

门窗用未增塑聚氯乙烯型材人工耐候试验相关性研究

张红雨¹, 张辉², 陈静¹, 肖艰¹, 冯晓雷²

(1. 浙江省计量科学研究院, 杭州 310013; 2. 浙江省质量技术监督检测研究院, 杭州 310013)

摘要: 通过使用人工耐候试验方法对门窗用未增塑聚氯乙烯(PVC-U)型材进行老化试验, 对结果进行了对比分析。得到PVC-U在几种试验条件下的结果排序, 并对自然试验与人工加速试验相关性进行了分析, 认为红外线对材料老化的影响不可忽视, 为生产和科研单位进行生产研发、试验检验及标准的制定等工作提供了参考。

关键词: PVC-U; 耐候; 老化; 相关性

中图分类号: TB324; TQ630 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2011)04-0045-04

Research on Relativity of Artificial Weathering Tests of PVC-U Section Bar for Doors and Windows

ZHANG Hong-yu¹, ZHANG Hui², CHEN Jing¹, XIAO Jian¹, FENG Xiao-lei²

(1. Zhejiang Province Institute of Metrology, Hangzhou 310013, China;

2. Zhejiang Test Academy of Quality and Technical Supervision, Hangzhou 310013, China)

Abstract: Weathering tests of PVC-U section bar for doors and windows were carried out with artificial weathering test methods and the results were analyzed. The ordering of results of UPVC under several test condition were obtained. The relativity of artificial weathering test with natural exposure test was analyzed. It was considered that the influence of infrared radiation is important to material aging. The purpose was to provide reference for research, test, and standards drafting.

Key words: PVC-U; weather resistance; aging; relativity

未增塑聚氯乙烯型材(以下简称PVC-U型材)是无增塑剂的PVC, 由于具有良好的耐腐蚀、密封性、隔热隔音性、易于清洁等优点, 被广泛应用于建筑行业。同时, 由于建筑门窗常年在户外使用, 直接受到日晒、雨淋、风吹、环境污染、PVC材料自身的特性以及加工工艺等影响, 其老化后物理化学性能的改变对

其外观及安全使用有一定的影响, 因此PVC-U型材的耐候性是其质量检验中的一个重要项目。

1 影响PVC型材耐候性的环境因素

从PVC老化机理上看, 影响PVC型材耐候性的

收稿日期: 2011-03-07

作者简介: 张红雨(1975—), 女, 上海人, 高级工程师, 主要从事环境试验与研究。

主要环境因素为光、热、氧气。

1.1 光

根据 CIE N.185—1989 的定义, 能够到达地面的自然光是由 295 ~ 3 000 nm 的辐射光组成的, 包括紫外光、可见光、红外光等。由于材料受到光的照射引起的高分子链的断裂取决于光能与离解能的大小以及其化学结构对波长的敏感性, 紫外辐射含有较高的能量, 因此在太阳光谱中紫外光是造成材料老化的主要因素。同时, 材料吸收红外线和可见光后产生的热能会加速高分子的降解。

1.2 热

温度每升高 10 ℃, 高分子材料光化学反应速率提高 1 倍。温度的升高会使高分子链的运动加剧, 一旦超过化学键的离解能, 高分子链就会降解或基

团脱落, 并产生新的基团。

1.3 氧气

氧气是引起高分子材料老化的主要原因之一。由于氧原子的渗透性, 攻击高分子主链上的薄弱环节, 形成高分子过氧自由基或过氧化物, 从而引起高聚物主链断裂, 导致材料老化。

除了以上因素外, 自然环境中雨水和湿度、气体、微生物、酸雨、污染物等因素都会影响老化进程, 因此 PVC 型材的自然老化被各种因素共同影响。

2 人工耐候试验

分别采用了紫外荧光灯^[1-2]、氙灯^[3]、金属卤素灯^[4]作为试验光源, 进行了人工耐候性试验方案, 见表 1。

表 1 人工气候加速试验方法和条件

Table 1 Method and condition for artificial weathering tests

试验代号	试验名称	主要试验条件
A	金属卤素灯 40 ℃ 连续试验	(120 ± 12) kW/m ² , 280 ~ 3 000 nm, 连续照射, 箱体为温度 (40 ± 2) ℃
B	金属卤素灯 55 ℃ 连续试验	(120 ± 12) kW/m ² , 280 ~ 3 000 nm, 连续照射, 箱体温度为 (55 ± 2) ℃
C	荧光紫外灯试验	0.69 W/m ² , UVA-340, 黑标准温度 (60 ± 3) ℃ 辐照暴露 8 h, 黑标准温度 (50 ± 3) ℃ 无辐照暴露 4 h, 为 1 个周期
D	氙灯试验	300 ~ 400 nm, 60 w/m ² , 黑标准温度 (65 ± 2) ℃, 连续光照, 喷水时间为 (18 ± 0.5) min, 无水时间为 (102 ± 0.5) min

3 结果和讨论

3.1 色差

按照上述试验方法对同批次 PVC-U 型材进行不同试验, 试验后按照 GB/T 8814—2004^[5] 要求测试色差。试验结果如图 1 所示。

从外观上看, 人工气候试验后的样品呈现白色—淡黄色—深黄色—黄褐色—棕褐色—黑色的变化全过程。从 ΔE 值来看, 所有试验后 ΔE 值在试验开始后均呈现上升状态, 但变化速率并不稳定; 从外观上则表现为在某一时间内颜色呈现“突变”现象。分析其原因, 可能是由于老化过程的复杂化学反应所致, 在受到外界各种因素尤其是紫外光的影

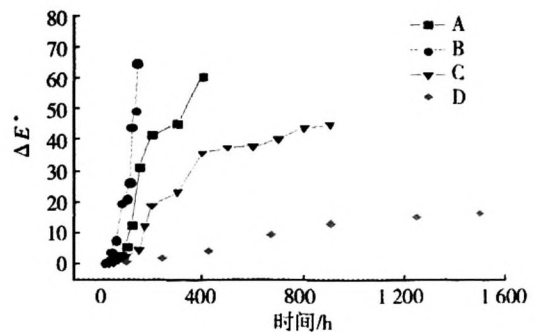


图 1 PVC-U 老化试验 A/B/C/D 后的色差试验

Fig. 1 Color difference tests after UPVC weathering tests A/B/C/D

响后, 材料分子的 C—H 和 C—Cl 等化学键被逐步打开, 老化进程逐渐深入, 颜色逐渐发生变化, 直至到达某一点, 在各种因素包括 ·H 和 ·Cl 自催化等作用下, 高分子链集体断裂, 反应速率增加, 因此呈现颜色“突变”的现象。

从色差均匀性看,试验A,B,D的样板表面颜色比较均匀,但试验C紫外老化后样品表面颜色不均匀,样品表面有类似于水流状的印迹,可能是冷凝周期中水流对样品表面进行冲洗,部分老化后有颜色的材料脱落造成的。

对试验A,B进行比较, ΔE^* 值总体变化趋势非常相似,55℃的试验比40℃的试验老化速率更快。分析其原因,在其他条件一致的前提下,提高温度会使材料老化速度加快, ΔE^* 值变化速率随之加快。由此推测,PVC-U型材对温度因素非常敏感,提高温度能加快材料的老化速率。

从 ΔE^* 值来看,达到同样的外观老化程度,从快到慢依次为:金属卤素灯55℃连续试验、金属卤素灯40℃连续试验、紫外灯试验、氙灯试验。分析其原因,PVC-U型材中的C—H和C—Cl敏感波长均在紫外光区,紫外灯试验是对日光中紫外光谱的强化,因此老化速率较快。氙灯试验对自然日光的模拟主要集中在紫外光和可见光部分,因此从老化速率上相对紫外灯试验缓慢。金属卤素灯是光谱范围在280~3000nm的全光谱试验,除了紫外和可见光,还包括了红外光谱。尽管紫外光是引起老化的主要因素,红外光和可见光不会使大多数化学键断裂,但材料在吸收红外线和可见光后产生的热能会加速高分子的降解。金属卤素灯连续试验对PVC-U型材的老化速率比较快,由此推测PVC-U型材对热这一因素比较敏感,其材料比较容易吸收日光中的红外线,然后转换为热能,同时在光和氧的相互作用下,使老化进程变快。另外紫外灯试验相对金属卤素灯试验较慢的原因,除了上述光谱分布外,试验设计也是一个因素。由于考虑到实际应用,本次紫外灯试验参考了GB/T 16422.3—1997中7.2暴露方式1的要求,即采用辐照8h、无辐照4h为1个周期,光照周期仅占整个周期的2/3,因此从总试验时间来说相对较长。

3.2 冲击强度

试验后样品参照GB/T 8814—2004相关要求测试冲击强度。试验结果如图2所示。

所有试验后样品冲击强度值均随着时间的增加总体趋势减小,其中部分数据上下波动主要是由于样品的不均匀性引起。从趋势来看,试验A和B比

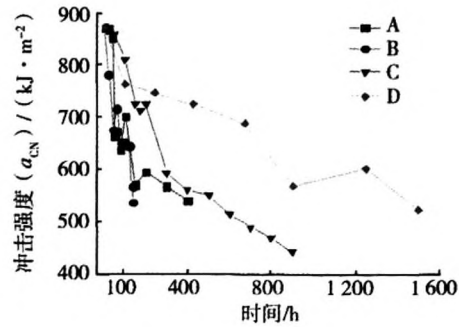


图2 PVC-U老化试验后的冲击强度试验 $t-a_{cn}$

Fig. 2 Impact strength tests $t-a_{cn}$ after UPVC weathering tests

较相近;从变化速率排序来看,冲击强度与色差变化排序基本一致。

3.3 红外光谱分析

对试验B金属卤素灯40℃试验400h前后的谱图进行分析,如图3所示。PVC-U型材的主要成分是聚氯乙烯,试验前在 $2854\sim 2921\text{ cm}^{-1}$ 处出峰,推测是饱和烷烃C—H伸缩振动。在 $2854\sim 2921\text{ cm}^{-1}$ 处基本看不到峰,而出现了 3396 cm^{-1} 的峰,推测 3396 cm^{-1} 处的峰是被氧化后的O—H伸缩振动。PVC-U型材试验前在 1434 cm^{-1} 处出峰,推测是—CH₂—弯曲振动,试验后—CH₂—峰值有所减弱,估计是部分被老化脱去的原因。同时,在 1630 cm^{-1} 处出峰,推测是C=C伸缩振动,原因是C—Cl键能相对较小,受到光辐射后—H和—Cl不稳定脱出,在材料内部形成C=C结构。从理论上说,出现C=C后颜色即会发生改变,双键数目越多,颜色越深,这和前面色差比较的结果是一致的。同时,脱出的游离HCl的存在对聚氯乙烯的分解有催化作用,这样也解释了颜色在某种程度上“突变”的情况。图3中其他试验与试验B的谱图非常相似,出峰位置基本一致,可见上述几种试验的老化产物基本一致。

3.4 相关性研究

对同批次样品自然气候试验下的结果与人工气候试验下的结果进行比较发现,在自然气候下,样品 ΔE^* 值在试验开始后短时期内快速上升,在达到一定程度后缓慢上升,与人工气候下的样品有一定区别。分析其原因,户外空气及降雨中的污染物包括烟尘、悬浮颗粒物、汽车尾气以及其他有机物

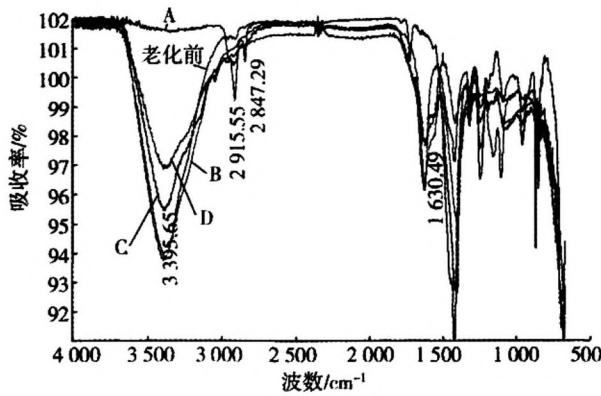


图3 PVC-U试验前后红外光谱

Fig. 3 PVC-U IR spectrum of before and after the tests

等在样品表面吸附或与样品表面产生化学反应,所以尽管试验后进行了清洗却无法完全清除,导致样品表面颜色快速变化。在试验后期,随着材料老化进程的深入,样品表面逐渐被老化, ΔE 值逐渐增大。从加速倍率来看,自然气候老化和人工气候老化的相关性并非恒定,随着人工试验的进行,试验加速倍率均呈现比较相似的走势——逐步增加并且增加幅度逐渐加大。从冲击强度来看,其排序与 ΔE 值变化一致。

4 结论

1) 针对PVC-U型材,达到同样的外观色差,从快到慢依次为:金属卤素灯 55 °C连续试验、金属卤素灯 40 °C连续试验、紫外灯试验、氙灯试验。冲击

强度与色差变化排序基本一致。

2) 通过色差值、冲击强度值的变化比较了自然气候和人工气候的相关性,其结果是:随着人工试验的进行,加速倍率逐步增加且增幅逐渐加大。

3) PVC-U型材对温度比较敏感,提高温度能加快材料的老化速率。紫外光是引起材料老化的主要因素。材料在吸收红外线和可见光后产生的热能会加速材料老化,因此红外线对材料老化的影响不可忽视。

参考文献:

[1] GB/T 16422.1—2006, 塑料实验室光源暴露试验方法 第1部分:总则[S].
 [2] GB/T 16422.3—1997, 塑料实验室光源暴露试验方法 第3部分:荧光紫外灯[S].
 [3] 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[S].
 [4] GB/T 2423.24—1995, 电工电子产品环境试验 第2部分:试验方法 试验模拟地面上的太阳辐射[S].
 [5] GB/T 8814—2004, 门、窗用未增塑聚氯乙烯(PVC-U)型材[S].

(上接第36页)

参考文献:

[1] 周明善,徐铭,李澄俊,等.毫米波无源干扰技术及膨胀石墨在其中的应用[J].微波学报,2008,24(1):80—86.
 [2] 张倩,张勇,闫军,等.膨胀石墨用燃爆剂的配方优化设计[J].火工品,2008(5):28—30.
 [3] 卢锦花,李贺军.石墨层间化合物的制备、结构与应用[J].炭素技术,2003(1):21—26.
 [4] 高林,张庆,马玲.膨胀柔性石墨块制备及其结构表征

[J].非金属矿,2006,29(4):25—27.
 [5] 吴翠玲,翁文桂,陈国华.膨胀石墨的多层次结构[J].华侨大学学报(自然科学版),2003,24(2):147—150.
 [6] 赵衡阳.气体和粉尘爆炸原理[M].北京:北京理工大学出版社,1996:72—92.
 [7] 陈智刚,赵太勇,侯秀成.爆炸及其终点效应[M].北京:兵器工业出版社,2004:72—137.
 [8] 曲志明,周心权,汪洋,等.瓦斯爆炸气相爆轰参数的数值计算与分析[J].西安科技大学学报,2006,26(3):321—324.