

户外用 PVC-U 给排水管及窗用型材粉化现象的防止

赵 鸥

赵劲松

(韶关学院学报编辑部,韶关 512005) (广东顾地塑料股份有限公司,顺德 528303)

摘要 介绍一种新型配方技术,用于户外 PVC-U 给排水管、雨落水管及窗用型材制备,可显著提高户外用 PVC-U 型材的使用寿命。在户外用 PVC-U 型材配方中加入适量的硬脂酸铜和蜜胺,既可防止 PVC-U 表面的粉化现象,同时又能抑制其耐热老化性能的降低。新配方 PVC-U 具有抗氧化、抗紫外线、耐候、耐老化的优良性能,热稳定性好。同时探讨了硬脂酸铜和蜜胺抗粉化及热稳定的机理。

关键词 硬聚氯乙烯 管材 型材 粉化 硬脂酸铜 蜜胺

户外用硬聚氯乙烯(PVC-U)给排水管、雨落水管、屋檐槽、窗用型材等,长期受阳光照射和风吹雨淋,容易产生表面粉化现象。所谓粉化,是指 PVC-U 制品表面失去新制品的光泽,色泽变暗,用手指或布品去擦,在手指或布品上就沾了一层粉状物的现象,又称白化。伴随粉化现象的产生,制品的物理力学性能随之降低,制品的使用寿命随之缩短。广东顾地塑胶股份有限公司 1999 年基建时曾使用国内某厂的窗用型材,现早已粉化。为了防止户外用 PVC-U 窗用型材、给排水管、雨落水管、屋檐槽等的粉化,人们做了大量工作,发表了不少专利^[1],但问题依然存在,在此笔者介绍一种行之有效的技术。

1 试验

1.1 试验用原料

(1) 含氯树脂

以聚氯乙烯(PVC)树脂为主,也可以是以氯乙烯为主的共聚树脂,或 PVC 树脂与其它树脂的混合物。一般采用悬浮 PVC 树脂,聚合度为 1050。

(2) 稳定剂

铅系稳定剂 以硬脂酸铅为主,还要配合适量的硬脂酸钙和适量的外润滑剂如石蜡。

Ca/Zn 复合稳定剂 以硬脂酸钙和硬脂酸锌为主稳定剂,配以适量的外润滑剂如石蜡。

有机锡稳定剂 以烷基锡或烷基硫醇锡为主要稳定剂,同时还要配合适量的硬脂酸钙和石蜡等。

(3) 防粉化剂

硬脂酸铜 使用量是每 100 份含氯树脂加入 0.005 ~1.0 份。如果少于 0.005 份就不能防止粉化现象,如果多于 1.0 份则热稳定性下降。

蜜胺 熔点为 354℃,在含氯树脂加工温度为 150 ~200℃时不熔化,因而在使用时要对它进行最大限度的分散,以微细粉末为好。其用量为 100 份

含氯树脂加入 0.005 ~2.0 份为好,少于 0.005 份防止粉化效果差;多于 2.0 份则很不经济。

(4) 填料

碳酸钙(轻质碳酸钙、重质碳酸钙、活性碳酸钙、活性重质碳酸钙)、滑石粉、硅灰石、陶土、云母等。

(5) 润滑剂

硬脂酸、石蜡、聚乙烯蜡、氧化聚乙烯等。

(6) 抗冲改性剂

氯化聚乙烯(PE-C)、(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)、(甲基丙烯酸甲酯/丁二烯/苯乙烯)共聚物(MBS)等。

(7) 加工改性剂

丙烯酸酯类,如 ACR-201、ACR-401、K125、K120N 等。

(8) 阻燃消烟剂

Sb₂O₃、铁粉、MoO₃、CuO、Mg(OH)₂ 等无机化合物。含卤化合物如氯化石蜡、十溴联苯醚等是有效的阻燃剂,但在这里不宜采用,因为该物质在燃烧时会产生大量烟雾和有毒、有刺激性的气体。

(9) 抗静电剂

品种很多,最适用、最有效的是导电炭黑,一般由乙炔作原料制成,称为乙炔炭黑。

(10) 抗菌剂

分为无机抗菌剂和有机抗菌剂,以无机抗菌剂为主。无机抗菌剂有银化物、铜化物和锌化物,以一价银化物最为有效,用得最为普遍^[2]。

1.2 试样制备及老化试验

按配方配好料,并混合均匀(最好用小型高速捏合机混料)。将混好的料用两辊炼塑机混炼,混

炼温度 160℃, 混炼时间 5 min。将混炼好的塑化片重叠起来, 放在 165℃ 的压片机上压成 1 mm 厚的试片。将此试片放在室外, 暴露在大自然中进行粉化试验。观察这些试片经受阳光长期照射、雨水长期冲刷, 以及长期反复的温差刺激以后试片的粉化状况。再用旋转鼓风老化烘箱进行热稳定性试验, 老

化烘箱温度保持在(180 ±2) ℃, 老化时间 30 min, 观察老化变色情况。

2 结果与讨论

2.1 测试结果

表 1 为 PVC-U 管的配方及与对照组性能对比。

表 1 中 1[#] ~4[#]PVC-U 管配方及对照组 1[#] ~5[#]配

表 1 PVC-U 管的配方及与对照组性能对比

项 目		PVC-U 管						对照组							
		1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]
复合物 /份		106	106	106	106	105.8	105.8	106	106	106	106	106	105.8	105.8	105.8
硬脂酸铜 /份		0.10	0.10	0.40	1.0	0.20	0.40	0	0.003	0.05	0.10	1.1	0	0.20	0.20
蜜胺 /份		0.05	0.10	0.60	2.0	0.20	0.40	0	0.003	0.05	0	0.11	0	0	0.003
粉化现象 ¹⁾	暴露 3 个月					○	○						○	○	○
	暴露 12 个月	○	○	○	○	○	○	△	△	○	○	○	*	△	△
	暴露 18 个月	○	○	○	○	○ ³⁾	○ ³⁾	*	*	△	△	○	* ³⁾	○ ³⁾	○ ³⁾
热稳定性 ²⁾		△	○	○	△	○	○	○	○	○	*	*	○	△	△

注: 1) 粉化现象评价: ○—无粉化现象; ○—轻微粉化; △—粉化; * —粉化显著;
2) 热稳定性评价: ○—没有变化; △—有一定程度的变化; * —全部变色
3) 暴露 6 个月。

方的复合物组成为: PVC 树脂 100 份, CaCO₃ 3 份, 硬脂酸铅 1.5 份, 硬脂酸钙 0.3 份, 石蜡 0.2 份, 褐色着色剂(氧化铁) 1.0 份。

表 1 中 5[#]、6[#]PVC-U 管配方及对照组 6[#] ~8[#] 配方的复合物组成为: PVC 树脂 100 份, CaCO₃ 3 份, MK-9(甲基硫醇锡稳定剂) 1 份, 硬脂酸钙 0.3 份, 石蜡 1.0 份, TiO₂(白色着色剂) 0.5 份。

从表 1 可以看出, 在 PVC-U 管材配方中加入 0.1 ~1.0 份的硬脂酸铜和 0.05 ~2.0 份的蜜胺, 不但可以提高制品的抗粉化性能, 而且可以改善管材的耐热老化性能。如果配方中不加或少加硬脂酸铜和蜜胺, 制品的抗粉化性能和耐热老化性能均差。如硬脂酸铜的用量超过 1.0 份, 其抗粉化性能和耐热老化性能都大大下降。

在配方中等量加入 0.2 ~0.4 份硬脂酸铜和蜜胺, 制品具有好的抗粉化性能和耐热老化性能, 如只加硬脂酸铜而不加蜜胺或少加蜜胺, 制品的抗粉化能力和耐热老化能力均较差。

比较表 1 的数据发现, 同样是加入适量而又相近的硬脂酸铜和蜜胺时, 2[#] 和 3[#] PVC-U 管配方制品的抗粉化性能好于 5[#] 和 6[#] 配方, 这可能是两者的配方不同所致。前者是 Pb/Ca 复合稳定体系, 而且是氧化铁红作着色剂; 后者是 Ca/Zn 复合稳定体系, 用 TiO₂ 作着色剂。众所周知, Pb 稳定剂具有较高的稳定性能, Ca/Zn 复合稳定剂的稳定性要差一些, 这说明粉化现象与热稳定剂的稳定性有极大关

系, 同时与着色剂的特性也不无关系。2[#]、3[#] 配方用的着色剂是氧化铁, 铁是变价元素, 有 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 两种常规氧化态, 变价元素具有热稳定作用。稳定作用与粉化有关, 因而认定变价元素的铁的氧化物具有抗粉化能力^[3]。两篇日本专利也证明了这点^[4,5]。5[#]、6[#] 配方用的着色剂是钛白粉, 钛白粉对紫外光有强的反射作用, 但它不是变价元素, 对光氧化产生的自由基不起作用, 因而抗粉化能力差一些。

屋檐槽和雨落水管的配方及与对照组性能对比见表 2。

表 2 屋檐槽和雨落水管的配方及与对照组性能对比

项 目	屋檐槽和雨落水管		对照组				
	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]	11 [#]	12 [#]	
复合物 A /份	106.2	0	106.2	0	106.2	0	
复合物 B /份	0	106.2	0	106.2	0	106.2	
硬脂酸铜 /份	0.3	0.3	0	0	0.3	0.3	
蜜胺 /份	0.3	0.3	0	0	0	0	
粉化现象	暴露 12 个月	○	○	○	○	○	○
	暴露 18 个月	○	○	○	○	○	○
	暴露 24 个月	○	○	*	△	○	○
热稳定性	○	○	△	○	*	△	

注: 评价标示同表 1。

表 2 中复合物 A 为: PVC 树脂 100 份, CaCO₃ 3 份, NWP-603(Ca/Zn 系复合稳定剂) 2 份, 石蜡 0.2 份, 黑褐色着色剂(氧化铁红 + 炭黑) 1.0 份。复合物 B 为: PVC 树脂 100 份, CaCO₃ 3 份, NWP-603(Ca/Zn 系复合稳定剂) 2 份, 石蜡 0.2 份, 黑褐色着色剂(有机颜料类) 1.0 份。

从表 2 可看出,配方中都加入了等量且适量的硬脂酸铜和蜜胺,长期抗粉化能力均很好,耐热老化性能也很好。如只加 0.3 份硬脂酸铜,抗粉化能力不错,但耐热老化性能差。这说明硬脂酸铜的主要功能是抗粉化,而蜜胺的主要功能是提高热稳定性。

表 2 中,对于复合物 A 和 B,当硬脂酸铜和蜜胺用量相同时,B 配方的抗粉化能力及耐热老化能力均比 A 配方要强。除着色剂不同外,它们是完全相同的。这再一次表明着色剂的性能对制品粉化性能及热老化性能有着重要的影响,B 配方用的有机颜料优于 A 配方的无机颜料。

氧化铁具有相当高的抗粉化能力,炭黑又是一种高效的光屏蔽剂,它几乎能全部吸收可见光,强烈地反射紫外光,而且通过能量在其多核芳烃结构中的水平转移,还显示良好的紫外线吸收功能。氧化铁红+炭黑应是很好的抗粉化着色体系,但事实是它比黑褐色有机着色剂还差一畴。有机黑褐色着色剂的抗粉化能力如此好可能是由于有机颜料大多是稠环结构,如吡啶酮紫分子上的两个 N 原子上都有一个很活泼的 H, N—H 键能 288.9 kJ/mol,是很好的光稳定剂和热稳定剂。

2.2 PVC-U 制品粉化机理探讨^[6]

PVC-U 制品在空气中长期受到阳光中紫外光的照射,发生光氧化作用,使其表面变色和龟裂。龟裂的结果可以导致 PVC 制品表面的粉化和力学性能如冲击强度的降低。粉化现象发生在 PVC 制品的表层,降解厚度与材料的吸光系数有关,它们遵从如下的关系式:

$$e_1 = 2/(\epsilon C)$$

式中: e_1 ——降解厚度;

ϵ ——紫外光的消光系数;

C ——所吸收的紫外光的物质的量浓度。

光氧化过程为渗透到基质中的氧量所控制,这种现象发生在表皮厚度内,其 Fick 扩散公式为:

$$e_2 = (D/k)^{1/2}$$

式中: e_2 ——表皮厚度;

D ——氧的扩散系数;

k ——动力学常数。

这种 PVC 制品的宏观变化有两种不同的机理:光氧化和光致脱氯化氢反应过程(释放 HCl),二者互有联系并相互竞争。

2.3 硬脂酸铜的抗粉化及热稳定机理

硬脂酸铜单独使用或与蜜胺配合使用,均使

PVC-U 制品表现出良好的抗粉化性能。粉化是光氧化过程所致,紫外线吸收剂及紫外线屏蔽剂(如 TiO_2 、炭黑等)对光氧化过程的抵制是有效的。但变价元素化合物不但具有热稳定作用,而且具有长期耐候作用^[7,8],也即抗光氧化作用,从而使抗粉化性能提高。

硬脂酸铜属金属皂类,它还具有金属皂的润滑稳定性。除具有较好的热稳定作用外,由于硬脂酸铜的热稳定性比 Pb 和 Sn 类热稳定剂的热稳定性差一些,加工时消耗速度慢,而且它又是在稳定体系以外多加的一种助剂,因而在加工完成后的制品中有较多的保留,具长期耐候性,也就是具抗粉化性能。铜化合物如乙酸铜可以提高 PVC 制品的长期耐候性能及抗粉化性能,已有专利报道^[6]。

2.4 蜜胺的抗粉化及热稳定机理

蜜胺分子中 3 个 N—C 键的 β 位 N 原子上都有两个氢,这些氢原子都比较活泼,而且失去氢原子后生成的自由基是一个大共轭体系,是一种稳定的自由基,生成这种自由基的活化能不高,容易完成此自由基化的均裂反应,变成氢原子($\text{H}\cdot$)和大共轭体系,它们与热分解、光氧化过程中产生的自由基发生反应,把活性自由基“消灭”,从而达到抗粉化并增强热稳定性的作用。

3 结论

硬脂酸铜与蜜胺配合使用,可大大提高 PVC-U 型材的抗粉化性能,此技术可以广泛应用于户外用 PVC-U 给排水管、窗用型材、雨落水管、屋檐槽等,大大提高这些材料的使用寿命。

参考文献

- 1 赵劲松.低烟难燃 UPVC 化学建材.聚氯乙烯,2001(2):35
- 2 赵劲松,付志敏.中国工程塑料工业协会塑料助剂专业委员会会员大会暨 2002 塑料助剂生产与应用技术信息交流论文集.重庆,2002.
- 3 赵劲松,付志敏.PVC-U 加工过程中的稳定机理及稳定剂发展状况.聚氯乙烯,2001(6):30
- 4 神田信,岩崎进.盐素含有树脂组合物.特开平 7-292193,1995-11-07
- 5 冈部有司郎,芳贺俊和,纲泽康晴.塩化ビニル树脂组合物.特开平 6-322206,1994-11-22
- 6 Gilles M M, Franoise H. The role of beta diketones in (A/ZN) stabilizing systems for weatherable and rigid PVC. ANTEC'95, 1995.
- 7 赵劲松,郑德.PVC 加工稳定机理探讨[A].2003 年全国 PVC 塑料加工工业技术年会论文集.桂林,2003.
- 8 赵鸥,赵劲松.用稀土 Ce_2O_3 生产耐候性优良的 PVC-U 透明制品.化学建材,2004(3):39

PULVERIZATION PREVENTING OF OUTDOOR PVC-U SERVICE AND DRAIN PIPES AND WINDOW SECTIONAL MATERIALS

Zhao Ou

(Editorial Department of Journal of Shaoguan University, Shaoguan 512005, China)

Zhao Jinsong

(Guangdong Goody Plastic Co. Ltd., Shunde 528303, China)

ABSTRACT A new formulation technology is recommended for PVC-U products such as service and drain pipes, rain pipes, window sectional materials. The useful life of these products will extend markedly. By adding appropriate copper stearate, melamine, the PVC-U products have excellent properties of pulverization preventing and ageing resistance such as inoxidizable, uvioresistant, weatherproof, ageing-resistant properties, and excellent heat stabilization. At the same time, the mechanism of anti-pulverization and heat stability is presented.

KEYWORDS unplasticized polyvinyl chloride, pipe, section material, pulverization, copper stearate, melamine

农用多孔喷水带方便节水

最近一种可喷滴两用的多孔喷水带在山东省莱州市民丰塑料制品厂开发成功并正式投放市场。

该产品属喷滴两用的环保节能型产品。水带加压后可从顶部喷射水流用于浇灌,减压后可自行喷滴浇灌,改变了传统的漫灌灌溉方式。使用这种喷水带灌溉时喷水高度均匀,可最大限度地减少灌溉的无效流失,地面不产生积水和径流,不破坏土壤结构,增强了土壤的透气性,土壤中的养分不易流失,防止土壤板结,为农作物增产提供了良好的土壤温度。而且这种多孔喷水带还具有节能、节水、使用方便、价格便宜的特点。其防霜冻功能尤其适用于瓜果类农产品的使用,对花生、草莓、洋葱等作物的作用明显,非常适用于旱地及缺水地区。

(于明忠)

法国推出平面显示屏保护膜

法国 Novacel 公司最新向市场推出 Novacel 9019 保护膜,这是为保护手提电脑、LCD 显示屏、等离子显示屏、PDA

及手机等生产平面显示屏的塑料平板材料而专门设计的一种保护产品。

Novacel 9019 保护膜是一种采用共挤吹膜工艺生产的保护膜,有 30 μm ~100 μm 不同厚度的产品供用户选择。这种保护膜最大特点是透明、无色,而且除掉保护膜之后,被保护的平板上不留任何痕迹。

(晓欣)

新型聚丙烯下水管变形小

最近德国一公司推出一种新型聚丙烯下水输送管,这种管材刚性优良,在地下铺设一年后的变形率仅为 2.3%,明显低于普通聚丙烯管。根据实际测试结果,普通的聚丙烯下水管在地下铺设一年后变形率高达 8%。而这种新型管材采用三层复合技术,管内层和外层材料为一般聚丙烯,而中间层是聚丙烯和硅酸镁的配混料,可提高材料的弹性模量,具有较高的刚性,可长时间耐高负荷。另外这种三层聚丙烯下水管连接处采用橡胶密封卡环,即使受外力和负荷作用导致变形 30%,连接插口处也不会断开分离。

(刘宏勋)

北京普利宏斌化工材料有限责任公司

本公司为中科院化学所关系企业,技术力量雄厚;是美国大湖化学公司(世界上产量领先的溴系阻燃剂生产厂)在中国(港澳台地区除外)的经销商。在北京、上海、广州设有仓库,常年提供现货服务!

1. 阻燃剂: 十溴联苯醚(DE-83R)、十溴二苯乙烷(环保阻燃剂)、四溴苯酐、四溴双酚 A(适于 ABS)、聚溴化苯乙烯(PBS-64HW)(适于尼龙,热稳定性好,不析出)、苯氧基四溴双酚 A 碳酸酯齐聚物(BC-58、BC-52)(适于 PC、PBT、PET、PC/ABS 合金,且热稳定性好)、磷酸酯系列(无卤阻燃 PC 用)阻燃剂、三氧化二锑(闪星牌)、偏锑酸钠。

2. 抗氧剂和光稳定剂: 1010、168、DLTP、UV531、UV944、UV770、UV328。

3. 弹性体及界面相容剂(进口): 乙丙胶、POE、SBS、EMA、EAA、ACR、聚酯弹性体 TPEE、超韧尼龙增韧剂、PC/ABS 合金相容剂、接枝 PP、接枝 PE。

4. 其它各种工程塑料及化工材料。

地址: 北京市海淀区上地信息路 1 号国际科技创业园 1 号楼 802 室 邮编: 100085

电话: (010) 82895069 82895070 82895071 82895072 传真: (010) 82895068

http://www.polyadd.com

E-mail: ustczh@sina.com sales@polyadd.com