

ISO 1183 - OKREŚLANIE GĘSTOŚCI GRANULATÓW TWORZYW SZTUCZNYCH METODĄ IMMERSYJNĄ



CENTRUM METROLOGII BADAŃ I CERTYFIKACJI RADWAG WAGI ELEKTRONICZNE
dr Sławomir Janas, e-mail: janas@radwag.pl
dr Martyna Roszowska-Jarosz
mgr Kamil Stosur

CENTRUM METROLOGII BADAŃ I CERTYFIKACJI

Centrum Metrologii Badań i Certyfikacji – Laboratorium Badawcze tworzy zespół doświadczonych pracowników którzy zajmują się transferem wiedzy metrologicznej oraz wymagań normatywnych do aplikacji laboratoryjnych oraz przemysłowych. Poprzez to następuje ciągłe doskonalenie metod badawczych bazujących na pomiarach masy w skali mikro oraz makro.

WSTĘP

Od kilku dekad tworzywa sztuczne w różnej formie znajdują zastosowanie w kluczowych gałęziach przemysłu, od przemysłu spożywczego do skomplikowanych zastosowań medycznych. Produkty wytwarzane z tworzyw sztucznych mogą mieć dowolne cechy użytkowe w zakresie kształtu, estetyki, parametrów mechanicznych, temperaturowych, obecnie także w zakresie biodegradowalności.

Historycznie ogromna popularność tworzyw sztucznych od lat 60-tych XX wieku wynikała z potrzeby zastąpienia drogich surowców naturalnych tańszym, ale jakościowo akceptowalnym substytutem. Obecnie poza walorami dostrzega się także negatywne strony użytkowania tworzyw sztucznych do których niewątpliwie należy zaliczyć problemy z ich recyklingiem, powstawanie mikro i nano plastiku. Niestety prawdopodobnie XXI wiek zostanie zapamiętany jako epoka plastiku. Według OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development) w roku 2019 r. wyprodukowano ponad 353 mln ton odpadów pochodzących z tworzyw sztucznych, a w 2060 roku będziemy produkować ich około 1014 mln ton. Należy zauważyć, że plastiki nie degradują się definitywnie, ale rozpadają się na mniejsze frakcje mikro i nano cząstki które rozprzestrzeniają się w sposób niekontrolowany po całej planecie. Niestety nie ma możliwości wyeliminowania tworzyw sztucznych gdyż jako produkty i surowce stanowią ważny element naszego życia. Można natomiast projektować nowe rozwiązania oraz weryfikować ich jakość w taki sposób, żeby minimalizować ich negatywny wpływ na środowisko. Kluczowa w tym zakresie jest kontrola wielu parametrów nowo projektowanych tworzyw sztucznych w tym także ich gęstości.

Weryfikacja gęstości tworzyw sztucznych jest kluczowa z kilku powodów. Przede wszystkim zapewnia, to że materiał spełnia określone normy jakościowe i jest spójny w całej partii produkcyjnej. Jest to szczególnie istotne w kontaktach B2B, gdzie zastosowanie ma podejście procesowe w Systemach Zarządzania Jakością. Właściwości mechaniczne gotowego wyrobu, takie jak wytrzymałość, twardość, elastyczność mogą być silnie związane z gęstością granulatu wykorzystanego w procesie technologicznym, zwłaszcza gdy procesy wtrysku, wytłaczania, formowania nie są optymalne. Badanie gęstości tworzyw sztucznych zazwyczaj wykonuje się zgodnie z wymaganiami takich norm jak ISO 1183:2019, ASTM D792:20, ale zastosowanie może mieć także dokument OIML G 14:2011. Warto zauważyć, że dokumenty normatywne zawierają opis metody, ale nie uwzględniają wielu problemów, które mogą pojawić się podczas pomiarów. Właściwa interpretacja wyników wymaga uwzględnienia potencjalnych źródeł błędów, takich jak obecność pęcherzyków powietrza, niejednorodność próbki, stabilność układu pomiarowego itd. Dbłość o szczegóły i staranność w wykonywaniu badań są kluczowe dla uzyskania wiarygodnych wyników. Typowe gęstości dla niektórych tworzyw sztucznych pokazano w tabeli 1.

Tabela 1. Gęstości niektórych tworzyw sztucznych

Nazwa	Symbol	Gęstość [g/cm ³]
Akrylonitryl-butadien-styren	ABS	1.04 ÷ 1.06
Octan celulozy	CA	1.25 ÷ 1.35
Polipropylen	PP	0.85 ÷ 0.92
Polietylen wysokociśnieniowy	LDPE	0.89 ÷ 0.93
Polietylen niskociśnieniowy	HDPE	0.94 ÷ 0.98
Polibuten-1	PB	0.91 ÷ 0.92
Polistyren	PS	1.04 ÷ 1.08
Poliamid	PA	1.01 ÷ 1.09
Poliamid 6,6	PA 66	1.13 ÷ 1.16
Poli(metakrylan metylu)	PMMA	1.16 ÷ 1.20
Poli(octan winylu)	PVA	1.17 ÷ 1.20
Propionian celulozy	CP	1.18 ÷ 1.24
Poliwęglan	PC	1.20 ÷ 1.22
Poli(alkohol winylowy)	PVAL	1.21 ÷ 1.31
Poli(fluorek winylu)	PVF	1.30 ÷ 1.40
Poli(tereftalan etylenu)	PET	1.38 ÷ 1.41
Poli(chlorek winylu)	PVC(-U)	1.38 ÷ 1.41
Polioksymetylen	POM	1.41 ÷ 1.43
Politetrafluoroetylen	PTFE	2.10 ÷ 2.30

Wyznaczanie gęstości tworzyw sztucznych można przeprowadzić także metodą piknometryczną lub metodą kolumny gradientowej, ale niezależnie od zastosowanej metody wynik pomiaru powinien być dokładny.

METODA BADAWCZA

W metodzie zanurzeniowej wykorzystano wagę serii AS 220.X2 PLUS, z działką elementarną w zakresie pomiarów masy $d=0.1$ mg oraz specjalny układ szalek, który umożliwia pomiar masy próbki w powietrzu oraz w cieczy. Zasada pomiaru wykorzystuje prawo Archimedesusa wg. którego ciało zanurzone w cieczy traci pozornie na ciężarze tyle, ile wynosi ciężar cieczy wypartej przez to ciało. Jest to prosta i uniwersalna technika umożliwiająca badanie próbek o różnych kształtach, co czyni ją niezwykle wszechstronną i użyteczną w różnych zastosowaniach. Wyznaczanie gęstości tworzywa za pomocą metody immersyjnej bazuje na obliczeniach zgodnie z poniższą zależnością:

$$\rho_s = \frac{M_1}{M_1 - M_2} \times \rho_c \quad (1)$$

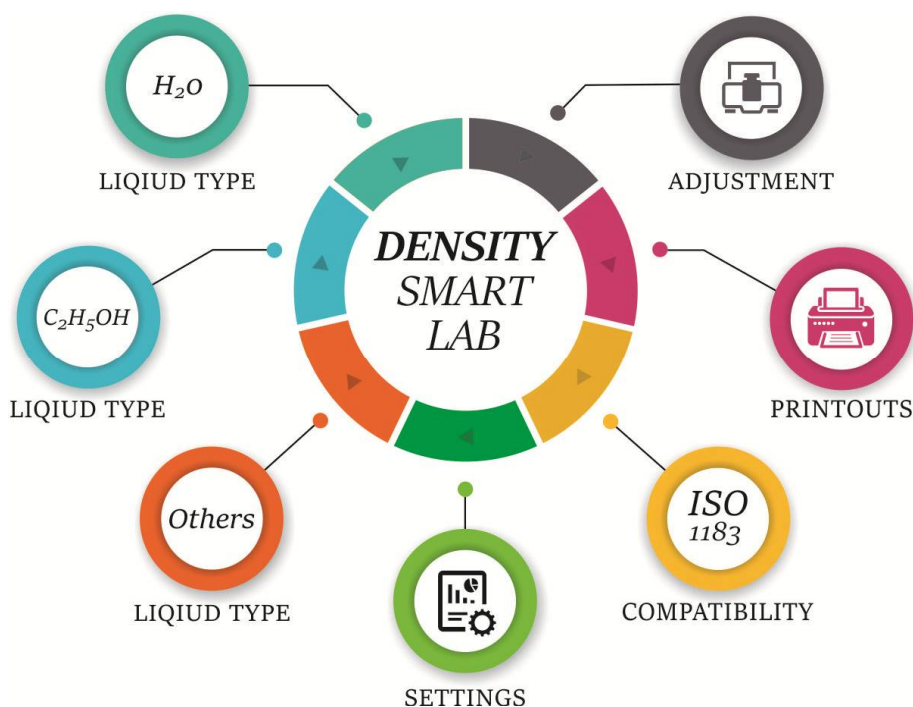
gdzie: ρ_s – gęstość badanej próbki
 M_1 – masa próbki w powietrzu
 M_2 – masa próbki w cieczy
 ρ_c – gęstość cieczy

Podczas pomiaru masy ciała w cieczy poza siłą grawitacyjną występuje także siła wyporu, toteż zależność opisująca wynik pomiaru masy próbki w cieczy ma postać przedstawioną zależnością (2).

$$R = F_G - F_W = (\rho_c \times V \times g) - (\rho_w \times V \times g) \quad (2)$$

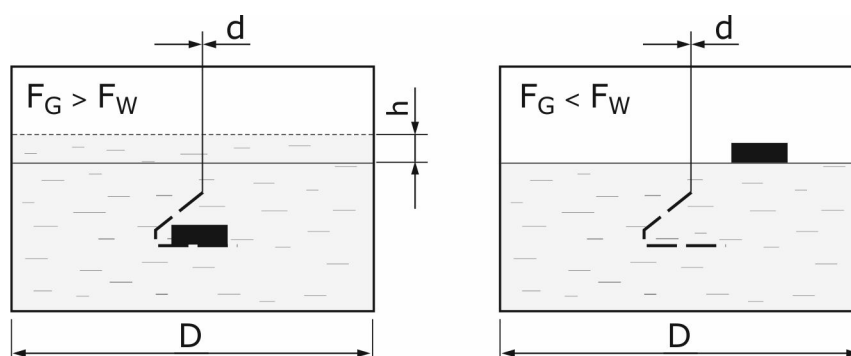
gdzie: R – wynik pomiaru
 F_G – siła grawitacyjna
 F_W – siła wyporu
 ρ_c - gęstość ciała
 V – objętość ciała lub objętość wypieranego płynu równa objętości części ciała zanurzonego w płynie
 g – przyspieszenie ziemskie
 ρ_w - gęstość cieczy

Możliwość metody immersyjnej w zakresie pomiarów gęstości pokazano na rysunku 1. Jest to standard dla wszystkich wag laboratoryjnych jakie obecnie produkuje firma Radwag.



Rysunek 1. Gęstość ciała stałego – możliwości metody

Należy zauważyć, że zależnie od gęstości badanej próbki możliwe są dwie sytuacje gdy badanie odbywa się w wodzie destylowanej ($\rho=1 \text{ g/cm}^3$). W pierwszej, siła grawitacyjna ma wartość większą niż siła wyporu poprzez co próbka grawitacyjnie opada na dolną szalkę zestawu. W drugim przypadku siła wyporu ma wartość większą niż siła grawitacyjna i próbka unosi się na powierzchni cieczy. Żeby zatem dokonać pomiaru próbkę należy umieścić pod dolną szalkę zestawu, co wymaga pewnej wprawy od operatora wagi. Różnice te zaprezentowano graficznie na rysunku 2.



Rysunek 2. Siła wyporu w badaniach gęstości tworzyw sztucznych

Cieczą immersyjną zazwyczaj jest woda destylowana, której gęstość wynosi ok. $0,99\text{g/cm}^3$. Możliwe jest także zastosowanie alkoholu etylowego, gęstość w 20°C $\sim 0,79\text{g/cm}^3$ w którym dla większości tworzy sztucznych nie obserwuje się efektu pływalności próbki.

Czynnikiem zakłócającym pomiar masy próbki w cieczy są pęcherze powietrza, które mogą przyczepiać się do zatłuszczonych powierzchni próbki. Przy założeniu, że pęcherz powietrza jest idealną kulą o średnicy 1 mm, to jego średnicę opisuje zależność (3).

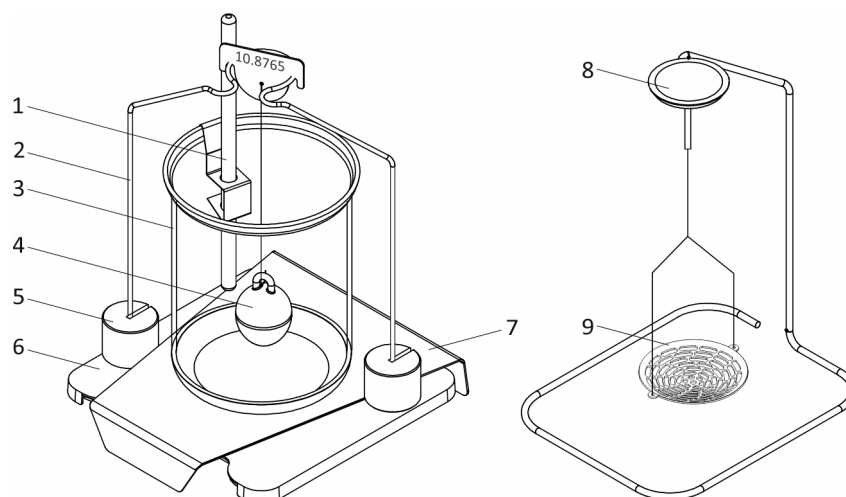
$$V_p = \frac{4}{3} \times \pi \times r_p^3 \quad (3)$$

gdzie: V_p – objętość pęcherzyka powietrza
 r_p – promień pęcherzyka powietrza
 π - 3,141592...

Uwzględniając efekt działania siły grawitacyjnej i siły wyporu można oszacować, że pojedynczy pęcherz powietrza wprowadza do analizy błąd w wyznaczaniu gęstości próbki ok. 0.01g/cm^3 . Z tego powodu kontrola wizualna próbki ważonej w cieczy jest wymagana. Zanurzenie próbki w cieczy powoduje efekt przemieszczenia części cieczy na wysokość h , (rys. 2), a wypierana do góry ciecz napotyka na opór, jaki stawia ciężno łączące szalki. Dla bardzo dokładnych analiz wpływ tego zjawiska można wyeliminować poprzez współczynnik korekcyjny, który należy wyliczyć z zależności (4). Wartość tego współczynnika uwzględnia grubość ciężna (d) oraz średnicę zlewki (D) w której wykonywane jest badanie.

$$WCC = 1 - 2 \times \frac{d^2}{D^2} \quad (4)$$

Na podstawie równania (4) można stwierdzić, że dla minimalnej grubości ciężna na której jest zawieszona dolna szalka zestawu oraz maksymalnej średnicy zlewki współczynnik korekcyjny WCC dąży do wartości 1. Dla zestawu pokazanego na rysunku 3, wartość WCC wnosi 0,9985, jest więc nieistotna.



Rysunek 3. Zestaw do badania gęstości ciał stałych i cieczy

1 – termometr kontrolny, 2 – wieszak szalek, 3 – zlewka, 4 – nurnik, 5 – dociążenie, 6 – szalka wagi, 7 – podstawa, 8 – górna szalka zestawu, 9 – dolna szalka zestawu

Mimo tego że metoda zanurzeniowa jest stosunkowo łatwa do adaptacji istnieje szereg wymagań mających wpływ na dokładność analizy:

- wyznaczenie gęstości tworzyw sztucznych metodą immersyjną musi być prowadzone w kontrolowanych warunkach klimatycznych, aby uniknąć zmian gęstości cieczy immersyjnej oraz badanej próbki.
- waga nie może znajdować się w pobliżu drzwi, okien, klimatyzacji, wentylatorów, ciągów komunikacyjnych ani innych miejsc i urządzeń generujących podmuchy powietrza, ponieważ mogą one skutkować niestabilnymi wskazaniem i wydłużonym czasem ważenia.
- próbka musi być odtłuszczona, jednorodna, bez pęcherzyków powietrza, zanieczyszczeń czy wad powierzchniowych, które mogłyby wpłynąć na dokładność pomiaru.
- badanie gęstości tzw. re-granulatów tworzyw sztucznych może być obarczone większym błędem losowym ze względu na potencjalną niejednorodność próbki, która pochodzi z przetwórstwa wtórnego

MATERIAŁ BADAWCZY

Materiał badawczy stanowiło 13 rodzajów granulatów tworzyw sztucznych, których gęstość po okresie kondycjonowania została zweryfikowana za pomocą zestawu do badania gęstości ciał stałych produkcji firmy Radwag Wagi Elektroniczne. Badania przeprowadzono w stabilnych warunkach środowiskowych w zakresie temperatury (23°C) i wilgotności (54%). Wykaz próbek zawiera tabela 2.

Tabela 2. Wykaz próbek granulatów tworzyw sztucznych

L.p.	Nazwa
1.	PA 6 GF 15 – Ravamid B GF 15 BK 45
2.	PA 66/6 FR 30 – Slovamid 66/6 FRC 3 TS 315/9M
3.	ABS – Polylac PA 717C
4.	PP – Borealis, homopolymer
5.	LDPE FT 3200
6.	MPE 1327 MD, kopolimer etylenu i 1-heksenu
7.	HDPE – HYA 600
8.	EVA FLOO 119, Kopolimer etylenu i octanu winylu
9.	PC /ABS PULSE GX70 NATUR
10.	ASA LURAN S778 T SPF 30 SW 36831
11.	DAPLEN E E058AL-9557
12.	TPE-S BADAFLEX 60A 5123 FR S1
13.	PA6 SLOVAMID 6 OB 229 RED

Uwzględniając realia i możliwości techniczne w zakresie kontroli gęstości jaka jest wykonywana przez producentów i odbiorców granulatów tworzyw sztucznych, próbki w pierwszym etapie badań nie były przetwarzane z wykorzystaniem plastyfikatora. Należy jednak zwrócić uwagę, że określenie współczynnika płynięcia MFI (Melt Flow Index) z wykorzystaniem plastyfikatora jest jedną z istotnych informacji dla procesu technologii przetwórstwa tworzyw sztucznych. W przypadku określania MFI uzyskuje się ciągłe kawałki przetopionego tworzywa, które następnie można wykorzystać w badaniach gęstości. Taki proces zastosowano w przypadku próbek numer 7 oraz 5 celem stwierdzenia, czy przetwarzanie tworzywa ma istotny wpływ na jego gęstość.

CZEŚĆ BADAWCZA

Celem badań było porównanie dokładności i precyzji metody zależnie od rodzaju cieczy immersyjnej, wykazując jednocześnie ergonomię, mocne i słabe strony zastosowanych metod badawczych. Wyniki gęstości jakie uzyskano podczas testów porównano z wartościami katalogowymi jakie zawierają zazwyczaj karty charakterystyki produktów. Różnica gęstości tworzyw sztucznych w odniesieniu do gęstości referencyjnej może wynikać z dodatków wzbogacających granulaty oraz z niedoskonałości metod badawczych. Wyniki gęstości jakie uzyskano podczas pomiarów w wodzie destylowanej oraz w alkoholu etylowym zaprezentowano w tabeli 3.

Tabela 3. Gęstość granulatów tworzyw sztucznych zależnie do typu cieczy immersyjnej, średnia \pm S.

Próbka		Gęstość granulatów [g/cm ³]				
		Dane kat.	H ₂ O	$ \delta _{H_2O}$	C ₂ H ₅ OH	$ \delta _{C_2H_5OH}$
1.	PA 6 GF 15	1,23	1,20 \pm 0,009	0,03	1,21 \pm 0,008	0,02
2.	PA 66/6 FR 30	1,19	1,16 \pm 0,005	0,03	1,17 \pm 0,008	0,02
3.	ABS – Polylac	1,04	1,04 \pm 0,007	0,00	1,04 \pm 0,005	0,00
4.	PP – Borealis	0,89	0,90 \pm 0,004	0,01	0,89 \pm 0,001	0,00
5.	LDPE FT 3200	0,92	0,92 \pm 0,002	0,00	0,92 \pm 0,002	0,00
6.	MPE 1327 MD	0,93	0,92 \pm 0,003	0,01	0,93 \pm 0,001	0,00
7.	HPDE- HYA 600	0,95	0,92 \pm 0,002	0,03	0,92 \pm 0,001	0,03
8.	EVA FLOO 119	0,92	0,94 \pm 0,004	0,02	0,94 \pm 0,003	0,02
9.	PC /ABS PULSE GX70 NATUR	1,11	1,08 \pm 0,001	0,03	1,07 \pm 0,002	0,04
10.	ASA LURAN S778 T SPF 30 SW 36831	1,07	1,03 \pm 0,003	0,04	1,02 \pm 0,004	0,05
11.	DAPLEN E E058AL-9557	0,9 \div 1,0	0,97 \pm 0,002	0,03	0,96 \pm 0,001	0,04
12.	TPE-S BADAFLEX 60A 5123 FR S1	1,30	1,27 \pm 0,005	0,03	1,26 \pm 0,003	0,04
13.	PA6 SLOVAMID 6 OB 229 RED	1,14	1,12 \pm 0,003	0,02	1,11 \pm 0,003	0,03

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że badanie gęstości granulatów można zamiennie wykonywać w wodzie destylowanej lub w alkoholu etylowym. Różnica między wynikami gęstości z obydwu metod wynosi maksymalnie 0.01 g/cm³. Należy jednak zwrócić uwagę, iż pomiar próbek o gęstości mniejszej niż 1g/cm³ wymaga od operatora większego doświadczenia i staranności.

Umieszczenie próbki pod dolną szalką zestawu polega na zanurzeniu pęsety z próbką w miejscu pod szalką zestawu i zwolnieniu próbki. W efekcie pływalności próbka powinna znaleźć się pod dolną szalką wywołując efekt zmiany wskazania wagi. Podczas tej operacji niepożądane są jakiegokolwiek udary, więc powinno to być wykonane bezkolizyjnie. Precyzja pomiarów w cyklu badawczym wykazana jako odchylenie standardowe z serii pomiarów zawierała się w zakresie $0,009 \div 0,001\text{g/cm}^3$ i nie była zależna od rodzaju cieczy w której wykonywano badanie.

Z metrologicznego punktu widzenia wartość błędu losowego nie powinna być większa niż $0,003\text{g/cm}^3$. Dla takiej wartości mamy pewność, że maksymalny wpływ błędu losowego na wynik pomiaru nie jest większy niż ok. $\pm 0,0081\text{g/cm}^3$. W przypadku najgorszej precyzji jaką uzyskano dla próbki PA 6GF15, pomiar w wodzie, wpływ błędu losowego na wynik gęstości wynosi już $0,0243\text{g/cm}^3$, co może istotnie fałszować informację o rzeczywistej gęstości granulatu. Widok tej próbki w czasie badania pokazano na rysunku 4.



Rysunek 4. Badanie granulatu PA 6 GF 15 w wodzie destylowanej
Pomiar masy próbki w powietrzu oraz w cieczy na dolnej szalce zestawu

Powyższe wnioski są przesłanką dla doskonalenia metod badawczych oraz istotną informacją, że wartość średnia nie zawsze prezentuje wynik dokładny. Terminy związane z dokładnością metod badawczych zawiera dokument PN-ISO 5725-1 „Dokładność (poprawność i precyzja) metod pomiarowych i wyników pomiarów, Część 1: ogólne zasady i definicje”. Niestety ocena jakości produktu na wyjściu do systemu lub w trakcie procesów technologicznych musi bazować na metrologii, która jest nauką o pomiarach. Obecnie wielu użytkowników różnych systemów pomiarowych poszukuje gotowych rozwiązań w zakresie metod badawczych, czyli takich które przy małym nakładzie środków personalnych i ekonomicznych dają finalnie wynik pewny i dokładny. Kłopot zaczyna się wówczas, gdy w kontaktach B2B następuje weryfikacja parametrów produktu a wyniki z badań są rozbieżne.

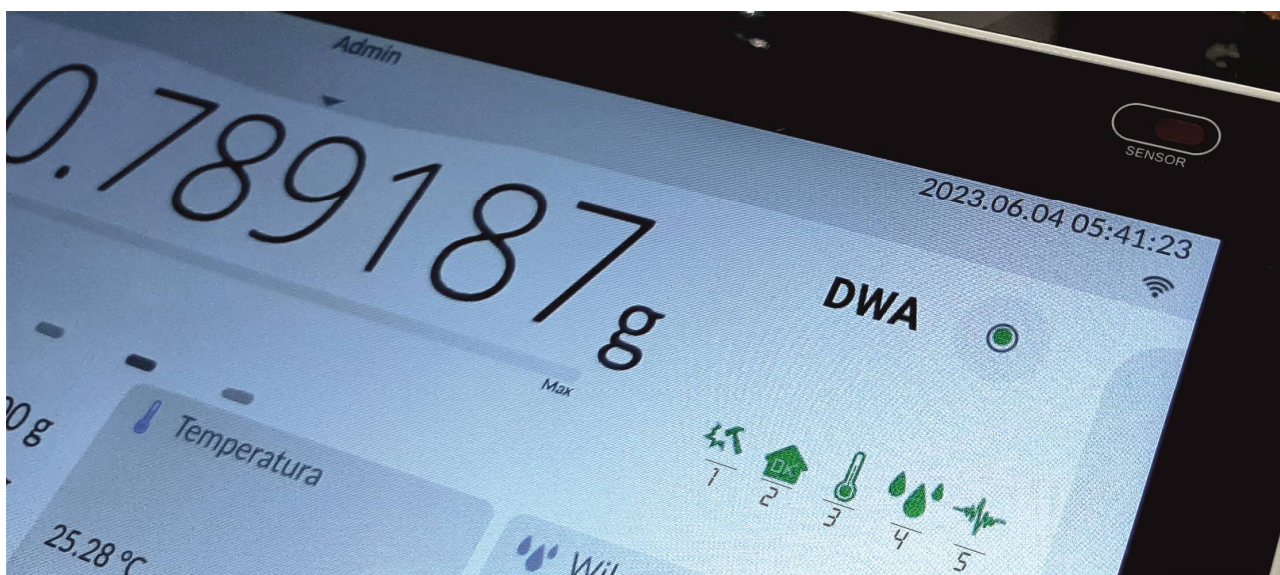
Dokumentowanie wyników z przeprowadzonych badań można zrealizować poprzez tradycyjny wydruk do drukarki lub aplikacji komputerowej. Przy zastosowaniu tzw. wydruków niestandardowych dokumentowanie może być rozbudowane o kolejne pola informacyjne.

-----Solids density-----	
Date	2024.12.30
Time	11:56:29
Balance S/N	654370
User	Alice
Liquid	Water
Temperature	22.0 °C
Liquids density	0.99780 g/cm ³
Weighing in air	0.7381 g
Weighing in liquid	-0.0673 g
Density	0.914423 g/cm ³

Signature	

Rysunek 5. Wydruk z procedury badania gęstości ciała stałego

Wybór systemu wagowego jaki będzie wykorzystany w pomiarach gęstości powinien również uwzględniać jego możliwości w zakresie gromadzenia informacji. Najbardziej rozbudowanym jest ten wyposażony w terminal serii 5Y, który ma możliwość zapisu wszystkich raportów z procedury badania gęstości. Ponadto wyposażony jest w szereg ergonomicznych funkcji związanych z bezpieczeństwem np. logowanie do systemu oraz metrologią tzw. Digital Weighing Auditor , rys. 6.



Rysunek 6. Fragment wyświetlacza wagi serii 5Y – Aplikacja Digital Weighing Auditor

1 – monitoring jakości ważenia (udary), 2 – status Digital Weighing Auditor, 3 – kontrola temperatury, 4 – kontrola wilgotności, 5 – detekcja drgań podłoża

PODSUMOWANIE

Dokładność wyznaczania gęstości tworzyw metodą immersyjną zależy od wielu czynników, takich jak właściwości próbki, stabilności środowiska pracy, umiejętności operatora, występowanie pęcherzy powietrza, przygotowanie próbki do badań itd. Niewątpliwie najlepszym rozwiązaniem jest takie, którym próbka granulatu jest przetopiona za pomocą plastyfikatora do postaci jednorodnych kawałków. W tym przypadku wielkość próbki badanej może wynosić co najmniej 1g, tak jak podaje wymaganie wg. ISO 1185 punkt. 5.1.3.

Jest to istotne, gdyż w takim przypadku wpływ błędu losowego na wartość średnią gęstości jest minimalny. Praktyka pokazuje jednak, że w zakładach przetwórstwa tworzy sztucznych dość rzadko wyznacza się MFI, gdyż przyjmuje się, że jest to stała wartość charakterystyczna dla danego tworzywa. Badania które przeprowadzono pokazały, że dokładne badanie gęstości jest możliwe także dla znacznie mniejszych próbek, jednakże wymaga ono więcej czasu i staranności w procesie badawczym.

Bibliografia:

1. ISO 1183-1: Metody oznaczania gęstości tworzyw sztucznych nieporowatych - Część 1: Metoda zanurzeniowa, metoda piknometru cieczowego i metoda miareczkowa.
2. OIML G 14: Pomiar gęstości według OIML.
3. ASTM D792: Standardowe metody badania gęstości i ciężaru właściwego.
4. <https://www.plastech.pl/wiadomosci/Branza-tworzyw-sztucznych-w-obliczu-nowych-wyzwan-19038>
5. Wilczyński K., „Przetwórstwo tworzyw polimerowych”, Wydawnictwo Politechniki Warszawskiej, 2018.
6. PN-ISO 5725-1 „Dokładność (poprawność i precyzja) metod pomiarowych i wyników pomiarów. Część 1: ogólne zasady i definicje.
7. Tsuchimoto I., Kajikawa Y., „Recycling of Plastic Waste: A Systematic Review Using Bibliometric Analysis” Sustainability14(24), 2022.
8. <https://www.weforum.org/agenda/2022/06/recycling-global-statistics-facts-plastic-paper/>
9. <https://www.tworzywa.pwr.edu.pl/pl/dydaktyka/gestosc>