

影响 PVC 塑窗耐候性的因素及防止老化的措施

王秀江

(齐齐哈尔铁路房产建筑段, 齐齐哈尔 161000)

摘要 分析影响聚氯乙烯(PVC)塑窗耐候性的内因和外因,指出内因是PVC分子结构中出现的不规则连接、不饱和双键、支链等,外因主要是环境因素,即光、热、氧产生的老化,以及湿度的影响,并从冲击改性剂、稳定剂、着色剂、紫外线吸收剂及抗氧剂的选择方面提出了防止PVC塑窗老化的措施。

关键词 聚氯乙烯 塑窗 老化 耐候性

聚氯乙烯(PVC)塑窗具有许多优点和特性,它比木窗和钢窗耐腐蚀;比铝窗和钢窗的密封性、隔音性、隔热保温性能好,而且外观精致,保养容易,造型多样,可与各类建筑物相协调。但是,硬质PVC用作窗框特别是外窗用型材时需长期暴露在户外,常年要经受风吹、日晒、雨淋、环境污染等大气环境侵蚀,遭受的环境破坏因素极其复杂,加上原料中树脂、助剂的选配及制品的成型加工工艺等存在的问题,使得耐候性成为人们考核PVC塑窗质量的一项重要指标。

1 影响 PVC 塑窗耐候性的因素

PVC的耐候性主要是指老化问题。PVC是一种合成高分子材料。引起高分子材料老化的原因不外乎内因和外因两个方面。内因主要是指高分子材料本身的分子结构状态(包括化学结构和物理结构)和高分子材料体系内部各组分的性质、比例等。高分子材料的结构状态及其组成配方在很大程度上决定着材料耐老化性能的优劣。外因指的是外界的环境因素。

1.1 影响 PVC 塑窗耐候性的内因

PVC本身分子结构的弱点是影响其耐候性的主要内因。在通常状况下,PVC的分子结构是氯乙烯单体按首尾方式相连接形成的一种有规则的线型分子链,氯、氢原子只与仲碳原子结合,按理说是较稳定的。但在实际生产中,尤其是聚合温度高时,可能生成“头头”、“尾尾”的不规则连接方式及双键、支链等,另外引发剂、杂质等的存在也会影响PVC的分子结构和纯度。

“头头”、“尾尾”相连接的不规则结构导致PVC的热稳定性变差,容易脱出氯化氢(HCl)。

双键的存在尤其是分子链末端形成的不饱和双键也是结构上的弱点,它们容易氧化、断链等,而且其含有的不稳定烯丙基氯也易脱出。

当有支链存在时,支化点上的叔氯原子或叔氢原子都是老化反应时易受攻击的部位,因为它们的键能较低,尤其叔氯键更易活化发生反应。支化点上的叔氯甚至在聚合时就能与邻近的H作用脱出HCl,继而在分子链内产生双键结构。

当PVC聚合过程中采用过氧化物作引发剂或有氧存在时,则可使分子链内含有—OH或—O—等基团,也成为后来容易老化、性能降低的诱导因素。

1.2 影响 PVC 塑窗耐候性的外因

影响PVC耐候性的外因主要包括光(波长、强度)、放射线、热、作用力和电等能量因素,以及空气、活性气体、氧、臭氧、 H_2S 、 SO_2 、HCl、水、有机溶剂、微生物的危害和昆虫破坏等环境因素,这些因素是引起PVC等高分子材料在贮存或使用过程中老化的主要因素。从PVC老化的主要机理看,光、热、氧产生的老化是影响PVC耐候性的主要因素。

(1) 紫外线照射的影响

耐候性问题主要指光引起的破坏作用。光老化主要是波长较短、能量较高的紫外线(UV)对高分子材料的破坏。UV照射对PVC塑窗的耐候性有较大影响。UV波长为200~380 nm,它具有足以引起PVC分子化学键断裂、产生自由基的能量。表1列出PVC分子中C—H键和C—Cl键的键能与UV波长所对应的能量比较。

表1 UV辐射能量与PVC分子中C—H、C—Cl键的键能比较

UV 波长 /nm	UV 能量 / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	PVC 键能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
		C—H	C—Cl
290	418	355 ~418	293 ~360
300	397	355 ~418	293 ~360

从表1可看出,波长为290 nm的UV,其能量为418 kJ,足以使PVC中的C—H键和C—Cl键发生

断裂。而波长为 300 nm 的 UV, 其能量为 397 kJ, 也足以使 C—Cl 键发生断裂。由此可见波长为 290 ~ 300 nm 的 UV 对 PVC 本体结构的破坏性极大, 而实际上波长为 310 nm 的 UV 就能使 PVC 分子中的 C—Cl 键断裂脱出 HCl 生成多烯共轭双键而导致老化, 特别是在有氧、水、热存在时 PVC 塑窗会出现裂纹、脆化、白化等, 并导致冲击强度、拉伸强度及电绝缘性能的显著下降。

(2) 温度、湿度及氧的影响

温度对于 PVC 这种热敏性塑料的老化进程也起着重要作用, PVC 性能的衰减与使用地点的温度有关。室外使用的 PVC 塑窗表面温度并不高(接近地面温度), 不足以引起 PVC 立即分解。但是由于 PVC 塑窗吸收太阳光中的红外线后转变为热能, 故使其表面温度较高, 特别是光、氧等因素的互相影响使热对 PVC 塑窗的老化起加速作用, 温度愈高, 光老化降解速度愈快。试验表明温度每升高 10℃, 降解速度就相应快 1 倍。这就涉及到有色特别是棕色、深色异型材的光、热稳定性问题。不同颜色的塑窗在相同气温下其表面温度差异很大, 光、热稳定性也会明显不同。表 2 列出了黑、白两色 PVC 塑窗在阳光照射下的表面温度。由表 2 可看出, 白色 PVC 塑窗的表面温度与空气温度相差较小。因此, 在气温较高地区推荐使用白色的 PVC 塑窗或外侧为白色内侧为有色的复合层窗。此外, 气温随季节和昼夜而发生的热冷交替变化也对 PVC 塑窗老化产生一定的影响。

表 2 阳光照射下 PVC 塑窗表面温度

制品颜色	空气温度 /℃	制品表面温度 /℃
白色	30	40
	5	15
	-5	5
黑色	30	70
	5	45
	-5	35

PVC 受热容易分解, 如有氧气存在则更为剧烈。表 3 为 PVC 在氧气、空气和氮气中热氧化降解的速度比较。从表 3 可知, 在氧气氛下 PVC 脱 HCl 的速度最快。

表 3 PVC 脱 HCl 量(182℃, 30 min)

气氛	PVC 脱 HCl 量 / $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$
氮气	70
空气	125
氧气	225

湿度也是影响 PVC 塑窗老化的一个重要因素。

同样气温下在非常潮湿的地区比在干燥地区老化速度快得多。气候干燥时, 臭氧分散并消失, 而在潮湿气候中, 臭氧会附着在水滴上, 变成暂时的氧化水, 它与 PVC 塑窗接触也会使 PVC 塑窗发生氧化。

此外, 地理位置及其它条件如风、灰尘及大气污染等对 PVC 塑窗的老化性能也有一定影响。

2 防止 PVC 塑窗老化的一些措施

2.1 冲击改性剂的选择

目前适用于 PVC 窗(门)异型材的耐候性优良的冲击改性剂主要有 3 类, 即氯化聚乙烯(PE-C)、(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)、丙烯酸酯类共聚物(ACR)。

PE-C 改性 PVC 应用最早, 但该产品加工范围窄, 会引起制品变黄等现象, 在市场上呈明显减少的趋势。

E/VAC 的年用量在这 3 种冲击改性剂中最大, 约占 55% 以上, 但由于其挤出加工温度范围较窄, 并且会降低维卡软化温度, 使用量开始降低。

ACR 具有熔融温度低、加工流动性好、加工温度范围宽等优点, 制品外观色白、光滑、细密, 具有优良的冲击强度和耐候性。选用 ACR 类改性剂将是提高 PVC 塑窗耐候性的一条有效途径。

2.2 稳定体系的选择

PVC 塑窗型材配方中的稳定剂除了要承担热稳定性外, 还须兼有耐候性及可加工性。最常用的热稳定体系主要有铅盐、钡-镉及有机锡 3 大类, 它们都是 PVC 较理想的热稳定剂, 其中有些还兼有较强的光、热稳定作用。

铅盐稳定体系效果最佳且价格低廉, 它与金属皂类及润滑剂配合使用时具有良好的加工流动性、热稳定性及耐老化性, 在国内外 PVC 加工中占有较大比例。它对 PE-C 改性 PVC 有很好的稳定效果。

钡的热稳定性好, 镉的光稳定性好, 钡-镉稳定体系兼具光、热稳定性, 适于户外使用。若将铅与钡-镉稳定剂复合使用, 则可进一步提高光热稳定性和耐候性, 并可减少制品白化程度, 但镉的毒性较大。

有机锡稳定剂中, 硫醇锡的热稳定性较好, 但耐候性差。锡系中耐候性最好的是二月桂酸二丁基锡、马来酸锡。

2.3 着色剂的选择

多年来国内外的使用经验表明, 白色塑料门窗能作为耐久性的建筑材料。金红石型 TiO₂ 具有立

方体结构,它的密度高,结晶结构稳定,折射率大,能有效地散射光线,光学稳定性高,对材料的保护效果显著,适于户外使用。金红石型 TiO_2 是白色塑窗最理想的着色剂,同时兼有屏蔽和散射紫外线的作用。

在我国一般气候条件下,制造 PVC 塑窗型材时配用 4 ~6 份 TiO_2 即可,在光辐射很强、气温较高的地区可适当增加配用量。若采用有机锡稳定体系时,需配用 12 ~15 份 TiO_2 。

对于有色 PVC 塑窗异型材,要采用耐 200℃ 以上高温、耐光性强(7 ~8 级)、耐酸碱(>4 级)及耐迁移性(5 级以上)的颜料作为着色剂。也可以采用复合共挤出工艺,用聚甲基丙烯酸甲酯薄层或膜挤塑在白色型材外表面,可采用后加工印色的方法。

2.4 紫外线吸收剂及抗氧剂的选用

在 PVC 塑窗异型材配方中如果选用有较好光、热稳定性的体系,如铅稳定体系中的二盐基亚磷酸铅,不仅有较好的热稳定作用,而且有良好的紫外线屏蔽作用,并兼有抗氧剂的功能,加上体系中还有能

屏蔽及散射紫外线的 TiO_2 ,故一般情况可不再添加紫外线吸收剂及抗氧剂。但在气候炎热、光辐射强烈的地区,为了进一步提高耐候性,可适量添加紫外线吸收剂 UV -531 或 UV -9 等。但值得注意的是,这类助剂与其它助剂的匹配具有强烈的选择性。

3 结语

影响 PVC 塑窗耐候性的因素很多,在产品质量一定即内因有保证的情况下,PVC 塑窗的耐候性则取决于大气的影 响。大气环境的因素是一个变量,随着季节、时间的变动而改变,同时也随着地理条件的不同而变化。其中紫外线是使 PVC 材料老化的主要因素,热和潮湿的共同作用也会使 PVC 材料降解。同时由 PVC 材料老化机理得知,PVC 窗框型材的老化过程主要是在光、热、氧综合作用下使高分子链发生交联、断裂以致变色、强度下降的过程,在制造 PVC 塑窗型材过程中,选择好的改性剂、稳定剂、着色剂、紫外线吸收剂及抗氧剂等,是防止 PVC 塑窗老化,提高 PVC 塑窗耐候性最主要的措施。

AFFECTING FACTORS WEATHERING RESISTANCE OF POLYVINYL CHLORIDE PLASTICS WINDOW AND MEASURES OF PREVENTING AGEING

Wang Xiujiang

(Build Troops Railroad House Property in Qiqihar, Qiqihar 161000, China)

ABSTRACT The internal cause and external cause which affect the weathering resistance of polyvinyl chloride(PVC) plastics window are analyzed. It is pointed out that internal cause includes random connection, unsaturated double bond and branched chain in molecule struture, and external cause is enviromental factor, i. e. the oxidation caused by light, heat, oxygen and effects of humidity. Measures such as choosing impact modifier, stabilizer, colorant, ultraviolet absorbent and antioxidant are put forward to prevent PVC plastics window ageing.

KEYWORDS polyvinyl chloride, plastics window, ageing, weathering resistance

欢迎查询有关广告

对于在我刊刊登的所有广告,如读者需要查询更详细的资料或了解情况,请填好《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料,以满足您的要求。如需购买任何广告单位的材料、设备、仪器及配件等产品,我社将帮助您联系,以保证产品质量,争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

《工程塑料应用》读者查询广告资料服务卡

No. _____

读者姓名 _____ 单位 _____

通讯地址 _____ 电话 _____ 邮政编码 _____

欲获得《工程塑料应用》 _____ 年第 _____ 期第 _____ 页 _____

广告中有关 _____ 的详细资料。

如空位不够,请另附纸。填好后请寄回。

山东省济南市 108 信箱杂志社

邮政编码: 250031