

PVC-U 异型材耐候性评价方法分析

周洪荣

黄 勇

(大连实德集团研究院, 大连 116113) (宁夏大元股份大连分公司, 大连 116113)

摘要 分析了硬质聚氯乙烯(PVC-U)异型材耐候性的各种试验评价方法。指出刚果红试验、动态热稳定性试验、烘箱试验、紫外灯照射试验等4种试验方法因破坏因素单一而距异型材的实际老化情况有一定差距;快速紫外线(QUV)老化试验和氙灯老化试验均兼顾了热、紫外线、氧和湿度的环境因素,能较准确地预测异型材的长期耐候性;而暴晒场试验是在完全真实环境下的检测,对异型材的长期耐候性预测结果最为准确。

关键词 硬质聚氯乙烯异型材 耐候性 刚果红 QUV 氙灯

硬质聚氯乙烯(PVC-U)异型材作为室外使用制品,其耐候性是一项重要的性能指标。GB/T 8814-2004 规定 PVC-U 异型材耐候性标准检测方法为氙灯试验,试验时间分别为 4 000 h(M 级)和 6 000 h(S 级)^[1],标准规定的方法耗时、耗力,很不利于新产品的研制和开发。因此,如何快速预测产品的耐候性是一件非常重要的事情。但由于 PVC-U 异型材在使用过程中所受的破坏因素如热(低温)、紫外线、氧、湿度、酸雨、灰尘、霉菌等相当复杂,实验室中不可能对所有的项目都进行检测,因此实际应用中主要是对异型材进行耐热和耐紫外线性能检测,以在一定程度上预测产品的耐候性。实验室评价 PVC-U 异型材耐候性的试验方法主要有刚果红试验、动态热稳定性试验、烘箱试验、紫外灯照射试验、快速紫外线(QUV)老化试验、氙灯老化试验、暴晒场试验等。前3种方法实质上是异型材的耐热性分析,第4种是耐紫外线性能分析,这四种方法的局限性较强。第5、6种试验方法兼顾了热、氧、紫外线以及湿度的破坏作用,能更准确地评价和预测异型材的耐候性能。只有第7种方法才是真正意义上的耐候性试验。笔者分别对上述7种试验方法加以分析,以利于更好地评价 PVC-U 异型材的耐候性。需要说明的是,除氙灯老化试验和暴晒场试验外,其它试验方法都是基于比较样进行的。

1 刚果红试验

刚果红试验往往用于 PVC-U 异型材生产所用干混料的常规耐热性分析。该方法是将一定量的干混料装入试管中,把管口插进刚果红试纸并用塞子密封,将试管浸入 195℃油浴。待一定时间后,PVC 降解产生的酸性 HCl 气体使红色刚果红试纸变色,所测得的变色时间即为耐热时间^[2]。从试验原理看,这是一种静态耐热性试验,所检测的结果是干混

料分解出 HCl 气体的时间。PVC-U 异型材使用过程中主要的破坏因素之一是热能,因此,刚果红热稳定时间长的干混料生产出的异型材的耐热时间也相应更长,耐候性更好。

对异型材产品也可以进行刚果红试验。将异型材切成大小均匀而粒度较小的粒料(最好低于 1 mm³,甚至可以磨成粉末,尽可能提高表面积),按同样的方法进行刚果红试验,可以分析异型材在加工后的残余热稳定时间。同比试验,即可预测产品受热变色的情况。此方法也可以用于分析回收料的耐热性,以指导如何科学调整配方加以有效利用。

刚果红试验预测耐候性本身有较大的局限性。首先,稳定剂在干混料中不如在异型材中分散均匀,试验结果受混料效果的影响较大,结果可能失真。而对异型材产品粒料进行检测时,粒料的大小均匀度也对结果产生影响;刚果红试验是静态的耐热性试验,并不能反映干混料在动态加工下的耐热性,也不能反映受热变化的过程状态。例如,有的干混料可能脱 HCl 的起点早,但后期耐热性较好,而有的干混料中可能加有初期吸收 HCl 的物质,使其检测的耐热时间较长,但干混料一旦开始降解,就迅速严重降解变色。以钙锌稳定剂配方的干混料为例,刚果红时间在 15~20 min,铅系稳定剂配方的刚果红时间在 40~50 min,但在流变仪的动态热稳定性试验中,两个配方的分解时间相差很小。尽管使用刚果红试验预测耐候性的准确性较差,但作为控制干混料混配质量的常规控制手段还是很有价值的。

2 动态热稳定性试验

动态热稳定性试验可以通过双辊开炼机进行。取适量的干混料于一定条件下进行双辊开炼试验,

分别于不同辊炼时间下取样片进行色差检测,同比试验就可判断试样动态耐热性能的好坏。此试验方法受操作者的限制较大,试验稳定、方便而且易于操作,重复性稍差。动态热稳定性试验还可以通过转矩流变仪进行准确而定量的检测,重复性也较好。

转矩流变试验模拟异型材挤出过程中的受热与剪切作用,更接近真实的加工过程,因此其结果更能准确反映异型材的残余耐热性。

3 烘箱试验

烘箱试验既可以是间断性的,也可以是连续性的,是检测静态状况下异型材的耐热性试验。如果只有烘箱,可取标准试样和比较试样分别切制成大小相同的若干小片,同时放入恒温的烘箱中,分时间段分别取出进行色差检测。据此可以判断不同异型材随受热时间延长而变色的趋势。图1是两个不同配方试样的烘箱试验结果。试验条件为190℃,每5 min 取样。



图1 含不同稳定剂添加量的异型材的间断性烘箱试验结果

烘箱试验可以通过一种特殊设备进行连续的耐热试验,即所谓的“OVEN”试验。标准试样和比较试样的宽度、长度根据设备而定。该试验设备的主体是一个可调温的恒温烘箱,外加一套装置,可以按设定的速度匀速地将试样推出烘箱。这样,先出烘箱的试样部分受热时间短,而最后被推出烘箱的部分受热时间最长。分析标准试样与比较试样就可以判断试样的长期耐热能力,以预测其耐候性。图2为一组异型材试样的OVEN试验结果。



图2 不同异型材的连续烘箱试验结果

其实烘箱试验不仅可以用于测试PVC-U异型材的耐热性,而且还可以对干混料甚至某种原料进行同样的耐热性分析。烘箱试验能较直观地比较试样在整个受热过程的变化,能分析不同试样早期耐热性与中后期耐热性的差异,据此可更为精确地调整配方的润滑与稳定体系。还可根据试样受热后是否有气泡、变形以及变色等情况分析试样的塑化程度等信息。

4 紫外灯照射试验

紫外灯照射试验主要考察异型材的耐紫外线能力。其设备可自行设计和安装。取一紫外灯管(需考察灯管的光谱范围和能量)直立放在一个可封闭的箱子正中,取标准试样和比较试样等距离环绕在紫外灯管周围即可。可根据标准试样在氙灯老化试验中的变色值来确定试验时间,并分析不同试样的耐紫外线能力。如果环境温度能控制在较高温度,则对耐热性也有一定的考察。因为紫外线的泄漏对人体的危害较大,因此紫外灯照射试验一定要注意光线的密封问题。

5 QUV 老化试验^[3]

QUV 老化试验仪本身配有多种紫外灯管,辐照度也有几种档次,相对应的能量值也不同,以适应不同的需求。以美国Q-Panel公司的QUV/Spray型试验仪为例,推荐对PVC-U异型材进行QUV老化试验的条件为辐照度 0.77 W/m^2 (波长340 nm)。虽然试验过程中无水喷淋,但试验仪内部湿度大于90%。试验箱中有几组平行并按人字形均匀分布的紫外灯管,异型材按规定尺寸切出试样后,均匀摆放在灯管外层区域进行照射试验。笔者进行一组5个试样的QUV老化试验,条件为辐照度 0.69 W/m^2 (波长340 nm),光照4 h,黑板温度50℃;冷凝4 h,黑板温度40℃。每100 h 取样进行色差检测,其CIELAB色空间中黄度与蓝度的色差 Δb^* 和总色差 ΔE_{ab}^* 分别如图3、图4所示。

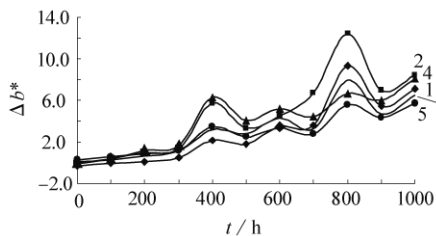


图3 5种不同配方试样1000 h QUV试验的 Δb^* 结果

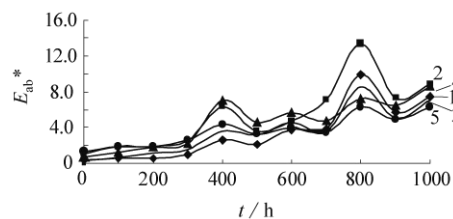


图4 5种不同配方试样1000 h QUV试验的 ΔE_{ab}^* 结果

由于QUV老化试验的条件与氙灯老化试验已经很接近,因此它更能准确地预测异型材进行氙灯试验的情况以及异型材的长期耐候性,而且重复性

也好。QUV 老化试验与氙灯相同可以得到色差和冲击强度数据。在实际应用时, 取相同试样分别进行氙灯和 QUV 老化试验, 根据其对比数据就可基本确定 QUV 等同于氙灯 4 000 h 或 6 000 h 的试验条件和时间。根据笔者经验, 上述 QUV 试验条件下 600 ~700 h 的结果可基本等效于国家标准中氙灯老化 6 000 h 的情况。

6 氙灯老化试验

氙灯老化试验与 QUV 老化试验的不同之处主要是辐射光源的能量较低, 有喷淋过程, 此外辐射灯的光谱更接近太阳光的光谱分布^[4]。氙灯老化试验可适用于塑料、化纤及油漆等领域。由于更接近实际环境的情况, 因此试验时间也更长。

氙灯老化试验的条件根据试验试样的种类进行设定。PVC-U 异型材可选用的试验条件如表 1^[1]所示。具体按照 GB/T 16422.2 - 1999 《塑料实验室光源暴露试验方法第 2 部分氙弧灯》中的 A 法进行。将标准试样等距离分别环绕在氙灯管周围进行试验。试验结束后可进行色差和残余冲击强度检测, 以评价试样的耐候性。

表 1 异型材的氙灯老化试验条件

项目	数据	项目	数据
光源波长/ nm	290 ~800	光源辐照度/W · m ⁻²	550
黑板温度/℃	65 ±3	相对湿度/ %	50 ±5
喷水时间/ min	18 ±0.5	喷水间隔时间/ min	102 ±0.57

7 暴晒场试验

暴晒场试验是完全真实环境下的检测, 是异型材在实际应用中的情况跟踪。全球气候千差万别, 暴晒场的选择要考虑其气候的代表性。比较著名的暴晒场有美国干热气候的亚利桑那暴晒场和湿热气候的佛罗里达暴晒场。暴晒场试验不仅应用于异型材领域, 还应用于化纤、油漆及其它需考察耐候性的领域。试验时将异型材制成标准试样, 于室外按与阳光方向成 90°或 45°夹角两种方式摆放^[4], 暴晒试验的时间一般为半年、1 年甚至 2 年。考察其颜色变化和残余冲击强度, 以评价异型材的耐候性。

暴晒场试验因能最真实反映异型材的耐候性而受到重视。如美国主流市场对 PVC-U 异型材的评价手段为 AMMA 认证, 而 AMMA 认证中对耐候性的评价就是通过暴晒场试验进行检测。表 2、表 3 分别为世界各地典型气候和我国各地区气候年辐射能量的情况^[4]。选择具有代表性的地点进行暴晒试验就能完全代表该配方在该类气候地区的耐候性

表 2 世界各地年辐射总能量

地点	年辐射能量 / MJ · m ⁻²	地点	年辐射能量 / MJ · m ⁻²
亚利桑那中部	8 004	澳大利亚汤斯维尔	7 236
南佛罗里达	6 500	澳大利亚墨尔本	5 385
沙特达兰	6 946	俄罗斯索契	4 980
英国	3 500	加拿大渥太华	4 050
中欧	3 550	新加坡	6 030
南欧	5 000	乌鲁木齐	5 680
法国	5 500	西宁	6 307
荷兰	3 750	重庆	3 784

表 3 我国各地的年辐射总能量及地区分级

地区等级	年辐射能量 / MJ · m ⁻²	包括地区	国外相当地区
一等	6680 ~8400	宁夏北部、甘肃北部、新疆东南部、青海西部、西藏西部	印度、巴基斯坦
二等	5852 ~6680	河北西北部、山西北部、内蒙古南部、宁夏南部、甘肃中部、青海东部、西藏东南部、新疆南部	雅加达
三等	5016 ~5852	山东南部、河北东南部、山西南部、新疆北部、吉林、辽宁、云南、陕西北部、甘肃东南部、广东东南部	
四等	4180 ~5016	湖南、广西、江西、浙江、湖北、福建北部、广东北部、陕西南部、安徽南部	意大利米兰
五等	3344 ~4180	四川、贵州	巴黎、莫斯科

情况。

从表 2 和表 3 可以看出, 我国各地区的气候相差很大, 我国南方具有良好的暴晒试验条件, 比如广州就建有一个国家暴晒试验场。表 3 表明生产 PVC-U 异型材采用一种配方是不能满足我国不同地区耐候性要求的, 有必要为不同地区研制不同的配方, 以更好地适应市场的需求。

8 结语

刚果红试验、动态热稳定性试验、烘箱试验、紫外灯照射试验等 4 种试验方法因破坏因素单一而距异型材的实际老化情况有一定差距。QUV 老化试验和氙灯老化试验这两种试验方法都兼顾了热、紫外线、氧和湿度的环境因素, 因此能较准确预测异型材的长期耐候性。而暴晒场试验则能最真实地反映异型材的耐候性。另外, 利用耐热性预测异型材长期耐候性的方法, 必须考虑实际配方中的稳定体系是否兼顾了耐热、耐紫外线和耐氧化等方面。稳定体系中耐热的组分相对复杂, 而耐紫外线和耐氧化方面的组分相对简单。只要配方科学, 考察耐热性就可以较好地预测长期耐候性。比如三盐的耐热性比二盐好, 但是二盐的耐候性比三盐更好^[5], 如果配方以三盐为主稳定剂, 则耐热性与耐候性的关联

等效性则差。7 种耐候性评价方法各有利弊,厂家需根据自己的实际情况选择相应的试验方法。

参考文献

- 1 GB/T 8814-2004 门、窗用未增塑聚氯乙烯(PVC-U)型材。
- 2 GB/T 2917-1982(1989) 聚氯乙烯热稳定性测试方法—刚果红法和 pH 法。

- 3 吴立峰,乔辉.颜料在塑料着色中的应用和测试.北京:化学工业出版社,2005.
- 4 Matthew M. Weathering Testing Guidebook. Atlas Electric Devices Company, 2001.
- 5 韩宝仁.塑料异型材制造原理与技术.北京:化学工业出版社,2001.

ANALYSIS OF METHODS TO ESTIMATE THE WEATHERABILITY OF PVC-U PROFILE

Zhou Hongrong

Huang Yong

(R&D of Dalian Shide Group, Dalian 116113, China) (Dalian Branch of Ningxia Dayuan Co. Ltd., Dalian 116113, Chian)

ABSTRACT Several methods to estimate the weatherability of PVC-U profile are analyzed. It is pointed out that congo-red test, dynamic heat stability test, oven test and UV lamp test are not so efficacious because the adverse factor is single, and there is some difference between the test result and the actual property. Quick ultraviolet(QUV) test and xenon lamp test can estimate it more accurately because they considered more adverse factors, such as heat, UV, oxygen and moisture. Exposure outside test is the most accurate method because it tests in actual surroundings.

KEYWORDS PVC-U profile, weatherability, congo-red, QUV, xenon lamp

中国工程塑料市场继续增长

2005 年,中国国内生产总值达到 18.2321 万亿元,按可比价格计算,比上年增长 9.9%。工程塑料行业虽然在消费总量上来看是很小的一个行业,但由于其下游消费行业多为汽车、电子等中国正大力发展的支柱产业,且属于高新技术产业,利润率之高非其它传统塑料化工行业可比。外资企业正是认识到这一点,正在加大工程塑料方面的资金和技术投入。

近年来,中国作为经济正在崛起的一个世界人口大国,随着人民收入水平的持续提高和消费结构的升级,已经成为世界上最具潜力的新兴市场。随着全球汽车制造跨国公司的进入和国内汽车企业的发展,中国有望在未来 10~20 年成为世界重要的汽车制造基地之一。届时,汽车制造商会大量使用工程塑料,因此,汽车制造业将成为工程塑料消费增长最快的市场。

(巴网)

热塑性聚酰胺填补国内空白

热塑性聚酰胺是迄今为止可产品化聚合物中综合特性最优的特种工程塑料。它是电子、电工、信息、军工、核工业、航空航天等高新产业发展的支柱性关键材料之一。过去中国使用的热塑性聚酰胺依赖进口,价格昂贵。

江苏省经贸委和科技厅不久前邀请来自全国的有关专家在南京对热塑性聚酰胺产品及其规模化生产技术进行了鉴定。专家们一致认为,由南京工业大学和常州市广成新型塑料有限公司联合研发生产的热塑性聚酰胺及其规模化生产技术填补了国内空白,产品性能达到国际先进水平。我国成为继美国、日本之后第三个可以生产这种特种工程塑料的国家。

(工程塑料网)

日本宇部公司开发出新一代聚酰胺材料

日本宇部公司在德国举行的 2005 年国际包装展览会上称,该公司开发出新一代 PA6/PA66/PA12 三元共聚物材料,

该材料主要应用在肉类、谷物类和香肠包装等热成型膜应用领域。

宇部开发的新一代聚酰胺材料,由于具有较低的结晶度及较大的弹性,能够进行更深的热成型加工。测试表明,用该三元共聚物新材料制造的薄膜热成型深度为 30 mm,而采用 PA6/PA12 和 PA6/PA66 材料制造的薄膜热成型深度分别为 25 mm 和 24 mm。

(塑料行业网)

新型 PVC 低发泡建筑管材专用料开发成功

PVC 低发泡建筑管材和低发泡室内装饰型材是近年来国际上迅速发展起来的新型实用性产品,已经逐步占领全球建筑业和装饰装潢业市场。

青岛化工学院相继开发出硬质 PVC 低发泡建筑管材专用料及配套设备和生产工艺,以及 PVC 低发泡建筑管材和低发泡室内型材、板材,其表面光洁坚硬,芯部泡孔结构细小致密,性能和质量达到或超过考核指标规定的要求。与目前普通的塑料管材相比,这种新型建筑材料具有原料省,刚性强,尺寸稳定性好,线胀系数和收缩率小,隔热、隔音和绝缘性好,以及成本低等特点。

目前,青岛化工学院已与青岛高科技工业园远东塑料工程公司合作,建立了产业化基地,并达到了年产 1000~3000 t 新型 PVC 低发泡建筑管材专用料和年产 500 t PVC 低发泡建筑管材或装饰型材、板材的生产能力。

(芳)

国内聚丙烯涂覆级专用树脂市场广阔

据有关统计,我国编织袋的产量已超过 15 亿条,其中 50% 出口,国内涂覆级聚丙烯(PP)年需求量在 10 万 t 以上。按每条编织袋消耗 30 g 涂覆级 PP 专用树脂计算,每年涂覆级 PP 专用树脂需求量就达到 4.5 万 t。随着包装行业的发展以及涂层加工技术的发展和制品应用领域的扩大,涂覆级 PP 专用树脂的使用范围和使用量将持续快速增长,市场前景广阔。

(塑料行业网)