

# **Posouzení měřicích možností přístroje Identipol**

(vypracováno ve zkušební laboratoři Ústavu makromolekulární chemie v Praze)

## **Úvod**

Přístroj identiPol byl vyvinut firmou Lacerta Technology Ltd. za účelem rychlé a jednoduché identifikace termoplastických materiálů. Přístroj pracuje na principu kombinace metod dynamicko-mechanické analýzy a diferenciální skenovací kalorimetrie. Hlavní výhodou posuzovaného přístroje je malé množství zkoumaného materiálu nutné pro měření (1-2 granule), rychlost a jednoduchost měření a z toho vyplývající cenová výhodnost měření. Měřenými parametry je ztrátový faktor Tan Delta a rozdíl teplot Delta T, ze kterých jsou vyhodnocovány teplota skelného přechodu T<sub>g</sub> a teplota tání T<sub>m</sub>. Navíc je vyhodnocena hodnota End Point, což je teplota, při které přístroj již není schopný měřit tuhost materiálu díky jeho příliš nízké viskozitě.

## **Experimentální část**

Po dohodě se zadavatelem byly pro testování vybrány následující materiály:

1. PP
2. LDPE
3. HDPE1 (MFI=4 g/10min)
4. HDPE2 (MFI=0,4 g/10min)
5. LLDPE
6. PA6
7. PET
8. PS
9. ABS

Tyto materiály byly testovány v identifikačním módu přístroje, kdy po měření přístroj porovná hodnoty T<sub>g</sub>, T<sub>m</sub> a End point s databází základních polymerů a na základě největší shody identifikuje vzorek.

Dále byly z těchto materiálů připraveny následující polymerní směsi v daném hmotnostním poměru:

10. PP/HDPE 50/50
11. PP/PET 50/50
12. PP/PS 90/10
13. PP/PS 50/50
14. HDPE1/HDPE2 50/50

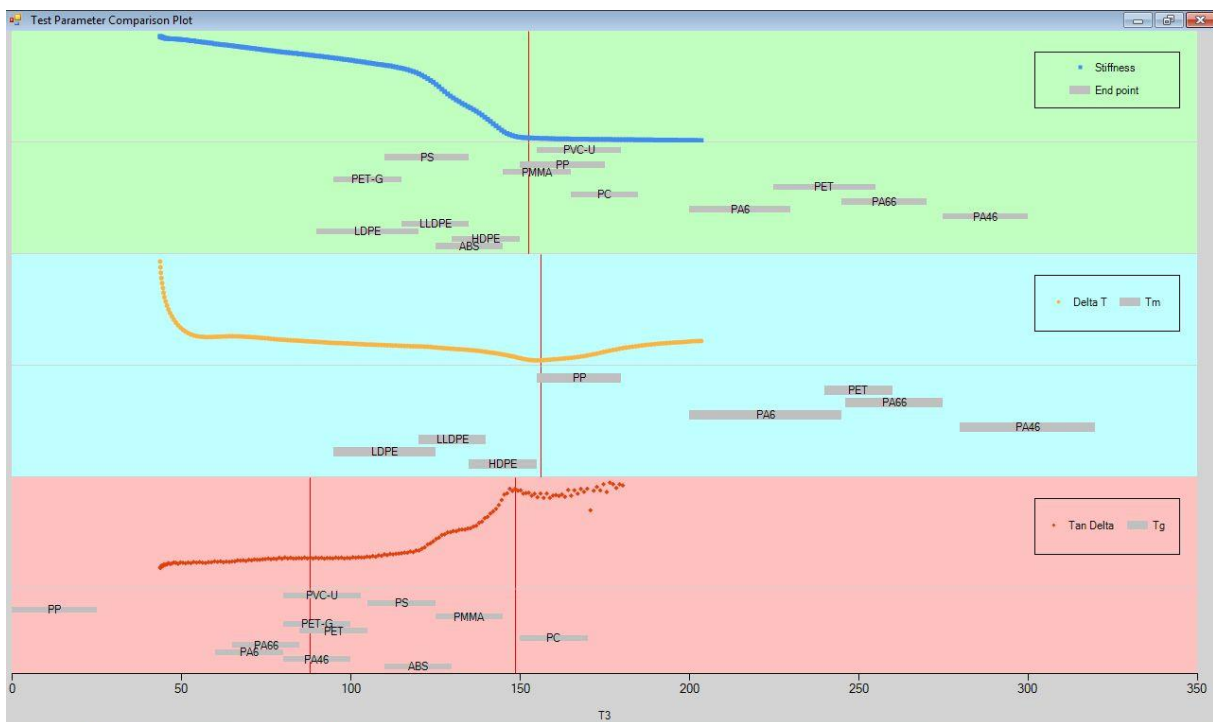
Připravené polymerní směsi byly také otestovány v identifikačním módu přístroje.

Z vybraného polypropylenu byla dále vytvořena referenční sada měření (10 jednotlivých měření stejného materiálu) pro měření v módu Quality Assurance (QA).

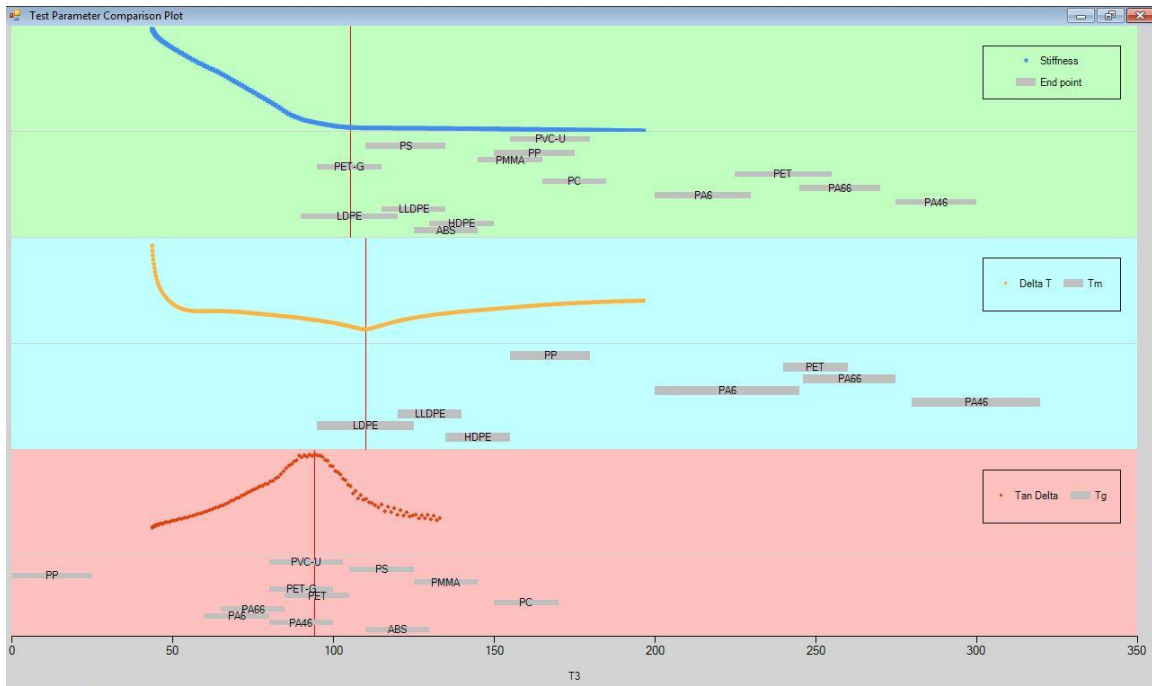
## Výsledky

### Identifikace

V identifikačním módu přístroje byly změřeny výše uvedené čisté polymery. S výjimkou HDPE a PS byly všechny materiály přístrojem jednoznačně a správně identifikovány. V případě obou měřených typů HDPE byl materiál identifikován nejednoznačně jako HDPE nebo LLDPE. Lineární typ nízkohustotního polyethylénu (LLDPE) byl naopak identifikován jako LDPE. PS byl identifikován nejednoznačně jako PS nebo ABS. Naměřené křivky společně s naměřenými hodnotami jsou ukázány na Obr. 1-9.



**Obr. 1.** Naměřené teplotní závislosti tuhosti, rozdílu teplot a ztrátového faktoru pro PP.

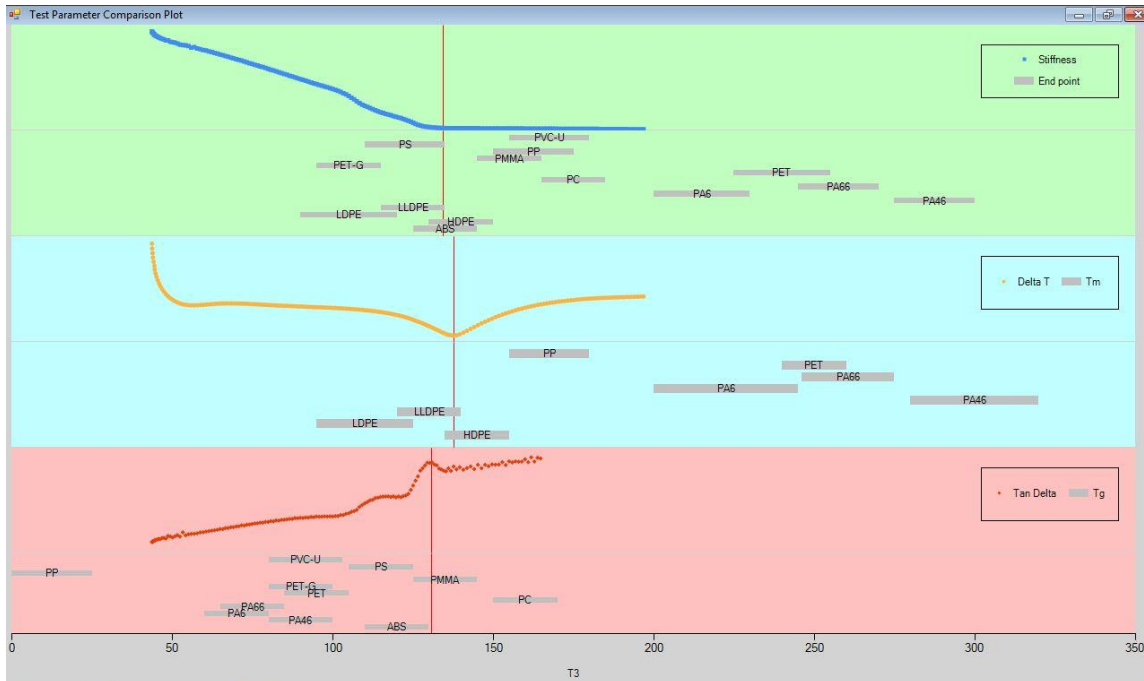


**Batch:ldpe 100 bw (In-House)**

**Grade: ()**

Sample	Tested On	Operator	Best Match	Tm	Tg	End point
1	7.5.2019 10:45:12	PC55\mereni	LDPE	110,1	Není číslo	105,3
Average:				110,1	Není číslo	105,3
Std. dev.						

**Obr. 2.** Naměřené teplotní závislosti tuhosti, rozdílu teplot a ztrátového faktoru pro LDPE.

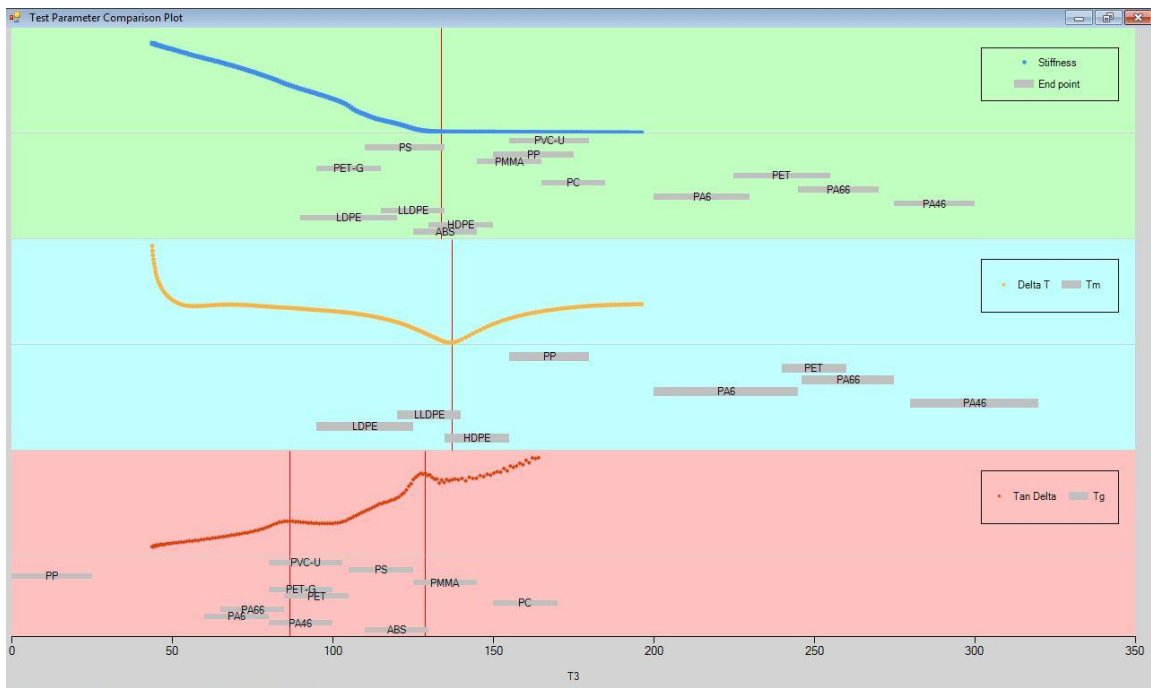


**Batch:HDPE (In-House)**

**Grade: ()**

Sample	Tested On	Operator	Best Match	Tm	Tg	End point
1	18.4.2019 11:05:44	PC55\mereni	HDPE, LLDPE	136,9	Není číslo	133,8
2	18.4.2019 11:36:37	PC55\mereni	HDPE, LLDPE	137,9	Není číslo	134,8
3	18.4.2019 12:01:25	PC55\mereni	HDPE, LLDPE	137,6	Není číslo	134,5
Average:				137,5	Není číslo	134,3
Std. dev.				0,5	Není číslo	0,5

**Obr. 3.** Naměřené teplotní závislosti tuhosti, rozdílu teplot a ztrátového faktoru pro HDPE1.



**Batch:hdpe hya600 (In-House)**

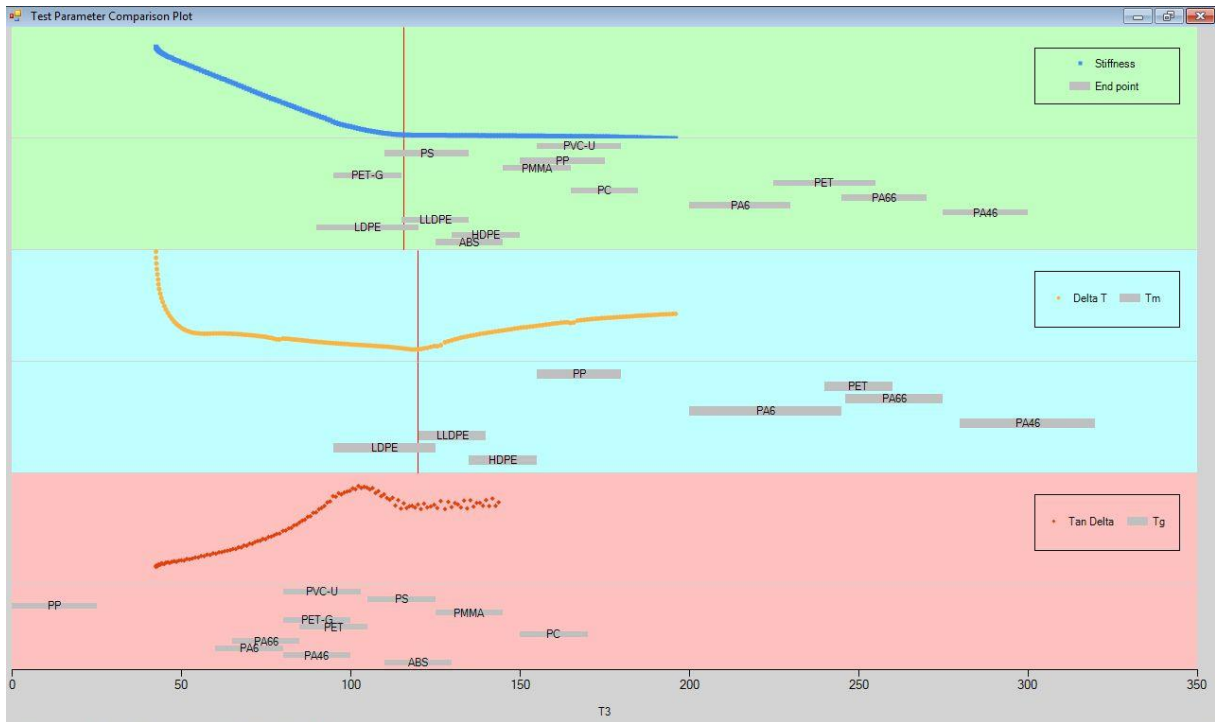
**Grade: ()**

Sample	Tested On	Operator	Best Match	Tm	Tg	End point
1	7.5.2019 11:02:13	PC55\mereni	HDPE, LLDPE	137,1	Není číslo	133,8

Average: 137,1    Není číslo    133,8

Std. dev.

**Obr. 4.** Naměřené teplotní závislosti tuhosti, rozdílu teplot a ztrátového faktoru pro HDPE2.



**Batch:lldpe (In-House)**

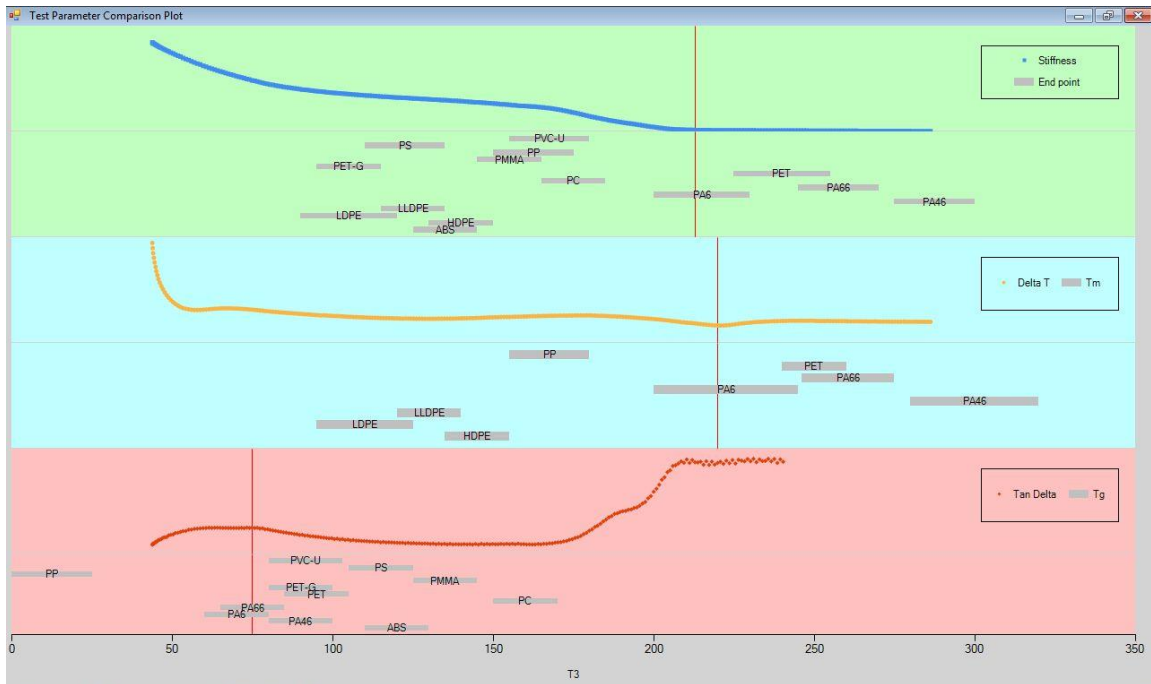
**Grade: ()**

Sample	Tested On	Operator	Best Match	Tm	Tg	End point
1	24.7.2019 11:25:22	PC55\mereni	LDPE	119,8	Není číslo	115,6

Average: 119,8    Není číslo    115,6

Std. dev.

**Obr. 5.** Naměřené teplotní závislosti tuhosti, rozdílu teplot a ztrátového faktoru pro LLDPE.



**Batch:pa ultramidb50l (In-House)**

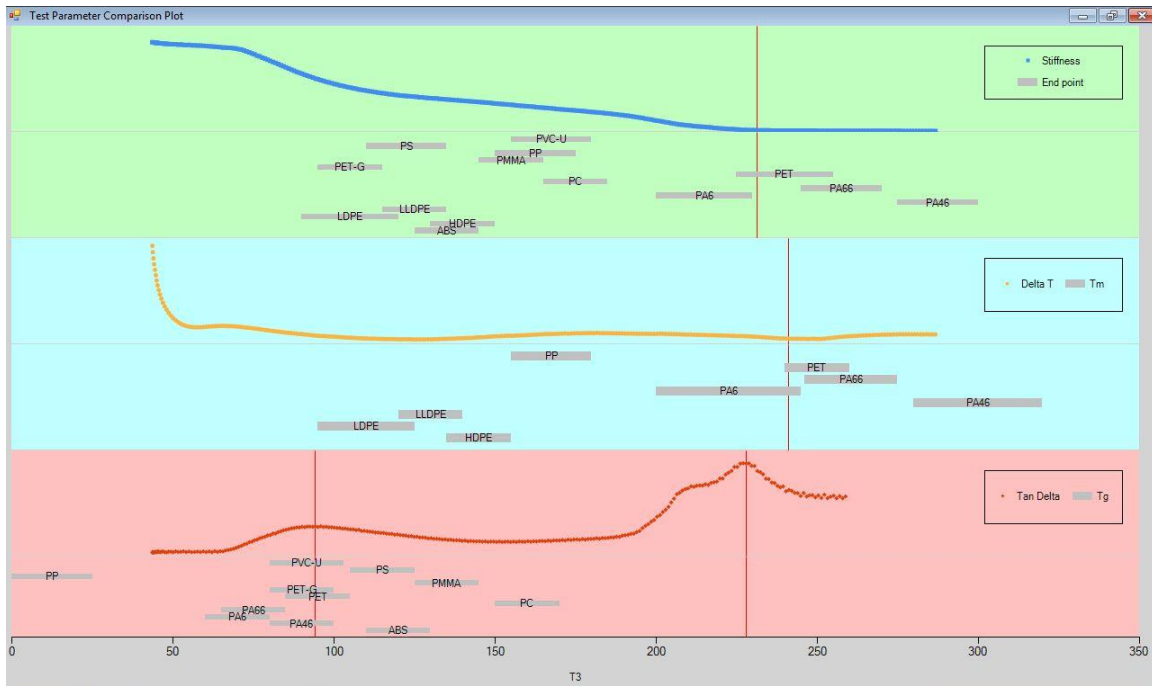
**Grade: ()**

Sample	Tested On	Operator	Best Match	Tm	Tg	End point
1	7.5.2019 12:03:39	PC55lmereni	PA6	219,8	74,7	212,8

Average: 219,8 74,7 212,8

Std. dev.

**Obr. 6.** Naměřené teplotní závislosti tuhosti, rozdílu teplot a ztrátového faktoru pro PA6.



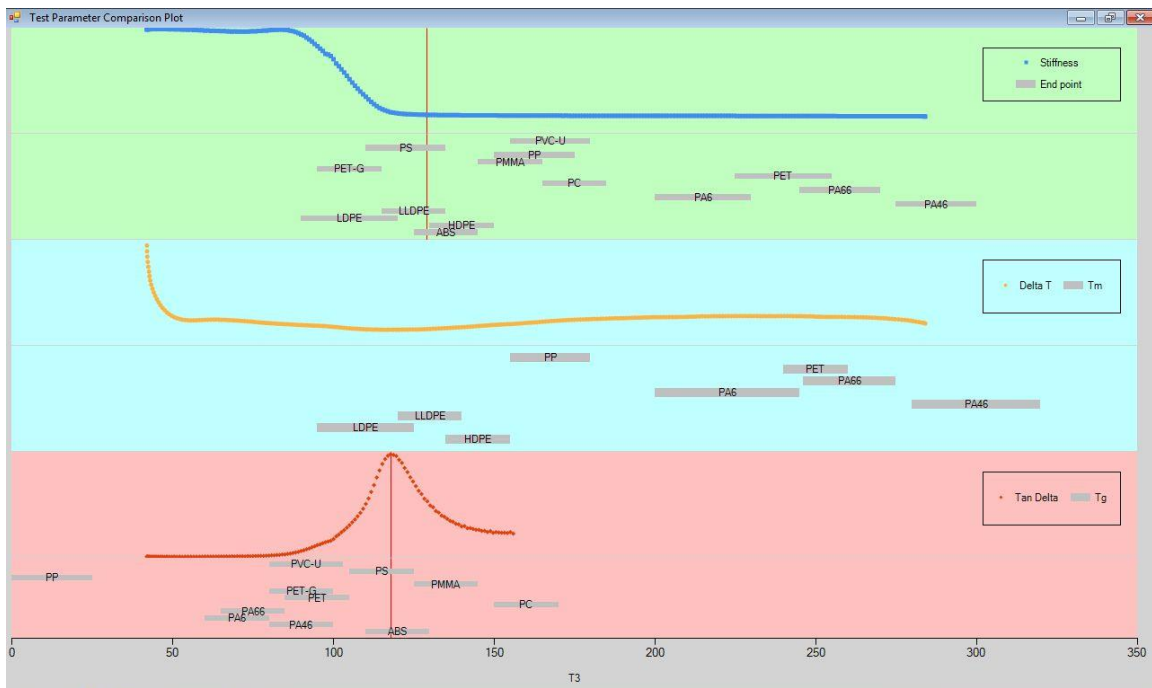
**Batch:pet (In-House)**

**Grade: ()**

Sample	Tested On	Operator	Best Match	Tm	Tg	End point
3	7.5.2019 11:39:36	PC55/mereni	PET	241,2	94,2	231,4
Average:				241,2	94,2	231,4
Std. dev.						

**Obr. 7.** Naměřené teplotní závislosti tuhosti, rozdílu teplot a ztrátového faktoru pro PET.





**Batch:PS Krasten 171 (In-House)**

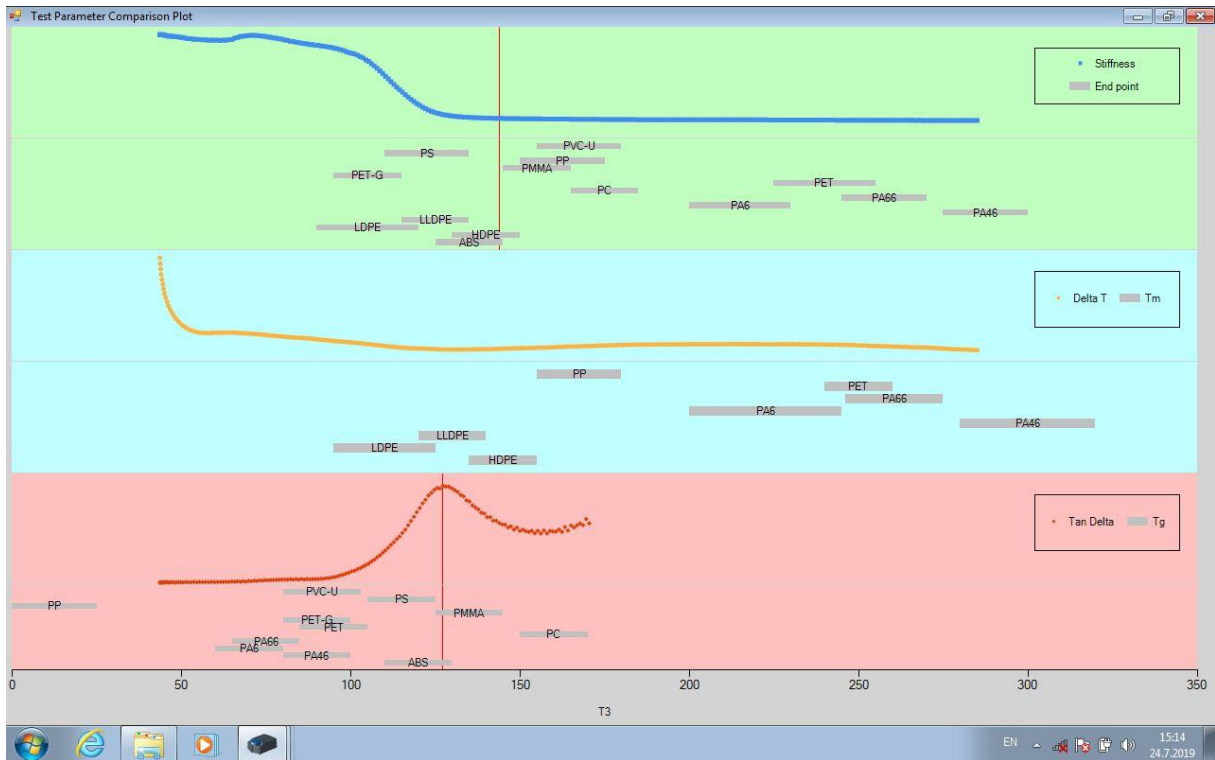
**Grade: ()**

Sample	Tested On	Operator	Best Match	Tm	Tg	End point
1	7.5.2019 10:18:54	PC55\mereni	PS, ABS	Není číslo	117,7	129,1

Average:   Není číslo    117,7    129,1

Std. dev.

**Obr. 8.** Naměřené teplotní závislosti tuhosti, rozdílu teplot a ztrátového faktoru pro PS.



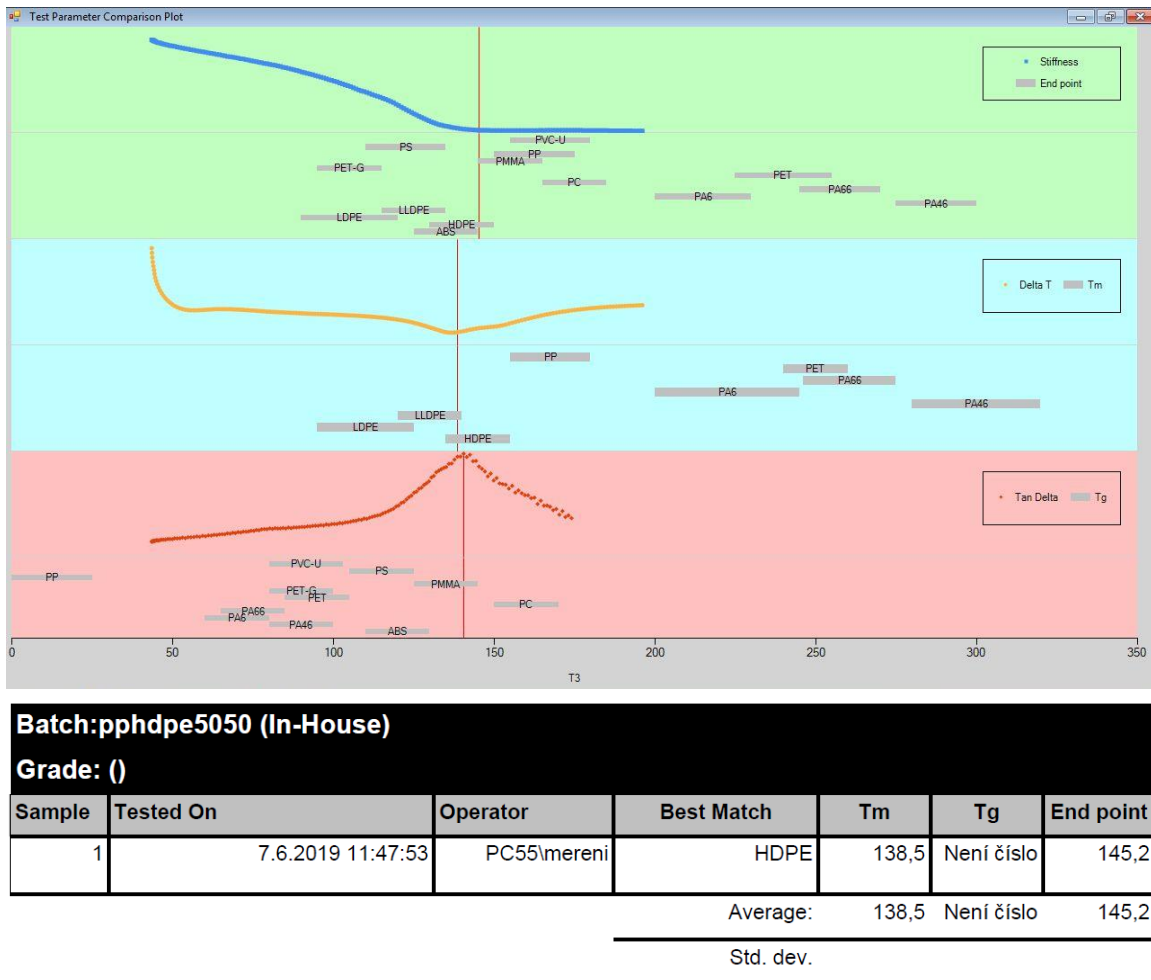
**Batch:abs2 (In-House)**

**Grade: ()**

Sample	Tested On	Operator	Best Match	Tm	Tg	End point
1	24.7.2019 14:54:54	PC55\mereni	ABS	Není číslo	127,1	143,8
Average:				Není číslo	127,1	143,8
Std. dev.						

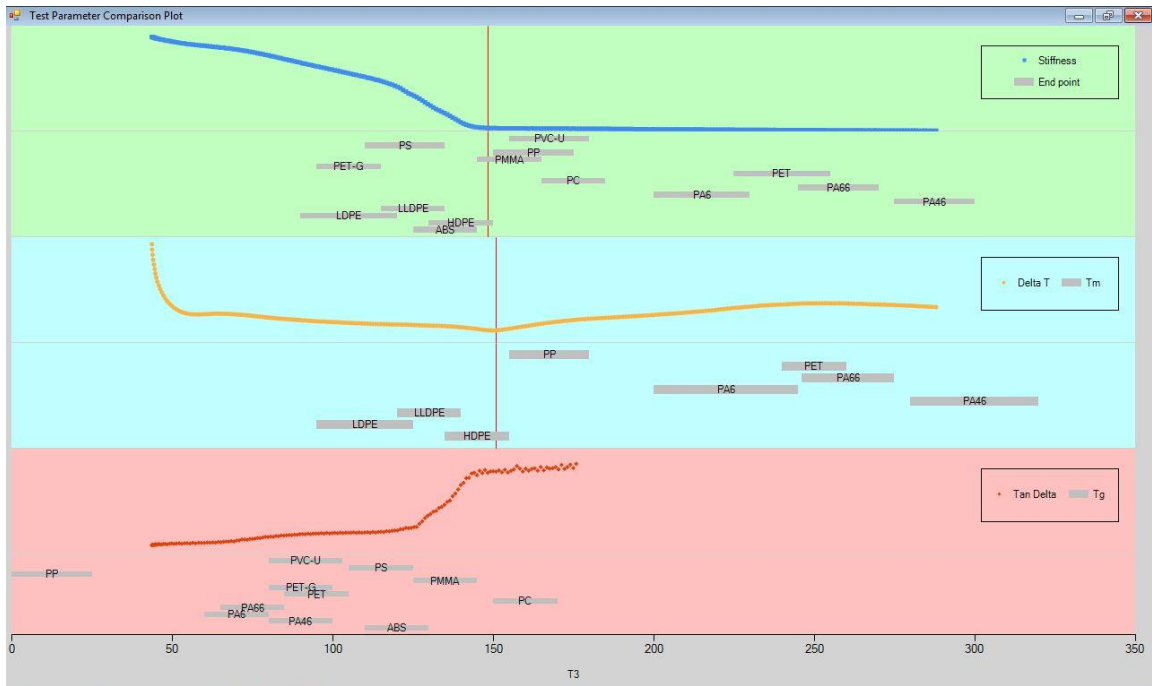
**Obr. 9.** Naměřené teplotní závislosti tuhosti, rozdílu teplot a ztrátového faktoru pro ABS kopolymer.

V případě polymerních směsí byly již výsledky horší. V případě směsi PP/HDPE 50/50 přístroj materiál identifikoval jako HDPE (Obr. 10.).



**Obr. 10.** Naměřené teplotní závislosti tuhosti, rozdílu teplot a ztrátového faktoru pro směs PP/HDPE 50/50.

Překvapivě však i obě ostatní směsi, tj. PP/PET 50/50, PP/PS 50/50, byly přístrojem identifikovány jako HDPE (Obr. 11 a 12).

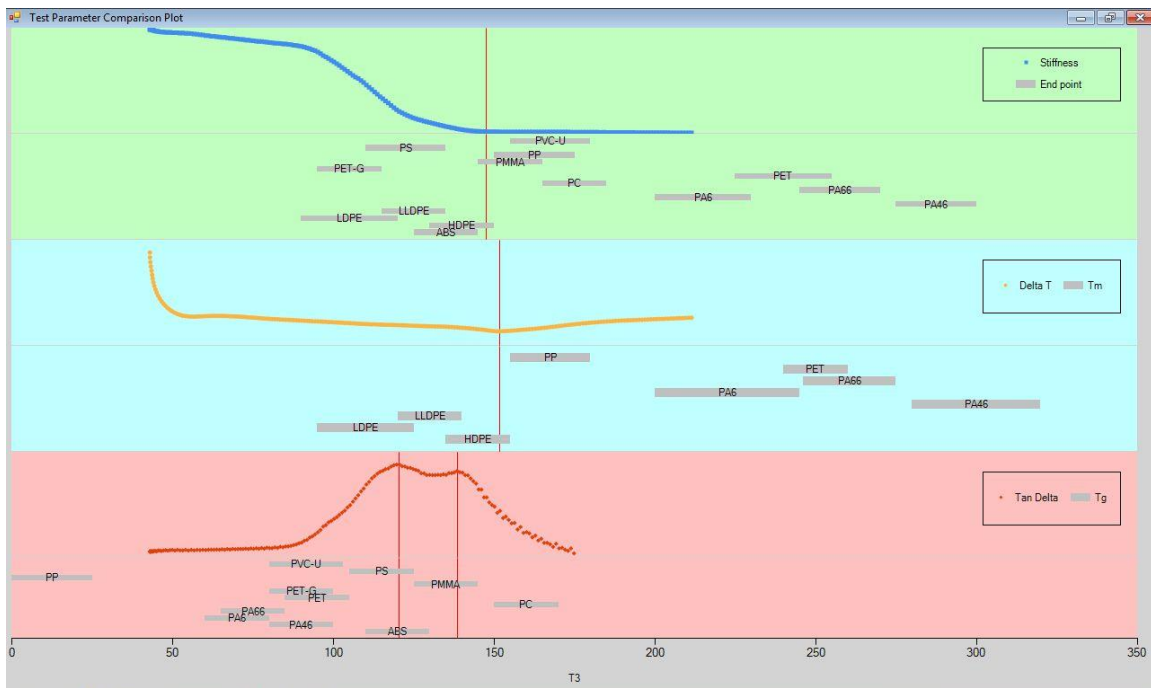


**Batch:pppet5050 (In-House)**

**Grade: ()**

Sample	Tested On	Operator	Best Match	Tm	Tg	End point
1	7.6.2019 12:08:26	PC55/mereni	HDPE	150,8	Není číslo	148,2
Average:				150,8	Není číslo	148,2
Std. dev.						

**Obr. 11.** Naměřené teplotní závislosti tuhosti, rozdílu teplot a ztrátového faktoru pro směs PP/PET 50/50.



**Batch:pspp5050 (In-House)**

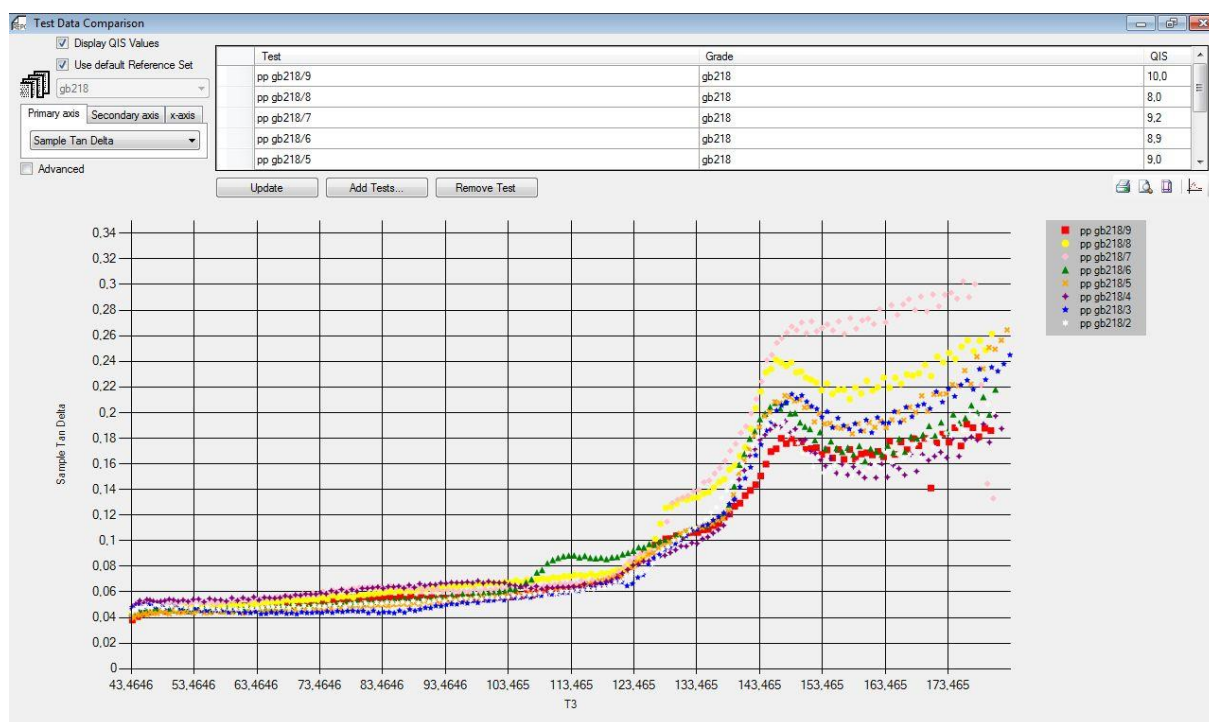
**Grade: ()**

Sample	Tested On	Operator	Best Match	Tm	Tg	End point
1	7.6.2019 11:12:55	PC55\mereni	HDPE	148,9	Není číslo	145,6
2	7.6.2019 11:28:27	PC55\mereni	HDPE	151,8	Není číslo	147,6
Average:				150,3	Není číslo	146,6
Std. dev.				2,0	Není číslo	1,4

**Obr. 12.** Naměřené teplotní závislosti tuhosti, rozdílu teplot a ztrátového faktoru pro směs PP/PS 50/50.

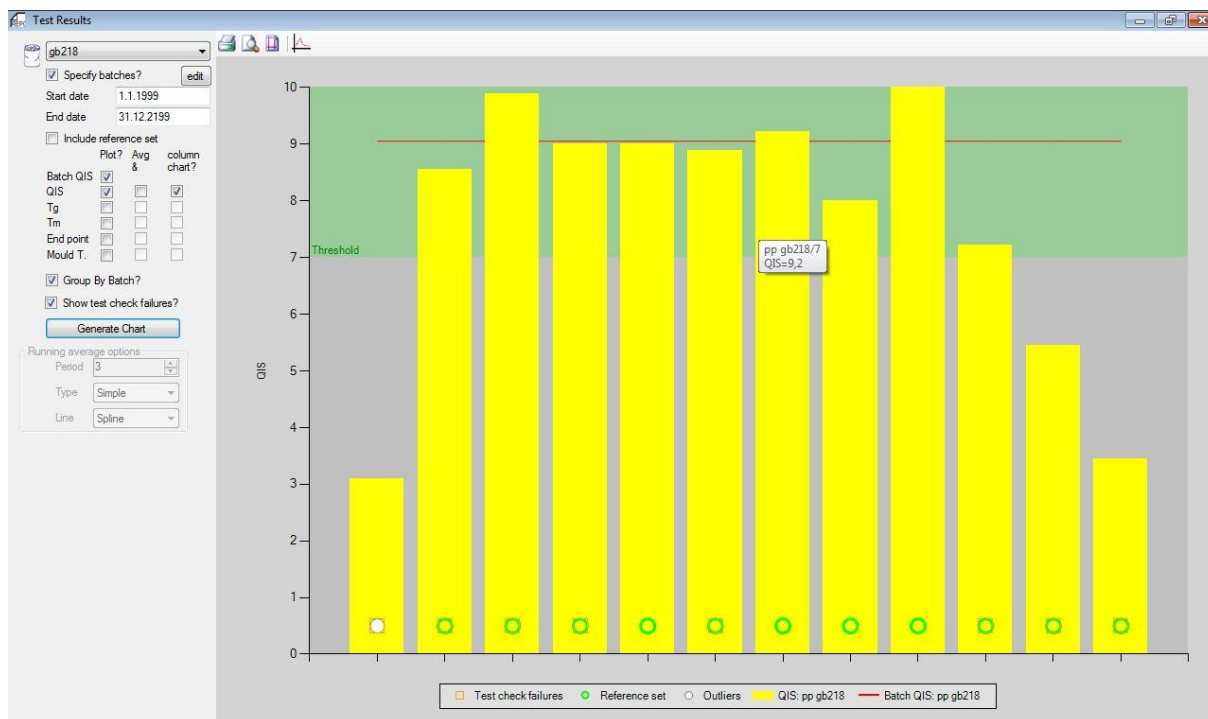
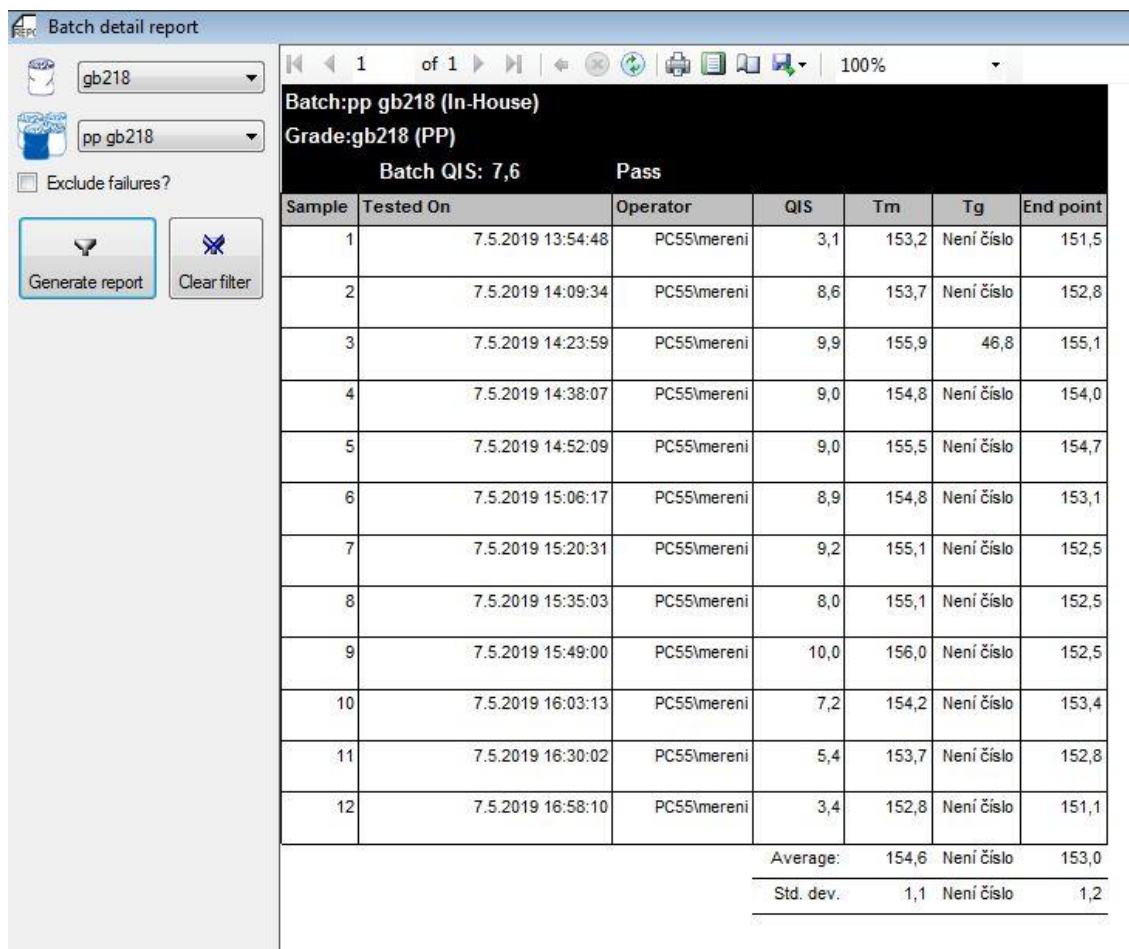
## Zajištění kvality

Mód měření kvality materiálu (Quality Assurance) byl testován na polypropylénu. Po deseti měřeních čistého PP nutných pro vytvoření referenční sady dat byla změřena směs PP/PS 90/10. Jedno z provedených měření (vzorek č. 1) vykazovalo výrazné odchylky a bylo vyhodnocovacím softwarem vyřazeno z referenční řady. Teplotní závislosti ztrátového faktoru z těchto měření jsou znázorněny na Obr. 13



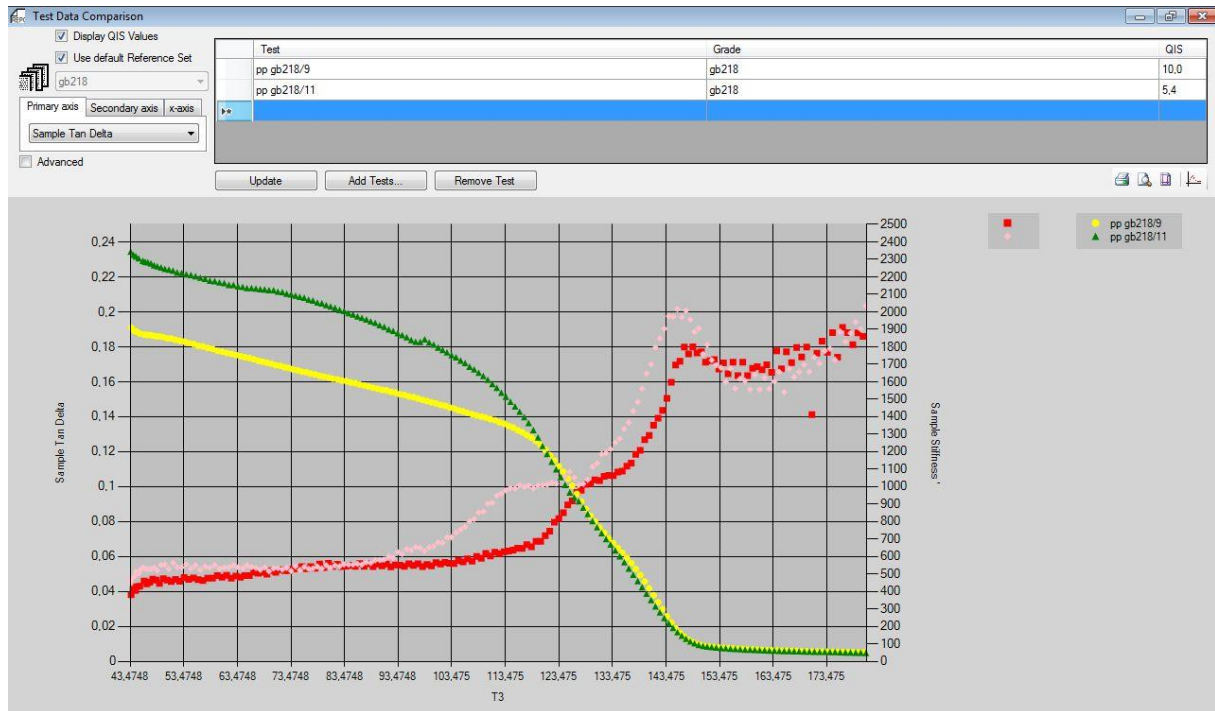
**Obr. 13.** Teplotní závislosti ztrátového faktoru z deseti individuálních měření na čistém PP.

Na základě statistického zpracování křivek ztrátového faktoru software přístroje vyhodnocuje hodnotu QIS, která je určující pro hodnocení kvality testovaného materiálu. Hodnota 10 značí zcela identické materiály. Materiály s hodnotou QIS 7-10 software vyhodnocuje jako vyhovující. Na Obr. 14 jsou shrnuty výsledky všech měření pro testovaný PP. Vzorky číslo 1-10 představují čistý PP a vzorky 11 a 12 odpovídají směsi PP/PS 90/10. Z uvedených dat je patrné, že QIS hodnoty pro čistý PP se pohybují v rozmezí 7,2-10 s průměrem 9,1. Přidání 10% PS do PP se projevilo výrazným snížením hodnoty QIS na 5,4 resp. 3,4 a vzorky směsi PP/PS 90/10 tak byly vyhodnoceny jako nevyhovující.



**Obr. 14.** Vyhodnocení měření v módu Quality Assurance (vzorky číslo 1-10 jsou čistý PP a vzorky 11 a 12 odpovídají směsi PP/PS 90/10).

Obr. 15 pak ukazuje srovnání teplotních závislostí ztrátového faktoru a tuhosti pro vzorek č. 9, tj. čistý PP s hodnotou QIS 10, a vzorek 11 odpovídající směsi PP/PS 90/10 s hodnotou QIS 5,4. Z naměřených závislostí je patrné, že přístroj je schopen poměrně citlivě zachytit minoritní přídavek PS, který se projevil jak zvýšenou tuhostí při nižších teplotách tak novým píkem v závislosti ztrátového faktoru v oblasti T<sub>g</sub> polystyrénu (cca 115 °C).

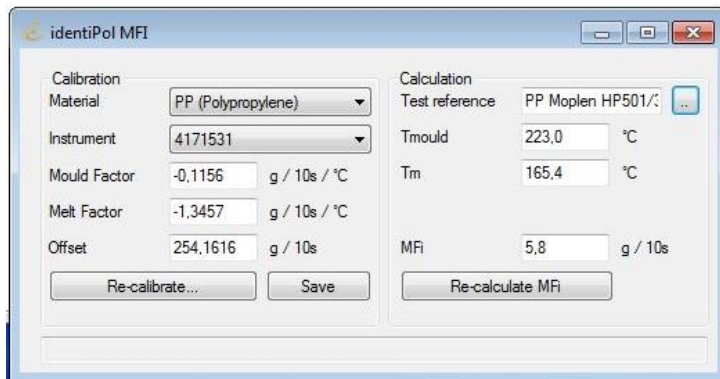


**Obr. 15.** Teplotní závislosti ztrátového faktoru a tuhosti pro čistý PP (vz. 9) a směs PP/PS 90/10 (vz. 11).



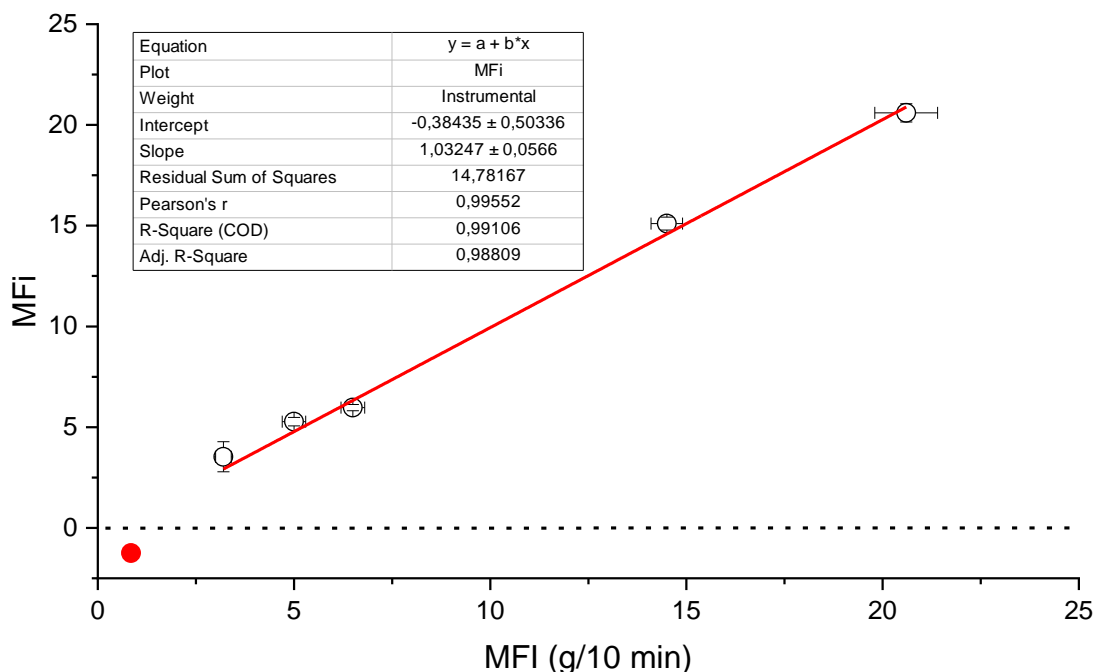
## Indikace toku taveniny

Možnost přístroje odhadnout index toku taveniny (MFi – melt flow indication) z chování materiálu během lisování vzorku byla testována na polypropylénu. Kalibrace měření byla provedena pomocí pěti různých typů PP se známým indexem toku taveniny MFI v rozmezí 3 – 20 g/10 min (230°C, 2,16 kg). Získané kalibrační parametry jsou ukázány na Obr. 16.



**Obr. 16.** Kalibrace indikace toku taveniny.

Výsledná kalibrační ukazuje (Obr. 17), že přístroj dokáže určit hodnotu MFi v dobré shodě s reálnými hodnotami indexu toku taveniny MFI. Jedinou výjimkou byl extruzní typ PP s velmi nízkým indexem toku taveniny (MFI=0,85 g/10 min). V tomto případě identiPol poskytl nereálné záporné hodnoty MFi (červený bod na Obr. 17), nebo neposkytl hodnotu MFi vůbec, neboť nebyl schopen vyhodnotit data z lisování vzorku (No mould detected).



**Obr. 17.** Indikace toku taveniny (MFi) různých typů PP v závislosti na reálných hodnotách indexu toku taveniny MFI.

## **Závěr**

Na základě provedených měření lze konstatovat, že přístroj identiPol je schopný poměrně spolehlivě identifikovat základní termoplasty. Silnou stránkou přístroje se zdá být porovnání podobnosti neznámého materiálu s vytvořeným souborem referenčních dat v módu Quality Assurance. V tomto módu je přístroj schopen poměrně citlivě rozlišit i minoritní kontaminaci jiným polymerem. Otázkou zůstává schopnost přístroje rozlišit různé typy popřípadě i šarže jednotlivých polymerů, zejména různých polyolefinů. Odpovídající testování by však vyžadovalo časově náročné vytvoření několika referenčních sad měření pro jednotlivé typy polymerů a jejich následné porovnání, což přesahuje rámec této základní studie.

Přístroj je dále schopen na základě provedené kalibrace poměrně přesně odhadnout hodnotu indexu toku taveniny měřeného materiálu, pokud hodnoty reálného MFI nejsou příliš nízké.