

TECHNOLOGIA CHEMICZNA – LABORATORIUM**Ćwiczenie:*****Napełniacze i kompozyty na osnwie chemoutwardzalnej żywicy polimerowej: synteza i właściwości*****I. Nanokompozyty polimerowe [1].****1. Definicje i klasyfikacja**

Zgodnie z rekomendacjami IUPAC mianem **kompozytu** określa się wieloskładnikowy materiał zawierający kilka typów niegazowych domen fazowych (faz), z których przynajmniej jedna stanowi fazę ciągłą. Jeżeli jednym ze składników jest związek wielkocząsteczkowy (polimer) wówczas mamy do czynienia z **kompozytem polimerowym**. Szczególną grupę kompozytów stanowią **nanokompozyty**, w których przynajmniej jeden składnik rozproszony charakteryzuje się co najmniej jednym wymiarem drobin w skali nanometrycznej (10^{-9} m). Przyjmuje się, że wymiar taki nie powinien przekraczać wartości 500 nm – zwykle plasuje się poniżej 100 nm. Składnik o nanometrycznych cząstkach nazywany jest **nanonapełniaczem (nanomodifikatorem)**.

Jako nanonapełniacze mogą być stosowane materiały różniące się zarówno pod względem charakteru chemicznego (nieorganiczne, organiczne i hybrydowe≡nieorganiczno-organiczne), budowy przestrzennej (krystaliczne, amorficzne), jak i kształtu cząstek. Ze względu na ten ostatni parametr nanomodifikatory dzieli się na:

(1) **nanonapełniacze 3D (izometryczne≡sferoidalne)** tworzone najczęściej przez metale (np. Au, Ag, Pt, Cu) i ich tlenki (np. SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO, TiO_2 , pochodne Fe i Co, mieszane tlenki Sb/Sn oraz In/Sn), kredę oraz inne sole a także niektóre odmiany alotropowe węgla takie jak sadza i fulereny;

(2) **nanonapełniacze 2D (nanowłókna/nanopręty)** do których zalicza się struktury tworzone m.in. przez węgiel (nanorurki i nanowłókna węglowe), a także celulozę i chitynę oraz drobinę niektórych minerałów (np. sepiolit, paligorskit);

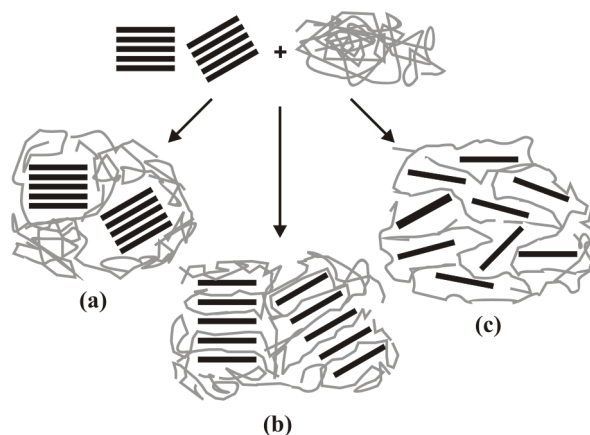
(3) **nanonapełniacze 1D (nanopłytki)** do których należą występujące w naturze warstwowe (gliko)krzemiany (np. montmorillonit), jak i wiele materiałów syntetycznych (np. warstwowe podwójne wodorotlenki, tytaniumy metali, czy też fosforany cyrkonu).

Spośród wymienionych grup nanonapełniaczy dominującą rolę zarówno w badaniach podstawowych, jak i zastosowaniach praktycznych, odgrywają obecnie warstwowe układy na bazie montmorylonitu i innych (gliko)krzemianów (ponad 40% doniesień literaturowych dotyczących nanokompozytów polimerowych). Kompozyty polimerowe z ich udziałem dzieli się na:

(a) **mikrokompozyty**, czyli układy w których makrocząsteczki polimeru nie penetrują przestrzeni międzywarstwowych napełniacza (Rys. 1a);

(b) **nanokompozyty interkalowane**, w których nadal zachowana jest wielowarstwowa, uporządkowana morfologia napełniacza, ale jego nanometryczne monowarstwy są rozsunięte i ułożone przemiennie z warstwami polimeru (Rys. 1b);

(c) **nanokompozyty eksfoliowane (delaminowane)** ze zniszczoną laminarną strukturą pierwotnych drobin napełniacza i pojedynczymi nanowarstwami modyfikatora jednorodnie zdyspergowanymi w polimerze (Rys. 1c)



Rys. 1 Różne typy kompozytów polimerowych zawierających warstwowe (gliko)krzemiany: (a) mikrokompozyt z separacją faz, (b) interkalowany nanokompozyt, (c) eksfoliowany nanokompozyt. Szare linie – łańcuchy polimeru, czarne paski – nanopłytki napelnacza.

2. Podstawowe metody syntezy nanokompozytów polimerowych

Metody syntezy nanokompozytów polimerowych można podzielić na 3 grupy:

- (a) procesy fizycznego mieszania proszkowych nanonapelnaczy z polimerem w stanie stopionym lub jego roztworem/dyspersją w rozpuszczalniku;
- (b) procesy polimeryzacji *in situ* prowadzone w obecności drobin napelnacza zarówno w roztworze/dyspersji monomeru, jak i w bloku (bezzroztworowo). W przypadku, gdy nanocząstka nie bierze aktywnego udziału w polireakcji zapewnienie homogeniczności powstającego układu (dobrego i stabilnego zdyspergowania drobin modyfikatora w matrycy organicznej) wymaga wcześniejszej modyfikacji powierzchni napelnacza związkami zwiększającymi jej hydrofobowość. Metodą tą otrzymuje się niektóre układy na bazie glinokrzemianów warstwowych oraz nanorurek węglowych;
- (c) syntezy nanodrobin napelnacza z prekursora wstępnie zdyspergowanego lub rozpuszczonego w matrycy polimerowej. Tego typu procesy wykorzystywane są głównie w syntezie układów zawierających nanodrobiny metali (redukcja soli nieorganicznych), a także ich tlenków i soli;

Wybór metody syntezy odpowiedniej dla danego układu podyktowany jest zarówno właściwościami nanonapelnacza (m.in. budową przestrzenną, rodzajem i reaktywnością grup funkcyjnych na powierzchni jego cząstek, stabilnością termiczną, stopniem rozwinięcia powierzchni pojedynczej cząstki oraz zawartością i wielkością aglomeratów), a także parametrami fizykochemicznymi polimeru, zwłaszcza ilością i rodzajem grup funkcyjnych w strukturze jego makrocząsteczek.

3. Wpływ obecności napelnacza na makroskopowe właściwości kompozytów

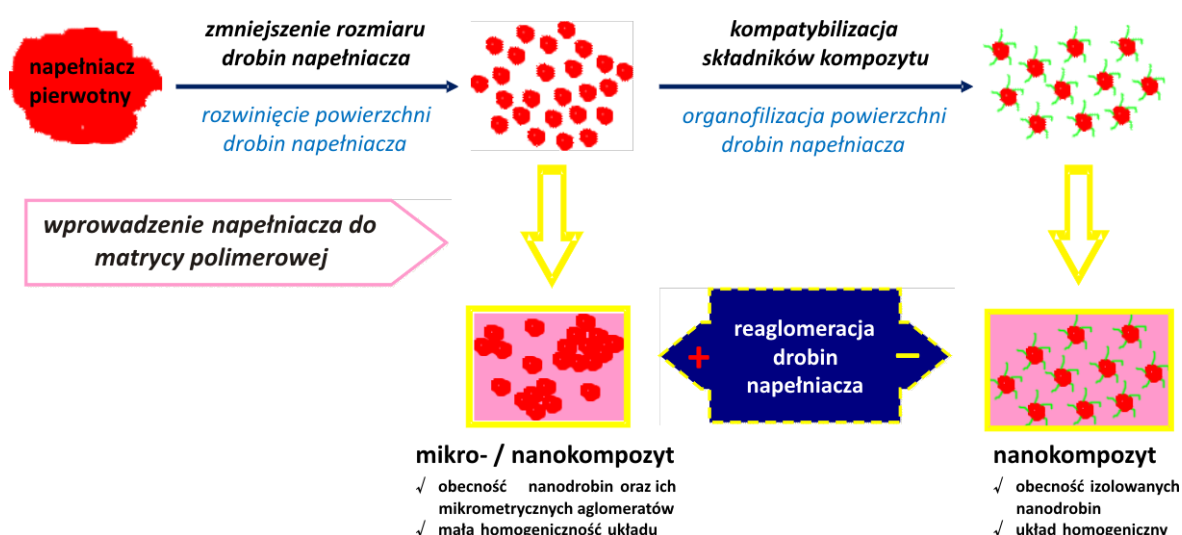
Podstawowym czynnikiem wpływającym na właściwości materiału kompozytowego są oddziaływania występujące pomiędzy jego składnikami. Większość klasycznych napelnaczy nieorganicznych stanowią proszki mineralne (np. kwarcowe, krzemianowe, kaolinowe), a także tlenki metali, a więc substancje o właściwościach hydrofilowych, natomiast stosowane matryce polimerowe (np. polistyren, poliolefiny) mają zazwyczaj charakter hydrofobowy. Ze względu na te różnice siła oddziaływań pomiędzy zmieszanyimi komponentami kompozytu jest niewielka, co z kolei prowadzi do pojawienia się na granicy faz napelnicz–polimer *zaburzeń strukturalnych* (mikropęknięć). Defekty te w istotny sposób obniżają parametry mechaniczne całego układu.

W celu polepszenia oddziaływań korzystnym jest rozwinięcie powierzchni kontaktu pomiędzy napelniczem a matrycą organiczną, czemu sprzyja zmniejszanie rozmiarów drobin

nieorganicznego modyfikatora do poziomu nano. W nanokompozytach polimerowych drobiny napełniacza mogą jednak silnie oddziaływać nie tylko z makrocząsteczkami polimeru ale również między sobą, co prowadzi do powstawania ich dużych skupisk (*aglomeratów*) i braku homogeniczności kompozytu.

Rozważania teoretyczne wykazują, że procesy aglomeracji cząstek napełniacza zależą w istotny sposób od ich rozmiarów (powierzchni właściwej), ale w rzeczywistych układach mamy na ogół do czynienia z mieszaniem nanocząstek i ich aglomeratów. W celu zminimalizowania udziału tych ostatnich stosuje się różne rozwiązania. Jednym z nich jest destrukcja aglomeratów w trakcie syntezy i przetwarzania kompozytu, pod wpływem dużych sił ścinających, jednak powstające układy są niestabilne termodynamicznie i mają tendencję do re-aglomeracji. O wiele skuteczniejszą metodą jest *kompatybilizacja* układu, poprawiająca adhezję na granicy faz poprzez wprowadzenie czynnika silnie oddziałującego zarówno z matrycą polimerową, jak i powierzchnią nieorganicznego napełniacza lub przynajmniej przeciwdziałającego wzajemnemu przyciąganiu się drobin tego ostatniego (Rys. 2). Efekt taki można osiągnąć poprzez:

- (1) zastosowanie związku o właściwościach amfifilowych, oddziałującego ze składnikami kompozytu siłami van der Waalsa, elektrostatycznymi, dipol–dipol lub wiązaniem wodorowym;
- (2) wprowadzenie do nieorganicznego napełniacza kowalencyjnie związanych z nim fragmentów organicznych, zwiększających hydrofobowość jego powierzchni



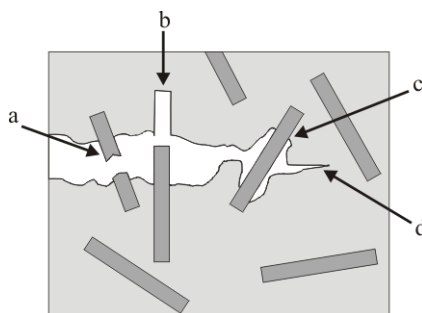
Rys. 2 Metody zwiększania siły oddziaływań na granicy faz polimer-napełniacz. Kolorem: czerwonym zaznaczono drobiny napełniacza, różowym – matrycę polimerową a zielonym – kompatybilizator.

Wyniki dotychczasowych prac wykazały, że zakres i stopień modyfikacji właściwości matrycy polimerowej w wyniku zdyspergowania w niej nanocząstek zależy głównie od:

- rodzaju i reaktywności grup funkcyjnych na powierzchni cząstek modyfikatora;
- siły i rodzaju oddziaływań na granicy faz polimer–nanocząstka (zwłaszcza połączenia makrocząsteczki z powierzchnią napełniacza wiązaniem kowalencyjnym lub wodorowym),
- relatywnej zawartości napełniacza w kompozycie (zwykle do kilku %_{wag}, gdyż większa zawartość napełniacza skutkuje aglomeracją nanocząstek),
- wymiarów i kształtów (efektywnego współczynnika kształtu) drobin modyfikatora współdecydujących o ich powierzchni właściwej, a więc i sile oddziaływań z matrycą organiczną,
- sposobu organizacji oraz homogeniczności zdyspergowania nanocząstek w strukturze matrycy polimerowej.

W masowo wytwarzanych produktach szczególnie istotny jest wpływ nanonapełniaczy na właściwości mechaniczne, stabilność termiczną, palność oraz dyfuzję płynów (gazów i cieczy). Na ogół nanokompozyty polimerowe cechują się znacznie poprawionymi parametrami mechanicznymi (m.in. większym modułem elastyczności i odpornością na kruche pękanie) w porównaniu z właściwościami czystego polimeru lub konwencjonalnych mikrokompozytów, i to już w przypadku stosunkowo niewielkiej zawartości nanocząstek (<5%_{wag}). Źródłem tego zjawiska jest większa możliwość efektywnego rozpraszania energii dostarczanej do układu z naprężeniami mechanicznymi. Na rysunku poniżej (Rys. 3) przedstawiono podstawowe mechanizmy rozpraszania energii w trakcie pęknięcia kompozytu zawierającego nanonapełniacze 2D:

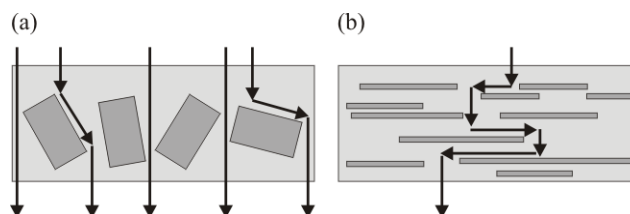
- pękanie nanowłókna (Rys. 3a);
- wysuwanie nanowłókna z matrycy polimerowej (Rys. 3b);
- oddzielenie polimeru od powierzchni nanocząstki połączone z mostkowaniem powstałego pęknięcia przez drobinę modyfikatora (Rys. 3c);



Rys. 3 Podstawowe mechanizmy rozpraszania energii w trakcie powstawania pęknięcia w kompozycie zawierającym napełniacz typu 2D: a) pękanie włókna, b) wysuwanie włókna z matrycy polimerowej, c) oddzielanie się polimeru od nanocząstki/mostkowanie pęknięcia przez drobinę napełniacza, d) powstawanie pęknięcia w matrycy organicznej

W wielu układach obecność nanonapełniacza, zwłaszcza 1D (nanopłytek), wpływa bardzo korzystnie na obniżenie palności materiałów polimerowych. Drobinę te utrudniają przenikanie ciepła do wnętrza kompozytu znacznie efektywniej niż klasyczne mikronapełniacze zwiększając temperaturę zapoczątkowania rozkładu polimeru. Płytki nanonapełniaczy zmniejszają również szybkość procesów termicznej degradacji fazy organicznej poprzez tworzenie **bariery** dla lotnych produktów reakcji termoutleniania dyfundujących w kierunku powierzchni kompozytu oraz tlenu transportowanego w przeciwnym kierunku. Ponadto obecność napełniaczy umożliwia utworzenie **warstewki ochronnej** na powierzchni palącego się materiału i skutecznie zmniejsza szybkość wydzielania ciepła. Istotnym elementem **antypirenowego** działania nanonapełniaczy jest również pochłanianie części ciepła spalania na drodze **endotermicznych przemian (rozkładu) ich drobin**, często połączonego z wydzielaniem znacznych ilości niepalnych gazów zmniejszających stężenie tlenu w układzie (tzw. *przygaszanie materiału*).

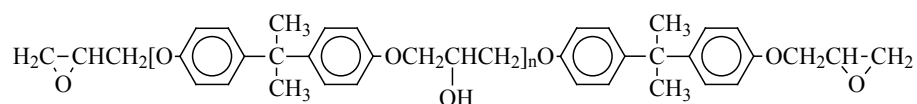
Nanocząstki napełniaczy polepszają właściwości barierowe polimerów na skutek wzrostu tzw. **labiryntowości** drogi płynów przez strukturę nanokompozytu polimerowego: penetrujące cząstki muszą ominąć fizyczne przeszkody w postaci nieprzepuszczalnych drobin napełniacza, co znacznie wydłuża drogę ich transportu (Rys. 4). Zwiększenie zawartości napełniacza w kompozycie lub orientacja jego drobin prostopadle do kierunku transportu płynów oraz zwiększanie anizotropii kształtu cząstek skutkuje spadkiem przepuszczalności materiału nawet o kilkadziesiąt procent.



Rys. 4 Droga molekuł płynów przez: (a) konwencjonalny mikrokompozyt polimerowy, (b) nanokompozyt polimerowy zawierający nanocząstki typu 1D

II. Żywice epoksydowe [2]

Żywice epoksydowe są to reaktywne oligomery zawierające w swych łańcuchach dwa lub więcej pierścieni oksiranowych (grup epoksydowych) (Rys. 5). Materiały te w reakcji z wielofunkcyjnymi aminami I- i II-rzędowymi, cyklicznymi bezwodnikami kwasów karboksylowych lub innymi wielofunkcyjnymi związkami zdolnymi do otwarcia pierścienia oksiranowego tworzą struktury usieciowane charakteryzujące się dobrymi właściwościami mechanicznymi i elektrycznymi oraz odpornością chemiczną.



Rys. 5 Wzór chemiczny żywicy epoksydowej otrzymanej z bisfenolu A i epichlorohydryny

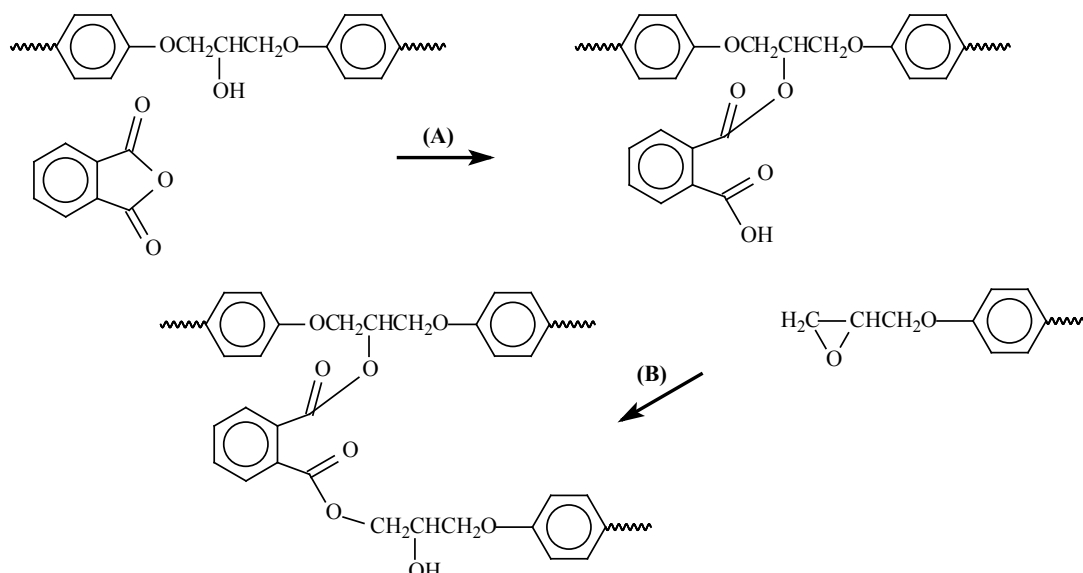
Żywice epoksydowe znajdują zastosowanie m.in. przy wytwarzaniu laminatów z włóknem szklanym, aramidowym lub węglowym, przy sporządzaniu odlewów elektrotechnicznych, a także jako składniki powłok lakierniczych oraz kleje do metali, szkła, ceramiki i betonów.

W celu ułatwienia przetwórstwa oraz zwiększenia ilości napelniaczy możliwych do wprowadzenia do żywic epoksydowych modyfikuje się je poprzez dodatek związków obniżających ich lepkość. Materiały te dzieli się na **rozcieńczalniki aktywne** (związki mono- i diepoksydowe wbudowujące się w strukturę powstającej sieci polimerowej) oraz **rozcieńczalniki nieaktywne** (węglowodory aromatyczne lub estry niezdolne do tworzenia wiązań kowalencyjnych z makrocząsteczkami).

Utwardzanie żywic epoksydowych

W praktyce do sieciowania (utwardzania) żywic epoksydowych stosuje się trzy typy związków:

- a) bezwodniki kwasów karboksylowych (np. bezwodnik ftalowy, maleinowy, piromelitowy, heksahydroftalowy):



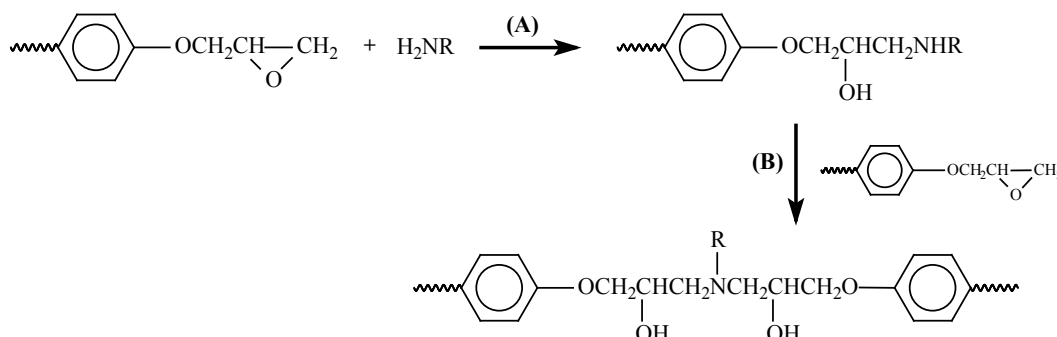
Schemat 1 Proces utwardzania żywicy epoksydowej bezwodnikami

Proces utwardzania prowadzi się zwykle w podwyższonej temperaturze. Na pierwszym etapie (Schemat 1A) bezwodnik reaguje z II-rzędową grupą OH obecną w łańcuchu polimeru lub wcześniej wytworzoną w reakcji pierścienia epoksydowego ze śladami wolnego kwasu karboksylowego obecnego w bezwodniku. Na drugim etapie (Schemat 1B) powstały kwasny ester reaguje z wiązaniem epoksydowym co prowadzi do utworzenia mostka (węzła sieci) oraz odtworzenia grupy alkoholowej.

Szybkość procesu sieciowania bezwodnikami można zwiększyć poprzez dodatek **przyspieszacza** – związku katalizującego kopolimeryzację anionową z otwarciem na przemian pierścienia bezwodnikowego i epoksydowego, np. III-rzędowe aminy, zasady Mannicha, fosfiny lub sole amoniowe.

- b) aminy: poliaminy I- i/lub II-rzędowe (np. trietylenotetraamina) sieciują żywice epoksydowe w stosunkowo niskich temperaturach na drodze nukleofilowego ataku wolnej pary elektronowej azotu na atom węgla pierścienia oksiranowego. Prowadzi to do wytworzenia wiązania aminowego i II-rzędowej grupy OH – rzędowość nowopowstałej grupy aminowej jest zawsze o 1 wyższa od rzędowości grupy atakującej.

III-rzędowe aminy nie uczestniczą w procesie sieciowania według tego mechanizmu!!!



Schemat 2 Proces utwardzania żywicy epoksydowej aminami

- c) katalizatory polimeryzacji z otwarciem pierścienia epoksydowego biegnącej według mechanizmu anionowego (np. aminy III-rzędowe) lub kationowego (kompleksy kwasów Lewisa, np. BF₃).

III. Nienasycone żywice poliestrowe [2]

Nienasycone żywice poliestrowe stanowią roztwór monomeru sieciującego w poliestrze nienasyconym. *Poliestry nienasycone* są to reaktywne *oligomery* o ciężarze cząsteczkowym od kilkuset do kilku tysięcy zawierające w łańcuchu głównym ugrupowania estrowe $-C(O)O-$ i co najmniej dwa wiązania podwójne, zdolne do polimeryzacji lub kopolimeryzacji.

Ze względu na dużą trudność w bezpośrednim utwardzaniu na drodze polimeryzacji rodnikowej poliestry nienasycone modyfikuje się poprzez dodatek *monomerów sieciujących* – małowartościowych związków nienasyconych (np. styren, metakrylan metylu, fosforan triallilowy) zdolnych do kopolimeryzacji wolnorodnikowej. Dodatki te pełnią również funkcję tzw. *rozcieńczalników aktywnych*, które obniżają lepkość kompozycji (poprawa właściwości przetwórczych) i jednocześnie wbudowują się w strukturę powstającej sieci polimerowej.

Utwardzanie nienasyconych żywic poliestrowych

Nienasycona żywica poliestrowa - kompozycja nienasyconego poliestru z monomerem (monomerami) sieciującym stanowi układ zdolny do kopolimeryzacji wolnorodnikowej, prowadzącej do powstania usieciowanego produktu.

Utwardzanie (sieciowanie) nienasyconej żywicy poliestrowej polega na kopolimeryzacji wiązań nienasyconych łańcucha poliestru z monomerem sieciującym, inicjowanej najczęściej nadtlenkami lub wodoronadtlenkami. Proces ten można prowadzić:

- w podwyższonej temperaturze ($80\div 120$ °C) zapewniającej dostateczną szybkość rozpadu *inicjatora* na wolne rodniki wg równania



- w temperaturze pokojowej – wówczas stosuje się *aktywatory* obniżające energię aktywacji reakcji rozkładu inicjatora na wolne rodniki tak, że rozkład ten może zachodzić w temperaturze pokojowej. Mechanizm tego procesu polega na reakcji *redoks* aktywatorów, którymi są np. sole metali o zmiennej wartościowości (Co, Mn, V) i wyższych kwasów tłuszczowych lub aminy trzeciorzędowe.

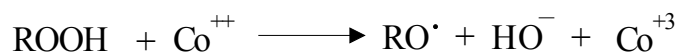
Najczęściej stosowanymi układami *inicjator/aktywator* są:

a) wodoronadtlenek (np. wodoronadtlenek metyloetyloketonu) - sól metalu o zmiennej wartościowości (np. naftenian kobaltu)

lub

b) nadtlenek diacylowy (np. nadtlenek benzoilu) - amina trzeciorzędowa (np. N,N-dimetyloanilina).

Poniżej przedstawiono schemat rozpadu wodoronadtlenków na wolne rodniki aktywowany solami kobaltu.



Proces kopolimeryzacji jest procesem egzotermicznym, o czym należy pamiętać szczególnie przy sporządzaniu mieszanek żywicy z inicjatorem i aktywatorem. Ilość inicjatora i aktywatora dobiera się w ten sposób, aby czas inicjowania kopolimeryzacji był wystarczająco długi dla

przerobu żywicy (zwykle 0,5÷5%). Należy też pamiętać, że efekt egzotermiczny zależy od masy żywicy ze względu na trudności w odprowadzeniu ciepła z trudno przewodzącej, lepkiej kompozycji. Ponadto aktywatory powodują energiczny, często wybuchowy rozkład inicjatora, dlatego do żywicy należy dodawać oddzielnie aktywator i inicjator, starannie rozpuszczając każdy ze składników.

LITERATURA

1. Florjańczyk, Z.; Dębowski, M.; Chwojnowska, E.; Łokaj, K.; Ostrowska, J.; *Polimery* **2009**, *54*, 691.
2. „Ćwiczenia laboratoryjne z chemii związków wielkocząsteczkowych”, praca zbiorowa Rokicki, G. (red.); Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2001

II. Wykonanie ćwiczenia.

Celem ćwiczenia jest synteza hybrydowych nanonapełniaczy oraz zbadanie wpływu ich dodatku na wybrane właściwości (lepkość, udarność, twardość) kompozytu na bazie dostępnej w handlu żywicy epoksydowej EPIDIAN 601 lub nienasyconej żywicy poliestrowej POLIMAL 109-32K.

1. Synteza napelniaczy

Opis preparatyki napelniaczy zawarty zostanie w instrukcji szczegółowej przekazanej na początku ćwiczeń laboratoryjnych.

W celu potwierdzenia przebiegu syntez otrzymane produkty poddać analizie metodą spektroskopii FT-IR, a uzyskane wyniki porównać z widmami substratów.

2. Pomiar lepkości ciekłej kompozycji żywicy polimerowej z napelniaчем hybrydowym

Badanie charakterystyki reologicznej żywicy przed usieciowaniem wykonane zostanie w temperaturze 25 °C na reometrze rotacyjnym firmy Metler. W celach porównawczych, w trakcie ćwiczenia, należy wyznaczyć wartość lepkości żywicy przed i po modyfikacji napelniaчем hybrydowym.

- próbkę kompozycji (ok. 9 ml) umieścić we wcześniej przygotowanym reometrze, a następnie termostatować ok 10 minut w temperaturze 25 °C;
- przeprowadzić pomiary lepkości dynamicznej przy różnych wartościach prędkości ścinania (tryb automatyczny, programy 1-4)
- po wykonanym pomiarze dokładnie oczyścić i wysuszyć reometr
- uzyskane wyniki przedstawić w postaci wykresów zależności *lepkość* = *f*(*prędkość ścinania*)

3. Utwardzanie ciekłej kompozycji żywicy epoksydowej z napelniaчем hybrydowym

Opis procesu utwardzania żywic polimerowych zawarty zostanie w instrukcji szczegółowej przekazanej na początku ćwiczeń laboratoryjnych.

4. Pomiar parametrów mechanicznych żywicy po usieciowaniu

- a) **Udarność** usieciowanych układów wyznaczona zostanie młotem Charpy'ego dla próbek o kształcie beleczek. Uzyskane wyniki należy poddać analizie statystycznej. Przed pomiarem zmierzyć wymiary próbki z dokładnością do 0,01 mm oraz wyliczyć powierzchnię przekroju poprzecznego (**A**) w okolicy miejsca uderzenia bijaka. Pomiar przeprowadzić zgodnie z instrukcją prowadzącego.
 - 1) sprawdzić młot w ruchu jałowym przez puszczenie wahadła z położenia początkowego i wykonanie jednego wahnienia; określić starty na tarcie i wynikający z nich współczynnik korekcyjny wartości pochłanianej energii (**L₀**),
 - 2) umieścić próbkę na podporach przyrządu tak, aby:
 - zapewnić układ płaszczyznowy próbki (uderzenie w „szerszy” bok kształtki),
 - próbka przylegała do oporów,
 - wahadło uderzało w środek kształtki,
 - 3) unieść wahadło do położenia początkowego i zablokować je zapadką,
 - 4) zwolnić zapadkę wahadła,

- 5) po wykonaniu jednego wahnięcia zatrzymać wahadło,
 - 6) odczytać na podziałce młota (*skala odpowiadająca zastosowanemu bijakowi*) wartość pracy zużytej na złamanie próbki (L_u) i wyliczyć skorygowaną wartość energii pochłoniętej (E_c) uwzględniającą opory ruchu wahadła,
 - 7) wyniki pomiarów umieścić w tabeli pomiarowej (*załączony wzór*),
 - 8) czynności 2-7 powtórzyć dla kolejnych próbek,
- b) Pomiar **twardości względnej powłoki** usieciowanego kompozytu oraz niemodyfikowanej żywicy epoksydowej przeprowadzić za pomocą wahadła Königa

Analiza polega na pomiarze szybkości zanikania wahań wahadła fizycznego, które w punkcie podparcia ma badaną powłokę. **Twardością względną** nazywa się stosunek czasu zanikania wahań wahadła, którego punkt podparcia umieszczony jest na powierzchni badanej powłoki, do czasu zaniku wahań wahadła, którego punkt podparcia umieszczony jest na wzorcowej płytce szklanej. Dla określenia twardości tą metodą przyjmuje się czas zaniku wahań, w ciągu którego nastąpiło zmniejszenie kąta wychylenia wahadła, opartego na badanej powłoce i na szkle, w granicach od 6° do 3° . Długość wahadła mierzona od punktu podparcia do końca wskazówki powinna wynosić $400 \pm 0,2$ mm. Okres wahań mierzony na płytce szklanej powinien wynosić 1,4 s. Skala podzielona jest na stopnie, w środku skali jest punkt zerowy, od którego w obie strony odmierzone są działki.

- 1) płytkę szklaną umieścić na płycie statywu.
- 2) oczyścić kulki wahadła przez przetarcie ich powierzchni miękką szmatką;
- 3) umieścić wahadło na płytce szklanej, tak aby położenie jego końcówki było zgodne z punktem zerowym skali;
- 4) odchylić wahadło do określonego położenia wynoszącego dla wahadła Königa 6° ;
- 5) zwolnić wahadło;
- 6) po ustaniu wahań wahadła, liczbę wychyleń odczytać na liczniku i **pomnożyć przez okres wahań mierzony na płytce szklanej ($T_0=1,4$ s)**. Wynik zanotować w tabeli pomiarów (*załączony wzór*).
- 7) zmienić położenie punktów podparcia wahadła i powtórzyć czynności 2-6
- 8) płytkę z badaną powłoką umieścić na płycie statywu i powtórzyć czynności 2-7.

Twardość względna powłoki (X) obliczyć według wzoru:

$$X = \tau / \tau_0$$

τ - czas zanikania wahań wahadła na badanej powłoce, [s]
 τ_0 - stała szklana, [s]

Uwaga!!! Dla każdego materiału wykonać minimum 5 pomiarów i dokonać ich analizy statystycznej

III. Sprawozdanie z wykonania ćwiczenia.

Sprawozdanie z wykonania ćwiczenia powinno zawierać:

- daty, numer grupy i nazwiska osób wykonujących ćwiczenie;
- zwięzłe opisy przeprowadzonych czynności wraz z danymi dotyczącymi warunków syntez oraz pomiarów;
- parametry procesowe;
- wyniki pomiarów wraz z ich analizą statystyczną (zestawienie w tabelach);
- widma FT-IR zsyntezowanych napełniaczy hybrydowych z przypisaniem głównych pasm absorpcji
- wnioski;

1. Oznaczenie udarności usieciowanych kompozytów

Tabela 1 Wyniki pomiarów i obliczeń udarności metodą Charpy'ego

oznaczenie wahadła:			energia oporów ruchu wahadła (<i>pomiar bez próbki</i>), L ₀ : [kg*cm], [J]					
nominalna energia wahadła: [kg*cm]								
materiał próbki:								
Lp.	wymiarzy próbki		pow. przekroju A [m ²]	Energia pochłonięta L _u [kg*cm]	Energia pochłonięta L _u [J] ^a	Energia pochłonięta skorygowana E _c [J] ^b	udarność a _{cU} [kJ/m ²] ^c	rodzaj uszkodzenia
	grubość [m]	szerokość [m]						
1								
2								
Analiza statystyczna udarności (a _{cU}):								
<u>uderzenie płaszczyznowe</u>								
mediana: [kJ/m ²]								
wartość średnia: [kJ/m ²]								
odchylenie standardowe:								

^a 1 kg*cm= 0,09806 J;

^c a_{cU} = E_c/A

^b E_c = L_u - L₀

2. Oznaczenie twardości powłok z usieciowanych kompozytów

Tabela 2 Wyniki pomiarów stałej szklanej (τ₀) i twardości powłok metodą wahadła Königa

model wahadła Königa:		producent:	
materiał próbki:			
Lp.	liczba wychyleń wahadła (n)	czas zaniku wahań wahadła, τ ^a [s]	twardość X ^b
1			
2			

^a τ = n*τ₀

^b dla utwardzonej powłoki, X = τ/τ₀