



*А. В. Несмачная, Н. М. Никулин, А. К. Овсяников,
В. Г. Харюков, Е. В. Ясинская*

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ
УСЛОВИЙ ХРАНЕНИЯ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ
НА КАЧЕСТВО МЕТАЛЛОПЛАСТИКОВЫХ ПРОФИЛЕЙ**

Исследовано влияние продолжительности и условий хранения на качество исходных компонентов, используемых при производстве металлопластиковых профилей. Показано, что длительность хранения и влажность воздуха оказывают существенное влияние на физико-технические характеристики исходных материалов и на качество изделий, изготавливаемых из них.

An influence of duration and conditions of storage on quality of the initial components used by manufacture of metal-plastic profiles is investigated. It is shown, that the storage period and humidity of air render essential influences on physic-technical characteristics of initial materials and on quality of the products made of them.

Ключевые слова: драйбленд, металлопластиковый профиль, условия хранения, капиллярные явления.

Key words: dryblend, metal-plastic profile, conditions of storage, capillary phenomena.

В данной работе исследовалось влияние продолжительности и условий хранения на качество исходных компонентов, используемых при производстве металлопластиковых профилей. Объекты исследований (гранулы поливинилхлорида (ПВХ), стабилизатор, модификатор, наполнитель, драйбленд и образцы готовых трехкамерных профилей) были предоставлены ООО «Кёниг-Пласт», г. Калининград.

Металлопластиковые профили изготавливались в два этапа. На первом этапе исходные компоненты через дозаторы поступали в цилиндрическую камеру со шнековым перемешивателем. В процессе перемешивания формировались окатыши – драйбленд, являющийся исходным материалом для производства пластмассы. Перемешивание компонентов происходило при температуре 130° С. На втором этапе драйбленд загружался в экструдер, где плавился при температуре 180° С, в результате чего получалась пластмасса, используемая для производства металлопластиковых профилей.

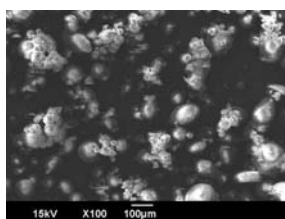
Исследование исходных компонентов осуществлялось на электронном сканирующем микроскопе JSM 6390 LV (JEOL, Япония) с разрешением 7 нм. Так как все компоненты драйбленда являлись изоляторами, для предотвращения образования объемного заряда на них в процессе измерений на микроскопе использовался режим низкого, контролируемого вакуума, а при исследовании готовых профилей – маски из алюминиевой фольги.

Дисперсный состав гранул ПВХ определялся путем измерения размеров гранул при помощи электронного сканирующего микроскопа с последующим построением функции распределения [1]:

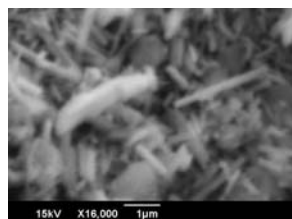
$$f(r) = \frac{dF(r)}{dr} \approx \frac{dP(r)}{dr},$$

где $F(r) = \int_0^r f(r)dr$; $P(r)$ – полином 8-го порядка, аппроксимирующий дискретную функцию $F^*(r_i)$.

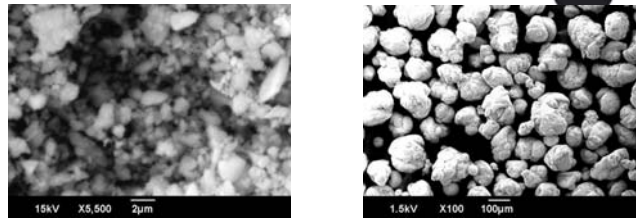
На рисунке 1 представлены сканы соответственно модификатора, стабилизатора и наполнителя, а также сканы гранул ПВХ, хранящихся как в нормальных условиях, так и в условиях повышенной влажности.



а



б



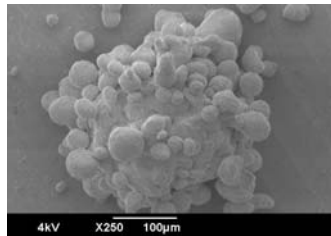
б

г

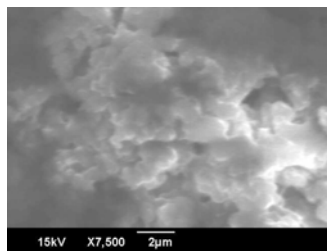
Рис. 1. Сканы компонентов драйбленда:

а – модификатора; б – стабилизатора; в – наполнителя; г – гранул ПВХ

Анализ изображений позволяет сделать предположение, что в процессе длительного хранения произошло агрегирование наночастиц модификатора и наполнителя: на сканах видны агрегаты, имеющие размеры, существенно превышающие размеры отдельных частиц исходных материалов. Это обусловлено тем, что наночастицы в исходных материалах имели высокую удельную площадь поверхности и, следовательно, интенсивно взаимодействовали друг с другом, образуя крупные частицы. Этот процесс энергетически выгоден, так как уменьшает поверхностную энергию слипающихся частиц [2]. Энергия связи частиц в таких агрегатах достаточно велика, вследствие чего они не разрушаются при интенсивном внешнем воздействии.



а



б

Рис. 2. Скан гранулы ПВХ, хранившейся в условиях повышенной влажности (а); скан поверхности отдельной гранулы ПВХ (б)

Вывод подтверждается исследованиями сканов сколов пластика металлопластиковых профилей (рис. 3, в). На скане видны крупные агрегаты наполнителя и модификатора, вошедшие в состав пластика. На рисунке 2 показан скан отдельной гранулы ПВХ, хранившейся в условиях повышенной влажности, и скан ее поверхности.

Поверхность отдельной гранулы имеет необычайно развитую структуру, на ее скане видны многочисленные поры – капилляры, закрытые с одной стороны, и многие из них диаметром не более 1 мкм.

Поскольку температура, при которой хранились исходные компоненты, многократно опускалась ниже точки росы, в капиллярах гранул появилась вода. Далее, уровень жидкости в них возрастал вследствие капиллярной конденсации. По мере заполнения капилляра краевой угол θ вблизи открытого конца капилляра возрастал и стремился к $\pi/2$. Кривизна поверхности жидкости при этом $K = (\cos \theta)/r \rightarrow 0$. Поэтому давление воды в капилляре после его заполнения водой незначительно отличалось от атмосферного давления P_0 . Очевидно, что длина капилляров невелика, поэтому в процессе анализа мы пренебрегали гидростатическим давлением воды в них. Оценим температуру кипения воды в капилляре радиуса $r = 0,5$ мкм при нормальном атмосферном давлении. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(V_n - V_{ж})}, \quad (1)$$

где $q = 2,26$ МДж/кг. Пренебрегаем удельным объемом жидкости в (1) и считаем, что к пару применимо уравнение Клапейрона – Менделеева:

$$\frac{dP}{P} = \frac{q\mu}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}, \quad (2)$$

где μ – молярная масса воды; R – универсальная газовая постоянная.

Интегрируя (2) и считая, что при давлении P_0 температура кипения жидкости равна T_0 , получим:

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{q\mu}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right). \quad (3)$$

Давление в пузырьке радиуса r_1 , образующемся в закипающей жидкости, $P_1 = P_0 + 2\sigma / r_1$, σ – коэффициент поверхностного натяжения жидкости. Так как радиус пузырька r_1 меньше радиуса капилляра r , то

$$P_1 > P_0 + 2\sigma / r. \quad (4)$$



При $r = 0,5$ мкм, $T = 130^\circ \text{C}$, $\sigma = 50$ мН/м давление в пузырьке, как это следует из (4), равно $3,0 \cdot 10^5$ Па и отношение P/P_0 в (3) равно 3. Тогда температура кипения воды в капилляре, учитывая (3), равна 134°C .

Следовательно, вода, находившаяся в некоторых капиллярах гранул ПВХ, в процессе изготовления драйбленда не испаряется и остается внутри окатышей.

Гранулы с заполненными водой приповерхностными капиллярами становятся более активными и формируют крупные агрегаты (рис. 3, в).

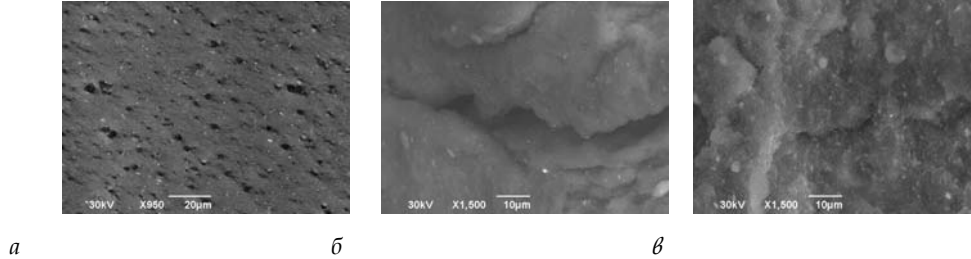


Рис. 3. Скан поверхности пластикового профиля:
а – поры; б – каверна; в – агрегаты в объеме пластика

Это подтверждается также изменением функции распределения для гранул ПВХ, хранившихся в условиях повышенной влажности, по сравнению с функцией распределения для гранул, хранившихся в нормальных условиях. На рисунке 4 представлены функции распределения (нормированные на значение функций при $r = 120$ мкм) для гранул ПВХ, хранившихся в нормальных условиях (сплошная кривая) и в условиях повышенной влажности (пунктирная кривая), а на рисунке 5 – ненормированные функции распределения для драйбленда. Сравнение функции распределения для драйбленда, полученного с использованием гранул ПВХ, хранившихся во влажной среде, с другими функциями показывает, что в первом случае преобладают крупные окатыши: усиливается максимум функции распределения с модой $r \approx 120$ мкм. В этом драйбленде практически отсутствуют мелкие окатыши.

На основе вышеизложенного можно утверждать, что гранулы ПВХ, хранившиеся в условиях повышенной влажности, и драйбленд, изготовленный из них, содержат воду, которая затем переходит в пластмассу в процессе плавления драйбленда в экструдере.

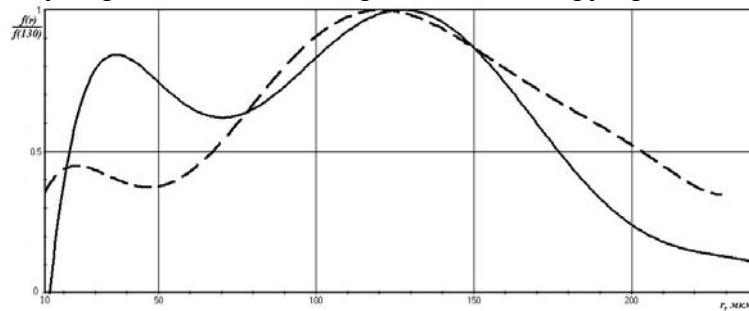


Рис. 4. Нормированные функции распределения для гранул ПВХ, хранившихся в нормальных условиях (сплошная кривая), и гранул ПВХ, хранившихся в условиях повышенной влажности (пунктирная кривая)

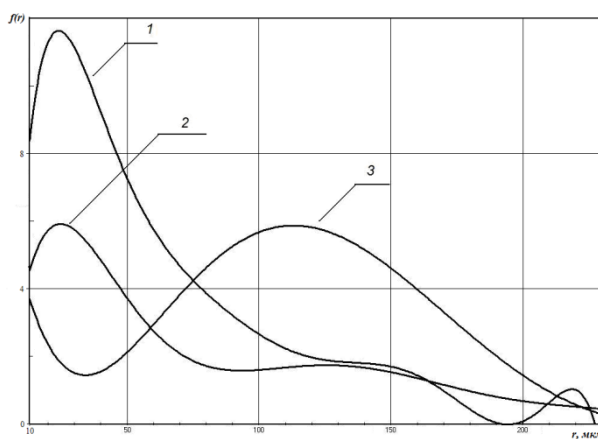


Рис. 5. Ненормированные функции распределения для драйбленда:
1, 2 – изготовленного из компонентов, хранившихся в нормальных условиях,
3 – из гранул ПВХ, хранившихся в условиях повышенной влажности

Подтверждением этому являются результаты исследований металлопластиковых профилей, изготовленных из драйбленда, содержащего воду. На рисунке 3 показаны сканы поверхности пластикового профиля. Видно, что к поверхности прилегает большое количество микропор различных размеров. Средний радиус пор R составил 0,75 мкм.

Предполагая, что микропоры имеют форму сферы и равномерно распределены по объему, коэффициент пустотелости пластика k_n , равный доле объема, заполненного пустотами, можно найти по формуле

$$k_n = \frac{4}{3} \pi R^3 \left(\frac{N}{S} \right)^{\frac{3}{2}} = 3,5 \cdot 10^{-3}, \quad (5)$$

где N – количество микропор на поверхности профиля, находящихся на площади поверхности S .

Из (5) следует, что в пластике металлопластиковых профилей 0,35 % объема занимают микропоры, заполненные водой. Вода, находящаяся в микропорах, при изменении температуры окружающей среды может находиться в газообразном, жидком и твердом состояниях, что в процессе термоциклирования может приводить к дополнительным напряжениям внутри пластика. Такой пластик должен обладать повышенной хрупкостью, что и наблюдалось в процессе изготовления образцов. Очевидно, что такие металлопластиковые профили и изделия из них также обладают низким качеством. Анализ сканов сколов пластика свидетельствует о том, что в объеме его формируется большое количество гигантских полостей, образовавшихся, по-видимому, в результате слияния микропор. Размеры этих полостей достигали в отдельных случаях нескольких миллиметров (рис. 3, б).

В результате проведенных исследований было установлено, что длительное хранение нанодисперсных компонентов (модификатор, наполнитель) приводило к образованию крупных агрегатов, которые затем, не разрушаясь, входили в состав конечного продукта, уменьшая его прочность. Хранение гранул ПВХ во влажной атмосфере вследствие капиллярных явлений приводило к накоплению и консервации воды в драйбленде, которая затем переходила в пластик. При этом в объеме пластика формировалось большое количество микропор, средний размер которых в исследованных образцах оказался равным 0,75 мкм. Коэффициент пустотелости пластика k_n в этих образцах составил 0,35 %. Часть микропор, сливаясь, образовала полости, размеры которых достигали нескольких миллиметров.

Список литературы

1. Щиголов Б. М. Математическая обработка наблюдений. М., 1969.
2. Суздаlev И. П. Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М., 2006.

Об авторах

Анастасия Владимировна Несмачная – студ., РГУ им. И. Канта,
e-mail: nesma-anastasiya@yandex.ru



Николай Михайлович Никулин – канд. физ.-мат. наук, доц., РГУ им. И. Канта, e-mail: nickulinnick@mail.ru

Александр Константинович Овсяников – студ., РГУ им. И. Канта, e-mail: ovsyanikov@hotmail.ru

Владимир Геннадьевич Харюков – канд. техн. наук, доц., РГУ им. И. Канта.

Елена Витальевна Ясинская – ст. преп., РГУ им. И. Канта, e-mail: vey_a_2002@mail.ru

Authors

Anastasiya Nesmachnaja – student, IKSUR, e-mail: nesma-anastasiya@yandex.ru

Dr Nikolay Nikulin – head of department, IKSUR, e-mail: nickulinnick@mail.ru

Aleksandr Ovseyanikov – student, IKSUR, e-mail: ovseyanikov@hotmail.ru

Dr Vladimir Kharukov – assistant professor, IKSUR.

Elena Yasinskaya – high instructor, IKSUR, e-mail: vey_a_2002@mail.ru