att dels bedöma riskerna och att samtidigt se vilka materialtekniska modifieringar som kan göras.

Rutger Roseen
Projektledare "GRUDIS"

SAMMANFATTNING

I rapporten behandlas olika metoder att förhindra syre- och vattenpermeabiliteten hos plaströr. Den säkraste metoden att sänka syre- och vattenpermeabiliteten är att anbringa en metallfolie på röret. Mekanisk och termisk påverkan bedöms dock kunna bli problematiska för sådana rör, varför experimentella undersökningar behövs.

En plastfoliebarriär kan också anbringas. Dessa foliers permeabilitet ökar dock i allmänhet mycket med stigande temperatur. Syrepermeabiliteten vid högre temperaturer hos sådana rör bör därför bestämmas experimentellt för att utröna om en tillräcklig sänkning kan erhållas. Rör med plast- såväl som metallfoliebarriär finns på marknaden idag.

Två andra metoder, metallförångning och termisk sprutning, redovisas också. De tekniska möjligheterna att använda dessa metoder bör undersökas.

I rapporten redovisas även beräkningar på hur stor fuktuppbbyggnad som teoretiskt sett skulle kunna ske i isoleringen hos en PEH-mantlad plaströrskulvert. Av beräkningarna framgår att fuktuppbbyggnaden i isoleringen går snabbt, varför experimentella undersökningar bör göras för att verifiera de teoretiska beräkningarna.

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

	<u>Sid</u>
FÖRORD	
SAMMANFATTNING	
1. INLEDNING	3
2. PROBLEMSTÄLLNING	4
3. MÅLSÄTTNING	5
4. ARBETSUPPLÄGGNING	6
5. METODER ATT MÄTA PERMEABILITET	7
5.1 Syrepermeabilitetsmätning	7
5.2 Vattenpermeabilitetsmätning	8
6. VATTENPERMEABILITET I PLASTRÖRSKULVERT	9
7. METODER ATT SÄNKA PERMEABILITETEN HOS PLASTRÖR	12
7.1 Indelning av metoder att sänka permeabiliteten hos plaströr	12
7.2 Plastbarriärskikt	12
7.3 Beläggningsteknik	17
7.4 Metallfoliebarriär	18
7.5 Metallförångning	21
7.6 Kombination av metall- och plastbarriär	23
8. FÖRSLAG TILL EXPERIMENTELLA UNDER- SÖKNINGAR	24
9. SLUTSATSER	
REFERENSFÖRTECKNING	
BILAGOR	
A.1 - A.3 Tabeller	
B.1 - B.4 Figurer	
C. Permeabilitet hos polymera material	

1. INLEDNING

Alternativa energikällor såsom kol, torv, flis m m kommer att bli alltmer intressanta för husuppvärmning i framtiden. Dessa energislag är mest användbara i större uppvärmningsanläggningar typ panncentraler och gruppcentraler. Detta kommer att kräva att man på ett billigt och enkelt sätt kan ansluta hus till gruppcentraler och värmecentraler. Genom att använda mediatorer av plast kan man få en flexibel och billig kulvert med låg lägningskostnad.

2. PROBLEMSTÄLLNING

En av nackdelarna med plaströr är att de är mer eller mindre permeabla för syre och vatten. En av målsättningarna med GRUDIS är att den presenterade kulverten skall kunna anslutas till hus med stålradiorer. Det är därför nödvändigt att med någon teknisk lösning få ner syrepermeabiliteten hos plaströren i kulverten till en acceptabel nivå för att undvika korrosionsskador.

Vattenpermeabiliteten hos rören kan medföra att fukt tränger ut i kulvertisoleringen och därigenom sänker värmeisoleringsförmågan. Det är därför också nödvändigt att någon fungerande metod att få ner vattenpermeabiliteten till en acceptabel nivå presenteras.

3. MÅLSÄTTNING

Målsättningen med det här delprojektet har varit att undersöka och bedöma tänkbara metoder att sänka syre- och vattenpermeabiliteten hos plaströr.

4. ARBETSUPPLÄGGNING

Arbetet har inriktats på litteratursökning samt kontakter med plaströrtillverkare, folietillverkare, plastråvarutillverkare m fl.

I Tabell A.1 redovisas vilka företag och institutioner som kontaktats under arbetets gång.

De databaser som undersöktes var:

Chemical Abstracts	1967 - 71
	72 - 76
	77 - 79
	80 - 81
	82 -

Rapra och EDB

5. METODER ATT MÄTA PERMEABILITET

5.1 Syrepermeabilitetsmätning

I litteraturen finns flera olika metoder för att mäta syrepermeabilitet hos polymera material beskrivna. Bland dessa kan nämnas.

1. Bärigasmetod där det syre som passerat testmaterialet transporteras bort med hjälp av en inert gas. Syremängden detekteras sedan på GC (1, 2).
2. Metod där man mäter volymen av gasen som har trängt igenom polymerskiktet (3).
3. Permeationen mäts genom att värmeledningsförmågan, hos gasen som har passerat polymerskiktet, ändras med tiden (3).
4. En masspektrometer mäter syremängden som har passerat polymerskiktet (4).

STUDSVIK har tidigare byggt en mätkrets för mätning av syrepermeabilitet hos plaströr (5). Den mätande enheten utgörs av en talliumcell. Denna mätkrets har många fördelar gentemot de ovan uppräknade metoderna.

1. Kretsen är vattenbaserad, vilket efterliknar de verkliga förhållandena för en plaströrskulvert.
2. Temperaturen och trycket kan varieras enkelt.
3. Partialtryckskillnaden av syret mellan utsidan och insidan av röret kan approximeras som konstant i tiden, eftersom syremängden som kan lösa sig i vattnet är mycket låg (6). Detta underlättar mätningarna.
4. Talliumcellen är mycket känslig. Den kan detektera så lågt som några ppb O_2 i vattnet.

En stor nackdel med kretsen är emellertid att Ta-cellen förbrukar det syre den mäter. Detta kan medföra problem vid mätningar på ett syretätat rör. Syrepermeabiliteten på ett sådant rör blir antagligen så låg att det syre som läcker in genast förbrukas av mätcellen, vilket gör att syrehalten i kretsen blir för låg för att kunna mätas. Det kan därför bli nödvändigt med vissa ändringar av kretsens uppbyggnad.

5.2 Vattenpermeabilitetsmätning

Vattenpermeabilitet mäts vanligen med någon gravimetrisk metod. Vid STUDSVIK har mätningar utförts på täckskiktmaterial (7). Där har man inneslutit torr blågel i de folier man har velat mäta permeabiliteten hos. Dessa "paket" har därefter sänkts ner i vatten. Viktsökningen har sedan registrerats med jämna intervall och ur dessa data har vattenpermeabiliteten beräknats. Liknande mätningar har också gjorts på plaströr.

Då det gäller GRUDIS rör kan det vara intressant att mäta hur fukthalten i isoleringen ökar med tiden beroende på att mediaröret släpper igenom vatten. Man kan då tänka sig att man cirkulerar vatten genom ett isolerat rör. Efter en viss tid mäts sedan viktsökningen hos isoleringen på olika radiella avstånd från mediaröret. Det skulle då bli nödvändigt att bygga en cirkulationskrets.

6. VATTENPERMEABILITET I PLASTRÖRSKULVERT

Undersökningar av vattenpermeabiliteten hos PEX-rör har gjorts vid STUDSVIK. I Tabell A.2 redovisas erhållna värden tillsammans med vattenpermeabilitetskoefficientsdata vid olika temperaturer för PEH, PP, PEL och UPVC. Tyvärr är det mycket svårt att hitta några vattenpermeabilitetsvärden vid högre temperaturer i litteraturen. För polypropen t ex har inga värden över 50°C erhållits.

Då det gäller polybuten har inga litteraturvärden alls påträffats. Med utgångspunkt från strukturen bör emellertid PB ha något högre värden än PP, men storleksordningen borde vara ungefär densamma. PEX-skums vattenpermeabilitet har också lagts in i Tabell A.2 som jämförelse. PEX-skums permeabilitet vid högre temperaturer har erhållits genom jämförelse av PEH:s värden och extrapolation från 20°C.

I Figur B.1 redovisas vattenpermeabiliteten för PEH, PEX, PP och PEL i diagramform. De streckade linjerna utgör uppskattningar av permeabilitetskoefficienten.

Som framgår av Tabell A.2 så har PEX (i rör) högre vattenpermeabilitet än PEH. I en kulvert med mediarör av PEX och mantel av PEH borde detta medföra att man med tiden får en fuktuppbyggnad i isoleringen. Mediaröret kommer att släppa igenom mer vatten per tidsenhet än vad manteln kan göra. Om vatten tränger ut i isoleringen så kommer antagligen dess λ -värde att försämrats och värmeförlusterna ökar. Då PUR-isolering används finns också risk för kemisk nedbrytning pga hydrolys.

I Figur B.2, B.3 och B.4 redovisas beräkningar av hur snabbt fuktuppbbyggnaden teoretiskt sett skulle ske i en PEX-kulvert med en 3 mm PEH-mantel vid 70^o, 80^o och 95^oC temperatur i mediaröret. Beräkningarna har gjorts för två olika dimensioner på mediaröret, Ø 20 x 2 och Ø 110 x 10 samt för två olika tjocklekar på isoleringen, 30 mm och 60 mm. Vid beräkningarna har antagits att fullt utbildad partialtryckskillnad av vattenånga råder mellan ut- och insidan av mediaröret respektive manteln. Vidare har antagits en jordtemperatur på +5^oC 0.5 m utanför manteln. Som framgår av Figur B.2 - B.4 så har temperaturen i mediaröret mycket stor betydelse för hur snabbt fuktuppbbyggnaden sker. Vid 95^oC har man fått 18 vol-% vatten efter 5 år (!) hos ett 20 x 2 rör med 30 mm isolering, samma kulvert vid 70^o och 5 år ger ~ 3 vol-% vatten. Tjockare isoleringslager ger långsammare procentuell fuktuppbbyggnad eftersom totala volymen ökar. Likaså ger ett större mediarör, med samma isoleringstjocklek som ett mindre, långsammare fuktuppbbyggnad. Detta beror på att isoleringsvolymen ökar samtidigt som förhållandet area/väggstjocklek hos mediaröret är i stort sett oförändrat.

Resultatet blir antagligen likartat med ett mediarör av PB eller PP eftersom vattenpermeabiliteten hos dessa material kan antas ha samma storleksordning som PEX.

Orsaken till att fuktuppbbyggnaden går så pass snabbt är dels att PEH (i manteln) har lägre vattenpermeabilitet än PEX (i röret). Det skiljer en faktor ~ 8 mellan PEX vid 70^o och PEH vid 10^o och en faktor ~ 18 mellan PEX vid 95^o och PEH 10^o. Dessutom är partialtryckskillnaden av vatten mycket högre vid mediaröret än vid manteln beroende på den stora temperaturskillnaden. Vid 95^oC är den ~ 70 gånger

större. Drivande kraften är alltså ~ 70 gånger högre vid mediaröret än vid manteln (förutsatt att fullt utbildad partialtrycksskillnad råder över mediarörs- respektive mantelrörsväggen).

Man kan tänka sig tre olika sätt att lösa detta problem:

1. en kulvert utan mantel,
2. en mantel med mycket hög vattenpermeabilitet,
3. någon metod att hindra vattnet att tränga igenom mediaröret.

Förutsättningen för att en kulvert utan mantel skall fungera är att den kan dräneras tillräckligt bra så att marken utanför kulverten kan hållas torr. Så länge området utanför kulverten är torrt kommer den drivande kraften för vattenpermeationen att bestå.

Man skulle kunna tänka sig att använda exempelvis mjukgjord PVC som material till manteln för att därigenom öka dess permeabilitet. Mjukgörare gör att permeabiliteten ökar (8). Någon EVA (etenvinylacetat) polymerkvalitet kanske också skulle kunna användas. Tekniska metoder att sänka permeabiliteten behandlas senare i denna rapport.

7. METODER ATT SÄNKA PERMEABILITETEN HOS PLASTRÖR

7.1 Indelning av metoder att sänka permeabiliteten hos plaströr

Det finns flera olika tänkbara metoder att förhindra eller sänka permeationen av syre och vatten genom plaströr. De olika alternativ som behandlas här är:

1. att anbringa ett mindre permeabelt plastbarriärskikt på röret,
2. att täcka röret med en inpermeabel metallfolie,
3. att förånga på en metallfilm,
4. att belägga röret med en kombination av metall och plastbarriär.

7.2 Plastbarriärskikt

En metod att minska permeationen är att lägga på en plastbarriär på röret. I Tabell 3 redovisas syrepermeabilitetsdata för PEX-rör, polybutenrör och polypropenrör framtagna vid STUDSVIK (9). I Tabell 4 redovisas syrepermeabilitetsdata för olika plastmaterial och i Tabell 5 vattenpermeabilitetsdata.

Tabell 3

O₂ permeabilitetsdata framtagna vid STUDSVIK
(10⁻¹¹ g·cm/cm²·s·bar) (9)

Material	Temperatur		
	30 ^o	60 ^o	85 ^o
PEX	2	6	14
PP	3	11	28
PB	1	5	11

Tabell 4

O₂ permeabilitetsdata vid 20°

PEH	$0.74 \cdot 10^{-11}$	g·cm/cm ² ·s·bar	10
PP	$0.74 \cdot 10^{-11}$		10
PSu	$1.4 \cdot 10^{-11}$		10
PPS	$0.19 \cdot 10^{-11}$		10
PVDF	$0.05 \cdot 10^{-11}$		10
PETP	$0.02 \cdot 10^{-11}$		10
PAN	$9.6 \cdot 10^{-15}$		10
Saran (PVDC/PVC sampolymer)	$5.0 \cdot 10^{-15}$	(gäller vid 30°C)	11
Cellofan	$4.1 \cdot 10^{-16}$		10
PVAL	$1.1 \cdot 10^{-17}$		10

Tabell 5

Vattenpermeabilitetsdata vid 20 - 25°C

PCTFE	$1.04 \cdot 10^{-11}$	g·cm/cm ² ·s·bar	12
PVDC	$1.25 \cdot 10^{-11}$		12
PP (Trespahan)	$1.46 \cdot 10^{-10}$		12
PEH	$1.67 \cdot 10^{-10}$		12
PTFE	$1.87 \cdot 10^{-10}$		12
PEL	$5.24 \cdot 10^{-10}$		12
PVAL	$1.04 \cdot 10^{-7}$		12
Cellofan	$7.78 \cdot 10^{-7}$		12

Polyvinylalkohol är den klart bästa syrebarriären, vilket framgår av Tabell 4. Tyvärr har inga värden vid högre temperaturer erhållits. Vid 20°C skulle emellertid ett 100 µm tjockt skikt av PVAL på ett PEX-rör Ø 40 x 5.5 teoretiskt sett sänka syrepermeabiliteten ~ 20 000 gånger! Man kan därför anta att syrepermeabiliteten skulle sänkas ordentligt även vid högre temperaturer.

PVAL kan fås som film eller i form av granulat i extruderbara kvaliteter (13). Man kan därför anbringa ett PVAL-skikt genom att omsluta röret med en film. Antagligen blir man då tvungen att använda något vidhäftningsmedel mellan filmen och röret. Detta är mycket enkelt att lösa tekniskt (14).

Det är också möjligt att extrudera på ett PVAL-skikt direkt på röret. Detta fordrar relativt dyr utrustning och höga investeringskostnader, men i gengäld kan man använda granulat som kostar ungefär hälften så mycket som den färdiga folien (15). PVAL i granulatform kostar ca 15 kr/kg medan foliepriset är betydligt högre.

En nackdel med PVAL är att den har hög vattenpermeabilitet (se Tabell 5). Ett rör med ett PVAL-skikt kan därför antagligen bara användas i en omantlad GRUDIS-kulvert.

En annan nackdel med PVAL är att den är relativt vattenlöslig pga -OH grupperna i strukturen. Detta får dock antagligen ingen betydelse i en GRUDIS-kulvert eftersom vattenånggenomträngningen i absoluta tal är mycket låg. Vattenlösligheten kan emellertid bli problematisk om delaminering sker så att en fuktansamling kan ske precis vid skiktet. Det är därför mycket viktigt att god vidhäftning erhålls mellan mediaröret och PVAL-skiktet.

För att skydda ett PVAL-skikt mot slag och annan mekanisk påverkan kan man extrudera på ett yttre skyddsskikt av exempelvis PEL. Om isoleringen kan läggas på direkt "on line" efter barriärskiktet skulle det inte behövas något skyddsskikt utanpå PVAL-skiktet (14). PEX-rör med syrebarriär

av PVAL har påträffats (16). Innerröret utgörs av PEX. Därefter kommer ett skikt med vidhäftningsmedel, ett PVAL-skikt, ytterligare ett skikt med vidhäftningsmedel och ytterst en mantel av silanförnätad PE. Röret är avsett för temperaturer upp till 60°C.

Ett annat barriärmaterial med låg syrepermeabilitet är Saran. Materialet är en sampolymer av PVDC och PVC. Det kan fås både i form av granulater och som folie, liksom PVAL. Granulatpriset varierar mellan 15 - 20 kr/kg och folierna kan fås för 30 kr/kg och uppåt (17). Dow Chemical marknadsför Saran i många olika kvaliteter med skilda permeabilitetsdata. Man har bl a laminerade folier av Saran och PE, vilka går under varunamnet SARANEX (18).

Syrepermeabilitetsdata för en extruderbar kvalitet av Saran vid olika temperaturer framgår av Tabell 6. Beräkning av hur mycket ett 100 µm skikt av Saran sänker syrepermeabiliteten hos ett PEX-rör \varnothing 40 x 5.5 vid olika temperaturer framgår av Tabell 7. Som framgår av tabellen så avtar verkan av Saranskiktet med stigande temperatur. Det beror på att permeabiliteten hos Saranet sjunker mer med stigande temperatur än vad permeabiliteten hos PEX gör. Vid 70°C blir syrepermeabilitetssänkningen så låg som 1.5 gånger.

Tabell 6

Syrepermeabilitet hos Saran

30°	$4.8 \cdot 10^{-15}$	$\text{g} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar}$	(11)
60°	$1.16 \cdot 10^{-14}$		(11)
70°	$3.3 \cdot 10^{-13}$		(11)

Tabell 7

Relativ ändring av O₂ permeabilitet hos PEX-rör
Ø 40 x 5.5 med 100 µm Saran

30°	30 gånger lägre permeabilitet
60°	20 gånger lägre permeabilitet
70°	1.5 gånger lägre permeabilitet

Vid förfrågan hos Dow meddelar man att polyetenrör med Saranbeläggning finns och man hoppas kunna leverera några till STUDSVIK (17).

Av Tabell 4 och 5 framgår att det inte finns något barriärmaterial med mycket låg permeabilitet både för vatten och syre. PVAL är som sagt den bästa syrebarriären och PCTFE den bästa vattenbarriären. En lösning skulle kunna vara att kombinera dessa båda material.

Den stora fördelen med ett plastbarriärskikt jämfört med exempelvis en metallfolie är:

1. den termiska utvidgningen är ungefär lika stor hos barriärskiktet som hos plaströret,
2. de är relativt elastiska, vilket medför att de lättare klarar mekanisk påverkan på röret.

När det gäller plastbarriärer kan sammanfattningsvis sägas att deras permeabilitet i allmänhet är mycket starkt temperaturberoende. De flesta barriärmaterial är utvecklade för att användas vid rumstemperatur. Permeabilitetsmätningar vid förhöjd temperatur bör utföras av STUDSVIK för att se om någon tillräcklig sänkning av syrepermeabiliteten kan uppnås. Om det kan konstateras att en tillräcklig sänkning av O_2 permeabiliteten kan erhållas bör även undersökningar av de mekaniska egenskaperna göras.

7.3 Beläggningsteknik

Man kan som tidigare nämnts använda två olika metoder att anbringa ett plastbarriärskikt på ett plaströr:

1. direkt extrudering av skiktet utanpå röret,
2. omsluta röret med en färdig barriärfilm.

Direktextrudering fordrar stora investeringskostnader, men kan i längden betala sig eftersom man kan använda granulat som är betydligt billigare än färdig folie. Petatek Ltd, England, har utvecklat en speciell metod att extrudera rör med skikt av olika material (19). Metoden borde kunna användas för ett GRUDIS-rör. Här använder man inte något tvärställt extrudermunstycke utan man extruderar samtliga skikt, inklusive själva röret, samtidigt.

Då det gäller PVAL skulle man också kunna tänka sig en beläggningsteknik där man låter röret passera en vattenlösning av PVAL för att sedan få torka. På detta sätt beläggs hålkroppen av polyester med PVAL (4).

7.4 Metallfoliebarriär

Den säkraste metoden att få ner syre- och vattenpermeabiliteten är att anbringa en Al-folie utanpå eller laminerat i plaströret. En aluminiumfolie skall teoretiskt sett vara helt inpermeabel både för syre och vatten. Vid tjocklekar under 20 μm förekommer dock s k "pin holes" i folien som kan ge läckage (20, 21). Man bör alltså använda en folie som är tjockare än 20 μm .

Ett par aluminiumfolieomslutna rör har påträffats. Sieverts kabelverk har tagit fram ett rör med Al-folie (22). Man har belagt ett mediarör av EVA (sampolymer av eten och vinylacetat) med en s k "rillad" Al-folie (se Bild 1). Rillningen görs i ett speciellt verktyg. Al-folien blir på så sätt något veckad så att den därigenom lättare kan klara termisk utvidgning, samt mekaniska påkänningar. Utanpå Al-folien har man sedan extruderat på en PEL-mantel. Al-folien som har använts är laminerad med PEL på båda sidor.

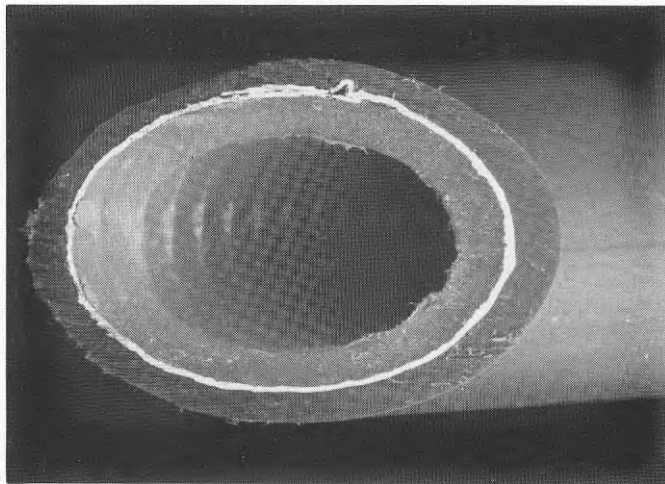


Bild 1

Tvårsnitt av rör med Al-folie. Innerrör EVA. PEL-belagd Al-folie. Yttermantel PEL.

Vidhäftningen mellan Al-folien och mediaröret verkar god och har åstadkommit genom ihopsmältning av PE-skiktet på folien och EVA-röret. För närvarande kan man tillverka röret i fem olika storlekar från $\varnothing 26 \times 5$ - $\varnothing 65 \times 7.5$. I en GRUDIS-tillämpning kan ej EVA användas som mediarör pga dålig termisk stabilitet, men Sieverts framhåller att man bör kunna använda samma tillverkningsprocess också på andra mediarör, exempelvis PEX eller PB (23).

Al-folien omsluter mediaröret axiellt, vilket medför att det finns en skarv på folien längs hela röret. Här kan antagligen syre läcka in och H_2O ut. Uppskattningsvis borde dock O_2 -inläckningen sänkas en faktor $\sim 10\ 000$ för ett PEX-rör med Al-folie jämfört med ett utan.

Ett franskt rör med Al-folie har också påträffats (24). Röret består av ett PEX-rör, vilket är omslutet av en Al-folie. Al-folien har en längsgående skarv. Utanpå folien finns ett yttre skikt som också det består av PEX (se Bild 2).

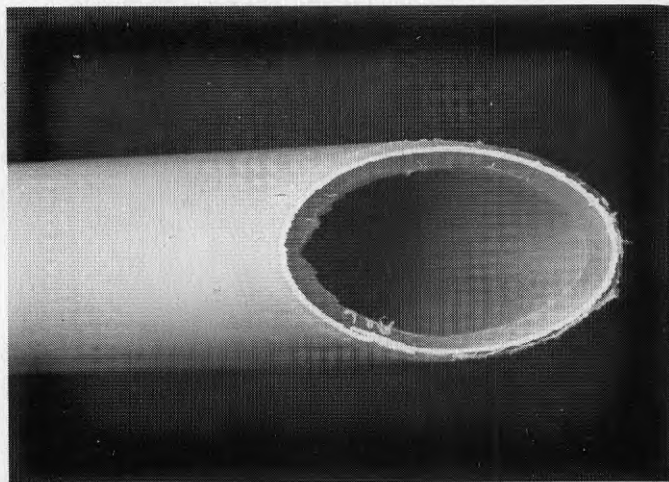


Bild 2

Tvårsnitt av rör med Al-folie. Innerrör PEX, Al-folie och yttermantel PEX.

Idag tillverkas rör med innerdiameter upp till \emptyset 20. Rören är dimensionerade för 6 bar vid 90°C . Skarven på Al-folien är utformad på ett annat sätt än på Sievertsröret. Här finns inget PE i överlappen.

Tidigare undersökningar har visat att det är mycket svårt för Al-folielaminerade rör att klara temperaturväxlingar (25). Skillnaden i värmeutvidgning mellan exempelvis PEX och Al-folie är stor, ungefär en faktor 6. Stora spänningar kan alltså uppstå mellan Al-folien och mediaröret respektive ytterhöljet vid temperaturväxlingar. Ett stort problem med ett Al-folieskikt är hur det skall bindas till mediaröret. Man kan använda en plastbelagd Al-folie, som Sievertsröret (22), och låta plastfilmen smälta ihop med mediaröret. Här får man dock se till att plastfilmen är så tjock att den kan ta upp de spänningar som kan uppstå pga termisk utvidgning och mekanisk påverkan. En skjuvning kommer att ske i lamineringsskiktet. Då det är svårt att göra teoretiska beräkningar på skjuvning av folier, så fordras det praktiska försök för att välja ut ett lämpligt mellanskikt.

Om vidhäftningen är dålig så kan delaminering ske. Delaminering medför att hålrum uppstår mellan Al-folien och mediaröret. Detta i sin tur kan medföra att mellanrummen så småningom vattenfylls pga vattendiffusionen genom mediaröret. Det finns kulvertar på marknaden där man bara har lindat en Al-folie runt mediaröret utan att ha använt något vidhäftningsmedel (26). Frågan är alltså om en sådan lösning fungerar i praktiken.

Vad som måste undersökas när det gäller Al-folielaminerade rör är:

1. mekaniska egenskaper: böjning, tryckbelastning m m,
2. termiska egenskaper, hur rören klarar temperaturväxlingar,
3. permeabilitetsmätningar.

Det är antagligen inte intressant att mäta syrepermeabiliteten direkt på ett opåverkat rör eftersom den är mycket låg. Det intressanta däremot är att först utsätta rören för mekanisk och termisk påverkan för att sedan mäta permeabiliteten.

7.5 Metallförångning

En annan intressant metod att sänka permeabiliteten är att förånga, metallisera, på en metall på plaströren. Metoden är känd inom förpackningsindustrin där man belägger plastfilmer med aluminium genom att förånga på metallen. Då det gäller folier görs förångningen i ett vakuumsystem. Oftast lägger man inte tjockare skikt än 100 - 500 Å då det räcker för att få en tillräcklig förbättring av barriäregenskaperna (20).

I litteraturen finns flera undersökningar där man redovisar permeabilitetsmätningar gjorda på metalliserade plastfolier (27, 28, 29).

Permeabilitetsdata för aluminiummetalliserad PE-film återfinns i Tabell A.3. Som synes så sjunker P_{O_2} en faktor ~ 120 vid 25° hos en metalliserad PE-film jämfört med en icke metalliserad (27). Några data vid förhöjd temperatur har ej erhållits.

Någon kommersiell tillverkning av metalliserade plaströr har ej påträffats. Vid Linköpings Tekniska Högskola har man dock erfarenhet av

metallförångning på plast (30). Där kan man klara av att belägga 1 - 2 m långa rörbitar. Enligt (30) skall det inte vara några problem att lägga på så tjockt lager som upp till några μm . Man har möjlighet att lägga på olika metaller, exempelvis titan.

För att få bra barriäregenskaper är det mycket viktigt att man erhåller god vidhäftning till plastmaterialet (27). Då det gäller PEX och PB-rör blir det antagligen nödvändigt att förbehandla rörytorna. Båda materialen är helt opolära, vilket ger dåliga vidhäftningsegenskaper. Vid Linköpings Tekniska Högskola har man möjlighet att jonbombardera ytorna, vilket oxiderar dem och därigenom förbättras vidhäftningsegenskaperna. Man kan också tänka sig någon ytförstorande förbehandling, exempelvis slipning.

Då det gäller ett metalliserat rör som skall användas i en GRUDIS-kulvert blir det nödvändigt att undersöka de mekaniska- kontra barriäregenskaperna. Ett tjockare skikt ger ett styvare rör och antagligen lägre permeabilitet. En avvägning måste göras mellan permeabilitet och mekaniska egenskaper.

Problem liknande de som finns hos Al-folierör kommer också att finnas hos metalliserade rör. Det kan bli nödvändigt att lägga på något relativt mjukt skikt på röret innan det metalliseras för att termiska och mekaniska skjuvkrafter skall kunna utjämnas. Någon form av skydd utanpå metallskiktet blir antagligen också nödvändigt att anbringa.

Vad som bör göras är:

1. metallisera provbitar för att se om tillräcklig vidhäftning kan erhållas,
2. mäta syrepermeabiliteten för att se om tillräcklig sänkning kan erhållas utan att ett orimligt tjockt skikt måste läggas på,
3. undersöka mekaniska och termiska egenskaper.

7.6 Kombination av metall- och plastbarriär

En mycket intressant metod att sänka syre- och vattenpermeabiliteten hos plaströr kan vara att spruta på en tätande beläggning (31). Metoden går till så att beläggningsmaterialet förs med mycket hög hastighet förbi en acetylenlåga, där det smälter för att sedan träffa föremålet som skall beläggas. På förfrågan hos Metco (32) uppger man att man kan spruta polymera material. Man har bl a sprutat polyester-aluminiumblandningar. Det borde alltså vara möjligt att belägga rören med ett mellanting av plast- och metallbarriär och därigenom få ett flexiblare rör än vid metallisering.

Vad som måste undersökas är:

1. vilka material som kan sprutas, exempelvis PVAL,
2. vidhäftningsegenskaper på PEX och PB,
3. O_2 och H_2O -permeabiliteten hos provbitar,
4. mekaniska och termiska egenskaper.

8. FÖRSLAG TILL EXPERIMENTELLA UNDERSÖKNINGAR

Flera olika metoder att sänka syre- och vattenpermeabiliteten har behandlats i det föregående. Man kan dela in de olika metoderna i två grupper.

Grupp 1: metoder där redan färdiga rör eller rör under utveckling finns.

Grupp 2: nya metoder där inga rör finns att tillgå.

Till grupp 1 hör rör med Al-folie och rör med plastbarriär. Här blir det fråga om att prova och utvärdera befintliga rör. Sieverts Al-rör (22) samt det franska röret (24) bör först och främst testas mekaniskt och termiskt för att se om de klarar de betingelser det kan bli fråga om i ett GRUDIS-system. Därefter kan undersökningarna kompletteras med syre- och eventuellt vattenpermeabilitetsmätningar.

Då det gäller rör med plastbarriär (16, 17) bör först och främst syrepermeabiliteten vid förhöjd temperatur mätas för att konstatera om en tillräckligt stor permeabilitetssänkning kan erhållas. Om så är fallet bör även de mekaniska och termiska egenskaperna undersökas. Likaså bör då även testerna kompletteras med vattenpermeabilitetsmätningar. Till grupp 2 hör metalliserade och termiskt sprutade rör. Här blir det i första hand nödvändigt att undersöka om metoderna är tekniskt möjliga. Provbitar bör tas fram och i en första undersökning mäts syrepermeabiliteten. Om en tillräcklig sänkning av syrepermeabiliteten kan konstateras bör även termiska och mekaniska egenskaper undersökas.

Då det gäller vattenpermeabiliteten i en plast-
rörskulvert bör de teoretiska beräkningarna
verifieras med experimentella undersökningar.

Dessutom bör undersökningar av vattenpermeabili-
teten hos polybuten- och polypropenrör göras.

9. SLUTSATSER

- Den bästa metoden att undersöka syrepermeabiliteten hos plaströr bedöms vara att mäta i vattenfas med hjälp av en talliumcell.
- Vattenpermeabiliteten hos plaströr mäts enklast med någon gravimetisk metod.
- Vattenpermeabiliteten hos en plaströrskulvert kan bli problematisk då den kan medföra att fukthalten i isoleringen blir för stor.
- Att anbringa en plastfilm- eller metallfoliebarriär bedöms vara det bästa sättet att sänka syre och vattenpermeabiliteten hos plaströr.
- En plastfoliebarriär har stora termiska och mekaniska fördelar gentemot en metallfoliebarriär. Dess barriäregenskaper vid högre temperaturer måste dock säkerställas.
- Rör med plastbarriär såväl som metallfoliebarriär finns på marknaden idag.
- Metallförångning och termisk sprutning är också intressanta metoder för att sänka permeabiliteten på plaströr.

REFERENSFÖRTECKNING

1. SPRINGER, J, BRITO, H
J Appl Poly Sci vol 24 (1979) 329 - 37.
2. PYE, D G, HOEHN, H H, PANN, M
J Appl Poly Sci vol 20 (1976) 287 - 301.
3. KLEIN, H, VOGEL, H
Kunststoffe 66 (1976) 3.
4. Brittisk patentansökan GB 2014083 A (1979).
5. KELEN, T, DAHLGREN, T
Försöksuppställning och mätmetodik vid bestämning av syrepermeabiliteten i vattengenomströmmat rörmaterial. Studsvik rapport AE-MK-466, 1973.
6. DEHNEN, H, MELENK, K
Sanitär und Heizungstechnik nr 2, 1981, 83 - 88.
7. BERGMAN, J
Utveckling och utvärdering av material för stora varmvattenmagasin. Studsvik rapport EI-79/60.
8. LELCHUK, SH L, SEDIS, V J
J Appl Chem (USSR) 30 (juli 1957) 1106.
9. IFWARSON, M
STUDSVIK 1983.
10. MOLANDER, A
Korrosion i värmesystem med plaströr. Studsvik Arbetsrapport EI-82/159.
11. Skriftlig information från B Krasse, Dow Chemical.
12. NIEBERGALL, H
Der Lebensmittel, 3, 1974, s 44 - 51.
13. Datablad "Mowiol", Hoechst.
14. Samtal med J Skarelius, Wirsbo Bruk AB.
15. Samtal med P Otterblad, Svenska Hoechst.
16. Japanskt patent nr 81127441, Wirsbo Bruk AB.
17. Muntlig information från B Krasse, Dow Chemical.

18. Datablad, "Saranex", Dow Chemical.
19. Broschyr, "Cuvar", Petatek Ltd.
20. IFWARSON, M
Förstudie av plastvärmväxlare. Etapp 1.
Studsvik rapport EI-79/81.
21. Datablad: "Gränges Aluminium foils".
22. Datablad: "Diffusionstät plastslang",
Sieverts Kabelverk.
23. Muntlig information från G Rogeman och
R Söderman, Sieverts Kabelverk.
24. Datablad: "Joc'R", Nadia.
25. ENGEL, T
Sanitär und heizungstechnik nr 2, 1981,
93 - 97.
26. Datablad "Minitherm", AB Isolerings
Metoder.
27. THOMPSON, F
Metallized polyethylen an attractive
low cost barrier film.
Tappi Paper Synth Conf Proc,
Washington DC, sept 24 - 26 1979,
sid 47 - 50.
28. SPRINGER, J, BRITO, H
Permeabilität galvanisch beschichteter
Polymerfolien
J of appl poly sci vol 24 (1979) 329 -
337.
29. LINDBLÖM, R, LEDBETTER, H
Method of metallizing an organic
substrate.
US Patent nr 3686018, aug 1972.
30. Muntlig information från J, Norlander,
Linköpings Tekniska Högskola.
31. Termisk sprutning metod och användning,
informationsblad från METCO Scandinavia
AB.
32. Muntlig information från G Hedkvist,
Metco Scandinavia AB.
33. STORSTRÖM, H
Svensk Papperstidning nr 8, 1971,
sid 244 - 247.

34. Doktorandkurs i polymer fysik:
"Functional relationship in
permeation", maj 1976.
35. SALAME, M
S.P.E. Transactions, okt 1961, sid 153.
36. SALAME, M, PINSKY, J
Modern Packaging 36, nov 1962, sid 153.
37. MICHAELS, A S
J and E. C Proc Des and Dev 1, jan
1962, sid 14.
38. SALAME, M, PINSKY, J
Modern Packaging 37, april 1964,
sid 209.
39. LASOSKI, S W, COBB, W H
J Poly Sci 36, (1959) sid 21.
40. FURUYA, S
Chem High Polymers, 12 (1955) sid 139.
41. ITO, Y
Ibid, 177 (1960) sid 7.
42. BERMET, B, COOPER, C W, LUTTINGER, M
J Appl Poly Så 6 (1982) 23.
43. BRISTON, J H
The Flavour Industry, nov 1970, 779 -
783.

Tabell A.1

Företag och institutioner som har kontaktats under arbetets gång:

Asko UPO, Finland
BASF Svenska AB
Bayer Sverige AB
Dow Chemical AB, Sverige
Du Pont de Nemours Nordiska AB
Svenska Hoechst AB
Hüls kemi AB, Sverige
Svenska ICI AB
AB Isoleringsmetoder
Johnssons söner AB
Linköpings Tekniska Högskola
Metco Scandinavia AB
Montedison Skandinavien A/S
Nadia, Frankrike
NKT Daoplast, Danmark
Nordisk Philblack AB
Rohne Poulenc Svenska AB
Rubber & Plastics
AB Svenska Shell
Sieverts Kabelverk
Solvay Svenska AB
Union Carbide Norden AB
Uponor AB
Wavin, Holland
Wiik & Höglund, Finland
Wirsbo Bruk AB

Tabell A.2

Vattenpermeabilitetsvärden vid olika temperaturer $\text{g} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar}$

Material	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	95°
PEH	$1.1 \cdot 10^{-10}$ 2)	$2.0 \cdot 10^{-10}$ (15)	$3.5 \cdot 10^{-10}$ (15)		$3.9 \cdot 10^{-10}$ (15)		$5.4 \cdot 10^{-10}$ (15)		$7.7 \cdot 10^{-10}$ (15)
PEL		$8.0 \cdot 10^{-10}$ 2)					$2.1 \cdot 10^{-9}$ (21)	$2.7 \cdot 10^{-9}$ 2)	$4.1 \cdot 10^{-9}$ (21)
PEX							$8.9 \cdot 10^{-10}$ 1)	$1.2 \cdot 10^{-9}$ 1)	$2.0 \cdot 10^{-9}$ 1)
PP		$3.1 \cdot 10^{-10}$ (15)	$4.7 \cdot 10^{-10}$ (15)		$7.2 \cdot 10^{-10}$ (15)		$1 \cdot 10^{-9}$ 2)	$1.5 \cdot 10^{-9}$ 2)	$2 \cdot 10^{-9}$ 2)
UPVC		$1.3 \cdot 10^{-9}$ (15)	$1.6 \cdot 10^{-9}$ (15)		$2.2 \cdot 10^{-9}$ (15)				
PEX-skum		$1.3 \cdot 10^{-8}$ (22)			$> 3.4 \cdot 10^{-8}$ 2)		$> 4.6 \cdot 10^{-8}$ 2)		$> 5 \cdot 10^{-8}$ 2)

1) Mätningar utförda av STUDSVIK

2) Uppskattade värden

Tabell A.3

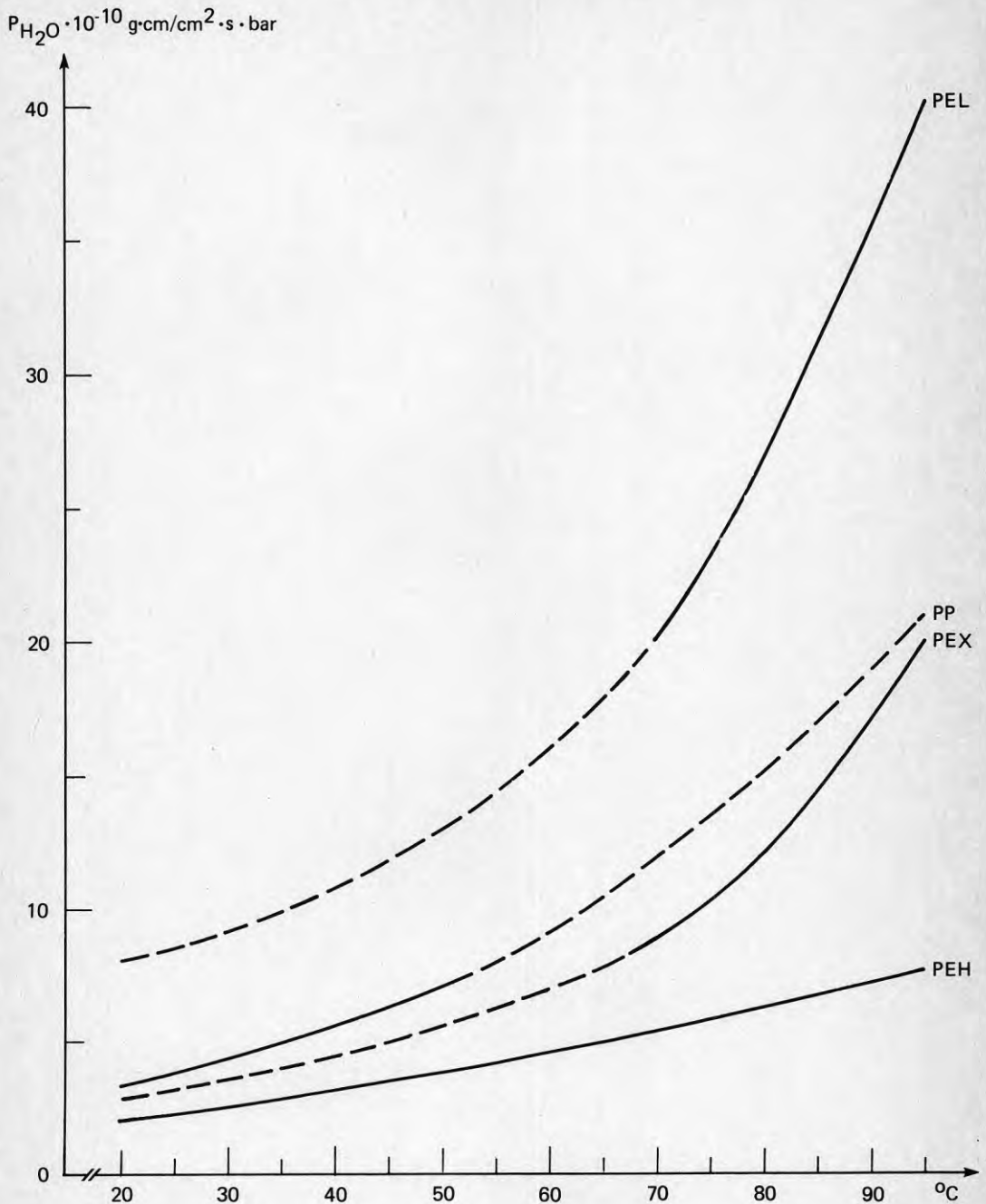
Jämförelse mellan P_{H_2O} och P_{O_2} för icke metalliserad och metalliserad PEL-folie (40)

Skiktthjocklek		P_{H_2O} g/cm ² ·s	Relativ	P_{O_2} g/cm ² ·s	Relativ
PEL	Al	vid 38°, 90 % RH	sänkning	vid 25°	sänkning
50 μ	-	$1.08 \cdot 10^{-8}$	-	$7.1 \cdot 10^{-9}$	-
76 μ	1.5 O D*	$6.97 \cdot 10^{-10}$	16 ggr	$5.96 \cdot 10^{-11}$	119 ggr
50 μ	2.6 O D	$5.22 \cdot 10^{-10}$	21 ggr	$5.78 \cdot 10^{-11}$	123 ggr

* O D står för optical density, vilket är ett optiskt mått på skiktthjockleken

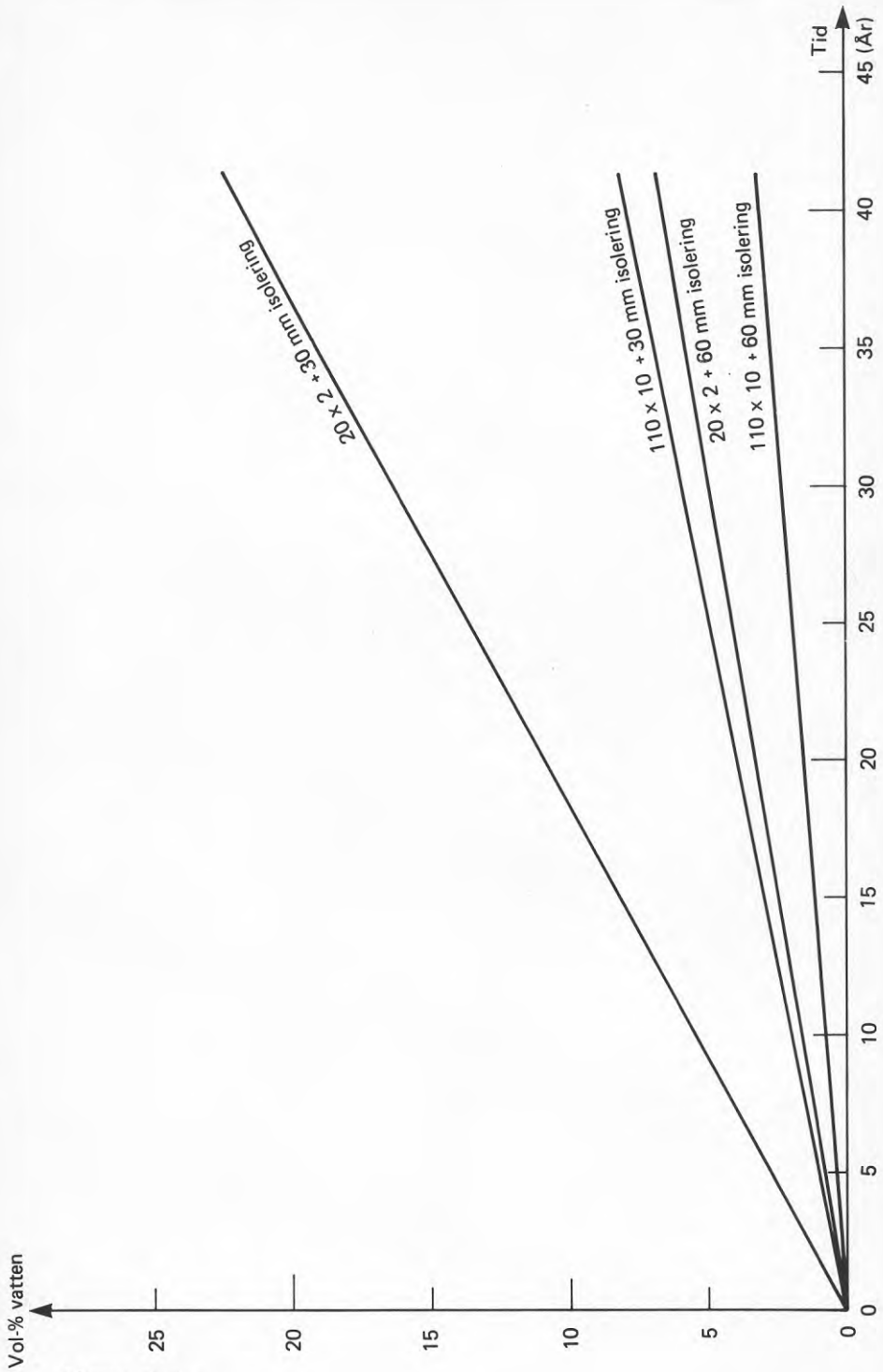
1.5 O D är ett mycket tunt skikt

2.6 O D är tjockare och används ofta då barriäregenskaper önskas (40)



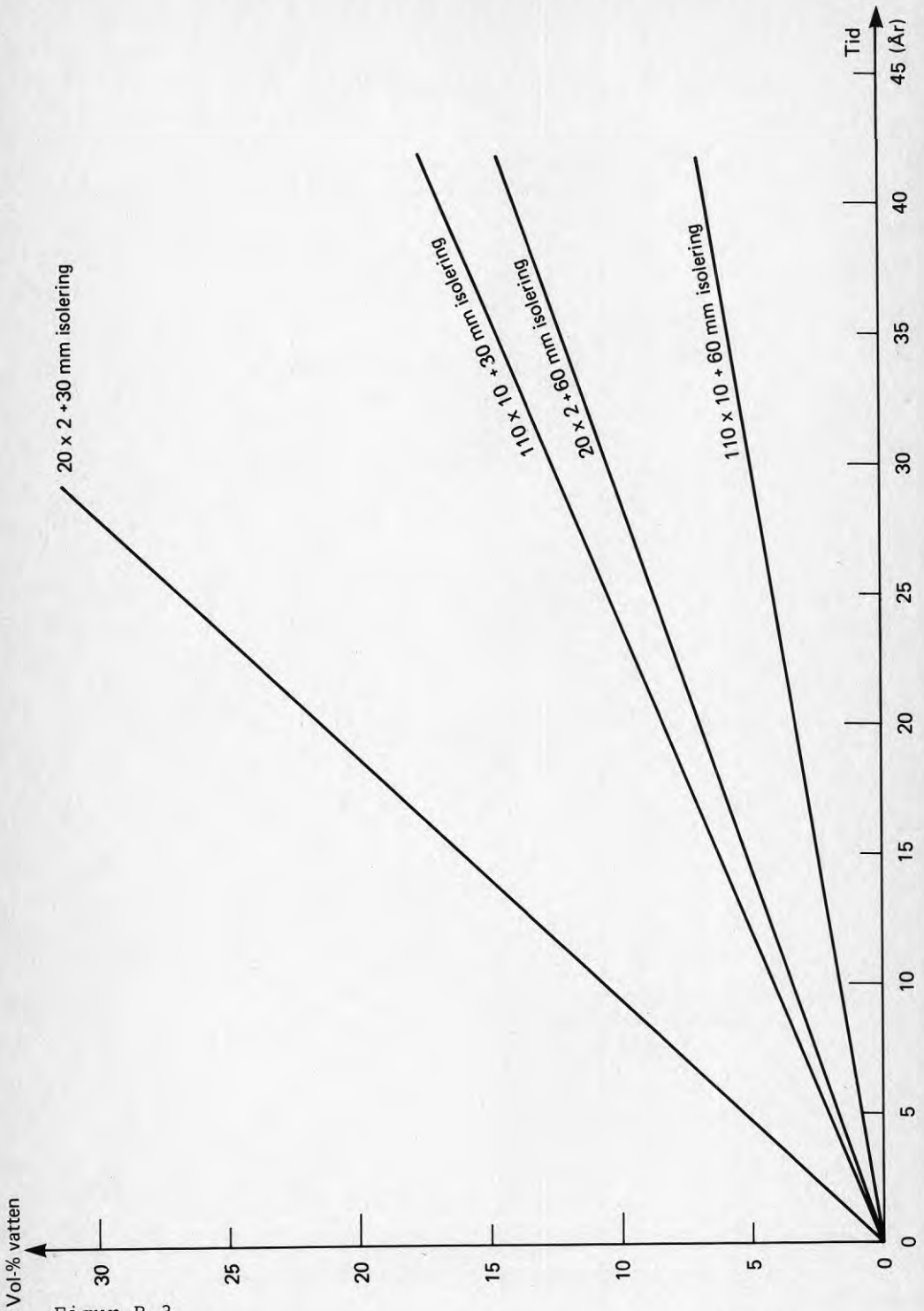
Figur B.1

P_{H_2O} som funktion av temperaturen för PEL (21), PP (15), PEX (mätning utförd vid STUDSVIK) och PEH (15). De streckade linjerna utgör uppskattningar av permeabilitetskoefficienten.



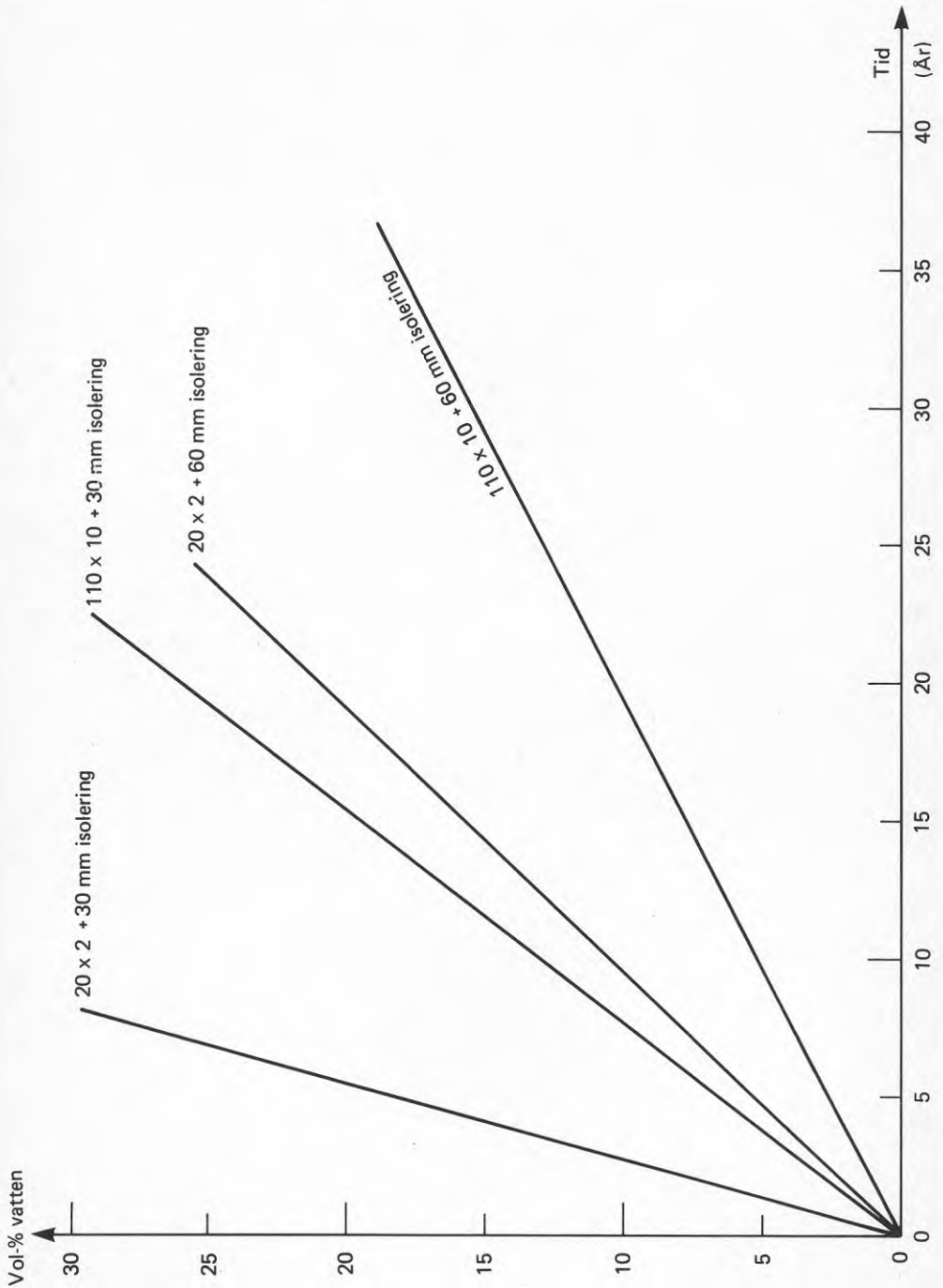
Figur B.2

Fuktuppsamling i en PEH-mantlad PEX-rörskulvert vid 70°C i
mediaröret



Figur B.3

Fuktuppsamling i en PEH-mantlad PEX-rörskulvert vid 80°C i mediaröret



Figur B.4

Fuktuppsamling i en PEH-mantlad PEX-rörskulvert vid 95°C i mediaröret

PERMEABILITET HOS POLYMERA MATERIAL

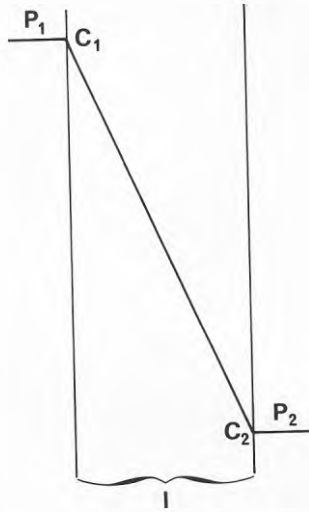
1. Grundläggande definition av permeabilitet

Permeationen av ett lågmolekylärt ämne, den s k permeanten genom ett homogent amorft polymer-skikt består av tre olika delsteg:

1. adsorption av permeant på polymerytan,
2. diffusion av permeant genom polymer-skiktet,
3. desorption av permeant på motsatta sidan av polymerskiktet.

Det är viktigt att skilja på permeation och diffusion av en permeant. Diffusionen omfattar bara transport av permeant inom det polymera materialet. Med permeationen däremot avses den totala transporten igenom polymermaterialet från den ena sidan till den andra.

Diffusionen bestäms av en koncentrationsgradient medan permeationen uppkommer pga en partialtryckskillnad hos permeanten på respektive sida av polymerskiktet (33). Detta åskådliggörs i Figur 1.



Figur 1

Permeation av en permeant genom ett polymert material (1)

$$D = \frac{q \cdot l}{C_1 - C_2}$$

$$P = D \cdot S = \frac{q \cdot l}{P_1 - P_2}$$

D = diffusionskoefficient
 q = diffusionsflöde av permeant
 l = skiktjocklek
 P = permeabilitetskoefficient
 p = partialtryck av permeant
 s = löslighet av permeant i polymeren

2. Beräkningssamband för permeabilitet hos plaströr

2.1 Homogent plaströr

Permeabiliteten för ett homogent plaströr fås ur följande ekvation (6):

$$q = P \cdot \frac{2 \cdot \pi \cdot t \cdot \Delta p \cdot l}{\ln \frac{r_2}{r_1}} \quad (1)$$

q = mängd permeant som tränger igenom rörväggen (g)

l = rörlängden (cm)

t = tiden (s)

Δp = partialtryckskillnaden av permeant på utsidan och insidan av röret (bar)

r_1 = inre radien på röret (cm)

r_2 = yttre radien på röret (cm)

P är den s k permeabilitetskoefficienten.

För ett tunnväggigt rör kan den exponerade arean approximeras som konstant. (1) förenklas då till:

$$q = P \cdot \frac{A_m \cdot t \cdot \Delta p}{s} \quad (2)$$

A_m = exponerad arean, medelarean vid halva vägg tjockleken (cm)

s = vägg tjockleken (cm)

Av samband (2) framgår att sorten på P blir $\text{g} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{bar} \cdot \text{s}$. I litteraturen förekommer också en rad andra sorter på P .

2.2 Laminerat plaströr

Någon entydig formel för hur permeabiliteten för ett laminerat plaströr beräknas har ej påträffats i litteraturen. Däremot erhöles formeln för ett plant plastlaminat (20). Dehnen och Melenk (6) jämför gastransporten genom ett plaströr med värmetransport genom densamma. Utgående från detta resonemang kan man sluta sig till att formeln för ett laminerat rör är:

$$q = \frac{2\pi t \Delta p l}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{P_i} \ln \frac{r_{i+1}}{r_i}}$$

där,

t = tiden (s)

Δp = partialtryckskillnaden av permeant på utsidan och insidan av röret (bar)

l = rörlängden (cm)

q = mängd permeant som tränger igenom rörväggen (g)

P_i = permeabilitetskoefficienten för skikt i ($\text{g} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \text{ s bar}$)

r_i = inre radien för skikt i (cm)

r_{i+1} = yttre radien för skikt i (cm)

3. Faktorer som påverkar permeabiliteten

3.1 Allmänt

Det är alltså två olika processer som är hastighetsbestämmande för permeationen: adsorptionen och diffusionen. En rad olika faktorer påverkar i sin tur dessa båda processer och därigenom indirekt även permeationen. Exempelvis (34):

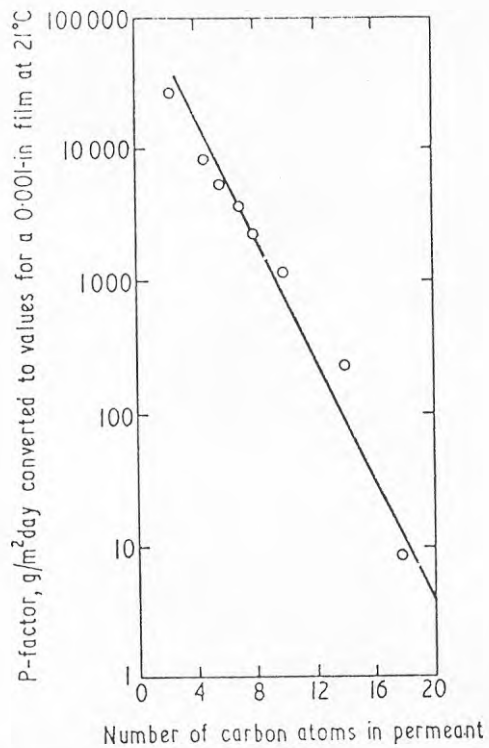
- egenskaper hos permeanten
- egenskaper hos polymerskiktet
- temperaturen
- trycket
- skiktjockleken

3.2 _____ Egenskaper hos permeanten

Storleken, utseendet, polariteten och kondenserbarheten hos permeantmolekylerna påverkar permeationen. Molekylernas storlek och utseende har stor inverkan på diffusionshastigheten medan polariteten och förmågan att kondensera påverkar adsorptionen.

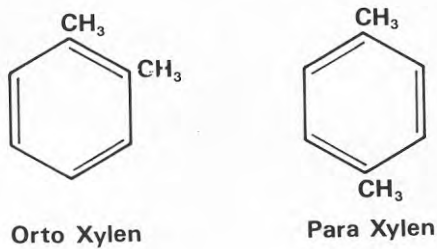
Undersökningar har visat att diffusionshastigheten sjunker när diametern på permeantmolekylerna ökar (35, 36), se Figur 2. Man kan även relatera diffusionshastigheten till molekylvikten hos permeanten. Ju högre molekylvikt, desto lägre diffusionshastighet.

Små ändringar av utseendet hos permeanten kan ge mycket stora ändringar av diffusionshastigheten. Exempelvis diffusionen av o-xylen i polyeten är mindre än för p-xylen (se Figur 3) trots att lösligheten av ämnena i PE är nästan lika (35, 37).



Figur 2

Samband mellan antalet kolatomer i en rak paraffin och dess permeabilitet i PE (35, 36)



Figur 3

Utseendet hos orto och para xylen

Polariteten har också mycket stor inverkan på diffusionshastigheten. En lågpolar permeant diffunderar genom PE mycket lättare än genom PVC. En permeant med medium polaritet däremot förhåller sig tvärtom (38). Om kondenserbarheten på polymerytan är hög för en ånga så resulterar detta i att permeationen blir hög (34).

För att dra några generella regler för hur permeanten påverkar permeationen kan sammanfattningsvis konstateras:

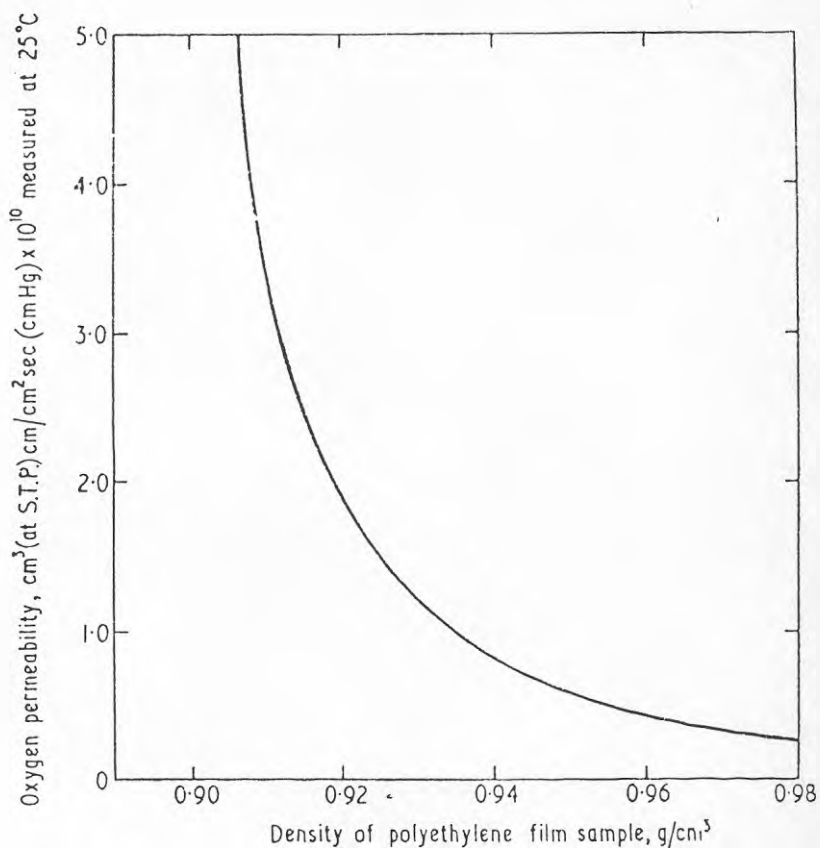
Permeabiliteten ökar med:

- minskad molekylstorlek hos permeanten,
- ökande kondenserbarhet hos permeanten,
- ökande "kemisk likhet" mellan permeanten och polymeren (39).

3.3 Egenskaper hos polymeren

Beroende på att polymerers struktur ofta är mycket komplex så är det svårt att förutsäga hur pass permeabel en polymer är för en viss permeant. Vissa slutsatser kan dock dras av de många experimentella undersökningar som har gjorts (34).

Kristalliniteten är mycket betydelsefull eftersom diffusionen sker nästan uteslutande i de amorfa delarna av polymeren. Hög kristallinitet medför alltså låg permeabilitet (39). I de kristallina delarna av en polymer är molekylkedjorna mer tätpackade än i de amorfa, vilket gör att en permeant får mindre "svängrum" där. Detta påverkar i sin tur densiteten. Hög kristallinitet medför hög densitet och låg permeabilitet. I Figur 4 åskådliggörs detta förhållande. Den visar hur syrepermeabiliteten hos polyeten minskar med densiteten (40).



Figur 4

Sambandet mellan syrepermeabiliteten och densiteten hos polyeten (41)

Polymerkedjornas förgreningar, vilka i sin tur påverkar kristalliniteten och därigenom densiteten, inverkar också på permeabiliteten. Långa polymerkedjor utan förgreningar medför bättre tätpackning, vilket ger lägre permeabilitet (34).

Molekylviktsfördelningen och polymerisationsgraden hos polymeren har också betydelse för permeabiliteten. Undersökningar har visat att ökad molekylvikt ger minskad permeabilitet (40).

Minskad polymerisationsgrad har gett något större permeabilitet (41).

Man tillsätter ofta mjukgörare till polymera material. Detta medför att kedjerörligheten ökar, vilket i sin tur gör att permeabiliteten blir större (8). I Tabell 1 framgår hur två olika mjukgörare i PVC påverkar dess vattenpermeabilitet.

Tabell 1

Sambandet mellan halten mjukgörare och vattenpermeabiliteten i PVC (34)

Temp, °C	Plasticizer	Percentage plasticizer				
		0	15	25	35	40
20	Diocetyl phthalate	25	26	135	-	220
30		28	30	142	-	235
40		24	38	164	-	-
20	Tricresyl phosphate	25	22	27	62	-
30		28	22	31	82	-
40		24	31	43	117	-

Gaser som är absorberade i polymermaterialet kan ofta ge en mjukgörande effekt som höjer permeabiliteten. Vatten kan i vissa fall fungera som mjukgörare. Exempelvis så är permeabiliteten av koldioxid i nylon-6 ca 3 gånger större vid 100 % luftfuktighet jämfört med torr gas (34). Hos mer hydrofoba polymerer, exempelvis polyeten, är effekten inte så stor som hos hydrofila.

Fyllnadsmedel som ofta tillsätts polymera material kan naturligtvis också påverka permeabiliteten. Hur den påverkas kan bero på exempel-

vis partikelstorleken och densiteten hos fyllmedlet. 2.5 % carbon black i PE sänker vattenpermeabiliteten upp till 20 % (34).

Sammanställningen hos sampolymerer kan ha stor påverkan på permeabiliteten. En liten ändring av förhållandet mellan de ingående monomererna kan ge en mycket stor permeabilitetsändring. Permeabiliteten för vissa gaser i vinylidenklorid/akrylnitril sampolymerer sjunker ca 5 gånger när akrylnitrilhalten sjunker från 40 till 20 % (42).

Då det gäller polymerens inverkan på permeabiliteten kan alltså konstateras att permeabiliteten sjunker med:

- ökad kristallinitet,
- ökad densitet,
- minskad kedjeförgasningsgrad,
- ökande molekylvikt,
- ökande polymerisationsgrad,
- minskande halt mjukgörare.

3.4 ----- Temperaturens inverkan

Generellt sett så ökar permeabiliteten för gaser med stigande temperatur. Detta beror på att högre temperatur medför att polymerkedjorna får mer rörelseenergi. Ökad molekylrörlighet gör att mer "tomrum" uppstår i polymeren där diffusion av en permeant kan ske. Permeabilitetens temperaturberoende kan uttryckas med ett Arrhenius-samband (34):

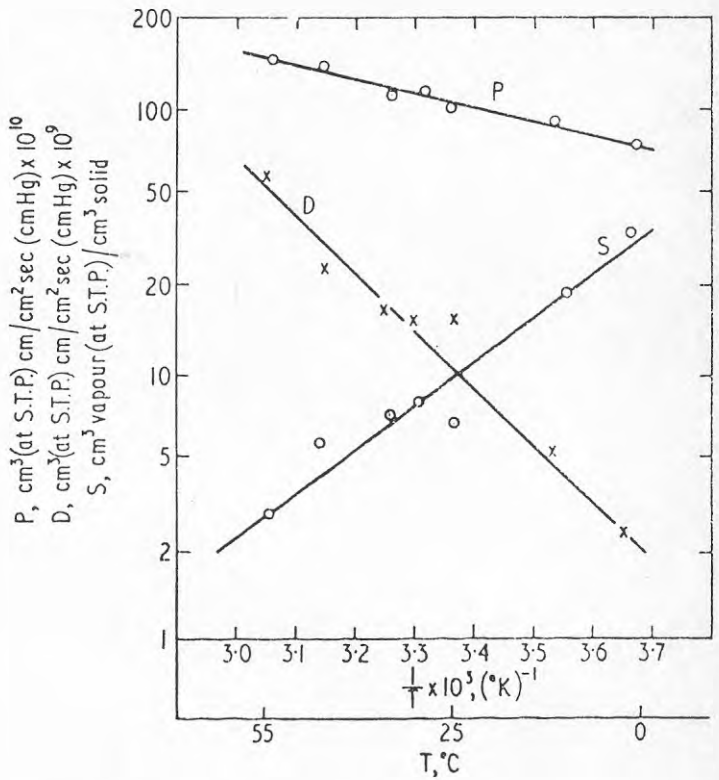
$$P = P_0 \cdot e^{-E_p/RT} \quad (1)$$

- P_0 = konstant
 E_p = aktiveringsenergin för permeationen
 R = allmänna gaskonstanten
 T = temperaturen

$$\text{logaritmering av (1)} \rightarrow \ln P = \ln P_0 - \frac{E_p}{RT}$$

Om $\ln P$ avsätts mot $\frac{1}{T}$ erhålls en rät linje. Härur kan sedan extrapolering göras och P kan beräknas för olika temperaturer. Linjens lutning ger E_p . Detta samband gäller endast när $P = D \cdot S$ gäller exakt och ingen växelverkan finns mellan permeant och polymer. Sambandet förutsätter också att E_p är oberoende av temperaturen, vilket i många fall kan betvivlas (34).

Permeabilitetens temperaturberoende kan också delas upp i en diffusionsberoende och en löslighetsberoende del, vilket åskådliggörs i Figur 5, där vattenpermeabilitetens temperaturberoende hos PVC visas (34).



Figur 5

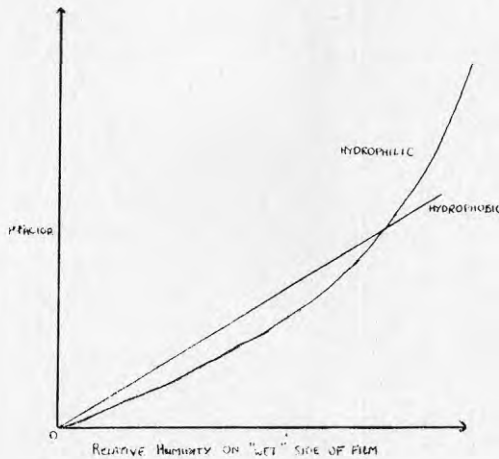
Sambandet mellan permeabiliteten (P), diffusiviteten (D), lösligheten (S) och temperaturen av vattenånga i PVC (34)

3.5 Tryckets inverkan

För många gaser, exempelvis syre och koldioxid, är permeabiliteten direkt proportionell mot permeantens partialtryckskillnad på respektive sida av polymerskiktet (34).

Mera komplicerade förhållanden fås om permeanten är löslig i polymeren, exempelvis vatten i nylon, som ju är hydrofil. Permeabiliteten blir då större, när permeantens absoluta tryck stiger,

än vad enbart partialtryckskillnaden av vattenånga på respektive sida av polymerskiktet skulle ge (43). Detta beror på att lösligheten av permeanten stiger med partialtrycket av densamma. Förhållandet åskådliggörs i Figur 6.



Figur 6

Sambandet mellan vattenpermeabiliteten och absoluttrycket av vattenånga hos en hydrofil och en hydrofob polymer (43)

3.6 Skiktjocklekens inverkan

Permeabiliteten för gaser i jämviktstillstånd är i allmänhet omvänt proportionell mot tjockleken av polymerskiktet. Tiden fram till det att jämvikt har uppnåtts är approximativt proportionell mot kvadraten på skiktjockleken (43). Det medför att en ökad skiktjocklek påverkar permeabiliteten mer innan jämvikt har uppnåtts än efter.

Många ångor följer inte det generella sambandet beroende på att steady state tillståndet uppnås mycket långsamt. Detta gäller speciellt i tjocka

skikt. Steady state tillståndet uppnås så långsamt att någon linjär koncentrationsgradient i skiktet kanske inte erhålls alls. Förhållandet är mycket svårt att beskriva matematiskt (34). Fenomenet åskådliggörs i Tabell 2, där vattenpermeabiliteten hos polystyrenfilmer av olika tjocklekar redovisas. Man ser där att permeabilitetskoefficienten sjunker med ökande tjocklek.

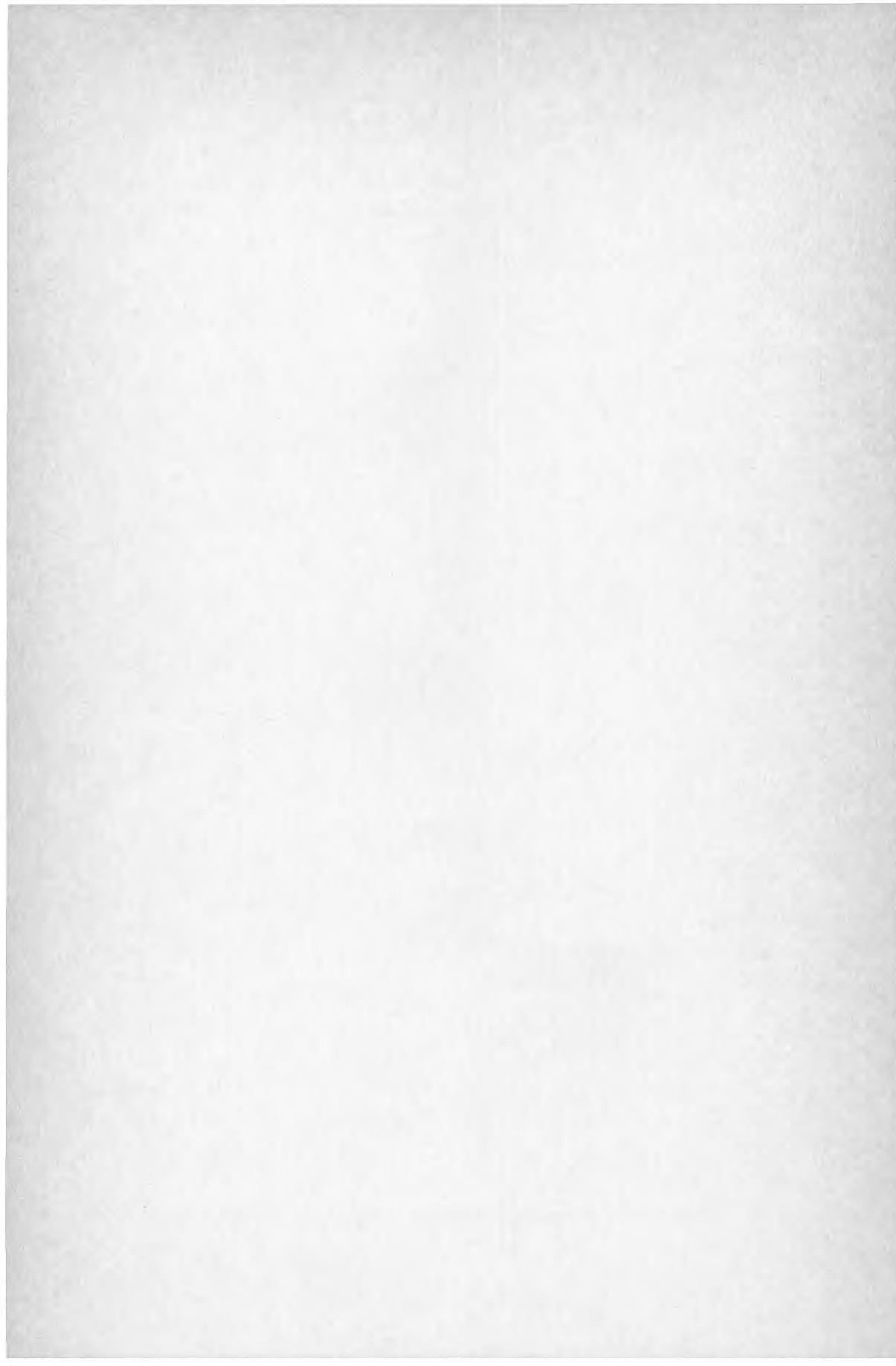
Tabell 2

Permeabiliteten av vattenånga hos polystyrenfilmer av olika tjocklek (34)

Film thickness in thousandths of an inch	1	3	5	10	15	20
Water-vapour permeability (WVP) g/m^2 per day at 38°C and 90% R H	68.2	35.7	20.6	10.8	8.22	7.44
(WVP) converted to unit thickness i.e. g/m^2 per day for a 0.001-in film.	68.2	107	103	108	123	149

3.7 Sammanfattning

Sammanfattningsvis kan sägas att permeabiliteten hos ett visst permeant/polymerskiktsystem beror av en rad olika faktorer, vilka sinsemellan har ett mycket komplext samband. Detta måste man vara medveten om när man jämför permeabilitetsdata som är framtagna vid olika undersökningar. Olika värden kan erhållas hos samma permeant/polymerskikt beroende på att någon parameter som påverkar permeationen inte har varit lika vid skilda mätningar.



**Denna rapport hänför sig till forskningsanslag
811849-4 från Statens råd för byggnadsforskning
till Studsvik Energiteknik AB, Nyköping.**

R155: 1984

ISBN 91-540-4247-X

Statens råd för byggnadsforskning, Stockholm

Art.nr: 6704155

**Abonnemangsgrupp:
Ingår ej i abonnemang**

**Distribution:
Svensk Byggtjänst, Box 7853
103 99 Stockholm**

Cirkapris: 30 kr exkl moms