

PRZENIKALNOŚĆ WYBRANYCH PAR SUBSTANCJI LOTNYCH PRZEZ OPAKOWANIA NIEKTÓRYCH CHEMICZNYCH ŚRODKÓW OCHRONY ROŚLIN

Józef Podkówka, Danuta Rudek

Instytut Fizykochemii i Technologii Polimerów
Politechnika Śląska w Gliwicach

WSTĘP

Problem przenikania cząsteczek gazów i par przez folie polimerowe ma coraz większe znaczenie zarówno z punktu widzenia zastosowań praktycznych jak i naukowego poznania budowy i własności fizykochemicznych tworzyw sztucznych, z których produkuje się folie.

Zagadnienia praktyczne wymagają niekiedy zupełnego wyeliminowania dostępu gazów lub par do badanej substancji czy przedmiotu, co wiąże się z zastosowaniem cienkich powłok polimerowych do celów ochrony antykorozyjnej czy produkcji opakowań. W krajach wysoko uprzemysłowionych 10-20% całkowitej produkcji tworzyw sztucznych zużywa się do produkcji opakowań, z czego opakowania z folii stanowią 50-70%. Jakkolwiek folie z tworzyw sztucznych są szeroko stosowane w różnych dziedzinach jak budownictwo, elektrotechnika, ogrodnictwo, to największe jednak ilości folii zużywa przemysł opakowań, środków spożywczych, farmaceutycznych, ochrony roślin i innych [1].

Zajmując się z amatorstwa zagadnieniem chemicznej ochrony sadowniczej stwierdziliśmy, że niektóre „przeterminowane” preparaty nawet znanych firm zagranicznych dają szybko opadające zawiesiny, co wynika z agregacji cząstek spowodowanej najczęściej długotrwałym magazynowaniem w niewłaściwych warunkach (wpływ wilgoci, tlenu, CO₂ itp.). Prowadząc od 1972 r. w Instytucie Fizykochemii i Technologii Polimerów Politechniki Śl. badania nad sorpcją i dyfuzją gazów, a szczególnie par w foliach polimerowych, przebadaliśmy przenikalność wybranych par przez opakowania niektórych środków ochrony roślin, głównie Topsinu, które otrzymaliśmy z Zakładu Analizy i Kontroli Jakości Pestycydów IOR w Sośnicowicach.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA I WYNIKI POMIARÓW

Współczynniki przenikalności gazów lub par przez membrany polimerowe oznacza się najczęściej metodami przepływowymi [2], które polegają na pomiarze natężenia przepływu badanej substancji przez folię. Metody te można podzielić w zależności od konstrukcji naczynka pomiarowego na metodę „przegrodzonej celki” (partition cell method) i „ważonej celki” (weighed cell method) [2, 3]. Szybkość przenikania gazu w pierwszej metodzie określa się przy pomocy różnych metod instrumentalnych. Druga (wagowa) należąca do tzw. prostych technik stanowi podstawę istniejących norm oznaczania przenikalności pary wodnej [4-7].

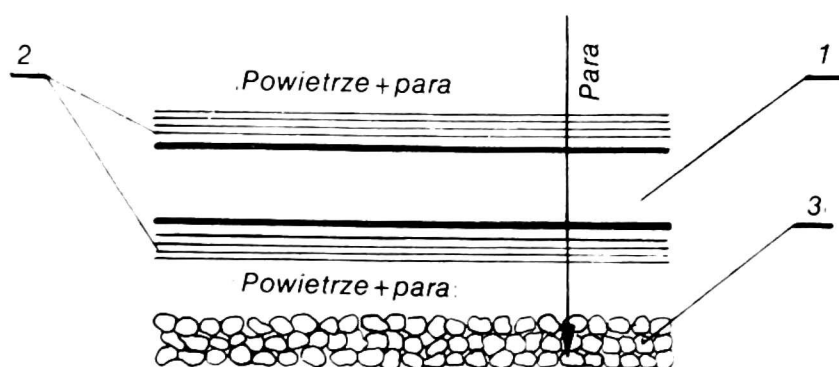
Do pomiarów przenikalności zastosowano zmodyfikowaną metodę wagową. Zamiast uszczelnienia folii woskiem zastosowano uszczelki teflonowe lub całe naczynko z teflonu [8], którego chłonność w porównaniu z chłonnością wosku pokazano w tabeli 1.

Tabela 1

Porównanie zdolności pochłaniania pary wodnej i metanolu przez teflon i wosk

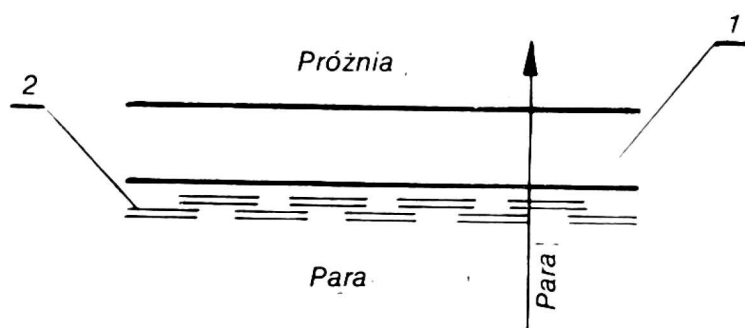
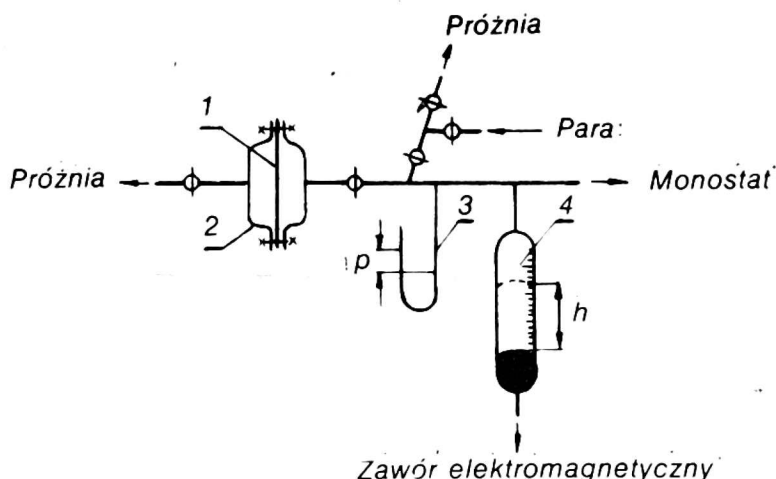
	Para wodna	Para metanolu
Chłonność wosku, %	0,05	0,35
Chłonność teflonu, %	0,005	0,008—0,014
Średnica cząsteczki, Å	3,6	4,7
Moment dipolowy cząsteczki, μD	1,84	1,69

W metodzie wagowej transport par z fazy gazowej do adsorbenta (stosowano granulowany Al_2O_3), znajdującego się wewnątrz naczynka, odbywa się nie tylko przez folię, lecz również przez warstwy powietrza, które na granicach folia polimerowa — faza gazowa tworzą warstwy adsorpcyjne o dużym zagęszczeniu cząsteczek, zmniejszające wartości współczynników przenikalności [3] (rys. 1).



Rys. 1. Mechanizm dyfuzji pary przez folię polimerową w metodzie wagowej; 1 — folia, 2 — warstwy adsorpcyjne, 3 — adsorbent (Al_2O_3)

Rys. 2. Schemat urządzenia pomiarowego; 1 — folia, 2 — metalowe naczynko pomiarowe, 3 — manometr rtęciowy, 4 — kalibrowana biureta



Rys. 3. Mechanizm dyfuzji pary przez folię polimerową w metodzie „partition cell”; 1 — folia, 2 — warstwa adsorpcyjna

W celu wyeliminowania tego wpływu wykonano pomiary współczynników przenikalności par metanolu (większa cząsteczka, mniejszy moment dipolowy) metodą „przegrodzonej celki”. Schemat urządzenia pomiarowego przedstawiono na rysunku 2 [9]. W metodzie tej po jednej stronie próbki folii jest badana para, bez powietrza, po drugiej zaś próżnia. Mechanizm dyfuzji w tej metodzie obrazuje rysunek 3.

Oznaczenia współczynników przenikalności par metanolu i wody wykonano przez następujące opakowania środków ochrony roślin lub folie:

- 1 — opakowanie z Topsinu produkowanego przez Zakłady Chemiczne „Azot”. Worek z polietylenu (PE);
- 2 — polietylen (PE) produkcji krajowej o gęstości $0,912 \text{ g/cm}^3$;
- 3 — opakowanie z Topsinu produkcji japońskiej, napisy polskie. Papier + folia polimerowa;
- 4 — opakowanie z Topsinu produkcji japońskiej, napisy japońskie. Papier + folia polimerowa;
- 5 — opakowanie z Topsinu produkcji japońskiej, napisy japońskie. Folia aluminiowa + folia polimerowa;
- 6 — opakowanie z Basudinu produkcji firmy Geigy. Folia polimerowa.

Wyniki pomiarów przenikalności pary wodnej przez wymienione opakowania środków ochrony roślin, otrzymane metodą wagową przy $T =$

$= 293 \text{ K}$ oraz $\frac{p}{p^0} = 1$, przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Wyniki pomiarów przenikalności pary wodnej przez opakowania środków ochrony roślin otrzymane metodą wagową przy $T = 293 \text{ K}$ i $\frac{p}{p^0} = 1$

Opakowanie nr	Grubość opakowania μm	$10^6 P \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right]$	$10^5 P' \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \cdot \text{h}} \right]$
1	64	0,95	0,90
2	37	1,01	2,80
3	131	2,32	1,10
4	134	2,96	1,40
5	71	1,00	0,90
6	70	2,40	2,10

Tabela 3

Wyniki pomiarów przenikalności par metanolu przez opakowania środków ochrony roślin otrzymane metodą wagową oraz metodą „partition cell” przy $T = 293 \text{ K}$

Opakowanie nr	Metoda wagowa $\frac{p}{p^0} = 1$				Metoda „partition cell” $\frac{p}{p^0} = 0,8$		
	grubość μm	$10^6 P \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right]$	$10^5 P' \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \cdot \text{h}} \right]$	grubość μm	$10^6 P \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right]$	$10^5 P' \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \cdot \text{h}} \right]$	
1	67	0,27	1,90	63	0,51	4,48	
2	39	0,50	8,50	38	1,03	13,30	
3	131	0,39	1,40	132	0,80	2,97	
4	137	0,63	2,10	140	0,92	3,17	
5	72	0,02	0,15	71	0,25	1,74	
6	71	0,013	0,10	—	—	—	

Wyniki pomiarów przenikalności par metanolu przez wymienione opakowania środków ochrony roślin, otrzymane metodą wagową oraz metodą „partition cell” przy $T = 293 \text{ K}$, przedstawiono w tabeli 3.

W metodzie „partition cell” nie można stosować ciśnienia par $\frac{p}{p^0} = 1$, ze względu na możliwość kondensacji tych par na ścianach aparatury próżniowej.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Przy przenikaniu pary przez folię polimerową zachodzi w pierwszym stadium sorpcja (rozpuszczanie), a następnie dyfuzja pary przez polimer folii i desorpcja po drugiej stronie folii. W wyniku tego współczynnik przenikalności P (cm^2/s) wyraża równanie:

$$P = D \cdot K,$$

w którym:

D — współczynnik dyfuzji (cm^2/s),

K — współczynnik rozpuszczalności pary w folii (bezwymiarowy).

Współczynnik przenikalności P służy do charakterystyki folii o zbliżonych grubościach, podczas gdy wielkość P' ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$), nosząca nazwę strumienia masy lub przepuszczalności może charakteryzować folie o różnej grubości.

Z tabeli 2 wynika, że przepuszczalność pary wodnej (P) krajowych opakowań Topsinu z folii PE (1) jest taka sama jak oryginalnych opakowań japońskich z folii aluminiowej (5). Osiąga się to przy pomocy stosunkowo dużej grubości folii PE (1 i 2). Przenikalność grubych opakowań papierowych laminowanych folią (3 i 4) jest od poprzednich większa. Dużą przepuszczalność pary wodnej wykazują opakowania Basudinu (6), które są wykonane przypuszczalnie z polietylenu laminowanego bardzo hydrofilowym (celofanem) tworzywem. Wskazuje również na to mała przepuszczalność par metanolu (tab. 2).

Współczynniki przenikalności par metanolu (P) oznaczone również metodą wagową są mniejsze niż pary wodnej (tab. 2). Wynika to z większej wartości średnicy cząsteczki metanolu oraz mniejszego momentu dipolowego w porównaniu z cząsteczką wody. Poza tym para wodna wywiera silne działanie plastyfikujące na polimery folii [10] co zwiększa przenikalność. Szczególnie małe wartości współczynników przenikalności par metanolu (P) wykazują opakowania 5 i 6 (tab. 2).

Współczynniki przenikalności P oraz przepuszczalności P' , otrzymane metodą „partition cell”, są 2 do 10 razy większe niż otrzymane metodą wagową. Powodują to warstwy adsorpcyjne na powierzchni rozdziału — nasycona para substancji w powietrzu/folia. Można je zmniejszyć około 30% stosując w metodzie wagowej podmuch powietrza na zewnętrzną stronę folii.

Z wykonanych oznaczeń wynika, że przepuszczalność pary wodnej różnych opakowań środków ochrony roślin zmienia się w dość szerokich granicach. Dochodzi do tego sposób zamknięcia opakowania. Opakowania (3, 4, 5) są zamykane przez zgrzewanie, podczas gdy opakowanie Topsinu krajowego (1) jest zaciśnięte gumką, co może zmniejszyć lub zwiększyć dostęp czynników zewnętrznych do wnętrza opakowania. Dla środków wrażliwych na czynniki zewnętrzne, takie jak para wodna, w czasie długotrwałego przechowywania powinno się dobierać materiały opakowaniowe i sposób zamknięcia opakowania szczególnie starannie. Prace nad własnościami opakowań środków ochrony roślin powinny być prowadzone w sposób kompleksowy. Równocześnie z badaniami nad przeni-

kalnością opakowań należy prowadzić prace nad zmianami, jakie zachodzą w chemicznych środkach ochrony roślin w czasie długotrwałego magazynowania w nieodpowiednich warunkach i niewłaściwych opakowaniach, oraz nad ich działaniem biologicznym.

Dotyczy to również środków ochrony roślin zawierających łatwo lotne składniki czynne (betanal), które ułatwiając się przez niewłaściwe opakowanie powodują, że pozostałość jest bezwartościowa w sensie aktywności biologicznej.

LITERATURA

1. Czerniawski B., Nassalski A.: Folie opakowaniowe. WNT, Warszawa 1970.
2. Crank J., Park G. S.: Diffusion in Polymers, Academic Press London — New York 1968, 1-37.
3. Newns A. C.: Shirley Institute Memoirs, No. 24, J. Text. Inst., 41, t. 269, 1965.
4. BN-66/6301-04 Oznaczanie przepuszczalności pary wodnej w warunkach umiarkowanych.
5. PN-67/O-79111 Oznaczanie przenikania pary wodnej metodą wagową.
6. BS-2782 Part 5:1970 Permeability of water vapour.
7. ISO/R 1195-1970 (E) Determination of the water vapour transmission rate of plastics films and thin sheets.
8. Podkówka J., Grzywna Z., Rudek D.: Oznaczanie przenikalności par substancji organicznych przez folie polimerowe metodą wagową, Polimery 22 (1), 1977.
9. Salwiński J., Izydorzyc J., Podkówka J.: Roczniki chemii 49, 621, 1975.
10. Kumins C. A., Roteman J.: J. Polymer Sci., 55, 683, 1961.

Ю. Подкувка, Д. Рудек

ПРОНИЦАЕМОСТЬ ВЫБРАННЫХ ПАРОВ ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ ЧЕРЕЗ УПАКОВКИ НЕКОТОРЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ

Резюме

Исследовали проницаемость выбранных паров некоторых пестицидов через несколько видов пластмассовых упаковок в сравнении с отечественной полиэтиленовой фольгой. Приводится описание измерительной методики и аппаратурных схем.

J. Podkówka, D. Rudek

PENETRABILITY OF SELECTED VAPOURS OF VOLATILE SUBSTANCES
THROUGH PACKINGS
OF SOME CHEMICAL PLANT PROTECTION PREPARATIONS

S u m m a r y

The penetrability of selected vapours of some pesticides through several plastic packings as compared with the home polyethylene foil was investigated. The measurement methodics and apparatus schemes are described.