

硬聚氯乙烯气候老化行为规律研究

胡行俊

(广州合成材料研究院 广州 510665)

摘要 通过半硬和硬聚氯乙烯材料(RPVC)户内外气候老化力学性能数据,分析了室内外环境与地区条件对材料气候老化行为的影响,并阐述了材料气候老化规律与材料本身配方,加工工艺条件等的依赖性;探索了材料人工光加速老化与广州户外自然大气老化的相关性,求取了 RPVC 材料缺口冲击强度保留率的线性回归方程,并推算了材料的户外老化寿命。

关键词 硬聚氯乙烯 气候老化 规律

中图分类号 TG172.3 P46 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2002)01-0045-04

STUDY ON WEATHERING AGING REGULARITY OF RPVC

HU Xingjun

(Research Institute of Synthetic Materials, Guangzhou 510665)

ABSTRACT Based on the collected data of mechanical properties of RPVC after long term exposure indoor and outdoor at different areas, an analysis was made of the influence of the weathering conditions on aging performance of RPVC. The dependance of the weathering aging regularity on the composition and processing of RPVC materials was also described. The relationship of the test results between a xenon lamp accelerating test and the natural weathering test in Guangzhou on RPVC was established. A regression equation $Y = a - bX$ was derived to describe the residual ratio (%) of notched impact strength of RPVC after exposure to X - UV with an irradiating energy of 300 nm ~ 400 nm (MJ/m^2). According to the equation, with help of indoor testing one can estimate the weathering life time of RPVC under real outdoor exposure.

KEY WORDS RPVC, weathering aging, regularity

聚氯乙烯材料属量大面广的通用塑料,自 50 年代问世以来,人们一直在努力开发利用这类材料制造出了软、硬聚氯乙烯制品。膜材多数是农用、包装、日用等;半硬材如电线包复、医药食品包装等;硬材主要是建材,如上、下水管、板材、型材等。从近二年市场需求发展看,硬材的产量已超过了软材,尤其随建筑行业的拓展,硬聚氯乙烯材料的发展更具备了开阔的空间,可以说硬材在我国国民经济建设与人们日常生活中正发挥着非常重要的作用。通过多年来的试验探索了人工加速老化与广州户外自然气候老化的相关性,求取了 RPVC 材料缺口冲击强度保留率的线性回归方程,推算了材料在广州户外的老

化寿命。

1 试验方法

材料:通用 PVC 树脂(K57—60)与改性 PVC 树脂

试样:直接从生产机台截取,裁切标准件和粉料经混炼,压制后裁切标准件。

户外自然暴露:按 GB3681 标准,试样采取朝南 45 暴露角,固定在木框上,分别在广州站(2)、万宁、内蒙海拉尔地区进行试验;环境条件如表 1 所示。

人工气候暴露:按 GB9344 标准进行试验;选用美国 ATLAS ci 65/DMC—4 型人工气候仪;光源为

Table 1 Weathering Condition

地区	地理位置	年均气温,	年均相对湿度, %
万宁站	E 11005 N18058	24.2	86
广州站(2)	E 113019 N23008	22.3	76.0
海拉尔站	E 12005 N49010	- 1.2	71.0

国家自然科学基金资助项目(5989141- 3)

收到初稿:2000-11-15;收到修改稿:2001-01-08

作者简介:胡行俊,女,1937 年生,教授

Tel:020- 52305245

6500 W 水冷式氙灯、泸光选用硅/硼玻璃作内外泸光罩;黑板温度为 63 ± 3 ;箱内平均气温为 45 ;相对湿度为 $65\% \pm 5\%$;降雨周期为连续光照下每 120 min 降雨 18 min;监控 340 nm 辐照瞬时值为 0.44 W/m^2 .

力学性能:按 GB1040、GB1043、GB8814 标准评价试样拉伸强度,断裂伸长率和缺口冲击强度.

2 结果与讨论

2.1 RPVC 户内外大气环境老化行为规律

图 1 展示了 RPVC 通材 1# 板材和 2#、3# 包复材在广州站(2)户内外气候老化结果.

显然,试样 1# 户内外的缺口冲击强度保留率变化趋势不同,户内 15 年仍有 90% 以上,而户外 10 年已降至 40% 左右.

试样 2# 和 3# 的配方和加工工艺条件虽然相同,只是颜色不同,2# 添加炭黑为黑色,3# 添加酞菁绿为绿色,两者户外暴露试验结果绝然不同,由于炭黑是一种非常有效的紫外线屏蔽剂,致使 2# 在广州户外暴露了 7 年,主要力学性能未发生明显的变化,可以看出当试验进入第二年,2# 的力学性能保留率已几乎是 3# 的两倍.

若取试样 3# 较敏感指标—断裂伸长率保留率的户内外状况对比,户外 7 年已降至 40% 左右,而户内 15 年几乎尚有 100%. 说明户内贮存试验,各试样主要力学性能都保持在原有状况.因此,不仅是 RPVC,可以说绝大部分高分子材料,户外与户内气候老化机理,老化状态与规律是不相同的.

2.2 RPVC 随南北地区气候老化规律的差异性

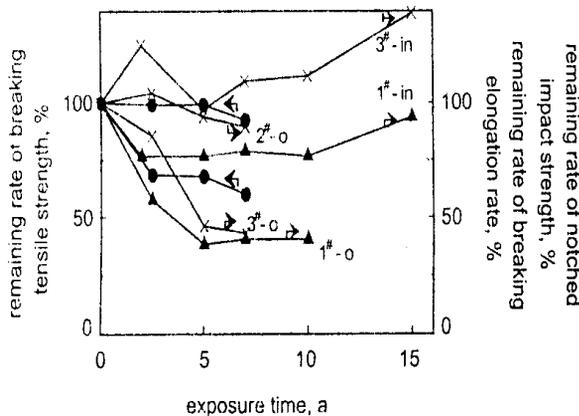


Fig. 1 Changes of mechanical properties of outdoor and indoor exposure in Guangzhou on RPVC

—remaining rate of breaking tensile strength, %
 —remaining rate of notched impact strength, %
 X—remaining rate of breaking elongation rate, %
 o—outdoor, in—indoor

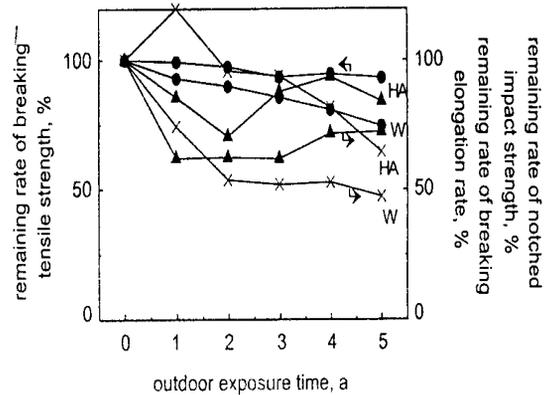


Fig. 2 Changes of mechanical properties of outdoor exposure in different area on RPVC 4#

—remaining rate of breaking tensile strength, %
 —remaining rate of notched impact strength, %
 X—remaining rate of breaking elongation rate, %
 W—Wangning, HA—Hailaer

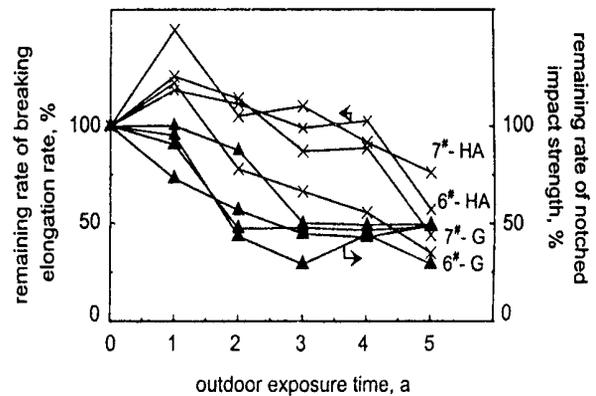


Fig. 3 Changes of mechanical properties of outdoor exposure in different area on RPVC 6#, 7#

—remaining rate of notched impact strength, %
 X—remaining rate of breaking elongation rate, %
 G—Guangzhou, HA—Hailaer

将试样 4# 管材(通材)和试样 6#、7# 型材(改性材)分别同时置于南方万宁或广州站(2)和北方内蒙海拉尔试验,气候老化结果见图 2 和图 3.

各种试样在万宁和广州地区户外气候老化速度几乎是海拉尔的二倍.由此可见,地区纬度高低直接影响着高分子材料的气候老化状况.从多年来的研究并结合老化机理分析,应该说低纬度地区直接接受太阳紫外辐射能量比较强.据广州站(2)1992 年~1998 年监测累积接收太阳紫外辐射能量年均值约为 $240 \text{ MJ/m}^2(45)$

如果将两组配方相同的通用管材试样 4# 和 5# 同时在广州地区户外进行暴露试验,尽管两者接受了相同紫外辐射能量,可是二者气候老化规律是不同的,见图 4,因而也就提出了加工工艺条件对材料老化性能影响的重要性.

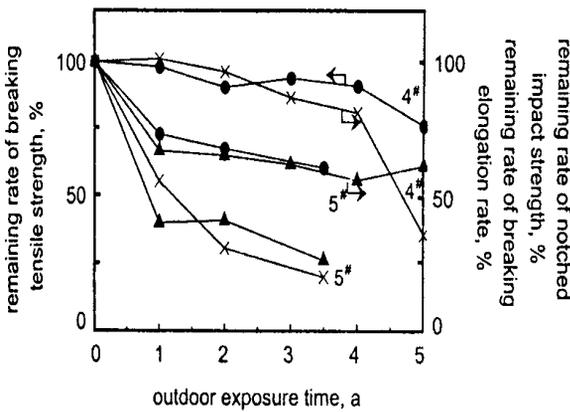


Fig. 4 Changes of mechanical properties of outdoor exposure in Guangzhou on RPVC 4[#]、5[#]

— remaining rate of breaking tensile strength, %;
 — remaining rate of notched impact strength, %;
 X — remaining rate of breaking elongation rate, %;

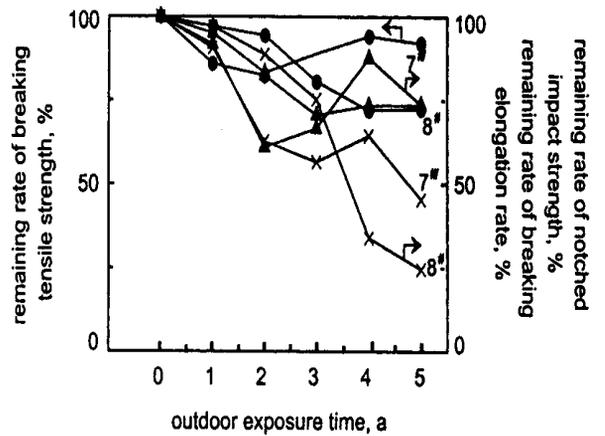


Fig. 6 Changes of mechanical properties of outdoor exposure in Guangzhou on RPVC profiles

— remaining rate of breaking tensile strength, %;
 — remaining rate of notched impact strength, %;
 X — remaining rate of breaking elongation rate, %;

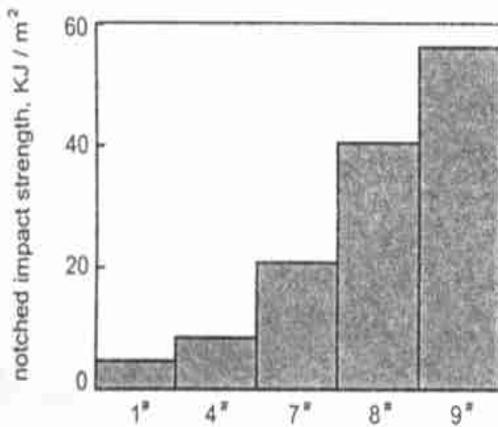


Fig. 5 Notched impact strength of RPVC profiles

1[#]、4[#]、8[#]是铅盐稳定体系,7[#]是有机锡稳定体系,9[#]是稀土稳定体系

我们知道硬聚氯乙烯加工过程中最关键的问题是 PVC 颗粒形态的转变,它直接影响了材料的力学性能,所以凡树脂的选用,各种助剂的添加,捏合温度和时间的掌握,挤出设备和工艺条件的选择等与此问题相关.分析图 4 结果,两试样在广州户外暴露一年后,试样 4[#] 各主要力学性能指标都已高于 5[#] 的二倍多.

由于材料发展紧随市场走向,建材行业对 RPVC 型材的要求越来越高,总目标是要有足够刚度、韧度,又要有优良的耐气候性.因此当前 RPVC 型材多数采用了改性,经过改性后的 RPVC 最明显的特点是材料的冲击韧性成倍的提高,如图 5. 缺口冲击强度最初由几 kJ/m² 提高到十几 kJ/m². 直至今今达 40~50 kJ/m²,这不能不说是 RPVC 材料的一大成就.

随着改性 RPVC 冲击韧性的提高,材料的耐气候性也得到了相应的改善,图 6 展示了两组型材试样 7[#] 和 8[#] 在广州站(2) 户外气候老化力学性能的老化规律.

试样在广州户外暴露了 5 a 或更长时间,其缺口冲击强度保留率仍有 70% 以上,可见改性会影响 RPVC 气候老化行为,分析其冲击强度变化趋势,气候老化从一开始,试样的冲击强度下降就较慢,至一年后下降趋势更趋平缓,因此它们的老化规律不像其他试样那样,在气候老化行为中,首先表现冲击强度下降很快.

2.3 RPVC 人工气候老化与广州户外大气老化相关规律的探讨

将几组试样同时置于广州站(2) 和人工气候仪中进行暴露试验,以缺口冲击强度保留率进行回归分析计算,得下列线性方程:

$$Y = a - bX \text{ (人工气候试验)} \quad (1)$$

(相关系数 = 0.961)

X — 300 nm ~ 400 nm 紫外能量值 UV — E (MJ/m²); Y — 缺口冲击强度保留率 (%)

$$Y' = a' - b'X' \text{ (广州户外大气试验)} \quad (2)$$

(相关系数 = 0.89)

X' — 户外暴露时间(年); Y' — 缺口冲击强度保留率 (%)

方程中 a、b 和 a'、b' 是实验常数,随试样种类而异.根据上述回归方程分别作图见图 7.

从图 7 可以看出选择前述的人工气候试验条件进行加速试验是合适的,不仅与广州户外自然大气

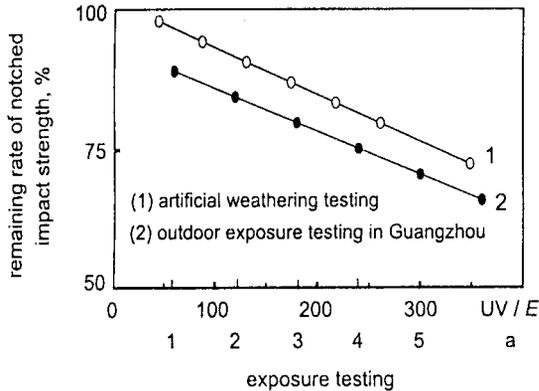


Fig. 7 Regression line on residual ratio of notched impact strength of RPVC profile (8#)

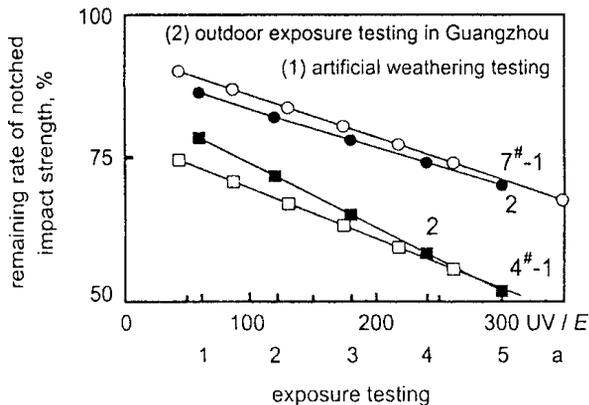


Fig. 8 Regression line on residual ratio of notched impact strength of RPVC Profile (7#', 4#)

的模拟性好,而且具备加速性.图 8 展示了另一组型材(7#)和管材(4#)试件人工加速试验与广州户外大气试验缺口冲击强度保留率的线性回归分析,结果都是令人满意的.

由上述方程同时可计算出这类改性 RPVC 型材在这种人工气候仪中试验 1000 h,其缺口冲击强度值约相当于广州户外大气暴露试验 3 a;若果按式推算这类型材的缺口冲击强度保留率下降至 50% 时,广州户外暴露时间约需 10 a.

3 结论

1 由于受太阳紫外辐射影响,RPVC 材料户外老化速度明显大于户内;北纬度低的地区比北纬度高的地区老化速度加快.

2 虽说人工加速老化的宗旨是快速,但首要关注的应是模拟性,这样的相关试验才有实际意义;由于高分子材料老化特征各不相同,且配方更是各异,所以用人工加速方法推算户外大气老化,应有针对性的对某一种材料的某一特定性能探求两者的相关性才能得到实际的结果.

3 在采用紫外能量作为评判老化时,必须结合试样本身情况来研究实际促使材料破坏的紫外辐射能量累积值.

参考文献:

- [1] 胡行俊. 腐蚀科学与防护技术, 1995, 7(3): 205
- [2] 胡行俊. 合成材料老化与应用, NO: 2(1999) 1

(上接第 44 页)

土早期热开裂、渗透性与钢筋腐蚀相结合,将实验室研究与实际工程环境统一起来,建立更加符合实际工程的钢筋混凝土结构失效评估体系,同时开展对已建成的钢筋混凝土工程的维护和保养方法的研究.

参考文献:

- [1] 李文伟,陈文耀. 第五届全国混凝土耐久性学术交流会论文集. 大连: 混凝土耐久性专业委员会, 2000. 1
- [2] 覃维祖. 第五届全国混凝土耐久性学术交流会论文集. 大连: 混凝土耐久性专业委员会, 2000. 8
- [3] Mehta P K. ACI SP, 1994, 144: 1
- [4] Kumiko Suda, Sudhir Misra, Kenichi Motohashi. Corrosion Science, 1993, 35: 1543
- [5] John P Broomfield, Cathodic and Anodic Protection. 1992, 9: 28
- [6] Lloyd J, Heidersbach R. Concrete International. 1985, 7(5): 45
- [7] Stretfull R F. Materials Protection. 1963, 2: 8
- [8] John P Broomfield. Bulletin of Electrochemistry. 1995, 11(3): 123

- [9] Hoar T P. Corrosion Science. 1967, 7: 341
- [10] 魏宝明, 储炜, 汪鹰等. 腐蚀科学与防腐蚀工程技术新进展. 北京, 化学工业出版社, 1999: 8
- [11] Lin S H. Corrosion. 1990, 46(12): 964
- [12] Benke N S, Hicks M C. Corrosion Science. 1990, 30(4/5): 393
- [13] Locke C E. 9th International congress on metallic corrosion, Toronto (Canada). National Research Council of Canada, 1984, 3: 225
- [14] 罗骥先, 傅翔, 宋人心等. 第五届全国混凝土耐久性学术交流会论文集. 大连: 混凝土耐久性专业委员会, 2000. 381
- [15] 乔生祥. 水工混凝土缺陷检测和处理. 北京, 中国水利水电出版社, 1997: 253
- [16] 乌日波利亚维希斯(, . .) (苏). 钢筋混凝土结构中混凝土强度评定与无损检测法. 北京: 人民交通出版社, 1991. 222
- [17] 孙成, 李洪锡, 张淑泉等. 材料导报. 2000, 14(5): 28
- [18] 翁端. 腐蚀与防护. 1992, 13(2): 105
- [19] 刘晓敏, 宋光铃, 林海潮. 材料保护. 1996, 29(6): 16
- [20] 黎学明, 张胜涛, 黄宗卿等. 腐蚀科学与防护技术. 1999, 11(3): 169
- [21] McKenzie S G. Corrosion Prevention & Control. 1987, 2: 11
- [22] Bennett K D, McLaughlin L R. Proc. SPIE, 1995, 2446: 71
- [23] Fuhr P L, Huston D R. Smart Mater. Struct. 1998, 7: 217
- [24] Fuhr P L, Huston D R, Mcpadden A J, Cauley R F. Proc. SPIE, 1996, 2719: 229
- [25] 赵筠. 第五届全国混凝土耐久性学术交流会论文集. 大连: 混凝土耐久性专业委员会, 2000. 224