



УДК 678.02/.05(075.8)
ББК 35.719

О МЕТОДИКЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ ВСПЕНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ольхов Анатолий Александрович

Кандидат технических наук, доцент, заведующий лабораторией
на кафедре химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов
Московского государственного университета тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
aolkhov72@yandex.ru
просп. Вернадского, 86, 119571 г. Москва, Российская Федерация

Григорьева Елена Александровна

Магистр кафедры химии и физики
Российского экономического университета им. Г.В. Плеханова
garaavis171009@ Rambler.ru
Стремляной пер., 36, 117997 г. Москва, Российская Федерация

Хватов Анатолий Владимирович

Кандидат химических наук, научный сотрудник
Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН
hvatovanatoliy@gmail.com
ул. Косыгина, 4, 119334 г. Москва, Российская Федерация

Колесникова Наталия Николаевна

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН
kolesnikova@sky.chph.ras.ru
ул. Косыгина, 4, 119334 г. Москва, Российская Федерация

Попов Анатолий Анатольевич

Доктор химических наук, профессор, заместитель директора
Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН
popov@sky.chph.ras.ru
ул. Косыгина, 4, 119334 г. Москва, Российская Федерация

Зайков Геннадий Ефремович

Доктор химических наук, профессор,
заведующий отделом биологической и химической физики полимеров
Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН
chembio@sky.chph.ras.ru
ул. Косыгина, 4, 119334 г. Москва, Российская Федерация

Аннотация. В работе предложена методика определения истинной плотности вспененных полимерных и композиционных материалов гидростатическим взвешиванием. При измерении учитывается частичное заполнение открытых пор по периметру образца.

Ключевые слова: истинная плотность, вспененные полимерные материалы, полимерные композиционные материалы, метод гидростатического взвешивания.

Введение

Физические свойства материалов определяются параметрами физического состояния вещества под воздействием внешней среды и условий их работы (действие воды, высоких и низких температур и т. п.).

Истинная плотность – величина, определяемая отношением массы однородного материала t (кг) к занимаемому им объему в абсолютно плотном состоянии, то есть без пор и пустот. Размерность истинной плотности – $\text{кг}/\text{м}^3$ или $\text{г}/\text{см}^3$. Истинная плотность каждого материала – постоянная физическая характеристика, которая не может быть изменена без изменения его химического состава или молекулярной структуры.

Так, истинная плотность неорганических материалов, природных и искусственных камней, состоящих в основном из оксидов кремния, алюминия и кальция, составляет $2400...3100 \text{ кг}/\text{м}^3$, органических материалов, состоящих в основном из углерода, кислорода и водорода, – $800...1400$, древесины, состоящей в основном из целлюлозы, – $1550 \text{ кг}/\text{м}^3$. Истинная плотность металлов колеблется в широком диапазоне: алюминия – $2700 \text{ кг}/\text{м}^3$, стали – 7850 , свинца – $11300 \text{ кг}/\text{м}^3$.

Пористость – степень заполнения объема материала порами. Пористость – величина относительная, выражается в процентах или долях объема материала. Пористость строительных материалов колеблется в пределах от 0 (сталь, стекло) до $90...98 \%$ (пенопласт).

Пористость материала характеризуют не только с количественной стороны, но и по характеру пор: замкнутые и открытые, мелкие (размером в сотые и тысячные доли миллиметра) и крупные (от десятых долей миллиметра до $2...5 \text{ мм}$). По характеру пор оценивают способность материала поглощать воду. Так, полистирольный пенопласт, пористость которого достигает 95% , имеет замкнутые

поры и практически не поглощает воду. В то же время керамический кирпич, имеющий пористость в три раза меньшую (то есть около 30%), благодаря открытому характеру пор (большинство пор представляют собой сообщающиеся капилляры) активно поглощает воду.

Величина пористости в значительной мере влияет на прочность материала. Строительный материал тем слабее сопротивляется механическим нагрузкам, тепловым, усадочным и другим усилиям, чем больше пор в его объеме. Опытные данные показывают, что при увеличении пористости от 0 до 20% прочность снижается почти линейно.

Поры в керамике, бетоне, полимере имеют разнообразную форму, очертания, неравномерно распределены по объему, поэтому полную характеристику пористости получить чрезвычайно трудно, даже при использовании современных поромеров. Несмотря на разнообразие форм, поры можно подразделить на закрытые (недоступные для проникновения в них жидкости и газа) и открытые, которые, в свою очередь, делятся на тупиковые (заполняемые жидкостью и газом, но не влияющие на проницаемость керамики) и каналобразующие (открытые с обоих концов поры, создающие поровые каналы).

Поскольку прямые методы измерения пористости материалов чрезвычайно сложны, то в технологии керамики этот показатель часто оценивают путем определения других свойств, непосредственно зависящих от пористости. К таким показателям относятся плотность материала (истинная, кажущаяся, относительная) и водопоглощение.

Истинная плотность является физической константой для индивидуального вещества и зависит от его строения. Для керамики эта величина зависит от плотности упаковки атомов в кристаллах и химического состава стекловидной фазы. Истинная плотность $\rho_{\text{и}}$ определяется как отношение массы матери-

ала к его объему без учета пор и выражается в $\text{кг}/\text{м}^3$, $\text{г}/\text{см}^3$.

Кажущаяся плотность – это отношение массы тела ко всему занятому им объему, включая поры (выражают ее также в $\text{кг}/\text{м}^3$, $\text{г}/\text{см}^3$).

Относительную плотность определяют как отношение кажущейся плотности к истинной (выражают в долях единицы или в процентах). Она представляет объемную долю твердого вещества в материале.

Водопоглощение – это отношение массы воды, поглощенной керамическим телом при полном насыщении, к массе сухого образца. Водопоглощение обозначают буквой В и выражают в %. Этот показатель часто используют в производственных условиях для характеристики степени спекания, качества изделий и соответствия требованиям стандарта.

Измерив вышеуказанные характеристики, можно оценить общую, открытую и закрытую пористость.

Истинная, или общая, пористость – суммарный объем всех пор открытых и закрытых, выраженный в процентах к общему объему материала. Эта величина обозначается $\Pi_{\text{и}}$ и численно равна сумме закрытой и открытой пористости.

Кажущаяся, или открытая, пористость – это отношение объема всех открытых пор тела (заполняемых водой при кипячении) ко всему объему материала, включая объем всех пор. Величину обозначают через $\Pi_{\text{к}}(\Pi_{\text{о}})$ и выражают в %.

Закрытая пористость – это отношение объема всех замкнутых пор тела к его объему, включая объем всех пор; обозначают ее через $\Pi_{\text{з}}$ и выражают в %.

В строительных конструкциях, например бетонных неподвижных и скользящих опорах трубопроводов, в теплоизоляции тепловых труб, вспененных полимерных упаковочных материалах, материал находится в естественном состоянии, то есть занимаемый им объем обязательно включает в себя и поры. Поры в основном закрытого типа. Однако вследствие технологических и эксплуатационных факторов часть пор в поверхностном слое материала может переходить в открытое состояние. В этом случае для более корректного определения истинной плотности необходимо учитывать частичное заполнение образца жидкостью.

Методика эксперимента

Из полуфабрикатов и изделий вырезают образцы произвольной геометрии. Кондиционирование образцов перед испытанием и испытания проводят, как правило, по ГОСТ 12423-66 при контрольной стандартной атмосфере. При определении плотности образцов заданную температуру поддерживают с точностью до $0,1$ °С.

Число образцов от одной партии материала должно быть не менее трех. Для определения плотности применяют жидкости, хорошо смачивающие материалы, которые не должны растворять и пропитывать образец или вступать с ним в реакцию, а также не должны улетучиваться во время определения (например, этиловый спирт, смесь метилового спирта с хлороформом, вода или вода с хлористым цинком).

При плохом смачивании образца в жидкость необходимо вводить смачивающие и обезжиривающие вещества.

При отсутствии подходящей жидкости образцы покрывают слоем парафина известной плотности, что потом учитывают при расчете плотности.

При изготовлении образцов из полуфабрикатов или готовых изделий механической обработкой следует избегать давлений, которые могут вызвать деформацию материала с увеличением плотности.

Модифицированный метод гидростатического взвешивания

Сущность метода заключается в сравнении масс одинаковых объемов испытуемого вещества и жидкости известной плотности (например, дистиллированной воды), называемой рабочей жидкостью, с учетом открытых пор на поверхности образца.

Аппаратура и материалы. Весы аналитические с точностью взвешивания до $0,0001$ г.

Подставка для стакана, устанавливаемая над чашкой весов, имеющая достаточную высоту для свободного перемещения чашки при взвешивании.

Проволока-подвеска из гибкого, стойкого к коррозии материала (диаметр проволоки $0,04\dots 0,06$ мм).

Груз для испытания материала с плотностью, меньшей плотности рабочей жидкости. Масса груза выбирается так, чтобы образец полностью погрузился в жидкость. При этом масса груза должна быть минимально возможной. Груз должен иметь правильную форму, гладкую поверхность и плотность вещества груза не менее $7,0 \text{ г/см}^3$.

Рабочая жидкость, плотность которой известна или измерена с точностью не менее $0,05 \%$.

Термометр со шкалой от 0 до $50 \text{ }^\circ\text{C}$ с ценой деления $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ по ГОСТ 215-73.

Экспериментальная часть

Для испытания применяют образцы массой $0,2...5,0 \text{ г}$. Определяют массу образца (M_1), взвешивая его с точностью до $0,0001 \text{ г}$.

Устанавливают подставку со стаканом, наполненным рабочей жидкостью, на столик весов; испытуемый образец с помощью проволоки-подвески подвешивают к коромыслу весов. После этого образец опускают в стакан с жидкостью до полного его погружения, не касаясь стенок и дна сосуда и следя за тем, чтобы на нем не было пузырьков воздуха, и проводят взвешивание, определяя массу M_2 .

Если образец в жидкости всплывает, к подвеске подвешивают дополнительный груз.

Образец снимают с подвески, подвеску (с грузом, если он применялся) опускают в стакан с жидкостью (подвеска при этом не должна касаться стенок и дна стакана) и производят взвешивание. Таким образом определяют массу M_3 .

После взвешивания образца с подвесом в воде его снимают с подвеса, тщательно удаляют жидкость с поверхности образца фильтровальной бумагой и не более чем через 3 минуты взвешивают на воздухе с точностью до $0,0001 \text{ г}$. Таким образом измеряется масса M_0 – поправка, учитывающая наличие во вспененном материале открытых поверхностных пор.

Если плотность рабочей жидкости неизвестна, ее определяют пикнометром. Пикнометр и пробку очищают серно-хромовой смесью, промывают дистиллированной водой, затем этиловым спиртом, после чего высушивают потоком воздуха, не содержащим

пыли. Сухой пикнометр оставляют на 1 ч при комнатной температуре в помещении, не содержащем пыли, затем взвешивают вместе с пробкой с точностью до $0,0001 \text{ г}$, определяя M_4 . Затем пикнометр наполняют дистиллированной водой, следя за тем, чтобы на стенках не осталось воздушных пузырьков, закрывают пробкой и помещают в термостат при $293 \pm 0,1 \text{ К}$ ($20 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$), $296 \pm 0,1 \text{ К}$ ($23 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$) или $300 \pm 0,1 \text{ К}$ ($27 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$) на 30 мин .

Избыток воды из капиллярной трубки удаляют при помощи свернутой фильтровальной бумаги, при этом пикнометр держат в термостате. После этого пикнометр вытирают и определяют массу пикнометра с дистиллированной водой (M_5).

Воду выливают, пикнометр высушивают и наполняют рабочей жидкостью, вытирают его снаружи чистой сухой льняной тканью и выдерживают в термостате при $293 \pm 0,1 \text{ К}$ ($20 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$), $296 \pm 0,1 \text{ К}$ ($23 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$) или $300 \pm 0,1 \text{ К}$ ($27 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$) в течение 30 мин .

Избыток жидкости удаляют, снова вытирают пикнометр, избегая нагревания рукой или трением, берут его бумажным или проволочным кольцом и взвешивают с точностью до $0,0001 \text{ г}$, определяя массу пикнометра с рабочей жидкостью (M_6).

Плотность жидкости ($\rho_{\text{ж}}$) в г/см^3 при температуре определения вычисляют по формуле

$$\rho_{\text{ж}} = \rho_{\text{H}_2\text{O}}^t \cdot \frac{M_6 - M_4}{M_5 - M_4} - 0,002 \cdot \frac{M_6 - M_4}{M_5 - M_4} + 0,0012,$$

где $0,0012$ – плотность воздуха при температуре определения, г/см^3 ; M_4 – масса сухого пикнометра, г; M_5 – масса пикнометра с дистиллированной водой, г; M_6 – масса пикнометра с рабочей жидкостью, г; $\rho_{\text{H}_2\text{O}}^t$ – плотность воды при температуре определения (при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ – $0,99820 \text{ г/см}^3$; при $23 \text{ }^\circ\text{C}$ – $0,99755 \text{ г/см}^3$; при $27 \text{ }^\circ\text{C}$ – $0,99652 \text{ г/см}^3$).

Обработка результатов. По данным взвешивания массу жидкости известной плотности (M_7) в г, объем которой равен объему образца, вычисляют по формуле

$$M_7 = M_1 - (M_2 - M_3),$$

где M_0 – масса образца в воздухе с заполненными водой открытыми порами; M_1 – масса образца в воздухе, г; M_2 – масса образца с подвеской в жидкости, г; M_3 – масса подвески (с грузом, если он применялся) в жидкости, г.

Поправочный коэффициент, учитывающий частичное заполнение образца водой (K):

$$K = M_1/M_0.$$

Плотность испытуемого образца (ρ) в $\text{г}/\text{см}^3$ вычисляют по формуле:

$$\rho_t = K (M_1/M_7) \rho_{ж}.$$

За результат испытания принимают среднее арифметическое трех параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны быть более $0,0005 \text{ г}/\text{см}^3$. Результаты округляют до третьего десятичного знака.

Если образец был покрыт защитным слоем парафина, то плотность его вычисляют по формуле:

$$\rho_t = \frac{M_1 \cdot \rho_{ж} \cdot \rho_3}{(M_8 - M_9) \cdot \rho_3 - M_{10} \cdot \rho_{ж}}$$

где M_1 – масса образца без защитного слоя, г; M_8 – масса образца с защитным слоем, взвешенного в воздухе, г; M_9 – масса образца с защитным слоем, взвешенного в жидкости, г; M_{10} – масса защитного

слоя, г; $\rho_{ж}$ – плотность рабочей жидкости, $\text{г}/\text{см}^3$; ρ_3 – плотность защитного слоя парафина, $\text{г}/\text{см}^3$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ 15139-69. Пластмассы. Методы определения плотности (объемной массы). – М. : Госкомитет СССР по стандартам, 1988. – 18 с.
2. Основы технологии переработки пластмасс / под ред. В. Н. Кулезнева, В. К. Гусева. – М. : Химия, 2004. – 600 с.
3. Практикум по полимерному материаловедению / под ред. П. Г. Бабаевского. – М. : Химия, 1980. – 256 с.

REFERENCES

1. GOST 15139-69. *Plastmassy. Metody opredeleniya plotnosti (obyemnoy massy)* [Plastics. Methods of Density (Volume Weight) Determination]. Moscow, Gos. komitet SSSR po standartam, 1988. 18 p.
2. Kulezneva V.N., Guseva V.K., eds. *Osnovy tekhnologii pererabotki plastmass* [Basics of Plastics Treatment Technology]. Moscow, Khimiya Publ., 2004. 600 p.
3. Babaevskiy P.G., ed. *Praktikum po polimernomu materialovedeniyu* [Practical Course on Polymeric Materials Science]. Moscow, Khimiya Publ., 1980. 256 p.

ON THE METHODOLOGY OF DEFINING THE DENSITY OF FOAMED POLYMERIC COMPOSITION MATERIALS

Olkhov Anatoliy Aleksandrovich

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Head of the Laboratory,
Department of Chemistry and Technology of Plastics and Polymeric Composites Treatment,
Moscow State University of Fine Chemical Technologies named after M. V. Lomonosov
aolkhov72@yandex.ru
Pros. Vernadskogo, 86, 119571 Moscow, Russian Federation

Grigoryeva Elena Aleksandrovna

Master Student, Department of Chemistry and Physics,
Plekhanov Russian University of Economics
raraavis171009@rambler.ru
Streymannoy Cross., 36, 117997 Moscow, Russian Federation

Khvatov Anatoliy Vladimirovich

Candidate of Chemical Sciences, Scientific Employee,
Institute of Biochemical Physics named after N.M. Emanuel, Russian Academy of Sciences
hvatovanatoliy@gmail.com
Kosygina St., 4, 119334 Moscow, Russian Federation

Kolesnikova Nataliya Nikolaevna

Candidate of Chemical Sciences, Senior Scientific Employee,
Institute of Biochemical Physics named after N.M. Emanuel, Russian Academy of Sciences
kolesnikova@sky.chph.ras.ru
Kosygina St., 4, 119334 Moscow, Russian Federation

Попов Анатолий Анатольевич

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Deputy Director of Institute of Biochemical Physics named after N.M. Emanuel,
Russian Academy of Sciences
popov@sky.chph.ras.ru
Kosygina St., 4, 119334 Moscow, Russian Federation

Zaikov Gennadiy Efremovich

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of the Department of Biological and Chemical Physics of Polymers,
Institute of Biochemical Physics named after N.M. Emanuel, Russian Academy of Sciences
chembio@sky.chph.ras.ru
Kosygina St., 4, 119334 Moscow, Russian Federation

Abstract. The article suggests the technique of determining true density of the foamed polymeric and composite materials by means of the hydrostatic weighing; partial filling of open pores along the perimeter of sample is taken into account.

Due to the fact that direct methods of measurement of materials porosity are extremely difficult, in ceramics technologies this indicator is often estimated by determination of other properties which are directly depending on the porosity. Such indicators determine material density (true, seeming, relative) and water absorption.

The true density is a physical constant for individual substance and depends on its structure. As for ceramics, its size depends on density of atoms packing in crystals and the chemical composition of a vitreous phase.

The seeming density is the relation of body weight to total volume occupied by it, including pores. The Relative density is determined as the relation of the seeming density to true density (expressed in shares of unit or as percentage). It represents a volume fraction of strong substance in material.

The water absorption is the relation of water mass absorbed by a ceramic body at full saturation, to the mass of a dry sample. This indicator is often used in the production conditions for characterizing the agglomeration extent, quality of products and compliance with standard requirements.

Having measured the above characteristics, it is possible to point out the general, open and closed porosity.

The true or general porosity is the total volume of all pores opened and closed, expressed as percentage to the total amount of material. This size is designated by P_i and numerically is equal to the sum of the closed and open porosity.

The seeming or open porosity is the relation of volume of all open pores of a body (filled by boiling water) to total volume of material, including the volume of all pores. The size is designated via the personal computer and expressed in %.

Key words: true density, foamed polymeric materials, polymeric composite materials, method of hydrostatic weighing.