

Wyznaczanie procentowego udziału objętości komórek zamkniętych za pomocą piknometru gazowego

The determination of percentage volume fraction of closed cells with the usage of gaseous pycnometer

ARTUR ŁEBEK

1. Wstęp

Laboratorium Badawcze Ośrodka Badawczo-Rozwojowego Ciepłownictwa (LB OBRC) SPEC S. A. od kilkunastu lat zajmuje się kompleksowymi badaniami wyrobów do izolacji cieplnej przeznaczonych do stosowania w ciepłownictwie. Jednym z badań, które pozwala na ocenę struktury komórkowej materiałów porowatych, decydującej o parametrach mechanicznych i cieplnych pianek, jest wyznaczanie procentowego udziału komórek zamkniętych. Badanie prowadzone jest za pomocą piknometru gazowego według normy PN-EN ISO 4590: 2005 [2] – metoda 1, według wytycznych normy PN-EN 253: 2005 [3] oraz projektu normy prPN – prEN 14308 [4], dotyczących rur preizolowanych oraz otulin cylindrycznych.

2. Piknometr gazowy

Piknometr gazowy jest nowoczesnym urządzeniem do wyznaczania rzeczywistej objętości badanych materiałów – m. in. materiałów porowatych, jakimi są pianki poliuretanowe (PUR). Zastosowana technika pomiarowa wykorzystuje prawo Archimedesusa. Medium pomiarowym jest gaz badawczy tak dobrany, aby wielkość jego cząsteczek, była większa niż wymiar przestrzeni międzycząsteczkowej badanego materiału porowatego. Ma to na celu wyeliminowanie zjawiska dyfuzji cząsteczek gazu do zamkniętych komórek materiału porowatego, co powodowałoby fałszowanie wartości wskazań ciśnienia w celi pomiarowej, w której znajduje się próbka badanego

materiału, a w konsekwencji również fałszowanie wartości jej rzeczywistej objętości.

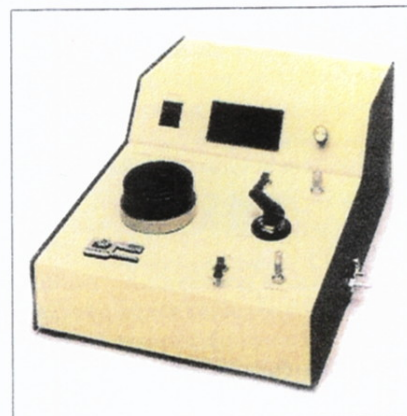
Zgodnie z zaleceniami producenta (*Quantachrome Instruments*) i dystrybutora piknometru w Polsce (*Uni-Export Instruments*) do wyznaczania procentowego udziału komórek zamkniętych w piankach PUR stosowany jest azot.

3. Metodyka prowadzenia badań

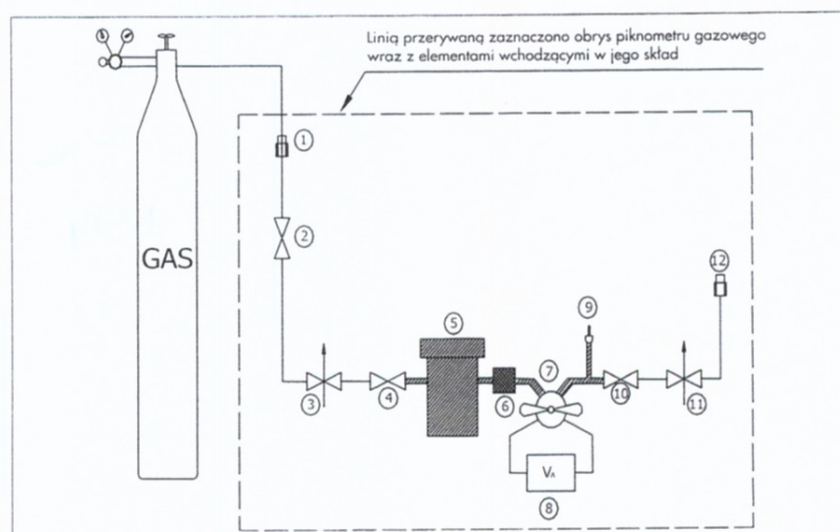
3.1. Budowa piknometru gazowego

W zestaw piknometru (typ STEREO-PYCNO-METR model SPY 6DC), jakim dysponuje LB OBRC SPEC S. A., wchodzi: butla z gazem badawczym (azot) oraz piknometr, który przedstawiono na

schemacie poglądowym (rys. 1.) i na fotografii 1.



Fot. 1.
Piknometr gazowy



Rys. 1.

Schemat poglądowy piknometru gazowego: 1 – Wlot gazu z butli do piknometru; 2 – Zawór nadmiarowy; 3 – Zawór iglicowy (regulacja szybkości napełniania celi pomiarowej); 4 – Zawór dwupołożeniowy (zamknięte/ otwarte); 5 – Komora do instalowania celi pomiarowych; 6 – Filtr; 7 – Zawór sekcyjny (przy położeniu „OUT” – gaz badawczy wypełnia tylko celę pomiarową; przy położeniu „IN” celi pomiarowa i objętość dodatkowa tzw. referencyjna są ze sobą połączone); 8 – Dodatkowa komora tzw. referencyjna o znanej objętości; 9 – Cyfrowy miernik ciśnienia; 10 – Zawór dwupołożeniowy (zamknięte – otwarte); 11 – Zawór iglicowy (regulacja opróżniania celi pomiarowych); 12 – Wylot gazu z piknometru do otoczenia

3.2. Procedura postępowania przy badaniach

Wyznaczanie procentowego udziału objętości komórek zamkniętych w materiałach porowatych realizowane jest na podstawie wytycznych normy PN-EN ISO 4590: 2005 (ISO 4590: 2002) – metoda 1 (zmiana ciśnienia) oraz procedury producenta urządzenia.

Badanie dzieli się na 3 etapy:

- przygotowanie,
- kalibracja,
- badanie właściwe.

Na 10 – 15 minut przed rozpoczęciem badań należy, w celu nagrzania się elektronicznych elementów urządzenia, włączyć zasilanie piknometr. Miernik ciśnienia jest bardzo czuły na zmiany temperatury, a w przypadku niedostatecznego nagrzania elementów składowych może wskazywać fałszywe wartości.

Następnie, przy pustej celi pomiarowej, należy dokonać kalibracji urządzenia, czyli sprawdzenia objętości: komory badawczej, komory odniesienia oraz kuli kalibracyjnej i porównania ich z wartościami określonymi przez producenta. W przypadku stwierdzenia odstępstw należy dokonać wymiany bądź czyszczenia filtra i powtórnej kalibracji.

Próbki należy przygotować wg PN-EN ISO 4590 (minimum trzy zestawy, po dwie próbki). Do celi pomiarowej (5) wkładany jest pierwszy zestaw próbek, a następnie przez jedną minutę prowadzone jest, poprzez ustawienie zaworów (4) i (10) w pozycji „otwarte” oraz zaworu sekcijnego (7) w pozycji „IN”, płukanie piknometr (usuwanie z przestrzeni pomiarowej powietrza i zastąpienie go gazem właściwym używanym podczas badania – azotem). Po 1 minucie zawór (4) jest zamykany, do momentu pojawienia się na wyświetlaczu (9) wartości ciśnienia równej wartości ciśnienia otoczenia. Następnie, po wyzerowaniu miernika ciśnienia (w celu eliminacji błędów wskazań związanych ze zmianami ciśnienia i temperatury w otoczeniu), zawór sekcyjny należy ustawić w pozycji „OUT”. Otworzenie zaworu (3) powoduje napełnienie celi pomiarowej gazem badawczym. Ustabilizowaną wartość ciśnienia p_1 należy zanotować, a zawór (7) przelączyć na pozycję „IN”, co powoduje rozprężenie gazu do objętości dodatkowej (referencyjnej), do ciśnienia p_2 . Ustabilizowaną wartość ciśnienia należy zanotować. Następnie, poprzez otwarcie zaworu (11) rozprężany jest cały układ pomiarowy do ciśnienia otoczenia i w tym momencie kończy się pierwszy cykl pomiarowy. W kolejnym kroku należy ponownie dokonać zerowania miernika ciśnienia, a całą powyż-

szą procedurę powtórzyć. Należy dokonać tyle cykli pomiarowych, aby otrzymać, co najmniej 3 ilorazy p_1 do p_2 , których wartość jest określona z dokładnością $\pm 0,001$. Następnie badanie należy powtórzyć na kolejnych zestawach próbek.

Wykorzystując zależności przedstawione w punkcie 3.3 wyznacza się rzeczywistą objętość badanego zestawu próbek.

Porowate tworzywa sztuczne składają się z małych przestrzeni (komórek, porów) oddzielonych od siebie ściankami (membranami). Komórki te mogą być otwarte (połączone z zewnętrzną powierzchnią) lub zamknięte. Przez porównanie rzeczywistej objętości z objętością wynikającą z geometrii próbki określany jest procentowy udział objętości komórek zamkniętych.

3.3. Podstawy termodynamiczne metody

Technika pomiarowa w piknometrze gazowym wykorzystuje prawo Archimidesa oraz równanie stanu gazu doskonałego do wyznaczania rzeczywistej objętości materiału porowatego [1].

Zakreskowana powierzchnia na schemacie poglądowym piknometr gazowego przedstawia pustą, zamkniętą przestrzeń celi pomiarowej o znanej objętości V_c . Dzięki otwarciu zaworu (10) wyrównuje się ciśnienie w układzie z ciśnieniem atmosferycznym p_o , po napełnieniu układu azotem stan układu celi pomiarowej, do której wkładana jest próbka badawcza opisać można równaniem:

$$p_o \cdot V_c = n \cdot R \cdot T_o \quad [1]$$

gdzie:

- p_o – ciśnienie w celi pomiarowej V_c równe ciśnieniu atmosferycznemu,
- V_c – objętość celi pomiarowej,
- n – ilość moli gazu znajdująca się w celi pomiarowej V_c przy ciśnieniu p_o ,
- R – uniwersalna stała gazowa,
- T_o – temperatura gazu w celi pomiarowej.

Po umieszczeniu w celi pomiarowej próbki o szukanej objętości V_p równanie [1] przyjmie postać:

$$p_o \cdot (V_c - V_p) = n_1 \cdot R \cdot T_o \quad [2]$$

gdzie:

- n_1 – ilość moli gazu w celi pomiarowej po włożeniu do niej badanej próbki o szukanej objętości V_p ,
- V_p – objętość badanej próbki.

Po sprężeniu gazu badawczego w celi pomiarowej o objętości V_c z próbką o objętości V_p do ciśnienia p_2 , stan układu można opisać równaniem:

$$(p_o + p_2) \cdot (V_c - V_p) = n_2 \cdot R \cdot T_o \quad [3]$$

gdzie:

- n_2 – całkowita ilość moli gazu znajdująca się w celi pomiarowej V_c po sprężeniu gazu w celi pomiarowej do ciśnienia p_2 .

Przed przestawieniem zaworu sekcijnego 7 w położenie „IN” (komory nie są ze sobą połączone) stan układu (z komorą dodatkową V_A) przyjmie postać:

$$p_o \cdot V_A = n_o \cdot R \cdot T_o \quad [4]$$

gdzie:

- p_o – ciśnienie w komorze dodatkowej V_A równe ciśnieniu atmosferycznemu,
- V_A – objętość komory dodatkowej,
- n_o – całkowita ilość moli gazu znajdująca się w komorze dodatkowej (referencyjnej) V_A przed połączeniem z komorą V_c , (w której znajduje się próbka) przy ciśnieniu p_o ,
- T_o – temperatura gazu w komorze dodatkowej równa temperaturze w celi pomiarowej.

Po przestawieniu zaworu sekcijnego (7) do położenia „IN” (objętość celi pomiarowej V_c z badaną próbką V_p zostanie połączona z objętością referencyjną V_A , ciśnienie p_2 w celi pomiarowej V_c spadnie osiągając wartość ciśnienia p_3) stan układu można opisać równaniem:

$$(p_o + p_3) \cdot (V_c - V_p + V_A) = n_3 \cdot R \cdot T_o \quad [5]$$

gdzie:

- p_3 – ciśnienie po rozprężeniu gazu w komorze V_c do objętości dodatkowej V_A ,
- n_3 – ilość moli gazu znajdująca się w obu połączonych komorach przy ciśnieniu p_3 .

Prawą stronę równania [5] można zapisać w postaci:

$$n_3 \cdot R \cdot T_o = n_2 \cdot R \cdot T_o + n_o \cdot R \cdot T_o \quad [6]$$

po podstawieniu do równania [6] równania [4] otrzymamy:

$$n_3 \cdot R \cdot T_o = n_2 \cdot R \cdot T_o + p_o \cdot V_A \quad [7]$$

podstawiając równanie [7] do równania [5] otrzymamy:

$$(p_o + p_3) \cdot (V_c - V_p + V_A) = n_2 R T_o + p_o V_A \quad [8]$$

podstawiając do równania [8] równanie [3] otrzymamy:

$$(p_o + p_3) \cdot (V_c - V_p + V_A) = (p_o + p_2) \cdot (V_c - V_p) + p_o \cdot V_A \quad [9]$$

przekształcając równanie [9] otrzymamy:

$$p_a \cdot V_c - p_a \cdot V_p + p_a \cdot V_A + p_3 \cdot V_c - p_3 \cdot V_p + p_3 V_A = p_a \cdot V_c - p_a V_p + [10] + p_2 \cdot V_c - p_2 V_p + p_a \cdot V_A$$

Przekształcając równanie [10] otrzymujemy równanie w postaci:

$$V_p = V_c + \frac{V_a}{1 - \left(\frac{p_2}{p_3}\right)} \quad [11]$$

Równanie (11) jest podstawowym równaniem wykorzystywanym w pomiarach przy użyciu piknometru gazowego.

Udział procentowy komórek zamkniętych ω_z wyznaczany jest z zależności:

$$\omega_z = \left(\frac{V_p}{V_g} \right) \cdot 100\% \quad [12]$$

gdzie:

- ω_z – udział procentowy komórek zamkniętych,
- V_p – rzeczywista objętość badanej próbki,
- V_g – objętość geometryczna badanej próbki wyznaczona za pomocą suwmiarki cyfrowej z dokładnością 0,01 [mm].

Udział procentowy komórek otwartych ω_0 jest wyznaczany z zależności:

$$\omega_0 = 100 - \omega_z \quad [13]$$

3.4. Wyniki badań zawartości komórek zamkniętych w piankach PUR

Minimalny udział komórek zamkniętych w piankach PUR, w przypadku izolacji z rur preizolowanych, wg PN-EN 253: 2005 powinien wynosić 88 %, w przypadku otulin, wg prPN – prEN 14308 powinien wynosić 90%, wg wymagań OBRC z 1995 r. dla izolacji stosowanych w ciepłownictwie 88%.

Ze zbadanych w roku 2005 zgodnie z normą PN-EN ISO 4590: 2004 (U) dwunastu zestawów próbek wyciętych z pianki PUR z rur preizolowanych wynika, że zawartość komórek zamkniętych wahała się w granicach (83,5 ÷ 92,4) % i tylko jedna izolacja nie spełniła wymagań określonych w normie PN-EN 253: 2005. W przypadku otulin zbadano 5 zestawów próbek. Wyniki wahały się w granicach (84,2 ÷ 94,7) %, jedna próbka nie spełniła wymagań LB dla otulin stosowanych w ciepłownictwie, cztery nie spełniły oczekiwań wynikających z projektu normy prEN 14308. Ze względu na fakt, że w przypadku otulin, badane izolacje spełniały inne wymagania dotyczące wyrobów z pianki

PUR, wystarczające dla prawidłowego ich funkcjonowania, należałoby się zastanowić, czy wymagania w projekcie normy europejskiej, nie są zbyt wygórowane.

4. Wyznaczanie objętości komórek zamkniętych za pomocą piknometru cieczowego

Do czasu zakupienia przez LB OBRC SPEC S. A. piknometru gazowego, badanie udziału objętości komórek zamkniętych i otwartych prowadzone było przy użyciu piknometru cieczowego. Szczegółowe wytyczne dotyczące badania określa również norma PN-EN ISO 4590: 2005, w części *Oznaczanie objętości nieprzenikalnej V_i metodą 2: rozprężanie objętości*.

Aparaturę (fot. 2) stanowił szklany manometr rurkowy, komora badawcza ze szlifowaną szklaną nasadką, którą można było, po nałożeniu smaru próżniowego na złącze, stosować jako uszczelkę oraz strzykawka do regulacji poziomu cieczy w manometrze.



Fot. 2.
Piknometr cieczowy

Badanie polegało na sprawdzeniu aparatury za pomocą sześciu wykalibrowanych wzorców, których objętość była znana z dokładnością do 0,1 cm³, następ-

nie włożeniu do komory badawczej próbki i określeniu jej objętości rzeczywistej. Gazem badawczym było tu powietrze. Jak zaobserwowano podczas prowadzonych prac, badanie za pomocą „piknometru cieczowego” było bardzo pracochłonne, wymagało powolnego wykonywania, a jego największym mankamentem był wpływ zmian ciśnienia otoczenia na wynik ostateczny badania. Zmiana ciśnienia otoczenia nawet o 1 mm H₂O – np.: na skutek otwarcia drzwi w pomieszczeniu badawczym powodowała zmianę udziału procentowego komórek zamkniętych nawet o kilkanaście procent. Ze względu na fakt, że lustro wody w rurce manometru o małej średnicy ma kształt paraboli, a różnica między wierzchołkiem paraboli, a ścianką rurki wynosi, co najmniej 1 mm H₂O, również sam odczyt był źródłem powstawania dużej niedokładności pomiaru (rzędu kilku procent).

5. Podsumowanie

Piknometr gazowy jest nowoczesnym urządzeniem do wyznaczania rzeczywistej objętości materiałów porowatych. Niewątpliwie największą zaletą piknometru gazowego w porównaniu z piknometrem cieczowym jest fakt, iż w trakcie pomiaru wyeliminowano wpływ warunków otoczenia na dokładność pomiaru i uzyskiwane wyniki badań.

Osoby zainteresowane badaniem prosimy o kontakt:

Laboratorium Badawcze OBRC SPEC S. A.,
02-104 Warszawa,
ul. Skorochód Majewskiego 2,
tel. 022 822-22-15 wew. 127 lub 133.

LITERATURA

1. Instrukcja obsługi piknometru dostarczona wraz z urządzeniem.
2. Norma PN-EN ISO 4590: 2005 Sztynne tworzywa sztuczne porowate – Oznaczanie udziału procentowego objętości otwartych i zamkniętych komórek.
3. Norma PN-EN 253: 2005 Sieci ciepłownicze – System preizolowanych zespolonych rur do wodnych sieci ciepłowniczych układanych bezpośrednio w gruncie – Zespół rurowy ze stalowej rury przewodowej, izolacji cieplej z poliuretanu i płaszcza osłonowego z polietylenu.
4. Projekt normy prPN – prEN 14308 Wyroby do izolacji cieplej wyposażenia budynków i instalacji przemysłowych – Wyroby ze sztywnej pianki poliuretanowej (PUR) i pianki poliizocyanurowej (PIR) produkowane fabrycznie – Specyfikacja.