

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.06.018

PVC 基木塑复合材料抗老化性能研究^{*}

李影, 刘建中, 张洋, 刘涛, 周永胜

(广州金发绿可木塑科技有限公司, 塑料改性与加工国家工程实验室, 广州 510520)

摘要:在常规聚氯乙烯(PVC)基木塑复合材料配方中分别添加苯并三唑类紫外线吸收剂 UV-P 或二苯甲酮类紫外线吸收剂 UV-531, 延缓 PVC 基木塑复合材料暴露于户外所引起的降解, 提高 PVC 基木塑复合材料的耐自然光老化性能。采用氙灯照射加速老化、紫外线照射加速老化和户外自然老化试验方法, 研究了 2 种紫外线吸收剂对 PVC 基木塑复合材料抗老化性能的影响。在 PVC 基木塑复合材料常规配方中加入 5 份 UV-P 或 UV-531, 用氙灯照射加速老化 5 000 h, PVC 基木塑复合材料的色差分别为 33.1, 40.5, 较常规配方分别降低了 34%, 19%; 用紫外线照射加速老化 3 000 h, PVC 基木塑复合材料的色差分别为 5.33, 8.62, 较常规配方的色差分别降低了 58%, 31%; 在户外自然老化 24 个月, PVC 基木塑复合材料的色差分别为 26.3, 30.2, 较常规配方分别降低了 54%, 47%。加入紫外线吸收剂 UV-531 或 UV-P, 都能有效提高 PVC 基木塑复合材料的抗老化效果。UV-P 的抗老化效果较 UV-531 好。

关键词: PVC 基木塑复合材料; 抗老化; 紫外线吸收剂; 色差

中图分类号: TQ424.19 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)06-0079-04

Study on Anti Aging Properties of PVC Based Wood Plastic Composites

Li Ying, Liu Jianzhong, Zhang Yang, Liu Tao, Zhou Yongsheng

(Guangzhou Lescor-Kingfa WPC Technology Co. Ltd., National Engineering Laboratory for Plastic Modification and Processing, Guangzhou 510520, China)

Abstract : In order to improve anti natural light aging properties of poly(vinyl chloride)(PVC) based wood plastic composites, the benzotriazole ultraviolet absorber(UV-P) or benzophenone ultraviolet absorber(UV-531) were added to normal PVC based wood plastic composites formulation respectively to achieve delaying degradation of the composites caused by outdoor exposure. The effects of two kinds of ultraviolet absorbers on anti aging properties of the composites were studied by xenon lamp irradiation accelerated aging, ultraviolet irradiation accelerated aging and outdoor natural aging test method. 5 phr UV-P or UV-531 are added to normal PVC based wood plastic composites formulation. When the xenon lamp irradiation accelerated aging time is 5 000 h, the chromatic aberrations of the composites are 33.1, 40.5, and reduce by 34%, 19% comparing with the normal formulation respectively. When the ultraviolet irradiation accelerated aging time is 3 000 h, the chromatic aberrations of the composites are 5.33, 8.62, and reduce by 58%, 31% comparing with the normal formulation respectively. When the outdoor natural aging time is 24 months, the chromatic aberrations of the composites are 26.3, 30.2, and reduce by 54%, 47% comparing with the normal formulation respectively. The anti aging effect of the composites are improved by application of UV-P and UV-531. Adding UV-P is more suitable than adding UV-531.

Keywords : poly(vinyl chloride) based wood plastic composite ; anti aging ; ultraviolet absorber ; chromatic aberration

聚氯乙烯(PVC)基木塑复合材料广泛用来生产户外栈道板、建筑外墙、遮阳板等产品。但由于光、热、雨水的共同作用,会导致产品褪色或粉化^[1]。为了适应长期户外使用要求,需要开发高耐候性能的 PVC 基木塑复合材料产品。但目前市场上的 PVC 基木塑复合材料产品很难达到长期室外使用要求,一般采用共挤出其它树脂材料,如聚甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯-苯乙烯-丙烯腈塑料等,利用共挤层的高耐候性来提高产品的老化性能^[2-3]。虽然可以依靠共挤出树脂涂层的耐候性来提高 PVC 基木

塑复合材料的抗老化性能,但存在着成本较高、丧失木质纹理、产品回收再利用困难等问题。

紫外线吸收剂是一类可防止太阳光或其它紫外光引起聚合物降解的物质。在高分子材料领域应用广泛。随着聚合物制品户外应用领域的扩大,这

^{*} 2013 年广州市第二批科技计划项目重大专项(新材料)(2013Y2-00110)

联系人: 李影, 研发工程师, 硕士, 主要从事木塑复合材料的开发和应用工作

收稿日期: 2014-03-22

类助剂在聚合物助剂中的地位愈加凸显^[4-6]。二苯甲酮类、苯并三唑类紫外线吸收剂与PVC的相容性好,能强烈吸收紫外线。

笔者通过调整配方,在PVC基木塑复合材料常规配方中分别加入二苯甲酮类、苯并三唑类紫外线吸收剂,提高PVC基木塑复合材料的耐老化性能,通过氙灯照射加速老化、紫外线照射加速老化、自然气候老化试验,获得耐老化数据,评价两种紫外线吸收剂的抗老化效果。

1 实验部分

1.1 主要原材料

木粉:粒径为150~180 μm ,含水率 $\leq 5\%$,江门市新会区伟华香料厂;

PVC粉:G-800,东曹(广州)化工有限公司;

二苯甲酮类紫外线吸收剂:UV-531,德国汽巴公司;

苯并三唑类紫外线吸收剂:UV-P,德国汽巴公司;

钙锌热稳定剂:东莞盈田新材料科技有限公司;

抗冲击改性剂:CPE-135A,台州蓝翔化工有限公司;

聚乙烯(PE)蜡:上海凯茵化工有限公司;

氧化PE蜡:A-C617A,上海凯茵化工有限公司;

白发泡剂:W3839,上海杰世杰化学有限公司。

1.2 主要仪器与设备

开炼机:KY-3203-160型,东莞市开研机械设备有限公司;

压片机:KY-3201型,东莞市开研机械设备有限公司;

氙灯老化试验机:Q-SUN Xe-3型,美国Q-Lab公司;

紫外线耐气候试验箱:GB-UV-B型,广州市震宇气候环境试验设备有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet iN10型,赛默飞世尔科技有限公司;

便携式球形分光光度计:SP60型,美国X-Rite公司;

三目正置金相显微镜:L3203型,广州粤显光学仪器有限公司。

1.3 试样制备

依据PVC木塑复合材料常规生产配方,按质量

份计,在100份PVC树脂中添加80份木粉、3份复合钙锌热稳定剂、5份抗冲击改性剂、0.3份氧化PE蜡、0.7份PE蜡、1.3份白发泡剂等制备常规PVC复合材料试样,记为1[#]试样;在1[#]试样基础上,分别添加5份UV-531或UV-P,在高速混合机中混合均匀,分别记为2[#]、3[#]试样。将混合粉体加入开炼机中,在190℃下开炼5 min,取出,立即将热物料放入压片机上进行压片,压力为15~30 MPa,时间为3 min,取出,制样。

1.4 性能测试与表征

氙灯照射加速老化试验分析:试样尺寸为68 mm×25 mm×8 mm,参照ASTM G154-2012测试,连续照射102 min,再加18 min的喷淋为一个周期,测试试样的色差,每种配方制备3个平行试样。

紫外线照射加速老化试验分析:试样尺寸为68 mm×25 mm×8 mm,选用UVB-313型荧光灯灯管,参照ASTM G154-2012测试,连续照射102 min,再加18 min的喷淋为一个周期,测试试样的色差,每种配方制备3个平行试样。

户外自然老化试验分析:试样尺寸为200 mm×25 mm×8 mm,测试试样的色差,每种配方制备3个平行试样。

正置金相显微镜分析:用显微镜分析紫外线照射加速老化3 000 h后试样的表面形貌。

FTIR分析:对户外自然老化24个月后的试样表面进行FTIR分析,使用低温检测器,液氮处理,分辨率为8 cm^{-1} ,扫描次数为16次。

2 结果与分析

2.1 氙灯照射加速老化试验结果分析

用氙灯照射加速老化试样,不同老化时间的色差数据见表1。

表1 氙灯照射加速老化不同时间的试样色差数据

试样 编号	老化时间/h				
	1 000	2 000	3 000	4 000	5 000
1 [#]	34.32	39.27	40.68	46.69	50
2 [#]	23.76	31.18	32.65	36.62	40.5
3 [#]	12.95	22.05	27.65	30.5	33.1

色差反映老化前后的试样颜色在视觉感受上的差异大小,测试的色差越小,说明其与老化前颜色的差异越小,抗老化性能越好。由表1可以看出,随着老化时间的增加,试样的色差逐渐增大。这主要是由于PVC基木塑复合材料表面长时间暴露在试验环境中,受到紫外光攻击,导致PVC基木塑复合

材料中的大多数化学键断裂,从而导致其表面劣化。在老化时间相同条件下,加入紫外线吸收剂的 2[#]、3[#] 试样的色差明显小于无紫外线吸收剂的 1[#] 试样,且加入 UV-P 的 3[#] 试样的色差小于加入 UV-531 的 2[#] 试样。当用氙灯照射加速老化 5 000 h 时,2[#] 试样的色差为 40.5,比 1[#] 试样降低 19%;3[#] 试样的色差为 33.1,比 1[#] 试样降低 34%,比 2[#] 试样降低 18%。可能是因为 UV-P 对于波长为 290~400 nm 的紫外线吸收更强烈,而这一波段的紫外线最容易使 PVC 基木塑复合材料中的化学键断裂,表面进一步劣化。

2.2 紫外线照射加速老化试验结果分析

用紫外线照射加速老化试样,不同老化时间的色差数据见表 2。

表 2 紫外线照射加速老化不同时间的试样色差数据

试样 编号	老化时间 / h						
	800	900	1 000	1 500	2 000	2 500	3 000
1 [#]	9.37	14.38	14.52	12.1	12.95	11.8	12.57
2 [#]	4.73	7.19	9.85	8.38	5.73	6.05	8.62
3 [#]	2.82	5.81	4.64	4.61	4.26	3.8	5.33

由表 2 可以看出,随着老化时间的增加,3 种试样的色差都出现不同程度的波动,其中加入 UV-P 的试样稳定性最好。这是由于紫外光照射、喷淋等老化因素会产生交互作用,导致材料的化学成分发生变化,引起材料变色,导致色差波动。在老化时间相同条件下,3 种试样的色差的变化与氙灯照射加速老化趋势相同,3[#] 试样的色差最小,2[#] 试样次之,1[#] 试样最大。当紫外线照射加速老化 3 000 h 时,3[#] 试样的色差为 5.33,2[#] 试样的色差为 8.62,分别较 1[#] 试样降低 58% 和 31%,3[#] 试样的色差较 2[#] 试样降低 38%。

2.3 户外自然老化试验结果分析

太阳能、水、温度、臭氧、氧气、污染物等都可能是导致材料在户外老化的因素。氙灯照射加速老化试验箱和紫外线照射加速老化试验箱不能模拟所有的老化参数,而户外自然老化测试受许多条件限制,比如测试时间长,不同地点的气候不同,且结果的可重复性和再现性困难等^[7],本实验仅仅利用广州地区的户外自然老化实验,考察 UV-531 及 UV-P 的抗老化效果,结果见表 3。

表 3 户外自然老化不同时间的试样色差数据

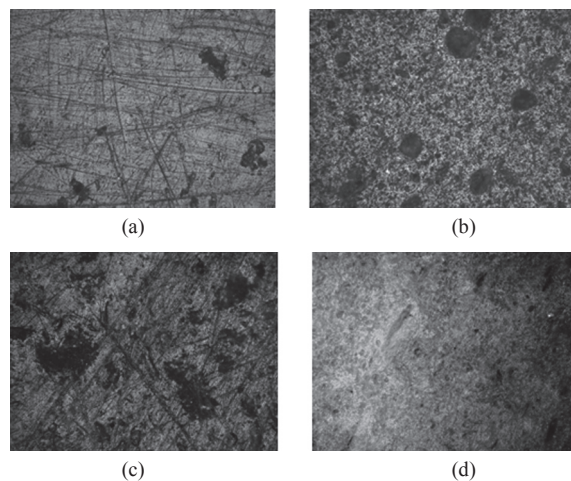
试样 编号	老化时间 / 月							
	1	3	6	9	12	15	18	24
1 [#]	11.37	18.06	29.59	31	33.01	34.87	37	56.62
2 [#]	8.55	16.62	21.04	28.28	30.18	32.2	33.18	30.2
3 [#]	5.01	10.2	13.17	16.17	23.05	25.13	28.05	26.3

由表 3 可以看出,经户外自然老化 12 个月后,1[#] 试样的色差达到 33.01,随着户外自然老化时间的增加,试样的色差逐渐增大,当户外自然老化 24 个月后,色差达到 56.62。这主要是由于 1[#] 试样长时间暴露在户外环境中,遭受到光、热、水的多重作用,导致材料中的大多数化学键断裂,使材料表面劣化,色差增大。加入紫外线吸收剂 UV-531 或 UV-P 后,2[#]、3[#] 试样户外老化 24 个月后的色差分别为 30.2、26.3,与 1[#] 试样相比,色差分别降低了 47%、54%,说明加入紫外线吸收剂可以起到抗老化效果,而且 UV-P 的抗老化效果比 UV-531 好。

由上述 3 种老化测试方法分析结果可知,加入紫外线吸收剂 UV-531 或 UV-P 后,2[#]、3[#] 试样的色差均小于 1[#] 试样,且加入 UV-P 的 3[#] 试样的色差小于加入 UV-531 的 2[#] 试样。说明加入紫外线吸收剂可显著地减缓 PVC 基木塑复合材料褪色,有效地改善了其耐老化性能,且 UV-P 的抗老化效果好于 UV-531。

2.4 正置金相显微镜分析

紫外线照射加速老化前后,试样的表面形貌如图 1 所示。



a—紫外老化前的 1[#] 试样; b—紫外老化 3 000 h 后的 1[#] 试样;
c—紫外老化 3 000 h 后的 2[#] 试样; d—紫外老化 3 000 h 后的 3[#] 试样

图 1 紫外老化前后试样的表面形貌 (×100)

紫外线照射加速老化 3 000 h 后,观察 1[#] 试样的表面 (见图 1b),连续的表面致密层已经被破坏,表面变得疏松且没有光泽,有很多空洞或凹坑,木纤维暴露,褪色表面有细微裂纹。观察加入紫外线吸收剂的 2[#]、3[#] 试样 (见图 1c、图 1d),经过紫外老化 3 000 h 后,其表面致密层也被破坏,但与 1[#] 试样紫外老化 3 000 h 后相比,其表面致密性较好,空洞或凹坑较少,裸露的木纤维也较少。

2.5 FTIR 分析

经过 24 个月的户外自然老化试验后,试样的 FTIR 谱图如图 2 所示。

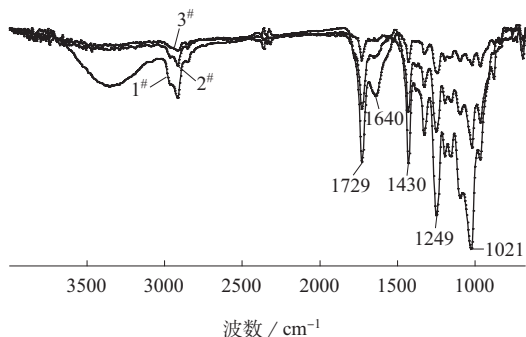


图 2 经 24 个月户外自然老化后试样的 FTIR 谱图

由图 3 可以看出,经过 24 个月户外自然老化后,加入紫外线吸收剂的 2[#],3[#] 试样在 1640 cm⁻¹ 处的 C=C 吸收峰、1729 cm⁻¹ 处的 C=O 吸收峰均比 1[#] 试样明显减弱,且加入紫外线吸收剂 UV-P 的 3[#] 试样的吸收峰明显比加入 UV-531 的 2[#] 试样小。说明加入紫外线吸收剂可有效防止 PVC 基本塑复合材料的老化。UV-P 为苯并三唑类紫外线吸收剂,UV-531 为二苯甲酮类紫外吸收剂,UV-531 的光稳定性不如 UV-P 好,所以 UV-531 的防老化效果不如 UV-P 好。1430 cm⁻¹ 处为 C—H 的弯曲振动峰,加入紫外线吸收剂可有效阻止 PVC 基体化学键的断裂,产生的自由基少,所以老化后 2[#],3[#] 试样在该处的峰强度较 1[#] 试样小。1021 cm⁻¹ 处为 C—O—C 的伸缩振动峰,加入紫外线吸收剂的 2[#],3[#] 试样在该处的峰强度小于 1[#] 试样,说明加入紫外线吸收剂延缓了 PVC 基本塑复合材料的氧化降解。

3 结论

(1) 显微镜分析表明,与未加紫外线吸收剂的试样相比,加入紫外线吸收剂 UV-531 或 UV-P 的试样的表面致密性较好,空洞或凹坑较少,裸露的木纤维也较少。

(2) FTIR 分析表明,加入紫外线吸收剂 UV-531 或 UV-P,延缓了 PVC 基本塑复合材料的氧化降解。

(3) 氙灯照射加速老化、紫外线照射加速老化及户外老化试验结果表明,加入紫外线吸收剂 UV-531 或 UV-P,都能有效提高 PVC 基本塑复合材料的抗老化后效果。UV-P 抗紫外老化效果较 UV-531 好。

参考文献

- [1] 查尔斯 E 威尔克斯,詹姆斯 W 萨默斯,查尔斯 A 丹尼尔斯. 聚氯乙烯手册 [M]. 乔辉,丁筠,盛平厚,等,译. 北京:化学工业出版社,2008.
Charles E Wilkes, James W Summers, Charles A daniels. PVC handbook[M]. Qiao Hui, Ding Jun, Sheng Pinghou, et al, translation. Beijing:Chemistry Industry Press,2008.
- [2] 黄东辉. 双层共挤木塑复合地板的性能表征 [J]. 工程塑料应用, 2013,41(3):86-89.
Huang Donghui. Properties characterization of co-extrusion wood-plastic composite floor with double layers[J]. Engineering Plastics Application,2013,41(3):86-89.
- [3] Matuana L M, Shan Jin, Stark N M. Ultraviolet weathering of HDPE / wood-flour composites coextruded with a clear HDPE cap layer[J]. Polymer Degradation and Stability,2011,96(1):97-106.
- [4] 付颢,皮红,郭少云. PVC 材料抗紫外老化研究进展 [J]. 聚氯乙烯,2008,36(10):1-5,37.
Fu Xie, Pie Hong, Guo Shaoyun. Progress in research on the UV aging resistance of PVC materials[J]. Polyvinyl Chloride,2008,36(10):1-5,37.
- [5] 万里鹏. PVC 复合材料的制备及紫外光老化性能研究 [D]. 武汉:武汉理工大学,2011.
Wan Lipeng. Preparation and UV irradiation properties of PVC composites[D]. Wuhan:Wuhan University of Technology,2011.
- [6] 王海鹰,张玉杰. 光稳定剂在 PVC 中的应用 [J]. 塑料科技,2009,37(12):68-73.
Wang Haiying, Zhang Yujie. Application of light stabilizer in PVC[J]. Plastics Science and Technology,2009,37(12):68-73.
- [7] 张恒, Michael Crewdson, Ronald L. Roberts, 等. 户外测试检验加速测试 [J]. 装备环境工程,2010,7(3):105-109.
Zhang Heng, Michael Crewdson, Ronald L Roberts, et al. Outdoor weathering must verify accelerated testing[J]. Equipment Environmental Engineering,2010,7(3):105-109.

国产塑机国内市场份额提升

继 2012 年中国塑机市场遭遇“寒冬”后,2013 年塑机市场整体表现有所回暖。

根据国家统计局数据,2013 年全年我国塑料机械行业规模以上企业 376 家,同比增长 3%。在 2013 年我国塑机规模以上企业主要经济指标中,工业总产值、主营业务收入及利润总额等主要经济指标均出现双位数增长。

其中,2013 年塑机工业总产值首次突破 500 亿元(人民币),达 526 亿元,同比增长 14%;工业销售产值 490 亿元,同比增长 10%;主营业务收入 498.93 亿元,同比增长 12.39%。资产总计 524.04 亿元(+13.2%),利润总额 44.79 亿元(+14.29%)。仅出口交货值有所下滑,为 73.61 亿元(-2.71%)。平均主营业务收入利润率和总资产利润率分别为 8.98% 和 8.55%。(慧聪网)