

PVC-U 异型材的变色原因及其预防研究

刘杰 刘岗

(锦州石化精细化工有限公司, 锦州 121001)

摘要 介绍硬质聚氯乙烯(PVC-U)异型材在储存、成窗的过程中产生变色的原因及其预防措施; 指出 PVC-U 异型材变色是在高温、潮湿的条件下因霉菌侵蚀所致, 油污和紫外线会促进霉变使 PVC-U 异型材变色更加严重。消除该异型材变色必须做到使异型材表面保持干燥、牵引胶块保持清洁; 将其放在通风良好仓库内, 并施以外包装保护使之防潮防水; 同时优选了不易生成色斑的 PVC-U 异型材配方。

关键词 硬质聚氯乙烯 异型材 变色 配方

硬质聚氯乙烯(PVC-U)异型材变色(斑块、斑点) 是时有(斑块、斑点) 发生的现象, 而且该异型材产生色斑均发生在每年 6 ~9 月的高温、高湿季节, 就是说高温、高湿是 PVC-U 异型材产生色斑的必备条件。为了探明 PVC-U 异型材产生色斑的原因, 笔者进行了 PVC-U 异型材变色原因及其如何预防的试验研究。试验所要解决的问题: 一是找出产生色斑的条件及其避免措施; 二是研制一种不易生成色斑的 PVC-U 异型材配方。研究结果表明, 采用新的配方及控制方法生产的 PVC-U 异型材较好地杜绝了出现色斑的问题。

1 实验部分

1.1 配方

试制 PVC-U 异型材所用配方见表 1。

表 1 PVC-U 异型材试验配方

原材料	配方 / 质量份		
	02 - A	02 - B	02 - C
PVC	100	100	100
PE-C	8 ~12	8 ~12	8 ~12
ACR	1 ~3	1 ~3	1 ~3
TiO ₂	5 ~8	5 ~8	5 ~8
CaCO ₃	6 ~12	6 ~12	6 ~12
KDP	3.5 ~4.5		
GKD		3.6 ~5	
REC			3.5 ~4.5
HSt			0.10 ~0.16
CaSt	0.4 ~0.8		0.15 ~0.30
PEW		0.05 ~0.15	0.10 ~0.15

注: E-C 为氯化聚乙烯, ACR 为丙烯酸酯类共聚物, KDP 为低铅复合稳定剂, GKD 为含铅稀土复合稳定剂, REC 为环保型稀土复合稳定剂, HSt 为硬脂酸, CaSt 为硬脂酸钙, PEW 为聚乙烯蜡。

1.2 实验仪器、设备

锥形双螺杆挤出机: SJZ60/125A 型, 北京福田建材有限责任公司;

混料机: HL -800 型, 北京福田建材有限责任公

司;

落锤冲击试验机: XJC - 10B 型, 承德市金建检测仪器有限公司;

低温冷冻箱: XWK - 10 型, 承德市金建检测仪器有限公司;

电子拉力试验机: XLD - 20 型, 承德市金建检测仪器有限公司;

尺寸变化率测定仪: XCB - 150 型, 承德市金建检测仪器有限公司;

热变形、维卡软化点测定仪: XRW - 300 型, 承德市金建检测仪器有限公司;

简支梁冲击试验机: XJJ - 5 型, 承德市金建检测仪器有限公司;

数显式角强度测定仪: XHD - 10 型, 承德市金建检测仪器有限公司。

1.3 挤出成型工艺流程

采用 02 - A、02 - B 和 02 - C 配方试制 PVC-U 异型材的工艺流程见图 1。

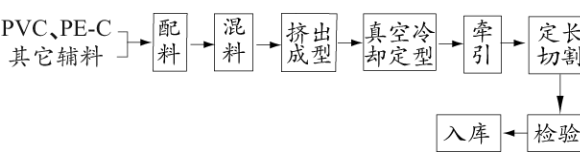


图 1 试制 PVC-U 异型材的工艺流程

1.4 PVC-U 异型材生斑试验

(1) 对 PVC-U 异型材表面抹水贴保护膜后进行日晒(11:00 ~14:00, 异型材表面温度不大于 45℃) 试验 将三种配方各两根长度不小于 300 mm 的 PVC-U 异型材表面擦拭干净, 并将其表面抹上自来水, 然后贴上生产异型材时用的保护膜, 并注上日晒日期, 将其放到具有一定坡度(向南) 的房顶上, 进行日光暴晒。试验结果见表 2。

表 2 PVC-U 异型材抹水后日晒试验结果

生产时间	异型材类型	配方	日晒时间 /d	试验结果				
				1 d	3 d	5 d	10 d	20 d
08-24	80 扇料	02 - A	20 (08-25 ~09-14)	无异常	无异常	无异常	无异常	浅灰斑
08-25	80 扇料	02 - B	20 (08-25 ~09-14)	无异常	无异常	无异常	浅灰斑	灰斑变深、局部成片
08-23	80 扇料	02 - C	20 (08-23 ~09-12)	较少灰斑	深灰色斑	局部成片深灰色	灰色增多、色加重	成片黑斑

(2) 对 PVC-U 异型材涂水、涂油污或油污与水后进行日晒(试验条件同上) 试验 具体操作方法是人工将水、PVC-U 异型材牵引机胶块上的油污或油污与水涂抹到 PVC-U 异型材上,再贴上保护膜。日晒试验结果见表 3。

表 3 PVC-U 异型材涂油污、油污与水后日晒试验结果

生产时间	异型材类型	涂抹物	日晒时间 /d	配方	试验结果
08-28	80 框料	油污 + 水	15 (09-01 ~ 09-16)	02 - A	日晒面变色但不重
08-31	80 框料	油污 + 水	15 (09-01 ~ 09-16)	02 - B	两面均有深灰色且较多
08-04	80 扇料	水	3 (08-04 ~ 08-07)	02 - C	变色面积较小、颜色浅
08-04	80 扇料	油污 + 水	3 (08-04 ~ 08-07)	02 - C	大面积、较重黑斑
08-04	80 扇料	油污	3 (08-04 ~ 08-07)	02 - C	变色中等程度

(3) 将 PVC-U 异型材表面保持干净并干燥, 在线取样进行日晒(试验条件同上) 试验 将牵引履带上的胶块擦净擦干, 并将 PVC-U 异型材表面吹干,生产异型材时先牵引后贴膜,从生产线上取样(异型材原样) 后直接进行日晒,试验结果见表 4。

表 4 PVC-U 异型材试样日晒试验结果

生产时间	异型材类型	配方	日晒时间 /d	试验结果
08-24	80 扇料	02 - A	20 (08-31 ~09-20)	无异常
08-27	80 扇料	02 - B	20 (08-31 ~09-20)	无异常
07-30	80 扇料	02 - C	20 (08-31 ~09-20)	无异常

(4) 无膜 PVC-U 异型材试样(表面干净、干燥) 日晒(试验条件同上) 试验 取 80 框料、80 扇料各两根, 每根长度 500 mm, 拆掉保护膜, 表面要保持干净、干燥, 采用同法进行日晒, 一个月后未发现异常。

1.5 无膜 PVC-U 异型材试样保湿试验

取两根长度各 300 mm 的 PVC-U 异型材, 拆掉保护膜, 表面要干净, 放在实验室的水池内一侧, 在温度小于等于 (23 ±2) ℃下保持潮湿状态 3 个月 (08-01 ~10-31), 结果无异常。

1.6 PVC-U 异型材烘箱内加热试验

将干净的 PVC-U 异型材表面抹上自来水, 然后贴上保护膜, 放进烘箱[烘箱温度为(40 ±2) ℃], 每天 8:00 ~9:00 观察 1 次, 考察 PVC-U 异型材表面颜色变化, 试验结果见表 5。

表 5 PVC-U 异型材在烘箱内的加热试验结果

生产时间	异型材	配方	加热时间 /d	试验结果
08-24	80 扇料	02 - A	12	极少灰色斑点
08-25	80 扇料	02 - B	8	灰色斑但不多
07-30	80 扇料	02 - C	5	出现灰色斑点
07-30	80 扇料 ¹⁾	02 - C	15	无异常

注: 1) 异型材表面无水贴膜。

2 结果与讨论

2.1 对 PVC-U 异型材生斑的讨论

由表 2 可知, 用含铅盐的 PVC 配方生产的异型材, 其变色程度要比含稀土的 PVC 体系轻一些; 在含稀土稳定剂的配方中, 02 - C 配方的变色比 02 - B 配方快且重。

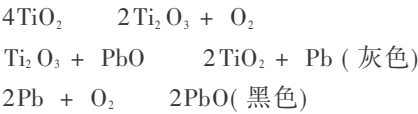
由表 3 可知, PVC-U 异型材表面涂水、涂油污或油污与水时, 其变色依次加重, 说明油污能加重异型材的变色; 涂油污与水时变色更为严重。因此为了避免异型材变色, 在生产异型材时必须保持牵引胶块干燥与干净。表 4 进一步说明了这一问题。

由表 3 ~表 5 可知, PVC-U 异型材变色必须同时具备温度与湿度两个条件, 缺一不可。若只具备温度、不具备湿度, 则不生成色斑; 只有湿度而温度不够也不变色。引发 PVC-U 异型材变色的热源不一定是阳光, 烘箱加热也会促使其变色。

综上所述, 若仅按照 PVC-U 异型材变色难易程度排序, 从难到易的顺序为: 02 - A > 02 - B > 02 - C。

2.2 PVC-U 异型材生成色斑的原因及其分析

(1) TiO₂ 表面处理不当导致异型材变色 生产 PVC-U 异型材一般使用金红石型 TiO₂ 作着色剂, 为了提高 TiO₂ 的耐候性和化学稳定性, 改善在不同介质中的分散性, 要对 TiO₂ 表面进行包覆处理, 以堵塞 TiO₂ 的光活化点, 由于表面包膜处理技术不过关, 裸露出来的 Ti⁴⁺ 在强烈阳光照射下变为 Ti³⁺, Ti³⁺ 把铅盐体系中的铅还原出来, 致使异型材变成灰色(铅)^[1,2], 铅进一步氧化, 灰斑变为黑斑(氧化铅), 即:



(2) 硫化污染导致异型材变色 由于挤出机组牵引履带的胶块含有硫,而配方中着色剂群青也含有硫,该硫与含铅盐 PVC 配方中的铅生成硫化铅,便使异型材变色^[3]。

(3) 霉菌侵蚀使异型材变色 塑料异型材在存放或使用过程中,除受氧、光、热、力与化学侵蚀物等环境因素的破坏外,还受多种生物体的破坏,如各种霉菌侵害制品,使之发霉、变色、显斑。这一过程为生物降解过程。霉菌是一种类繁多的微生物群类,生活在土壤、水、动植物体上或空气中。它是一种低级植物,不含叶绿素,不能利用阳光制造营养,只能从其它物体吸收养分,以寄生或腐生方式生存,它们靠分泌出的各种酶将有机物分解为易摄取的养分,只要具备适当的温度[(30 ±2) ℃]、湿度(相对湿度大于 80% 或 90%),霉菌就生长、繁殖。塑料异型材中所含的润滑剂、热稳定剂、光稳定剂等均为霉菌的营养源,容易造成菌害。另外,静电作用吸附于异型材表面的某些杂质也会成为霉菌的营养源。

综上所述,前两种原因均指含铅盐的 PVC-U 异型材配方而言,而环保型含稀土的 PVC-U 异型材变色生斑是第三种原因,即霉菌侵蚀所造成的。经中科院成都有机化学研究所利用电子显微镜验证,该色斑为霉斑。该异型材配方中的润滑剂(HSt、CaSt 等)、稳定剂等都是霉菌赖以生存的营养源,这是异型材霉变的内在原因。当然,霉菌要生存、繁殖,还必须有适宜的环境,即要具备一定温度与湿度,两者缺一不可。温度(30 ±2) ℃、湿度大于 90% 是异型材霉变的外在原因。

如果异型材表面接触的牵引胶块带有油污,由于其含有机油(霉菌营养源),加之空气中带有霉菌的尘埃等更能促进霉变,从而使异型材变色加重。

2.3 不易生成色斑的 PVC-U 异型材之性能

由于 02 - A 配方含有颗粒状低铅复合稳定剂,

在混料过程中含残留粒状物,致使异型材表面出现小麻点,造成外观不良,故确定 02 - B 配方为不易生成色斑的 PVC-U 异型材配方。表 6 列出用该配方生产的 PVC-U 异型材的物理力学性能,并与另两种异型材进行了比较。

表 6 不易生成色斑的 PVC-U 异型材的物理力学性能

项 目	指 标	02 - B	比较试样	
			02 - A	02 - C
低温落锤冲击, 破裂数/个	≤ 1	1	0	1
拉伸屈服强度/MPa	≥ 37	42.3	48.9	40.8
断裂伸长率/%	≥ 100	103.3	114.8	108.3
维卡软化点/℃	≥ 83	84.7	86.3	84.5
加热后状态	无气泡、裂痕、麻点	合格	合格	合格
加热后尺寸变化率/%	±2.50	-2.03	-2.00	-1.99
简支梁冲击强度/kJ·m ⁻²	≥ 40(A 型)	51.9	52.5	52.6
焊角强度/kN	≥ 3	4.89	5.01	4.74

3 结论

(1) PVC-U 异型材变色是由 TiO₂ 表面处理不当、硫化污染及霉菌侵蚀引发,且必须在高温、潮湿的条件下才能产生。所用牵引胶块上的油污会加重霉变,使异型材变色更重,紫外线会加速、加重霉变。

(2) 要防止 PVC-U 异型材变色必须做到两点:一是要使异型材表面保持干燥;二是要使牵引胶块保持清洁。

(3) 采用外包装对 PVC-U 异型材予以保护,使之防潮、防水;生产出的异型材应放在仓库内,并要求仓库内通风良好、无淋雨、不日晒。

(4) 选用 02 - B 配方生产的 PVC-U 异型材在一般的条件下存放不会出现色斑。

参 考 文 献

1 武力升.白色 UPVC 塑料异型材变色现象的分析与防护.塑料异型材.北京:化学工业出版社,2002.144
2 王凯荣.白色 PVC-U 制品表面的灰黑化现象分析.福田挤出技术与设备,2002(8): 16
3 陈昌杰.塑料着色试用技术.北京:中国轻工业出版社,1999.261

STUDY ON CAUSE OF COLOR-CHANGING OF PVC-U PROFILE AND ITS PREVENTION

Liu Jie, Liu Gang

(Jinzhou Petrochemical-Finechemical Co. Ltd., Jinzhou 121001, China)

ABSTRACT The cause of color-changing of unplasticized polyvinyl chloride(PVC-U) profile in the process of window-making and storage and its prevention are presented. Under hot and wet condition, the mildew corrosion results in the color-changing of PVC-U profile, and oil stains and UV rays can accelerate mildew reaction which will aggravate color-changing. Some measurements including keeping the profile surface dry and holding dragging rubber block clean should be done to eliminate color-changing. The profile must be stored in a warehouse of well ventilated and be well packed to proof damp and water. At the same time, a new formula which is not easy to generate color spot is selected.

KEYWORDS unplasticized polyvinyl chloride, profile, color-changing, formula