

高聚物的老化试验

摘要

自然大气暴露和人工加速老化都是评价高聚物老化特性的常用方法。介绍了各种老化方法的特点、应用和相关标准。

关键词：高聚物；老化；自然暴露；人工加速

中图分类号：TQ317.6 文献标识码：A

文章编号：1672-9242(2005)03-0047-07

老化是高聚物如塑料、橡胶、涂料、胶粘剂等的自然特性，是高聚物在合成、改性和应用中必须要考虑到的一项重要指标。高聚物的老化往往会影响到它的使用，并造成经济损失。

如何评价高聚物的老化是人们一直以来都相当关注的问题。目前，主要有2类方法：自然大气暴露和人工加速老化。自然大气暴露是评价高聚物老化特性最真实的方法，但自然大气暴露有老化周期长、环境因素无法控制、试验结果重复性差等缺点。因此，人们一方面不断发明新的自然大气暴露方法；另一方面，人工加速老化试验得到了越来越广泛的应用。高聚物的人工加速老化可分为2种：光老化，即模拟真实环境中的阳光、温度、湿度等环境因素来加速高聚物老化；腐蚀试验，主要应用于涂层，采用盐雾、循环腐蚀等方法来加速涂层的老化。

下面分别简述自然大气暴露和人工加速老化这2类方法。

1 自然大气暴露

世界各地存在多种气候条件，在所有这些气候条件下进行材料的老化性能测试是不可行的。因此选择暴露气候条件应基于它们对材料老化的严酷性。在国内，亚热带和热带气候由于阳光辐照强、日照时间长、雨水充足，对高聚物的老化有明显促进作用，可用来作为

王俊, 揭敢新

(广州电器科学研究院 气候试验中心, 广东 广州 510300)

高聚物的基准老化位置。表 1 为广州电器科学研究所气候试验中心所辖的 2 个暴晒场的气象数据。图 1、2 为广州花都和海南琼海暴晒场局部图。

高聚物的自然大气暴露可以采用不同的暴露方式,各种不同的暴露方式有着各自的特点和用途^[1-3]。

1.1 直接暴露

直接暴露是将试样直接置于户外经受自然气候作用的老化试验方法。直接暴露的目的是使试样不受任何妨碍,直接经受阳光、温度、风和雨等所有气候因素的作用。这种试验能最真实地检验高聚物对自然气候的稳定性,是高聚物老化试验中最基本的方法。它能给出较为可靠的结果,因而一直受到广泛的重视,即使是各种加速试验得到广泛发展的

今天,人们仍将它放在重要的位置。

直接暴露的重要因素有开始暴露季节、暴露角度和暴露背板的设置等。有背板的直接暴露的特点是改变了试样的温度。试样后面无背板,空气流通,可以降低试样的温度。试样后面设置背板,试样背面的空气无法流通,试样温度高,一般来说有背板的试样比无背板的试样温度平均要高 15℃ 左右。图 3 为直接暴露。

直接暴露的主要相关标准有:ISO 877;ISO 2810;ISO 105-B03;ASTM D3679;ASTM D4726;ASTM G7;GB/T 3681。

1.2 玻璃板下暴露

玻璃板下暴露是自然大气暴露的一种特殊试验方法,它同直接暴露的主要不同在于试样的上方

表 1 广州花都和海南琼海气候特征

地点	类型	纬度	经度	海拔 /m	年均最高温度 /℃	年均最低温度 /℃	年平均温度 /℃	年平均湿度 /%	年降雨量 /mm	45°角时年太阳辐射量 (MJ·m ²)
广州花都	亚湿热气候	23° 08'	113° 17'	6.3	36.8	3.9	22.4	78.8	1492	4590
海南琼海	湿热气候	19° 15'	110° 28'	10	37.7	6.7	24.0	82.0	2108	4748



图 1 广州花都暴晒场局部



图 2 海南琼海暴晒场局部



图 3 直接暴露

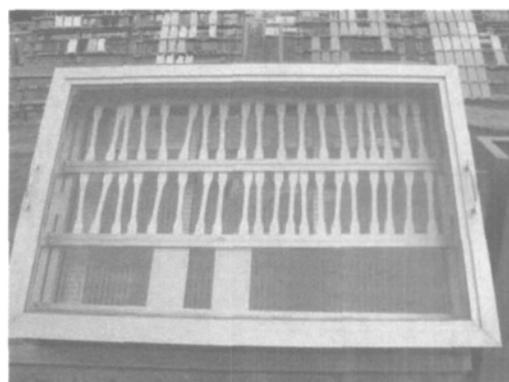


图 4 玻璃板下暴露

有一个玻璃顶盖。玻璃板下暴露主要是为了模拟高聚物在室内的使用环境。室内用的高聚物所受到的日光照射是先经过窗玻璃过滤的,它们如采用常规的直接暴露方法,是不可能对它们的耐老化性能或使用寿命作出正确评价或预测的。采用玻璃板下暴露,则能够尽量模拟实际情况。图4为玻璃板下暴露。

玻璃板下暴露的主要相关标准有:ISO 877; ISO 2810; ISO 105-B01; AATCC 111; ASTM G24; GB/T 14519; GB/T 14835。

1.3 黑箱暴露

黑箱暴露是一种户外利用黑箱提高试验温度的自然大气暴露试验方法,用镀锌铁皮做成箱子,外面涂成黑色,试样安置在箱子向阳空口处,若试样不足,则用涂成黑色的金属板遮盖空口处的空缺。

黑箱暴露主要是用来试验汽车外表用材料,如汽车漆、车顶遮盖材料和装饰条等高聚物。由于黑箱暴露的温度较高,湿润时间较短,使它更为接近汽车外用材料的使用条件。图5为黑箱暴露。

黑箱暴露的主要相关标准有:ASTM G7; ASTM D4141; SAE J1976。

1.4 IP/DP 箱和 TNR 控制系统^[4]

IP/DP 是 Instrument Panel/Door Panel 的简称。IP/DP 箱是一种测试汽车内饰材料耐久性和色牢度的玻璃下试验方法。IP/DP 箱最先由美国通用汽车公司设计推出用于汽车内饰件的自然老化试验,并形成了相应的企业标准,随后该试验方法为其它汽车生产企业所仿效。

IP/DP 箱可根据汽车内饰件的种类来选择试验条件,如玻璃类型、黑板的极限温度、试验周期等。图6为气候试验中心的 IP/DP 箱。

目前,气候试验中心的 IP/DP 箱已安装了 TNR 控制系统。TNR 是 Temperature Normalized Radiation 的缩写,中文意思是:温度校正(调节)辐射量。TNR 是控制 IP/DP 箱汽车内饰件老化试验周期4种方法中的1种,但相比其他3种方式,TNR 具有使用范围广、控制更精确等优点。TNR 兰利 (ly) 控制

是指当样品受到太阳辐射作用时,在太阳辐射所产生的效应中,考虑到了样品本身温度的作用。其单位是兰利 (ly)。TNR 兰利 (ly) 控制是 IP/DP 箱试验最近几年才采用的1种方法,它出现在 GMW3417 标准中。

IP/DP 箱的主要相关标准有:GM 2617M; GM 9538P; GMW3417; FORD DVM0020。

1.5 EMMAQUA

EMMAQUA 是 Equatorial Mount with Mirrors for Acceleration Plus Water Spray 的缩写,全称为用于加速试验带有镜面的赤道仪,通水。EMMAQUA 是一种自然老化加速方法,这种装置于20世纪60年代在 DEST 实验室发展起来。主要原理是利用10个平面镜把太阳光集中反射到试样上。这些镜面以大约8倍于全球平均入射光辐照强度,大约5倍于全球平均入射紫外光辐照强度将太阳光聚集到试样上。由于这种方法使试样暴露在整个加强了的自然阳光的光谱区域内,因此,它是一种可行的加速老化方法。

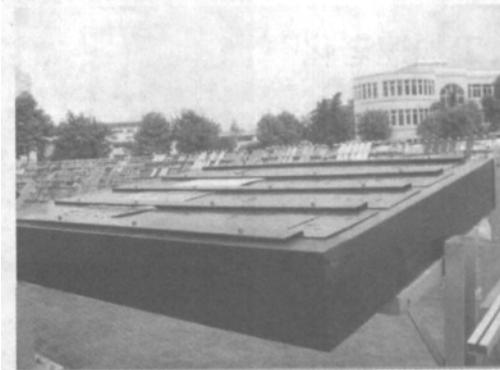


图5 黑箱暴露

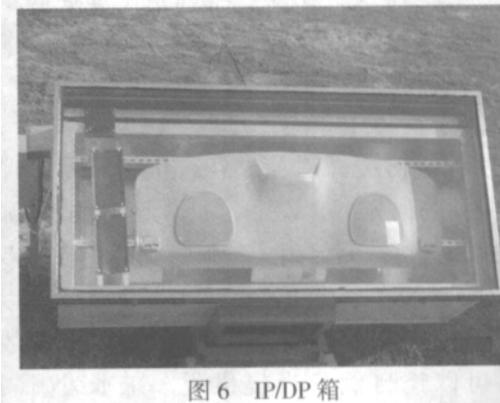


图6 IP/DP 箱

EMMAQUA 上装有光电跟踪装置,从日出到日落始终跟踪太阳转动,使镜面对着太阳,这样使试样受到的光照能量大大增强。由于太阳光会聚在试样上,试样的温度会显著升高,达 149℃ 以上,为降低温度,增加其模拟性,在 EMMAQUA 上装有鼓风机,对试样吹风,降低试样的温度。EMMAQUA 还带有喷水装置,以模拟试样在自然环境中所受雨水的作用。图 7 为气候试验中心的 EMMAQUA。



图 7 EMMAQUA

EMMAQUA 的主要相关标准有:ISO 877; ASTM D3841; ASTM D4364; ASTM G90。

2 人工加速老化^[2,5]

人工加速老化可分为光老化试验和腐蚀试验。光老化按光源的不同可分为碳弧灯、荧光紫外灯、氙灯等。腐蚀试验则分为传统盐雾试验、基本循环腐蚀试验和高级循环腐蚀试验等。

2.1 光老化试验

光老化试验主要是通过模拟自然大气暴露中的日光、温度、湿度等主要环境因素来加速高聚物的老化,以评价高聚物的老化性能。

2.1.1 碳弧灯

碳弧灯最初被德国合成染料化学家用来评估被染纺织品的耐光度。碳弧灯可分为封闭式碳弧灯和开放式碳弧灯。而封闭式碳弧灯则有单弧和双弧两种,电弧封闭在一个 Pyrex[™] 球中,这个球可以具有某些过滤功能,并可提供一个无氧环境;开放式碳弧灯可以比自然日光提供更多波长小于 300

nm 的紫外线,但是在 300~340 nm 波段上更接近自然光,并且比封闭式碳弧灯在更长波段上的偏离性更小。图 8 为日光、开放式碳弧灯和封闭式碳弧灯的光谱分布图。

从图 8 中看出不论是封闭式还是开放式的碳弧灯,同日光的光谱分布都有显著不同,因此,应用碳弧灯进行人工加速老化试验就有可能得到与实际情况相反的结果。现在,碳弧灯已经逐渐被氙灯所代替。

碳弧灯的主要相关标准有:ISO 4892-4; ASTM G152; ASTM G153; GB/T 16422.4。

2.1.2 荧光紫外灯

荧光紫外灯老化是以荧光紫外灯为光源,模拟并强化对高聚物老化影响最显著的紫外光谱,适当控制温度、湿度、喷水,并在试样上周期性地产生凝露的试验方法。



荧光紫外灯是由波长为 254 nm 的低压汞灯加入荧光物质 (如磷的共存物) 而成。荧光灯主要分为两种类型: 荧光灯 UVA (UVA-351 和 UVA-340) 与荧光灯 UVB (UVB-313)。其名称表示发射峰的特征波长 (nm)。图 9 为 UVB-313、UVA-340 和日光的光谱分布图。

UVB-313 的峰值波长在 313 nm 左右, 其能量几乎全部集中在 280 nm 到 360 nm 之间。其能量分布的波长范围比日光的要短, 在 360 nm 以上几乎没有能量。在使用 UVB-313 进行光老化试验时, 所得到的被测聚合物稳定性经常与户外自然大气暴露中的数据差异较大。

UVA-340、UVA-351, 其射线主要集中在 340 nm 到 370 nm 之间。UVA-340 的短波辐射与 325 nm 以下的日光直射很相似, 而 UVA-350 的短波光谱分布与透过窗玻璃的日光相似。

图 10 为 ATLAS UV2000 型荧光紫外箱。

荧光紫外灯的主要相关标准有: ISO 11507; ISO 4892-3; ASTM D4329; ASTM D499; ASTM G153; ASTM G53; SAE J2020; GB/T 16422.3; GB/T 16585。

2.1.3 氙灯

第 1 台使用氙灯的老化设备发明于 1954 年。由于氙灯过滤后的光谱分布与日光最接近, 因此, 氙灯成为目前世界上最广泛使用的人工光老化光源。

氙灯是一种精确的气体放电灯, 它使用石英球罩密封。通过配备不同的内、外滤管可以精确调节其光谱能量分布, 可以模拟多种条件下的自然光。图 11、12 为配备不同内外滤管的氙灯光谱与日光光谱比较图。

氙灯的优点不仅在于可以通过光学过滤控制其光谱分布, 而且能通过调节氙灯的功率来控制光强。在氙灯老化设备的发展过程中, 出现了 2 种仪器系统: 风冷和水冷氙灯设备。冷却类型对设备的总体设计和光学过滤系统都有影响。

图 13 为 ATLAS G5000 型氙灯老化试验箱。

氙灯的主要相关标准有: AATCC TM16; AATCC TM169; ASTM G151; ASTM G155; ASTM D6695; ISO 105; ISO 4892-2; ISO 11341; SAE J1885; SAE J1960; GB/T 1865; GB/T 16422.2。

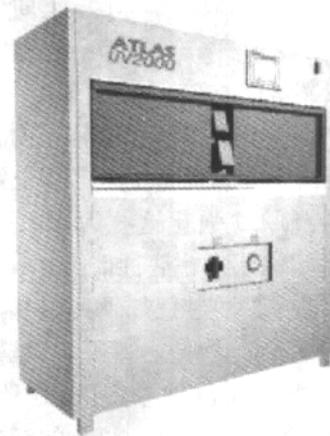


图 10 ATLAS UV2000 荧光紫外箱

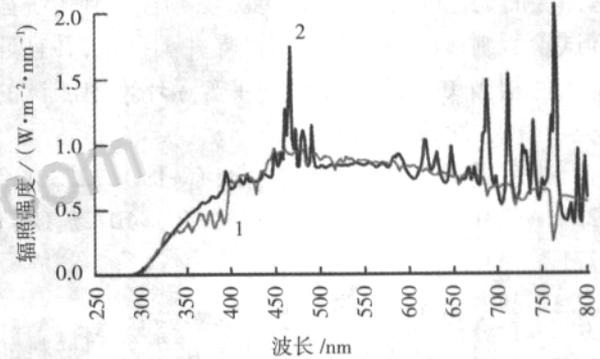


图 11 日光与氙灯光谱分布

1. 日光; 2. 氙灯 (内滤管: 硼硅玻璃 外滤管: 硼硅玻璃)

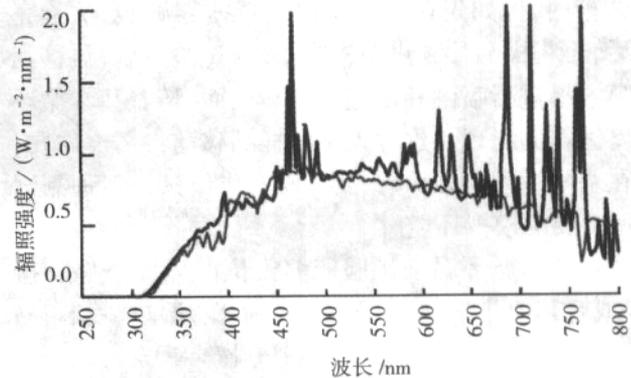


图 12 户内日光与氙灯光谱分布

1. 玻璃下日光; 2. 氙灯 (内滤管: 硼硅玻璃 外滤管: 钠钙玻璃)

2.2 腐蚀试验^[6]

腐蚀试验尽管没有光源, 但从传统上来说, 它也可以称为老化试验。腐蚀试验主要是测试材料在腐蚀环境下的耐老化能力。作为鉴定高聚物腐蚀性

能的一种手段,它主要应用于涂层。下面分别简述3种腐蚀试验方法。

2.2.1 传统盐雾试验

盐雾试验的基本原理是在盐雾箱内,将近似海水成分的水溶液喷射成雾状,充满整个箱内,配合温度、湿度的控制,并强化这些因素,进行加速老化,从而快速鉴定涂层的耐腐蚀能力。

盐雾对涂层的腐蚀过程如下:当盐雾的微粒沉降附着在涂层的表面上,便迅速吸潮溶解成氯化物的水溶液,在一定的温湿度条件下,这种氯化物水溶液或离解后的氯离子,具有很大的渗透能力,能够通过涂层的微孔而逐步渗入到材料体系内部,引起涂层的老化或底金属的腐蚀。必须注意到传统盐雾试验所制造的条件在现实世界并不存在,并且环境条件相当单一,因此,它与在实际环境中测试的材料的相关性并不好。

盐雾试验的主要相关标准有:ISO 7253;ISO 9227;ASTM B117;ASTM D1735;GB/T 10125;GB/T 1771。

2.2.2 基本循环腐蚀试验

基本循环腐蚀试验是一个尝试去复制材料的真实使用环境的方法。在循环测试的研究发展过程中,技术人员需要把样品陆续放置在有特定环境的试验箱内,例如先在盐雾箱内进行盐雾试验,试验完后,再将样品移到烘箱进行干燥,试验完后,再移到喷淋槽进行喷淋和浸泡等等。然而,随着基本循环腐蚀箱的出现,这种人工的样品移动将不再需要。在基本循环腐蚀箱内,就能够提供给试样多种测试所需要的模拟环境。

基本循环腐蚀试验能够模拟的环境条件有盐(或者其他化学物质)雾、水雾、干燥、湿热、喷淋、高温、腐蚀气体(如二氧化硫、二氧化碳等)等。

基本循环腐蚀试验可以快速鉴定测试样品的耐腐蚀性能,并与最终的使用环境有一定的相关性。

基本循环腐蚀试验的主要相关标准有:ASTM G85;ASTM D5894;ISO 11977;GM 4465P。

2.2.3 高级循环腐蚀试验

高级循环腐蚀试验是在基本循环腐蚀试验的基础上发展起来的,它可以提供比基本循环腐蚀试

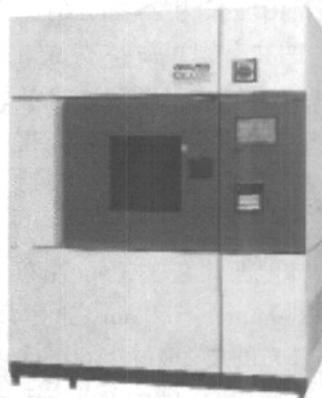


图 13 ATLAS Ci5000 氙灯老化试验箱



图 14 ATLAS CCX3000 高级循环腐蚀试验箱

验更多的环境条件,以便更真实地模拟出涂层的最终使用环境。

除了上述的基本循环腐蚀试验所能模拟的环境条件外,高级循环腐蚀试验还可以控制湿度、浸泡、第二电解液(可以成雾或直接喷淋)、低温、周围环境相同的温湿度等。

可以说高级循环腐蚀试验能够满足大多数的腐蚀试验要求,并与最终使用环境有良好的相关性,尤其是对汽车涂层来说。

图 14 为 ATLAS CCX3000 高级循环腐蚀试验箱。

高级循环腐蚀试验的主要相关标准有:ASTM G85;SAE J2334;GM 9550P。

3 结 语

综合阐述了比较常用的对高聚物进行老化的试验方法。可以看到,人工加速老化试验永远也无法与自然大气暴露条件完全一致。由于自然大气暴露条件变化千差万别,所以人工加速老化主要用于可控的、重复性的、可重现的和技术允许的条件。对

于很多高聚物来说,常用的人工加速老化方法所得到的结果与自然大气暴露的结果非常相近,但仍然无法等同。人工加速老化试验的主要作用是为高聚物的老化提供一个比较一致的基础,在自然大气暴露之前,就可以通过从人工加速老化试验中得到的结果来评价高聚物的老化特性。

参 考 文 献

- [1] Matt McGreer. 自然气候老化测试及应用[A]. 中美材料环境腐蚀与老化试验学术研讨会[C]. 2001:14-17
- [2] Matt McGreer. ATLAS Weathering Testing Guidebook[M]
- [3] 刘绍基, 杨育农等. 聚合物防老化实用手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999
- [4] 江鲁. IP/DP 试验及 TNR 测试系统[A]. 第三届中美材料环境腐蚀与老化试验学术研讨会[C]. 2004:36-43
- [5] Rudy Leber. Laboratory Weathering Devices[J]. 环境技术, 2002(1):9-16
- [6] Kevin Smith. Research on Automotive Materials Corrosion [A]. 第三届中美材料环境腐蚀与老化试验学术研讨会 [C]. 2004:100-123



Weathering Tests of Polymer

WANG Jun, JIE Gan-xin

(GWTC, Guangzhou Electric Apparatus Research Institute, Guangzhou 510300, China)

Abstract: Natural and artificial weathering test are general methods that determine weathering properties of polymer. The characteristic, use and related standards of each method are introduced in this article.

Key words: polymer; weathering; natural exposure; artificial acceleration

收稿日期:2005-04-11

作者简介:王俊(1978-),男,硕士研究生,主要从事高分子材料老化及寿命预估的研究工作。

论文降重、修改、代写请加微信（还有海量Kindle电子书哦）



免费论文查重，传递门 >> <http://free.paperyy.com>

阅读此文的还阅读了：

1. [大电机主绝缘多因子老化试验中试样线棒端部防晕技术的研究](#)
2. [高聚物粘结炸药温湿度载荷加速老化试验研究](#)
3. [老化试验对湿敏陶瓷元件湿-阻特性的影响](#)
4. [涂层织物湿热空气加速老化试验方法](#)
5. [汽车标定用失效催化器排放劣化指标一致性研究](#)
6. [高聚物的老化试验](#)
7. [固体推进剂使用寿命快速预测探索研究](#)
8. [储存后的乳液丁羧胶对推进剂老化性能的影响](#)
9. [对感应加热装置用电力电容器采用工频老化试验等的商榷意见](#)
10. [新型绝缘输电杆塔的发展及展望](#)