

Diffusjon av vann i sotfylte kappematerialer for polymere sjøkabler

Gunnar Håkonseth

Master i fysikk og matematikk

Oppgaven levert: Juli 2011

Hovedveileder: Ingve Simonsen, IFY

Biveileder(e): Sverre Hvidsten, SINTEF Energi AS

Forord

Dette er rapporten for mitt arbeid med emnet *TFY4900 fysikk, masteroppgave*, som hører til under Institutt for fysikk, Fakultet for naturvitenskap og teknologi, Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet (NTNU). Masteroppgaven er utført ved SINTEF Energi AS under veiledning av seniorforsker Sverre Hvidsten.

Takk til veileder Sverre Hvidsten for god oppmuntring og veiledning. Takk også til ph.d-stipendiat Torbjørn Andersen Ve for mange gode diskusjoner og tips, samt praktisk hjelp i laboratoriet. Takk også til ingeniør Erik Bjerrehorn og senoirtekniker Jarle Magnar Bjerkli for bygging av forsøksoppsett i og rundt et klimaskap, og til tekniker Patrick King for laging av en støypeform. Takk også til alle SINTEF Energi AS sine ansatte som på forskjellig måte har bistått med utstyr, sikkerhetsbistand, råd og annen hjelp. Takk til Asbjørn Håkonseth for hjelp til å oppdage skrivefeil. Takk til professor Ingve Simonsen som har vært veileder ved Institutt for fysikk.

Den største takken noe menneske får i forbindelse med denne oppgaven, går til kona mi, Lillian. Du har på mange måter støtta meg og lagt alt til rette for at jeg skulle kunne gjøre en god jobb med masteroppgaven. Du har vært tålmodig, og du har oppmuntra og motivert meg gjennom hele semesteret.

Trondheim, 4. juli 2011

Gunnar Håkonseth

Sammendrag/Abstract

Sammendrag

Vanntrevekst er den viktigste årsaken til aldring i polymerisk isolasjon i mellomspenningskabler. Sia vanntreer ikke dannes ved lav relativ fuktighet, er det viktig å holde relativ fuktighet i isolasjonen lav så lenge som mulig. Dette kan gjøres ved å beskytte isolasjonen med ei kappe av to polymerer. For å beregne vanntransporten inn i isolasjonen, må kappematerialenes vanntransportegenskaper kjennes. For noen polymerer varierer vanntransportegenskapene med det hydrostatiske trykket og den relative fuktigheta (damptrykket).

I denne oppgaven er det målt transportkoeffisienter for to kandidater til kappematerialer: én halvledende lineær lavdensitetspolyetylen (LLDPE) og én halvledende eterbasert termoplastisk polyuretan (TPU). Noen av prøvene har vært utsatt for statisk strekking til 10 % forlengelse og etterfølgende relaksasjon i forkant av forsøkene, for å finne ut om ei slik mekanisk påkjenning har noe å si for transportkoeffisientene. Det er gjort målinger av metningskonsentrasjoner ved 0,1 MPa og 30 MPa hydrostatisk trykk, og permeabilitetsmålinger ved forskjellige damptrykk. Konklusjonene om metningskonsentrasjonen i TPU ved 0,1 MPa og 30 MPa hydrostatisk trykk trekkes delvis på grunnlag av et tidligere arbeid. I tillegg har diffusjons- og løselighetskoeffisientene for ustrukket TPU blitt målt ved forskjellige damptrykk.

Det er ikke funnet noen signifikant sammenheng mellom det hydrostatiske trykket og vannopptaket i noen av materialene, hverken med strukkede eller ustrukkede prøver. Det er heller ikke funnet at strekking har noen signifikant innvirkning på transportkoeffisientene, bortsett fra at strukket TPU viser en ca. 15 % større metningskonsentrasjon enn ustrukket TPU. Det er funnet at transportkoeffisientene i TPU varierer med damptrykket, men hverken diffusjons-, løselighets- eller permeabilitetskoeffisienten varierer mer enn med en faktor 3 mellom 20 % R.H. og 80 % R.H. For LLDPE er det ikke gjort like omfattende undersøkelser, men permeabilitetskoeffisienten i det materialet viser ingen damptrykkavhengighet.

Abstract

Water treeing is the most important cause of degrading of polymeric insulation in medium voltage cables. Since water treeing doesn't occur at low humidity, it's important to keep the relative humidity (R.H.) in the insulation low as long as possible. This can be done by protection the insulation with an sheath made of two polymers. In order to calculate the water transport from the surface to the insulation, the water transport properties of the polymeric sheath materials must be known. In some polymers, the water transport properties depend on the hydrostatic pressure and the humidity (the vapor pressure).

In this thesis transport coefficients for two candidates to polymeric sheath materials are measured. One of the materials is a semiconductive linear low density polyethylene (LLDPE), and the other material is an ether-based thermoplastic polyurethane (TPU). Some of the material samples was stretched to 10 % static strain before the measurements, in order to find out whether or not that influences the water transport coefficients. Measurements of the saturation concentration at 0,1 MPa and 30 MPa hydrostatic pressure was carried out, along with measurements of the permeability coefficient at various vapor pressures. The conclusions about the saturation concentration in TPU at 0,1 MPa and 30 MPa hydrostatic pressure are made partially based on earlier research. Furthermore, the diffusion coefficient and the solubility coefficient of unstretched TPU is measured at various vapor pressures.

No significant relationship between the hydrostatic pressure and the water absorption in any of the materials is found, either for unstretched or stretched samples. Nor is it found that stretching has any influence on the transport coefficients, except for TPU, where it increases the saturation concentration about 15 %. It is found that the transport coefficients in TPU varies with the vapor pressure. The diffusion coefficient, solubility coefficient and permeability coefficient varies with less than 300 % between 20 % R.H. and 80 % R.H. It is not performed such extensive measurements of the transport coefficients, but the permeability coefficient in that material shows no dependency on the vapor pressure.

Innhold

Forord	I
Sammendrag/Abstract	II
Innholdsfortegnelse	VII
Figurliste	IX
Tabelliste	X
1 Innledning	1
2 Teori	3
2.1 Polymerer	3
2.1.1 Polyetylen	3
2.1.2 Polyuretan	4
2.1.3 Sotfylte polymerer	5
2.2 Strekking av polymerer	6
2.3 Vanntransport i polymerer	7
2.3.1 Innledning	7
2.3.2 Sorpsjon og oppløsning	7
2.3.3 Diffusjon	8
2.3.4 Diffusjon i en membran fullstendig omgitt av fukt	9
2.3.5 Permeabilitet	11
2.3.6 Innflytelse fra temperatur	11
2.3.7 Innflytelse fra polymerens struktur og mekaniske på- kjenning	11
2.3.8 Innflytelse fra hydrostatisk trykk	12
2.3.9 Innflytelse fra konsentrasjon	13
2.3.10 Innflytelse fra fyllpartikler	14

3	Eksperimentelt arbeid	16
3.1	Testobjekt	16
3.1.1	Valsing og støyping	16
3.1.2	Strekking og relaksering	17
3.2	Permeabilitetsmålinger	21
3.2.1	Permeabilitetsinstrumentets virkemåte	21
3.2.2	Forsøk	24
3.3	Diffusjons- og løselighetsmålinger ved forskjellige damptrykk .	24
3.3.1	Oppsett i klimaskap	25
3.3.2	Kondisjonering av prøve	25
3.3.3	Målinger	25
3.4	Løselighet ved høye hydrostatiske trykk	27
3.4.1	Prøvegeometri	27
3.4.2	Eksponering for vann	29
3.4.3	Forberedelse til vannmåling	31
3.4.4	Vannmåling	31
3.4.5	Tørrveing	33
3.5	Skanningselektronmikroskopi (SEM)	33
3.5.1	Prøvepreparering	34
3.5.2	Mikroskopering	36
4	Resultater	37
4.1	Permeabilitetsmålinger	37
4.2	Diffusjons- og løselighetsmålinger ved forskjellige damptrykk .	39
4.3	Løselighet ved høye hydrostatiske trykk	44
4.4	SEM-bilder	47
5	Diskusjon	51
5.1	Damptrykkets innvirkning på transportkoeffisientene i ustrukket TPU	51
5.1.1	Løselighetskoeffisienten	51
5.1.2	Diffusjonskoeffisienten	52
5.2	Permeabilitetsmålinger	52
5.3	Det hydrostatiske trykkets innvirkning på løseligheta	53
5.3.1	Økt damptrykk og mulig økt kompresjon	53
5.3.2	Sammenligning med polypropylen	54
5.4	Strekking	54
5.4.1	LLDPE	54
5.4.2	TPU	55
5.5	Feil- og usikkerhetskilder	55
5.5.1	Målinger i klimaskapet	55

5.5.2	Frysetørkeeksperimentene	56
6	Konklusjoner	59
6.1	TPU	59
6.2	LLDPE	60
	Symbolliste	61
	Referanser	63
	Vedlegg	69
A	Forholdet mellom damptrykk og relativ fuktighet	69
B	Utleddning av ligning 2.23	71
C	Utdyping av temperatures innflytelse	72
D	Forhold mellom fluks og ppm	74
D.1	Teoretisk forhold	74
D.2	Empirisk forhold	75
E	Parametre for prøveproduksjonen	76
F	DSC	77
F.1	Prinsipp	77
F.2	Prosedyre	78
G	Tegning av trykktank	81
H	Detaljerte frysetørkeapparat-prosedyrer	83
H.1	Utfrysing av ekspansjonsvolum	84
H.2	Måling	84
H.3	Bakgrunnsmåling	86
I	Kalibrering av frysetørkeapparatene	87
J	Usikkerhet i forbindelse med åpning av vakuumpumpeventilen	89
K	Utfyllende resultater	91
K.1	Permeabilitetsmålinger	91

K.2	Diffusjons- og løselighetsmålinger ved trinnvise endringer av damptrykket	93
K.3	Løselighetsmålinger ved høyt og lavt hydrostatisk trykk	93
L	Metode for å estimere feilen i diffusjonskoeffisienten	97
M	Beregninger av total permeabilitetskoeffisient	98
N	LLDPE i klimaskapet	100

Figurer

1.1	Gjennomslag i sjøkabel på grunn av vanntrevekst.	1
2.1	Damptrykk for flytende vann ved høye hydrostatiske trykk. . .	13
3.1	Valse.	17
3.2	Støypeform for TPU, $\varnothing 100$ mm, med løkk.	18
3.3	Pressemaskin.	18
3.4	Skisse av festeanordning for LLDPE-rektangler i strekkbenken.	19
3.5	Fotografi av strekkbenken med LLDPE.	20
3.6	Tverrsnitt av en testcelle.	21
3.7	Fotografi av et permeabilitetsapparat.	22
3.8	Oppsettet i klimaskapet.	26
3.9	TPU-prøve (4 TPU-skiver med synåler).	26
3.10	Veiesystem for tørrveiing.	28
3.11	Trykktank og noe tilhørende utstyr.	30
3.12	Prøveholder for begerglass.	30
3.13	Fotografi av frysetørkeapparat.	32
3.14	Snittflater studert med SEM.	34
3.15	Kryomikrotom.	35
4.1	Permeabilitet i strukket og ustrukket LLDPE ved forskjellige damptrykk.	37
4.2	Permeabilitet i strukket og ustrukket TPU ved forskjellige damptrykk.	38
4.3	D som funksjon av R.H. (damptrykk).	40
4.4	S som funksjon av R.H. (damptrykk).	41
4.5	P som funksjon av R.H. (damptrykk).	42
4.6	P som funksjon av R.H. (damptrykk).	43
4.7	Løselighet i LLDPE ved høye hydrostatiske trykk.	45
4.8	Løselighet i LLDPE ved høye hydrostatiske trykk – gjennem- snittsverdier.	45
4.9	Løselighet i TPU ved høye hydrostatiske trykk.	46

4.10	Løselighet i TPU ved høye hydrostatiske trykk – gjennomsnittsverdier.	46
4.11	SEM-bilde av ustrukket LLDPE.	47
4.12	SEM-bilde av strukket LLDPE, snittflate 1 (parallelt med strekkaksen).	48
4.13	SEM-bilde av strukket LLDPE, snittflate 2 (normalt på strekkaksen).	48
4.14	SEM-bilde av ustrukket TPU.	49
4.15	SEM-bilde av strukket TPU, snittflate 1 (parallelt med strekkaksen).	49
4.16	SEM-bilde av strukket TPU, snittflate 2 (normalt på strekkaksen).	50
A.1	Damptrykk som funksjon av luftas R.H.	69
C.1	Dampmetningstrykk som funksjon av absolutt temperatur . . .	73
D.1	Plott av fluks som funksjon av ppm-verdi	75
F.1	Skisse av DSC-apparat med effektkompensering.	77
F.2	Eksempel på DSC-kurve ved smelting.	79
F.3	DSC-kurver for LLDPE og TPU.	80
G.1	Tegning av trykktank	82
H.1	Tegning av frysetørkeapparat	83
I.1	Kalibreringsmålinger uten bruk av ekspansjonsvolum.	87
I.2	Kalibreringsmålinger med bruk av ekspansjonsvolum.	88
J.1	Målinger av bakgrunnsfukt med forskjellig prosedyre for åpning av vakuumpumpeventilen.	90
K.1	Permeabilitet i strukket og ustrukket LLDPE ved forskjellige damptrykk. Gjennomsnittsverdier.	92
K.2	Permeabilitet i strukket og ustrukket TPU ved forskjellige damptrykk. Gjennomsnittsverdier.	92
K.3	Konsentrasjonsøkning i TPU ved trinnvis økning av damptrykket.	94
K.4	Konsentrasjonsnedgang i TPU ved trinnvis senking av damptrykket.	94

Tabeller

A.1	Damptrykk som funksjon av luftas R.H.	70
E.1	Parametre for prøveproduksjonen.	76
I.1	Kalibreringskonstanter for frysetørkeapparatene.	88
K.1	Permeabilitetskoeffisienter	91
K.2	D , S og P ved forskjellige damptrykk	95
K.3	Metningskonsentrasjoner i strukket og ustrukket LLDPE og TPU ved 0,1 Mpa og 30 MPa hydrostatisk trykk.	96

Kapittel 1

Innledning

For elektriske mellomspenningskabler med isolasjon bestående av polymerer som ikke er beskytta mot vann, er vanntrevekst den viktigste årsaken til reduksjon av levetid [1]. Figur 1.1 viser gjennomslag grunnet vanntrevekst i en sjøkabel. Vanntrevekst i kryssbundet polyetylen (PEX), som er det vanligste polymeriske isolasjonsmaterialet, kan forekomme når relativ fuktighet (R.H.) i polymeren er over 70 % [2]. Det er derfor ønskelig å holde vannkonsentrasjonen i den elektriske isolasjonen lav så lenge som mulig.



Figur 1.1: Gjennomslag i sjøkabel på grunn av vanntrevekst. Bilde fra [3], brukt med tillatelse fra forfatteren.

Det er vanlig å bruke ei metallkappe for å holde vannet ute. I sjøkabler er denne kappja ofte laga av bly. Ei slik metallkappe har imidlertid noen ulemper: Den er tung og lite fleksibel, og hvis den sprekker kan vann trenge inn [4, 5].

Ekstra ugunstig er det å bruke metallkapper i dynamiske sjøkabler som henger fra installasjoner ved vannoverflata og ned til bunnen. Et alternativ er å bruke polymerer som kappematerialer. Polymerer slipper imidlertid igjennom noe vann, men med et todelt system av polymerer kan man likevel holde fuktigheta i den elektriske isolasjonen lav i lang tid [6]. Den ytre delen av et slikt system består av en polymer som slipper igjennom lite vann. Den indre delen består av en polymer som kan absorbere mye vann, slik at det vannet som trenger igjennom den ytre delen i stor grad fanges i den indre delen. Ved SINTEF Energi AS pågår det et prosjekt for å utvikle et slikt system.

I en vekselstrømskabel vil det gå en kapasitiv strøm mellom lederen og jordskjermen. Denne strømmen må ledes til jord. I sjøkabler kan dette gjøres ved å la de ovenfornevnte, polymeriske kappematerialene være sotfylte slik at de er halvledende. Det vil være tilstrekkelig til å lede den kapasitive strømmen til sjøen.

Det er ønskelig å beregne levetida til dynamiske sjøkabler. Sia den viktigste katalysatoren for elektrisk degradering av kabelen er fuktinnhold, må man ved levetidsberegninger vite vanntransportegenskapene til kappematerialene. Viktige parametre for vanntransport i polymerer er diffusjonskoeffisienten, løselighetskoeffisienten og permeabilitetskoeffisienten. I noen polymerer er disse transportkoeffisientene avhengige av vannets partialtrykk [7] og det hydrostatiske trykket [8]. Målet med denne oppgaven er å undersøke om det er slike trykkavhengigheter i to kandidater til halvledende, polymeriske kappematerialer. Det er også gjort undersøkelser for å finne ut om statisk strekking har noe å si for transportkoeffisientene i disse materialene. Oppgaven består av følgende delproblemstillinger:

- Er transportkoeffisientene i polymerene avhengige av vannets partialtrykk?
- Er løselighetskoeffisienten i polymerene avhengig av det hydrostatiske trykket?
- Påvirkes løselighetskoeffisienten i polymerene av at polymerene har vært strukket?

Den ene polymeren som er undersøkt, er en sotfylt, lineær lavdensitetspolyetylen (LLDPE), som er en kandidat til ytre kappemateriale. Den andre polymeren er en sotfylt, eterbasert termoplastisk polyuretan (TPU), som er en kandidat til indre kappemateriale.

Kapittel 2

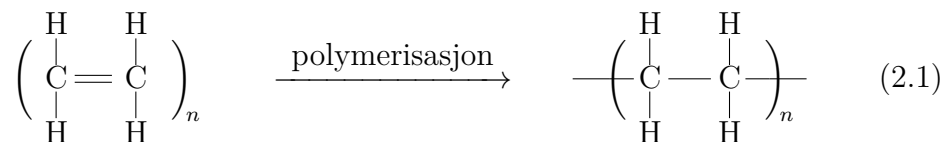
Teori

2.1 Polymerer

Polymerer består av små molekyler, kalt monomerer, som i en polymerisasjonsprosess er blitt satt sammen til større molekyler som vanligvis har form av lange kjeder. Homopolymerer er bygget opp av kun én monomertype, mens kopolymerer består av forskjellige monomerer. Polymerkjedene kan ha sidegreiner, og det kan være kryssbindinger mellom kjedene [9]. En stor grad av kryssbinding gjør polymeren stiv [10]. Den blir også vanskeligere å smelte. Generelt kan man si at herdeplast er kryssbundet, og termoplast ikke er kryssbundet. Nettverket av polymerkjeder kan kalles ei polymermatrise. Hvis kjedene er regelmessig orienterte i et område av matrisa, er området krystallinsk. Hvis kjedene er tilfeldig ordna, er området amorft [1]. Mikroskopiske, krystallinske områder kalles krystallitter [11].

2.1.1 Polyetylen

Polyetylen (PE) regnes som den enkleste av polymerene. Det produseres i en polymerisasjonsprosess der etylen-monomerer polymeriseres til polyetylenkjeder¹. Dette er illustrert i ligning 2.1, der n kan være flere tusen [9].



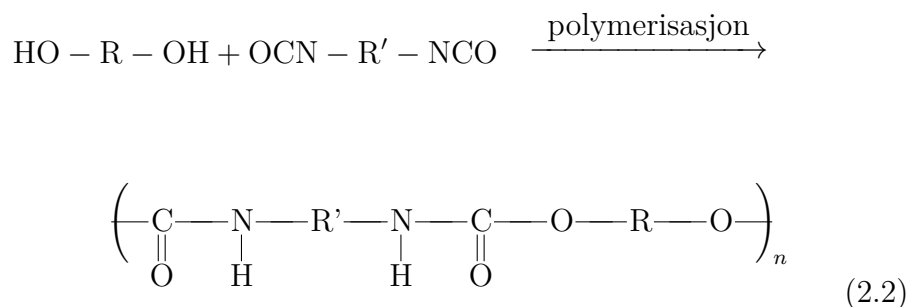
Hvis polyetylenkjeden har mange sidegreiner, vil ikke kjedene pakkes så tett sammen som om det hadde vært få sidegreiner. Det gjør at polyetylen

¹Etylen kalles også eten, og følgelig kan polyetylen kalles polyeten.

med mange sidegreiner har lavere densitet enn polyetylen med få sidegreiner. Disse to kvalitetene kalles henholdsvis lavdensitetspolyetylen (LDPE) og høydensitetspolyetylen (HDPE) [9]. Lineær lavdensitetspolyetylen (LLDPE) har korte sidegreiner.² Det er en kopolymer³ av etylen og en alfa-olefin, f.eks. 1-buten, 1-heksen og 1-okten [12].

2.1.2 Polyuretan

Polyuretan dannes ved reaksjon mellom en diol eller polyol⁴ og en diisocyanat eller polyisocyanat. Som oftest er polyolen en polyeter med hydroksylendegrupper, skjønt det kan også være en polyester. Polyolens størrelse, strukturelle fleksibilitet og antall isocyanat-reaktive hydroksylgrupper, er viktig for graden av kryssbinding i polymeren. Ligning 2.2 viser addisjon av diol (venstre reaktant) og diisocyanat (høyre reaktant) til polyuretan.



Termoplastisk polyuretan

Termoplastisk polyuretan (TPU) har på mikronivå en tofasestruktur, med harde og myke segmenter hver for seg. De harde segmentene er kryssbundne, tettpakkede, krystallinske sentre som er spredt i de mykere områdene av fleksible polyeter-/polyesterkjeder. De harde segmentene virker således som en molekylær armeringstilsetning. Den nedre grensa for brukstemperatur bestemmes av glassovergangstemperaturen T_g . Den øvre brukstemperaturgrensa avhenger hovedsakelig av når de harde segmentene begynner å bli myke. Det skjer når hydrogenbindinger mellom kjedene brytes, ofte over ca. 110 °C [10].

²En såkalt «lineær» polymer har egentlig ingen sidegreiner, men i LLDPE sitt tilfelle kalles polymeren lineær selv om materialet har sidegreiner. Sidegreinene er imidlertid korte. Hadde LLDPE ikke hatt sidegreiner i det hele tatt, ville det ikke hatt lav densitet [11].

³Kopolymerer er bygd opp av flere forskjellige monomerer.

⁴En polyol er en alkohol med flere reaktive hydroksylgrupper.

2.1.3 Sotfylte polymerer

Formål med fyllstoffer

Ved bruk av fyllstoffer kan man modifisere egenskapene til polymeren. Eksempler på det er plastiseringsmiddel, flammehemmere, armeringsfibre [10] og stoffer for å øke polymerens elektriske ledningsevne [13].

Carbon black (sot)

Et viktig fyllstoff er carbon black (sot⁵), som brukes for å gi polymeren styrke, elektrisk ledningsevne, farge, UV-resistens eller motstand mot oksidasjon. Carbon black er partikler av amorft karbon, og produseres ved ufullstendig forbrenning eller termisk dekomponering av hydrokarboner. Andelen flyktig innhold i carbon black indikerer mengden av oksygenerte grupper på sotpartiklernes overflate. Slike oksygenerte grupper kan være karboksyl-, kinon-, fenol- eller laktongrupper [13].

Sotens spredning i polymerer

Sotpartiklene er samla i aggregater. Sot med såkalt høy struktur har aggregater bestående av mange karbonpartikler, og har mange greiner og kjeder. Lav struktur vil si at aggregatene består av et lite antall partikler. Aggregatene kan igjen danne agglomerater ved hjelp av svake van der Waals-bindinger [13]. Partiklene som sotaggregatene i en polymer er bygd opp av, kan ha en diameter mellom 20 og 100 nm. Aggregatene kan ha en diameter opptil noen hundre nanometer [14].

I en polymer kan aggregatene og agglomeratene ses på som et tredimensjonalt gitter bundet sammen av polymerkjeder [15]. En sotfylt elastomer⁶ kan man også se på som en kompositt av en gummiaktig, kontinuerlig fase og en partikulær, stiv og spredt fase [16]. Generelt har sotpartikler ikke for stor vekselvirkning seg imellom. Det vil si at partiklene ikke hindres i å spres skikkelig i polymeren. Sotpartiklene har heller ikke for stor vekselvirkning med polymeren slik at polymeren legger seg som et isolerende lag utpå sotpartiklene. Disse egenskapene en av fordelene med sot som fyllstoff [17].

Det er foreslått at ved sotfylling av TPU vil sotpartikler ikke spres jevnt i polymeren, men ha en tendens til å vekselvirke med de harde, polare områdene i TPU-en. Ved høyere sotfyllingsgrad vil sotpartiklene også spres i de myke, mer hydrofobe områdene [18].

⁵I denne oppgaven brukes begrepene «carbon black» og «sot» om hverandre.

⁶En elastomer er en elastisk polymer.

Forhold som påvirker ledningsevnen

Når avstanden mellom sotpartikler i en polymer er mindre enn en kritisk distanse, kan elektroner forsere polymerbarrieren og materialet er dermed elektrisk ledende. Sot med høy struktur blanda inn i en polymer, tenderer til å ha store aggregater i kontakt med hverandre eller med liten avstand seg imellom. Ledningsevnen øker med minkende avstand mellom aggregatene. Derfor gir høy struktur og stort overflateareal større ledningsevne enn lav struktur og lite overflateareal ved samme fyllingsgrad. Oksygen grupper opptrer som elektronfeller og reduserer dermed ledningsevnen, samtidig som at de påvirker spredninga av soten i polymeren.

Ved tilsetning av sot for å gjøre polymeren elektrisk ledende, kan sotkonsentrasjonen være så stor at det reduserer polymerens mekaniske egenskaper [13].

2.2 Strekking av polymerer

Et ideelt elastisk materiale som deformeres, lagrer energi under deformasjonen og bruker denne til å vinne tilbake sin opprinnelige form når de deformerende kreftene opphører. Viskøse materialer har derimot ingen bestemt form, og vender ikke tilbake til utgangspunktet i det hele tatt når de deformerende kreftene opphører. Polymerer kan vise både elastiske og viskøse egenskaper, og kalles derfor for viskoelastiske. Når et viskoelastisk materiale strekkes plutselig og den resulterende tøyninga holdes konstant, vil den mekaniske spenninga i materialet avta med tida. Dette kalles spenningsrelaksasjon. For noen polymerer under visse omstendigheter (amorfe polymerer ved høye temperaturer) vil spenninga etter hvert forsvinne helt [19]. Når et viskoelastisk materiale som er tøyret, og strekkreftene som forårsaker tøyninga plutselig forsvinner, vil materialets tøyning gradvis gå tilbake. Generelt vil ikke tøyninga gå helt tilbake, og den permanente forlengelsen kan kalles viskøs deformasjon [20].

Den såkalte «fringed micelle-modellen» beskriver en polymer som lange polymerkjeder der noen deler av kjedene er parallelle med hverandre. Områder med parallelle områder kjeder kalles krystalitter. Polymerkjedene er lengre enn krystalittene, og kjedene går fra den ene krystalitten til den andre gjennom amorfe områder. Ved strekking reorienteres eksisterende krystalitter samtidig som at polymerkjeder i amorfe områder rettes ut. Derfor øker krystalliniteten når polymerer strekkes [11].

Stor tøyning kan også medføre poredannelse i noen polymerer [21]. I fylte polymerer kan dette skje på flere måter: Fyllpartikler kan sprekke opp,

heftinga mellom fyllpartiklene og polymermatrisa kan ødelegges, eller polymermatrisa kan sprekke opp rundt sterke fyllpartikler [22].

2.3 Vanntransport i polymerer

2.3.1 Innledning

Når vann transporteres i en polymer, skjer det ved en kombinasjon av flere prosesser:

- Absorpsjon av vann på polymerens overflate, og etterfølgende oppløsning av vannet i polymeren.
- Diffusjon av vann inni polymeren.
- Desorpsjon av vann på overflata av polymeren.

Disse prosessene er termodynamiske prosesser. De er resultater av tilfeldige, molekylære bevegelser. Summen av bevegelsene – den makroskopiske vanntransporten – kan imidlertid bestemmes ut fra energi- og konsentrasjonsmessige betraktninger [23].

Fritt volum

På grunn av den mer eller mindre tilfeldige ordninga av polymerkjedene, vil det være uokkupert volum mellom kjedene. Dette volumet kalles fritt volum, og redistribueres stadig på grunn av polymerkjedenes termiske bevegelse i forhold til hverandre. I mange polymerer er det frie volumet stort nok til at mindre molekyler, som vann, kan bevege seg der. Jo mer fritt volum en polymer har, desto større er evnen til å ta opp vann. Mobiliteten til vannmolekylene i polymeren øker også med det frie volumet [23].

2.3.2 Sorpsjon og oppløsning

Sorpsjon er fellesbetegnelsen for absorpsjon og desorpsjon. For at vannet skal kunne transporteres inn i polymerens frie volum ved diffusjon, må det løses. Det er vanlig å anta at polymerens ytterste sjikt og polymerens omgivelser umiddelbart kommer i likevekt med hverandre. Det videre vannopptaket bestemmes bl.a. av hvor raskt vannet diffunderer videre inn i polymeren [23]. En løselighetsprosess kan beskrives med følgende ligning [7]:

$$C = S(C) \cdot p_v \quad (2.3)$$

Her er C vannkonsentrasjonen i polymeren like innafor overflata, S løselighetskoeffisienten og p_v partialtrykket av vann (damptrykket) i omgivelsene rundt polymeren. Følgelig vil vann absorberes på polymeren og løses opp hvis damptrykket er større enn den korresponderende vannkonsentrasjonen i polymeren. I motsatt fall vil vann desorbere ut fra polymeren. For mange polymerer er det en lineær sammenheng mellom C og p_v , og dermed er S konstant. Ligning 2.3 forenkles da til

$$C = S \cdot p_v \quad (2.4)$$

og kalles for Henrys lov [7].

Når lufta omkring polymeren er metta av vann, kan Henrys lov skrives

$$C_s = S \cdot p_{v,s} \quad (2.5)$$

der C_s og $p_{v,s}$ er henholdsvis metningskonsentrasjonen i polymeren og metningstrykket av vann i lufta (dampmetningstrykket) [24].

2.3.3 Diffusjon

Vi kan skille mellom to diffusjonsmekanismer: Konvektiv og aktivert diffusjon. Konvektiv diffusjon krever åpne porer eller kanaler der vann kan drives gjennom ved trykkgradienter. Aktivert diffusjon foregår ved hjelp av det frie volumet, og er i større grad påvirket av molekylære vekselvirkninger mellom vannet og polymeren. I denne oppgaven vil det med begrepet «diffusjon» menes transport av vann gjennom en polymer, uansett om transporten drives av trykk- eller konsentrasjonsgradienter.

Ficks første lov uttrykker sammenhengen mellom konsentrasjonsgradienten og fluksen av vann, og kan uttrykkes som [7]

$$F = -D\nabla C \quad (2.6)$$

der F er fluksen av vannmolekyler, D er diffusjonskoeffisienten og C er konsentrasjonen. Ficks første lov egner seg til å beskrive stasjonære forhold, det vil si når verken fluksen eller konsentrasjonen varierer med tida. Ficks andre lov beskriver transiente tilstander, når konsentrasjonen er avhengig av både posisjon og tid t . [25]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot (D\nabla C) \quad (2.7)$$

Hvis materialet er isotropt, det vil si at diffusjonskoeffisienten er lik i hele materialet, reduseres Ficks andre lov til [25]

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\nabla^2 C \quad (2.8)$$

Hvis transportprosessene i et materiale følger Ficks og Henrys lover, kalles materialet fickisk [24].

2.3.4 Diffusjon i en membran fullstendig omgitt av fukt

Vi kan definere en tynn membran til å være en membran der utstrekninga i y - og z -retning er uendelig mye større enn utstrekninga i x -retninga, og *kanteffektene*, diffusjonen i y - og z -retning, neglisjeres. Diffusjonen kan da sies å gå i kun ei retning, og ligning 2.6, 2.7 og 2.8 reduseres til henholdsvis ligning 2.9, 2.10 og 2.11 [25, 26]:

$$F_x = -D \frac{dC}{dx} \quad (2.9)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{D \partial C}{\partial x} \right) \quad (2.10)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.11)$$

I dette avsnittet betrakter vi diffusjon i en fickisk, tynn membran med tjukkelse l og uniform konsentrasjon C_0 ved tida $t = 0$. Konsentrasjonen på begge sider av membranen holdes lik C_1 . Vi antar at materialet ikke svelter ved absorpsjon av vann. Vi legger origo i sentrum av membranen, og grensebetingelsene er følgelig

$$C(x = -\frac{l}{2}) = C_1 \quad (2.12)$$

$$C(x = \frac{l}{2}) = C_1 \quad (2.13)$$

$$C(-\frac{l}{2} < x < \frac{l}{2}) = C_0 . \quad (2.14)$$

Løsninga av ligning 2.10 med grensebetingelsene 2.12, 2.13 og 2.14 er [25]

$$\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(-1)^i}{2i+1} \exp \left[\frac{-D(2i+1)^2 \pi^2 t}{l^2} \right] \cos \left[\frac{(2i+1)\pi x}{l} \right] . \quad (2.15)$$

Vi kaller den totale vannmengden som har diffundert inn i membranen ved tida t for m_t . Inndiffundert vannmengde etter uendelig lang tid, altså ved likevekt, kaller vi m_∞ . Forholdet mellom m_t og m_∞ er en dimensjonsløs parameter vi kan kalle G , gitt ved [25, 26]

$$G = \frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{(2i+1)^2} \exp \left[\frac{-D(2i+1)^2 \pi^2 t}{l^2} \right] . \quad (2.16)$$

Den samme ligninga gjelder for desorpsjon [26]. Da må m_t tolkes som utdifundert vannmengde, og m_∞ tilsvarende etter uendelig lang tid. Det er verdt å merke seg at G vil være positiv både ved absorpsjon og desorpsjon. G kan approksimeres til [27]

$$G = 1 - \exp \left[-7,3 \left(\frac{Dt}{l^2} \right)^{\frac{3}{4}} \right]. \quad (2.17)$$

La $t_{0,5}$ betegne tida der G er 0,5. Ved innsetting i ligning 2.16, approksimere og regne om, kan vi finne ei tilnærming for D [26]:

$$D = \frac{0,04919 \cdot l^2}{t_{0,5}} \quad (2.18)$$

En lignende formel der $t_{0,999}$ (tida der G er 0,999) brukes, er [27]

$$D = \frac{0,67 \cdot l^2}{t_{0,999}}. \quad (2.19)$$

Ved vannopptaksmålinger er det vanlig å plote konsentrasjonen som funksjon av redusert tid t^* . Redusert tid er kvadratrota av tida delt på tjukkelsen av membranprøven ($t^* = \sqrt{t}/l$). Slik kan man sammenligne resultater fra prøver med ulik tjukkelse. Kurven kan da kurvetilpasses til funksjonen [3]

$$m_t = m_\infty \left[1 - \exp \left(K t^{*\frac{3}{2}} \right) \right] \quad (2.20)$$

som er ei omskriving av ligning 2.17. K er en hjelpestørrelse for oversiktas skyld, definert ved

$$K = -7,3 D^{\frac{3}{4}}. \quad (2.21)$$

Når G plottes som funksjon av t^* eller \sqrt{t} , vil kurven man får være lineær kort tid etter $t = 0$. Denne delen av kurven kan beskrives som [27]

$$G = \frac{4}{l} \sqrt{\frac{D_{\text{tils}} \cdot t}{\pi}} \quad (2.22)$$

der D_{tils} er en tilsynelatende diffusjonskoeffisient. For sirkulære prøver med radius r har vi⁷

$$D = D_{\text{tils}} \left(1 + \frac{l}{r} \right)^{-2}. \quad (2.23)$$

Hvis prøven er tynn, har vi $l/r \rightarrow 0$ og dermed $D_{\text{tils}} \rightarrow D$.

⁷Utleddning er gitt i vedlegg B.

2.3.5 Permeabilitet

Når en membran er utsatt for forskjellig damptrykk på dens to sider⁸, vil det gå en netto vanntransport fra sida med høy konsentrasjon til sida med lav konsentrasjon. Fluksen kan skrives [25]

$$F = P \frac{p_{v1} - p_{v2}}{l} \quad (2.24)$$

der F er vannfluksen, p_{v1} og p_{v2} er damptrykket på henholdsvis den ene og andre sida, l er membranens tjukkelse og P er permeabilitetskoeffisienten.

I et laminat som består av N lag med hver sin permeabilitetskoeffisient P_i og tjukkelse l_i , er den totale permeabiliteten P for laminatet gitt ved [25]

$$P = \frac{\sum_{i=1}^N l_i}{\sum_{i=1}^N \frac{l_i}{P_i}} . \quad (2.25)$$

Hvis materialet oppfyller Ficks og Henrys lover, og D og S er konstante, gjelder relasjonen [25]

$$P = DS . \quad (2.26)$$

2.3.6 Innflytelse fra temperatur

Diffusjons- og løselighetskoeffisientene går under fellesbetegnelsen transportkoeffisienter⁹. Sorpsjon og diffusjon er termodynamiske prosesser, og transportkoeffisientene avhenger av temperaturen. I denne oppgaven er imidlertid ikke temperaturavhengigheta av vannopptak studert. Likevel er en beskrivelse av hvilken innflytelse temperatur kan ha, tatt med i vedlegg C.

2.3.7 Innflytelse fra polymerens struktur og mekaniske påkjenning

En polymers kjemiske struktur har mye å si for sorpsjon og diffusjon. Hvis en polymer inneholder polare grupper, vil den lett trekke til seg andre polare molekyler, for eksempel vann. Slike materialer kalles hygroskopiske materialer [23].

En polymer kan ha permanente mikroporer på grunn av tilsiktede og utilsiktede forhold under produksjonen. Støypemetoden kan ha betydning for porøsiteten [3]. Spenninger [21, 22] og svelling som oppstår under bruk av materialet, kan også føre til porer. Slike porer er vesentlig større enn det frie

⁸Dette innebærer at vannkonsentrasjonen er forskjellig på de to overflatene.

⁹Permeabilitetskoeffisienten er også en transportkoeffisient, men behandles ikke her.

volumet mellom polymerkjeder. Porer gir både økt løselighet og økt diffusjon. I mange tilfeller kan vann kondensere i porene, og det øker løseligheta og diffusjonen enda mer. Hvis det er åpne kanaler mellom porene, går diffusjonen lettere enn om porene er isolerte fra hverandre [23].

I krystallinske områder er det frie volumet (se avsnitt 2.3.1) generelt mindre enn i amorfe områder, og dermed er de krystallinske områdene vesentlig mindre tilgjengelig for vann [23].

Mekanisk strekking kan øke det frie volumet i en polymer slik at diffusjonskoeffisienten øker. Det motsatte kan skje ved kompresjon [28]. Samtidig kan strekking øke krystalliniteten og porøsiteten som beskrevet i avsnitt 2.2 og påvirke transportegenskapene gjennom dette. Sia tøyninga i strukket polymer ofte ikke går helt tilbake til utgangspunktet etter at strekkraftene har opphørt, kan man sette opp en hypotese om at mekanisk strekking påvirker vanntransportegenskapene til polymerer også etter at strekkinga har opphørt.

2.3.8 Innflytelse fra hydrostatisk trykk

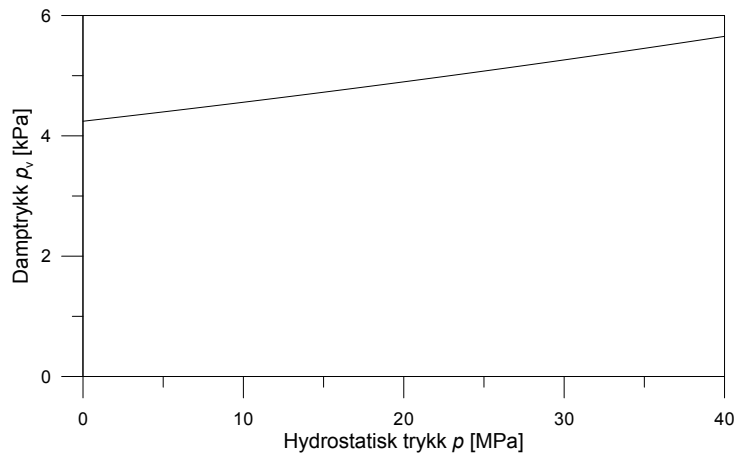
Det hydrostatiske trykket kan påvirke absorpsjons- og diffusjonsegenskapene til en polymer gjennom flere mekanismer.

Damptrykksendring

For polymerer nedsenka i flytende vann, er damptrykket som inngår i ligning 2.3 lik dampmetningstrykket for den aktuelle temperaturen. Flytende vann kan altså i denne sammenhengen ses på som som luft metta av vanddamp. Hvis det flytende vannet er trykksatt, vil det hydrostatiske trykket påvirke damptrykket etter følgende ligning [8]:

$$p_v = p_{v,0} \exp\left(\frac{pV_m}{RT}\right) \quad (2.27)$$

Her er p_v damptrykk for flytende vann ved økt hydrostatisk trykk, p hydrostatisk trykk, $p_{v,0}$ damptrykk når væska ikke er trykksatt og V_m det molare volumet i væskefase. Figur 2.1 viser hvordan damptrykket i fordampingskurven for vann ved 303,15 K (30 °C). For 303,15 K vann er dampmetningsstrykket 4,2429 Pa (data fra [9]), og det molare volumet $1,809 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ (data fra [29]). Ved 30 Mpa hydrostatisk trykk og samme temperatur er det resulterende damptrykket 24 % høyere. (Ifølge [30] er kompresjonen på grunn av det hydrostatiske trykket ca. 1,3 %, så det er neglisjert i utregninga.)



Figur 2.1: Damptrykk for flytende vann ved høye hydrostatiske trykk.

Kompresjon

Samtidig som det hydrostatiske trykket fører til økt damptrykk, kan det også føre til økt tetthet i polymeren på grunn av kompresjon. Dette igjen fører til mindre fritt volum, høyere grad av krystallisasjon, større aktiveringsenergi for diffusjon og dermed lavere vanntransport. Økningen i aktiveringsenergien kan ikke forutses kvantitativt [8].

Fylling av porer og kanaler

Hvis det er små porer og åpne kanaler i polymeren, kan overflatespenninger hindre vann i å trenge inn i porene. Hvis det er en stor nok forskjell i hydrostatisk trykk inni og utafor porene/kanalene, kan et hydrostatisk trykk overvinne overflatespenningene og tvinge vannet inn i porene/kanalene [1].

2.3.9 Innflytelse fra konsentrasjon

Generelt er løselighets- og diffusjonskoeffisientene for polymerer avhengige av konsentrasjonen. Hvis denne avhengigheten er liten, kan $S(C)$ og $D(C)$ erstattes av de gjennomsnittlige transportkoeffisientene \bar{S} og \bar{D} . Hvis avhengigheten er større, kan de erstattes av lineære eller eksponentielle representasjoner [7].

Sorpsjonen i en polymer kan beskrives ved en av flere sorpsjonsmoder. Hvilke vekselvirkninger som er framtrædende (vekselvirkninger mellom vannmolekyler, polymerkjeder eller en kombinasjon) avgjør hvilken mode som best beskriver sorpsjonen. I det følgende beskrives kort en del klassiske sorpsjonsmoder [7]:

Henry-moden

I Henry-moden gjelder Henrys lov (ligning 2.4). Det vil si at likevektskonsentrasjonen øker lineært med damptrykket og at løselighetskoeffisienten er konstant. Den viktigste vekselvirkninga skjer mellom polymerkjedene. Moden gjelder ved lave trykk og når vannmolekylene er tilfeldig spredt i polymermatrisa, slik at vekselvirkninger vannmolekylene seg i mellom og mellom vann og polymer er små.

Langmuir-moden

Denne moden beskriver tilfeller der de framtredeende vekselvirkningene er mellom vannmolekyler og spesielle områder i polymeren. Slike områder kan være porer eller hydrofile fyllpartikler. Likevektskonsentrasjonen øker lineært med damptrykket før den flater ut når de spesielle områdene er okkupert av vann. Løselighetskoeffisienten er dermed konstant ved lave konsentrasjoner, før den begynner å avta.

Flory-Huggins-moden

Flory-Huggins-moden gjelder når de vannmolekylene vekselvirker sterkt med hverandre. Dette kan skje ved at polymeren plastiseres av de absorberte molekylene. Hvis polymeren er hydrofob, kan det også komme av at molekyler samler seg i clustere. Løselighetskoeffisienten øker med økende damptrykk, og dermed øker både likevektskonsentrasjonen og dens deriverte med hensyn på damptrykket.

BET-moden

BET-moden er en kombinasjon av Langmuir-moden og Flory-Huggins-moden, og representerer sorpsjon i sterkt hydrofile polymerer. Først absorberes vann ved polare grupper, og ved høyere damptrykk starter de å samle seg i clustere.

Også andre, mer sofistikerte modeller kan brukes for å beskrive sorpsjonen [31].

2.3.10 Innflytelse fra fyllpartikler

Fyllstoffer kan også påvirke både løseligheta og diffusjonen. Den totale løseligheta i materialet blir større ved fylling hvis fyllstoffet har større løselighet enn den rene polymeren. Det motsatte er tilfelle hvis fyllstoffet har lavere løselighet enn den rene polymeren. De fleste uorganiske fyllpartiklene er

nærmest ugjennomtrengelige i forhold til polymermatrisa. Det gir lengre diffusjonsvei, og okkuperer plass som vann ellers kunne ha okkupert [23].

Carbon black

De oksygenerte overflategrupper i carbon black er hydrofile, og det er foreslått at hvert oksygenatom i disse gruppene binder ett vannmolekyl [32]. Dette gjør at sot øker en polymers løselighet. Vannet som er bundet til sotpartiklene, er immobilisert og deltar ikke i den videre diffusjonen. Dette fører til at diffusjonen kan gå saktere når en polymer er tilsatt sot [32].

Kapittel 3

Eksperimentelt arbeid

3.1 Testobjekt

3.1.1 Valsing og støyping

De testede materialene er sotfylt LLDPE og sotfylt, eterbasert TPU. Av hvert materiale blei det laga sirkulære «ark» på følgende måte: Pellets av LLDPE og TPU blei valsa til ca. 0,1–2 mm tjukke flak. Valsemaskinen¹ er vist i figur 3.1. Flakene blei så tørka i vakuumvarmeskap ved 50 °C. Fra flakene blei det klippa mindre biter som blei lagt i sirkulære støypeformer. Formen for LLDPE var 178 mm i diameter og formen for TPU var 100 mm i diameter. TPU-formen er vist i figur 3.2. Formene var på forhand behandla med slippmiddel². Mellom støypeformene og lokket var det PET-folie³ for å dekke over ujevnheter i lokket. Ved støyping av TPU var PET-folien behandla med slippmiddel. Ved støyping av LLDPE blei det ikke brukt slippmiddel på folien sia det viste seg unødvendig. Formene med biter av plastflak blei lagt i pressemaskin⁴ som er vist i figur 3.3. Det blei bare pressa én form av gangen, sia det tidligere [33] har vist seg essensielt for å få ark med jevn tjukkelse. Pressemaskinen pressa støypeform og lokk sammen under høy temperatur, først med lavt trykk og deretter med høyt trykk. Under nedkjøling var trykket holdt høyt.

Parametre som temperaturer og pressetider finnes i vedlegg E. For TPU samsvarer disse parametrene med tidligere arbeid [33]. For LLDPE blei pressetidene gjennom en del prøving og feiling justert noe i forhold til det nevnte, tidligere arbeidet på grunn av den større støypeformen. Grunnen til at det

¹Lab Tech Engineering Company, modell LRM150, maskin nr. 0013.

²Frekote 55-NC.

³Polyetylentereftalat.

⁴Hydraulisk presse, Wabash modell G30H-15-OLX-OE, serienummer 10837.

var valgt en større støypeform for dette materialet, var at det var ønskelig med et større areal på LLDPE-membranene i permeabilitetsforsøkene. (Se avsnitt 3.2.2.) For TPU var det ikke noe poeng å ha et stort membranareal, og støypeform med 100 mm diameter blei brukt for lettere å kunne sammenligne resultatene med resultater fra det tidligere arbeidet [33].

Det var nemlig antatt at permeabilitetskoeffisienten for LLDPE er så liten at fluksen ville bli nær nedre grense for hva permeabilitetsmåleren kunne måle. For TPU, som var antatt å ha mye større permeabilitetskoeffisient, ville dette ikke være noe problem. Støypeform med 10 mm diameter blei da valgt for å lettere kunne sammenligne resultater fra tidligere arbeid [33].

Det blei gjort DSC-analyse av både TPU og LLDPE for å bekrefte at de valgte pressetemperaturene var over materialenes smeltepunkt. (Se vedlegg F.)

Fra de støypte plastarkene blei det skåret eller stansa ut prøver av forskjellige størrelser til bruk i de forskjellige eksperimentene.



Figur 3.1: Valse. 1: Ruller. 2: Enhet for overskylling med filtrert luft. 3: Kontrollpanel. 4: Sveiver for å justere avstanden mellom rullene.

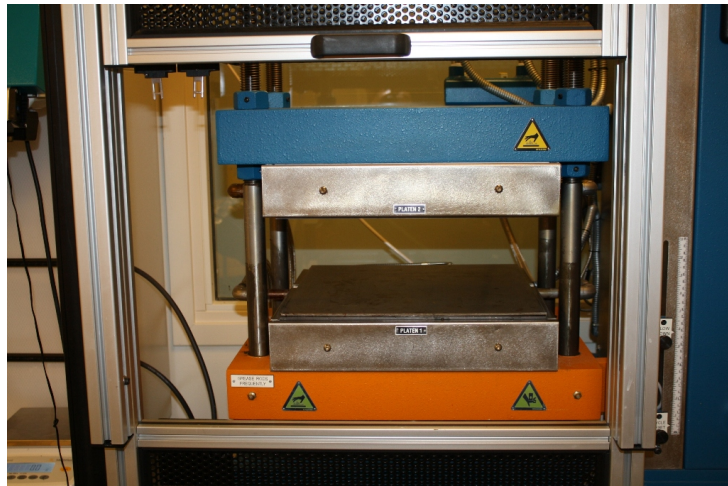
3.1.2 Strekking og relaksering

Noen av prøvene blei strukket før løselighets- eller permeabilitetsmålingene blei gjort. Prøvene blei strukket til en statistisk⁵ forlengelse på 10 %. Dette blei gjort på følgende måte:

⁵Statisk strekking der prøven blir holdt med en viss forlengelse, i motsetning til *dynamisk* strekking, der prøven blir strukket flere ganger.

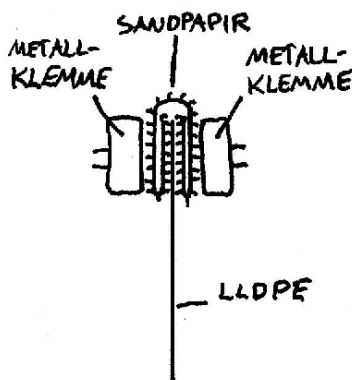


Figur 3.2: *Støypeform for TPU, \varnothing 100 mm, med lokk.*



Figur 3.3: *Pressemaskin.*

Fra de støypte plastarkene blei det skåret ut rektangler. LLDPE-rektanglene var ca. 144 mm lange og 100 mm breie, og TPU-rektanglene var 80–85 mm lange og 30–35 mm breie. To 1–3 mm tjukke refleksband blei limt parallellt med hverandre på plastrektangelet med ei avstand på 20 mm. Disse tjente som referanse for laserekstensiometeret⁶. Plastrektanglene blei så satt i en strekkbenk⁷ med to par 10 mm · 100 mm metallklemmer. LLDPE-rektanglene satt ikke godt nok fast i strekkbenken bare ved bruk av klemmene, så det blei brukt sandpapir mellom platen og metallklemmene. I tillegg blei fire parallellklemmer brukt for å holde metallklemmene med sandpapir og LLDPE-rektangel enda hardere mot hverandre. Ei skjematisk tegning av sandpapirarrangementet er vist i figur 3.4, og fotografi av hele oppsettet finnes i figur 3.5. For TPU-rektanglene var det tilstrekkelig å bruke metallklemmene uten sandpapir og parallellklemmer.



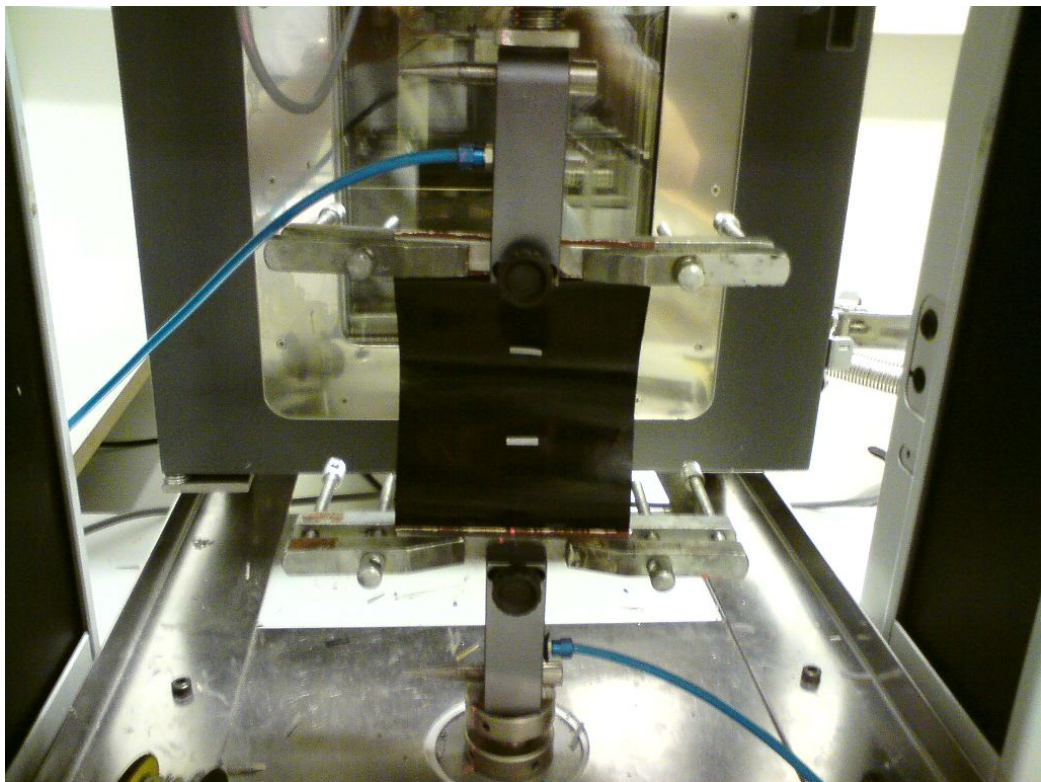
Figur 3.4: Skisse av festeanordning for LLDPE-rektangler i strekkbenken.

Plastrektanglene blei strukket med ei strekkehastighet på 50 mm/minutt til ei lengdeøkning på 10 %. LLDPE-rektanglene blei så holdt i strukket tilstand i 3,5 timer og TPU-rektanglene i 6 timer. Holdetidene var valgt slik for at strekkrafta for de respektive materialene skulle endre seg mindre enn 1 % per time når strekkinga blei avbrutt. Strekkinga foregikk ved romtemperatur, som var mellom 25°C og 30 °C.

Før plastrektanglene blei brukt vidare, fikk de relaksere så lenge at det ikke var mulig å måle vidare relaksering med linjal. For LLDPE var det tilstrekkelig å vente et døgn, og LLDPE-rektanglene hadde da fått en permanent forlengelse på 2,5 %. For TPU var det tilstrekkelig å vente åtte timer, og det var da ingen deformasjon som var målbar med linjal.

⁶Laserscan 200 fra Lloyd Instruments.

⁷Type LR 5K fra Lloyd Instruments.



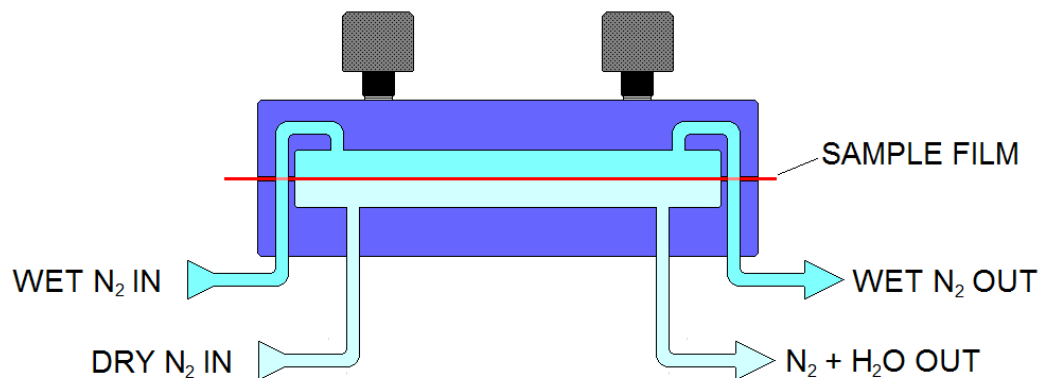
Figur 3.5: *Fotografi av strekkbenken med LLDPE.*

3.2 Permeabilitetsmålinger

Det ble utført målinger av permeabilitet av vann i LLDPE og TPU. Permeabilitetsmålingene ble utført med varierende damptrykk på den ene sida av den testede membranen, mens det var tilnærma tørt på den andre sida. Til dette ble det brukt to identiske permeabilitetsinstrumenter av typen *Systech Model 7001 Water Vapour Permeation Analyzer* med tilhørende PC og programvare.

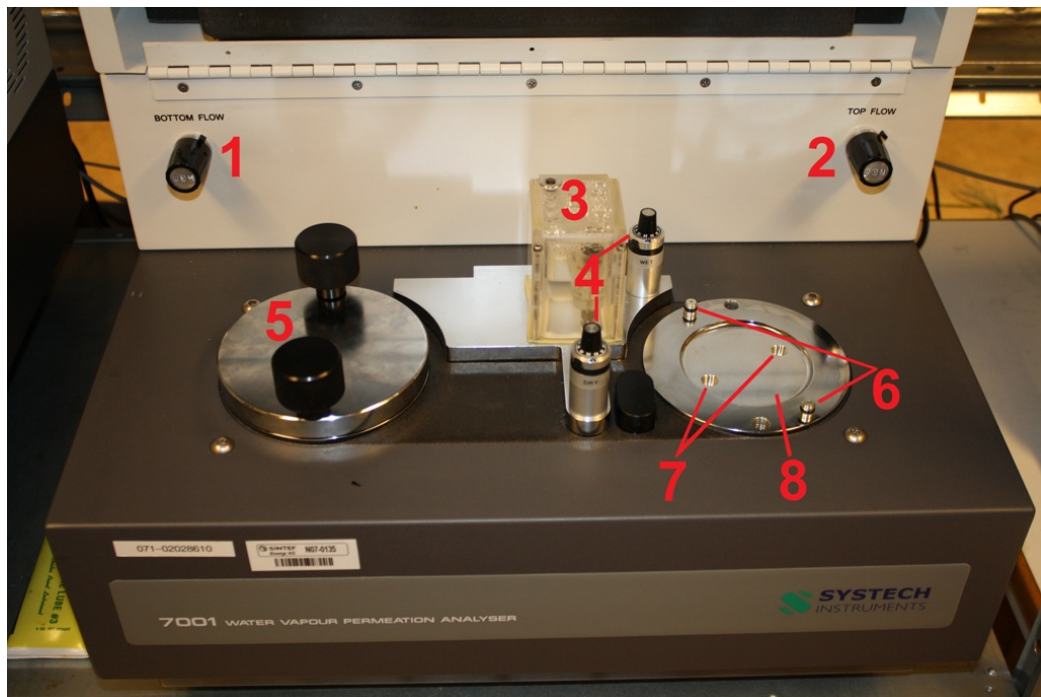
3.2.1 Permeabilitetsinstrumentets virkemåte

Membranen som skal testes, legges inn i en sylinderaforma testcelle. Testcellens øvre og nedre del isoleres fra hverandre ved hjelp av membranen, som vist i figur 3.6. Temperaturen i testcellen holdes konstant. Vann som diffunderer gjennom membranen fra den øvre til den nedre delen av cellen, føres med det opprinnelig tørre nitrogenet til en fuktsensor. På grunnlag av fuktmålingene og målinger av gasstrømningsraten, regner instrumentets programvare ut en verdi for vannfluksen gjennom membranen [34]. Testcellen har en diameter på 80 mm, noe som gjør at det testede arealet på membranen er 50 cm^2 . Det er mulig å bruke en innsats («maske») for å gjøre arealet mindre. Mindre areal gir mindre vannfluks, noe som er nødvendig for å holde fluksverdiene innafor instrumentets måleområde når membraner med høy permeabilitet testes. Et fotografi av permeabilitetsapparatet uten maske er vist i figur 3.7.



Figur 3.6: Tverrsnitt av permeabilitetscelle med membran som skal testes (sample film) og kanaler for tørr (dry) og fuktig (wet) nitrogengass. Figuren er henta fra brukermanualen [34] til permeabilitetsinstrumentet med tillatelse fra Systech Instruments Ltd.

Hvert permeabilitetsinstrument har to testceller. Man kan velge å bruke den ene eller begge cellene. Instrumentet leder først gasstrømmen fra bunnen



Figur 3.7: *Fotografi av permeabilitetsapparat. 1: Ventil for regulering av gasstrøm gjennom testcellenes nedre del. 2: Ventil for regulering av gasstrøm gjennom testcellenes øvre del. 3: Vanntank for fukting av nitrogen gass. 4: Ventiler for regulering av fukt i nitrogenet i cellens øvre del. 5: Lokk med kanaler for fuktig nitrogen. 6: Kontaktpunkt for lokkets nitrogenkanaler. 7: Kanaler for tørt nitrogen og nitrogen med vann som har diffundert gjennom membranen. 8: Testcelle.*

av den ene cellen til fuktsensoren i en periode på et visst antall minutter. Ved denne periodens slutt regnes vannfluksen gjennom membranen ut og logges. Deretter er det er gasstrømmen fra bunnen av den andre cellen sin tur til å bli leda til fuktsensoren. Etter en tilsvarende periode regnes fluksen gjennom membranen i denne cellen ut og logges, før det igjen er gasstrømmen fra bunnen av den første cellen som ledes til sensoren. Periodelengden for disse fluksloggingene velges gjennom instrumentets programvare ved starten av forsøket, og bør ifølge produsenten være minst 30 minutter [34].

I det følgende skiller vi skarpt mellom måling og logging: Fuktsensoren *måler* fukta kontinuerlig, mens fluksen *logges*, altså lagres, med et visst antall minutters mellomrom som nevnt ovenfor. Ei logging er altså ei registrering av ei måling. På grunn av fluktasjoner i fuktmålingene som ligger til grunn for flukslogginga, er det en fordel å ha mange logginger og så bruke gjennomsnittet av disse som grunnlag for å regne ut permeabilitetskonstanten. Å la forsøket gå over lang tid er ei mulig løsning på dette, men ved høye fluksverdier slites sensoren fort ut, og forsøkets lengde bør derfor begrenses. Selv om fluksen logges med flere titalls minutters mellomrom, er fuktsensoren kontinuerlig aktiv. Fuktverdiene i ppm⁸ kan logges separat med loggeperiode ned mot en brøkdel av et sekund. Sia gasstrømmen holdes konstant gjennom hele forsøket, er det et én til én-forhold mellom fuktnivå ved sensoren og vannfluks gjennom membranen.⁹ Dermed kan fluksen regnes ut på grunnlag av den separate fuktlogginga. Fluktasjonene i fuktmålingene er ofte mye raskere enn frekvensen for flukslogginga, men tregere enn frekvensen for den separate fuktlogginga. Derfor kan man ved å benytte separat fuktlogging få et godt resultat for vannfluksen gjennom membranen på kortere tid enn om man kun ser på programvarens flukslogging. Et forsøk kan da gjennomføres på noen få timer. Forholdet mellom ppm og fluks (instrumentets kalibrering) kan lett finnes ved å gjøre et forsøk for så å plote verdiene fra fluks- og fuktloggingene mot hverandre. Dette er blitt gjort, og resultatene finnes o vedlegg D.2.

Når gasstrømmen inn til fuktsensoren skifter «avsendercelle», tar det opp mot en halvtime før fuktigheta på sensoren kommer i likevekt med fuktigheta i gasstrømmen. Ved beregning av gjennomsnittlig fluks på grunnlag av separat fuktlogging må dette tas hensyn til.

⁸Disse ppm-verdiene er ifølge produsenten [35] volumbaserte.

⁹Dette er forklart nærmere i vedlegg D.1.

3.2.2 Forsøk

Fra strukkede og ustrukkede ark av LLDPE og TPU blei det skåret ut membraner for testing i permeabilitetsapparatene. Tjukkelsen blei målt med tjukkelsesmåler¹⁰ flere steder på membranen (inntil 31 steder for LLDPE og 5 steder for TPU), og gjennomsnittstjukkelsen blei regna ut. Membranene blei satt i testcellene i permeabilitetsapparatene. For TPU-membranene blei det brukt ei maske som lot kun 5 cm² testes. Uten maske ville fluksen blitt større enn instrumentet tåler. LLDPE blei testa med fullt areal (50 cm²) sia det ut i fra innledende målinger var antatt at bruk av maske ville gitt en fluks nær nedre grense for instrumentets måleområde. Gasstrømmen gjennom testcellenes øvre og nedre deler var henholdsvis 20 og 10 cm³/minutt, etter produsentens anbefaling [34]. Temperaturen var holdt på 30 °C. Det blei leda nitrogen inn over membranene med 20, 40, 60 og 80 % R.H. (omtrentlige verdier). Den øvre gasstrømmen blei holdt på hvert fuktnivå i minst 5 timer.

Ved analysing av resultatene blei det antatt at fuktigheta på membranens underside var 0 % R.H., og permeabilitetskoeffisienten blei regna ut etter ligning 2.24.

3.3 Diffusjons- og løselighetsmålinger ved forskjellige damptrykk

Det blei utført målinger av diffusjonskoeffisienten D og løselighetskoeffisienten S i ustrukket TPU ved forskjellige damptrykk (forskjellige R.H.). Dette blei gjort ved å utsette en TPU-prøve for stegvise endringer av luftfuktigheta og samtidig måle vektøkninga i prøven. Det blei antatt at all vektøkninga skyldtes opptak av vann fra lufta. Eksperimentet blei utført i et klimaskap der luftfuktigheta og temperaturen kunne kontrolleres.

LLDPE har en for lav metningskonsentrasjon til at vannopptaket kunne måles nøyaktig nok med dette utstyret. Derfor blei det ikke gjort slike målinger med det materialet. Denne vurderinga er nøyere beskrevet i vedlegg N.

¹⁰Modell 57B-14M fra Mahr Federal Inc. Denne er utstyrt med digitalt avlesningsutstyr μ Max μ m XL, modell nr. 2032186 fra Mahr Federal Inc.

3.3.1 Oppsett i klimaskap

Fotografi av oppsettet i klimaskapet er vist i figur 3.8. Ei mikrovekt¹¹ sto oppå ei glassplate i klimaskapet¹². En glasskuppel kunne ved hjelp av en vinsj senkes ned over vekta, og ei silikonpakning sørger for at det blei tett mellom kuppelen og glassplata. Dermed kunne atmosfæren inni kuppelen (der vekta var) isoleres fra atmosfæren i resten av klimaskapet. Med kuppelen senka, kunne klimaskapet stilles inn og stabiliseres på ei anna luftfuktighet enn luftfuktigheta inni kuppelen. Når kuppelen så blei heva, blei luftfuktigheta rundt vekta i løpet av et halvt minutt endra til å være lik den i resten av klimaskapet.

Glassplata sto oppå mosegummi som igjen sto oppå ei 35 kg tung stålplate. Stålplata blei holdt noen centimeter over ei aluminiumsplate i bunnen av klimaskapet ved hjelp av en bolt i hvert hjørne. «Stabelen» med mosegummi, stålplate med bolter og aluminiumsplate var for å dempe vibrasjoner fra klimaskapet. Gjennom glassplata, mosegummien og stålplata var det laga gjennomføring for ledninger til vekta og fuktmålere, og gjennom glassplata var gjennomføringa lufttett. Det var fuktmålere både innafor og utafor kuppelen.

3.3.2 Kondisjonering av prøve

Fra ustrukkede ark av TPU blei det stansa ut fire sirkulære skiver med 12,5 mm radius. Skivene blei festa til hverandre med tre synåler på en slik måte at skivenes overflater omtrent ikke berørte hverandre. Dette er vist i figur 3.9. De fire skivene vil i det følgende bli kalt for en «prøve». Prøven blei tørka ved 50 °C i vakuumbarneskap i 5 døgn før de blei lagt på vekta i klimaskapet.

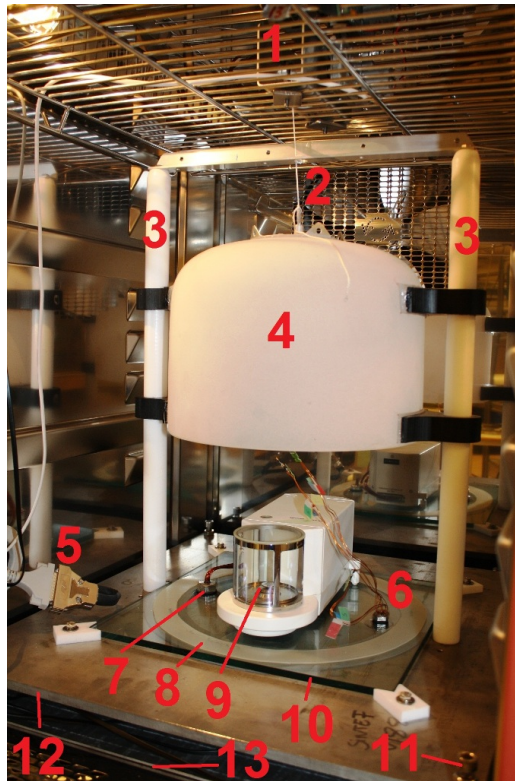
På grunn av store feilkilder i forhold til den lille metningskonsentrasjonen i LLDPE blei det ikke gjort målinger av det materialet.

3.3.3 Målinger

Alle målingene blei gjort ved 30 °C. Først blei vektøkninga ved 0–20 % R.H. funnet vet at den tørre TPU-prøven blei tatt ut av vakuumbarneskapet og så raskt som mulig lagt på vekta i klimaskapet. Vekta til prøven blei målt hvert 7. minutt. Luftfuktighetene blei målt hvert 15. sekund. En PC styrte både klimaskapet og vekta, og den blei satt til å slå av klimaskapet ca. et halvt minutt før hver veiing. Dette var for at vibrasjonene fra klimaskapet skulle dø ut mest mulig før veiing slik at veiinga blei så nøyaktig som mulig.

¹¹Mettler Toledo UMX2, serienr. 1127250774.

¹²Vötsch VC 4034, serienr. 58566076050010.



Figur 3.8: Oppsettet i klimaskapet. 1: Vinsj. 2: Snor mellom glasskuppel og vinsj. 3: Styreskinner for glasskuppel. 4: Glasskuppel. 5: Kontakt for vekt. Ledninger stikker ut av skapet gjennom et hull i vegg til venstre. 6: Ledningsgjennomføring i glassplata med ledninger til tre fuktsensorer stikkende opp. 7: Gjennomføring i glassplata med ledninger til vekten. 8: Silikonpakning. 9: Vektskål. 10: Glassplate. 11: Bolter gjennom stålplata. 12: Stålplate. 13: Aluminiumsplate.



Figur 3.9: TPU-prøve (4 TPU-skiver med synåler).

Grunnen til at det ikke blei venta lenger, var at klimaet (luftfuktigheta og temperaturen) i klimaskapet ikke skulle endres vesentlig mens klimaskapet var slått av. Etter at likevekt mellom fukta i prøven og lufta var oppnådd, det vil si etter at vekta ikke lenger steig, blei kuppelen senka og klimaskapet stilt inn på 30 % R.H. Kuppelen blei heva igjen etter at klimaskapet hadde oppnådd stabil fuktighet, og prøven blei veid med 7-minuttersintervaller fram til ny likevekt var oppnådd. Samme prosedyre med senking av kuppel, innstilling på nytt fuktighetsnivå, venting på stabil fuktighet, heving av kuppel og veiinger fram til likevekt blei gjentatt med klimaskapet innstilt på 40, 50, 60, 70 og 80 % R.H., og deretter 70, 60, 50, 40, 30 og 20 % R.H. Virkelig R.H. i klimaskapet og inni kuppelen avveik imidlertid noe fra disse settpunktene.

Etter målingene i klimaskapet, blei prøven igjen tørka og veid¹³. Fotografi av veiesystemet er vist i figur 3.10. Veiekammeret var kobla elektronisk til en kontrollenhet, som igjen var kobla til en PC som tok vare på måledata. Ved sida av veiekammeret var det montert en statisk utlader. Ved å føre prøven gjennom den noen ganger før veiing, minka sjansen for at statisk elektrisitet skulle påvirke veieresultatet.

Tjukkelsen til hver av de fire TPU-skivene blei også målt¹⁴.

S ved hvert fuktsprang (hver damptrykkendring) blei funnet fra ligninga

$$S = \frac{\Delta C}{\Delta p_v}, \quad (3.1)$$

der Δp_v er endringa i damptrykket og ΔC endringa i vannkonsentrasjonen fra kuppelen blei heva til det var likevekt mellom prøvens og luftas fuktighet. For utregningenes skyld blei det altså antatt at S er konstant innafor konsentrasjonsintervallene som var forårsaka av damptrykkendringene.

D blei funnet ved å plotte ΔC som funksjon av t^* , og kurvetilpasse ved hjelp av ligning 2.20. Også D er antatt å være konstant innafor disse konsentrasjonsintervallene. Slike plott er vist i figur K.3 og figur K.4.

3.4 Løselighet ved høye hydrostatiske trykk

3.4.1 Prøvegeometri

Fra ustrukkede flak av LLDPE, strukkede flak av LLDPE og strukkede flak av TPU blei det stansa ut sirkulære skiver med radius 12,5 mm. Alle skivene,

¹³Vekta er av samme modell som vekta i klimaskapet, Mettler Toledo UMX2, men har serienummer 1127411402.

¹⁴Det blei brukt den samme tjukkelsesmåleren som var brukt til permeabiliteteksperimentene.



Figur 3.10: *Veiesystem for tørrveing. 1: Kontrollenhet for utlader. 2: Kontrollenhet for vekt. 3: Veiekammer. 4: Statisk utlader.*

heretter kalt «prøver», blei målt med tjukkelsesmåler¹⁵ før eksponering for vann. Sia vanninnholdet kun skulle måles ved metning, blei prøvene ikke tørka før de blei lagt i vann.

3.4.2 Eksponering for vann

Høyt trykk

Den ene halvparten av prøvene fra hver av de tre kvalitetene (ustrukket LLDPE, strukket LLDPE og strukket TPU) blei lagt i prøveholdere som igjen blei lagt i trykktanker¹⁶ som var helt fylt med forhandstemperert vann. En slik trykktank med prøveholder er vist i figur 3.11, og ei tegning av tanken finnes i vedlegg G. Lokkene med sikkerhetsventiler blei deretter skrudd på før tankene blei plassert i armaturer med varmeelementer og termostater. Deretter blei ytterligere vann pumpa inn i tankene for å øke trykket til 30 MPa. Dette trykket blei valgt for å simulere en vanndybde på 3000 m, og for å få gjøre forsøkene sammenlignbare med tidligere arbeid [33]. Det tok 10–15 minutter fra prøvene blei lagt i vannet til de kom under høyt trykk.

Lavt trykk

Den andre halvparten av prøvene blei lagt i begerglass fylt med forhandstemperert vann. Således var det hydrostatiske trykket tilnærma likt atmosfæretrykket, altså ca. 0,1 MPa. For å holde prøvene under vannflata, blei det brukt prøveholdere av rustfritt stål, vist i figur 3.12. Begerglassene blei satt i varmeskap, og hvis de skulle stå mer enn et døgn, blei de dekket med aluminiumsfolie for å unngå fordamping og forurensing av vannet.

Vannkvalitet, temperatur og eksponeringstid

Vannet som var brukt i trykktankene og begerglassene var deionisert¹⁷, men vannet i trykktankene blei forurensa av tettefett. Vannet holdt 30 °C. Eksponeringstidene var valgt ut fra tidligere erfaring [33] med tanke på at metningskonsentrasjonen skulle nås. For LLDPE var det 19 døgn, og for TPU 5 timer.

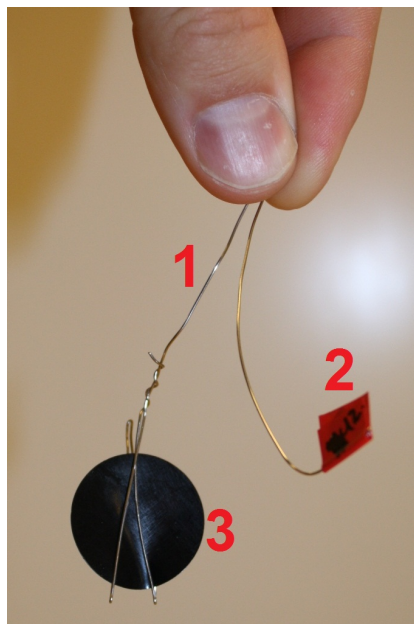
¹⁵Det blei brukt den samme tjukkelsesmåleren som var brukt til permeabiliteteksperimentene.

¹⁶Tankene er sylinderforma med indre diameter 80 mm og indre høyde 200 mm, noe som gir et volum på 1 liter.

¹⁷Deionisert med Sartorius arium®611UV som ga vann med ledningsevne tilsvarende 18,2 megaohm ved romtemperatur.



Figur 3.11: Trykktank og noe tilhørende utstyr. 1: Sikkerhetsventil. 2: Trykktank. 3: Manometer. 4: Tilkobling for elektronisk trykkovervåking. (Ikke i bruk.) 5: Ventil og påkobling for vannpumpe. 6: Prøveholder med tre prøver.



Figur 3.12: Prøveholder for begerglass. 1: Ståltråd. 2: Merkelapp. 3: Prøve.

3.4.3 Forberedelse til vannmåling

Etter at trykket i en trykktank blei senka, blei tankklokke så raskt som mulig åpna og alle prøvene i tanken lagt i isvann. Det tok 4,8–5,7 minutter fra trykket blei senka (noe som tok under ett sekund) til prøvene lå i isvann. Eksponeringstida blei regna fra prøvene blei lagt i vann til de blei lagt i isvann. Prøvene som var i begerglass, blei også lagt i isvann ved eksponeringstidas slutt. Isvann har vist seg å bremse desorpsjon betraktelig i TPU uten sot [36, 3], så derfor blei det brukt under transporten fra trykktank/begerglass til de tre frysetørkeapparatene der vanninnholdet blei målt. Ved frysetørkeapparatene blei prøvene tatt ut av isvannet og tørka med lofrie servietter¹⁸. Det er begrensa plass i frysetørkeapparatene, så en mindre bit av hver prøve blei så raskt som mulig stansa ut med hullpipe og lagt i hvert frysetørkeapparat. De utstansa bitene var sirkulære og 5 mm i diameter for LLDPE. For TPU var de rektangler på 7 mm · 24 mm. I det følgende skilles det mellom «prøve» og «prøvebit»: «Prøve» er det som er eksponert for vann. «Prøvebit» eller «bit» er det som er stansa ut fra prøven og lagt i frysetørkeapparat.

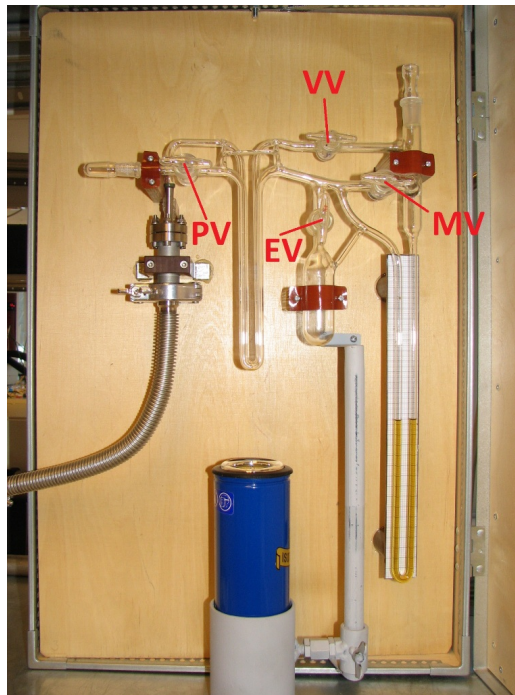
3.4.4 Vannmåling

Beskrivelse av frysetørkeapparatet og dets virkemåte

Det blei brukt frysetørkeapparat for å måle vanninnholdet i prøvebitene. Et fotografi av et frysetørkeapparat er vist i figur 3.13, og ei stilisert tegning er vist i figur H.1 i vedlegg H. Apparatene er laga av glass og holder vakuu. Til venstre på apparatet er det to U-bøyer, den ene bak den andre. En termos fylt med ei blanding av tørris og isopropanol (-78,5 °C) kan tres over begge bøyene samtidig. Dette utgjør en kuldefelle der vann fryser og blir værende inntil termosen tas av og bøylen varmes opp. Til høyre på apparatet er det en U-bøyle fylt med olje. Det er en skala bak bøylen slik at forskjell i oljehøyde i venstre og høyre del av bøylen kan leses av. Apparatet har fire ventiler:

1. Den øverste isolerer apparatet fra vakuumpumpa og de to andre frysetørkeapparatene som er kobla til samme vakuumpumpe, og kalles i det følgende for vakuumpumpeventil (VV).
2. Den lengst til venstre isolerer prøvekommeret fra resten av apparatet, og kalles i det følgende for prøvekommerventil (PV).
3. Den lengst til høyre er en bypassventil for den oljefylte bøylen, og kalles i det følgende for måleventil (MV).

¹⁸WWR®Spec-Wipe®



Figur 3.13: Frysetørkeapparat. VV, PV, MV og EV er betegnelser på ventiler.

4. Den nederste isolerer ekspansjonsvolumet fra resten av apparatet, og kalles i det følgende for ekspansjonsvolumventil (EV).

En ovn kan tres over prøvekammeret. Varme og vakuu driver vannet ut av plastbiten i prøvekammeret, og vannet fanges i kuldefella. Luft som blei med inn i prøvekammeret sammen med prøvebiten, samt gasser som drives ut av prøvebiten sammen med vannet, kan pumpes ut av apparatet når kuldefella er på, uten at vannet pumpes ut. Når alt vannet er drevet ut av prøvebiten, og apparatet holder vakuu, kan termosene fjernes og bøylene varmes opp slik at det frosne vannet fordampes. Hvis måleventilen da er stengt, vil vannmengden kunne måles som en høydeforskjell mellom oljesøylene på grunn av trykkøkninga vanndampen forårsaker. Apparatet er kalibrert for moderate utslag. Hvis utslaget blir for stort, kan ventilen til ekspansjonsvolumet åpnes slik at trykket går ned og utslaget blir mindre. En annen kalibreringskonstant (forholdet mellom mikrogram vann og millimeter oljesøyleforskjell) må da brukes. Det antas at det kun er vanndamp som fryser i kuldefella, og ingen andre gasser.

Tre like frysetørkeapparater er kobla til det samme vakuumsystemet. Mellom frysetørkeapparater og vakuumpumpa er det et Pirani-manometer¹⁹.

¹⁹Piranis varmeledningsmanometer med digitalt display.

Før målinger kan gjøres, må det gjøres bakgrunnsmålinger, det vil si målinger med tomt prøvekommer. Det gjennomsnittlige måleresultatet fra to bakgrunnsmålinger trekkes fra måleresultatet i alle målinger gjort samme dag. Slik tas det hensyn til den vannmengden som er i lufta som blir med prøvebiten inn i prøvekommeret, samt eventuelt vann som måtte befinne seg i vakuumsystemet.

Detaljert prosedyre for fuktmåling med frysetørkeapparatene finnes i vedlegg H.

Kalibrering

Frysetørkeapparatene blei kalibrert før bruk. Dette blei gjort ved å legge kjente mengder vann i prøvekommerene, for så å måle utslagene som beskrevet ovenfor. For å legge kjente vannmengder i apparatene, blei det brukt ei sprøyte med kapasitet $0,50 \mu\text{l}$. $0,05$, $0,10$, $0,15$, $0,25$, $0,35$ og $0,45 \mu\text{l}$ blei lagt i frysetørkeapparatens prøvekommer. For å ta hensyn til unøyaktigheter ved bruk av sprøyta, blei hvert av disse volumene sprøyta på ei mikrovekt²⁰ med presisjon på $\pm 0,1 \mu\text{g}$. Vannmengden som blei lagt i frysetørkeapparatens prøvekommer blei antatt å være lik gjennomsnittsvekta av minst fem slike veiinger. Standardavviket for disse vektmålingene blei også beregna. Resultater fra kalibreringa er vist i vedlegg I.

3.4.5 Tørrveiing

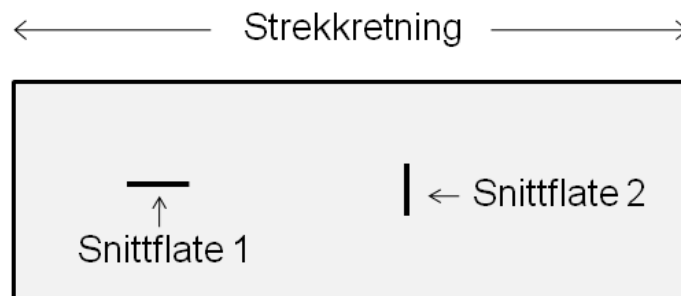
Når en prøvebit er ferdig målt med frysetørkeapparat, er den tørr. For å finne prøvebitenes masse i tørr tilstand, blei det brukt mikrovekt²¹. Prøvebiten blei ført gjennom statisk utlader rett før den blei plassert på vekta.

3.5 Skanningselektronmikroskopi (SEM)

Strukket TPU blei studert med skanningselektronmikroskop. SEM er en metode for å studere overflater, og det blei studert to snittflater i en prøve, ei parallellt med strekkeaksen (snittflate 1) og ei normalt på strekkeaksen (snittflate 2). Dete er vist i figur 3.14.

²⁰Mettler Toledo UMX2.

²¹Mettler Toledo UMX2.



Figur 3.14: *Snittflater studert med SEM.*

3.5.1 Prøvepreparering

Kryomikrotomi

Det blei brukt et Leica EM UC6 ultramikrotom med Leica EM FC6 kryokammer for å lage jevne snittflater. I det følgende vil ultramikrotomet og kryokammeret til sammen kalles for kryomikrotom. En bit på ca. 1 mm · 3 mm blei skåret ut fra det strukkede plastflaket med skalpell. Denne prøvebiten blei satt i en prøveholder, som så blei montert i kryomikrotomet. En glasskniv blei også montert i kryomikrotomet. Kniven, prøven og kammeret dette sto i blei kjølt ned med flytende nitrogen. Temperaturene som blei brukt, var mellom -160 °C og -120 °C. Lave temperaturer gjør nemlig polymeren hardere, slik at det blir lettere å få et jevnt snitt [3] og interne strukturer i prøven blir «frosset inn» [37]. Prøven blei så ført opp og ned mens kniven blei mata ett skritt fram mellom hver gang kniven snitta prøven. Først var denne skrittlengda 1000 nm og snitthastigheta var 8 mm/s for å grovtrimme prøven. Deretter blei skrittlengda redusert til 100 nm og snitthastigheta satt til 3 mm/s. Et stereomikroskop er montert over kryokammeret, og gjennom dette blei snittflata studert og snittinga stoppa da flata var jevn. Kryomikrotomet er vist i figur 3.15.

Montering på stubbe og pådamping av gull-palladium

Etter kryomikrotomeringa blei prøven tatt ut og limt på en metallstubbe med dobbeltsidig karbontape med snittflata vendt oppover. Dette blei så plassert i en Polaron E5100 sputtercoater for pådamping av et tynt lag av gull-palladium. Dette blei gjort fordi prøven må være ledende [38], og andre halvledende polymerer har vist seg for lite ledende uten pådamping [3].



Figur 3.15: Kryomikrotom. 1: Stereomikroskop. 2: Kryokammer med prøveholder og glasskniv. 3: Kontrollpanel. 4: Nitrogenpumpe. 5: Nitrogentank.

3.5.2 Mikroskopering

Den pådampede prøven blei festa til en prøveholder i skanningsmikroskopets²² prøvekammer og lufta i kammeret pumpa ut. Alle justeringer i mikroskopet kunne heretter gjøres ved hjelp av mikroskopets programvare. Prøven blei sentrert i prøvekammeret, og filamentet og 20 kV akselerasjonsspenning blei satt på. Elektronstrålens diameter i prøveplanet var 50 nm. Mens mikroskopet var innstilt på en lav forstørrelse og høy skannehastighet, blei fokuset grovjustert. Forstørrelsen blei så økt gradvis og fokuset justert ytterligere etter hvert som forstørringa økte. Ved en nominell forstørrelse på 20000x blei skannehastigheta redusert. Elektronstrålens diameter blei redusert til 30 nm og fokus og astigmatisme finjustert. Deretter blei skannehastigheta redusert til laveste nivå før det blei tatt bilde med disse innstillingene.

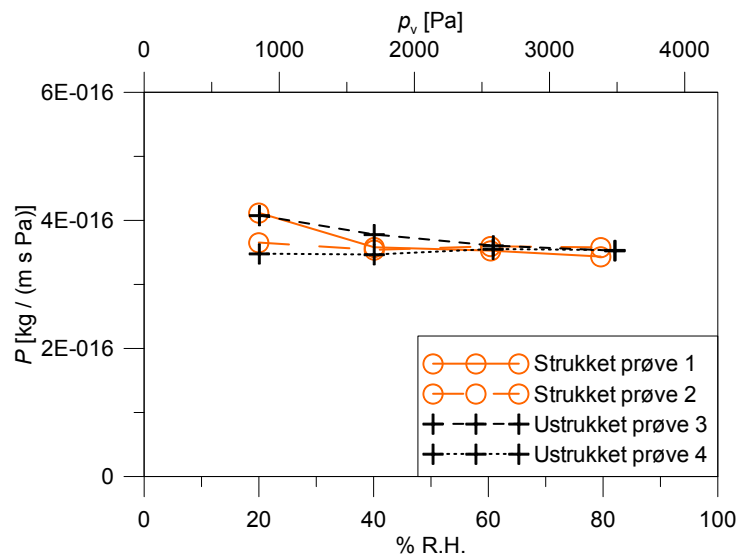
²²Mikroskopet var av typen JEOL JSM-6480LV.

Kapittel 4

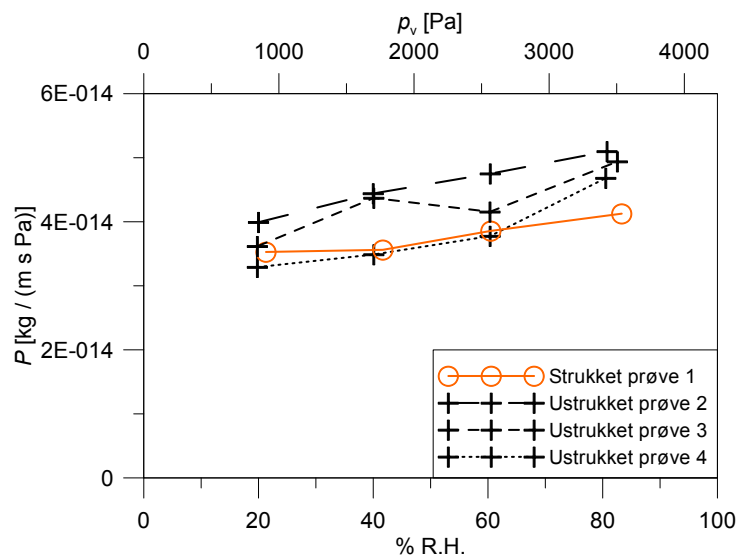
Resultater

4.1 Permeabilitetsmålinger

Resultatene fra permeabilitetsmålingene for strukket og ustrukket LLDPE finnes i figur 4.1, og for TPU i figur 4.1.



Figur 4.1: Permeabilitet i strukket og ustrukket LLDPE ved forskjellige damptrykk.



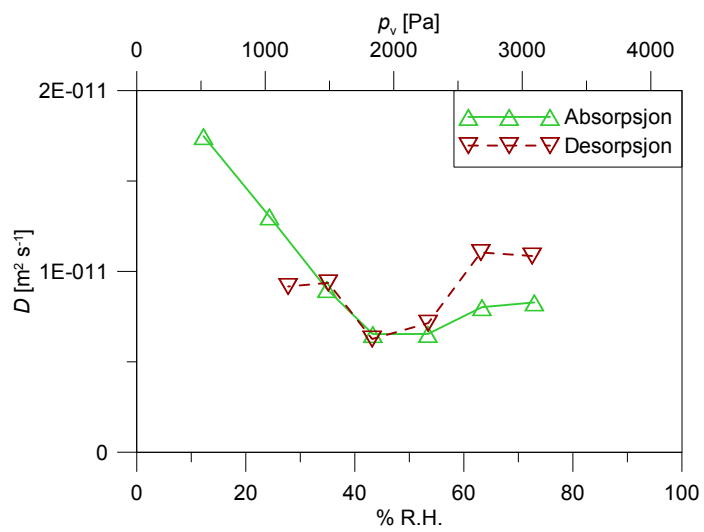
Figur 4.2: Permeabilitet i strukket og ustrukket TPU ved forskjellige damptrykk.

4.2 Diffusjons- og løselighetsmålinger ved forskjellige damptrykk

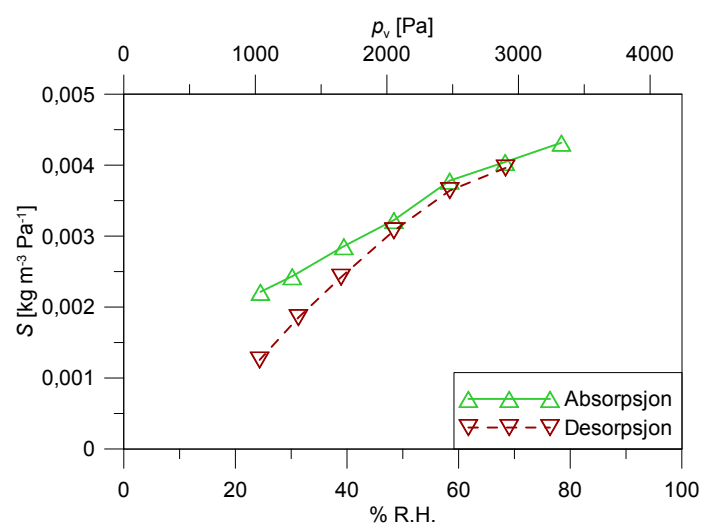
Diffusjonskoeffisienten D og løselighetskoeffisienten S er beregna på grunnlag av målingene i klimaskapet, og verdiene illustreres henholdsvis i figurene 4.3 og 4.4. Verdiene vises også i tabell K.2. Det er antatt at diffusjonskoeffisienten er konstant innafor hvert sprang i luftfuktighet (damptrykk), og som verdier for luftfuktighet i figur 4.3 er det brukt midtpunktet mellom R.H. før og etter hver fuktøkning. For figur 4.4 er det brukt luftfuktigheta etter hver fuktøkning. I figur 4.5 vises beregna permeabilitetskoeffisient P for hvert fuktsprang. Til dette er ligning 2.26 brukt ved å multiplisere hver D -verdi i figur 4.3 med S -verdien som er funnet ved samme fuktsprang. Det er altså antatt at også S og D er konstante innafor hvert fuktsprang, og resultatene er plotta ved R.H.-verdiene som hører til hver D .

Absorpsjons- og desorpsjonskurvene som ligger til grunn for disse beregningene finnes i vedlegg K.2.

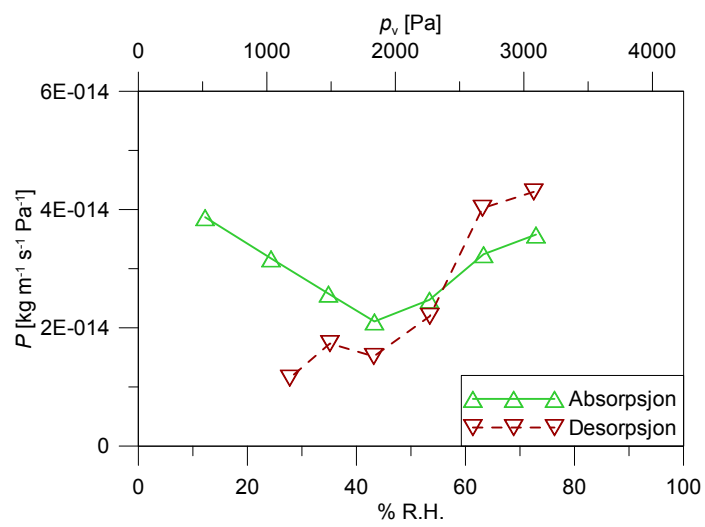
Figur 4.6 viser beregna, total permeabilitetskoeffisient for en ustrukket TPU-membran med 0 % R.H. på membranens ene side, og varierende R.H.-verdier på membranens andre side. Beregningene baserer seg på permeabilitetskoeffisientene i figur 4.5, og forklaring av disse utregningene er gitt i vedlegg M. Figuren viser også gjennomsnittet av måleseriene som er gjort med samme materiale i permeabilitetsinstrumentene.



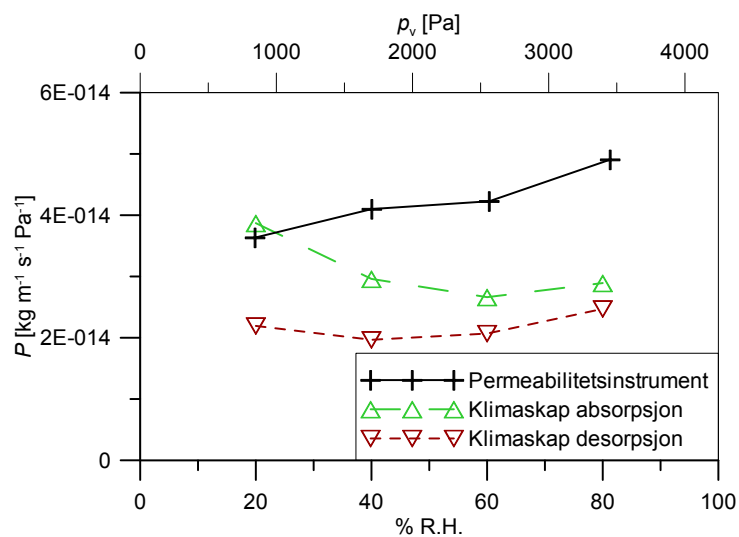
Figur 4.3: Diffusjonskoeffisienten D som funksjon av $R.H.$ (damptrykk).



Figur 4.4: Løselighetskoeffisienten S som funksjon av $R.H.$ (dampprykk).



Figur 4.5: Permeabilitetskoeffisienten P som funksjon av $R.H.$ (damptrykk).



Figur 4.6: Total permeabilitetskoeffisient P for ustrukket TPU-membran med 0 % R.H. på membranens ene side og angitt % R.H. på den andre sida. P målt med permeabilitetsinstrumentene (gjennomsnittet av tre måleserier), samt beregna P ut i fra hhv. absorpsjons- og desorpsjonsmålingene gjort i klimaskapet.

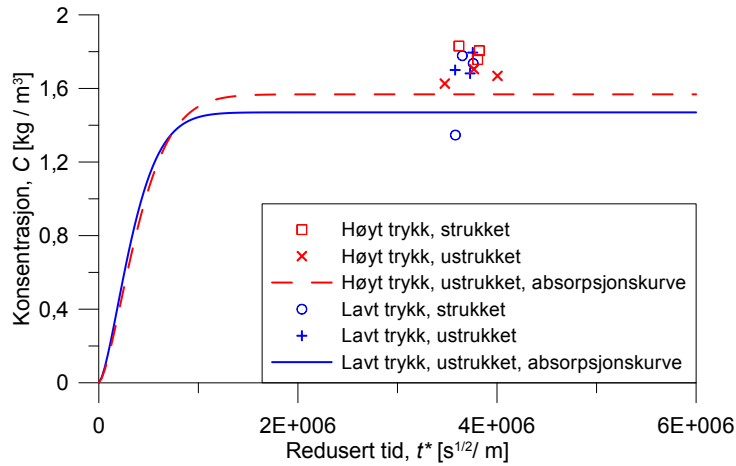
4.3 Løselighet ved høye hydrostatiske trykk

Resultatene fra målinger av løseligheta i strukket og ustrukket LLDPE ut-satt for 100 % relativ fuktighet (flytende vann) ved 0,1 MPa og 30 MPa hydrostatisk trykk, vises i figur 4.7. I tillegg viser figuren regresjonsresultatet (absorpsjonskurven) fra et tidligere arbeid [33], der vannabsorpsjon i samme materiale¹ er målt med samme målemetode. De målingene blei gjort med ulike eksponeringstider for vann, og absorpsjonskurven indikerer dermed hvor lang tid det tar før prøvene er metta av vann. Figur 4.8 viser gjennomsnittsverdier for hver av måleseriene «høyt trykk, strukket», «høyt trykk, ustrukket», «lavt trykk, strukket» og «lavt trykk, ustrukket» for LLDPE. De loddrette linjene angir høyeste og laveste verdi som er målt i den aktuelle måleserien. *Det understrekes at disse spredningsfeltene indikerer **spredninga** i hver måleserie. Spredninga for en enkelt måleserie alene er ikke et sikkert uttrykk for **usikkerheta** i denne måleserien.* Hver måleserie består av bare tre målinger, og alle målingene er gjort med essensielt samme målemetode og materiale. Derfor er det grunn til å tro at usikkerheta er omtrent den samme for hver måleserie, selv om spredninga på grunn av tilfeldigheter kan variere fra måleserie til måleserie. Man altså kan få et bedre bilde av usikkerheta i målingene ved også å se på spredningsfeltene for alle måleseriene samla.

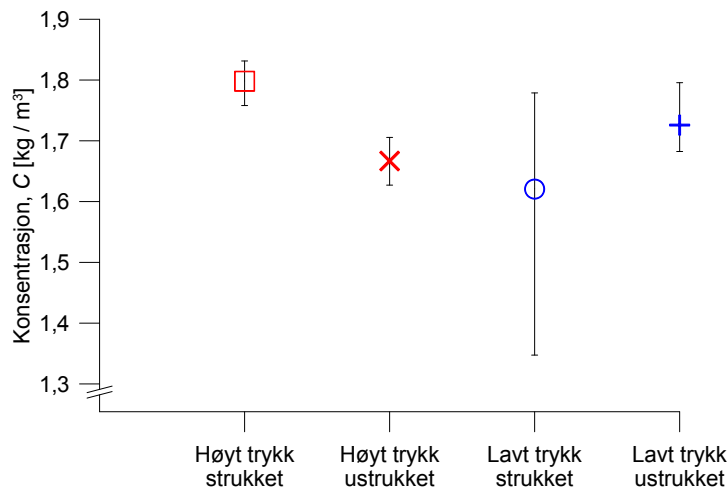
Resultatene fra målinger av strukket TPU som har vært i flytende vann ved 0,1 MPa og 30 MPa hydrostatisk trykk, vises i figur 4.9. Som referanse for målingene er det brukt målinger av ustrukket TPU fra et tidligere arbeid² [33]. Gjennomsnittsverdier for løseligheta i hver av kvalitetene ved hvert av trykkene er vist i figur 4.10. Som grunnlag for gjennomsnittet for de ustrukkede prøvene, er de tre målingene med størst verdi for t^* brukt. Også i denne figuren indikerer de loddrette linjene de høyeste og laveste av verdiene som er målt i hver måleserie.

¹Dog er prøvene i det tidligere arbeidet produsert med en mindre støypeform enn prøvene som er målt i denne oppgaven.

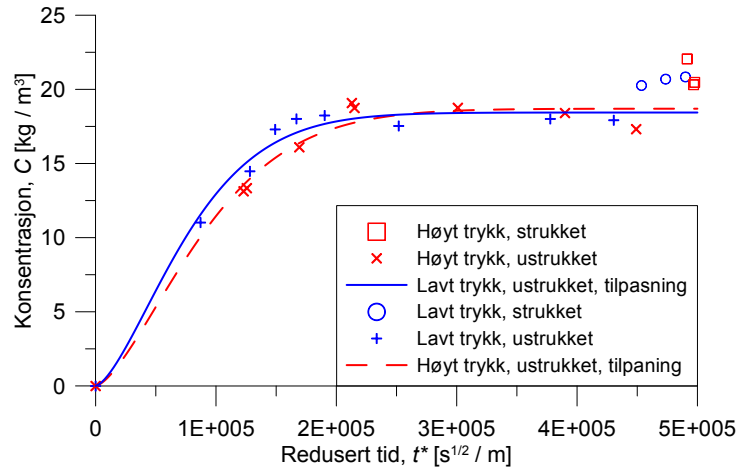
²Den samme prøveproduksjonsmetoden og samme type støypeform var brukt på de strukkede og ustrukkede prøvene.



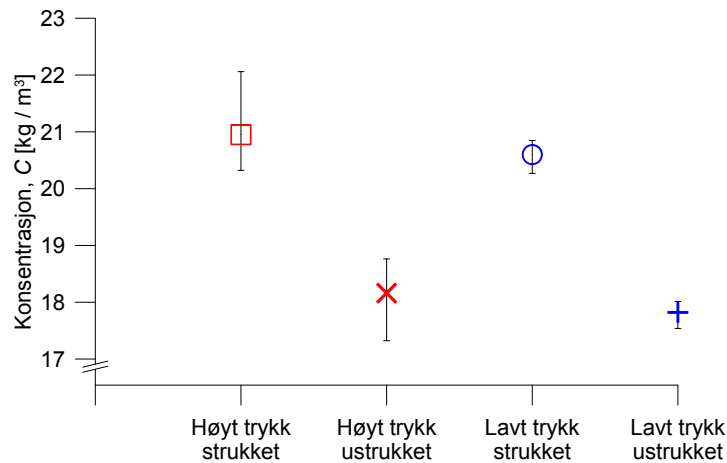
Figur 4.7: Løselighet i LLDPE ved 100 % R.H. og ved 0,1 og 30 MPa hydrostatisk trykk. Absorpsjonskurven (konsentrasjon som funksjon av redusert tid) er henta fra et tidligere arbeid [33] der det blei gjort samme type målinger av samme materiale, men der prøvene var støypt med en mindre støypeform.



Figur 4.8: Løselighet i LLDPE ved 100 % R.H. og ved 0,1 og 30 MPa hydrostatisk trykk. Gjennomsnittsverdier med feilfelt som angir høyeste og laveste måling.



Figur 4.9: Løselighet i TPU ved 100 % R.H. og ved 0,1 og 30 MPa hydrostatisk trykk. Målingene med ustrukkede prøver er fra et tidligere arbeid [33] som var gjort på tilsvarende måte, og der samme prøveproduksjonsmetode var brukt.



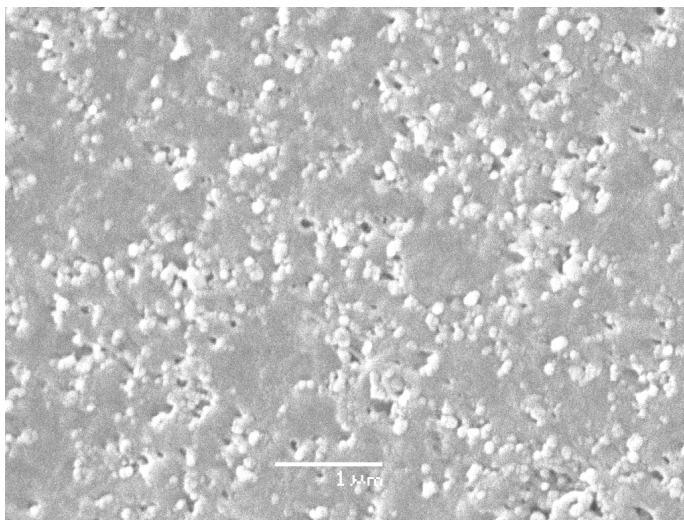
Figur 4.10: Løselighet i TPU ved 100 % R.H. og ved 0,1 og 30 MPa hydrostatisk trykk. Gjennomsnittsverdier med feilfelt som angir høyeste og laveste måling. Målinger med ustrukket TPU er fra et tidligere arbeid [33].

4.4 SEM-bilder

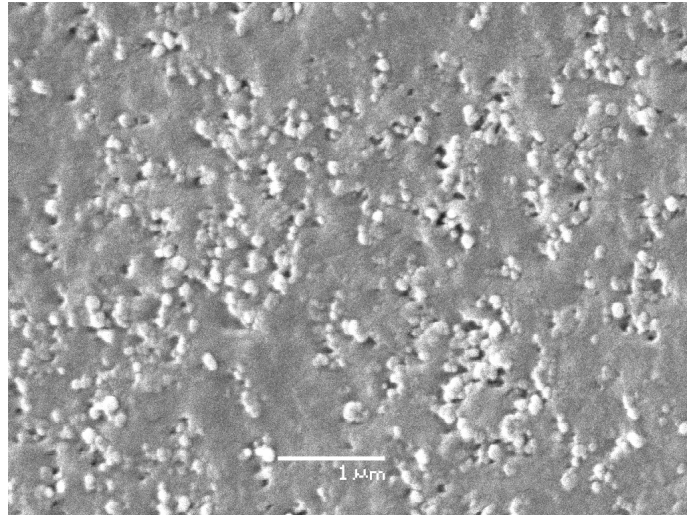
SEM-bilder av strukket og ustrukket LLDPE og TPU finnes i følgende figurer:

- Figur 4.11: Ustrukket LLDPE.
- Figur 4.12: Strukket LLDPE, snittflate 1 (parallelt med strekkeaksen).
- Figur 4.13: Strukket LLDPE, snittflate 2 (normalt på strekkeaksen).
- Figur 4.14: Ustrukket TPU.
- Figur 4.12: Strukket TPU, snittflate 1 (parallelt med strekkeaksen).
- Figur 4.13: Strukket TPU, snittflate 2 (normalt på strekkeaksen).

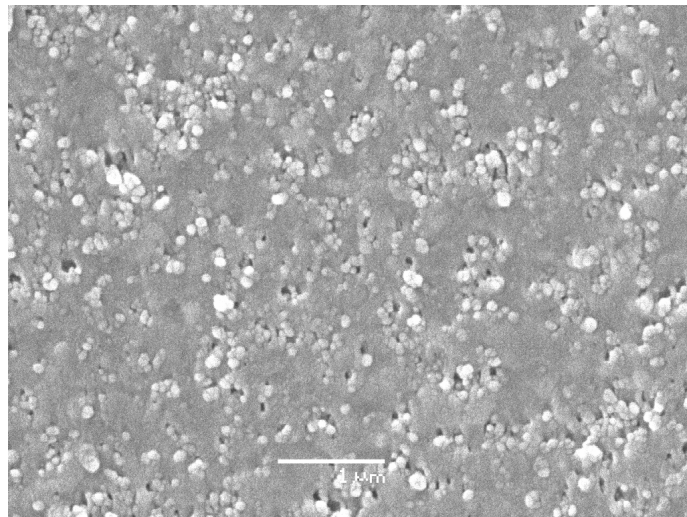
Hvite prikker er sotpartikler, og mørke prikker er fordypninger/porer i strukturen. Alle SEM-bildene er fra snitt gjennom prøvenes indre, og viser dermed den indre strukturen og ikke overflatestrukturen til materialene.



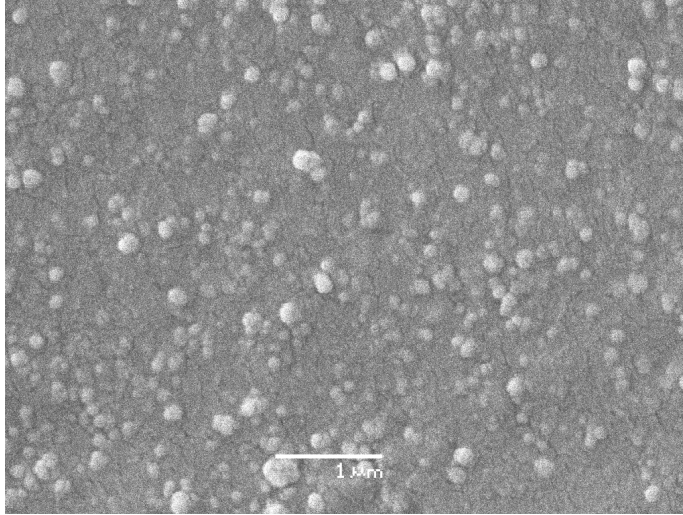
Figur 4.11: SEM-bilde av ustrukket LLDPE.



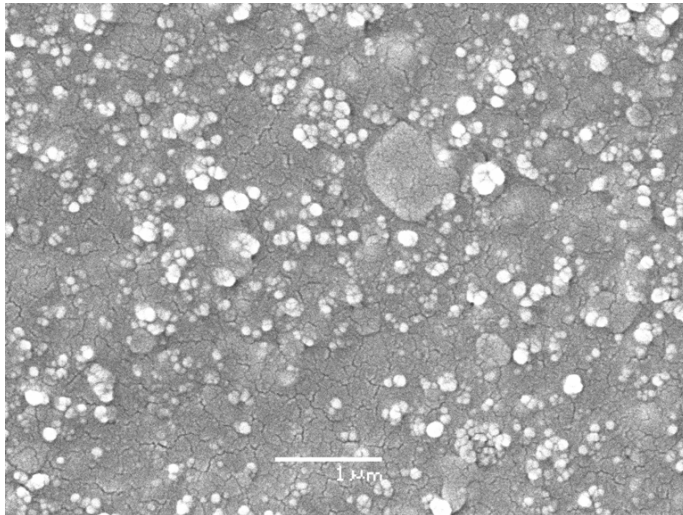
Figur 4.12: SEM-bilde av strukket LLDPE, snittflate 1 (parallelt med strekkaksen).



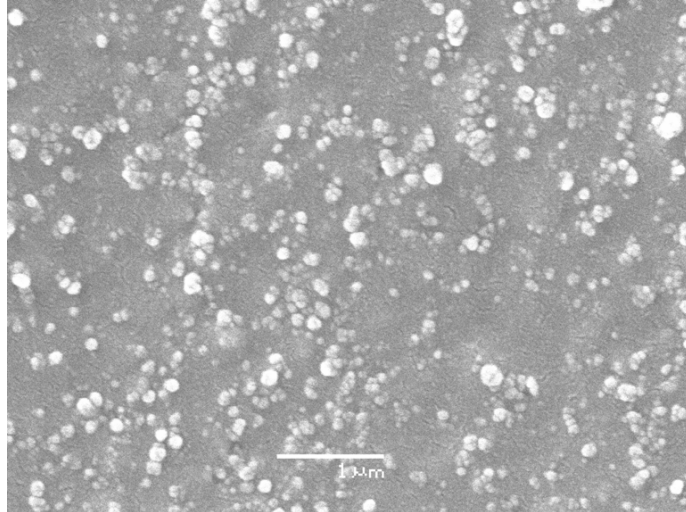
Figur 4.13: SEM-bilde av strukket LLDPE, snittflate 2 (normalt på strekkaksen).



Figur 4.14: SEM-bilde av *ustrukket TPU*.



Figur 4.15: SEM-bilde av *strukket TPU*, snittflate 1 (parallelt med strekkaksen).



Figur 4.16: SEM-bilde av strukket TPU, snittflate 2 (normalt på strekkeaksen).

Kapittel 5

Diskusjon

5.1 Damptrykkets innvirkning på transportkoeffisientene i ustrukket TPU

5.1.1 Løselighetskoeffisienten

I figur 4.4 kan vi se at løselighetskoeffisienten S i ustrukket TPU endrer seg med endra damptrykk. Dette betyr at løselighetskoeffisienten varierer med vannkonsentrasjonen, altså $S = S(C)$, og istedenfor ligning 2.4 (Henrys lov) må ligning 2.3 brukes for å beskrive sorpsjonen. Figuren viser at S øker tilnærma lineært med økende damptrykk i prøven, og en lineær regresjon utført på målingene fra absorpsjon og desorpsjon samla gir $S = p_v \cdot 1,18 \cdot 10^{-6} \text{ kg m}^{-3} \text{ Pa}^{-2} + 0,000635 \text{ kg m}^{-3} \text{ Pa}^{-1}$. En lineær regresjon passer noe dårligere ved høye enn ved lave damptrykk, og løselighetskoeffisienten er ca. 2 ganger høyere ved 80 % R.H. enn ved 20 % R.H.

En sorpsjonsmode som beskriver sorpsjonen når løselighetskoeffisienten øker med økende damptrykk, er Flory-Huggins-moden, og damptrykkavhengigheta til løselighetskoeffisienten kan komme av clustering av vannmolekyler [7, 31]. Dette kan være situasjonen i TPU-kvaliteten som er studert i denne oppgaven. En annen undersøkelse viser at vann i noen polyoksyetylen-baserte TPU-kvaliteter uten sot danner clustere ved høye damptrykk [31]. Undersøkelsen viser også at løselighetskoeffisienten i en av disse polyoksyetylen-basert TPU-kvalitetene (heretter kalt POE-TPU) kan være ca. 2,5 ganger høyere ved 80 % R.H. enn ved 20 % R.H. Det er omtrent samme stigning i løselighetskoeffisienten som er tilfelle for denne oppgavens TPU-kvalitet.

Sotpartikler er hydrofile, og bidrar ofte til at S er stor ved lave damptrykk og avtar ved større damptrykk, slik Langmuir- og BET-modene beskriver. Dette er ikke en effekt som er synlig i disse målingene. Hvis soten har noe å

si for løseligheta i det undersøkte materialet, ser det altså ut som at effekten av soten er underordna andre effekter, for eksempel clustering. Alternativt kan det være at sotens effekt kun gjør seg gjeldende ved damptrykk under 1000 Pa, som er det laveste damptrykket i denne oppgavens løselighetsmålinger. Effekten vil da ikke kunne måles med den her benyttede målemetoden. I denne sammenhengen er det interessant å påpeke at det ved ei tidligere sammenligning mellom sotfylt og rein TPU ikke blei funnet signifikant forskjell i metningskonsentrasjonen [33]. Det er dog usikkert om dette betyr at sotfylling ikke påvirker løseligheta, ettersom det kan ha vært brukt forskjellige ester i produksjonen av den ufylte og den sotfylte TPU-kvaliteten. Hvilken ester som er brukt, har nemlig innvirkning på løseligheta [31].

5.1.2 Diffusjonskoeffisienten

I figur 4.3 kan vi se at også diffusjonskoeffisienten endrer seg med damptrykket, og dermed har vi $D = D(C)$. Størst er verdien ved lav R.H. og konsentrasjon: For fuktspranget 0–24,5 % R.H. er D målt til $1,7 \cdot 10^{-11}$. Det er 2,7 ganger så mye som den minste verdien, som er $6,5 \cdot 10^{-12}$ og kommer fra fuktspranget 38,2–48,4 % R.H.

Den tidligere nevnte POE-TPU har en diffusjonskoeffisient som varierer enda mer enn hva som er tilfelle for TPU-kvaliteten som er studert i denne oppgaven [31]. Diffusjonskoeffisienten i POE-TPU synker med en faktor 27 (fra $2,46 \cdot 10^{-10}$ til $9 \cdot 10^{-12}$) mellom 20 og 80 % R.H., og ved 80 % R.H. er den omtrent lik TPU-kvaliteten som er studert i denne oppgaven. Deretter synker diffusjonskoeffisienten i POE-TPU enda mer, mens diffusjonskoeffisienten i denne oppgavens TPU-kvalitet ikke synker mer. Variasjonen i diffusjonskoeffisienten til POE-TPU forklares med den ovenfornevnte clusterdannelsen [31]. Sia damptrykkavhengighetene er såpass forskjellige i POE-TPU og denne oppgavens TPU-kvalitet, er det grunn til å stille spørsmål ved hypotesen om det virkelig er de samme mekanismene som gjør transportkoeffisientene damptrykkavhengige i de to TPU-kvalitetene. Dersom vann i begge polymerene likevel danner clustere, kan det hende at det skjer i forskjellig grad.

5.2 Permeabilitetsmålinger

Ei måling gjort med et av permeabilitetsinstrumentene viser kun den totale permeabilitetskoeffisienten for membranen nå membranens ene side er tørr og dens andre side har ei viss fuktighet. Det kommer ikke fram hvordan permeabilitetskoeffisienten eventuelt endrer seg inni polymeren. Likevel kan ei slik måling si noe om permeabilitetskoeffisienten varierer i det hele tatt el-

ler ikke. Hvis den permeabilitetskoeffisienten ikke er konsentrasjonsavhengig, vil målinger med forskjellige damptrykk på membranens fuktige side gi like resultater – og vice versa.

Figur 4.1 viser at permeabilitetskoeffisienten for både strukket og ustrukket TPU er konstant i området 20–80 % R.H. Det er en indikasjon på at også diffusjons- og løselighetskoeffisientene er konstante, og at relasjonen i ligning 2.26 gjelder. Vi ser at statisk strekking ikke har noen målbar effekt på permeabilitetskoeffisienten i LLDPE.

Figur 4.2 viser heller ingen målbar effekt av statisk strekking i TPU. Derimot viser den en svak avhengighet av damptrykket, uavhengig av strekking. Ei kurvetilpasning utført på målingene av ustrukket TPU (tilpasninga er ikke vist i figuren) gir relasjonen $P = p_v \cdot 4,6 \cdot 10^{-18} + 3,2 \cdot 10^{-14}$, der P er gitt i $\text{kg Pa}^{-1} \text{m}^{-1} \text{s}^{-1}$ og p_v er gitt i Pa. Figur 4.6 viser hvordan permeabilitetskoeffisienten beregna fra resultatene fra klimaskapet samsvarer med den målte permeabilitetskoeffisienten fra permeabilitetsinstrumentene. Resultatene fra klimaskapet viser ikke helt den samme trenden som resultatene fra permeabilitetsinstrumentene, skjønt ved høye fuktigheter stiger alle tre kurvene. Den største målinga ved hvert fuktnivå er omtrent dobbelt så store som den laveste målinga ved samme fuktnivå. Beregningene er gjort under antakelsen om at diffusjons og løselighetskoeffisientene antas konstante innafor hvert av fuktintervallene 0–20–40–60–80 % R.H. Målingene i klimaskapet, og spesielt målingene av diffusjonskoeffisienten, har dessuten betydelige feilkilder (se avsnitt 5.5.1).

5.3 Det hydrostatiske trykkets innvirkning på løseligheta

Fra figur 4.8 og 4.10 ser vi at det hydrostatiske trykket ikke har noen signifikant innvirkning på metningskonsentrasjonen i verken LLDPE eller TPU. Dette gjelder både strukkede og ustrukkede prøver. Figur 4.7 og figur 4.9 viser at metningskonsentrasjonen var oppnådd da målingene blei gjort.

5.3.1 Økt damptrykk og mulig økt kompresjon

Flytende vann ved 0,1 MPa hydrostatisk trykk utgjør et damptrykk på 4242,85 Pa. Ved 30 MPa er det effektive damptrykket ved polymerens overflate 24 % høyere. Et økt damptrykk gir ofte økt konsentrasjon, noe som ikke kan finnes igjen i figur 4.8 og 4.10. Ei mulig forklaring på dette er at prøvene kan ha blitt komprimert av det høye hydrostatiske trykket. En slik kompresjon fører til at eventuelle porer i polymeren helt eller delvis trykkes sammen

eller lukkes, noe som gjør at det blir mindre plass til vann [8, 39, 40]. SEM-bildene av begge materialene (figurene 4.11–4.16) viser porer eller sprekker av forskjellig størrelse: Porer med 50–150 nm i diameter i LLDPE og sprekker med ca. 15 nm bredde i TPU. (For TPU er dette tydeligst i figur 4.15, der fokuseringa er best.) En hypotese er at lukking av disse porene/sprekkene oppveier virkningen av det høyere damptrykket. Undersøkelser for å avdekke om slike porer/kanaler i disse materialene kan lukkes under 30 MPa hydrostatisk trykk, samt undersøkelser av volumendringa materialene får under høyt hydrostatisk trykk, vil kunne styrke denne hypotesen. Det er ikke gjort i denne oppgaven.

5.3.2 Sammenligning med polypropylen

Polypropylen (PP) fylt med sot har et vannopptak som i noen tilfeller er svært avhengig av hydrostatisk trykk, og denne trykkavhengigheta ser ut til å være avhengig av porøsiteten til materialet. Trykkavhengigheta er større i en sotfylt PP-kvalitet med store porer enn i en tilsvarende kvalitet med mindre porer. Det er foreslått at årsaken til trykkavhengigheta er at vann kondenserer i porene og rundt sotpartikler, og at det hydrostatiske trykket øker vanntransporten til disse områdene [3, 41]. Mange av porene som er observert i PP er større enn de største porene som er funnet i LLDPE og TPU (figurene 4.11–4.16) i LLDPE-kvaliteten som er studert i denne oppgaven. Dette kan forklare hvorfor LLDPE og TPU ikke viser en trykkavhengighet tilsvarende den i PP. For LLDPE sin del ser det dessuten ut som at porene i stor grad er isolerte fra hverandre, og dermed ikke danner kanaler inn fra prøvens overflate, der det hydrostatiske trykket kan drive flytende vann inn i prøven.

5.4 Strekking

5.4.1 LLDPE

Figur K.1 er en indikasjon på at statisk strekking har noe å si for metningskonsentrasjonen i LLDPE ved høyt hydrostatisk trykk. Forskjellen metningskonsentrasjonen er 7 %. Det er ingen signifikant forskjell på metningskonsentrasjonen ved lavt hydrostatisk trykk. Dette kan forklares med at flytende vann blir pressa inn i porer, hvis det introduseres porer i polymeren ved strekking. Da må disse porene være små nok til at overflatespenninga holder flytende vann ute ved lavt trykk, og store nok til at overflatespenninga overvinnes ved høyt trykk. Indikasjonen på at strekking øker løseligheta ved høye hydrosta-

tiske trykk er imidlertid ikke sikker. Som forklart i avsnitt 4.3, er usikkerheta i målingene større enn hver enkelt måleseries spredning. Spredninga til måleserien «lavt trykk, ustrukket», som er måleserien med størst spredning, kan tas som en indikasjon på usikkerheta i alle målingene. Dermed er ikke den ovenfornevnte forskjellen mellom strukkede og ustrukkede prøver ved høyt trykk lenger signifikant. SEM-bildene av LLDPE (figurene 4.11–4.13) støtter heller ikke indikasjonen på en slik forskjell: Det er ikke mulig å se forskjell i porøsiteten i strukket og ustrukket prøve.

En konklusjon om at løseligheta for for LLDPE ved lavt hydrostatisk trykk ikke påvirkes av statisk strekking, er konsistent med målingene i permeabilitetsinstrumentene. Heller ikke der var det funnet at statisk strekking har betydning for vanntransporten.

5.4.2 TPU

I TPU ser statisk strekking ifølge figur K.2 ut til å øke metningskonsentrasjonen i TPU med 15–16 %. Spredninga i alle målingene her er mindre enn i målingene for LLDPE, og usikkerheten er dermed mindre. Forskjellen mellom metningskonsentrasjonen i ustrukket og strukket TPU er signifikant. Forskjellen er lik for lavt og høyt hydrostatisk trykk. Derfor må størrelsen og lokaliseringa til eventuelle porer som introduseres av strekkinga, være slik at flytende vann selv ved lavt hydrostatisk trykk kan trenge inn. Alternativt er det ikke flytende vann som står for økninga i konsentrasjonen, men vann i gassfase i polymerens bulk. SEM-bildene (figur 4.14–4.16) viser ingen klar forskjell i porøsiteten i bulken til strukkede og ustrukkede TPU-prøver.¹ Endringene i struktur og morfologi må derfor ha skjedd på en enda mindre størrelsesskala enn det SEM-bildene viser, eller ved prøvenes overflate.

5.5 Feil- og usikkerhetskilder

5.5.1 Målinger i klimaskapet

Forskyving av vektas nullpunkt

Det største bidraget til usikkerhet i målingene fra klimaskapet, er ei forskyving av nullpunktet til vekta på grunn av de plutselige endringene i luftfuktigheta. Gjennom å gjøre veiinger av en metallbit som ikke absorberer noe vann, blei det funnet at vekta ga målinger som steg den første timen etter

¹figur 4.15 er den figuren hvor de 15 nm breie sprekkene synes best. De kan imidlertid også skimtes i figur 4.14 og 4.16. Dårligere fokusering i de to sistnevnte bildene er trolig grunnen til at de ikke synes like godt som i figur 4.15.

endring av R.H. Et fuktsprang på 10 prosentpoeng R.H. viste seg å kunne utløse en feil på 0,06–0,07 mg. For løselighetskoeffisienten gir det en feil på 5–12 % for hver av de S -verdiene, noe som ikke er nok til å måtte forkaste konklusjonen om at S varierer med konsentrasjonen. Det er også verdt å merke seg at det er tildels godt samsvar mellom målingene basert på absorpsjon og målingene basert på desorpsjon.

Også målingene av diffusjonskoeffisienten påvirkes av forskyvinga i vektas nullpunkt. D er ikke proporsjonal med absorbert eller desorbert vannmasse, og som nevnt i avsnitt 3.3.3 er D funnet ved kurvetilpasning til ligning 2.20. Feilen i D er ikke proporsjonal med veifeilen, og størst relativ feil får vi for de høyeste verdiene av D . Hvis virkelig D er lik den største verdien i figur 4.3, og vekta viser 0,7 mg høyere enn virkelig vekt, vil det kunne gi en 36 % for stor verdi for diffusjonskoeffisienten. Hvis vekta viser 0,7 mg for lite, vil beregna verdi for D være 18 % for lav. I disse estimatene er det også tatt med feilen som varierende prøvetjukkelse forårsaka. Skivene som TPU-prøven besto av, hadde nemlig en ujevn tjukkelse som var mellom 163 μm og 310 μm . Kurvetilpasningene for å finne diffusjonskoeffisienten er gjort under antakelse om at alle skivene var like tjukke og lik gjennomsnittstjukkelsen. En beskrivelse av hvordan veilestimatene er funnet, finnes i vedlegg L. Målingene av løselighetskoeffisientene er ikke påvirkta av den ujevne prøvetjukkelsen.

5.5.2 Frysetørkeeksperimentene

Følgende feilkilder kan ha påvirkta resultatene fra løselighetseksperimentene:

1. Virkning av trykkavlastning
2. Utdiffusjon av vann fra prøve til luft før måling
3. Forbigående lekkasjer i frysetørkeapparatene
4. Varierende bakgrunnsfukt i frysetørkeapparatene
5. For rask åpning av vakuumentil

Virkning av trykkavlastning

Da trykket blei senka fra 30 MPa til 0,1 MPa, skjedde det i løpet av mindre enn ett sekund. Etterpå tok det 4,8–5,7 minutter før prøvene var lagt i isvann. Det kan tenkes at vann som på grunn av det hydrostatiske trykket hadde migrert inn i porer eller kanaler nær overflata, kan ha migrert ut i løpet av denne tida. Ei mulig justering av måleprosedyren for å prøve å ta hensyn til denne eventuelle overflateeffekten, ville vært å kjøle ned trykktanken før

trykkavlastning. Kanskje det kunne ha holdt noe av dette vannet inne i prøven.

Utdiffusjon av vann før måling

Fra en prøve blei tatt ut av 30 °C vann til den lå i isvann, gikk det maksimalt to sekunder. Som oftest gikk det enda raskere. Tida det tok å tørke prøven, stanse/klippe ut en mindre bit og legge den i frysetørkeapparatet, tok derimot fra ca. 30 til ca. 45 sekunder. I denne perioden kan en god del vann ha diffundert ut av prøven. Denne utdiffusjonen var størst for TPU sia det har størst diffusjonskoeffisient [33]. Ved å anta at verdien for desorpsjon ved det høyeste fuktintervallet i klimaskapet ($1,09 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ ved 76,7–68,4 % R.H.) også gjelder ved fuktigheter nær 100 % R.H., kan vi ved hjelp av ligning 2.20 regne ut at utdiffusjonen i løpet av 30 sekunder er på 11 % av metningskonsentrasjonen. I løpet av 45 sekunder er 14 % diffundert ut. Dermed kan målingene ha variert ca. 3 % på grunn av varierende tid mellom prøvene blei tatt ut av isvann og de blei lagt i frysetørkeapparatene. Riktignok må det her bemerkes at temperaturen ikke lenger var 30 °C som de benyttede C_s og D gjelder for, men et sted mellom isvanntemperatur (2–4 °C) og romtemperatur. Diffusjonskoeffisienten for den aktuelle temperaturen vil ifølge ligning C.1 da være lavere, og det bidrar til at utdiffusjonen er overestimert. Det er dermed lite sannsynlig at utdiffusjonen har påvirket resultatene betydelig.

Utdiffusjon i LLDPE er funnet å være bare 2 %² i løpet av 45 sekunder, og har derfor ikke betydning for konklusjonen.

Forbigående lekkasjer i frysetørkeapparatene

Lekkasjer i ventilene på frysetørkeapparatene kan introdusere fuktig luft i apparatene og påvirke målingene. Lekkasjer kan stanse når den aktuelle ventilen blir vridd rundt igjen. Sia lekkasjer ofte ikke vedvarer og i noen tilfeller gir kun små målefeil, er de vanskelige å oppdage. Hvor store utslag en lekkasje kan gi, avhenger av når i måleprosedyren lekkasjen oppstår. I kritiske øyeblikk i prosedyren kan en lekkasje utløse en målefeil så stor at det er tydelig at målinga er feil og må forkastes. I andre deler av måleprosedyren kan en lekkasje gi en målefeil på under 10 %.

²Diffusjonskoeffisienten som er brukt i utregninga av dette, er funnet i et tidligere arbeid [33].

Variierende bakgrunnsfukt i frysetørkeapparatene

Variierende bakgrunnsfukt i apparatene bidrar til spredning i målepunktene. Denne variasjonen vil gi forholdsmessig størst utslag for LLDPE, som av de undersøkte materialene har lavest vanninnhold ved metning. For dette materialet vil variierende bakgrunnsfukt kunne gi en målefeil på 3 %.

For rask åpning av vakuumpumpeventil

Under punkt 7 i måleprosedyren (vedlegg H.2) skal vakuumpumpeventilen (VV) åpnes sakte for at frossent vann ikke skal rives løs fra kuldefella og blåses ut av apparatet på grunn av trykkforskjellen mellom frysetørkeapparatet og vakuumsystemet. Det er målt at iallfall 3 μg vann kan blåse ut på denne måten under bakgrunnsmålinger hvis ventilen åpnes raskt. Hvis samme vannmengde kan blåse ut ved måling av større vannmengder, utgjør det en målefeil på 3–5 % for metta LLDPE. I vedlegg J er dette forklart nærmere.

Kapittel 6

Konklusjoner

6.1 TPU

Følgende konklusjoner trekkes om den sotfylte, eterbaserte TPU-kvaliteten som har blitt undersøkt i dette arbeidet:

- Løselighetskoeffisienten i ustrukket TPU varierer med damptrykket. Variasjonen er tilnærma lineær i området 20–80 % R.H. (850–3400 Pa), og kan beskrives som $S = p_v \cdot 1,18 \cdot 10^{-6} + 0,000635$, der S er gitt i $\text{kg m}^{-3} \text{ Pa}^{-1}$ og p_v er gitt i Pa. Det er sett en indikasjon på at stigninga i løselighetskoeffisienten flater noe ut ved 60–80 % R.H. (2550–3400 Pa). En hypotese som kan forklare damptrykkavhengigheta, er at vannmolekyler danner clusterer etter hvert som vannkonsentrasjonen i polymeren stiger.
- Diffusjonskoeffisienten i ustrukket TPU varierer også med damptrykket. Det er målt verdier mellom $6,26 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ og $1,75 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ i området 20–80 % R.H. (850–3400 Pa). Målemetoden gir usikkerheter på inntil 30 %. Andre TPU-kvaliteter har vist langt større damptrykkavhengighet i diffusjonskoeffisienten enn det som her er målt.
- Permeabilitetskoeffisienten i TPU stiger svakt med stigende damptrykk. For en membran der den ene sida er tørr og den andre sida er utsatt for et damptrykk p_v , kan den totale permeabilitetskoeffisienten for membranen beskrives som $P = p_v \cdot 4,6 \cdot 10^{-18} + 3,2 \cdot 10^{-14}$, der P er gitt i $\text{kg Pa}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ og p_v er gitt i Pa.
- Det er funnet en indikasjon på at statisk strekking øker løseligheta i TPU med 15 %.

- Løseligheta i TPU ved 30 MPa hydrostatisk trykk er ikke signifikant forskjellig fra løseligheta ved 0,1 MPa hydrostatisk trykk. Dette gjelder både for statisk strukket og ustrukket TPU.
- Det er ikke sett noen klar forskjell i strukturen til strukket og ustrukket TPU ved undersøkelse i skanningselektronmikroskop.

6.2 LLDPE

Følgende konklusjoner trekkes om den sotfylte LLDPE-kvaliteten som har blitt undersøkt i dette arbeidet:

- Innafor området 20–80 % R.H. (850–3400 Pa) endrer ikke permeabilitetskoeffisienten i LLDPE seg ikke nok til at det kan måles med de benyttede permeabilitetsapparatene.
- Det hydrostatiske trykket har ingen signifikant innvirkning på metningskonsentrasjonen i strukket og ustrukket LLDPE.
- Statisk strekking har ingen signifikant innvirkning på metningskonsentrasjonen i LLDPE, skjønt det er funnet en svak, ikke-signifikant indikasjon på at statisk strekking kan øke metningskonsentrasjonen ved 30 MPa hydrostatisk trykk.

Symbolliste

Sidetallene refererer til sida der symbolet først opptrer. De oppgitte enhetene er SI-enheter, selv om det for noen av størrelsene delvis er brukt andre enheter ellers i oppgaven. Det gjelder spesielt for temperaturer, der det ofte er brukt °C som enhet.

A	Areal [m ²]	71
A_{tot}	Totalt overflateareal [m ²]	71
C	Vannkonsentrasjon [kg m ⁻³]	8
C_s	Metningskonsentrasjon av vann [kg m ⁻³]	8
C_0	Vannkonsentrasjon i prøvens indre ved forsøkets start [kg m ⁻³]	9
C_1	Vannkonsentrasjon ved prøvens overflate [kg m ⁻³]	9
D	Diffusjonskoeffisient [m ² s ⁻¹]	8
D_{tils}	Tilsynelatende diffusjonskoeffisient [m ² s ⁻¹]	10
E_D	Aktiveringsenergi for diffusjon [J mol ⁻¹]	72
F	Fluks [kg s ⁻¹ m ⁻²]	8
F_i	Fluks gjennom membranlag nr. i [kg s ⁻¹ m ⁻²]	98
F_x	Fluks i x -retning [kg s ⁻¹ m ⁻²]	9
G	Metningsgrad [dimensjonsløs]	9
K	Hjelpetørrelse lik $-7,3D^{\frac{3}{4}}$ [m ^{$\frac{3}{2}$} s ^{$\frac{3}{4}$}]	10
l	Membrantykkelse [m]	9
l_i	Tjukkelsen til et laminats lag nummer i [m]	11
l_v	Fordampningsvarme (latent varme) for vann [J/mol]	73
\dot{m}	Massestrøm [kg s ⁻¹]	74
m_t	Vannmasse ved tida t [kg]	9
m_∞	Vannmasse etter uendelig lang tid [kg]	9
n	Stoffmengde [mol]	74
P	Permeabilitetskoeffisient [kg Pa ⁻¹ m ⁻¹ s ⁻¹]	11
P_i	Permeabilitetskoeffisienten til et laminats lag nr. i [kg Pa ⁻¹ m ⁻¹ s ⁻¹]	11
p	Hydrostatisk trykk [Pa]	12
p_v	Partialtrykk av vann (damptrykk) [Pa]	8
$p_{v,s}$	Partialtrykk av vann ved metning (dampmetningstrykk) [Pa]	8

$p_{v,s,ref}$	Dampmetningstrykk ved referansetemperatur [Pa]	73
$p_{v,0}$	Damptrykk fra flytende vann som ikke er trykksatt [Pa]	12
$p_{v,1}$	Damptrykk på membranens side 1 [Pa]	11
$p_{v,2}$	Damptrykk på membranens side 2 [Pa]	11
ppm	Parts per million (volumenheter per millon volumenheter) [10^{-6}] ..	23
R	Den molare gasskonstanten $8,31451 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	72
r	Radius [m]	10
R.H.	Relativ fuktighet [dimensjonsløs]	1
S	Løselighetskoeffisient [$\text{kg m}^{-3} \text{ Pa}^{-1}$]	8
T	Absolutt temperatur [K]	72
t	Tid [s]	8
T_g	Glassovergangstemperatur [K]	4
T_{ref}	Referansetemperatur	73
T_{fm}	Smeltesluttemperatur (melting end temperature) [K]	78
T_{im}	Smeltestarttemperatur (melting onset temperature) [K]	78
T_{efm}	Ekstrapolert smeltesluttemperatur (melting extrapolated, end temperature) [K]	78
T_{eim}	Ekstrapolert smeltestarttemperatur (melting extrapolated, onset temperature) [K]	78
T_{pm}	Smeltespisstemperatur (melting peak temperature) [K]	78
$t_{0,5}$	Tid til 50 % av metningskonsentrasjonen er nådd [s]	10
$t_{0,999}$	Tid til 99,9 % av metningskonsentrasjonen er nådd [s]	10
t^*	Redusert tid \sqrt{t}/l [$\text{s}^{\frac{1}{2}} \text{ m}^{-1}$]	10
V	Volum [m^3]	71
\dot{V}	Volumstrøm [$\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$]	74
V_m	Molart volum for vann i væskeform [$\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$]	12
ΔH_m	Smeltevarme (entalpiendring ved smelting)	78
ΔH_S	Løsningsvarme [J mol^{-1}]	72
Δp_{vi}	Forskjell i damptrykk mellom de to sidene i membranlag nr. i [Pa] ..	98
ρ	Massetetthet [kg m^{-3}]	74

Bibliografi

- [1] Erling Ildstad, Morten U. Anker, Knut O. Tangen og Jarle Sletbak. *Electric Power Engineering. TET 4160 High Voltage Insulating Materials*. Norwegian University of Science and Technology, Faculty of Information Technology, Mathematics and Electrical Engineering, Department of Electric Power Engineering, høsten 2010.
- [2] Jarle Sletbak og A. Botne. A study of inception and growth of water trees and electrochemical trees in polyethylene and cross linked polyethylene insulations. *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, EI-12(6):383–389, desember 1977.
- [3] Ståle Nordås. Water transport properties in polymeric cable materials; influence of processing. Masteroppgave, Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet, Trondheim, 2007.
- [4] Thomas Worzyk. *Submarine Power Cables. Design, Installation, Repair, Environmental Aspects*. Springer-Verlag, 2009. ISBN 978-3-642-01270-9.
- [5] G. F. Moore, redaktør. *Electric Cables Handbook / BICC Cables*. Blackwell Science Ltd, 1997. ISBN 0-632-04075-0.
- [6] R. Ross og W. S. M. Geurts. Application of polyethylene sheath and swelling powder against water treeing. I *Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, 1998. ICSD '98. Proceedings of the 1998 IEEE 6th International Conference on*, juni 1998.
- [7] M. H. Klopffer og B. Flaconnèche. Transport properties of gases in polymers: Bibliographic review. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, 56(3):223–244, 2001.
- [8] Alexander Lebovits. The permeability and swelling of elastomers and plastics at high hydrostatic pressures. *Ocean Engineering*, 1(1):91–103, 1968. ISSN 0029-8018.

- [9] Steven S. Zumdahl. *Chemical Principles*. Houghton Mifflin Company, Boston, 5. utgave, 2005. ISBN 0-618-37206-7.
- [10] George Woods. *The ICI Polyurethanes Book*. ICI Polyurethanes og John Wiley & Sons, Chichester, 2. utgave, 1990. ISBN 0-471-92658-2.
- [11] Stephen L. Rosen. *Fundamental Properties of Polymeric Materials*. John Wiley & Sons, Inc., 2. utgave, 1993. ISBN 0-471-57525-9.
- [12] T. M. Liu og W. E. Baker. The effect of the length of the short chain branch on the impact properties of linear low density polyethylene. *Polymer Engineering & Science*, 32(14), 2004.
- [13] Jan-Chan Huang. Carbon black filled conducting polymers and polymer blends. *Advances in Polymer Technology*, 21(4):299–313, 2002.
- [14] G. Beaucage, S. Rane, D. W. Schaefer, G. Long og D. Fischer. Morphology of polyethylene-carbon black composites. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 37(11):1105–1119, 1999.
- [15] C. Brosseau, F. Boulic, P. Queffelec, C. Bourbigot, Y. Le Mest, J. Loeca og A. Beroual. Dielectric and microstructure properties of polymer carbon black composites. *Journal of Applied Physics*, 1997.
- [16] G. Heinrich og T. A. Vilgis. Contribution of entanglements to the mechanical properties of carbon black-filled polymer networks. *Macromolecules*, 26(5):1109–1119, 1993.
- [17] F. Gubbels, S. Blacher, E. Vanlathem, R. Jérôme, R. Deltour, F. Brouers og Ph. Teyssié. Design of electrical conductive composites: Key role of the morphology on the electrical properties of carbon black filled polymer blends. *Macromolecules*, 28(5):1559–1566, 1995.
- [18] E. Segal, R. Tchoudakov, M. Narkis og A. Siegmann. Thermoplastic polyurethane-carbon black compounds: Structure, electrical conductivity and sensing of liquids. *Polymer Engineering & Science*, 42(12):2430–2439, desember 2002.
- [19] I. M. Ward og J. Sweeney. *An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers*. John Wiley & Sons Ltd, 2004. ISBN 0471-49626-X.
- [20] Arthur W. Birley, Barry Haworth og Jim Batchelor. *Physics of Plastics*. Hanser Publishers, 1992. ISBN 3-446-16284-7.

- [21] Nadège Brusselle-Dupend og Laurent Cangémi. A two-phase model for the mechanical behaviour of semicrystalline polymers. part i: Large strains multiaxial validation on hdpe. *Mechanics of Materials*, 40(9):743–760, 2008. ISSN 0167-6636.
- [22] J. K. Chen, Z. P. Huang og Y. W. Mai. Constitutive relation of particulate-reinforced viscoelastic composite materials with debonded microvoids. *Acta Materialia*, 51(12):3375–3384, 2003. ISSN 1359-6454.
- [23] Bruce Duncan, Jeannie Urquhart og Simon Roberts. Review of measurement and modelling of permeation and diffusion in polymers. NPL Report DEPC MPR 012. Rapport, National Physics Laboratory, Division of Engineering and Process Control, 2005.
- [24] Torbjørn Andersen Ve. Verifisering av numeriske berekninger av diffusjon av vatn. Masteroppgave, Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet, Trondheim, 2008.
- [25] John Crank. *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press, 2. utgave, 1975. ISBN 0-19-853344-6.
- [26] J. Crank og G. S. Park. Methods of measurement. I J. Crank og G. S. Park, redaktører, *Diffusion in Polymers*, kapittel 1. Academic Press, London, 1968. ISBN 0-12-197050-7.
- [27] Chi-Hung Shen og George S. Springer. Moisture Absorption and Desorption of Composite Materials. *Journal of Composite Materials*, 10(1):2–20, 1976.
- [28] A. A. Fahmy og J. C. Hurt. Stress dependence of water diffusion in epoxy resin. *Polymer Composites*, 1(2):77–80, 1980. ISSN 1548-0569.
- [29] Frank M. White. *Fluid Mechanics*. The McGraw-Hill Companies, Inc., 6. utgave, 2008. ISBN 978-0-07-128645-9.
- [30] Martin A. Paul. *Principles of Chemical Thermodynamics*. McGraw-Hill Book Company, Inc., 1951.
- [31] N. Dolmaire, E. Espuche, F. Méchin og J.-P. Pascault. Water transport properties of thermoplastic polyurethane films. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 42(3):473–492, februar 2004.
- [32] J. Schultz, E. Papirer og C. Jacquemart. Mechanism of diffusion of water in carbon black filled polymers. *European Polymer Journal*, 22(6):499 – 503, 1986. ISSN 0014-3057.

- [33] Gunnar Håkonseth. Det hydrostatiske trykkets innvirkning på vanntransport i to sotfylte polymerer. Rapport fra fordypningsprosjekt ved Institutt for fysikk, Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Universitet, januar 2011.
- [34] Richard Epps og Nick Stuart. *Model 7001 Water Vapour Permeation Analyser. Operator's Instruction Manual. Version 2.2*. Systech Instruments Ltd, Thame, 2.2 utgave, april 2010.
- [35] Victor Kofman, Engineering & Production Manager, Systech Illinois. E-post til forfatteren av oppgaven, mai 2011.
- [36] Ståle Nordås. Diffusion and solubility of water in high voltage polymer cable materials at high hydrostatic pressure. Rapport fra fordypningsprosjekt ved Institutt for fysikk, Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Universitet, desember 2006.
- [37] W. Lebek. Preparation of thin sections: (cryo)ultramicrotomy and (cryo)microtomy. I Goerg H. Michler, redaktør, *Electron Microscopy of Polymers*, kapittel 10. Springer-Verlag, 2008. ISBN 978-3-540-36352-1.
- [38] R. Godehardt og V. Seydewitz. Scanning electron microscopy (sem). I Goerg H. Michler, redaktør, *Electron Microscopy of Polymers*, kapittel 4. Springer-Verlag, 2008. ISBN 978-3-540-36352-1.
- [39] R. W. Warfield. Compressibility of bulk polymers. *Polymer Engineering & Science*, 6(2):176–180, april 1966.
- [40] A. Avena og A. R. Bunsell. Effect of hydrostatic pressure on the water absorption of glass fibrereinforced epoxy resin. *Composites*, 19(5):355–357, september 1988.
- [41] Ståle Nordås og Sverre Hvidsten. Water diffusion in high voltage subsea cable outer sheath materials. I *Electrical Insulation, 2008. ISEI 2008. Conference Record of the 2008 IEEE International Symposium on*, side 591–594, june 2008. ISSN 1089-084X.
- [42] V. T. Stannett. Simple gases. I J. Crank og G. S. Park, redaktører, *Diffusion in Polymers*, kapittel 2. Academic Press, London, 1968. ISBN 0-12-197050-7.
- [43] Murry L. Salby. *Fundamentals of Atmospheric Physics*. Academic Press, 1996. ISBN 0-12-615160-1.

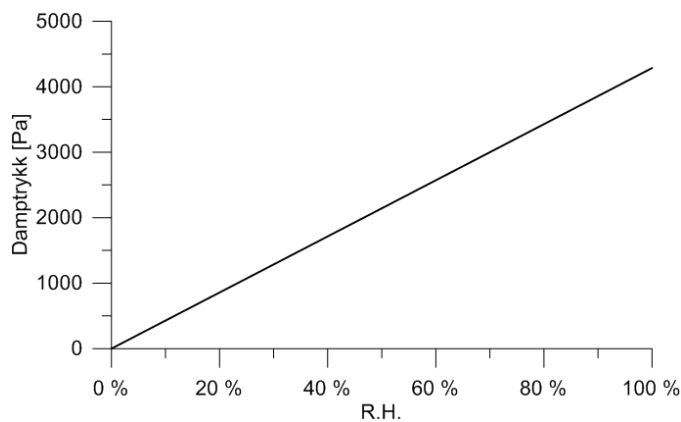
- [44] Gottfried W. Ehrenstein, Gabriela Riedel og Pia Trawiel. *Thermal Analysis of Plastics. Theory and Practice*. Carl Hanser Verlag, München, 2004. ISBN 3-446-22673-7.

Vedlegg

Vedlegg A

Forholdet mellom damptrykk og relativ fuktighet

I denne oppgaven brukes ofte relativ fuktighet (R.H.) som uttrykk for damptrykket. R.H. er forholdet mellom damptrykket og dampmetningstrykket. Dampmetningstrykket i luft ved 30 °C er 4242,85 Pa [9], og sammenhengen mellom luftas R.H. og damptrykket er vist i figur A.1 og tabell A.1.



Figur A.1: *Damptrykk som funksjon av luftas R.H.*

Tabell A.1: *Damptrykk som funksjon av luftas R.H.*

<i>R.H.</i>	<i>Damptrykk</i>	<i>R.H.</i>	<i>Damptrykk</i>
10 %	424.29 Pa	60 %	2545.71 Pa
20 %	848.57 Pa	70 %	2970.00 Pa
30 %	1272.86 Pa	80 %	3394.28 Pa
40 %	1697.14 Pa	90 %	3818.57 Pa
50 %	2121.43 Pa	100 %	4242.85 Pa

Vedlegg B

Utleddning av ligning 2.23

Vi vil nå betrakte en membran som den i avsnitt 2.3.4, men inkludere diffusjonen i y - og z -retning. Grensebetingelsene er som før, nemlig at membranens indre har initiell konsentrasjon C_0 , og dens overflate har en konstant konsentrasjon C_1 . Vann vil da diffundere inn fra alle flatene, og tidlig i denne prosessen påvirker ikke diffusjonsprosessene fra de forskjellige flatene hverandre nevneverdig. Vi antar isotropisk D , altså at diffusjonskoeffisienten er lik i alle retninger. Da vil inndiffundert vannmasse fra hver flate med areal A være [27]

$$m_t = 2A(C_1 - C_0)\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}. \quad (\text{B.1})$$

For en sylinderforma prøve («sirkulær membran») er det totale overflatearealet

$$A_{\text{tot}} = 2\pi r(r + l) \quad (\text{B.2})$$

og volumet

$$V = \pi r^2 l. \quad (\text{B.3})$$

Inndiffundert vannmengde ved likevekt er

$$m_\infty = V(C_1 - C_0) = \pi r^2 l(C_1 - C_0). \quad (\text{B.4})$$

Ved å sette $A = A_{\text{tot}}$ fra ligning B.2 inn i likning B.1 og dele på m_∞ fra ligning B.4, får vi et uttrykk for G , gjeldende i kort tid etter $t = 0$:

$$G = \frac{m_t}{m_\infty} = \frac{4}{l} \left(1 + \frac{l}{r}\right) \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} = \frac{4}{l} \sqrt{\frac{D_{\text{tils}} t}{\pi}} \quad (\text{B.5})$$

med

$$D_{\text{tils}} = D \left(1 + \frac{l}{r}\right)^2. \quad (\text{B.6})$$

Vedlegg C

Utdyping av temperaturens innflytelse

Mobiliteten til polymerkjedene øker med økende temperatur. Dermed blir det frie volumet større, og vannmolekyler kan lettere diffundere [23, 7]. Energien som trengs for at et molekyl skal kunne diffundere, kalles aktiveringsenergien for diffusjon E_D . Løsningsvarmen som skal til for at et vannmolekyl skal løses i polymermatrisa, kalles ΔH_S . Andelen molekyler med energi større enn E_D og ΔH_S øker med økende temperatur. Dette bidrar også til den positive temperaturavhengigheten til transportkoeffisientene [8]. Følgende Arrhenius-relasjoner brukes ofte for å beskrive temperaturavhengigheta [1, 23, 7]:

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (\text{C.1})$$

$$S(T) = S_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_S}{RT}\right) \quad (\text{C.2})$$

D_0 og S_0 er de respektive koeffisientenes verdier ved uendelig temperatur [7] og er materialkonstanter [1]. R er den molare gasskonstanten, og T er absolutt temperatur. Det er verdt å merke seg at ligning C.1 og C.2 gjelder for et begrensa temperaturområde, og de gjelder ikke for alle polymerer. Spesielt nær faseoverganger kan ligningene være ugyldige. En kan også merke seg at E_D minker med økende temperatur for noen elastomerer [42]. ΔH_S er for noen systemer negativ [7].

Hvis temperaturen i en polymer varierer med tid eller posisjon¹ kan de varierende koeffisientene føre til kondensering av vann i polymeren. Dette

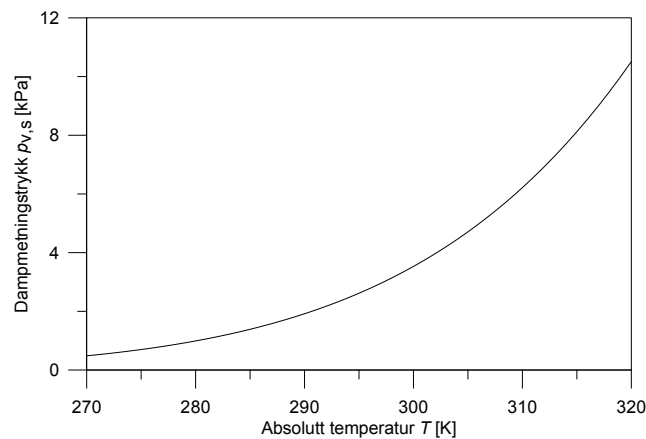
¹Et eksempel der dette er tilfelle, er isolasjon i en høyspentkabel. Isolasjonen nærmest lederen har vanligvis høyere temperatur enn kabelens omgivelser. Temperaturen varierer også med varierende last (strømstyrke) gjennom kabelen.

kan skape porer i materialet [1], noe som vil påvirke transportkoeffisientene [23].

Dampmetningstrykket er også avhengig av temperaturen. Hvis man antar at vanndamp er en ideell gass, kan det fra Clausius-Clapeyrons ligning utledes at fordampingskurven (dampmetningstrykk som funksjon av temperatur) er gitt ved [43]

$$p_v = p_{v,s,ref} \exp \left[\frac{l_v}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (\text{C.3})$$

der T_{ref} er en referansetemperatur, $p_{v,s,ref}$ er dampmetningstrykket ved denne temperaturen, T er absolutt temperatur, R den molare gasskonstanten og l_v er fordampingsvarme for vann. Figur C.1 viser fordampingskurven for vann.



Figur C.1: Dampmetningstrykk som funksjon av absolutt temperatur (fordampingskurve)

Vedlegg D

Forhold mellom fluks og ppm

I det følgende beskrives kort forholdet mellom fuktmålinger i ppm (volumkonsentrasjon) og vannfluks. (Se avsnitt 3.2.1.)

D.1 Teoretisk forhold

Lar vi \dot{m} , \dot{V} og ρ betegne henholdsvis massestrøm, volumstrøm og massetetthet, har vi for permeabilitetsinstrumentene

$$F = \frac{\dot{m}_{\text{vanndamp}}}{A} \quad (\text{D.1})$$

$$F = \frac{\dot{V}_{\text{vanndamp}} \cdot \rho_{\text{vanndamp}}}{A} \quad (\text{D.2})$$

$$F = \frac{\dot{V}_{\text{nitrogen}} \cdot \text{ppm} \cdot 10^{-6} \cdot \rho_{\text{vanndamp}}}{A} \quad (\text{D.3})$$

Ved å bruke den ideelle gassloven [9]

$$PV = nRT \quad (\text{D.4})$$

der P er trykk, V er volum, n er stoffmengde, R er gasskonstanten og T er temperaturen, får vi følgende uttrykk for massetetthet:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{n} \cdot \frac{p}{RT} \quad (\text{D.5})$$

Setter vi inn $m/n = 0,018015 \text{ kg/mol}$ [9], $p = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$, $R = 8,31451$ og $T = 303,15 \text{ K}$, får vi $\rho_{\text{vanndamp}} = 0,7246 \text{ kg/m}^3$. Setter vi så dette inn i ligning D.3 sammen med $\dot{V}_{\text{nitrogen}} = 10 \text{ cm}^3/\text{minutt}$, får vi

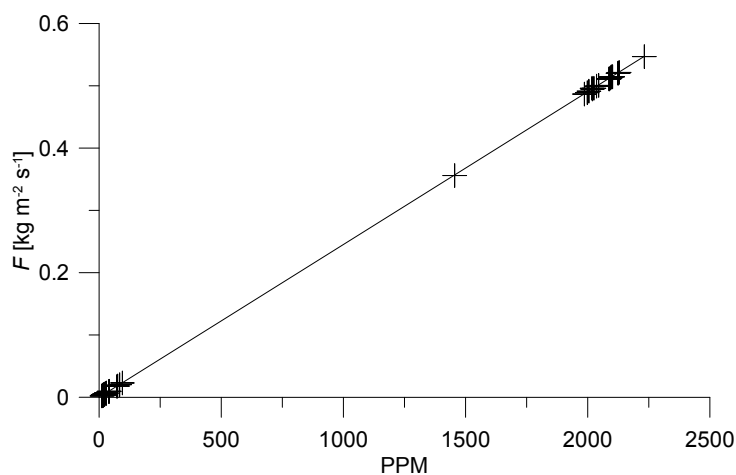
$$F = \begin{cases} 2,415 \cdot 10^{-10} & \text{når } A = 5 \text{ cm}^2 \\ 2,415 \cdot 10^{-11} & \text{når } A = 50 \text{ cm}^2 \end{cases} \quad (\text{D.6})$$

D.2 Empirisk forhold

Permeabilitetsinstrumentene er kalibrerte slik at det teoretiske forholdet mellom loggførte fukt- og fluksverdier ikke nødvendigvis samsvarer helt med det teoretiske forholdet. Forholdet mellom fluks F og fukt (i ppm) målt av det ene permeabilitetsapparatet ved 30 °C, areal 5 cm², øvre gasstrøm 20 cm³/minutt og nedre gasstrøm 10 cm³/minutt, er funnet å være

$$\frac{F}{\text{ppm}} = 2,4530 \cdot 10^{-4} \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{ppm}} \quad (\text{D.7})$$

Dette er vist i figur D.1.



Figur D.1: Plott av fluks som funksjon av ppm-verdi

Tilsvarende forhold for det andre permeabilitetsapparatet er ikke undersøkt, sia de loggede fluksverdiene lest av direkte ved bruk av det apparatet. Omveien om å bruke separat logging av fuktverdier er altså ikke benyttet for det instrumentet.

Vedlegg E

Parametre for prøveproduksjonen

<i>Parameter</i>	<i>LLDPE</i>	<i>TPU</i>
Valsetemperatur ¹	132 °C	160–190 °C
Formens diameter	178 mm	100 mm
Formens dybde	0,25 mm	Som LLDPE
Mengde plast i form	7 g	3,8 g
Pressetemperatur	132 °C	175 °C
Lavtrykk	4000 lbf / 17800 N	Som LLDPE
Høytrykk	30 tons / 266900 N	Som LLDPE
Tid i lavtrykk	15 minutter	8 minutter
Tid i høytrykk	5 minutter	2 minutter
Tid med kjøling	12 minutter	Som LLDPE

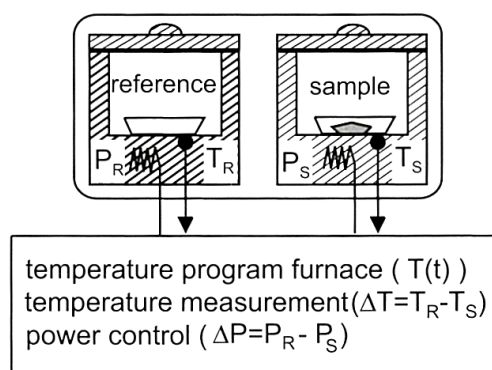
Tabell E.1: *Parametre for prøveproduksjonen.*

Vedlegg F

DSC

F.1 Prinsipp

Differensiell skanningskalorimetri (DSC) er en termisk analysemetode som egner seg blant anna for å finne stoffers smeltepunkt. DSC med effektkompensering utføres med to testkammer, ett med prøve i og ett for referanse. Disse kamrene varmes opp med samme, jevne temperaturøkingsrate, og forskjellen mellom tilført effekt til de to kamrene logges. Slik kan eksotermiske eller endotermiske reaksjoner i prøven ved forskjellige temperaturer detekteres. DSC-kurver fås når man plotter forskjellen i effekt mot temperaturen [44]. En skisse av et DSC-apparat med effektkompensering er vist i figur F.1.



Figur F.1: Skisse av DSC-apparat med effektkompensering. Figur henta fra [44], brukt med tillatelse fra forlaget.

Semikrystallinske polymerer smelter over et temperaturintervall. I en DSC-

kurve kan dette smelteområdet ses som et minimum eller maksimum¹. Et slikt minimum vises i figur F.2, og noen begrep assosiert med kurven er som følger:

T_{im} : **Smeltestarttemperatur (melting onset temperature)**

Temperaturen der kurven begynner å krumme mot minimumsverdien.

T_{fm} : **Smeltesluttemperatur (melting end temperature)**

Temperaturen der krumminga etter minimumsverdien slutter.

T_{pm} : **Smeltespisstemperatur (melting peak temperature)**

Temperaturen der DSC-kurven har sitt minimum.

Baselinje (baseline):

Ei tenkt linje strukket mellom smeltestart- og smeltesluttemperaturene.

T_{eim} : **Ekstrapolert smeltestarttemp. (melting extrapolated, onset)**

Temperaturen i krysningpunktet mellom baselinja og den ekstrapolerte linja fra den lineære delen av kurven ned mot minimumsverdien.

T_{efm} : **Ekstrapolert smeltesluttemp. (melting extrapolated, end)**

Temperaturen i krysningpunktet mellom baselinja og den ekstrapolerte linja fra den lineære delen av kurven opp fra minimumsverdien.

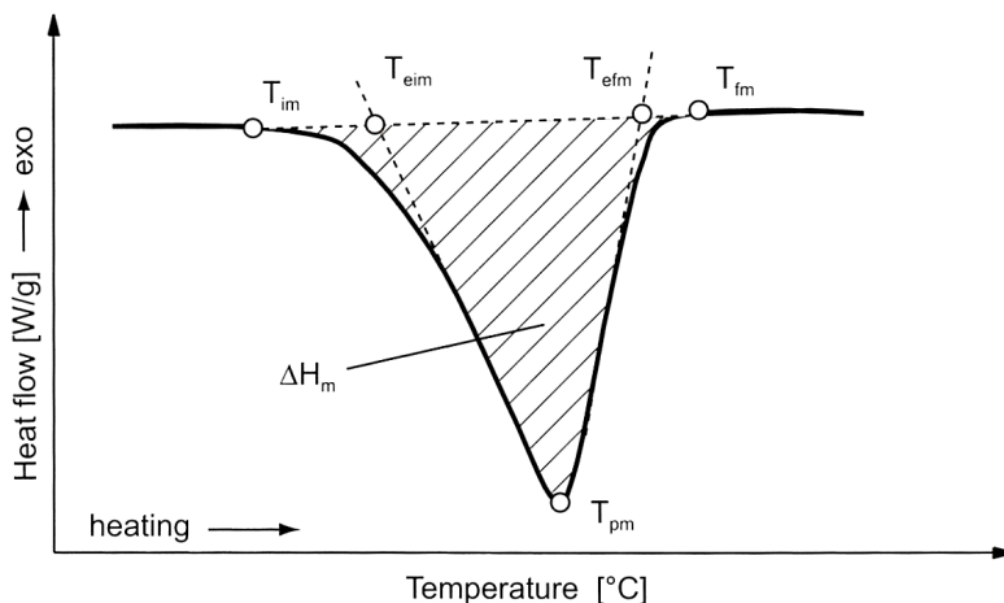
ΔH_m : **Smeltevarme** Arealet mellom baselinja og kurven er lik entalpiendringa prøven får ved smelting, altså smeltevarmen.

Stigningstallet til den stigende kurven etter smeltespisstemperaturen kan påvirkes både av måleunøyaktigheter, termisk ledningsevne til prøven og smelting av de siste krystallittene i prøven. Ved smeltesluttemperaturen kan vi imidlertid være sikre på at alle krystallittene er smelta [44]. Kravet til støype-temperaturene i denne oppgaven, er at støype-temperaturene skal ligge over materialenes respektive smeltesluttemperaturer.

F.2 Prosedyre

Det ble utført differensiell skanningskalorimetri (DSC) på LLDPE og TPU for å bekrefte at de valgte støype-temperaturene lå over materialenes smeltepunkt. 4,8 mg LLDPE ble lagt i en 20 μ l aluminiumsbeholder med perfo-

¹Minimum hvis endotermiske effekter vises på negativ ordinatakse, altså når kurven er effekten tilført referansen minus effekten tilført prøven. Maksimum når endotermiske effekter vises på positiv ordinatakse, altså når kurven er effekten tilført prøven minus effekten tilført referansen.



Figur F.2: Eksempel på DSC-kurve ved smelting. Figur henta fra [44], brukt med tillatelse fra forlaget.

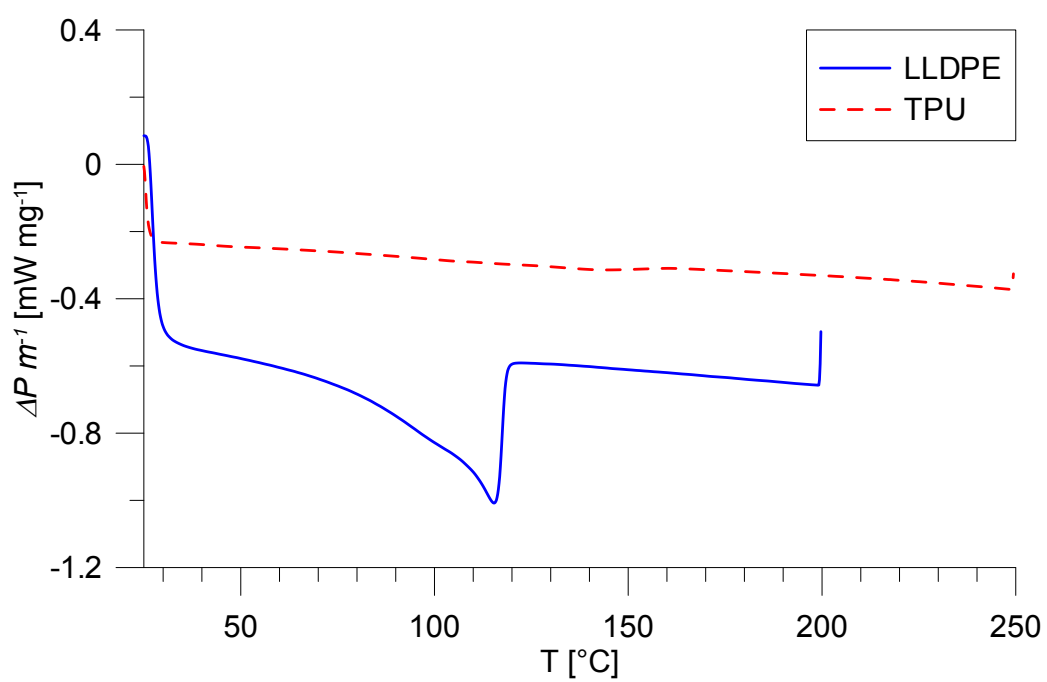
rert lokk og plassert på DSC-apparatets² ene varmeplate. En tom, identisk aluminiumsbeholder blei lagt på DSC-apparatets andre varmeplate for referansemåling. Temperaturen i begge aluminiumsbeholderne blei økt jevnt med 10 °C per minutt fra 25 °C til 200 °C. Forskjellen mellom tilført effekt til beholderne med og uten LLDPE blei logga. Etterpå blei det samme gjort med 26,8 mg TPU fra 25 °C til 250 °C. Resultatene (DSC-kurvene) vises i figur F.3.

DSC-kurven for LLDPE viser et tydelig smelteområde rundt smeltespisstemperaturen $T_{pm} = 116$ °C. Smeltesluttemperaturen T_{tfm} er noe vanskeligere å bestemme ut fra kurven, men den er iallfall ikke mer enn 132 °C. Derfor er 132 °C en grei støypetemperatur for LLDPE.

DSC-kurven for TPU viser ikke noe tydelig smeltepunkt. Det kan imidlertid ses ei antydning til smeltespiss med minimum ved $T_{pm} \approx 145$ °C. Også her er det vanskelig å bestemme noen nøyaktig smeltesluttemperatur T_{tfm} , men 175 °C ligger godt over området hvor den kan være – forutsatt at 145 °C virkelig er en smeltespiss.

Støypetemperaturene er valgt til 132 °C for LLDPE og 175 °C for TPU. Det er også i samsvar med tidligere arbeid [33].

²Mettler Toledo DSC 822^e, serienummer 5126238315

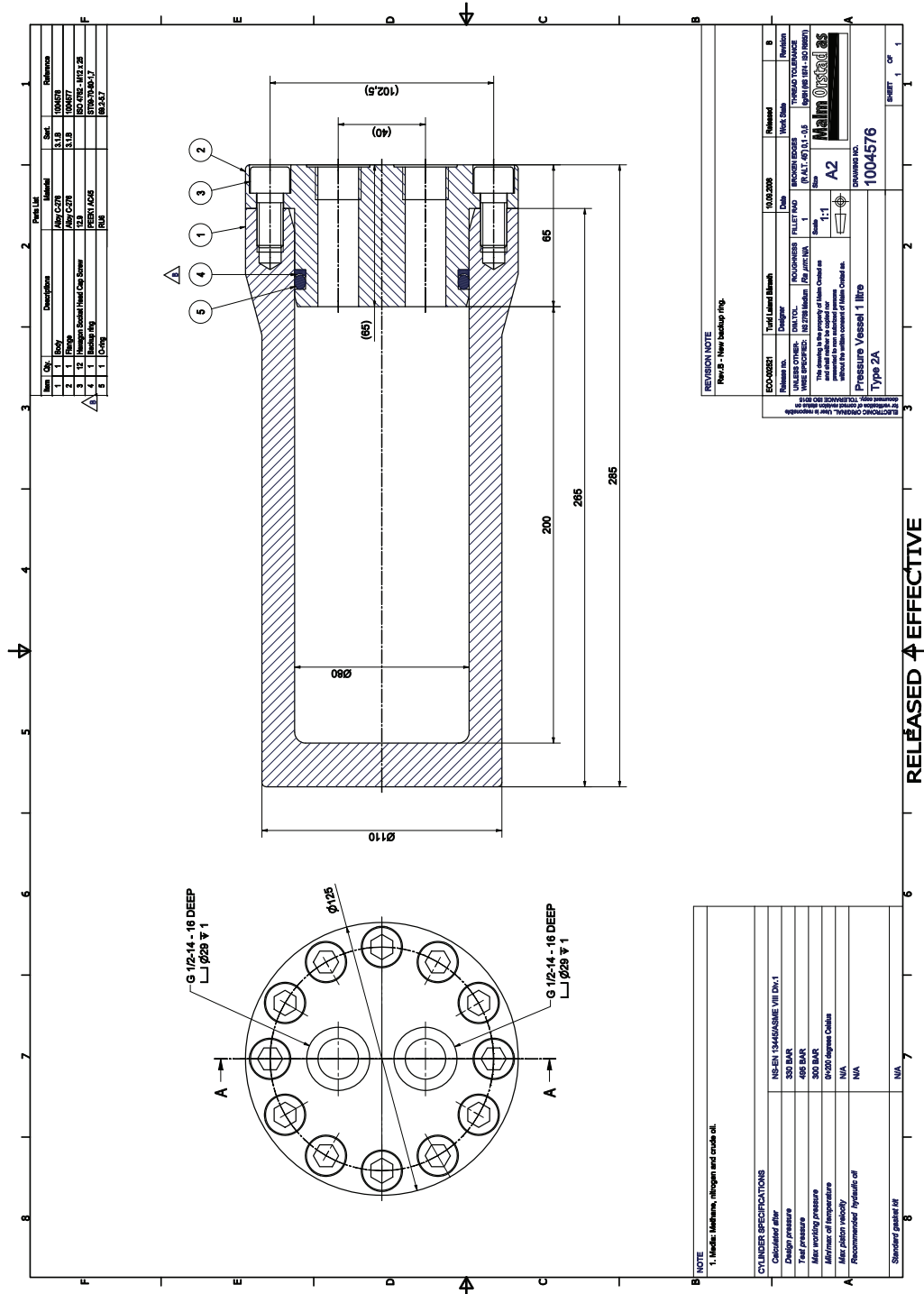


Figur F.3: DSC-kurver for LLDPE og TPU. Endotermiske effekter vises på negativ ordinatakse, dvs. $\Delta P = P_{\text{referanse}} - P_{\text{plast}}$. Temperaturøkning: 10°C per minutt.

Vedlegg G

Tegning av trykktank

Figur G.1 viser ei tegning av trykktanken som var brukt til løselighetsmålinger ved 30 MPa hydrostatisk trykk. Tegninga er gjengitt med tillatelse fra Malm Orstad AS ved Eirik Hodnefjell.

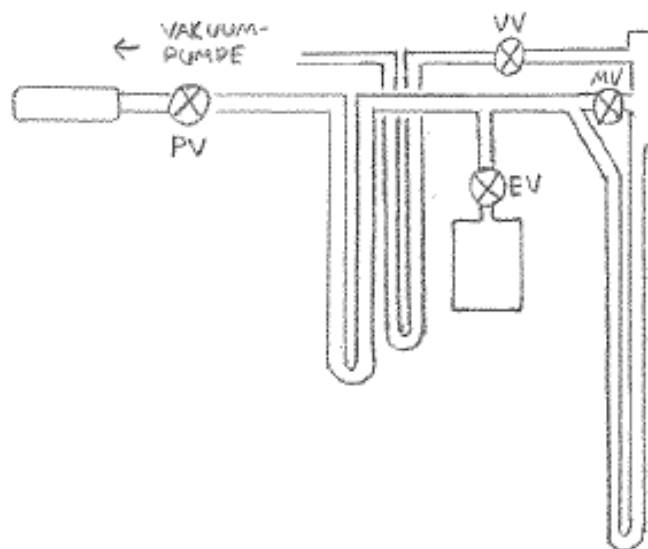


Figur G.1: Tegning av trykktank

Vedlegg H

Detaljerte frysetørkeapparat-prosedyer

Prosedyrene er baserte på erfaringer opparbeida ved SINTEF Energi AS. Ei stilisert tegning av et frysetørkeapparat finnes i figur H.1, og et fotografi finnes i figur 3.13 i avsnitt 3.4.4.



Figur H.1: Tegning av frysetørkeapparat

H.1 Utfrysing av ekspansjonsvolum

Frysetørkeapparatets ekspansjonsvolum må «fryses ut» etter hver gang det er brukt, samt før første gang frysetørkeapparatet brukes etter å ha stått ubrukt over natta. Å «fryse det ut» vil si å føre vakuumkvaliteten (både totalt trykk og vanninnhold) til det nivået som er i resten av apparatet ved punkt 15 i avsnitt H.2. Det gjøres på følgende vis:

1. Alle ventilene er normalt åpne når apparatet ikke er i bruk.
2. Lukk VV.
3. Frys kuldefella ved å tre termosen på bøyene til venstre.
4. Åpne EV.
5. Vent 5 min. Vann i kuldefella vil da fryse. Konsentrasjonen av vandamp i kuldefella går kraftig ned, og vann i ekspansjonsvolumet og resten av apparatet vil diffundere dit og så fryse.
6. Åpne VV og lukk den igjen for å eksponere ekspansjonsvolumet for det trykket som er mellom VV og vakuumpumpa med kuldefella frosset.
7. Forsegle ekspansjonsvolumet ved å lukke EV.
8. Ta av termosen og varm opp kuldefella med hårføner.
9. Åpne VV for å pumpe ut overtrykk, delvis bestående av vandamp.
10. Vent til Pirani-trykkmåleren viser at trykket er det samme som før utfrysing starta.

H.2 Måling

1. EV er lukka og MV er åpen.
2. Lukk VV.
3. Lukk PV.
4. Ha på plasthansker og hold pusten¹ mens prøvekommeret tas av apparatet, prøvebiten legges i og prøvekommeret settes på igjen.

¹Plasthansker brukes for å hindre vandamp fra hendene i å forstyrre målinga. Å holde pusten er for ikke å blåse fuktig luft inn i prøvekommeret.

5. Fryse kuldefella ved å tre termosene over bøylene til venstre.
6. Vent minst 1 minutt for å la vannet få tid til å fryse.
7. Pump ut andre gasser enn vanndamp (i denne sammenhengen kalt «tørre gasser») ved å åpne VV. Dette er i all hovedsak lufta som var i prøvekammeret. Ventilen bør åpnes svært sakte for at frossent vann ikke skal rives løs fra kuldefella og blåses ut av apparatet.
8. Steng VV når Pirani-trykkmåleren ikke lenger viser fallende trykk.
9. Fest ovnen på prøvekammeret. Ovnen holder 90 °C.
10. Vent minst 1 time for at alt vannet skal få tid til å gå ut av prøvebiten.
11. Åpne VV for å luften ut eventuelle tørre gasser fra prøvebiten.
12. Lukk VV.
13. Lukk PV.
14. Ta av ovnen.
15. Lukk MV.
16. Ta av termosene og varm opp kuldefella.
17. Les av forskjellen i oljesøylehøyden når oljesøylene er stabile.
18. Hvis utslaget er mer enn 140 mm, åpnes EV for å senke trykket. Oljehøydeforskjellen leses så av.
19. Åpne MV.
20. Ta av prøvekolben, ta ut prøvebiten og vei den i tørr tilstand, og sett på prøvekolben igjen.
21. Åpne PV.
22. Åpne VV for å pumpe ut lufta og vannet som nå er i apparatet.

H.3 Bakgrunnsmåling

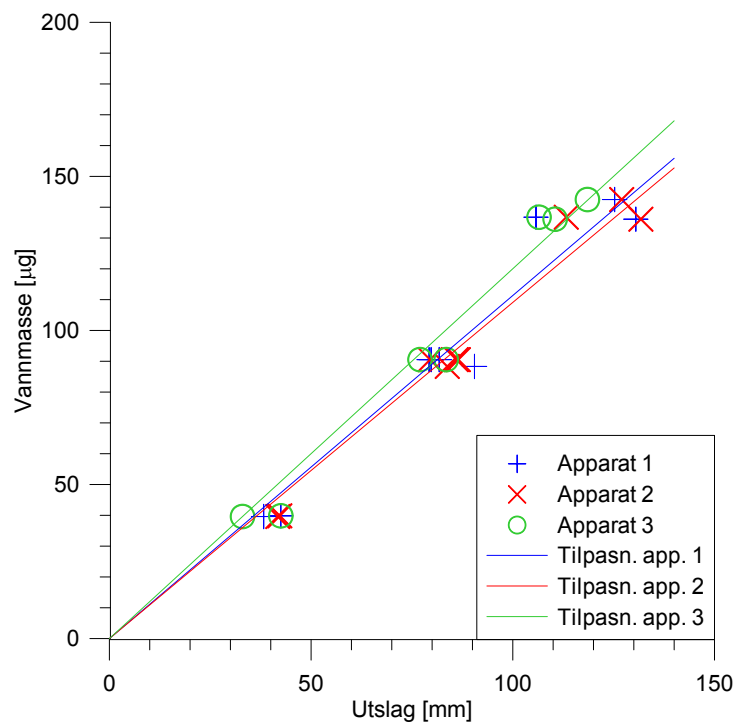
Prosedyren for bakgrunnsmåling er som for vanlig måling beskrevet i avsnitt H.2, bortsett fra følgende:

- Punkt 4: Prøvekammeret tas av og på som beskrevet, men ingen prøvebit legges i.
- Punkt 10: Det holder å vente 5 minutter.
- Punkt 18: Bakgrunnsfukta leses av både med og uten EV åpen.
- Punkt 20: Det er ingen prøvebit å veie.

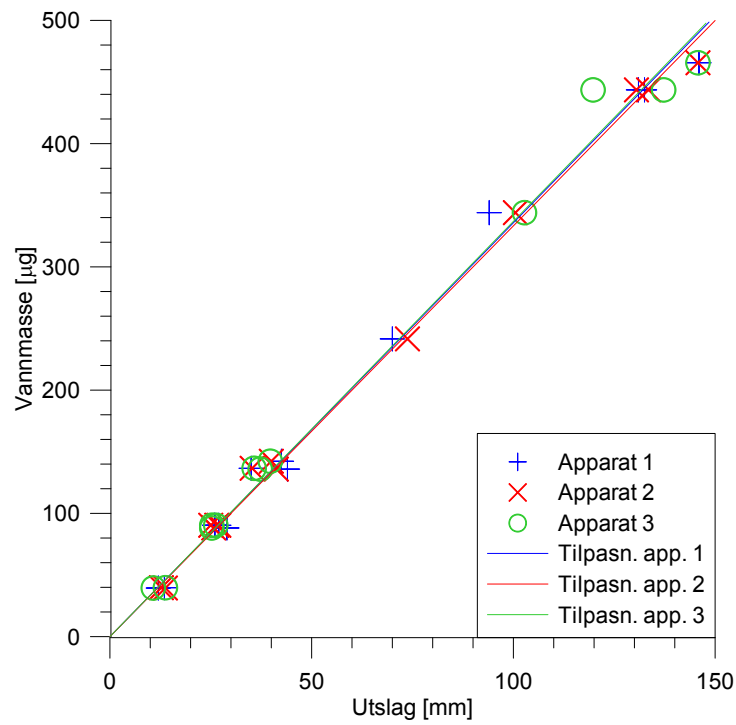
Vedlegg I

Kalibrering av frysetørkeapparatene

Prosedyren for kalibrering av frysetørkeapparatene finnes i avsnitt 3.4.4. Resultatene for kalibrering uten ekspansjonsvolum vises i figur I.1. Resultatene fra kalibrering med ekspansjonsvolum finnes i figur I.2. Kalibreringskonstantene er oppgitt i tabell I.1.



Figur I.1: Kalibreringsmålinger uten bruk av ekspansjonsvolum.



Figur I.2: Kalibreringsmålinger med bruk av ekspansjonsvolum.

	<i>Apparat 1</i>	<i>Apparat 2</i>	<i>Apparat 3</i>
Uten ekspansjonsvolum	1,11 (0,943)	1,09 (0,969)	1,20 (0,974)
Med ekspansjonsvolum	3,36 (0,994)	3,33 (0,996)	3,37 (0,990)

Tabell I.1: Kalibreringskonstanter for frysetørkeapparatene, i $\mu\text{g}/\text{mm}$. Tall i parentes er R^2 -verdien fra regresjonen.

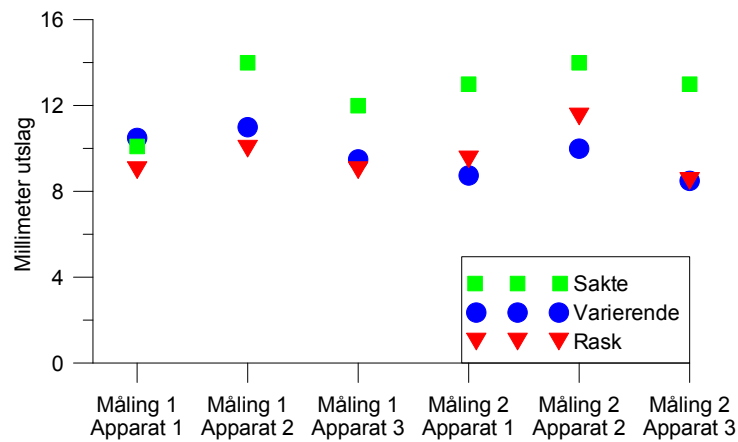
Vedlegg J

Usikkerhet i forbindelse med åpning av vakuumpumpeventilen

I punkt 7 i prosedyren for måling med frysetørkeapparatene i avsnitt H.2, skal vakuumpumpeventilen (VV) åpnes sakte. Ved dette punktet er nemlig trykket i frysetørkeapparatet vesentlig høyere enn i vakuumsystemet (området mellom VV og vakuumpumpa). Hvis VV åpnes raskt, vil frossent vann som befinner seg i kuldefella bli revet løs fra kuldefella og sugd ut i vakuumsystemet. Det resulterer i ei for lav måling av vanninnholdet i prøven.

Det er gjort målinger for å finne ut hvor mye dette kan ha åpningshastigheta har å si for måleresultatet. Med hvert apparat er det gjort seks bakgrunnsmålinger, to med svært sakte åpning av VV, to med middels rask åpning av VV og to med rask åpning. Vakuumsystemet holder i utgangspunktet ca. 1,2 Pa. Når ventilen blei åpna sakte, blei ventilen åpna litt og litt i så små steg som mulig, inntil trykket i vakuumsystemet begynte å øke. Det økte da gjerne til 10 Pa. Deretter blei ventilen værende i den posisjonen inntil trykket var 3–4 Pa. Deretter blei ventilen åpna litt til, så lite som mulig, og dette blei gjentatt inntil trykkforskjellen mellom frysetørkeapparatet og vakuumsystemet var utligna. «Middels rask» åpning innebar å åpne ventilen til trykket i vakuumsystemet begynner å øke, og så forsøke å holde trykket i vakuumsystemet på 6–8 ganger det opprinnelige nivået. Dette medførte ofte en del åpning og lukking av ventilen, sia det er vanskelig å regulere slike glassventiler. Resultatene fra disse forsøkene vises i figur J.1.

Figuren viser at det er ingen signifikant forskjell på middels rask og raskt åpning. Det er en gjennomsnittlig forskjell på 3 mm oljesøyle mellom sakte og rask åpning. 3 mm oljesøyle tilsvarer ca. 3,1 μg vann hvis ekspansjonsvolumet ikke brukes, og ca. 1 *mug* vann hvis ekspansjonsvolumet brukes. 3,1 μg vann



Figur J.1: Målinger av bakgrunnsfukt med forskjellig prosedyre for åpning av vakuumpumpeventilen.

utgjør 3–5 % av metningsinnholdet i LLDPE-bitene som er målt i denne oppgaven. Når det er en prøve i frysetørkeapparatet, vil det være mer vann i kuldefella når VV åpnes, og feilen kan derfor muligens bli større.

Da frysetørkeapparatene var kalibrert, var målingene som er beskrevet i dette vedlegget ennå ikke gjort, og VV blei åpna middels raskt. Derfor blei det valgt å bruke middels rask åpning under alle målingene. Det anbefales derimot at sakte åpning brukes under neste kalibrering, og at sakte åpning deretter brukes ved alle målinger med frysetørkeapparatene.

Vedlegg K

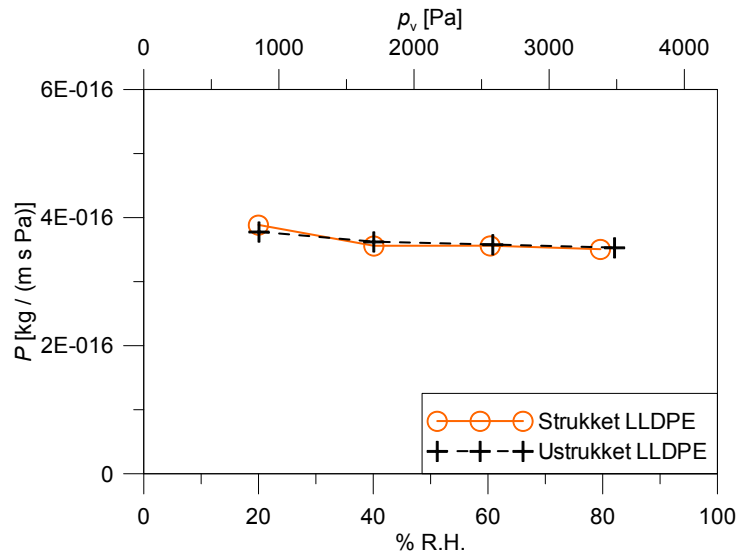
Utfyllende resultater

K.1 Permeabilitetsmålinger

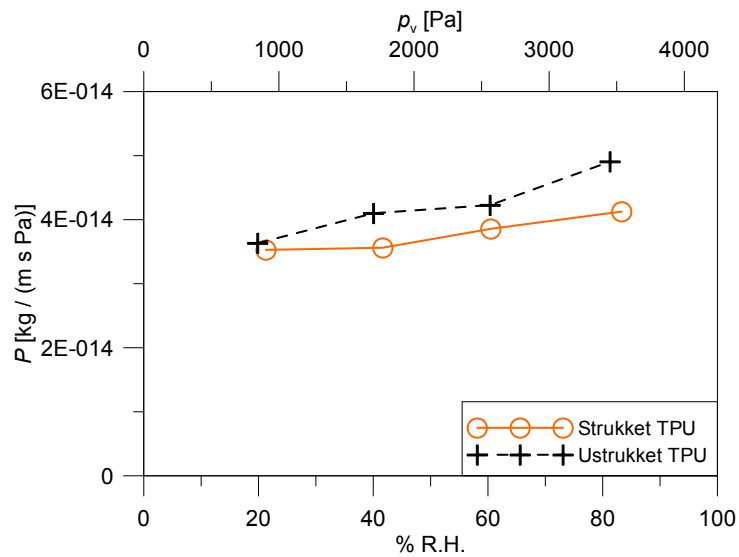
Gjennomsnittsverdien for målingene av P gjort ved omtrent 20 % R.H. er funnet. Sia disse målingene er gjort ved *omtrent* 20 % R.H., er også den gjennomsnittlige R.H.-verdien som disse målingene gjelder for beregna. Det samme er gjort for målingene ved omtrent 40, omtrent 60 og omtrent 80 % R.H., og resultatene av dette finnes i tabell K.1 og er illustrert i figur K.1 (LLDPE) og K.2 (TPU). Alle måleseriene som ligger til grunn for disse gjennomsnittene, er illustrerte i figur 4.1 (LLDPE) og 4.2 (TPU) i hoveddelen av rapporten (avsnitt 4.1).

Tabell K.1: *Permeabilitetskoeffisienter*

LLDPE			
Ustrukket		Strukket	
R.H.	P [kg / (m s Pa)]	R.H.	P [kg / (m s Pa)]
20,1 %	$3,78 \cdot 10^{-16}$	20,0 %	$3,89 \cdot 10^{-16}$
40,1 %	$3,62 \cdot 10^{-16}$	40,1 %	$3,56 \cdot 10^{-16}$
60,8 %	$3,58 \cdot 10^{-16}$	60,4 %	$3,56 \cdot 10^{-16}$
82,1 %	$3,53 \cdot 10^{-16}$	79,6 %	$3,51 \cdot 10^{-16}$
TPU			
Ustrukket		Strukket	
R.H.	P [kg / (m s Pa)]	R.H.	P [kg / (m s Pa)]
19,9 %	$3,63 \cdot 10^{-14}$	21,3 %	$3,53 \cdot 10^{-14}$
40,1 %	$4,10 \cdot 10^{-14}$	41,7 %	$3,56 \cdot 10^{-14}$
60,4 %	$4,23 \cdot 10^{-14}$	60,5 %	$3,86 \cdot 10^{-14}$
81,3 %	$4,91 \cdot 10^{-14}$	83,3 %	$4,13 \cdot 10^{-14}$



Figur K.1: Permeabilitet i strukket og ustrukket LLDPE ved forskjellige damptrykk. Gjennomsnittsverdier.



Figur K.2: Permeabilitet i strukket og ustrukket TPU ved forskjellige damptrykk. Gjennomsnittsverdier.

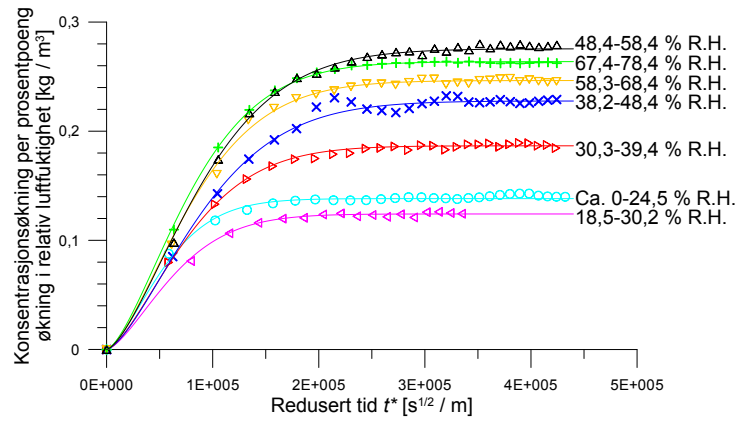
K.2 Diffusjons- og løselighetsmålinger ved trinn- vise endringer av damptrykket

Absorpsjons- og desorpsjonskurvene for målingene i klimaskapet, vises i henholdsvis figur K.3 og figur K.4. Verdiene langs ordinataksene er konsentrasjonsendringa i prøven delt på endringa i luftfuktigheta. Med «konsentrasjonsendringa» menes her konsentrasjonen på måletidspunktet minus konsentrasjonen før luftfuktigheta rundt prøven blei endra. Med «endringa i luftfuktigheta» menes % R.H. etter fuktendringa minus % R.H. før fuktendringa. Ved absorpsjon er både vektendring og endring i luftfuktighet positiv, og kurvene er dermed stigende ved økende t^* . Ved desorpsjon er vektendringa og luftfuktighetsendringa negativ, og kurven blir også da stigende med økende t^* . Et slikt valg av positive og negative fortegn er gjort for lettere å kunne sammenligne verdier for absorpsjon og desorpsjon.

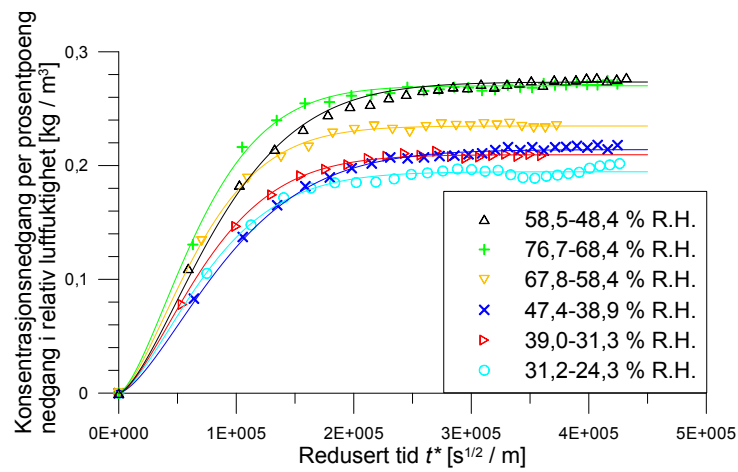
Verdiene som er plotta i figurene 4.4–4.5 finnes i tabell K.2.

K.3 Løselighetsmålinger ved høyt og lavt hydro- statisk trykk

Metningskonsentrasjonene som er plotta i figur 4.8 og figur 4.10 er vist i tabell K.3.



Figur K.3: Konsentrasjonsøkning i TPU ved trinnvis økning av damptrykket.



Figur K.4: Konsentrasjonsnedgang i TPU ved trinnvis senking av damptrykket.

Tabell K.2: D , S og P ved forskjellige damptrykk

R.H. / P_v start	R.H. / P_v slutt	R.H. / P_v snitt	D [m^2/s]	S [$kg/(m^3 \cdot Pa)$]	P [$kg/(Pa \cdot m \cdot s)$]
0 % / 0 Pa	24,5 % / 1039 Pa	12,2 % / 520 Pa	$1,75 \cdot 10^{-11}$	$2,21 \cdot 10^{-3}$	$3,87 \cdot 10^{-14}$
18,5 % / 785 Pa	30,2 % / 1281 Pa	24,3 % / 1033 Pa	$1,30 \cdot 10^{-11}$	$2,43 \cdot 10^{-3}$	$3,17 \cdot 10^{-14}$
30,3 % / 1286 Pa	39,4 % / 1673 Pa	34,9 % / 1480 Pa	$9,02 \cdot 10^{-12}$	$2,86 \cdot 10^{-3}$	$2,58 \cdot 10^{-14}$
38,2 % / 1621 Pa	48,4 % / 2054 Pa	43,3 % / 1837 Pa	$6,53 \cdot 10^{-12}$	$3,23 \cdot 10^{-3}$	$2,11 \cdot 10^{-14}$
48,4 % / 2054 Pa	58,4 % / 2478 Pa	53,4 % / 2266 Pa	$6,54 \cdot 10^{-12}$	$3,78 \cdot 10^{-3}$	$2,47 \cdot 10^{-14}$
58,3 % / 2474 Pa	68,4 % / 2900 Pa	63,3 % / 2687 Pa	$8,02 \cdot 10^{-12}$	$4,04 \cdot 10^{-3}$	$3,24 \cdot 10^{-14}$
67,4 % / 2861 Pa	78,4 % / 3328 Pa	72,9 % / 3095 Pa	$8,29 \cdot 10^{-12}$	$4,32 \cdot 10^{-3}$	$3,58 \cdot 10^{-14}$
76,7 % / 3252 Pa	68,4 % / 2903 Pa	72,5 % / 3077 Pa	$1,09 \cdot 10^{-11}$	$3,96 \cdot 10^{-3}$	$4,30 \cdot 10^{-14}$
67,8 % / 2878 Pa	58,4 % / 2479 Pa	63,1 % / 2678 Pa	$1,10 \cdot 10^{-11}$	$3,64 \cdot 10^{-3}$	$4,02 \cdot 10^{-14}$
58,5 % / 2482 Pa	48,4 % / 2054 Pa	53,5 % / 2268 Pa	$7,14 \cdot 10^{-12}$	$3,08 \cdot 10^{-3}$	$2,20 \cdot 10^{-14}$
47,4 % / 2012 Pa	38,9 % / 1652 Pa	43,2 % / 1832 Pa	$9,37 \cdot 10^{-12}$	$2,42 \cdot 10^{-3}$	$1,52 \cdot 10^{-14}$
39,0 % / 1654 Pa	31,3 % / 1328 Pa	35,1 % / 1491 Pa	$9,37 \cdot 10^{-12}$	$1,85 \cdot 10^{-3}$	$1,73 \cdot 10^{-14}$
31,2 % / 1324 Pa	24,3 % / 1033 Pa	27,8 % / 1178 Pa	$9,17 \cdot 10^{-12}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$1,15 \cdot 10^{-14}$

Tabell K.3: Metningskonsentrasjoner i strukket og ustrukket LLDPE og TPU ved 0,1 Mpa og 30 MPa hydrostatisk trykk. «Gjennomsnitt» er gjennomsnittet av tre målinger. «Største» og «minste» angir hhv. største og minste målte verdi. Tallene er i kg/m³].

<i>LLDPE</i>				
<i>Trykk</i>	<i>Påkjenning</i>	<i>Gjennomsnitt</i>	<i>Største</i>	<i>Minste</i>
Høyt	Strukket	1,80	1,83	1,76
Høyt	Ustrukket	1,67	1,71	1,63
Lavt	Strukket	1,62	1,78	1,35
Lavt	Ustrukket	1,73	1,80	1,68
<i>TPU</i>				
<i>Trykk</i>	<i>Påkjenning</i>	<i>Gjennomsnitt</i>	<i>Største</i>	<i>Minste</i>
Høyt	Strukket	20,95	22,06	20,32
Høyt	Ustrukket	18,17	18,76	17,32
Lavt	Strukket	20,60	20,85	20,27
Lavt	Ustrukket	17,83	18,01	17,54

Vedlegg L

Metode for å estimere feilen i diffusjonskoeffisienten

De fire skivene som utgjorde TPU-prøven som blei målt i klimaskap, hadde tjukkelse på henholdsvis 163, 167, 238 og 310 μm . For å komme fram til verdiene for usikkerhetene i avsnitt 5.5.1, er ligning 2.20 brukt til å beregne hvordan det ideelt, fickisk vannopptak er i fire prøver med tjukkelse som er nevnt ovenfor og med diffusjonskoeffisient $1,75 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Deretter er de beregnede vektøkningene summert, sammen med en typisk verdi for feilen veieutstyret gir ved plutselig fuktendring (0,07 mg i løpet av en time). Så er det gjort ei tilsvarende kurvetilpasning på resultatet, tilsvarende kurvetilpasninga som er gjort for målingene av den virkelige TPU-prøven. En diffusjonskoeffisient blei funnet og sammenligna med diffusjonskoeffisienten nevnt ovenfor. På denne måten er samla usikkerhet grunnet varierende tjukkelse og feil i veieutstyret funnet.

Vedlegg M

Beregninger av total permeabilitetskoeffisient

En membran som er tørr på den ene sida og fuktig på den andre sida og der permeabilitetskoeffisiente P varierer med fuktigheta gjennom membranen, kan modelleres som et laminat av N membranlag med hver sin permeabilitetskoeffisient P_i og tjukkelse l_i . Vi vil nå modellere en membran med 40 % R.H. på den fuktige sida. Sia vi i tabell K.2 har permeabilitetskoeffisienter for ca. 0–20 % R.H., ca. 20–30 % R.H. og ca. 30–40 % R.H., vil vi dele membranen opp i tre lag, der lag 1, 2 og 3 har fuktigheter hv. 0–20 % R.H., 20–30 % R.H. og 30–40 % R.H. Ved stasjonære forhold, dvs. lang tid etter at damptrykkforskjellen mellom membranens sider er etablert, vil fluksen være lik gjennom hvert lag [25]. Denne fluksen er gitt ved

$$F_i = P_i \frac{\Delta p_{vi}}{l_i}, \quad (\text{M.1})$$

der Δp_{vi} er damptrykkvariasjonen over lag nr. i . Vi har også at

$$\Delta p_{v1} = 2\Delta p_{v2} = 2\Delta p_{v3}. \quad (\text{M.2})$$

Skriver vi ut ligning M.1 for alle lagene 1–3 og setter inn ligning M.2, får vi

$$\frac{2P_1}{l} = \frac{P_2}{l} = \frac{P_3}{l}. \quad (\text{M.3})$$

Videre har vi at den totale tjukkelsen l i membranen er

$$l = \sum_{i=1}^3 l_i. \quad (\text{M.4})$$

Løses dette ligningene M.3 og M.4 med hensyn på alle l_i , kan de forskjellige l_i settes inn i ligning 2.25 for å finne den totale P .

Dette er gjort ved hjælp af dataprogrammet «Maple 13»¹, og løsningene er

$$l_1 = \frac{lP_1}{P_1 + 2P_2 + 2P_3} \quad (\text{M.5})$$

$$l_2 = \frac{2lP_2}{P_1 + 2P_2 + 2P_3} \quad (\text{M.6})$$

$$l_3 = \frac{2lP_3}{P_1 + 2P_2 + 2P_3} \quad (\text{M.7})$$

Tilsvarende løsninger for 60 % R.H. er

$$l_1 = \frac{lP_1}{P_1 + 2P_2 + 2P_3 + 2P_4 + 2P_5} \quad (\text{M.8})$$

$$l_2 = \frac{2lP_2}{P_1 + 2P_2 + 2P_3 + 2P_4 + 2P_5} \quad (\text{M.9})$$

$$l_3 = \frac{2lP_3}{P_1 + 2P_2 + 2P_3 + 2P_4 + 2P_5} \quad (\text{M.10})$$

$$l_4 = \frac{2lP_4}{P_1 + 2P_2 + 2P_3 + 2P_4 + 2P_5} \quad (\text{M.11})$$

$$l_5 = \frac{2lP_5}{P_1 + 2P_2 + 2P_3 + 2P_4 + 2P_5} \quad (\text{M.12})$$

For 80 % R.H. er løsningene

$$l_1 = \frac{lP_1}{P_1 + 2P_2 + 2P_3 + 2P_4 + 2P_5 + 2P_6 + 2P_7} \quad (\text{M.13})$$

$$l_2 = \frac{2lP_2}{P_1 + 2P_2 + 2P_3 + 2P_4 + 2P_5 + 2P_6 + 2P_7} \quad (\text{M.14})$$

$$l_3 = \frac{2lP_3}{P_1 + 2P_2 + 2P_3 + 2P_4 + 2P_5 + 2P_6 + 2P_7} \quad (\text{M.15})$$

$$l_4 = \frac{2lP_4}{P_1 + 2P_2 + 2P_3 + 2P_4 + 2P_5 + 2P_6 + 2P_7} \quad (\text{M.16})$$

$$l_5 = \frac{2lP_5}{P_1 + 2P_2 + 2P_3 + 2P_4 + 2P_5 + 2P_6 + 2P_7} \quad (\text{M.17})$$

$$l_6 = \frac{2lP_6}{P_1 + 2P_2 + 2P_3 + 2P_4 + 2P_5 + 2P_6 + 2P_7} \quad (\text{M.18})$$

$$l_7 = \frac{2lP_7}{P_1 + 2P_2 + 2P_3 + 2P_4 + 2P_5 + 2P_6 + 2P_7} \quad (\text{M.19})$$

¹Produsent: Maplesoft, Waterloo Maple Inc.

Vedlegg N

LLDPE i klimaskapet

Det blei gjort forsøk for å finne usikkerheta i vekta i klimaskapet. TPU-prøven som var testa i klimaskapet blei bytta ut med en aluminiumsfolie som veide omtrent like mye som TPU-prøven. Deretter blei fuktigheta rundt aluminiumsfolien endra på samme måte som det blei gjort under forsøkene med TPU-prøven. Det blei målt endringer i vekta på 0,06–0,07 mg den første timen etter at luftfuktigheta blei økt. Deretter blei det målt endringer i vekta på mellom -0,31 mg/døgn og +0,27 mg/døgn. Sia aluminiumsfolie ikke tar opp eller avgir vann slik, må denne vektendringa må skyldes at veiemekanismen blir forstyrra av slike fuktendringer.

Det er tidligere målt en metningskonsentrasjon i LLDPE på 0,15 masseprosent, og det tar omtrent et døgn å nå likevekt i ca. 0,25 mm tjukke prøver [33]. Vekta i klimaskapet tåler 2,1 g, er den maksimale vannmengden man kan ha i en LLDPE-prøve i dette forsøksoppsettet under 3 mg. Dermed er veifeilen omtrent like stor som den største verdien som skal måles. Dette er årsaken til at LLDPE ikke blei testa med forsøksoppsettet i klimaskapet.