

An alternative method for determining the relative volume of closed pores in polymer matrix composites

Alternatywna metoda wyznaczania względnej objętości porów zamkniętych w kompozytach ze spoiwem polimerowym



DOI: 10.15199/62.2024.11.15

A method for detg. the porosity of polymer composites was proposed, which consists in measuring the vol. of an intact piece of material and after its crushing to open the pores. The vol. of the material was detd. using a He pycnometer. The accuracy of the obtained porosity values was close to the values detd. in accordance with the standard method and can be improved by optimizing the measurements.

Keywords: closed porosity, determining porosity, polymer matrix composites

Jedną z istotnych wad produkcyjnych kompozytów polimerowych, np. ze spoiwem epoksydowym, stanowią pory zamknięte (porowatość zamknięta). Ich względna zawartość ϕ określana jest wg zależności (1):

$$\phi = (V_0 - V_r) / V_0 \quad (1)$$

w której V_0 oznacza objętość materiału bez porów, a V_r objętość materiału z porami (oba materiały o tej samej masie).

Dr hab. Piotr CZARNOCKI, prof. PW (ORCID: 0000-0002-0620-6654), w roku 1974 ukończył studia na Wydziale Mechanicznym Energetyki i Lotnictwa Politechniki Warszawskiej. W 1986 r. uzyskał stopień doktora na Wydziale Mechanicznym Uniwersytetu Waterloo, Ontario, Kanada, a w 2006 r. stopień doktora habilitowanego na Wydziale Mechanicznym Energetyki i Lotnictwa Politechniki Warszawskiej. Jest profesorem uczelni na tym samym wydziale. Specjalność – inżynieria mechaniczna.

*** Adres do korespondencji:**

Instytut Techniki Lotniczej i Mechaniki Stosowanej, Politechnika Warszawska, ul. Nowowiejska 24, 00-665 Warszawa, tel.: (32) 234-58-56, e-mail: piotr.czarnocki@pw.edu.pl

Standardowa metoda określania porowatości wymaga wcześniejszej znajomości gęstości składników. Jest to kłopotliwe, zwłaszcza w przypadku spoiw termoplastycznych, ze względu na współistnienie faz krystalicznej i amorficznej, różniących się znacznie gęstością i proporcjami zależnie od szybkości schładzania. W proponowanej metodzie znajomość gęstości składników jest zbędna. Metoda opiera się na wazieniu i pomiarze objętości nienaruszonego i rozdrobnionego kawałka materiału. Rozdrabnianie ma na celu otwarcie porów zamkniętych. Objętość materiału jest określana za pomocą piknometru helowego. Otrzymane wyniki wskazują, że ich dokładność jest zbliżona do dokładności wyników, które można uzyskać za pomocą metody standardowej i można ją poprawić, optymalizując pomiary. W przeciwieństwie do metody standardowej, proponowana metoda jest mniej pracochłonna i nie wymaga stosowania niebezpiecznych odczynników.

Słowa kluczowe: porowatość zamknięta, wyznaczanie porowatości, kompozyty ze spoiwem polimerowym

Standardowe metody wyznaczania porowatości, takie jak opisane w normach^{1,2)}, wymagają uprzedniej, możliwie dokładnej znajomości gęstości komponentów, wyznaczenie których, zdefiniowane w normie³⁾, w przypadku spoiw jest pracochłonne. Szczególne trudności występują w odniesieniu do spoiw termoplastycznych z powodu współistnienia faz krystalicznej i amorficznej, jak np. w przypadku polieteroeroketonu (PEEK), różniących się istotnie gęstością^{4,5)},



Dr hab. inż. Paulina WIECIŃSKA, prof. PW (ORCID: 0000-0003-3553-1461), w roku 2010 uzyskała stopień doktora, a w 2018 r. stopień doktora habilitowanego na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Od 2010 r. jest pracownikiem tego wydziału, gdzie obecnie pełni funkcję profesora uczelni i pracuje w Katedrze Technologii Chemicznej. W kadencji 2022–2026 sprawuje funkcję wiceprezesa Polskiego Towarzystwa Ceramicznego. Specjalność – rozwój technologii wytwarzania materiałów ceramicznych i kompozytowych z wykorzystaniem przyjaznych dla środowiska dodatków organicznych i wielofazowych układów koloidalnych.

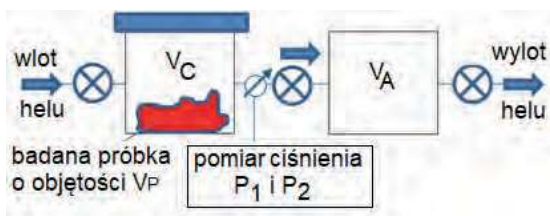


Fig. 1. Schematic diagram of a helium pycnometer with explanations of symbols used in the relationship (2)

Rys. 1. Schemat piknometru helowego wraz z objaśnieniami symboli wykorzystanych w zależności (2)

i występujących w lokalnie różniących się proporcjach (zależnych od gradientu schładzania), trudnych do zdefiniowania. Popelniane tu błędy⁶⁾ istotnie zwiększają sumaryczną niepewność pomiaru.

Przedstawione badania miały na celu uzyskanie informacji co do możliwości wyznaczenia porowatości zamkniętej przy zastosowaniu alternatywnej metody, w której nie występuje konieczność uprzedniej znajomości gęstości komponentów ani ich udziałów.

Część doświadczalna

Surowce

Do badań przygotowano próbkę laminatu o nominalnych wymiarach $0,4 \times 0,4 \times 3,0$ cm ($0,48$ cm³), wykonaną z preimpregnatu węglowo-epoksydowego MTM46⁷⁾, o jednokierunkowym układzie wzmocnienia.

Metodyka badań

Opracowana metoda wyznaczania względnej objętości porów zamkniętych opiera się na pomiarach objętości tej samej próbki w dwu stanach: w całości oraz po rozdrobnieniu, mającym na celu otwarcie porów zamkniętych. Pomiar objętości wykonywano za pomocą piknometru helowego AccuPyc1340. Do rozdrobnienia użyto młynka 0066 90000 INOX. Zdjęcia skaningowe wykonano za pomocą mikroskopu Hitachi TM3000.

Procedura wyznaczania objętości w piknometrze helowym (rys. 1) polega na sprężeniu gazu do ciśnienia P_1 w komorze pomiarowej o znanej objętości V_c w której znajduje się próbka o nieznannej objętości V_p . Następnie otwierany jest wlot do komory odniesienia o znanej objętości V_A . Po połączeniu komór ciśnienie w nich wyrównuje się i spada do wartości P_2 . Objętość próbki V_p jest obliczana z zależności (2):

$$V_p = V_c + V_A / (1 - P_1 / P_2) \quad (2)$$

W celu podniesienia dokładności pomiaru proces ten jest powtarzany automatycznie od kilku do kilkunastu razy. Zależność (1) może być bez kłopotu stosowana, jeśli masa

próbki przed i po rozdrobnieniu nie uległa zmianie. Zwykle tak nie jest, gdyż część próbki pozostaje w młynku lub ulega rozproszeniu w trakcie przenoszenia z młynka do komory piknometru. Z tego powodu wygodniej jest posłużyć się gęstościami materiału przed i po rozdrobnieniu opisanymi zależnościami (3) i (4):

$$\rho_0 = m_0 / V_0 \quad (3)$$

$$\rho_r = m_r / V_r \quad (4)$$

w których m_0 i m_r oznaczają masę próbki odpowiednio przed i po rozdrobnieniu, i przeniesieniu do komory piknometru.

Przyjmując, że rozpatrywane są dwie objętości materiału o tej samej masie, ale przed i po rozdrobnieniu, to zależność między ich objętościami opisuje równanie (5):

$$V_r \rho_r = V_0 \rho_0 \quad (5)$$

Z równania (5) można wyznaczyć np. V_r i podstawić do równania (1). W rezultacie względna zawartość porów jest opisana zależnością (6):

$$\phi = (\rho_r - \rho_0) / \rho_r \quad (6)$$

Należy zwrócić uwagę, że w tym przypadku wartość ρ_r jest wyznaczana z ilorazu masy materiału po rozdrobnieniu (wolnym od porów), który rzeczywiście został umieszczony w komorze piknometru.

Maksymalny błąd popełniany przy wyznaczaniu ϕ można oszacować, posługując się zależnością (7):

$$\Delta\phi = |\partial\phi/\partial\varrho_0| \Delta\varrho_0 + |\partial\phi/\partial\varrho_r| \Delta\varrho_r = \Delta\varrho_0/\varrho_0 + \Delta\varrho_r\varrho_0/\varrho_r^2 \quad (7)$$

Badania przeprowadzono zgodnie ze schematem na rys. 2. Po zważeniu nierozdrobnionej próbki wyznaczono piknometrycznie jej objętość. Następnie próbkę schłodzoną w suchym lodzie rozdrabniano przez 20 min, przy obrotach wrzeciona młynka 1600 rpm. Suchy lód uzupełniano co 5 min. Po procesie rozdrabniania próbkę pozostawiono na 24 h, by umożliwić sublimację ewentualnych pozostałości suchego lodu, po czym rozdrobnioną próbkę ponownie zważono i wykonano pomiary jej objętości.

Wyniki badań i ich omówienie

Masa próbki przed i po rozdrobnieniu została wyznaczona z dokładnością 0,0001g i wynosiła odpowiednio 0,6961 i 0,4001 g. Wykresy na rys. 3 przedstawiają wyniki wyznaczania gęstości próbki całej (oznaczone trójkątami) i gęstości próbki rozdrobnionej (oznaczone kwadratami),

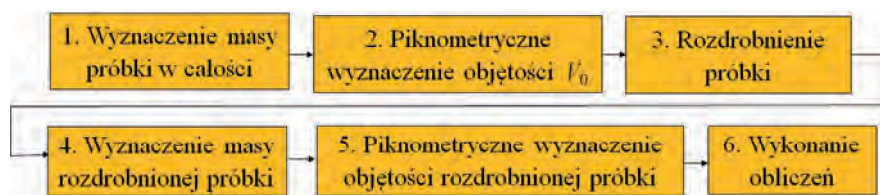


Fig. 2. Block diagram of the procedure for determining the relative pore content

Rys. 2. Schemat postępowania przy wyznaczaniu względnej zawartości porów

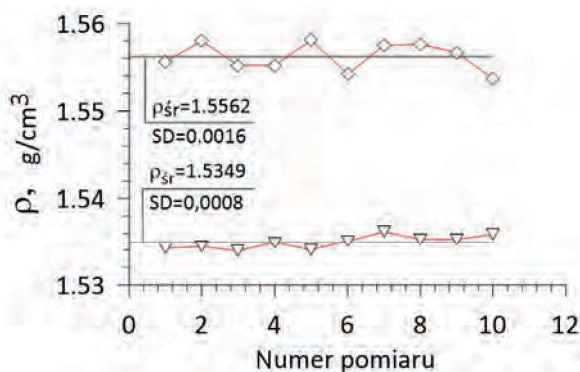


Fig. 3. Density of intact specimen (∇) and crushed specimen (◊)

Rys. 3. Gęstość próbki całej (∇) i rozdrobnionej (◊)

uzyskane na podstawie wymienionych wagi i pomiarów piknometrycznych objętości. Do wyznaczenia wartości ϕ oraz $\Delta\phi$ wzięto pod uwagę wyniki 10 pierwszych pomiarów gęstości w przypadku próbki rozdrobnionej i nierozdrobnionej (zwykle wykonywano 10 pomiarów^{8,9}). Na tej podstawie wyznaczono średnie wartości gęstości i odpowiadające im odchylenia standardowe.

Zgodnie z zależnością (6) zawartość względna porów wyniosła:

$$\phi = \frac{(1,5558 - 1,5353)}{1,5558} = 0,0132$$

Związany z tym wynikiem błąd obliczony wg zależności (7) wyniósł:

$$\Delta\phi = \frac{0,0008}{1,5353} + \frac{0,002 \cdot 1,5353}{1,5558^2} = 0,00153,$$

a błąd względny:

$$\frac{\Delta\phi}{\phi} = \frac{0,00153}{0,0132} = 0,116$$

Z badań literaturowych^{10,11} wynika, że pory w kompozytach jednokierunkowych wykonanych z preimpregnatu mają kształt wydłużonych elipsoid, a ich średni poprzeczny wymiar zawiera się w przedziale 8–100 μm . Istotne znaczenie ma więc ziarnistość materiału po rozdrobnieniu. Niestety, brak odpowiedniej aparatury uniemożliwił jej określenie. Dysponowano jedynie mikroskopem skaningowym, co po możliwie dokładnej inspekcji rozdrobnionego materiału pozwoliło na oszacowanie wymiarów poprzecznych największych cząstek na ok. 70 μm (rys. 4), jednakże cząstek takich było niewiele, a dominowały takie, których wymiar poprzeczny był zbliżony do średnicy włókien (6–8 μm). W konsekwencji pewna objętość porów, trudna do ustalenia, mogła pozostać niewykryta. Z tego powodu w przyszłych badaniach należy zdefiniować parametry procesu rozdrabniania wykonywanego

młynkiem kriogenicznym¹², powtarzając proces kilkakrotnie i dokonując każdorazowo pomiaru ziarnistości odpowiednim analizatorem rozkładu wielkości cząsteczek¹³.

Podsumowanie

Przedstawiono wyniki wstępnych badań przeprowadzonych w celu oceny możliwości wyznaczania zawartości porów zamkniętych w kompozycie węglowo-epoksydowym metodą alternatywną do standardowej, opartą na wyznaczeniu różnicy objętości próbki w całości i po rozdrobnieniu, mającym na celu otwarcie porów zamkniętych. Pomiar przeprowadzono, wykorzystując piknometr helowy. Dokładność otrzymanych wyników była zbliżona do dokładności oferowanej przez metodę standardową. Błąd względny wyznaczonej zawartości porów zamkniętych w przypadku stosowania normy¹ jest oceniany (w normie) na ok. 10% dla 1-proc. zawartości porów. Wyznaczona w badaniach zawartość porów wynosiła 1,32%, a błąd wyniósł 11,6%, a więc wartości uzyskane obiema metodami były zbliżone. Dokładność wyników uzyskiwanych proponowaną metodą może być zwiększona poprzez optymalizację parametrów badań, a w szczególności poprzez właściwy dobór pojemności komory piknometru i jej wypełnienia badanym materiałem. W przedstawionych badaniach pojemnik próbki w piknometrze był wypełniony w zbyt małym stopniu, co miało negatywny wpływ na dokładność otrzymanych wyników⁸⁻¹⁰. Ponadto zwiększenie dokładności pomiaru może być osiągnięte poprzez zwiększenie rozmiaru próbki.

Obserwacje wskazują, że proponowana metoda może stanowić alternatywę dla metody standardowej. W celu walidacji konieczne byłoby w przyszłości przeprowadzenie badań międzylaboratoryjnych.

Podstawową zaletą proponowanej metody, w porównaniu ze standardową, jest to, że znajomość gęstości komponentów i ich udziału jest zbyteczna. Należy zaznaczyć, że oprócz trudnej do wyznaczenia proporcji faz krystalicznej i bezpostaciowej, występujących w przypadku spoiw termoplastycznych, oraz wyznaczenia gęstości tych faz, wyzna-

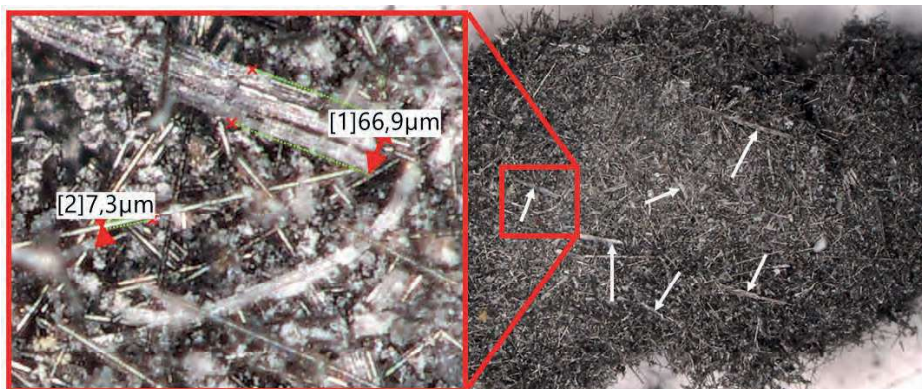


Fig. 4. Crushed sample: [1] a particularly large particle, with a transverse dimension of about 66.9 μm , for comparison, [2] a single fiber free of resin with a transverse dimension of about 7.3 μm

Rys. 4. Rozdrobniona próbka: [1] szczególnie duża cząstka, o wymiarze poprzecznym ok. 66,9 μm , dla porównania, [2] pojedyncze włókno bez spoiwa o wymiarze poprzecznym ok. 7,3 μm

czenie gęstości spoiwa chemoutwardzalnego w przypadku preimpregnatów także napotyka szczególne trudności. W praktyce nie może być ono wyizolowane celem wyznaczenia jego gęstości. Natomiast dane dotyczące tej wielkości podawane przez producentów charakteryzują się zbyt dużym polem tolerancji¹⁴⁾ lub też tolerancja taka w ogóle nie jest cytowana. Eliminuje to możliwość wykorzystania tych danych do wyznaczenia porowatości kompozytów, w przypadku których spodziewana jest niewielka zawartość porów, zbliżona do 1%.

W proponowanej metodzie nie są stosowane niebezpieczne dla zdrowia odczynniki chemiczne, jak ma to miejsce w przypadku postępowania standardowego; ponadto pomiary piknometryczne mogą być zautomatyzowane.

Praca została wykonana w ramach działalności statutowej Uczelni i nie była finansowana ze źródeł zewnętrznych.

Otrzymano: 26-09-2024

Zrecenzowano: 16-10-2024

Zaakceptowano: 23-10-2024

Opublikowano: 20-11-2024

LITERATURA

- [1] ASTM D3171-22, *Standard test methods for constituent content of composite materials*.
- [2] ASTM D2734-16, *Standard test methods for void content of reinforced plastics*.
- [3] ASTM 1505-18, *Standard test method for density of plastics by the density-gradient technique*.
- [4] T.W. Giants, *Crystallinity and dielectric properties of PEEK, a thermoplastic poly(ether ether ketone)*, raport SMC-TR-93-29, The Aerospace Corporation, El Segundo (USA) 1993.
- [5] M. Doumengiinni, *Polym. Test.* 2021, **93**, 106878.
- [6] J.E. Little, X. Yuan, M.I. Jones, *NDT E Int.* 2012, **46**,122.
- [7] <https://www.syensqo.com/en/product/mtm-46>, dostęp 25.08.2024 r.
- [8] AccuPyc® II Series, Gas displacement pycnometer, Operator Manual, 134-42800-01.
- [9] M. Viana, P. Jouannin, C. Pontier, D. Chulia, *Talanta* 2002, **57**, 583.
- [10] M. Mehdikhani i in., *J. Compos. Mater.* 2019, **53**, nr 12, 1579.
- [11] H. Huang, R. Talreja, *Compos. Sci. Technol.* 2005, **65**, 1964.
- [12] <https://www.horiba.com/pol/scientific/products/detail/action/show/Product/freezer-mill-6770-989>, dostęp 06.09.2024 r.
- [13] <https://measurlabs.com/blog/particle-size-distribution-analysis-method-selection>, dostęp 06.09.2024 r.
- [14] <https://www.toraycma.com/wp-content/uploads/3900-Prepreg-System.pdf>, dostęp 22.10.2024 r.

WYDAWNICTWO SIGMA-NOT

75 LAT NA RYNKU
34 TYTUŁY
150 000 PUBLIKACJI

Bądź bardziej EKO

KORZYSTAJ Z ZASOBÓW
PORTALU INFORMACJI TECHNICZEJ