

**Badanie Przepuszczalności
Pary Wodnej Przez Skóry Wyprawione
z Wykorzystaniem Wagosuszarek serii MAC 50
Produkcji RADWAG Wagi Elektroniczne**



Celem tej publikacji jest pokazanie alternatywnej metody badania przepuszczalności pary wodnej z wykorzystaniem wagosuszarek. Jest to nowa metodyka, która została opracowana przez Katedrę Technologii Obuwia i Garbarstwa Politechniki Radomskiej przy udziale Laboratorium Badawczego firmy RADWAG. Proponowana metodyka badania przepuszczalności znacznie skraca czas pomiaru co jest nie bez znaczenia dla potencjalnych użytkowników.

Janas Sławomir

Kierownik Laboratorium Badawczego
e-mail: janas@radwag.pl



RADWAG WAGI ELEKTRONICZNE - LABORATORIUM BADAWCZE
/ KONSULTACJE I WSPARCIE TECHNICZNE /
26-600 RADOM, ul. Bracka 28
tel.(0-48) 38 48 800 wew. 536 tel./fax. (0-48) 385 00 10
<http://www.radwag.pl>

SPIS TREŚCI

1. Wstęp	3
2. Budowa Próbnika 2000	3
3. Opis metodyki badania przepuszczalności pary wodnej z wykorzystaniem wagosuszarek...4	
3.1. Warunki badania	4
3.2. Stosowane przyrządy i materiały	4
3.3. Wykonanie oznaczenia - procedura badawcza	5
4. Źródła błędów	10
4.1. Wagosuszarka	10
4.2. Próbnik	10
4.3. Warunki środowiskowe.....	10
5. Metody referencyjne	10
5.1. Oznaczanie przepuszczalności pary wodnej wg PN-74/P-22138	10
5.2. Oznaczanie przepuszczalności pary wodnej wg PN-71/P-22150	11
5.3. Oznaczanie przepuszczalności pary wodnej wg PN/EN ISO 14268	11
5.4. Badania porównawcze dla różnych próbek skór.....	12

1. Wstęp

Zestaw do badań przepuszczalności pary wodnej składa się z dwóch elementów. Pierwszy z nich to próbnik 2000, a drugi to wagosuszarka. Próbnik jest dedykowany specjalnie dla wagosuszarek i wykorzystywanie go w innych aspektach badawczych jest niemożliwe. Wagosuszarka jest natomiast standardowym produktem, tak więc może być używana jako:

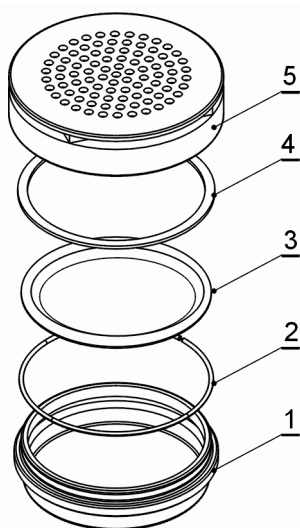
- precyzyjna waga o określonej dokładności odczytu
- urządzenie do określania wilgotności /zawartości masy suchej/ w różnych próbkach

Po zainstalowaniu Próbnika 2000 możliwa jest analiza przepuszczalności pary wodnej dla różnych gatunków skóry. Procedura postępowania jest podana w dalszej części publikacji. Rozwiązanie konstrukcyjne w postaci Wagosuszarka + Próbnik jest nową metodyką w zakresie badań przepuszczalności pary wodnej. Przedstawiona metodyka badania przepuszczalności pary wodnej w odniesieniu do skór nie wymaga ich sezonowania. Jest to znaczące skrócenie okresu badania względem metodyki wskazywanej przez normę PN-P-22138.

W ramach badań porównawczych wykonano serię badań przepuszczalności pary wodnej przez różne próbki skór w Laboratorium Badawczym RADWAG oraz w Katedrze Technologii Obuwia i Garbarstwa Politechniki Radomskiej.

2. Budowa Próbnika 2000

Próbnik jest aluminiową konstrukcją, która składa się z korpusu, pokrywy, pierścienia uszczelniającego oraz pokrywy. Po połączeniu wszystkich elementów uzyskuje się szczelną przestrzeń z której odparowywana jest woda destylowana. **Metodyka pomiaru oraz konstrukcja Próbnika jest chroniona prawem patentowym (próbnik W 116646, metoda pomiaru P 381787)**



- 1- korpus próbnika
/wewnątrz umieszczana jest woda destylowana, gdy badana jest próbka skóry/
- 2- pierścień rozprężny
/zakleszczenie próbki, gdy jest ona nakładana na próbnik z dużym naddatkiem/
- 3- górna szalka próbnika
/wykorzystywana tylko podczas tzw. próby zerowej/
- 4- pierścień uszczelniający
/wykorzystywany jako element dociskowy dla próbek o małych grubościach/
- 5- pokrywa próbnika
/zamknięcie konstrukcji próbnika/

3. Opis metodyki badania przepuszczalności pary wodnej z wykorzystaniem wagosuszarek.

Pomiar przepuszczalności pary wodnej polega na precyzyjnym oznaczeniu ubytku masy wody, która odparowuje z wnętrza próbnika poprzez badaną próbkę skóry. Przenikanie pary wodnej następuje na skutek wzrostu jej prężności w wyniku podwyższenia temperatury wody wewnątrz próbnika.

Urządzeniem pomiarowym podczas badań przepuszczalności jest wagosuszarka. Składa się ona z precyzyjnej wagi o dokładności odczytu 1mg, komory suszenia z układem halogenów, czujnika temperatury oraz układów przetwarzających z wyświetlaczem cyfrowym. Zadaniem wagi jest precyzyjny pomiar masy w ciągu cyklu badawczego. Układ automatyki poprzez sprzężenie zwrotne czujnik temperatury – halogeny zapewnia utrzymanie zadanej temperatury, natomiast układy elektroniczne przetwarzają zebrane dane i eksponują je na wyświetlaczu wagosuszarki. Rejestrowanie danych odbywa się automatycznie bez ingerencji operatora zgodnie z ustalonym interwałem. Rejestrowanie danych może odbywać się:

- poprzez komputer z aktywnym programem PomiarWin.
- z wykorzystaniem drukarki
- poprzez zapisy ręczne.

Zalecanym rozwiązaniem jest program komputerowy. Z pobranych danych kreślony jest wówczas wykres pokazujący szybkość przenikania pary wodnej przez badaną próbkę lub szybkość parowania wody dla tzw. próby „zerowej”.

Miarą przepuszczalności pary wodnej jest wyrażona w % ilość pary wodnej przepuszczanej przez materiał (skórę) w stosunku do ubytku masy wody wówczas gdy na próbniku nie umieszczono próbki tzw. próba zerowa.

3.1. Warunki badania

W zakresie warunków środowiskowych należy monitorować temperaturę oraz wilgotność pomieszczenia. Temperatura pomieszczenia powinna zawierać się w zakresie 21°C do 26°C a wilgotność względna w granicach 40% do 60%. Zmiany temperatury w czasie cyklu badania nie powinny przekraczać $\pm 2^{\circ}\text{C}$ a wilgotności $\pm 5\%$. Zakłada się, że temperatura komory suszenia wagosuszarki w której umieszczany jest próbnik jest stabilna w ciągu badania.

3.2. Stosowane przyrządy i materiały

Stanowisko do badań przepuszczalności pary wodnej powinno być wyposażone w następujące przyrządy i materiały:

- wagosuszarka z działką elementarną 1mg
- Próbnik 2000
- Termohigrometr /rejestrowanie warunków środowiskowych/
- Pipeta /do transportu wody destylowanej/
- Woda destylowana
- Termometr kontrolny PT 101 / kontrola temperatury wody destylowanej oraz temperatury wewnątrz komory wagosuszarki – wyposażenie opcjonalne/
- Komputer z programem PomiarWin /wyposażenie opcjonalne/

3.3. Wykonanie oznaczenia - procedura badawcza

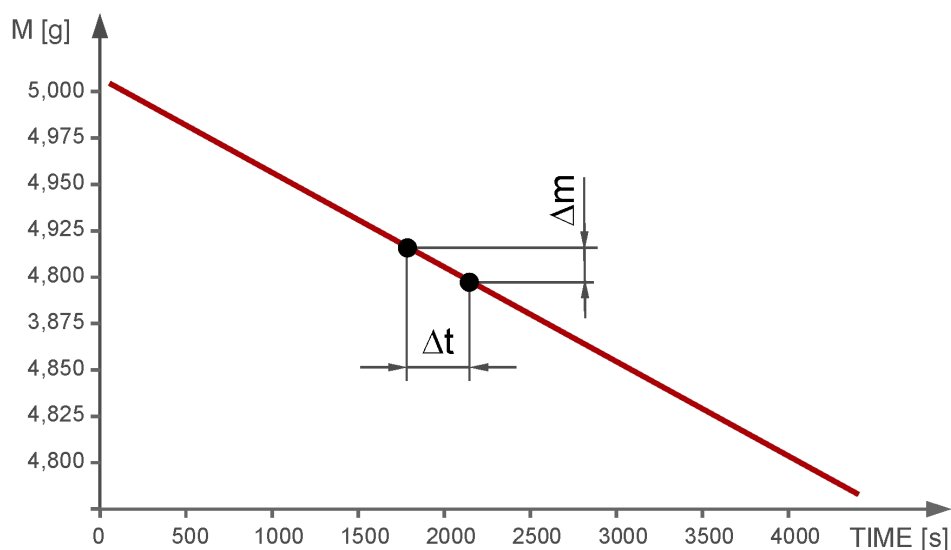
Badanie poziomu przenikalności pary wodnej powinno się odbywać w stabilnych warunkach środowiskowych. Przyjmuje się, że są one stabilne jeżeli temperatura oraz wilgotność zawiera się w granicach i tolerancjach podanych w punkcie 3.1.

Wagosuszarka powinna być załączona do sieci na co najmniej 30 minut przed rozpoczęciem pomiarów. Woda destylowana używana w czasie analizy powinna mieć temperaturę zbliżoną do temperatury pomieszczenia w którym badanie będzie wykonywane. Okres 24 godzinny przechowywania wody w pomieszczeniu badawczym jest wystarczający do osiągnięcia stabilizacji termicznej.

Pobieranie i przechowywanie próbek:

Z przygotowanego kawałka skóry wykroić krążki o średnicy $54\text{mm} \pm 2\text{mm}$. Po wykrojeniu umieścić je w pomieszczeniu, gdzie będą wykonywane badania. Zalecane jest, żeby temperatura próbki była zbliżona do temperatury pomieszczenia, gdzie badanie będzie wykonywane.

Procedura badawcza składa się z dwóch części. Kolejność ich wykonywania nie ma znaczenia dla wyniku końcowego analizy. Pierwsza część procedury to określenie ubytku wody destylowanej, która przenika przez próbkę w wyniku wytworzenia prężności pary wewnątrz Próbniaka. Druga część procedury to określenie ubytku masy wody destylowanej wówczas, gdy w konstrukcji Próbniaka nie zakleszczono próbki. Jest to tzw. próba „zerowa”



Przepuszczalność wyrażona jest $\left[\frac{\text{g}}{\text{mm}^2 \cdot \text{s}}\right]$

$$P_m = \frac{\Delta m}{\Delta t \cdot S}$$

gdzie: Δm – ubytek masy
 Δt – czas pomiaru
 S – powierzchnia próbki

3.3.1. Przebieg procedury – część pierwsza

1. Uruchomić wagosuszarke zgodnie z procedurami opisanymi w dokumentacji urządzenia
2. Wyjąć standardowy krzyżak szalki i zainstalować krzyżak z zestawu Próbnika 2000. Masa krzyżaka jest tak dobrana, że równoważy masę krzyżaka standardowego.
3. Uruchomić komputer z programem PomiarWin (jeżeli przewidywany jest ten sposób rejestracji danych)



4. Wewnątrz pokrywy próbnika umieścić próbkę skóry (wierzchnia strona próbki powinna być skierowana do góry, w stronę otworów pokrywy)

Komentarz:

Dla próbek o małych grubościach należy wykorzystać pierścień dociskowy. Uzyskuje się wówczas prawidłowe zakleszczenie próbki.

Próbka powinna mieć odpowiedni wymiar. Zbyt mała nie będzie zapewniała szczelności przegrody. Zbyt duża uniemożliwi poprawne połączenie pokrywy z korpusem próbnika



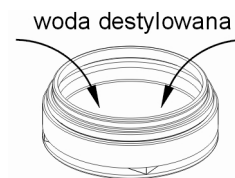
5. Umieścić wewnątrz komory wagosuszarke:
 - pokrywkę próbnika z próbką skóry,
 - pierścień dociskowy,
 - korpus próbnika
 - i po ustabilizowaniu się wskazania nacisnąć przycisk ZERO/TARE (wszystkie elementy zostaną wytarowane)



6. Zaprogramować parametry suszenia jako:
 - temperatura 40°C
 - czas analizy 60 minut /wyłączenie czasowe/
 - **eksponowany wynik [g]**
(poprzez złącze RS 232 wagosuszarke wysyła wyniki analizy zgodnie z interwałem zadeklarowanym w menu P5-03 Line_t „czas wydruku”)

7. Uruchomić procedurę suszenia. W trakcie pomiaru na wyświetlaczu wagosuszarke będą eksponowane takie informacje jak:
 - aktualna ilość wody destylowanej
 - czas badania,
 - temperatura w komorze wagosuszarke itp.

8. W momencie, gdy należy położyć próbkę, za pomocą pipety zadozować do wnętrza próbnika wodę destylowaną w ilości około 5g - [M1]. Jeżeli wagosuszarka nie współpracuje z innym urządzeniami należy zanotować masę zadozowanej wody /rejestracja ręczna/



9. Wyjąć próbnik z komory wagosuszarki i dokręcić pokrywę do korpusu próbnika, próbka została zakleszczona. Należy zwracać uwagę, żeby nie wylać wody destylowanej

10. Po montażu umieścić próbnik w komorze wagosuszarki.

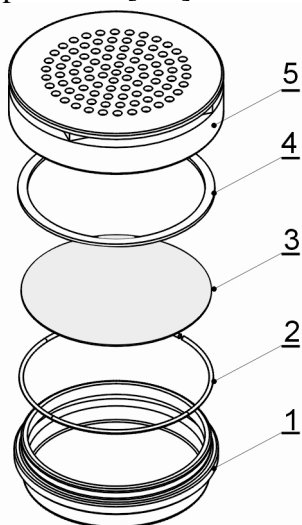
Komentarz:

Po zamknięciu komory wagosuszarki proces rozpocznie się automatycznie. Zostanie on zakończony po upływie 60 minut.

W czasie cyklu wagosuszarka będzie przysyłała wyniki dla masy wody destylowanej. Jeżeli wykres z przebiegu próby nie będzie tworzony, to istotna jest tylko masa początkowa wody destylowanej oraz masa końcowa wody destylowanej.



11. Po zakończeniu procesu analizy, wyświetlacz wagosuszarki pokazuje masę końcową wody w próbniku [M2]



- 1- korpus próbnika
- 2- pierścień rozprężny
- 3- badana próbka skóry
- 4- pierścień uszczelniający /opcjonalnie – zależnie od grubości badanej próbki/
- 5- pokrywa próbnika

Schemat montażu dla próby z próbką skóry

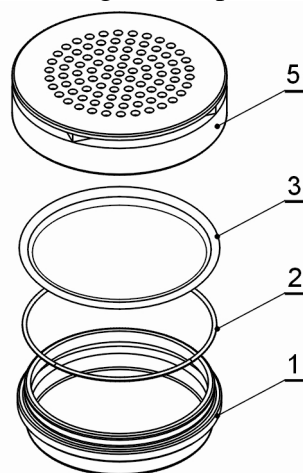
Uwaga:

Interwał dla przesyłanych danych przez wagosuszarkę jest definiowany w parametrze
P5 Print [Transmisja danych – RS 232]
P5-03 LinE_t [czas wydruku] → 1/2/3/5/10/20/30/60/120/180

3.3.2. Przebieg procedury – część druga: próba zerowa

Próba zerowa polega na określeniu szybkości parowania wody destylowanej z próbnika umieszczonego w komorze wagosuszarki przy temperaturze 40°C i czasie analizy 60 minut. Badanie to nie wymaga zakleszczania próbki skóry w konstrukcji próbnika. Procedura postępowania przebiega według poniższego schematu:

1. Uruchomić wagosuszkę zgodnie z procedurami opisanymi w dokumentacji urządzenia
2. Uruchomić komputer z programem PomiarWin (jeżeli przewidywany jest ten sposób rejestracji danych)
3. Złożyć próbnik zgodnie z poniższym schematem



- 1- korpus próbnika
- 2 - pierścień rozprężny
- 3 - górna szalka próbnika
- 5 - pokrywa próbnika

Schemat montażu dla próby zerowej

4. Umieścić wewnątrz komory wagosuszarki kompletny próbnik i po ustabilizowaniu się wskazania nacisnąć przycisk ZERO/TARE
5. Zaprogramować parametry suszenia jako:
 - temperatura 40°C
 - czas analizy 60 minut /wyłączenie czasowe/
 - **eksponowany wynik [g]**
(poprzez złącze RS 232 wagosuszarka wysyła wyniki analizy zgodnie z interwałem zadeklarowanym w menu P5-03 Line_t „czas wydruku”)
6. Uruchomić procedurę suszenia - w momencie, gdy należy na szalkę położyć próbkę, za pomocą pipety zadozować do wnętrza próbnika wodę destylowaną w ilości około 3g - [M₀1]. Jeżeli wagosuszarka nie współpracuje z innym urządzeniami należy zanotować masę zadozowanej wody /rejestracja ręczna/
7. Uruchomić procedurę suszenia. W trakcie pomiaru na wyświetlaczu wagosuszarki będą eksponowane takie informacje jak:
 - aktualna ilość wody destylowanej
 - czas badania,
 - temperatura w komorze wagosuszarki itp.

8. Po zakończeniu procesu analizy, wyświetlacz wagosuszarki pokazuje masę końcową wody w próbniku [M₀₂].

Przy założeniu, że warunki wykonywania badania są zgodne z zaleceniami zawartymi w punkcie 3.1. oraz temperatura wody destylowanej jest stabilizowana do temperatury pomieszczenia, można przyjąć wynik próby zerowej jako pewną stałą. Ubytek wody podczas tej próby jest zależny od:

- ilości ciepła, które jest doprowadzane do próbki /temperatura w komorze wagosuszarki/
- początkowej temperatury wody destylowanej /zbyt niska temp. wody będzie wymagała zużycia pewnej ilości energii na wyrównanie bilansu termicznego/

3.3.3. Wyliczenie przepuszczalności pary wodnej

Wyliczenie przepuszczalności pary wodnej dla badanych próbek skór należy wykonać zgodnie z poniższą zależnością.

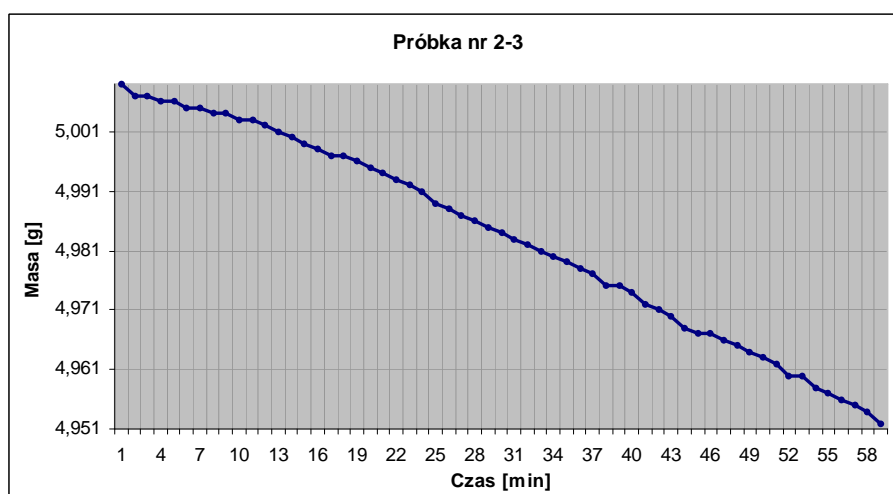
$$P = \frac{M1 - M2}{M_{01} - M_{02}} * 100\%$$

gdzie:

- P* – przepuszczalność pary wodnej wyrażona w [%]
- M1* – początkowa masa wody destylowanej przy badaniu próbki skóry
- M2* – końcowa masa wody destylowanej przy badaniu próbki skóry
- M₀₁* – początkowa masa wody destylowanej dla próby zerowej
- M₀₂* – końcowa masa wody destylowanej dla próby zerowej

Zależność M₀₁ - M₀₂ można przyjąć jako pewną stałą. Unika się wówczas powtarzania prób zerowych przy założeniu, że warunki analizy są stałe.

Zastosowanie komputera do automatycznego zbierania daje możliwość obserwacji i tworzenia wykresów z prowadzonych analiz. Przykładowy wykres pokazujący ubytek wody destylowanej podczas badania skóry bydlęcej meblowej o grubości 2,3mm przedstawiony jest poniżej.



Wierz próbki



Spód próbki

4. Źródła błędów

Niedokładność i rozbieżność wyników końcowych przy badaniu przepuszczalności pary wodnej omawianą metodyką może wynikać z kilku czynników.

4.1. Wagosuszarka

Zasadnicze znaczenie ma rzeczywista temperatura w komorze wagosuszarki. Powinna ona być utrzymywana na stałym poziomie w czasie analizy. Ponieważ temperatura badania wynosi 40°C, tak więc nie ma możliwości „przegrzania” próbki lub zmiany jej struktury ma wskutek zbyt wysokiej temperatury. Wszelkie zmiany wskazania na wskutek dryftów powietrza w komorze wagosuszarki są nieznaczące.

4.2. Próbnik

W przypadku próbnika możliwy jest błąd instalacji próbki – złe zakleszczenie. Jeżeli taka sytuacja nastąpi wówczas ubytek wody destylowanej w trakcie analizy będzie znacznie większy. Dla skór o małych grubościach należy stosować pierścień dociskowy.

4.3. Warunki środowiskowe

Wpływ warunków środowiskowych należy rozpatrywać względem wagosuszarki jak i badanej próbki. Można przyjąć, że przy stabilnych warunkach zewnętrznych szybkość parowania wody destylowanej jest stała zarówno dla prób zerowej jak i dla badania próbek skór.

Ocena wpływu warunków zewnętrznych na badane próbki wymaga znajomości budowy skóry oraz zmian jakie mogą zachodzić wraz ze zmianą temperatury i wilgotności. Jest to zagadnienie dość istotne, ponieważ przyjęto założenie, że próbki nie są aklimatyzowane przed testami.

5. Metody referencyjne

5.1. Oznaczanie przepuszczalności pary wodnej wg PN-74/P-22138

Zasada pomiaru polega na wyznaczeniu przepuszczalności pary wodnej, która przenika przez powierzchnie próbki, z przestrzeni klimatyzowanej do suchego żelu krzemionkowego w określonym czasie. Z badanej skóry wycinamy próbki o średnicy 60mm i poddajemy klimatyzacji w temperaturze 20-30 °C i wilgotności względnej powietrza 65±5% przez minimum 24 godziny.

Naczynko pomiarowe napełnia się wysuszonym żelem krzemionkowym. Na to naczynie nakładamy kolejno gumową uszczelkę, próbkę skóry i szczelnie dociskamy nakrętką. Próbkę skóry przeznaczonej na wierzchy obuwia należy umieścić stroną użytkową do żelu. Naczynie umieszcza się w eksykatorze z wodą w pomieszczeniu o temperaturze 20±2°C. Po 24h naczynie z zawartością należy wyjąć z eksykatora, zważyć i z powrotem umieścić w eksykatorze na dalsze 48h po czym ponownie zważyć.

Przepuszczalność pary wodnej oznaczoną tą metodą wyrażamy w miligramach pary przepuszczonej przez 1000 mm² skóry, w czasie 24 godzin, oblicza się ze wzoru:

$$X = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 1000}{2}$$

gdzie:

X – przepuszczalność pary wodnej [mg/1000mm²/24godz]
*m*₁ – masa naczynka z zawartością po 24 godzinach,
*m*₂ – masa naczynia z zawartością po 72 godzinach [5].

5.2. Oznaczanie przepuszczalności pary wodnej wg PN-71/P-22150

Zasada metody polega na ustaleniu masy pary wodnej, która przenika z przestrzeni o wyższej prężności pary do przestrzeni o niższej prężności pary przez określoną powierzchnie próbki w określonym czasie.

Każdą próbkę przeznaczoną do badania nałożyć na otwór szyjki czystego i suchego naczynia przeznaczonego do badania przepuszczalności tą metodą, napełnionego do około połowy żelem krzemionkowym. Każdą próbkę należy zważyć wraz z naczynkiem, a następnie umieścić w specjalnym uchwycie sześciogwiazdkowym do mocowania naczyń i umieścić w pomieszczeniu klimatyzowanym. Nad uchwytem umieścić wentylator, następnie uruchomić uchwyt z naczyniami i klimatyzować przez 24 godziny. Po upływie tego czasu naczynia wymontować i zważyć.

Przepuszczalność pary wodnej, która przenika przez 1 cm² powierzchni próbki w ciągu 1 godziny, oblicza się w miligramach ze wzoru:

$$X = \frac{g}{t \cdot \pi \cdot r^2} \text{ [mg/1cm}^2\text{/1h]}$$

gdzie:

X – przepuszczalność pary wodnej [mg/1000mm²/24godz]
g – przyrost masy naczynka z próbką [mg],
t – łączny czas wykonywania pomiaru [h]
π · r² – badana powierzchnia próbki [cm²]

5.3. Oznaczanie przepuszczalności pary wodnej wg PN/EN ISO 14268

Według tej normy badana próbka jest zakleszczona i oddziaływuje silny strumień powietrza w atmosferze standardowej (tj. 20°C/65% lub 23°C/50%). Powietrze znajdujące się wewnątrz pojemnika jest ciągle mieszane przez środek suszący, który jest wprawiony w ruch przez obracający się pojemnik. Przed rozpoczęciem i po zakończeniu badania pojemnik jest ważony, a oznaczona masa zaabsorbowanej wilgoci jest obliczana z różnicy mas środka suszonego.

Do obliczenia przepuszczalności pary wodnej w miligramach na centymetr kwadratowy i godzinę, wykorzystuje się następujące równanie:

$$P_{WV} = \frac{7639 \cdot M}{d^2 \cdot t} \text{ [mg/1cm}^2\text{/1h]}$$

gdzie:

M – przyrost masy pojemnika (*M*₁ – *M*₀) w miligramach,
d – średnia długość średnicy szyjki pojemnika w milimetrach,
t – czas między pierwszym i drugim w minutach.

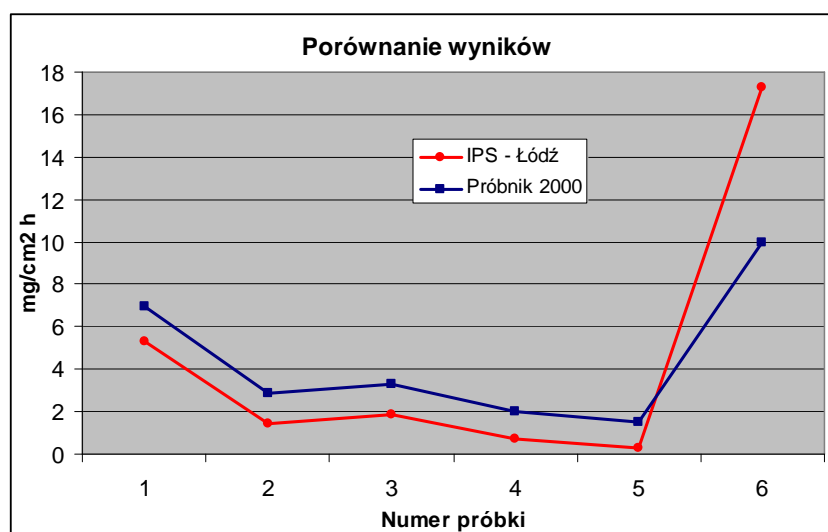
5.4. Badania porównawcze dla różnych próbek skór

Każda nowa metoda wymaga walidacji w wyniku której następuje porównanie wyników badań wykonanych dla tych samych próbek. Porównanie metody z próbnikiem 2000 jest dość trudne, ponieważ metoda tradycyjna podaje wyniki w $\text{mg}/\text{cm}^2/\text{h}$ a metoda wykorzystująca Próbnik 2000 w procentach. Pomimo tego wykonano takie badanie porównawcze w Instytucie Przemysłu Skórzanego w Łodzi w Laboratorium Garbarstwa. Badanie wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 14268:2005. Dodatkowo obliczono przepuszczalność pary wodnej dla metody z Próbniakiem 2000 korzystając ze wzoru podanym w normie PN-P-22138

$$P = \frac{M_1 - M_2}{t \cdot P_p} \left[\frac{\text{mg}}{\text{cm}^2 \cdot \text{h}} \right]$$

gdzie: P – przepuszczalność pary wodnej w $[\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}]$
 M_1 – masa naczynka z próbką przed procesem w $[\text{mg}]$
 M_2 – masa naczynka z próbką po procesie w $[\text{mg}]$
 t – czas procesu w godzinach $[\text{h}]$
 P_p – pole powierzchni próbki – 20 cm^2

Nazwa próbki	Wynik przepuszczalności (Próbnik 2000)	PN-EN ISO 14268:2005 /IPS – Lab. Garb./	PN-P-22138
	[%]	$[\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}]$	$[\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}]$
Skóra bydlęca, obuwiowa czarna	38,114	5,3	6,97
Skóra bydlęca, meblowa	15,756	1,4	2,9
Skóra bydlęca, obuwiowa, gnieciona	17,760	1,9	3,32
Skóra bydlęca, obuwiowa, tłoczona	10,929	0,7	2
Dwoina bydlęca, obuwiowa, kryta	8,379	0,3	1,5
Dwoina bydlęca, podszewkowa	54,781	17,3	10



Badania porównawcze wykonane w IPS wykazały zbieżność wyników jeżeli przyjmiemy założenie, że dane otrzymane z badań Próbniakiem 2000 przedstawimy w $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$.