

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.03.021

影响塑料密度测量准确性因素的探讨

梁秀丽,王建国,王强,梁旭,茅燕燕,郭红枫

(中国兵器工业集团第五三研究所余姚分所,浙江余姚 315400)

摘要:分析了影响塑料密度测量准确性的几种因素。从制样、取样、测量等方面进行了详细分析,探讨了注塑工艺条件及塑料含水率对塑料密度的影响,取样时尽量选取样品中部,测量时不可忽视悬丝质量等细节的影响,指出了提高密度测量准确度的正确操作方法。只有严格控制制样及测量中的各个环节,才可以保证塑料密度测量的准确性。

关键词:塑料;浸渍法;密度;准确性;影响因素

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)03-0086-04

Discussion on Factors Affecting Measurement Accuracy of Density of Plastics

Liang Xiuli, Wang Jianguo, Wang Qiang, Liang Xu, Mao Yanyan, Guo Hongfeng

(CNGC Institute 53 Yuyao Branch, Yuyao 315400, China)

Abstract: Several factors influencing measuring accuracy of the density of plastics were analyzed. The aspects such as sample preparation, sampling, measuring were analyzed in detail. The impact of plastic injection molding process conditions and moisture content of plastics on density of plastics was discussed. Try to select the central of sampling, and the impact of cremaster quality etc. during measurement can not be ignored. The correct operation method to increase accuracy of density measurement was pointed. Only strict control each link of sample preparation and measurement, we can ensure measuring accuracy of the density of plastics.

Keywords: plastics ; impregnation method ; density ; accuracy ; influencing factors

塑料的密度通常用来考察塑料材料的物理结构或组成的变化,也是用来评价材料均一性的一个重要技术指标,塑料密度对于鉴别未知高聚物材料也很有用,如果与其它化学鉴定方法结合,能非常简单地鉴别某些高聚物材料,因此塑料密度测量在塑料行业中的应用非常广泛。对于模塑或挤出的无孔塑料,最常用、最简单的密度测量方法是浸渍法。浸渍法测量塑料密度时,通常需要将塑料粒料制成样品后进行测量。塑料密度测量的准确与否,反映了材料组成的稳定性和质量。对于塑料密度测量准确性的影响因素,徐伟新等^[1]分析了PVC-U管材密度测量中的不确定度因素;华正法等^[2]采用D-H100型密度仪测量聚氯乙烯的密度,给出了测量不确定度来源;张霞等^[3]对塑料密度测量审核中的影响因素进行了分析。他们均从测量的角度分析了影响塑料密度测量结果的因素,并进行了测量不确定度的评定,但并没有关注样品本身的特性。

笔者在工作中常常发现,对于同一批样品,测量得到的密度量值分散性较大,为了找到原因,提高测量结果的准确性,对制样、取样、测量等过程进行了探讨研究,分析了影响密度结果的几种因素,有助

于正确控制制样、取样、测量等各环节,提高塑料密度测定结果准确性。

1 实验部分

1.1 主要原材料

聚丙烯(PP):30%玻璃纤维增强,上海启伟新材料科技有限公司。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机:CTE35型,南京科亚化工设备制造有限公司;

注塑机:HTF90WI型,宁波海天集团股份有限公司;

电光分析天平: TG328B型,上海天平仪器厂;

恒温水浴:恒温精度0.1℃,上海标本模型厂;

精密温度计:分度值0.1℃,江苏常州市新华仪表厂;

固定支架:自制;

浸渍容器:100 ml烧杯,市售;

悬丝:金属丝或发丝,直径不大于0.5 mm。

联系人:梁秀丽,高级工程师,主要从事黏度和密度计量及塑料测试研究

收稿日期:2014-01-03

1.3 样品制备

(1) 制备样品。

将在一定温度下烘干的粒料加入注塑机中,控制一定的注射温度、速度、压力,制成尺寸为80 mm×10 mm×4 mm的样品。

(2) 样品状态调节。

对于样品的状态调节,根据要求及样品的稳定状态而定,通常按照 GB/T2918-1998《塑料试样状态调节和试验的标准环境中的规定》进行样品调节,试验前将样品放在环境温度(23±2)℃;相对湿度(50±5)%的环境中放置一定时间,使样品达到所需试验温度,相对湿度也达到平衡。

(3) 测量样品的制取。

将经过状态调节后的样品,切割制成尺寸约为20 mm×10 mm×4 mm的小试条,并用刀片修剪毛边,使样品表面光滑,用于密度测量。

1.4 密度测量原理及过程

依据阿基米德定律,利用测定样品排开液体的体积而测得密度。采用浸渍法,按照 GB/T1033.1-2008 A 法操作,即称量由悬丝悬挂的样品在空气中表观质量,并将样品浸入放在固定支架上装满纯水的烧杯中称其表观质量,浸渍液在(23±0.1)℃下恒温,根据样品在空气中的表观质量和在浸渍液中的表观质量差,按照公式(1)~(3)计算样品的密度。

$$\rho = \frac{m_{S,A}}{V} \quad (1)$$

$$V = \frac{m_{S,A} - m_{S,IL}}{\rho_{IL}} \quad (2)$$

$$\rho = \frac{m_{S,A} \times \rho_{IL}}{m_{S,A} - m_{S,IL}} \quad (3)$$

式中: ρ —样品的密度, g/cm³;

V —样品的体积, cm³;

$m_{S,A}$ —样品在空气中的表观质量, g;

$m_{S,IL}$ —样品在浸渍液中的表观质量, g;

ρ_{IL} —测定温度下浸渍液的密度, g/cm³。

2 结果讨论

由式(1), (2), (3)可知,浸渍法测量塑料密度的误差来源主要有以下三个方面:样品本身体积的不准确,主要因为粒料中含水使制样时产生气孔和裂纹、注射过程中的温度和压力等影响致使制样密度不均;测量器具本身的误差,主要是由于天平校准的不确定性及天平的变动性;测量过程的不确定性,主要受室温和液体温度及气泡等方面影响。

2.1 样品的影响

样品密度的测量是基于对体积的准确测量,样品的密度与含水率、注射制件、状态调节和取样有关,这是决定样品密度准确性的关键因素之一。

(1) 样品含水率的影响。

塑料中如果含水较多,不仅会使样品产生气孔或裂纹,密度分散性大,对于一些水敏材料^[4],即使含水量少,在高温、高压下也会分解,因而影响塑料密度的准确性。

聚合物结构中,如果含有易于水解的碳-杂链基团(如聚酰胺基、酯基、氰基、醚基等),这些聚合物在一定注射温度下易与水发生降解反应^[5],使其产生低分子物质,影响材料密度的准确性,因此在进行注射制样前,应先把试料烘干,去除水分,尤其对于吸水性较强的塑料,制样前的烘干尤为重要,根据不同的材料和含水量的不同控制不同的温度和时间,这是保证材料密度测量的首要条件。

(2) 注射工艺的影响。

由于制样过程中受注射温度、注射压力、注射速度、保压压力及保压时间等多种因素的影响,使得注塑样品的密度分布不均,影响了样品的密度测量准确性。

在注塑制样时,同一种样品的密度有时分布不均^[5],主要有两个方面原因:(1)注塑件冷却至玻璃化转变温度(T_g)时,由于迅速冷却而使不均匀的密度冻结;(2)由于残余应力的影响。

据介绍^[5],在研究冷却条件对塑料密度分布的影响时,通过对聚合物进行淬火试验时发现,迅速冷却的试件比慢冷却的试件的密度低。温度在高于 T_g 时,聚合物大分子的可动性迅速降低,黏度增加,温度在 T_g 时,松弛时间较长,在低冷却温度下,聚合物大分子本身不可能排列成平衡相态,而是冻结成具有较高容积(低密度)的非平衡相态,这就引起了倾向于实现平衡相态的内力,然而,由于冷却温度低于 T_g 时,聚合物大分子的可动性降低很多,故造成注塑件的物理力学性能在较长时间内发生变化。

注塑件的密度变化不仅与冷却状态有关,同时与熔体温度、注射压力、保压压力等有关。熔体的温度高,大分子链段伸展较大,占据的空间大,密度偏低;熔体的温度高,注塑件的密度较小,保压、注射压力较大及保压时间较长,制件的密度增大。而制件的冷却速度越快,制件密度越小,因此在注射制样时,一定注意根据不同的材料来控制熔体的温度、保

压及时间,减小对密度不均的影响。

(3) 状态调节的影响。

由于注塑样品在注射成型时存在残余应力,样品制备后存放的环境与存放的时间不同,导致样品内分子链热运动后的状态及与空气中水分交换达到的某种平衡状态也不相同,这必然要影响到样品密度测试结果。并且,样品在成型时,受模温、压力等因素的影响,成型后有后收缩现象。因此样品在进行密度测量前要对其进行状态调节,将样品放在环境温度 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $(50 \pm 5)\%$ 的环境中放置一定时间,使样品与所需试验温度、相对湿度达到平衡,以消除样品在制备与存放过程中各条件对样品的影响。否则将会因样品尺寸不稳定而影响密度的准确测量。

(4) 取样的影响。

在测试前,将经过状态调节的样品切割成一定尺寸的小试条,并用刀片修剪毛边,使样品表面光滑,如果不进行处理,样品带有毛刺,在浸渍液中,会有很多气泡吸附在毛刺或存留在表面凹陷部位,造成测量结果偏低。多次实验验证,样品测量前的处理不当,造成结果的分散性很大,因此密度测量前的处理是很重要的一个环节。

在切取样品时,取样的部位也很关键,尤其是对于改性塑料样品更应注意,应切取样品的中间部位。笔者在实践中发现,当切取样品的不同部位时,测得的密度相差很大,为了进一步验证这一影响,从制得的一批玻纤增强 PP 样品中取 10 根样品,分别切取了前段、末段和中间段,进行密度测试,比较其结果,结果见表 1。

表 1 不同部位取样的密度比较

编号	密度 / $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$			
	前段	中间段	末段	极差
1	1.119	1.124	1.122	0.005
2	1.115	1.128	1.120	0.013
3	1.117	1.125	1.121	0.008
4	1.117	1.125	1.122	0.008
5	1.116	1.124	1.124	0.008
6	1.117	1.125	1.126	0.009
7	1.116	1.125	1.123	0.009
8	1.116	1.125	1.118	0.009
9	1.115	1.126	1.122	0.011
10	1.119	1.127	1.124	0.008

2.2 天平的影响

浸渍法测量密度的测量器具主要是天平,通过测量样品的质量和在浸渍液中的质量而得到密度值,因此天平示值校准的准确性和示值的变动性直

接影响密度测量结果的准确性。虽然天平经检定合格,但仍有一定的误差,影响测量结果。并且称量时天平会有一定的变动性,天平的变动性随着使用时间和频次的增加,变动性会发生变化,因此在天平检定的有效期内,还要经常对天平进行核查,以保证天平的性能稳定和量值准确,否则,天平示值误差及变动性可能超差,对密度测量结果带来一定的影响。

2.3 测量过程的影响

(1) 介质温度变化影响。

测定密度的介质一般为纯水或其它液体,介质恒温一定时间后,立即进行样品密度测量,通常控制液体温度为 $(23 \pm 0.1)^\circ\text{C}$,由于液体介质的密度受温度影响较大,如果液体温度不准,则直接影响密度量值的准确性。以介质水为例,介质水温度控制为 $(23 \pm 0.1)^\circ\text{C}$,当温度变化 0.1 度时,用内插法计算得到水的密度变化约为 $0.000\,024\text{ g/cm}^3$,由式 (3) 可知,塑料密度量值是依赖介质的密度计算而得,对于密度较大的塑料材料其影响较大,因此,实验中严格控制液体介质的温度,可减小测量误差。

(2) 悬丝质量的影响。

在浸渍法中并不直接测量浮力,而是测量物体浸渍前的重力和浸渍后的重力的剩余量,计算出在浸渍液中重力的减少值^[6]。通常用悬丝悬挂样品,然而,悬丝有一部分浸入介质中增大了样品的体积,使得测出的质量不是样品独自在浸渍液中的表观质量,由于悬丝很轻,有时人们不计悬丝的质量,直接称取样品质量,这样会使测量结果偏大。笔者在多次实验中发现,如果不计悬丝质量,会使结果增大 $0.001 \sim 0.002\text{ g/cm}^3$,此影响量不可忽视。尤其悬丝为金属丝或较粗的发丝时,此影响会更大。因此,样品上附加悬丝质量应在样品和悬丝总质量余量中扣除,这样才能真正测出样品在浸渍液中的质量余量^[6],或者称量样品时用悬丝悬挂称量,并尽可能选用细的金属丝或发丝。

(3) 气泡的影响。

测量过程中,由于样品粗糙或填充剂的影响,样品不能与介质充分浸润,会使样品表面附有一定的气泡,尤其在样品的底部,当气泡很微小时可能无法看到,因此要充分振动样品,以驱尽气泡,否则使结果偏低,并且密度分散性很大。

3 结论

(1) 粒料中含水率及制样中的工艺条件控制对样品密度均匀性影响较大。测量样品的处理及切取

部位的选择是影响密度结果的重要因素,因此必须控制好粒料烘干、制样、取样这些环节。

(2) 测量过程中的细微控制很重要,悬丝的质量影响不容忽视,介质温度的变化及气泡的存在对测量结果有较大的影响。

(3) 浸渍法测量密度受多种因素影响。只有控制好制样、取样、测量等各个环节,才能保证塑料密度测量结果的准确和可靠。

参考文献

- [1] 徐伟新,李博. 浸渍法测量 PVC-U 管材密度的不确定度的评定[J]. 聚氯乙烯杂志,2007(6):16-18.
Xu Weixin, Li Bo. Evaluation on the uncertainty of measurement for the density of PVC-U pipes by a dipping method [J]. Journal of Polyvinyl Chloride, 2007(6):16-18.
- [2] 华正法,袁丽凤,俞雄飞. 塑料密度的不确定度的评定[J]. 计量与测试技术,2007,34(10):14-16.
Hua Zhengfa, Yuan Lifeng, Yu Xiongfei. Evaluation of uncertainty of measurement of plastic density[J]. Metrology and Measurement

Technique, 2007, 34(10):14-16.

- [3] 张霞,付建农,郑素萍,等. 塑料测量密度审核中的测量不确定度的评定[J]. 化学分析计量,2011,20(1):18-19.
Zhang Xia, Fu Jiannong, Zheng Suping et al. Evaluation of plastic density measurement uncertainty in measurement audit[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2011, 20(1):18-19.
- [4] 俞芳芳. 新编简明塑料模具实用手册[M]. 福建科学技术出版社, 2006.
Yu Fufang. New condensed plastic mold practical handbook[M]. Fujian Science and Technology Publishing House, 2006.
- [5] 马懿卿. 塑技工使用技术[M]. 北京:国防工业出版社,2007.
Ma Yiqing. Injection craftsmen using techniques[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2007.
- [6] 张贤达,沈晨中. 关于浸渍法测试塑料密度的问题和改进意见[J]. 理化检验-物理分册,2004,40(8):402-403.
Zhang Xianda, Shen Chenzhong. The problems and suggestions in determining the density of plastics about dip method[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part A(Physical Testing), 2004, 40(8):402-403.

我国将从地沟油中提炼生物塑料

我国企业将从捷克引进技术,利用国内规模巨大的地沟油资源生产聚羟基脂肪酸酯(PHA)生物塑料,并加工成利国利民的环保食品级包装材料。

江苏洁净环境科技有限公司和捷克共和国 Nafigate(纳菲盖特)公司不久前在京签订合作协议,将捷克布尔诺科技大学(Brno University of Technology) Ivana Marova 教授团队开发的 Hydal 技术实现商用化。

纳菲盖特董事长 Ladislav Mares 通过新闻稿表示,正在建设中试线,并同时建设首个大型工厂。该技术之前已经通过了半中试规模的检验。江苏洁净环境科技有限公司位于苏州,收集和加工地沟油。

纳菲盖特不愿透露投资或未来销售的数字。但据苏州日报报道,项目正式投产后,一年能生产 1.5 万 t PHA,产值约 5.2 亿元。

1 t 地沟油可转化生成 0.6 t PHA,与利用地沟油生产生物柴油相比,每吨地沟油产生的经济效益提高了 1.2 万元左右,并且社会效益更大。

“中方对我们的生物科技非常感兴趣,因为我们为中国的一大问题带来了解决方案。中国市场上有大量的厨余油。这是一种废料,而 Hydal 技术能实现巨大的经济价值。”

PHA 埋入土壤后,只需半年左右就能完全降解,而普通塑料的降解则需要上百年时间。

从 2015 年起,欧盟市场上将不允许出现使用粮食作为原材料生产的 PHA。因此,地沟油成为最佳生产原料。Mares 表示,“和竞争对手不一样,我们的方案不需要食物链的资源。我们不用消耗玉米或糖,从而保护人类的食物。”

(中国聚合物网)

日本成功将废塑料处理成塑料管

近期,日本三重县废料巨头——共和绿色环保管业株式会社青山明宪社长在深圳召开的新闻发布会上,展示了废塑料袋、塑料瓶、烂胶头这些令人头疼的塑料垃圾,经过特殊处理后是怎样成为市场上热销的大口径 PE、PP 塑料管道的,因此,掀起了一轮关于废塑料如何循环处理的新高潮。

青山明宪认为,塑料制品的回收和再利用是世界性问题,深埋、废电缆燃烧处理是常见方法,一些西方国家甚至把塑料垃圾运往发展中国家,给当地的环境带来危害。我国塑料制品的使用量极大,如何变废为宝不仅是环保课题,也存在着巨大商机。

从国际经验来看,塑料管道替代水泥、铁铸、陶瓷管道是大势所趋,我们对中国的塑料管道市场充满信心,利用国际合作加快循环经济技术发展新兴产业,对于深圳的产业升级意义深远。青山明宪表示,深圳市出台的有关鼓励循环经济发展的政策,为外资企业在中国发展再生资源产业提供了很好的平台,他们将在深圳设立塑料管道生产工厂和废旧塑料再利用研发中心,在深圳建设中国塑料管道出口基地。

(工程塑料网)

四川兴远翔海拟投 4 500 万元建塑料助剂项目

不久前,四川兴远翔海贸易有限公司拟投资 4 500 万元在四川德阳市旌阳区工业集中发展区新建年产 2 万 t 塑料助剂生产项目。该项目采用先进技术和先进工艺生产,属于国家鼓励的“三废”治理综合利用项目,符合国家产业政策。主要建设内容包括建设 4F 制腈蒸馏车间一座、建 2 层厂房 3 座(1 间加氢车间、2 间复配车间)、建单层厂房 1 座(制氢车间),同时配套建设相应的反应釜、各种泵类、管道等生产设备。

(慧聪网)