

# Hibrid deszikkáns rendszert tartalmazó funkcionális csomagolóanyagok

**Bere József\*** tudományos segédmunkatárs, **Rácz Ágnes\*\*** vegyészmérnök hallgató,  
**Dr. Fekete Erika\*,\*\*** tudományos főmunkatárs, **Dr. Pukánszky Béla\*,\*\*** tanszékvezető egyetemi tanár

## 1. Bevezetés

A termelés és a felhasználás globalizáció miatti térbeli és időbeli szétválása elengedhetetlenné tette, hogy egyre hatékonyabb csomagolóanyagok kerüljenek felhasználásra. Az utóbbi években a hagyományos csomagolóanyagok mellett előtérbe kerültek az ún. funkcionális és intelligens csomagolóanyagok [1–3]. Míg előbbiek valamilyen speciális funkciót biztosítva növelik a csomagolás hatékonyságát, és ebből adódóan a termék élettartamát, addig utóbbiak a környezet változására reagálnak. Az intelligens csomagolások képesek érzékelni a termékben végbement változásokat és tájékoztatni erről a vásárlókat, biztosítani a csomagolás sértetlenségét, a termék biztonságát és minőségét stb. A funkcionális csomagolások általában páratartalom szabályozó [3, 4], oxigén megkötő [3, 5], antimikrobiális hatású [3, 6], szag és illat eltávolító/megkötő [7], illetve etiléntartalom szabályozó anyagok [3, 8].

Az élelmiszeriparban gyakran van szükség az áru adott páratérben vagy vízmentes környezetben tartására. A víz kizárása különösen fontos a gyógyszer-csomagolások és az elektronikai termékek esetében. A teljesen száraz környezet biztosítására az iparban különböző deszikkánsokat alkalmaznak [3]. A vízmegkötés mechanizmusa alapján ezeket két nagyobb csoportba sorolhatjuk, az adszorbensek (aktív szén, szilikagél, agyag, zeolit stb.), illetve abszorbensek ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaO}$  stb.) közé. Előbbiek fizikailag (pórusokban, felületen), utóbbiak kémiaiilag kötik meg a vizet. Az alkalmazás módja szerint is alapvetően két típust különböztethetünk meg: a csomagoláson belül elhelyezett deszikkáns tartalmazó tasakokat, illetve a napjainkban egyre inkább terjedő módszert, melynek során a vízmegkötő szert közvetlenül a csomagolás anyagába keverik. A különböző feladatok elvégzésére más és más deszikkánsok a legalkalmasabbak, kiválasztásuk nagy körültekintést igényel. Mindenekelőtt tisztában kell lenni az alkalmazott vízmegkötő alapvető tulajdonságaival, jellemzőivel. A zeolitokat és a kalcium-oxidot ( $\text{CaO}$ ) előszeretettel használják abban az esetben, ha extrém száraz teret kell létrehozni. A  $\text{CaO}$

vízfelvételi kapacitása jelentősen meghaladja a zeolitokét, de vízfelvételi sebessége kisebb, mint a molekulaszitáké [3]. Bár a zeolit típusának megfelelő megválasztásával szabályozható, hogy milyen méretű molekulákat kössön meg, a vízfelvétel mellett egyéb molekulák is bejuthatnak a pórusokba. Ezzel szemben a  $\text{CaO}$  szelektív a vízre, és további előnyös tulajdonsága, hogy a kémiaiilag megkötött vizet a hőmérséklet és a nyomás változásának hatására sem deszorbeálja, mint ahogy az a zeolitok esetében előfordulhat. Hátrányt jelenthet azonban a kémiai reakció közben felszabaduló hő és a térfogatváltozás. Kereskedelmi forgalomban számos deszikkáns tartalmazó kompozit vagy a kompozitból készült termék kapható, és több szabadalom is található a témában, elenyésző azonban az ilyen kompozitokkal foglalkozó tudományos publikációk száma, és nem teljesen ismertek a kompozitok vízfelvétele során lejátszódó folyamatokat meghatározó tényezők sem [9–13].

Az elmúlt időszakban részletesen tanulmányoztuk különböző típusú zeolitok és az ezek felhasználásával készített polimer kompozitok vízmegkötő képességét, vizsgáltuk a polimer és a töltőanyag jellemzőinek, valamint az összetételnek a vízadszorpcióra gyakorolt hatását [14, 15]. Megállapítottuk, hogy a kompozitok maximális vízfelvételét a zeolitok kapacitása és mennyisége, a kompozitok vízfelvételi sebességét pedig a mátrix polimer szabadterfogata és a töltőanyag eloszlása határozza meg. Jelen kutatásunk során  $\text{CaO}$  és zeolit/ $\text{CaO}$  tartalmú LDPE kompozitok vízmegkötését tanulmányozzuk.

## 2. Kísérleti rész

A vizsgálatokhoz kis sűrűségű polietilént (*Tipolin FA-244-51*, TVK, MFI = 0,28 g/10 perc, 190°C/2,16 kg) választottunk. Töltőanyagként a LUO YANG JIANLONG CHEM. IND. CO. által gyártott 4A típusú zeolitot, illetve a SIGMA ALDRICH által forgalmazott, 99,5% tisztaságú kalcium-oxidot használtunk fel. A zeolit átlagos szemcsemérete 4,7  $\mu\text{m}$ , sűrűsége 1,68 g/cm<sup>3</sup>, fajlagos felülete 533 g/m<sup>2</sup> (nitrogén adszorpció, BET). A  $\text{CaO}$  átlagos szemcsemérete 9  $\mu\text{m}$ , sűrűsége 3,3 g/cm<sup>3</sup>, fajlagos felülete 2,7 g/m<sup>2</sup>

\*MTA Természettudományi Kutatóközpont, Anyag- és Környezetkémiai Intézet

\*\*Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék

(nitrogén adszorpció, BET). A kompozitok elkészítése előtt a zeolitot aktiváltuk, az anyagot 300°C-on 16 órán keresztül vákuumban szárítottuk. A komponenseket BRABENDER W 50 EH típusú gyúrókamrában homogenizáltuk 10 percig 190°C-on, 50/perc fordulatszámmal. A kompozitok töltőanyag-tartalmát 0–50 térfogatszázalék között változtattuk 10%-os lépésenként. Az elkészített kompozitokból FONTIJNE SRA 100 laboratóriumi prés segítségével 1 mm vastag lapokat préseltünk 2 percen keresztül 190°C-on és 170 kN erővel.

A szakítási vizsgálatokhoz a préselt lapokból szabványos próbatesteket vágtunk ki, a nedvességmegkötés tanulmányozásához pedig 20×20×1 mm-es, négyzet alakú lapokat használtunk fel. A szakító vizsgálatokat INSTRON 5566 univerzális szakítógépen, 5 mm/perc keresztfejsébséggel végeztük el. A deszikkánsok és a kompozitok vízfelvételét különböző páraterekben (30–100%) határoztuk meg. Az előkészített lapok tömegváltozását analitikai mérleggel mértük a tömegállandóság eléréséig. A lapok térfogatváltozásának meghatározásához több helyen mértük a minták szélességét, hosszúságát és vastagságát. A mért értékek átlagolásával és felhasználásával átlagos térfogatváltozásokat számoltunk. A minták szerkezetének jellemzéséhez JEOL JSM 6380 LA pásztázó elektronmikroszkóppal készítettünk felvételeket.

### 3. Eredmények

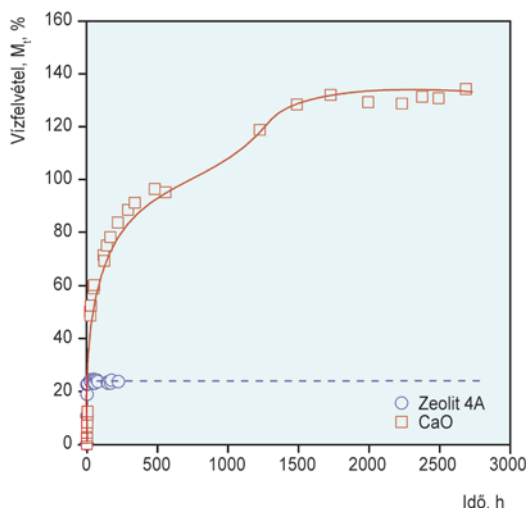
#### 3.1. A deszikkánsok vízfelvétele

A kompozitok elkészítése előtt tanulmányoztuk a két deszikkáns vízfelvételét különböző páraterekben. Az 1. ábrán a zeolit 4A és a CaO vízfelvétele látható 100%-os páratérben, jól szemléltethető a két deszikkáns eltérő viselkedése. A zeolit 4A pórusos szerkezete révén rendkívül gyorsan (24 óra) képes a nedvességet fizizsorpcióval megkötni, az adszorbeált víz mennyisége a zeolit tömegének közel 24%-a. Ezzel szemben a CaO kémiai reakció során köti meg a nedvességet.

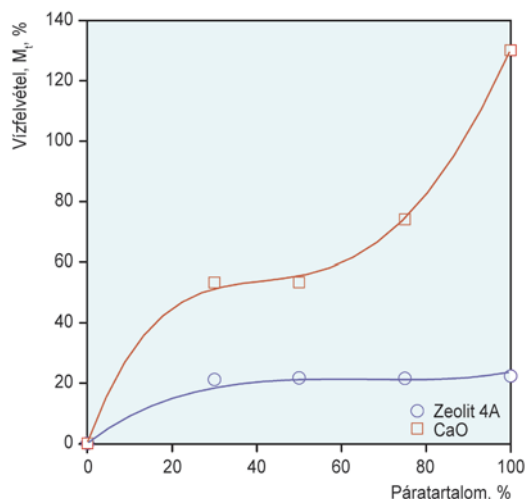


A kémiai reakciónak megfelelően abszorbeálódó mennyiség a kiindulási tömeg közel 30%-a. A reakció során azonban higroszkópos tulajdonságú Ca(OH)<sub>2</sub> por keletkezik, ami további jelentős mennyiségű vizet képes megkötni fizizsorpcióval [16], ennek következtében a deszikkáns egyensúlyi vízfelvétele meghaladja a 130%-ot. A kalcium-oxid teljes nedvesség felvételi folyamata rendkívül hosszú időt vesz igénybe, az egyensúly 1500 óra után tapasztalható.

A deszikkánsok vízfelvételét több különböző relatív páratartalmú légtérben is vizsgáltuk. A 2. ábrán jól látszik, hogy míg a kalcium-oxid esetében a légtér páratartalma igen számottevő hatással van a töltőanyag egyen-



1. ábra. A zeolit 4A és a CaO por relatív tömegváltozása az idő függvényében 100%-os páratérben



2. ábra. A légtér páratartalmának hatása a deszikkánsok vízfelvételei kapacitására

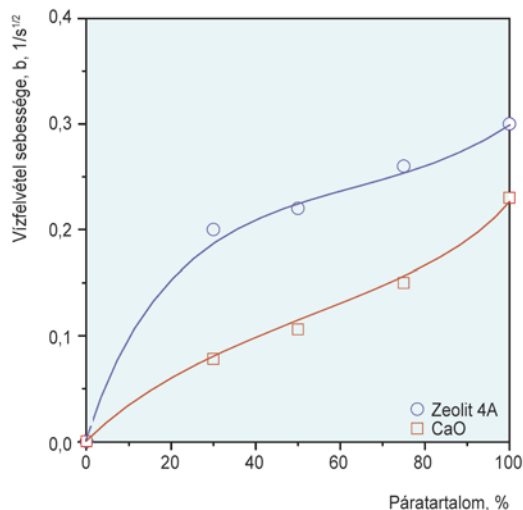
súlyi vízfelvétele, addig a zeolit kapacitása gyakorlatilag független a légtér páratartalmától. Az is egyértelmű, hogy a kalcium-oxid nedvességmegkötő képessége jelentősen meghaladja a zeolitét, bármilyen páratartalomról legyen is szó.

A tiszta porok vízfelvételei kapacitása mellett fontos jellemző a víz megkötésének sebessége is, ugyanis a két paraméter együttes ismerete elengedhetetlen az ipari felhasználás során. A szakirodalomban nem található olyan összefüggés, amely a vízfelvétel kezdeti és bruttó sebességét együtt képes lenne leírni. Az adszorpció kezdeti szakaszára jellemző sebességet a gyakorlatban a (2) egyenlettel jellemzik [17]:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 4 \left( \frac{Dt}{l^2} \right)^{1/2} \left[ \pi^{-1/2} + 2 \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \operatorname{erfc} \frac{ml}{2(Dt)^{1/2}} \right] \quad (2)$$

Az egyenletben  $M_t$  a  $t$  időpontban mért vízfelvételi érték,  $M_\infty$  a végtelen idő után elérhető maximális vízfelvétel. A  $t$  az időt jelöli,  $l$  a minta vastagsága,  $D$  a diffúziós állandó. Amennyiben a vízfelvételt az idő négyzetgyökének függvényében ábrázoljuk, akkor a kapott görbe kezdeti szakasza egyenes, melynek meredeksége („ $b$ ” paraméter) arányos a vízfelvétel kezdeti sebességével.

A 3. ábrán a légtér páratartalmának a kezdeti adszorpciós-abszorpciós folyamatok sebességére gyakorolt hatását láthatjuk. A 2. és 3. ábra alapján megállapíthatjuk, hogy a vizsgált zeolit kevesebb vizet képes megkötni, mint a CaO, de a vízfelvétel sebessége sokkal nagyobb, mint a kalcium-oxidé, így a két deszikkáns kombinációjával elvileg széles határok között változtatható a megkötött víz mennyisége és a vízmegkötés sebessége.



3. ábra. A légtér páratartalmának hatása a deszikkánsok kezdeti vízfelvételi sebességére

### 3.2. Az LDPE/zeolit és az LDPE/CaO kompozitok vízfelvele

Mielőtt rátérnénk a hibrid (kombinált) deszikkáns rendszert tartalmazó kompozitok jellemzőinek tárgyalására, bemutatjuk a csak zeolitot és csak kalcium-oxidot tartalmazó LDPE kompozitok vízfelvételét. A vizsgálatok során Fick típusú diffúziót tételeztünk fel, és a kompozitok vízfelvételi görbéinek matematikai leírására a Crank és Park [17] által levezetett összefüggést használtuk:

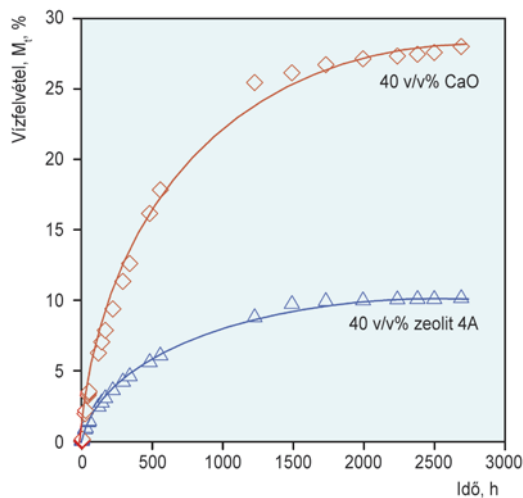
$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \exp\left[-\frac{D(2m+1)^2\pi^2 t}{l^2}\right] \quad (3)$$

amelyet  $m = 2$  esetre megoldva, a következő összefüggést kapjuk.

$$M_t = M_\infty \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \left[ \exp(-at) + \frac{1}{9} \exp(-9at) + \frac{1}{25} \exp(-25at) \right] \right\} \quad (4)$$

ahol  $a = D^2\pi^2/l^2$ , amely a teljes folyamat sebességére jellemző paraméter.

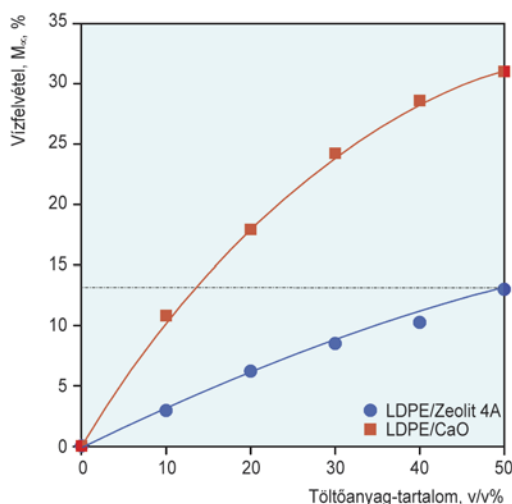
A 4. ábra a 40 v/v% zeolitot, illetve kalcium-oxidot tartalmazó LDPE kompozitok vízfelvételét szemlélteti. Az ábrán feltüntetett görbéket a (4) egyenlet felhasználásával illesztettük a mérési pontokra. Az illesztett és mért értékek jó egyezést mutatnak, ami azt jelzi, hogy a vízfelvételi folyamatok Fick diffúzióval modellezhetők, annak ellenére, hogy a két deszikkáns más mechanizmus szerint köti meg a vizet (zeolit-adszorpció, CaO-abszorpció).



4. ábra. Eltérő deszikkánsot tartalmazó kompozitok vízfelvele 100 %-os páratérben

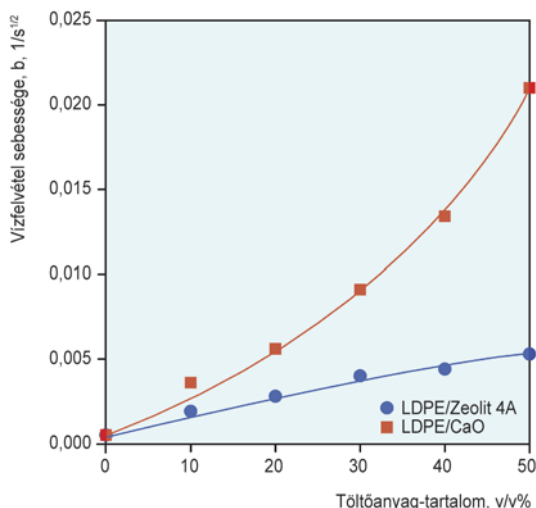
A (4) egyenlet segítségével meghatározott egyensúlyi vízfelvételi értékeket ( $M_\infty$ ) a töltőanyag-tartalom függvényében az 5. ábrán mutatjuk be a zeolit és a CaO tartalmú kompozitokra egyaránt. Megállapítható, hogy  $M_\infty$  arányos a töltőanyag-tartalommal, és a várakozásnak megfelelően a CaO tartalmú kompozitok egyensúlyi vízfelvele jelentősen meghaladja a zeolit tartalmú kompozitokét. A csak 20 v/v% CaO-ot tartalmazó kompozit vízfelvételi kapacitása is nagyobb, mint az 50 v/v% zeolitot tartalmazó kompozit.

Mivel az egyensúlyi vízfelvétel és a sebességi paraméter együttesen jellemzik a kompozit vízfelvételi folyamatát, vizsgáljuk meg a sebességi állandók összetétel függését is. Az LDPE/zeolit és LDPE/CaO kompozitok vízfelvételi sebességének összetétel függése (6. ábra) némiképp eltér a várttól. Bár a vízfelvételi sebesség mindkét kompozitnál arányos a deszikkáns-tartalommal, meglepő módon a CaO tartalmú mintáknál nagyobb kezdeti sebességek tapasztalhatók, mint a zeolitot tartalmazó kom-



5. ábra. A töltőanyag-tartalom kapacitásra gyakorolt hatása 100%-os páratérben

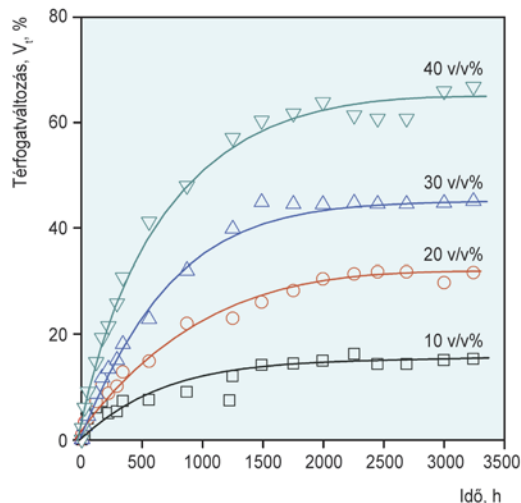
pozitoknál, annak ellenére, hogy korábban azt állapítottuk meg, hogy a molekulaszita jóval nagyobb sebességgel köti meg a vizet, mint a CaO. Érdemes arra is felhívni a figyelmet, hogy a zeolitot tartalmazó kompozitok nedvességmegkötésének sebessége két nagyságrenddel kisebb, mint a tiszta zeolité ( $b = 0,32 \text{ l/s}^{1/2}$ ), míg a kalcium-oxid ( $b = 0,23 \text{ l/s}^{1/2}$ ) esetén nincs ilyen mértékű különbség a deszikkáns por és a kompozitok vízfelvételi sebessége között. A zeolit és zeolit tartalmú kompozitok vízadszorpció sebességében mérhető nagy különbséget a kristályos LDPE kis szabadtérfogata okozza. LDPE/CaO kompozitok nagyobb vízfelvételi sebességét feltehetően azzal lehet magyarázni, hogy a CaO és víz kémiai reakciója közben a töltőanyag térfogata megnő, és na-



6. ábra. A töltőanyag mennyiségének és fajtájának hatása a kompozitok vízfelvétel sebességére 100%-os páratérben

gyobb felületen tud végbemenni az abszorpció és adszorpció a polimer-töltőanyag határfelületén.

Mint azt már korábban tárgyaltuk, a kalcium-oxid kémiai reakció útján köti meg a nedvességet. A reakció során keletkező kalcium-hidroxid térfogata ~2,5-szeres a kalcium-oxidéhoz képest, és ez a vizsgált kompozit minták térfogatának növekedéséhez vezet. A jelenséget jól szemlélteti a 7. ábra, ahol a különböző összetételű kompozitok vízfelvétel során bekövetkező méretváltozását tüntettük fel. A minták mérete jelentősen megváltozik a vizsgálati időszak alatt, továbbá a méretváltozás arányos a töltőanyag-tartalommal.

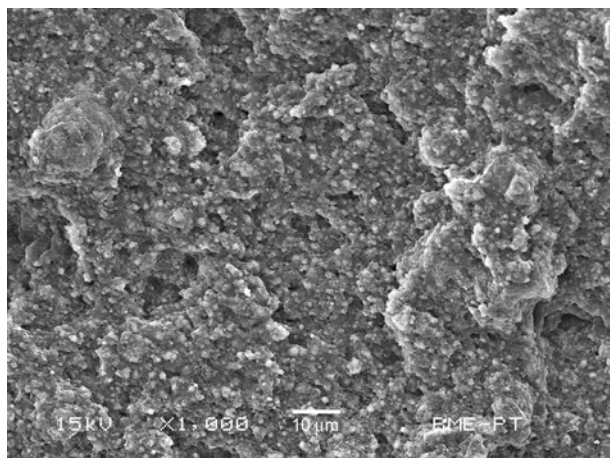


7. ábra. Az LDPE/CaO kompozitok térfogatának növekedése a vízfelvétel során 100%-os páratérben

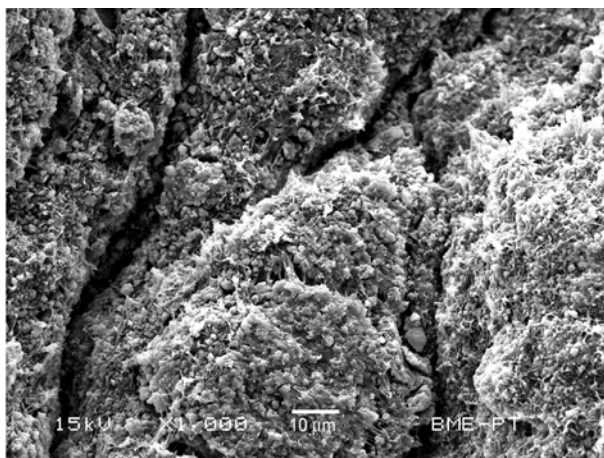
A CaO–Ca(OH)<sub>2</sub> reakció során bekövetkező térfogatváltozás a kompozitban belső feszültségeket, repedéseket, egyszóval tönkremenetelt okozhat bizonyos töltőanyag-tartalom felett (40 v/v%). Ezt a jelenséget elektronmikroszkópiás vizsgálatokkal is tanulmányoztuk. A száraz és nedves kompozitok SEM felvételeit összehasonlítva, jól láthatóak a víztartalmú kompozitban kialakuló repedések (8. ábra).

### 3.3. LDPE/zeolit/CaO hibrid kompozitok vízfelvétele

Korábban a deszikkáns porok jellemzői alapján feltételeztük, hogy a két deszikkáns kombinációjával széles határok között változtatható a LDPE/deszikkáns kompozitokban megköthető víz mennyisége és a vízmegkötés sebessége. A kompozitok vizsgálata azonban azt mutatta, hogy a CaO tartalmú kompozitokban nemcsak a megköthető víz mennyisége, de a vízmegkötés sebessége is nagyobb, mint a zeolitot tartalmazó kompozitokban. A CaO és a zeolit együttes alkalmazása ennek ellenére javasolható, mivel a CaO zeolittal történő helyettesítésével csökkenthető a kompozit térfogatváltozása, ami a belső fe-



a)

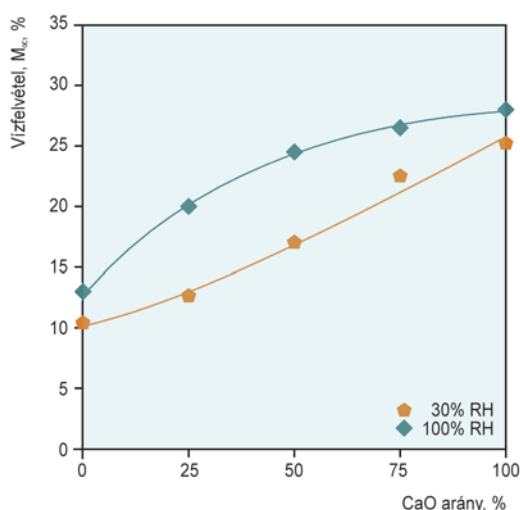


b)

8. ábra. LDPE/40 v/v% CaO tartalmú kompozitok tört felületéről készített SEM felvételek (1000× nagyítás); (a) száraz, (b) nedvességet megkötött

szültségek kialakulása miatt kedvezőtlen, továbbá modell egyenletekkel tanulmányozhatók egy vegyes mechanizmusú vízmegkötésre képes kompozitban lejátszódó folyamatok.

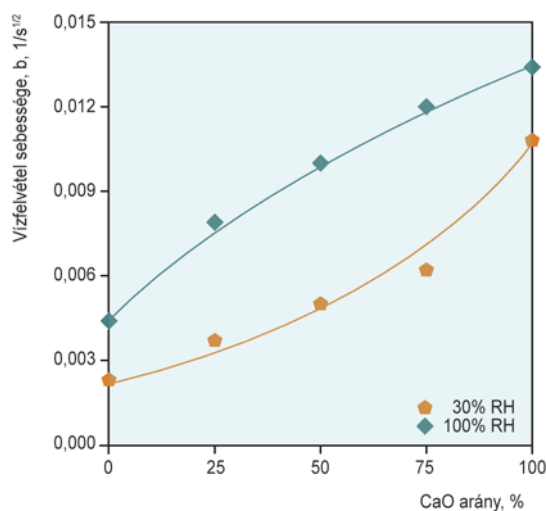
A következő bekezdésben olyan kompozitok vizsgálatának eredményeit mutatjuk be, amelyekben a zeolit 25–50–75%-át kalcium-oxidra cseréltük ki. Az elkészített kompozit mintákon tanulmányoztuk a két deszikkáns vízfelvételre gyakorolt együttes hatását. A 9. és 10. ábrán a 40 v/v% töltőanyag tartalmú, a CaO-t és zeolitot különböző arányban tartalmazó kompozitok egyensúlyi vízfelvételét, illetve a vízfelvétel kezdeti sebességét ábrázoltuk két különböző páratér esetén. Megállapítottuk, hogy a várakozásnak megfelelően a CaO/zeolit arány és a pá-



9. ábra. A CaO arányának és a légtér páratartalmának hatása a maximális vízfelvételre a 40 v/v% töltőanyag tartalmú hibrid kompozitokban

ratér víztartalmának növekedésével egyaránt nő a kompozitokban megkötött víz mennyisége és a vízfelvétel sebessége.

A 9. és 10. ábrán az is megfigyelhető, hogy a vízfvételi paraméterek összetétel-függését különböző lefutású görbék írják le az eltérő páraterekben, ami arra enged következtetni, hogy a lejátszódó folyamatok sem feltétlenül azonosak. A jelenség pontos magyarázata még további vizsgálatokat igényel.



10. ábra. A CaO mennyiségének és a légtér páratartalmának hatása a vízfelvétel sebességére a 40 v/v% töltőanyag tartalmú hibrid kompozitokban

### 3.4. Szakítási vizsgálatok

A deszikkáns tartalmazó kompozitok esetében a jó vízmegkötő képesség mellett lényeges, hogy a mechanikai tulajdonságok is megfelelőek legyenek, azaz a töltő-

anyag bevitele ne eredményezze a szilárdság romlását. A kompozitok szakító vizsgálatának eredményeit a terjedelmi korlátok miatt jelen publikációban nem ismertetjük részletesen. Annyit azonban megemlítünk, hogy mind a LDPE/deszikkáns, mind a hibrid kompozitokban a töltőanyagok mennyiségének növelésével a kompozitok modulusának és szilárdságának növekedését tapasztaltuk a szakadási nyúlás drasztikus csökkenésével egyidejűleg. A felhasznált töltőanyagok tehát, a vízmegkötés mellett, erősítő hatást is kifejtettek az LDPE mátrixban.

## 4. Következtetések

Zeolit 4A és CaO felhasználásával, valamint kombinálásával különböző összetételű LDPE/deszikkáns kompozitokat készítettünk és vizsgáltuk azok vízfelvételét. Megállapítottuk, hogy a kompozitok vízfelvételi folyamatai Fick diffúzióval modellezhetők, és a kompozitok vízfelvételi kapacitása, valamint a vízmegkötés sebessége arányos az alkalmazott deszikkánsok, illetve a páratérben jelenlevő víz mennyiségével, és a hibrid kompozitok esetében függ a töltőanyag összetételétől (CaO/zeolit arány). A leggyorsabb és legnagyobb mértékű vízfelvétel a LDPE/CaO kompozitokban mérhető, azonban ezekben a kompozitokban a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  keletkezése miatt jelentős térfogatnövekedés következik be, ami belső feszültségeket eredményez. A CaO zeolittal történő részleges helyettesítésével a térfogatváltozás mérsékelhető, de ez a kompozit egyensúlyi vízfelvételének és nedvességmegkötési sebességének csökkenésével jár. Összességében megállapíthatjuk, hogy tisztában kell lennünk a csomagolás iránti követelményekkel, és az adott felhasználási célnak megfelelően kell kiválasztanunk a hibrid töltőanyag összetételét.

*A szerzők köszönetet mondanak az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramnak a pénzügyi támogatásért (OTKA K 108934).*

## Irodalomjegyzék

- [1] Summers, L.: Intelligent Packaging, Centre for Exploitation of Science and Technology, London, 1992.
- [2] Brody, A. L.; Strupinsky, E. R.; Kline, L. R.: Active Packaging for Food Applications, CRC Press, London, New York, 2001.
- [3] Ahvenainen, R.: Novel food packaging techniques, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, 2003.
- [4] Waterman, K. C.; Macdonald, B. C.: J. Pharma. Sci., 99, 4437 (2010).
- [5] Busolo, M. A.; Lagaron, J. M.: Innov. Food Sci. Emerg., 16, 211 (2012).
- [6] Boschetto, D. L.; Lerin, L.; Cansian, R.; Pergher, S. B. C.; Di Luccio, M.: Chem. Eng. J., 204–206, 210 (2012).
- [7] Jacobsen, C.; Let, M. B.; Nielsen, N. S.; Meyer, A. S.: Trends Food Sci. Tech., 19, 76 (2008).
- [8] García-García, I.; Taboada-Rodríguez, A.; López-Gómez, A.; Marín-Iniesta, F.: Food Bioprocess. Technol., 6, 754 (2013).
- [9] Darsey, J.: Choosing In-Wall Desiccants for Solid Tablets and Capsules, <http://www.tricorbraun.com/choosing-in-wall-desiccants.aspx>.
- [10] Moisture absorbing formed article, EP 1788034 A2, 2007.
- [11] Desiccant composition for moisture-sensitive electronic devices, WO 2013153469 A1, 2013.
- [12] Murray, L.; Merial, R.; Kaas, R.: Moisture scavenging flexible packaging for diagnostic test strips, pharmaceuticals and sensitive products (Conference Paper), Flexible Packaging Conference 2004; Atlanta, GA; United States; 24–26 March 2004.
- [13] Lee, B. D.; Cho, Y.-H.; Kim, W. J.; Oh, M. H.; Lee, J. H.; Zang, D. S.: Effect of transparent film desiccant on the lifetime of top-emitting active matrix organic light emitting diodes, Appl. Phys. Lett., 90, 103518 (2007).
- [14] Kenyó, Cs.; Kajtár, D. A.; Renner, K.; Pukánszky, B.: Műanyag és Gumi, 50, 194–199 (2013).
- [15] Kenyó, Cs.; Kajtár, D. A.; Kröhnke, C.; Renner, K.; Pukánszky, B.: J. Polym. Res., 20, 294 (2013).
- [16] Glasson, D. R.: J. Appl. Chem., 8, 798–803 (1958).
- [17] Crank, J.; Park, G. S.: Diffusion in Polymers, Academic Press, London and New York (1968).