

# **OCENA WŁAŚCIOWŚCI UŻYTKOWYCH TWORZYW POLIMEROWYCH**

**Beata Mossety-Leszczak**

**Katedra Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego  
mossety@prz.edu.pl, tel. 604 587 627**

# „Karta” modułu

<b>RODZAJ ZAJĘĆ</b>	<b>W</b> semestr: VI	<b>Ć</b>	<b>L</b> semestr: VI
<b>LICZBA GODZIN</b>	15 godz.		15 godz.

# Treści wykładu:

- Masa cząsteczkowa a właściwości polimeru. Metody oznaczania mas cząsteczkowych. Badania właściwości fizycznych tworzyw polimerowych (gęstość, gęstość pozorną, porowatość, wilgotność, nasiąkliwość).
- Oznaczanie właściwości wytrzymałościowych (statycznych i dynamicznych) materiałów polimerowych - wyznaczenie wytrzymałości podczas rozciągania, ściskania, zginania, stopnia ścieralności, wytrzymałości zmęczeniowej.
- Metody analizy termicznej (DTA, DSC, TGA) oraz dynamiczna analiza mechaniczna DMA. Badanie właściwości cieplnych i palności tworzyw sztucznych - wyznaczanie temperatury przejść fazowych (zeszklenie, płynięcie, topnienie), badanie odporności cieplnej, badanie zapalności, badanie zmian właściwości tworzyw polimerowych podczas długotrwałego ogrzewania.

# Treści wykładu, cd.:

- Metody badań odporności na starzenie i odporności chemicznej.
- Badania morfologii tworzyw polimerowych - mikroskopia optyczna, elektronowa, sił atomowych.
- Badania właściwości elektrycznych (wyznaczanie oporności elektrycznej powierzchniowej i skrośnej, odporności na łuk elektryczny, pomiar elektrostatycznego ładowania się tworzywa).
- Ocena właściwości magnetycznych, akustycznych i optycznych tworzyw polimerowych.

# Laboratorium

## 3 ćwiczenia laboratoryjne:

1. Charakterystyka właściwości polimerów bezpostaciowych (wyznaczenie temperatury zeszklenia) i polimerów krystalicznych (określenie temperatury topnienia fazy krystalicznej i zeszklenia fazy amorficznej oraz stopnia krystaliczności).
2. Określenie reaktywności wybranych kompozycji żywic chemo- i termoutwardzalnych oraz określenie stopnia przereagowania w kompozycjach żywic polimerowych
3. Charakterystyka właściwości termomechanicznych materiałów polimerowych.

# Literatura

- Broniewski T., Kapko J., Płaczek W., Thomalla J.: Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych, WNT, Warszawa 2000.
- Przygodzki W.: Metody fizyczne badań polimerów, PWN, Warszawa 1982.
- Hunt J., James M. J.: Polymer characterization, Chapman & Hall, 1993.
- Dogadkin B. A.: Chemia elastomerów, WNT, Warszawa, 1976.
- Żuchowska D.: Polimery konstrukcyjne, WNT, Warszawa, 1995.
- Normy przedmiotowe.

# Warunki zaliczenia

- Wysłuchanie/zapoznanie się z treścią wykładów, zaliczenie kolokwium – W1
- Zaliczenie wszystkich ćwiczeń laboratoryjnych: kolokwium, wykonanie ćwiczenia i opracowanie sprawozdania – W2

**Ocena końcowa:  $W=0,5 \times W1 + 0,5 \times W2$**

# Tworzywa sztuczne

Materiały użytkowe powstałe w wyniku połączenia polimerów z różnymi dodatkami.

Rola dodatków – modyfikacja właściwości polimeru i wytworzenie nowego materiału użytkowego, obniżenie ceny.



# Tworzywa sztuczne, cd.

## Polimery

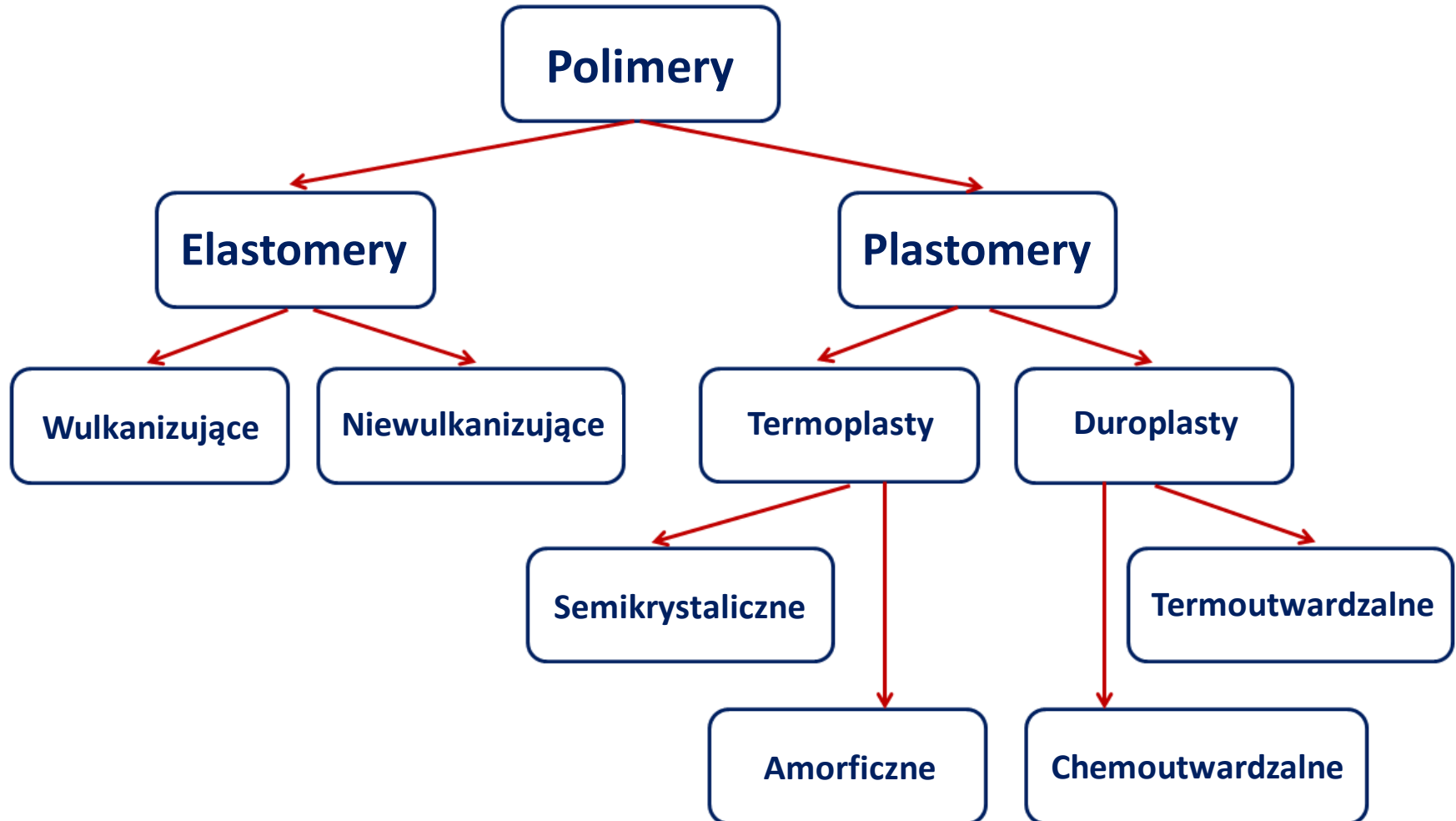
- organiczne związki wielkocząsteczkowe, syntetyczne lub pochodzenia naturalnego, o masie cząsteczkowej rzędu  $10^4$ - $10^7$  g/mol, mieszanina makrocząsteczek o różnym stopniu polimeryzacji/różnym ciężarze cząsteczkowym,
- zbudowane są z wielu powtarzających się elementów, nazywanych merami.

W zależności od fizycznej budowy łańcucha polimery dzieli się na:

- liniowe,
- rozgałęzione,
- usieciowane.

# Tworzywa sztuczne, cd.

**Klasyfikacja materiałów polimerowych ze względu na właściwości reologiczne** - wiąże się z właściwościami użytkowymi; kryterium podziału jest zachowanie się polimeru w temperaturze pokojowej, określone na podstawie zależności naprężenie-odkształcenie.



# Tworzywa sztuczne, cd.

## Dodatki do polimerów (środki modyfikujące, pomocnicze):

- **Napełniacze** - polepszają właściwości mechaniczne, sztywność, odporność cieplną, właściwości elektroizolacyjne lub przewodzące; obniżają cenę gotowego wyrobu.
- **Stabilizatory** - poprawiają stabilność termiczną, przeciwdziałają rozpadowi polimeru pod wpływem tlenu i promieniowania ultrafioletowego.
- **Zmiękczacze (plastyfikatory)** - ułatwiają przetwórstwo oraz modyfikują mechaniczne i cieplne właściwości tworzyw, obniżają temperaturę zeszklenia.
- **Barwniki, pigmenty** - nadają wyrobowi barwę.
- **Antystatyki** - eliminują elektryzowanie się tworzywa.
- **Antypireny** - opóźniacze palenia, wywołują efekt samogaśnięcia tworzywa.
- **Środki ułatwiające przetwórstwo** – np. środki antyadhezyjne, poślizgowe, itd.

# Tworzywa sztuczne, cd.

## Zalety materiałów polimerowych:

- mała gęstość,
- duża wytrzymałość właściwa (stosunek wytrzymałości do ciężaru właściwego),
- dobre właściwości elektroizolacyjne,
- dobra lub bardzo dobra odporność na działanie czynników chemicznych,
- łatwość formowania detali o skomplikowanych kształtach,
- dobry wygląd otrzymanych detali (barwa, połysk, faktura powierzchni).

## Wady materiałów polimerowych:

- wytrzymałość mechaniczna gorsza niż metali,
- mała odporność na pękanie,
- mała stabilność kształtu (spowodowana małą sztywnością),
- duża rozszerzalność cieplna,
- mała odporność cieplna,
- mała twardość,
- mała wytrzymałość na działanie promieni UV.

# **Wpływ masy cząsteczkowej na właściwości polimerów**

## **Metody oznaczania mas cząsteczkowych**

# Masy cząsteczkowe polimerów

W skład próbki wchodzi  $N_1, N_2, N_3, \dots$ ,  
cząsteczek o masie cząsteczkowej,  
odpowiednio,  $M_1, M_2, M_3, \dots$  (frakcje)

**Liczbowo-średnia masa cząsteczkowa**  
(udział liczbowy makrocząsteczek)

$$\bar{M}_n = \frac{w}{N} = \frac{w}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i}$$

$$w = \sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i \quad N = \sum_{i=1}^{\infty} N_i$$

**Wagowo-średnia masa cząsteczkowa**  
(udział wagowy makrocząsteczek)

$$\bar{M}_w = \sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}$$

$$w_i = \frac{N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}$$

# Masy cząsteczkowe polimerów

*Z-średnia masa cząsteczkowa*

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_{i=1}^i N_i \cdot M_i^3}{\sum_{i=1}^i N_i \cdot M_i^2}$$

*Lepkościowo-średnia masa cząsteczkowa*

$$\overline{M}_\eta = \left[ \sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i^a \right]^{1/a} = \left[ \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^{a+1}}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} \right]^{1/a}$$

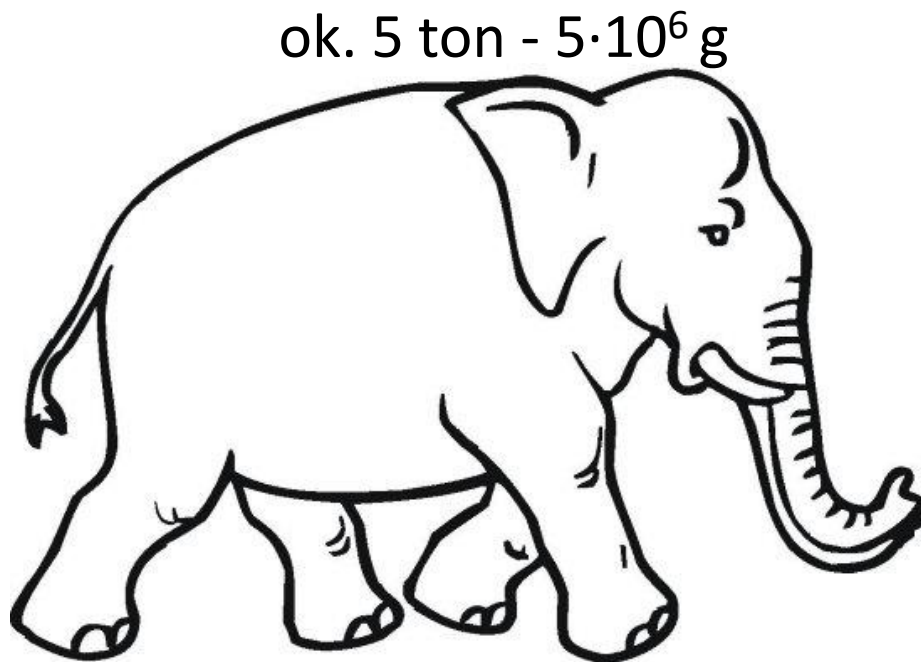
# Liczbowo-średnia a wagowo-średnia masa cząsteczkowa

## Hipotetyczny polimer:

mieszanina **5** makrocząsteczek ( $N_1$ )  
o masie **25 g** ( $M_1$ ) i **1**  
makrocząsteczki ( $N_2$ ) o masie **5 ton**  
( $M_2$ )



ok. 25 g



ok. 5 ton -  $5 \cdot 10^6$  g

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i}$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i = 1 \cdot 5 \cdot 10^6 + 5 \cdot 25 = 5\,000\,125 \text{ g}$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} N_i = 6$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2 = 1 \cdot (5 \cdot 10^6)^2 + 5 \cdot (25)^2 = 25 \cdot 10^{12} + 3125 \approx 25 \cdot 10^{12} \text{ g}^2$$

$$\bar{M}_n = \frac{5000125}{6} = 833\,354 \text{ g/mol}$$

$$\bar{M}_w = \frac{25 \cdot 10^{12}}{5000125} = 4\,999\,875 \text{ g/mol}$$

$$\bar{M}_z = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i \cdot M_i^3}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i \cdot M_i^2}$$

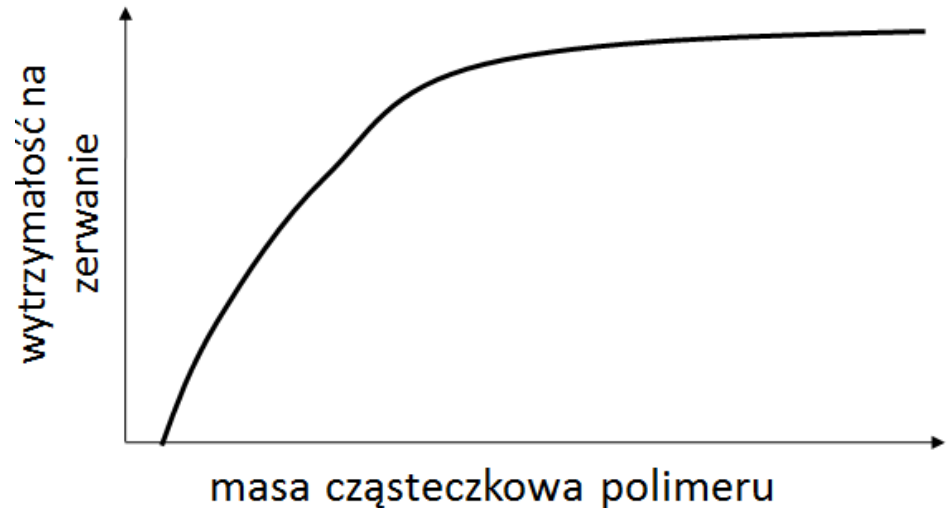
$$\bar{M}_z = \frac{125 \cdot 10^{18}}{25 \cdot 10^{12}} = 5\,000\,000 \text{ g/mol}$$



# Wpływ masy cząsteczkowej na właściwości polimerów:

**Właściwości przetwórcze i użytkowe** zależne od masy cząsteczkowej:

- wzrost masy cząsteczkowej powoduje wzrost lepkości tworzywa (np. wtryskiwanie jest możliwe tylko dla polimerów o  $\bar{M} < 200$  tys.),
- mała masa cząsteczkowa – nie zapewnia ciągłości strugi,
- wytrzymałość na rozciąganie – rośnie do  $M_g$  (graniczna masa cząsteczkowa),
- odkształcalność i wydłużenie zrywające – rośnie do  $M_g$ ,
- udarność – rośnie do  $M_g$ ,



# Wpływ masy cząsteczkowej na właściwości polimerów, cd.:

**Właściwości przetwórcze i użytkowe** zależne od masy cząsteczkowej, cd.:

- zdolność do krystalizacji – wzrost masy utrudnia krystalizację,
- odporność termiczna i chemiczna – podwyższają się wraz ze wzrostem  $\overline{M}$ ,
- temperatura topnienia i plastyczności – rosną wraz z  $\overline{M}$ ,
- rozpuszczalność – zmniejsza się wraz ze wzrostem  $\overline{M}$ ,
- dla każdego polimeru i każdej formy docelowego zastosowania materiału polimerowego (z przeznaczeniem na folię, włókno, rury, arkusze, pianki itp.) dobiera się optymalną średnią masę cząsteczkową (oraz stosuje odpowiednie dodatki).



**Gęstość polimeru i temperatura zeszklenia nie zależy od masy cząsteczkowej polimeru.**

# Rozrzut masy cząsteczkowej a właściwości polimerów:

$$I = \overline{M}_w / \overline{M}_n$$

- wzrost rozrzutu masy cząsteczkowej powoduje rozszerzenie/zwiększenie zakresu temperatury zeszklenia i płynięcia oraz pogorszenie właściwości mechanicznych,
- frakcje o małej masie działają jako plastyfikator,
- im mniejsza dyspersyjność tym mniejszy skurcz i lepsza przewodność cieplna.

# Wybrane metody oznaczania mas cząsteczkowych polimerów

# Frakcjonowanie polimerów

Podział polimeru na frakcje o węższym zakresie mas cząsteczkowych (najczęściej 10 frakcji).

## Metody:

1. frakcjonowanie przez strącanie – wytrącenie z roztworu frakcji polimeru przez dodanie nierozpuszczalnika,
2. frakcjonowanie przez rozpuszczanie – stopniowe rozpuszczanie frakcji polimeru,
3. metody chromatograficzne.

# Metody stosowane do wyznaczania średnich mas cząsteczkowych:

- 1. bezpośrednie (absolutne)** – w metodach tych nie ma potrzeby dokonywania założeń dotyczących struktury meru lub budowy łańcucha, wartość średniej masy cząsteczkowej wynika z pomiaru ściśle określonych parametrów fizycznych,
- 2. równoważnikowe** (zaliczane także do metod bezpośrednich) – pomiar polega na wyznaczaniu liczby grup końcowych, dokładność pomiaru zależy od znajomości stopnia rozgałęzienia polimeru,
- 3. względne (pośrednie)** – w metodach względnych konieczne jest cechowanie za pomocą polimeru(ów) o znanej masie cząsteczkowej, wyznaczonej za pomocą jednej z metod bezpośrednich.

# Podstawowe metody wyznaczania mas cząsteczkowych polimerów

Metoda	A - bezwzględna W - względna	Zakres mas cząsteczkowych	Typ średniej
Oznaczanie grup końcowych	A	$<10^5$	$M_n$
Ebulioskopia i krioskopia	A	$<10^4$	$M_n$
Osmometria membranowa	A	$10^4 \text{ .. } 10^6$	$M_n$
Osmometria bezmembranowa (parowa)	A*	$<10^4$	$M_n$

Wiskozymetria	W	$10^2..10^8$	$M_\eta$
Chromatografia żelowa (SEC)	W	$10^2..10^7$	rozkład
Spektroskopia masowa	A	$<10^5$	rozkład
Ultrawirowanie	A	$<10^6$	$M_z$
Rozpraszanie światła	A	$10^2..10^8$	$M_w$ $M_z$
Lepkość stopów	W	$10^2..10^8$	$M_w$
Destylacja izotermiczna	A	$<10^4$	$M_n$



# Metody chemiczne stosowane do oznaczenia grup końcowych

- metody polegające na określeniu masy cząsteczkowej polimerów poprzez oznaczanie grup funkcyjnych na końcach łańcuchów makrocząsteczek łatwych do ilościowego oznaczenia np. przez miareczkowanie, spektroskopowo (-OH, -NH<sub>2</sub>, -COOH, -OCOR).

# Metody chemiczne stosowane do oznaczenia niektórych grup końcowych, przykłady:

## grupy COOH:

Polimer	Rozpuszczalnik	Czynnik	Indykatory
poliamid	alkohol benzylowy, 175°C	0,1 N KOH w glikolu etylenowym	typowe dla alkacymetrii
kopoliamidy	etanol-woda 72:28 (v/v), temp. wrzenia	0,1 N KOH	j.w.
PET	anilina 130±3°C	0,1 N KOH w etanolu, 40°C	tymoftaleina, elektro- lub potencjometrycznie
poliestry nasycone	aceton+alkohol 3:1 lub aceton+woda 5:1 (65°C)	0,05 N alkoholan sodu	potencjometrycznie

# Metody chemiczne stosowane do oznaczenia niektórych grup końcowych, przykłady:

## grupy OH:

Polimer	Typ reakcji	Reagent	Katalizator	Rozpuszczalnik	Detekcja
poliester nasycony	estryfikacja	bezw. octowy chlorek kwasu 3,5- dinitrobenzo- esowego	kwas p-tolueno- sulfonowy	octan etylu	wolumetryczna
PET	estryfikacja	chlorek benzoilu	pirydyna	nitrobenzen	potencjometryczna, glikolowy r-r NaOH
PET	estryfikacja	bezwodnik kw. o- sulfo- benzoesowego	-	nitrobenzen	potencjometryczna, 0,1 N NaOH
poli(tlenek etylenu)	estryfikacja	bezwodnik ftalowy	pirydyna	pirydyna	potencjometryczna
poli(tlenek etylenu)	estryfikacja	chlorek kwasu 3,5- dinitrobenzo- esowego	DMF	DMF	kolorymetryczna po ekstrakcji $\text{CHCl}_3$
poli(tlenek etylenu)	uretanowanie	izocyjanian fenylu	pył Zn	toluen	śledzenie w IR
prepolimery butadienu	działanie $\text{LiAlH}_4$	$\text{LiAlH}_4$		THF	wolumetryczna

# Metody ebulliometryczna i kriometryczna

- metody oparte odpowiednio na zjawisku **podwyższania temperatury wrzenia  $\Delta T_w$**  roztworu w porównaniu z temperaturą wrzenia czystego rozpuszczalnika i zjawisku **obniżania temperatury krzepnięcia  $\Delta T_k$**  roztworu w porównaniu z temperaturą krzepnięcia czystego rozpuszczalnika.

# Osmometria membranowa

**Równanie van't Hoffa** - wiąże ciśnienie osmotyczne\*  $\pi$  z masą cząsteczkową substancji rozpuszczonej  $M$ ; dla roztworów idealnych:

$$\pi = \frac{R \cdot T}{M} \cdot c$$

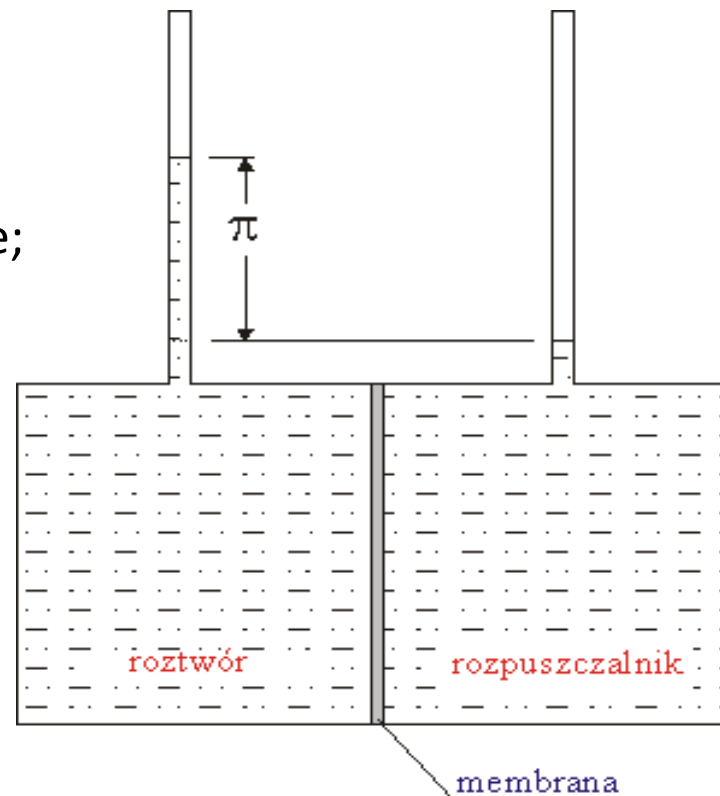
$$\frac{\pi}{c} = \frac{R \cdot T}{M} - \text{zredukowane ciśnienie osmotyczne; } \pi/c \text{ jest niezależne od stężenia roztworu dla roztworów idealnych}$$

gdzie:

$R$ - stała gazowa, 8,314 J/mol·K

$T$ - temperatura, K,

$c$  - stężenie roztworu, g/dm<sup>3</sup>.



\***Ciśnienie osmotyczne** – różnica ciśnień wywieranych na półprzepuszczalną membranę przez dwie ciecze, które ta membrana rozdziela.

# Osmometria membranowa, cd.

**Membrana półprzepuszczalna** – umożliwia przenikanie tylko cząsteczek rozpuszczalnika do roztworu polimeru; dyfuzja cząsteczek rozpuszczalnika przez membranę wywołana jest większym ciśnieniem par rozpuszczalnika nad rozpuszczalnikiem niż nad roztworem.

Zredukowane ciśnienie osmotyczne  $\pi$  dla rzeczywistych roztworów polimerów:

$$\frac{\pi}{c} = RT \left( \frac{1}{M_n} + A_2 \cdot c + A_3 \cdot c^2 \right)$$

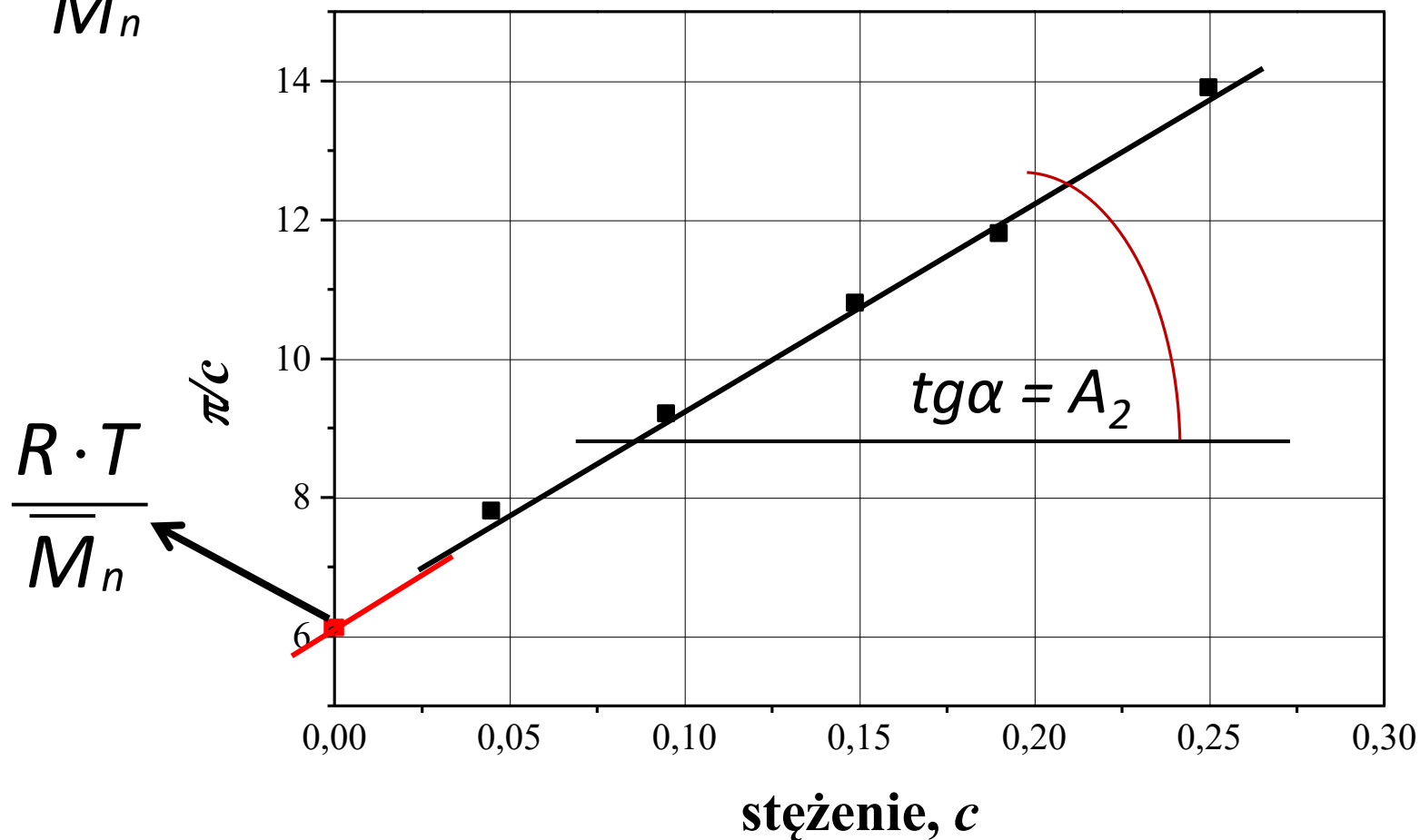
gdzie:

$A_2$  – drugi współczynnik wirialny; związany z oddziaływaniem polimer-rozpuszczalnik

$A_3$  – trzeci współczynnik wirialny; uwzględnia wzajemne oddziaływanie makrocząsteczek w roztworze, wzrasta wraz ze wzrostem stężenia polimeru

# Osmometria membranowa, cd.

$$\frac{\pi}{c} = \frac{R \cdot T}{M_n} + A_2 \cdot c$$



Zależność zredukowanego ciśnienia osmotycznego  $\pi/c$  od stężenia  $c$   
(rozwór PA w metanolu,  $M = 53\,000$ ,  $35^\circ\text{C}$ )

# Osmometria bezmembranowa

**Prawo Raulta** – stosunek cząstkowej prężności par rozpuszczalnika nad roztworem  $\pi$  do prężności par nad czystym rozpuszczalnikiem  $\pi_0$  jest równy ułamkowi molowemu  $X_i$  substancji rozpuszczonej w roztworze:

$$\pi/\pi_0 = X_i$$

Różnica prężności par  $\Delta\pi = \pi_0 - \pi$  - niewielka wartość, trudna do zmierzenia

$\Delta T$  – różnica temperatury powstająca w wyniku parowania roztworu i rozpuszczalnika, łatwiejsza do oznaczenia

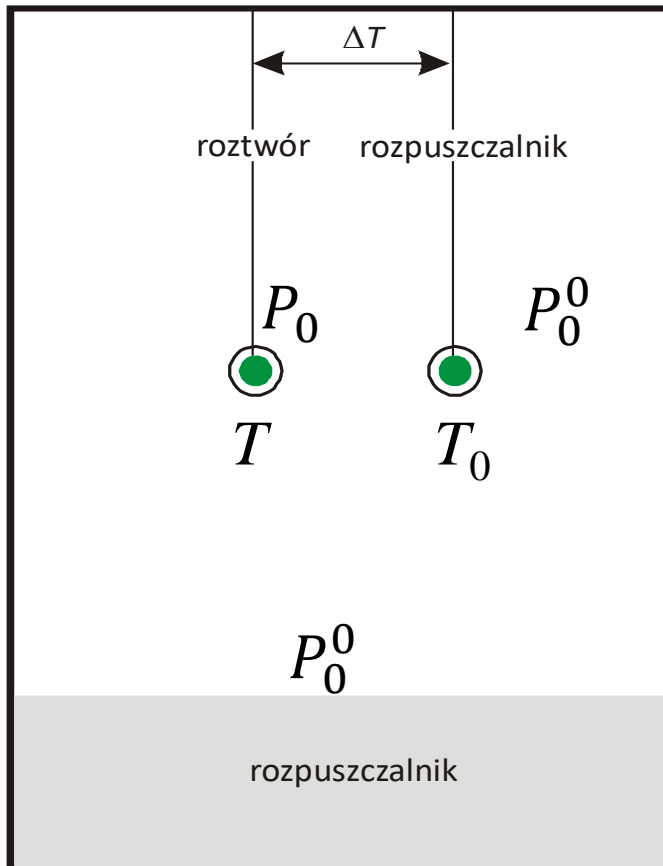
$$\Delta T \sim \Delta\pi$$



# Osmometria bezmembranowa, cd.

Zasada pomiaru:

krople roztworu i rozpuszczalnika umieszczone są na czujnikach termistorów\* (reagują na zmianę temperatury  $\Delta T$ ) w komorze z nasyconą parą rozpuszczalnika.



$$\Delta R = K \cdot \Delta T$$

$K$  – stała kalibracyjna przyrządu

$$\frac{\Delta R}{c} = K \left( \frac{1}{M_n} + A_2 \cdot c + A_3 \cdot c^2 \right)$$

\***Termistor** – opornik, którego rezystancja (opór) zależy od temperatury

# Wiskozymetria

Wyznaczanie masy cząsteczkowej z przyrostu lepkości roztworu polimerowego w stosunku do lepkości rozpuszczalnika; lepkość roztworów polimerów zależy od ich masy cząsteczkowej

Zależność pomiędzy lepkością rozcieńczonych roztworów polimerów a ich masą cząsteczkową opisuje wzór Staudingera, zmodyfikowany przez Marka i Houwinka:

$$[\eta] = K \cdot \overline{M}_\eta^a$$

gdzie:

$K$  i  $a$  – współczynniki stałe dla danego układu polimer-rozpuszczalnik, w określonej temperaturze,

$\overline{M}_\eta$  – lepkościowa średnia masa cząsteczkowa polimeru,

$[\eta]$  – graniczna liczba lepkościowa (lepkość dla  $c \rightarrow 0$ ).

# Chromatografia żelowa GPC (wykluczania SEC)

*Gel Permeation Chromatography GPC*

*Size Exclusion Chromatography SEC*

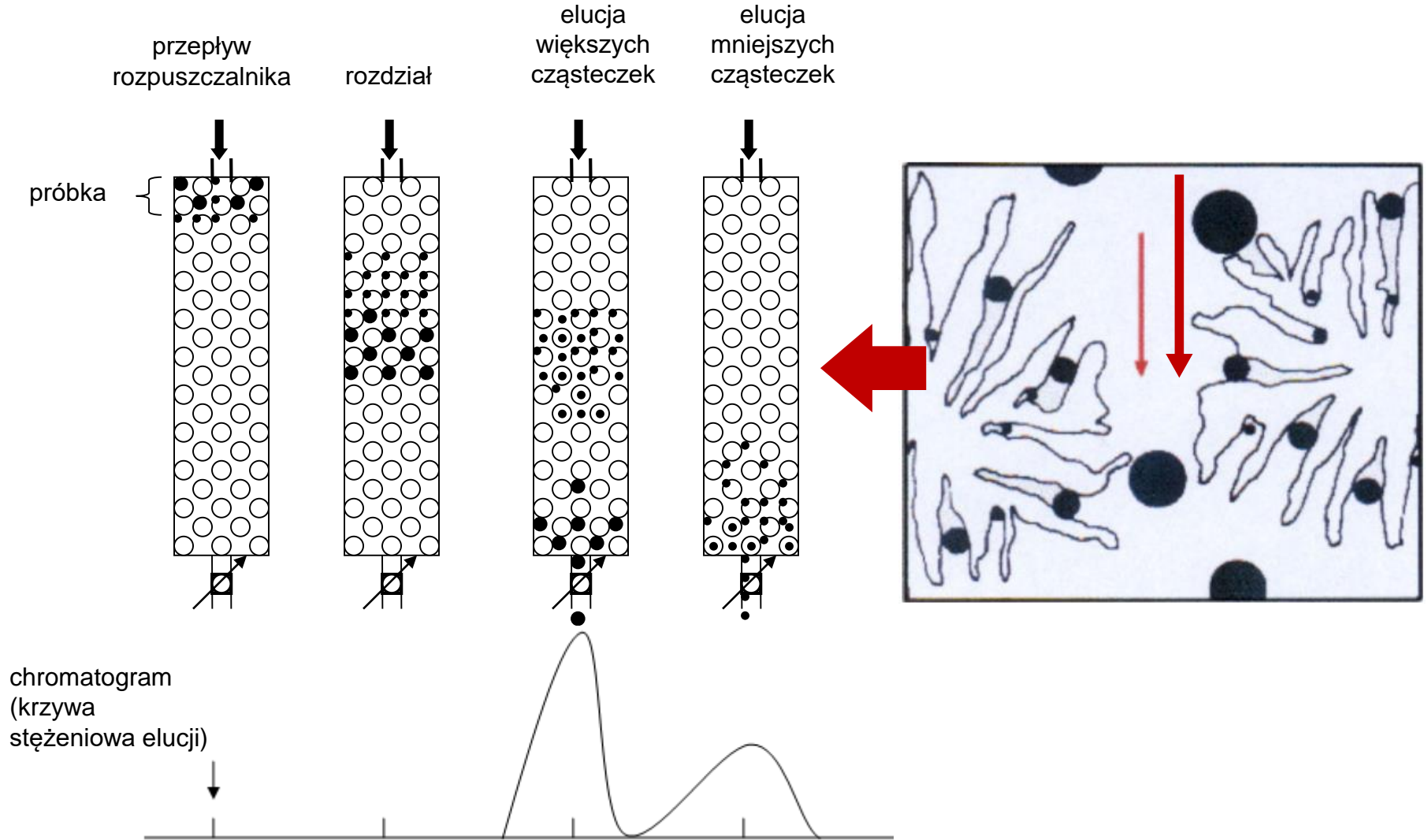
## Wielkość makrocząsteczek zależy od ich mas cząsteczkowych

W chromatografii GPC:

- makrocząsteczki (rozpuszczane w dobranym rozpuszczalniku) przenikają przez kolumnę wypełnioną porowatym, chemicznie obojętnym żelem,
- droga i czas przepływu makrocząstek polimeru zależy od ich wielkości:
  - „mniejsze” cząsteczki dyfundują w pory żelu, co wydłuża ich drogę wzdłuż kolumny (stopniowe wymywanie z porów żelu),
  - „większe” cząsteczki nie mieszczą się w porach żelu i wędrują tylko w przestrzeniach pomiędzy ziarnami – są wykluczane, docierają jako pierwsze do dolnej części kolumny.

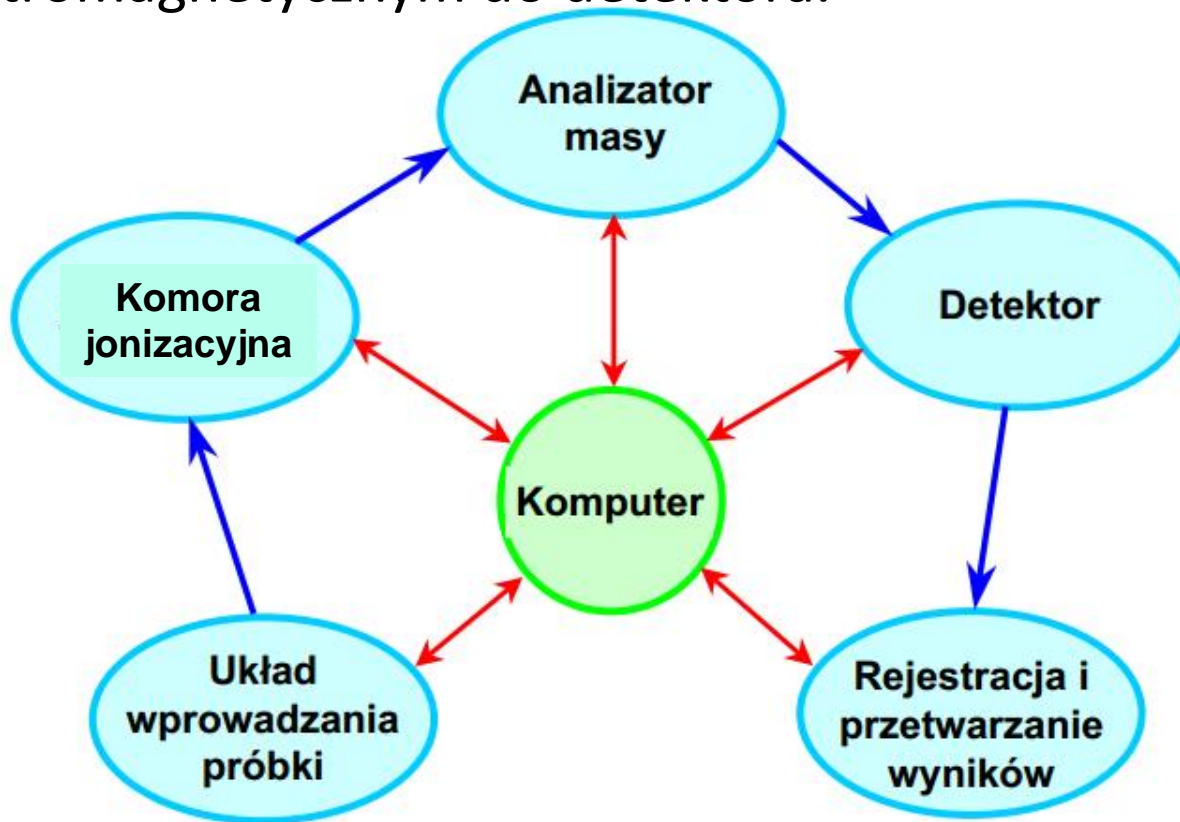
# Chromatografia żelowa GPC/SEC, cd.

## Idea rozdzielenia w GPC



# Spektroskopia masowa

Oznaczanie mas cząsteczkowych oligomerów i polimerów na podstawie analizy jonów dodatnich wytwarzanych podczas jonizacji analizowanego związku. W spektrometrze utworzone jony wędrują w polu elektromagnetycznym do detektora.



Schemat blokowy spektrometru masowego

# Metody oznaczania mas cząsteczkowych polimerów z zastosowaniem promieniowania elektromagnetycznego

- **Metody spektroskopowe:** UV-VIS, FT-IR, spektroskopia Ramana, NMR
- **Oddziaływanie ze światłem widzialnym:**
  - elastyczne rozpraszanie światła
  - nieelastyczne rozpraszanie światła
- **Rozpraszanie neutronów (SANS)**

**Badania właściwości fizycznych  
tworzyw polimerowych –  
gęstość, porowatość, wilgotność,  
nasiąkliwość**

# Gęstość tworzyw polimerowych

**Gęstość  $\rho$**  - wielkość charakteryzująca daną substancję, liczbowo równa stosunkowi masy badanej próbki ( $m$ ) do jej objętości ( $V$ ); masa jednostkowej objętości tej substancji:

$$\rho = \frac{m}{V}, [g / cm^3]$$

Gęstość polimerów i tworzyw sztucznych -  $0,9 \div 1,5 \text{ g/cm}^3$



# Oznaczenie gęstości nieporowatych tworzyw polimerowych

- ! Wybór metody pomiarowej zależy od kształtu i postaci badanego materiału.
- **Metoda bezpośrednia** – próbkę waży się i oblicza objętość badanej kształtki na podstawie zmierzonych wymiarów liniowych; dotyczy próbek o regularnym kształcie, tj. prostopadłościan, kawałek rury lub pręta, o równomiernym przekroju na całej długości. Gęstość tworzywa to:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

# Oznaczenie gęstości nieporowatych tworzyw polimerowych, cd.

- **Metoda z wykorzystaniem wagi i cylindra miarowego** – badaną próbkę waży się ( $m$ ), a następnie umieszcza w cylindrze miarowym napełnionym ściśle określoną objętością wody lub innej cieczy ( $V_1$ ) i odczytuje zmianę objętości ( $V_2$ ). Gęstość to:

$$\rho = \frac{m}{V_2 - V_1}$$

# Oznaczenie gęstości nieporowatych tworzyw polimerowych, cd.

- **Metoda zanurzeniowa z użyciem wagi hydrostatycznej** – metoda stosowana do oznaczenia gęstości próbek o nieregularnym kształcie. Pozorny ubytek masy ciała zanurzonego w wodzie odpowiada masie wypartej wody (objętości zanurzonego ciała). Pomiar obejmuje zważenie próbki w powietrzu ( $m_{S,A}$ ), w wodzie lub innej cieczy immersyjnej ( $m_{S,IL}$ ) o gęstości  $\rho_{IL}$ . Gęstość  $\rho$  badanego tworzywa wyznacza się z zależności:

$$\rho = \frac{m_{S,A} \cdot \rho_{IL}}{m_{S,A} - m_{S,IL}}$$

# Oznaczenie gęstości nieporowatych tworzyw polimerowych, cd.

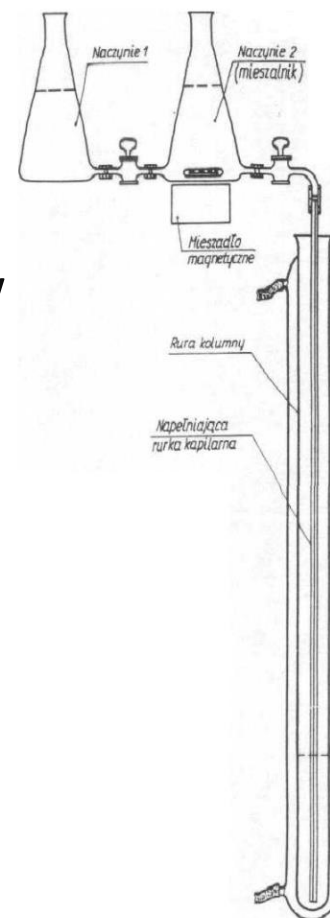
- **Metoda piknometryczna** – stosowana do oznaczenia gęstości niewielkich ciał stałych, tj. granulki, proszki, itp. oraz ciekłych materiałów polimerowych. Pomiar polega na zważeniu pustego piknometru, piknometru z wsypaną badaną próbką, piknometru z próbką wypełnionego cieczą immersyjną oraz piknometru wypełnionego cieczą immersyjną. Znając masę próbki ( $m_p$ ), masę cieczy immersyjnej ( $m_1$ ), masę cieczy immersyjnej użytej do napełniania piknometru z próbką ( $m_2$ ) oraz gęstość cieczy immersyjnej ( $\rho_{im}$ ) gęstość próbki oblicza się ze wzoru:

$$\rho = \frac{m_p \cdot \rho_{im}}{m_1 - m_2}$$



# Oznaczenie gęstości nieporowatych tworzyw polimerowych, cd.

- **Obserwacja zachowania próbki w roztworach o znanej gęstości** – kawałek próbki umieszcza się kolejno w zlewkach z roztworami o określonej gęstości i obserwuje, czy próbka tonie, czy pływa w roztworze lub na jego powierzchni.
- **Metoda z wykorzystaniem kolumny gradientowej** – metoda stosowana jest do oznaczenia gęstości tworzyw sztucznych w postaci kulek, folii, włókien. Oznaczenie polega na porównaniu poziomu zanurzenia próbki badanego tworzywa w kolumnie gradientowej z zanurzeniem wyskalowanych pływaków. Kolumna napełniona jest cieczą immersyjną, której gęstość w przybliżeniu powinna być równa najniższej żądanej gęstości.

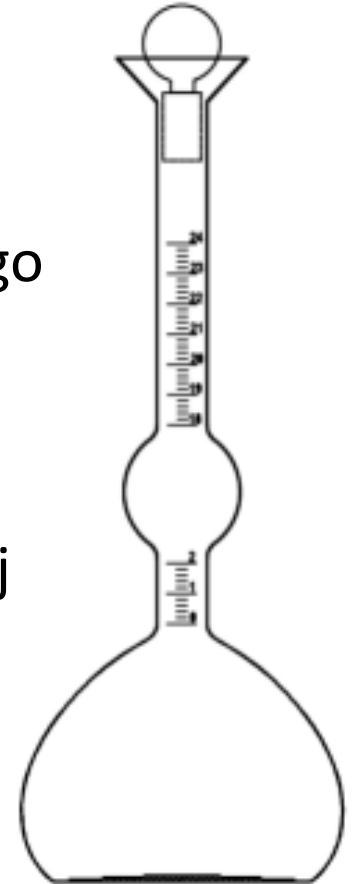


# Oznaczenie gęstości nieporowatych tworzyw polimerowych, cd.

- **Metoda poprzez areometryczne oznaczenie gęstości cieczy,** z którą badany materiał pozostaje w równowadze hydrostatycznej – w czasie pomiaru cylinder zawierający ciecz immersyjną I umieszcza się w termostатовanej łaźni wodnej, a następnie do cylindra wprowadza się kawałki badanej próbki i dodaje porcjami z biurety ciecz immersyjną II, obserwując zachowanie kawałków próbki. Gdy badana próbka swobodnie pływa w roztworze, próbkę usuwa się z roztworu i areometrem oznacza gęstość roztworu, która jest równa gęstości badanego materiału.

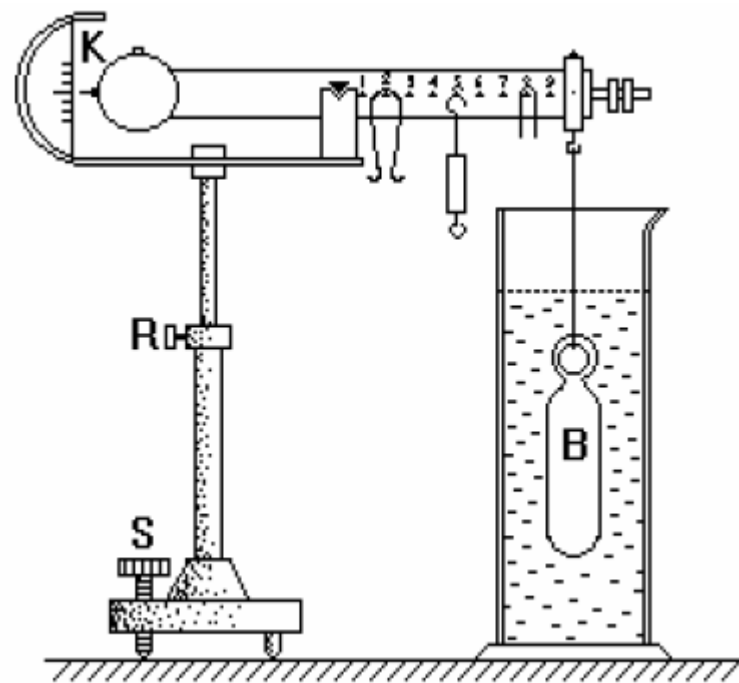
# Oznaczenie gęstości nieporowatych tworzyw polimerowych, cd.

- **Metoda oznaczenia gęstości za pomocą kolby Le Chateliera** – stosowana dla materiałów sypkich i rozdrobnionych, tj. tłoczywa i napełniacze. Metoda polega na dokładnym wysuszeniu i zważeniu badanego tworzywa, a następnie odsypaniu jego części do odpowiedniego poziomu do kolby miarowej Le Chateliera, napełnionej cieczą immersyjną. Gęstość próbki wyznacza się znając masę wsypanej próbki i jej objętość w kolbie Le Chateliera.



# Oznaczenie gęstości ciekłych tworzyw polimerowych

- **Metoda areometryczna** – z wykorzystaniem areometrów.
- **Oznaczanie gęstości cieczy za pomocą wagi hydrostatycznej Westphala-Mohra** – pomiar opiera się na podstawie prawa Archimedesesa; polega na zrównoważeniu za pomocą odważników wyporu znormalizowanego pływaka zanurzonego w badanej cieczy.





# Oznaczenie gęstości porowatych tworzyw polimerowych

**Gęstość pozorna  $\rho_p$**  – parametr charakteryzujący materiały porowate (elastyczne i sztywne); jest to masa jednostki objętości danego materiału, przy czym objętość oznacza objętość całkowitą próbki wraz z porami. Jest to parametr opisujący właściwości użytkowe porowatych materiałów porowatych, a szczególnie właściwości termoizolacyjne.

# Oznaczenie gęstości porowatych tworzyw polimerowych, cd.

Metody oznaczenia gęstości tworzyw porowatych:

- Dla próbek **o regularnym kształcie** pomiar polega na dokładnym zmierzeniu wymiarów próbki i wyliczeniu jej objętości, a po zważaniu próbki wyznacza się jej gęstość.
- Próbki **o kształcie nieregularnym** – powierzchnię próbki o masie  $m_0$  powleka się parafiną lub wazeliną, „zamykając” w ten sposób pory próbki i ponownie waży  $m_p$ , a jej objętość wyznacza się przez zanurzenie w cieczy w cylindrze miarowym. Objętość próbki  $V$  wraz z porami i jej gęstość oblicza się ze wzorów:

$$V = V_p - \frac{m_p - m_0}{\rho_{pr}}$$

$$\rho_p = \frac{m_0}{V}$$

gdzie:

$V_p$  – objętość próbki z parafiną,

$m_p$  – masa próbki z parafiną,

$m_0$  – masa próbki bez parafiny,

$\rho_{pr}$  – gęstość parafiny.

# Gęstość pozorna i nasypowa objętość właściwa tworzyw rozdrobnionych i sypkich (tłoczywa)

**Gęstość pozorna ciał sypkich** – masa jednostki objętości luźno nasypanych materiałów rozdrobnionych.

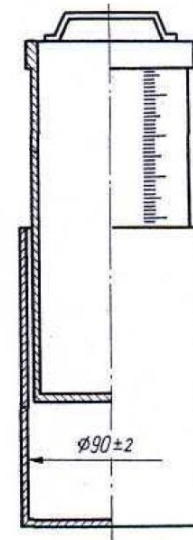
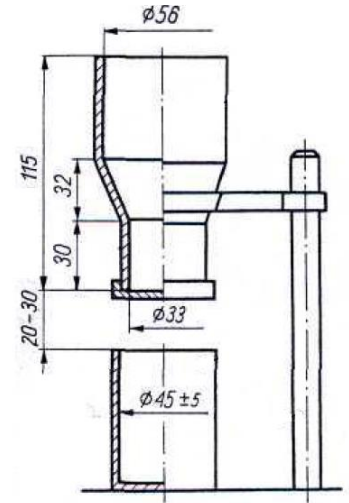
**Nasypowa objętość właściwa** – odwrotność gęstości pozornej.

Parametry ważne do: obliczenia np. pojemności zasobników, pojemności komór przetłoczonych, określenia „pulchności” tłoczywa, itp.

# Gęstość pozorna i nasypowa objętość właściwa tworzyw rozdrobnionych i sypkich (tłoczywa), cd.

## Metody oznaczenia:

- proszki, granulki o regularnych kształtach i inne materiały o dużym stopniu rozdrobienia – **przesypywanie przez lejek**,
- tłoczywa skrawkowe, materiały o nieregularnych kształtach – **wyznaczenie objętości określonej masy tłoczywa w cylindrze po „ściśnięciu” obciążnikiem.**



**Współczynnik sprasowania tłoczywa** – stosunek gęstości tworzywa w gotowym wyrobie do gęstości pozornej tłoczywa.

# Wilgotność tworzyw polimerowych

**Wilgotność** – zawartość wody w badanym tworzywie, wyrażona w procentach wagowych lub objętościowych.

Oznaczenie wilgotności – metoda wagowa; pomiar polega na suszeniu próbki w określonych warunkach do stałej masy.

**Wilgotność wagowa  $W_w$**  w % wag. to:

$$W_w = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \cdot 100\%$$

$m_1$  – masa próbki wilgotnej

$m_2$  – masa próbki po suszeniu

Poziom wilgoci dla tworzyw porowatych – uwzględnienie gęstości pozornej tworzywa (**wilgotność objętościową  $W_o$**  w % obj.):

$$W_o = W_w \cdot \rho_p \cdot 100\%$$

$\rho_p$  – gęstość pozorna tworzywa

$W_w$  – wilgotność wagowa

# Nasiąkliwość (chłonność wody) tworzyw polimerowych

**Nasiąkliwość** – zdolność do wchłaniania wody przez dany materiał, maksymalne nasycenie wodą danego materiału. Szybkość nasiąkania materiałów polimerowych wodą jest z reguła bardzo mała.

## Ważne w badaniach:

- postać, wielkość i rodzaj próbki,
- możliwość wymywania jakiś składników z tworzywa,
- temperatura pomiaru – oznaczenie chłonności wody przeprowadza się głównie we wrzącej wodzie; pomiar w zimnej wodzie przeprowadza się dla tworzyw, które w wysokiej temperaturze miękną, ulegają deformacji czy degradacji.

# Nasiąkliwość (chłonność wody) tworzyw polimerowych

Normy przedmiotowe precyzują sposób i warunki wyznaczenia nasiąkliwości tworzyw polimerowych, nieporowatych i porowatych, tj.:

- kształt, wymiary i ilość próbek do analizy, sposób ich przygotowania (suszenie),
- temperatura pomiaru ( $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ ,  $100^{\circ}\text{C}$ , inna),
- czas ekspozycji: 30 min., 24 godz., 96 godz.,
- ważenie próbek – próbki porowate waży się z użyciem wagi hydrostatycznej.

# Nasiąkliwość (chłonność wody) tworzyw polimerowych

**Nasiąkliwość wagowa  $n_w$**  – stosunek masy wody pochłoniętej przez próbkę do masy tej próbki w stanie suchym:

$$n_w = \frac{m_w - m_o}{m_o} \cdot 100\% \quad \begin{array}{l} m_w - \text{masa próbki nasyconej wodą} \\ m_o - \text{masa próbki w stanie suchym} \end{array}$$

**Nasiąkliwość objętościowa  $n_o$**  - stosunek masy pochłoniętej wody do objętości próbki ( $V$ ):

$$n_o = \frac{m_w - m_o}{V} \cdot 100\%$$



# Szczelność i porowatość materiałów porowatych

**Szczelność  $s$**  – jest to część całkowitej objętości, jaką zajmuje masa badanego tworzywa bez porów, wylicza się ją z zależności:

$$s = \frac{\rho_p}{\rho}$$

$\rho_p$  – gęstość pozorną  
 $\rho$  – gęstość

**Porowatość  $p$**  – określa, jaką część całkowitej objętości materiału zajmują pory, wyrażona jest wzorem:

$$p = 1 - s = \frac{\rho - \rho_p}{\rho}$$