

4. О вреде фтора в зубных пастах [Электронный ресурс]. — 2012. — Режим доступа: <http://vorsinova.us>. — Дата доступа: 27.01. 2012.
5. Вред лаурилсульфат натрия (SLS и SLES) [Электронный ресурс]. — 2014. — Режим доступа: http://ecoways.ru/ru/gde_vred_i_pochemu/bitovaya_himia/vse_o_vrede_bitovoy_himii... — Дата доступа: 08.04. 2014.
6. В чем заключается вред метилпарабена и как он влияет на организм? [Электронный ресурс]. — 2014. — Режим доступа: <http://vredna.ru/v-chyom-vyrazhaetsya-vred-metilparabena>. — Дата доступа: 08.04. 2014.
7. Вред фосфатов для здоровья [Электронный ресурс]. — 2014. — Режим доступа: <http://maxi-meister.com/article/vred-fosfatov-dlya-zdorovya>. — Дата доступа: 08.04. 2014.
8. Зубные пасты. Общие технические условия: ГОСТ 7983–99. — Введ. 01.01.01. — М.: Межгоссовет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2000. — 31 с.
9. Гигиенические требования к производству, качеству и безопасности средств гигиены полости рта: СанПиН 10-64 РБ 98. — Введ. 26.04.98. — Минск: Минздрав Респ. Беларусь, 1999. — 32 с.
10. Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов: ГОСТ 30178. — Введ. 01.01.98. — М.: Изд-во стандартов, 1998. — 16 с.
11. Кальвода, Р. Электроаналитические методы в контроле окружающей среды / Р. Кальвода [и др.]. — М.: Химия, 1990.
12. Будников, Г.К. Основы современного электрохимического анализа / Г.К. Будников, В.Н. Майстренко, М.Р. Вяселев. — М.: Мир, 2003.
13. Матвейко, Н.П. Инверсионно-вольтамперометрическое определение тяжелых металлов в зубных пастах / Н.П. Матвейко, А.И. Кулак // Методы и объекты химического анализа. — 2013. — № 3. — С. 119–123.
14. Матвейко, Н.П. Инверсионно-вольтамперометрическое определение тяжелых металлов в чайном материале / Н.П. Матвейко, А.И. Кулак // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. — 2011. — № 3. — С. 59–62.
15. Брайнина, Х.З. Инверсионные аналитические методы / Х.З. Брайнина, Е.Я. Нейман, В.В. Слепушкин. — М.: Химия, 1988.
16. Характеристики погрешности результатов количественного химического анализа. Алгоритмы оценивания: МИ 2336-95. — Введ. 09.12.97. — Екатеринбург: УНИИМ, 1995. — 45 с.

*Статья поступила
в редакцию 15.05. 2014 г.*

В.В. ПАНЕВЧИК, Е.С. КАКОШКО

МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ПРОФИЛЬНЫХ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Широкое использование в строительной отрасли изделий из современных высокотехнологичных полимерных материалов (профилей для окон и дверей, сайдингов, труб и др.) обусловлено их высокой химической стойкостью, механической прочностью, длительным сроком эксплуатации (не менее 30–50 лет) без существенной потери свойств.

Поливинилхлоридные (ПВХ) профили для строительной индустрии производятся в Европе уже более 30-ти лет. Объем их продаж в Германии за 15

Валентин Владимирович ПАНЕВЧИК, кандидат химических наук, доцент кафедры физикохимии материалов и производственных технологий Белорусского государственного экономического университета;

Елена Станиславовна КАКОШКО, кандидат химических наук, доцент кафедры физикохимии материалов и производственных технологий Белорусского государственного экономического университета.

последних лет возрос вчетверо и достиг 500 тыс. т, в Западной Европе — в 3,5 раза до отметки 700 тыс. т.

В Беларуси и России окна и двери из ПВХ стали широко использоваться только с середины 90-х гг. XX в. На рынке Беларуси активно конкурируют свыше десятка фирм, торгующих профилями, произведенными, в основном, в Германии. При широком предложении ПВХ-профилей в нашей стране началось создание собственной системы стандартизации и сертификации ПВХ-профилей, обеспечивающей высокое качество изделий и надежно установленные гарантийные сроки их эксплуатации.

Важнейшим показателем в разрабатываемых национальных стандартах на ПВХ-профили стала долговечность — способность материала сохранять основные физико-механические и физико-химические свойства в эксплуатации, выраженная в годах. В процессе разработки выяснилось, что ни в немецких стандартах на пластмассовые оконные профили, ни в проекте межгосударственного стандарта, разработанного в России, показателя «долговечность», выражаемого в физических годах, нет. Вместе с тем имеются публикации, указывающие на то, что в России разработана методика оценки долговечности ПВХ-профилей для окон и дверей, выражаемой в условных годах. Процесс старения ПВХ под воздействием искусственных климатических факторов контролируется по изменению механических свойств и цветовых показателей профилей после определенного количества циклов испытаний, соответствующих условному сроку службы (долговечности) в естественных условиях их эксплуатации. Контрольными показателями являются: прочность при растяжении; ударная вязкость, по Шарпи; изменение линейных размеров; коэффициент диффузного отражения (белизна) и цвет. Они определяются через каждые 25 циклов, соответствующих семи условным годам эксплуатации в натуральных условиях. Продолжительность одного цикла составляет 6,5 ч и включает: УФ-облучение при 53 °С; орошение водой; замораживание при -45 °С; термостатирование при 60 °С. Долговечность определяется числом условных лет, за которое изменение ударной вязкости, по Шарпи, прочности при растяжении и белизны достигнет 0,5 от исходной величины.

Долговечность ПВХ-профилей ведущих германских фирм по этой методике составляет 40—50 условных лет. Хотя описанная методика и представляет собой объединение известных методов, базирующихся на общепринятых физико-химических воздействиях на полимерный материал, моделирующих эксплуатационные факторы, она, несомненно, является прогрессивным шагом вперед в системе стандартизации и сертификации ПВХ-профилей.

Наряду с этим необходимо отметить, что традиционные испытания в аппарате искусственной погоды (везерометрах) достаточно длительны и протекают в течение сотен и тысяч часов. Кроме того, 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 и являются косвенными, опосредованными. Так, 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.

В настоящее время вся профильная поливинилхлоридная продукция, поступающая на строительный рынок Республики Беларусь, подвергается испытаниям по показателю «долговечность» на соответствие требованиям государственных стандартов СТБ 1333.0-2002 «Изделия полимерные для строительства. Метод определения долговечности по энергии активации термоокислительной деструкции полимерных материалов» (далее — СТБ 1333.0) и СТБ 1333.1-2002 «Изделия полимерные для строительства. Метод определения долговечности изделий профильных из поливинилхлорида» (далее — СТБ 1333.1).

В основу этих стандартов положены оригинальные экспресс-методы прогнозирования долговечности полимерных композиционных материалов, которые были разработаны в Белорусском государственном технологическом университете

(БГТУ), прошли научно-техническую экспертизу и запатентованы в Республике Беларусь. К преимуществам метода относятся: экспрессность; низкая материалоемкость и энергоемкость; достаточная точность определения долговечности; возможность входного контроля качества сырья, соблюдения оптимальных технологических режимов, выходного контроля долговечности изделий [1].

Таким образом, новые методы отличаются быстродействием, низкой материалоемкостью, доступностью используемого оборудования. Они позволяют сократить сроки, экономить материальные и энергетические ресурсы при создании новых технологий и конкурентоспособной продукции.

Экспресс-методы используются для сертификации готовой полимерной продукции на долговечность и для входного контроля сырья в технологическом процессе по экспериментально установленному значению энергии активации термоокислительной деструкции полимера (E_d). Параметр E_d является высокочувствительным не только к химическому строению, составу и структуре материала, но и к разрушающим факторам, действующим на него в процессе эксплуатации (тепло, кислород и озон воздуха, УФ-излучение, механические нагрузки, физически и химически агрессивные среды), а также к видоизменениям молекулярной и надмолекулярной структур в процессе старения.

Поэтому расчетная энергия активации (E_p), определяющая долговечность полимера в процессе его эксплуатации, вычисляется как разность между экспериментальным значением (E_d) и уменьшением энергии активации материала изделия от воздействия вышеуказанных факторов.

Целью настоящей работы являлась *оценка долговечности оконного профиля из поливинилхлорида различных производителей*.

Методика определения энергии активации в соответствии с СТБ 1333.0. Метод определения долговечности полимерных изделий для строительства расчетным путем по экспериментально определенному значению энергии активации полимера (E_d) приведен в СТБ 1333.0 [2]. Он основан на взаимосвязи между долговечностью полимерного материала изделий и значением энергии активации, определяющей качество материала и уменьшающейся под воздействием эксплуатационных факторов.

Основные термины и определения:

Энергия активации термоокислительной деструкции — избыток энергии (потенциальный барьер), необходимый для разрушения химических связей, образующих основную цепь полимера, под воздействием эксплуатационных факторов (тепло, кислород и озон воздуха, УФ-излучение, химические среды, механические нагрузки и др.).

Температура эксплуатации — температура, до которой разогревается материал изделий при воздействии эксплуатационных факторов.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) — определение направления и величины изменения энтальпии, связанной с физическими превращениями и химическими реакциями, происходящими в испытуемом материале под действием тепла.

Термогравиметрия (ТГ) — определение изменения массы вещества, связанного с химическими реакциями, происходящими в испытуемом материале под действием тепла.

Дифференциальная термогравиметрия (ДТГ) — определение скорости изменения массы вещества, связанного с химическими реакциями, происходящими в испытуемом материале под действием тепла.

Дериватограф — прибор для термического анализа, позволяющий при изменении температуры с заданной скоростью одновременно регистрировать температуру вещества, его массу, скорость изменения массы и разность температур в веществе и инертном эталоне.

Значение энергии активации E_d определяют экспериментально методом ДТА по потере массы навески материала изделия при нагревании с заданной скоростью в определенном интервале температур. Параметр E_d для полимерных композиционных материалов определяется по термогравиметрической кривой, запись которой может осуществляться на дериватографе любой модификации (СТБ 1333.0 разработан для дериватографа системы Паулик, Эрдэй (фирма МОМ, Будапешт)). Расчет значений E_d осуществляется по методу Бройдо (двойное логарифмирование).

На полученной дериватограмме отмечают значение потери массы навески (Δm) в процентах с точностью до 0,1 % с шагом 10 °С в заданном интервале температур. По полученной дериватограмме рассчитывается значение двойного логарифма потери массы $\ln(\ln(100/(100 - \Delta m)))$ для каждой температуры и строится график прямолинейной зависимости $\ln(\ln(100/(100 - \Delta m)))$ от обратной температуры (T_d), применяя аппроксимацию по методу наименьших квадратов. При этом на оси абсцисс откладывают величины $(10^3/T_d)$, где T_d — значения температуры при испытании в К, а на оси ординат — величины $\ln(\ln(100/(100 - \Delta m)))$.

Затем с точностью до 0,1 вычисляется тангенс угла наклона (φ) по построенной прямой линии к оси ординат. Значение энергии активации ($E_d = \text{tg}\varphi \cdot R$) связано прямой зависимостью с тангенсом угла (φ) и универсальной газовой постоянной (R). За результат определения энергии активации принимается среднее арифметическое значение трех определений.

Определение продолжительности эксплуатации в годах профильного поливинилхлоридного изделия в соответствии с СТБ 1333.1. Оценка долговечности профильных изделий из поливинилхлорида проводится по СТБ 1333.1 [3].

Расчетная долговечность изделия в годах (τ_{T_3}) при конкретном значении температуры эксплуатации определяется по следующей формуле [3]:

$$\tau_{T_3} = (C \cdot e^{E_p/RT_3}) / m, \quad (1)$$

где C — коэффициент, характеризующий скорость процесса деструкции полимера, ч; E_p — энергия активации, определяющая уровень долговечности изделий, с учетом влияния различных факторов, кДж/моль; R — универсальная газовая постоянная, $R = 8,31 \cdot 10^3$ кДж/(моль · К); T_3 — температура эксплуатации изделия, К; m — коэффициент перевода долговечности в годы.

С учетом значений: $C = 10^{-0,1176(E_d - \Delta E_{\text{аф}}) - 0,136}$, $E_p = E_d - \Delta E_{\text{аф}}$, $m = 8\,760$ расчетная долговечность в годах определяется по формуле

$$\tau_{T_3} = (10^{-0,1176(E_d - \Delta E_{\text{аф}})} e^{(E_d - \Delta E_{\text{аф}})/RT_3}) / 8\,760, \quad (2)$$

где E_d — значение энергии активации материала изделия профильного до воздействия атмосферных факторов, определенное по методике СТБ 1333.1, кДж/моль; $\Delta E_{\text{аф}}$ — уменьшение значения энергии активации материала изделия профильного от воздействия атмосферных факторов, определяемое экспериментально, кДж/моль. Для профилей оконных и дверных белого цвета (окрашенные в массу) и изделий профильных для облицовки светлых тонов при отсутствии результатов испытаний разрешается допускать $\Delta E_{\text{аф}} = 50$ кДж/моль.

Расчетная долговечность изделия в годах ($\tau_{\text{общ}}$) при переменных значениях температуры эксплуатации изделия определяется по формуле

$$\tau_{\text{общ}} = \left[\sum_{i=1}^{i=n} \frac{m_i}{\sum m_i} \right] \tau_{T_3}, \quad (3)$$

где m_i — число часов воздействия конкретных значений температуры эксплуатации; $\sum m_i$ — общее число часов воздействия переменных значений температуры эксплуатации.

Для климатических условий Республики Беларусь установлена следующая продолжительность в часах воздействия температур эксплуатации за год, от которых в материале изделия развиваются повышенные температуры: $m_{20} = 1\,120$, $m_{30} = 700$, $m_{40} = 250$, $m_{50} = 150$.

В ходе выполнения работы произведены расчеты долговечности образцов оконных профилей из поливинилхлорида в годах трех производителей ПВХ-профилей с использованием программы Microsoft Office Excel, на основании которых дана оценка их применения в условиях воздействия климатических факторов в Республике Беларусь.

Определение значений параметра E_d для исследуемых образцов ПВХ-профилей проводилось по термоаналитическим кривым, полученным на дериватографе TA-4000 METTLER TOLEDO (Швейцария). Для испытаний использовали навески материалов образцов, подготовленные в соответствии с требованиями стандартов СТБ 1333.0 и СТБ 1333.1, в количестве 200 мг. Кривые записывались в диапазоне температур 20–500 °C со скоростью нагрева 5 °C/мин.

Расчет долговечности образца оконного профиля из поливинилхлорида производителя № 1. Исходными данными для расчета явились:

– дериватограмма образца оконного профиля из поливинилхлорида производителя № 1 (рис. 1);

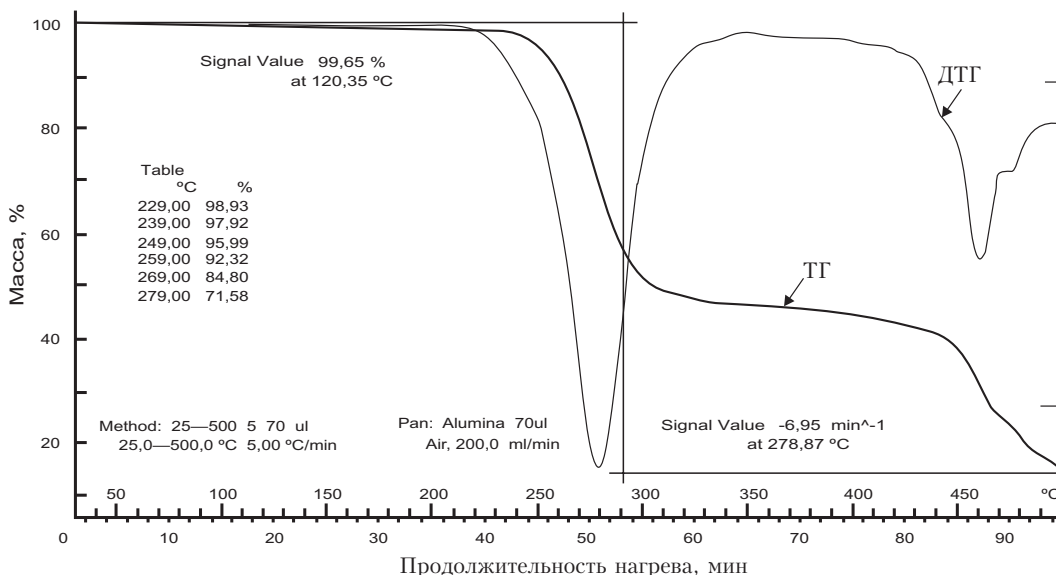


Рис. 1. Дериватограмма образца оконного профиля из поливинилхлорида производителя № 1

- наибольшая скорость разложения ПВХ ($\Delta m/\Delta t$), наблюдаемая по кривой ДТГ (ТА-4000), соответствует 279 °C;
- температурный диапазон 229–279 °C;
- tg угла наклона прямой (рис. 2);
- расчетное значение энергии активации термоокислительной деструкции профильных поливинилхлоридных изделий составляет 124 кДж/моль.

Расчетная долговечность в годах при конкретной и при установленных температурах представлена в табл. 1.

Значение расчетной долговечности образца оконного профиля из поливинилхлорида производителя № 1 в 50 раз превышает установленный минимум срока долговечности изделий полимерных для строительства (30 лет), эксплуатируемых в условиях воздействия климатических факторов в Республике Беларусь, данный профиль может быть рекомендован для изготовления окон.

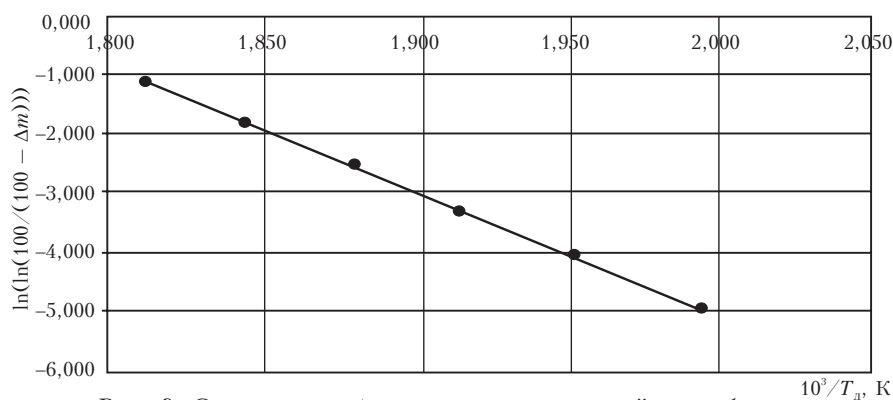


Рис. 2. Определение tg угла наклона прямой для образца оконного профиля из поливинилхлорида производителя № 1

Таблица 1. Расчетная долговечность образца оконного профиля из поливинилхлорида производителя № 1

Показатель	τ_{20}	τ_{30}	τ_{40}	τ_{50}	$\tau_{\text{общ}}$
Долговечность в годах при конкретной и при установленных температурах, лет	2 788,3	520,1	108	24,7	1 584,6

Расчет долговечности образца оконного профиля из поливинилхлорида производителя № 2. Исходными данными для расчета явились:

– дериватограмма образца оконного профиля из поливинилхлорида производителя № 2 (рис. 3);

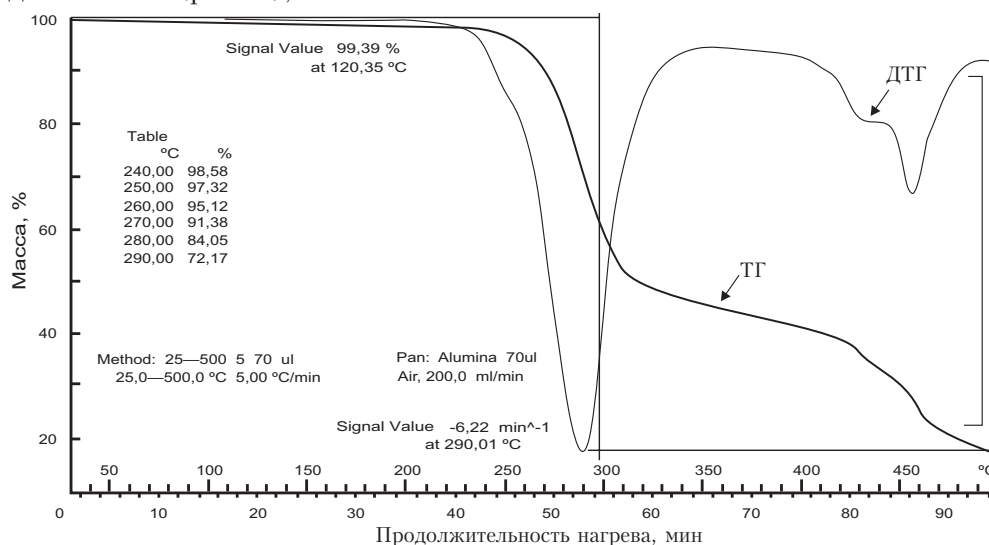


Рис. 3. Дериватограмма образца оконного профиля из поливинилхлорида производителя № 2

- наибольшая скорость разложения ПВХ ($\Delta m/\Delta t$), наблюдаемая по кривой ДТГ (ТА-4000), соответствует 290 °C;
- температурный диапазон 240–290 °C;
- tg угла наклона прямой (рис. 4);
- расчетное значение энергии активации термоокислительной деструкции профильных поливинилхлоридных изделий составляет 132 кДж/моль.

Расчетная долговечность в годах при конкретной и при установленных температурах представлена в табл. 2.

Значение расчетной долговечности образца оконного профиля из поливинилхлорида производителя № 2 значительно превышает установленный минимум сроков долговечности изделий полимерных для строительства (30 лет), эксплуатируе-

мых в условиях воздействия климатических факторов в Республике Беларусь, следовательно, данный профиль может быть рекомендован для изготовления окон.

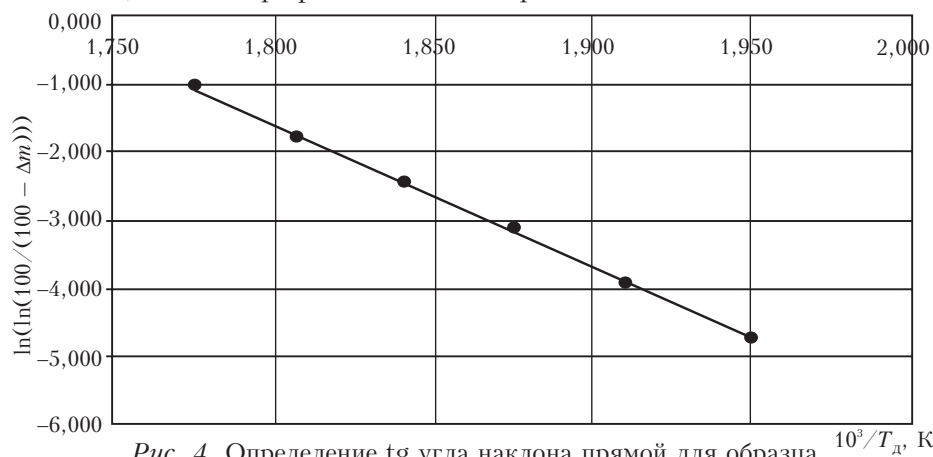


Рис. 4. Определение tg угла наклона прямой для образца оконного профиля из поливинилхлорида производителя № 2

Таблица 2. Расчетная долговечность образца оконного профиля из поливинилхлорида производителя № 2

Показатель	τ_{20}	τ_{30}	τ_{40}	τ_{50}	$\tau_{общ}$
Долговечность в годах при конкретной и при установленных температурах, лет	8 526,2	1 427,2	267,8	55,7	4 785,4

Расчет долговечности образца оконного профиля из поливинилхлорида производителя № 3. Исходными данными для расчета явились:

– дериватограмма образца оконного профиля из поливинилхлорида производителя № 3 (рис. 5);

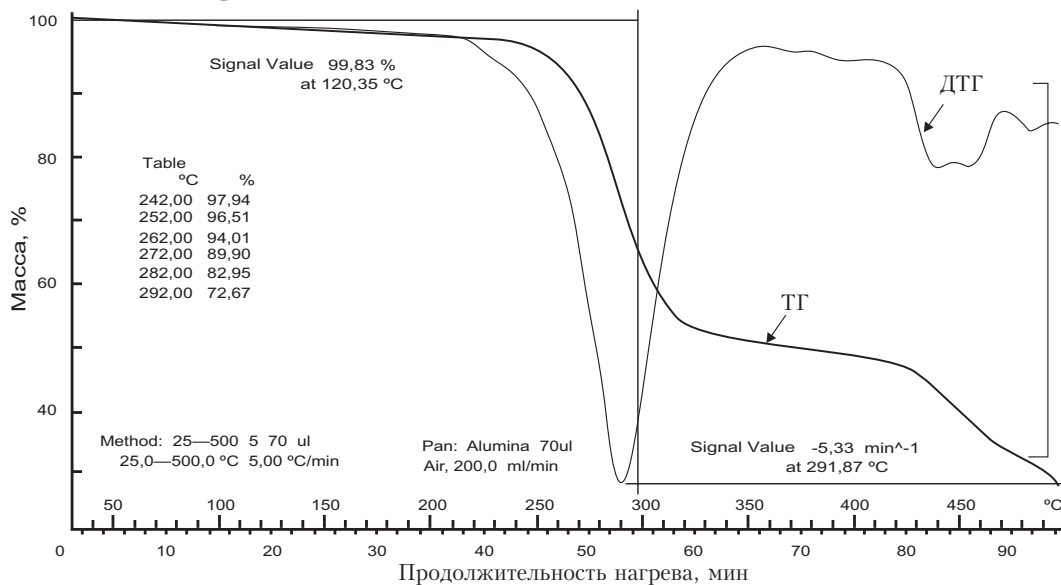


Рис. 5. Дериватограмма образца оконного профиля из поливинилхлорида производителя № 3

– наибольшая скорость разложения ПВХ ($\Delta m/\Delta t$), наблюдаемая по кривой ДТГ (ТА-4000), соответствует 292 °С;
 – температурный диапазон 242–292 °С;
 – tg угла наклона прямой (рис. 6);
 – расчетное значение энергии активации термоокислительной деструкции профильных поливинилхлоридных изделий составляет 96 кДж/моль.

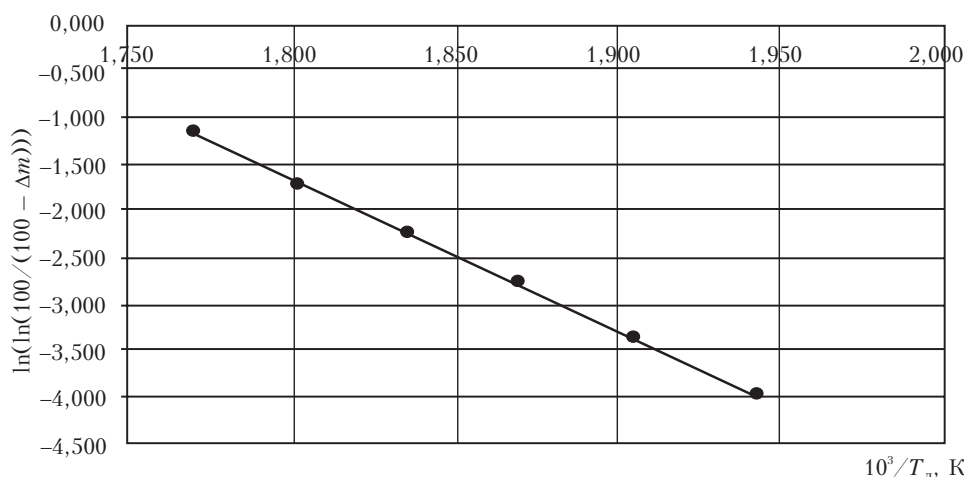


Рис. 6. Определение tg угла наклона прямой для образца оконного профиля из поливинилхлорида производителя № 3

Расчетная долговечность в годах при конкретной и при установленных температурах представлена в табл. 3.

Таблица 3. Расчетная долговечность образца оконного профиля из поливинилхлорида производителя № 3

Показатель	τ_{20}	τ_{30}	τ_{40}	τ_{50}	$\tau_{\text{общ}}$
Долговечность в годах при конкретной и при установленных температурах, лет	55,8	15,2	4,5	1,4	33,5

Значение расчетной долговечности образца оконного профиля из поливинилхлорида производителя № 3 соответствует установленному минимуму сроков долговечности изделий полимерных для строительства (30 лет), эксплуатируемых в условиях воздействия климатических факторов в Республике Беларусь, следовательно, данный профиль может использоваться для изготовления окон.

Использование стандартизированного экспресс-метода прогнозирования долговечности полимерных поливинилхлоридных профилей, разработанного в БГТУ, основанного на определении значений энергии активации термоокислительной деструкции материала, позволяет определить их качество, обуславливает возможность эксплуатации в зависимости от условий воздействия климатических факторов в Республике Беларусь. Чем выше избыток энергии (потенциальный барьер), необходимый для разрушения химических связей, образующих основную цепь полимера, под воздействием эксплуатационных факторов (тепло, кислород и озон воздуха, УФ-излучение, химические среды, механические нагрузки и др.), тем выше его долговечность.

Литература

1. Прокопчук, Н.Р. Оценка долговечности полимерных изделий / Н.Р. Прокопчук // Стандартизация. — 2008. — № 1. — С. 41–45.
2. Изделия полимерные для строительства. Метод определения долговечности по энергии активации термоокислительной деструкции полимерных материалов: СТБ 1333.0-2002. — Введ. 28.06. 2002. — Минск: М-во архитектуры и строительства Респ. Беларусь, 2002. — 11 с.
3. Изделия полимерные для строительства. Метод определения долговечности изделий профильных из поливинилхлорида: СТБ 1333.1-2002. — Введ. 28.06. 2002. — Минск: М-во архитектуры и строительства Республики Беларусь, 2002. — 6 с.

Статья поступила
в редакцию 24.06. 2014 г.

□□□□□□□□ □□□□□□□□ □□□□□□□□ □□□□□□□□.
□□□□□□□□.
□□□□□□□□ □□□□□□□□□□□□ □□□□□□□□□□
□□□□□□□□□□. □□□□□□□□□□.