

# Plast Teknologi

Udvalgt sektion

# Kemiske og fysiske egenskaber

## Massefylde

En meget vigtig faktor for mange plastmaterialers tekniske anvendelse er deres relativt lave massefylde. Polyolefinerne (polyethylen, polypropylen og polymethylpenten) har alle massefylde under 1.000 kg/m<sup>3</sup>. De øvrige, rene plastpolymerers massefylde varierer fra lige over 1.000 til 1.400 kg/m<sup>3</sup> for polyoxymethylen og 2.150 kg/m<sup>3</sup> for polytetrafluorethylen. Hærdeplastene, der altid anvendes med relativt stort indhold af fyldstoffer eller forstærkningsmaterialer, har varierende massefylde op til ca. 2.000 kg/m<sup>3</sup>. Celleplast kan have massefylde helt ned til 10 kg/m<sup>3</sup>. Ved vurdering af materialeomkostningerne til en bestemt produktion er det vigtigt at tage massefylden i betragtning, idet materialepriser sædvanligvis angives pr. kg, mens volumen af et emne jo er uafhængigt af materialetypen.

## Vandabsorption

Plastmaterialer er mere eller mindre hygroskopiske, dvs. de absorberer vand. Adskillige egenskaber påvirkes i uheldig retning; dimensionsstabiliteten reduceres for eksempel. Vandabsorptionen afhænger af materialet, af omgivelsernes fugtighed og af temperaturen. Optagelsen af vand er dog en langsommelig proces; lige-vægt opnås normalt først efter nogen tids forløb.

Nogle polyamider kan ved passende lang tids neddykning i vand op-tage op til 11 vægt-% vand, men i standardatmosfære (dvs. 23 °C og 65 % relativ luftfugtighed) er ligevægtsvandoptagelsen kun 4 %. Plastmaterialernes vandabsorption er af betydning både ved forarbejdning og under anvendelse. Hygroskopiske plast skal udtørres grundigt, før de forarbejdes ved fx sprøjttestøbning. Hvis et hygroskopisk materiale skal fungere i ikke helt tørre omgivelser, skal det konditioneres, dvs. bibringes ligevægtsvandoptagelsen, før dimensionsgivende egenskaber bestemmes, og før de tages i brug.

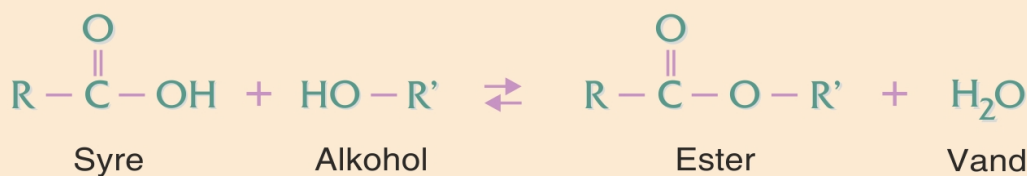
## Kemikaliebestandighed

Plastmaterialers bestandighed over for kontakt med kemikalier er stærkt afhængig af det enkelte materiales opbygning og struktur, ligesom temperaturen og tiden spiller en afgørende rolle. Man bestemmer normalt kemikaliebestandigheden ved at nedsænke opmålte og vejede prøvelegemer i det pågældende kemikalium ved den aktuelle temperatur. Med jævne tidsintervaller skylles og aftørres prøve-legemerne, og deres dimensioner og vægt måles igen. Desuden inspiceres prøvelegemerne for eventuelt ændret udseende. Ofte bestemmes væsentlige, fx mekaniske, egenskaber før og efter eksponeringen. Ofte er det et ønske at fremskaffe data for effekten af langtidseksponering ved accelereret prøvning.

Resultater af accelereret prøvning er imidlertid almindeligvis forbundet med meget stor usikkerhed. Det er i al fald en stor fordel at have længst mulig reel langtidserfaring. Normalt vil kun temperaturen kunne være aktuell som accelerationsparameter; men da varme alene kan virke nedbrydende, er det normalt kun acceptabelt at hæve temperaturen forholdsvis lidt. Ydermere kan accelerationsfaktoren kun fastlægges ved eksperimenter.

Principielt er hærdeplastene mere modstandsdygtige over for kemikalier end termoplastene.

For termoplastene gælder som tommelfingeregul, at additionspolymererne er følsomme over for organiske opløsningsmidler og mere bestandige over for uorganiske kemikalier. Polyethylen kan dog ikke opløses ved stuetemperatur. Kondensationspolymererne er i almindelighed bestandige over for de fleste organiske opløsningsmidler, mens de er følsomme over for især stærke syrer og baser. De er hydrolysefølsomme, idet polykondensationsprocessen under visse omstændigheder vil kunne gå tilbage. I praksis vil der være tale om en ligevægt, som kan forskydes den ene eller den anden vej, som vist i formelen herunder.



### Ligevægt i polykondensationsprocessen

Polykondensationsprocessen vil under visse omstændigheder vil kunne gå tilbage. I praksis vil der være tale om en ligevægt, som kan forskydes den ene eller den anden vej, som vist i formelen herover

Det, at fx en ester eller en polyester reagerer med vand under dannelse af syre og alkohol, kaldes hydrolyse. Sådanne nedbrydningsprocesser katalyseres (forstærkes) ofte af tilstedeværende stærk syre eller base.

Desuden gælder det, at delkrystallinske polymerer er mere bestandige over for organiske opløsningsmidler end amorfe materialer. Et vist slægtskab i kemisk sammensætning mellem den polymere og kemi-kaliet vil redu-cere bestandigheden. Fx er polystyren, som indeholder benzenringe i molekylet, opløselig i aromatiske opløsningsmidler som benzen og toluen.

Der findes mange tabeller over plastmaterialers kemikaliebestandighed. Man må altid være meget varsom med sådanne oplysninger, idet forsøgs- omstændighederne kan være meget varierende. Sørg derfor altid for at undersøge, hvilke kriterier der ligger bag oplysningerne.

Et særligt fænomen har overordentlig stor betydning for plastmateri-aler. Selv om et materiale i

ubelastet tilstand er bestandigt over for et be-stemt kemikalium, kan det svigte, hvis det samtidig er udsat for mekanisk belastning. Fænomenet kaldes spændingsrevnedannelse. Organiske opløsningsmidler og vaskemidler er ofte aktive i denne henseende. Ofte er ret beskedne, indre spændinger, fx opstået under forarbejdningen, tilstrækkelige til at udløse såkaldte spændingsrevner. Fænomenet kan i øvrigt omvendt udnyttes til bestemmelse af niveauet af indre spændinger i et materiale. For en række materialer har man fastlagt de spændingsniveauer, ved hvilke bestemte væsker udløser spændingerne med revnedannelser til følge.

### Effekten af spændingsrevne-udløsende væsker

Tabellen viser kritisk tøjning og kritisk spænding hos polycarbonat ved kontakt med spændingsrevne-udløsende væsker (kalibreringsvæsker)

Væske	$\epsilon_{cr}$ , %	$\sigma_{cr}$ , N/mm <sup>2</sup>
Carbontetrachlorid	0,11	2,7
Benzylalkohol	0,18	4,5
Carbontetrachlorid 85 % / isopropanol 15 %	0,26	6,5
Carbontetrachlorid 60 % / isopropanol 40 %	0,38	9,4
Carbontetrachlorid 45 % / isopropanol 55 %	0,50	12,5

Forandringer som beskrevet ovenfor er irreversible og derfor uoprettelige og i princippet fatale. Indvirkning af kemikalier kan imidlertid også have reversible, fysiske forandringer til følge. Eksempelvis absorberer visse materialer, fx polyamiderne, en hel del vand, hvad der blandt andet resulterer i reduceret mekanisk styrke og stivhed; der indtræder en blødgørende effekt. Samtidig kvælder materialet, dvs. det udvider sig. Et poly-amidemnes dimensioner er altså afhængige af fugtindholdet. Disse egenskabsændringer er reversible, idet de oprindelige egenskaber genskabes, når fugten atter fjernes ved udtørring.

Af disse grunde må mange plastmaterialer tørres, inden de forarbejdes ved forhøjet temperatur, ligesom de producerede emner må konditioneres, til de har antaget ligevægtsfugtindhold svarende til de fugt- og temperatur-mæssige forhold, de skal fungere under.

Hos glasfiberforstærkede hærdeplast forekommer et lignende fænomen, hvis glasfiberforstærkningen samtidig er udsat for mekanisk trækspænding og påvirkning af fx svovlsyre. I litteraturen er det beskrevet som tøj-ningskorrosion.

## Plast i kontakt med levnedsmidler

Den store opmærksomhed på miljøet og de stigende udbud af kemiske produkter i vore omgivelser skaber hele tiden nye bestemmelser for materialer i kontakt med levnedsmidler. Plastmaterialernes store egnethed som levnedsmiddelemballage og det, at de er relativt nye og lidet kendte, inde-bærer en særlig risiko. Derfor debatteres dette emne meget i disse år, ligesom der forskes meget i det.

Man er først og fremmest opmærksom på at forhindre giftige stoffer i at vandre fra plasten over i levnedsmidlerne og dermed udgøre en akut eller kronisk sundhedsrisiko eller være kilde til bismag eller lugtgener.

Det er imidlertid ikke de polymere i sig selv, der udgør en sundhedsrisiko, men de lavmolekylære stoffer, som altid vil være til stede i form af blødgøringsmidler, stabilisatorer, pigmenter eller rester af monomerer. Visse polymerer af kondensationstypen kan desuden depolymeriseres under dannelse af monomerer. Det forekommer fx hos polyamider og hos polyethylenterephthalat især ved forhøjet temperatur fx under forarbejdningen.

Det er meget vanskeligt at finde ubetænkelige pigmenter. Til sort indfarvning kan ofte kun kønrøg af en vis renhedsgrad anvendes. Generelt gælder det, at indfarvede plastmaterialer bør undgås i forbindelse med levnedsmidler.

Anvendelsen af fiberforstærkede materialer er ofte stærkt begrænset. For tiden er eksempelvis fiberforstærkede termoplast ikke tilladt til levnedsmidler i USA. I Tyskland tillades glasfiber, men ofte er det de hjælpe-stoffer, som sikrer vedhæftning mellem fibre og den polymere, der er betænkelige. Generelt er det overordentligt vanskeligt at gennemføre egentlig godkendelse af et materiale til et bestemt levnedsmiddel eller en gruppe af levnedsmidler. Sædvanligvis kan der kun gives garanti for råvarens egenskaber i den sammenhæng, idet forarbejdningsprocessen kan have negativ indflydelse på materialet.

I Danmark gælder det generelt, at der ikke i et levnedsmiddel må kunne konstateres stoffer stammende fra emballage eller fra redskaber.

I USA reguleres disse forhold af Food and Drug Administration (FDA) og i Tyskland af Bundesgesundheitsamt (BGA). Ofte henholder man sig herhjemme til de amerikanske eller de tyske bestemmelser, hvor de forekommer relevante. I EU foregår et intensivt arbejde for at nå frem til fælles bestemmelser.

## Permeabilitet

Ved mange praktiske anvendelser af plast fx til emballageformål er per-me- abiliteten (gennemtrængeligheden) af afgørende betydning.

At en plastfolie er permeabel over for et bestemt stof, betyder, at stoffet kan vandre ind gennem foliens ene overflade og opløses i plasten. I opløst tilstand diffunderer stoffet gennem plasten til den anden overflade, hvor det forlader foliematerialet. Processen er overordentligt kompliceret, men den påvirker almindeligvis ikke plastmaterialet.

Amorfe polymerer har ofte højere permeabilitet end de tilsvarende polymerer i krystallitisk tilstand, fordi massefylden (= massetætheden) er større i den krystallitiske end i den amorfe fase. Det gælder fx for polyetylen med lav og høj massefylde, men ikke for polymerer af forskellig kemisk opbygning.

Generelt vil tilsætningsstoffer som fyldstoffer, pigmenter og blødgø-ringsmidler give forøget permeabilitet.

Til moderne anvendelse som levnedsmiddelemballage er de forskellige plastfoliers permeabilitet over for forskellige lugt- og smagsstoffer af af-gørende betydning. For at opnå optimal virkning må man ofte ty til at sammensætte (laminere) en emballagefolie af flere forskellige materialer.

## Forhold ved brand

Alle plastmaterialer er organiske stoffer og kan derfor brænde. Brandvær-dien af de fleste plast, dvs. den energimængde, der under forbrænding frigives pr. kg materiale, er af samme størrelsesorden som hos træ.

Ved bygningsbrande er man stærkt opmærksom på sekundære virkninger af brand i plast, såsom udvikling af røg og giftige gasser.

Erfaringerne viser, at man ikke bør have store mængder letantændelige og/eller hurtigtbrændende materialer på steder, hvor mange mennesker er samlet på lidt plads fx i fly, busser, tog og beboelsesrum. Til anvendelse i byggeri og i fly er der officielle krav til materialers røg-udvikling og varmeudvikling. I passagerfly opererer man således med krav til evakueringstid. Disse forhold er fx anledning til stærkt stigende an-ven-delse af phenolplastbaserede materialer i passagerkabiner i fly og tog, idet phenolplast ikke nærer forbrændingen og ikke udvikler røg af betydning.

## Brandbarhed

Plastmaterialer kan antændes både ved åben ild og ved elektrisk overbelastning. Ganske vist antændes mange plastmaterialer forholdsvis nemt; men man må samtidig huske, at bomuld, træ og andre organiske naturmaterialer kan være lige så letantændelige. Jo tyndere et emne er, desto lettere antændes det, og jo hurtigere brænder det.

Der findes en lang række forskellige metoder til bestemmelse af materialers brandbarhed. De er ofte meget forskellige i deres krav til prøveemnedimensioner og øvrige forsøgsbetingelser, og resultaterne er derfor ikke sammenlignelige. Fælles for de fleste er imidlertid, at de baseres på relativt små prøveemner og derfor ikke siger ret meget om, hvad der vil ske under fx en bygningsbrand eller brand i et plastlager. Internationalt baseres brandbarhedsprøvning ofte på metoder fra det amerikanske Underwriters Laboratories. To metoder er aktuelle, en med prøveemnet anbragt lodret, og en, hvor prøveemnet er anbragt vandret.

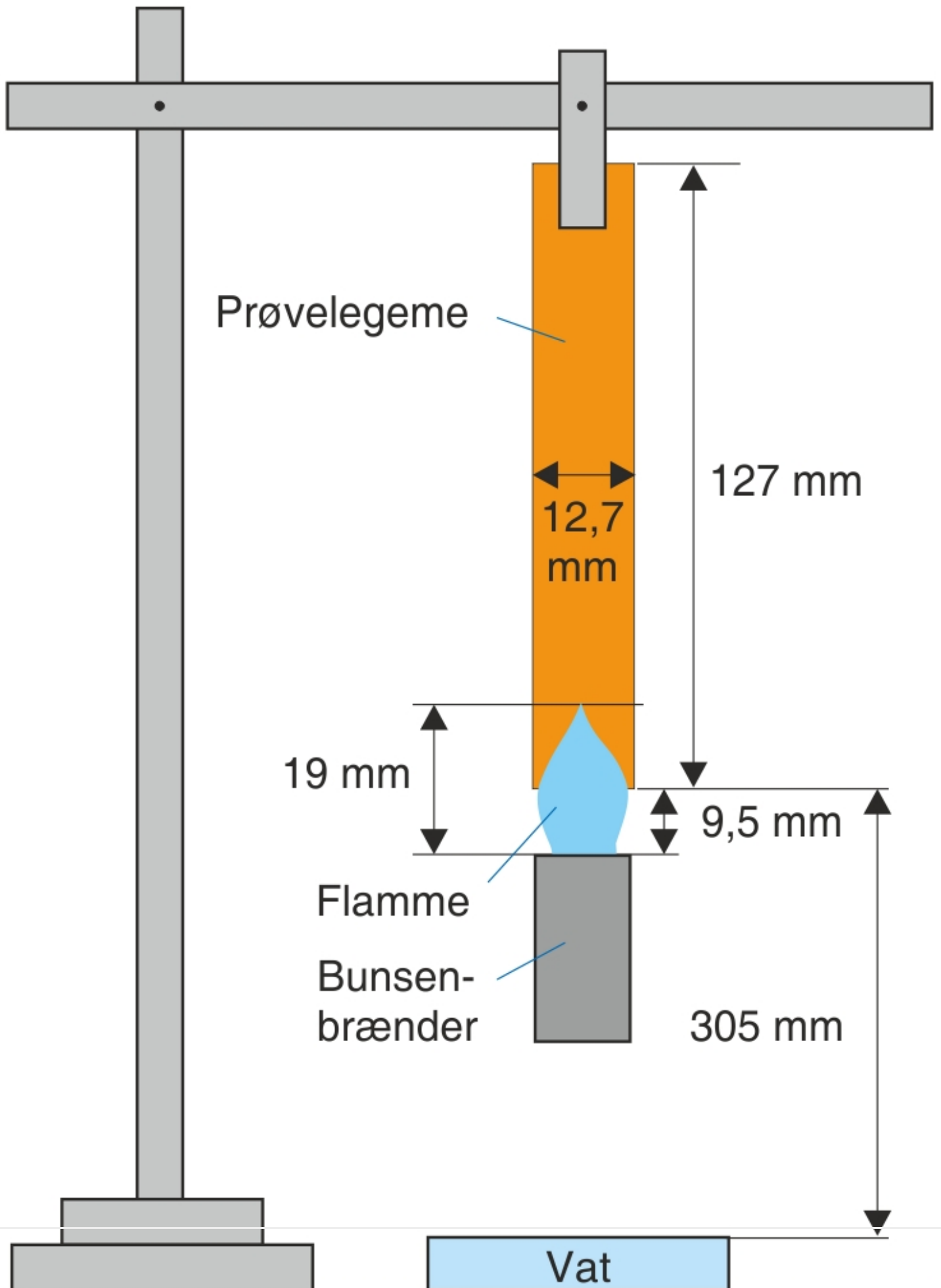












Det lodret anbragte prøveemne antændes med en flamme i den nederste ende under givne betingelser, og brændetiden bestemmes. Hvis branden går ud inden for 5 sekunder, og der ikke falder brændende dråber, klassificeres materialet som UL94 V-0. Brænder emnet i mere end 5 s, men under 25 s, og der ikke falder brændende dråber, bliver klassificeringen UL94 V-1. Går branden ud inden for 25 s, men der falder brændende dråber, klassificeres materialet som UL94 V-2.

Hvis ingen af de ovenstående krav opfyldes, prøves brandforløbet med et vandret placeret prøveemne. Emnet antændes i den ene ende, og brandudbredelseshastigheden bestemmes. Hvis branden i et emne med 3 mm's tykkelse udbreder sig langsommere end 62,5 mm/min, klassificeres materialet som UL94 HB.

## Oxygenindeks

Ved et materiales oxygenindeks forstås det laveste oxygenindhold i en blanding af oxygen og nitrogen, hvorved materialet brænder under givne betingelser.

## Brandhæmmende additiver

Et plastmateriales brandbarhed er stærkt afhængig af dets sammensætning. Specielt kan brandbarheden nedsættes ved tilsætning af en række additiver, fx antimontrioxid, phosphorsyreestere og halogenforbindelser (halogener = fluor, chlor, brom og jod).

Brandhæmmende additiver kan iblandes mekanisk som et hvilket som helst andet additiv. En sådan ydre blødgøring er imidlertid i princippet ikke stabil, idet additivet under visse betingelser kan forlade plastmaterialet (migrere). Bedre stabilitet kan opnås ved copolymerisering af fx halogenholdige monomerer i polymerkæden. Dette benævnes også indre blødgøring.

Ved overfladebehandling med brandbeskyttende lak kan komponenters antændelsestid reduceres med den tid, lakken forbliver intakt.

Foruden at reducere brandbarheden vil plastpolymererne eller de brandhæmmende additiver ofte frigive giftige eller korroderende gasser. Et eksempel herpå er PVC, som ved ca. 200 °C afgiver hydrogenchlorid, som i forbindelse med vand (fugt i luften) danner saltsyre. Hydrogenchlorid har en meget stærk, stikkende og kvalmende lugt. Saltsyre kan give alvorlige ætsninger og ikke mindst betydelige korrosionsangreb på maskiner og udstyr.