

УДК 620.169.1: 691-42:691.175.743

Н.Р. Прокопчук, профессор; О.Я. Толкач, ассистент; А.И. Мардилович, аспирант;
Л.М. Шостак, мл. науч. сотрудник

ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ОКОН И ДВЕРЕЙ ИЗ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Express method for polyvinylchloride window and door profiles' longevity prognostication is now being developed at the Belarusian State Technological University, department of petrochemical synthesis and polymers processing technology. This method in the nearest future will allow to determine above products' longevity within 24 hours using available equipment. Data, obtained by means of this method, correlate with certification data, received by means of standardized techniques.

Поливинилхлоридные (ПВХ) профили для строительной индустрии производятся в Европе уже более 30 лет. Объем их продаж в Германии за 15 последних лет возрос в 4 раза и достиг 500 тысяч тонн, в Западной Европе – в 3,5 раза и составил 700 тысяч тонн. В России и Беларуси окна и двери из ПВХ широко используются только со середины 90-х годов. На рынке Беларуси активно конкурируют свыше десятка фирм, торгующих профилями, произведенными в основном в Германии. Кроме того, в Гомеле функционирует белорусско-германское СП «Беккер-систем-Беларусь», осуществляющее экструзию ПВХ-профилей из германского сырья. При широком предложении ПВХ-профилей Министерство архитектуры и строительства Республики Беларусь начало создавать собственную систему стандартизации и сертификации ПВХ-профилей, обеспечивающую высокое качество изделий и надежно установленные гарантийные сроки их эксплуатации в условиях республики. Важнейшим показателем в разрабатываемых стандартах РБ на ПВХ-профили является *долговечность*, которая представляет собой способность профиля сохранять эксплуатационные свойства в границах нормативных характеристик в течение срока службы изделий. В процессе разработки стандартов выяснилось, что ни в немецких стандартах на пластмассовые оконные профили, ни в проекте межгосударственного стандарта, разработанного в России, ни в информационном бюллетене «Окна и двери» показателя *долговечность*, выражаемого в физических годах, нет.

Следует отметить, что традиционные показатели, применяемые во всех стандартах для контроля за сроком эксплуатации ПВХ-профилей, не связаны напрямую с процессом изменения во времени молекулярной структуры ПВХ при старении, они являются косвенными, опосредованными. Например, ударная вязкость по Шарпи существенно падает при деструктивном изменении молекулярной массы ПВХ, а цвет материала изменяется за счет дегидрохлорирования ПВХ, образования системы двойных сопряженных связей.

Несмотря на накопленный к настоящему времени мировой опыт по изучению старения полимеров в естественных и искусственных условиях, вопрос надежного прогнозирования их долговечности еще не решен [1-3]. В настоящее время в известной нам патентной и научной литературе отсутствуют методы прямой оценки долговечности полимерных материалов в реальных условиях их эксплуатации, выражаемой в физических годах. О долговечности судят косвенно, по сохранению отмеченных ранее показателей при ускоренном старении материалов. Ведущие фирмы развитых стран мира пользуются экстраполяционными методами, основанными на данных длительных натурных и ускоренных испытаний. Уравнения для расчета долговечности по одному универсальному физико-химическому параметру, надежно определенному эксперимен-

тально, до последнего времени не было. Многие ученые ведут поиск параметра, связанного одновременно с химическим строением, составом и структурой полимерного материала, с одной стороны, и временем потери работоспособности изделия под воздействием комплекса эксплуатационных факторов – с другой [4-6]. Нами [7-10] теоретически и экспериментально обосновано использование в качестве такого параметра эффективной энергии активации термоокислительной деструкции полимера E_d . Энергия активации E_d представляет собой избыток энергии (потенциальный барьер), необходимый для разрушения химических связей, образующих основную цепь полимера. Поскольку накопление во времени разрывов химических связей и есть процесс старения полимера, параметр E_d непосредственно связан с долговечностью материала.

Долговечность полимерного материала объективно связана с параметром E_d экспоненциальной зависимостью (типа уравнения Аррениуса, описывающего кинетику физико-химических процессов):

$$\tau = 10^{\alpha E_d + \beta} \cdot e^{E_d / RT} \quad (1)$$

Отличительной особенностью уравнения долговечности (1), предложенного нами [11-13], является зависимость предэкспоненты от критериального параметра E_d .

Эмпирические коэффициенты α и β устанавливаются однажды для каждого класса полимеров [11-13] по данным длительного теплового старения материалов из этих полимеров путем специальной компьютерной обработки (ноу-хау разработчиков). Для оценки долговечности конкретного материала из полимера данного класса остается лишь быстро и надежно определить значение параметра E_d . Для этого используется широко распространенный метод дериватографии (дериватограф любой модификации венгерской фирмы МОМ, г. Будапешт). Кривая динамической термогравиметрии обрабатывается методом Бройдо (двойного логарифмирования). Погрешность определения E_d не превышает 3%. Метод позволяет на 200 мг материала профиля за один рабочий день определить E_d , а следовательно, и рассчитать его долговечность. При этом будут учтены: качество ПВХ-сырья (молекулярная масса и ММР полимера, наличие и эффективность стабилизирующей системы); технологическая дисциплина и уровень состояния оборудования при экструзии ПВХ-профилей; температура, при которой эксплуатируется ПВХ-профиль. Все остальные факторы: УФ излучение, влажность, знакопеременные температуры, замораживание до любых минусовых температур смогут быть учтены экспериментально однажды, через соответствующее понижение E_d .

Долговечность окон и дверей в заданных жестких условиях эксплуатации Беларуси будет полностью определяться качеством ПВХ-профиля, в первую очередь молекулярной массой полимера и уровнем его стабилизации. Разложение ПВХ протекает под действием УФ-радиации, термических воздействий, механодеструкции при температуре хрупкости. Это сложный процесс, сопровождающийся дегидрохлорированием, образованием двойных связей и структурированием полимера. Для предотвращения разложения в ПВХ вводят мощную систему стабилизаторов: один компонент (фосфид свинца, карбонат свинца и др.) выполняет роль акцептора HCl, выделяющегося из ПВХ, другой (производные фенола, карбамида, органические фосфиты и прочие) выступает в качестве антиоксиданта, третий (производные бензофенолов, бензотриазолов и т.п.) поглощает ультрафиолетовые лучи, преобразуя их в тепло. Эта система стабилизаторов предохраняет ПВХ от разложения в условиях переработки при повышенных температурах, а также способствует увеличению срока службы изделий при эксплуатации. Она существенно увеличивает стоимость ПВХ-материала, а потому не всегда добросовест-

но вводится в полимер. Определить с помощью обычных испытаний, особенно механических, наличие системы стабилизаторов в ПВХ невозможно, т.к. они не сказываются на прочности и эластичности материала при всех видах его разрушения. Это можно обнаружить, лишь исследуя кинетику тепло- и фотостарения. Нами предлагается удобный показатель – уровень стабилизации ПВХ, определяемый требуемым значением эффективной энергии активации разложения ПВХ (E_d).

Таблица 1

Устойчивость ПВХ-материалов профилей, изготовленных различными фирмами, к термоокислительной деструкции по данным динамической ТГ

Фирма-изготовитель ПВХ-профиля	E_d , кДж/моль
Becker system (Беларусь)	178
Becker system (Беларусь)	182
Becker system (брак)	169
Gealan	181
Rehau (Германия)	184
Aluplast	184
Aluplast (др. образец)	189
КВЕ 1:20 (NF) (Германия)	197
Rimarpen (Турция)	226

Анализ данных табл. 1 показывает, что ПВХ-профили совместного белорусско-германского производства “Becker system Беларусь” по устойчивости к старению уступают ПВХ-профилям ведущих германских фирм “Aluplast”, “Rehau”, “КВЕ”.

При установлении гарантийного срока эксплуатации поливинилхлоридных профилей для оконных и дверных блоков в 30 лет необходимым условием является понижение E_d ПВХ под воздействием суммарной дозы солнечной радиации и внутренних напряжений не более чем на 85 кДж/моль.

Расчетная долговечность профилей (τ) в годах определяется по формуле

$$\tau_T = \left\{ 10^{-0,1176 (E_d - E_{y\phi}) - 0,136} \cdot e^{(E_d - E_{y\phi})/RT} \right\} \div 8760, \quad (2)$$

где E_d – энергия активации термоокислительной деструкции, оцениваемая методом Бройдо по данным динамической ТГ; $E_{y\phi}$ – понижение энергии активации термоокислительной деструкции ПВХ под воздействием УФ-излучения солнца (не выше 85 кДж/моль).

Таблица 2

Расчетные долговечности ПВХ-профилей в зависимости от температуры в массе материала при $E_d = 180$ кДж/моль и $E_{y\phi} = 85$ кДж/моль

Температура, °С	Долговечность, лет
20	49,3
25	25,8
30	13,5
35	7,4
40	4,1
45	2,3
50	1,3

Экспериментально установлено, что максимальная температура в материале профиля может достигать 50°C. При температурах ниже 20° процессы старения ПВХ протекают с очень низкими скоростями, поэтому долговечность при пониженных температурах не прогнозируется, материал считается «законсервированным».

Расчетные долговечности материала ПВХ-профилей при его нахождении в изотермических условиях для интервала температур 20-50°C ($E_d = 180$ кДж/моль, $E_{уф} = 85$ кДж/моль) приведены в табл. 2.

Для расчета долговечности при переменной температуре должен быть использован принцип сложения долей разрушения:

$$\begin{aligned} \tau_{\text{общ}} &= 0,50 \tau_{20} + 0,27 \tau_{30} + 0,09 \tau_{40} + 0,135 \tau_{50} = \\ &= 24,65 + 6,97 + 0,37 + 0,18 = 32,17 \text{ лет.} \end{aligned}$$

Учет влияния на долговечность профилей УФ-излучения солнца и внутренних напряжений, возникающих при пониженных температурах (до - 40°C), проводят по методикам, утвержденным в установленном порядке.

Таким образом, разрабатываемый на кафедре технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов Белорусского государственного технологического университета экспресс-метод оценки долговечности ПВХ оконных и дверных профилей позволит в ближайшее время за одни сутки на доступном оборудовании определить долговечность этих изделий, выраженную в понятных астрономических годах для любых климатических условий их эксплуатации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гольдман А.Я. Прогнозирование деформационно-прочностных свойств полимерных и композиционных материалов. – Л.: Химия, 1988.
2. Заиков Г.Е. Современное состояние и перспективы развития исследований в области старения и стабилизации полимеров // Пластические массы. – 1991. – № 5. – С. 30-34.
3. Корецкая Л.С. Атмосферостойкость полимерных материалов. – Мн.: Навука і тэхніка, 1993.
4. Асланян В.М., Варданян В.И., Оксюзян К.А. и др. Прогнозирующая способность энтальпии аморфно-кристаллических полимеров в процессе старения // Пластические массы. – 1984. – № 11. – С. 25-26.
5. Одинокова И.А., Шевелев А.Ю., Зеленев Ю.В. Прогнозирование механических свойств частично-кристаллических полимеров по их теплофизическим характеристикам // Пластические массы. – 1988. – № 3. – С. 25-26.
6. Буряченко В.А. Прогнозирование изменений эксплуатационных характеристик полимерных материалов при их хранении // Пластические массы. – 1986. – № 3. – С. 17-18.
7. Прокопчук Н.Р. Кинетический принцип прогнозирования зависимости механических свойств полимерных волокон и пленок от их химического строения и состава: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – Киев, 1989.
8. Прокопчук Н.Р., Толкач О.Я., Паплевко И.Г. О температурной зависимости энергии активации деструкции пластмасс, волокон и резин // Доклады НАНБ. – 1998. – Т. 42. – № 5. – С. 67-71.
9. Прокопчук Н.Р., Толкач О.Я., Паплевко И.Г. О соотношении параметров деструкции полимеров в твердой и жидкой фазах // Весці НАНБ. – 1999. – № 3. – С. 101-103.

10. Патент RU 1791753 С от 10.02.1995. Способ определения долговечности эластомеров // Алексеев А.Г., Прокопчук Н.Р., Старостина Т.В., Кисель Л.О.
11. Патент ВУ 2468 от 30.12.1998. Способ определения долговечности эластомерных композиций // Прокопчук Н.Р., Кудинова Г.Д., Асловская О.А. и др.
12. Заявка на выдачу патента РБ № 19980642 от 28.09.1998. Способ определения долговечности полиолефинов/Прокопчук Н.Р., Толкач О.Я.
13. Уэндланд У. Термические методы анализа. – М.: Мир, 1978. – С. 54-70.

УДК 678.073:678.027.9

А. Л. Наркевич, аспирант; В. П. Ставров, профессор

ТРАНСФОРМАЦИЯ СТРУКТУРЫ ПРОФИЛЯ ИЗ ОДНОНАПРАВЛЕННО АРМИРОВАННОГО ТЕРМОПЛАСТА ПРИ ОДНОСТАДИЙНОЙ ПУЛТРУЗИИ

Using the model of a thermoplastic polymer melt filtration through a unidirectional fibre layer the structure transformation and stiffness shaped parts manufactured with the on-line pultrusion is investigated.

Введение. Одностадийная пултрузионная технология позволяет получать из однонаправленно армированных термопластов профильные изделия различного назначения. Высокая производительность и низкая энергоемкость процесса достигаются за счет того, что препрег в виде стренг поступает в профилирующую головку непосредственно после пропитки, без промежуточного охлаждения и нагрева [1].

Для полной консолидации температура стренг должна быть выше температуры плавления матричного полимера. В процессе перемещения стренг на участке от пропиточной до профилирующей головки и во входной части профилирующей головки изменяется их положение – от исходного, соответствующего расположению калибрующих втулок на выходе из пропиточной головки, – до конечного, соответствующего требуемой структуре профильного изделия. Для этого используют различные отклоняющие элементы с криволинейной поверхностью – валки, ролики, фильеры. За счет натяжения стренг на криволинейной поверхности отклоняющих элементов создается давление, которое приводит к смещению армирующего наполнителя относительно контура стренги или формуемого профиля. В результате изменяются структура профиля в трансверсальном сечении и, следовательно, характеристики его жесткости. Такое смещение может быть также причиной искривления оси получаемого стержня. Указанное явление до сих пор не исследовалось. Цель данной работы – создание модели трансформации структуры и количественная оценка влияния различных конструктивно-технологических факторов на структуру и свойства профилей, получаемых методом одностадийной пултрузии из армированных термопластов.

Модель процесса. Пусть стержень прямоугольного сечения (рис. 1) протягивается через формирующий инструмент с криволинейной (в плоскости yz) поверхностью. Радиус кривизны этой поверхности R . Натяжение (усилие пултрузии) равно F . Тогда давление на поверхность равно

$$p = F/Rb. \quad (1)$$

При пултрузионной пропитке стекловолокна расплавом термопластичного полимера на выходе из пропиточной головки формируются стренги с относительно компактным расположением волокон в трансверсальном сечении [2]. Если относительная доля