

几种塑料材料的老化试验研究

颜景莲

(广州电器科学研究院气候试验中心, 广州 510300)

摘要 考察和分析了6种塑料材料在我国西部自然环境条件下的老化性能和规律,分析和比较了6种塑料材料在拉萨和敦煌两种不同气候条件下的老化性能;并根据不同的试验标准进行了两种人工气候老化试验,比较了这两种方法与自然气候暴露试验结果的相关性。结果表明,不适当的人工气候老化试验方法有可能导致材料失效机理的失真,因此选用材料时必须慎重。

关键词 塑料 自然气候暴露试验 人工气候老化试验 相关性

以合成树脂等聚合物为基本成分,施以加热、加压而制成的塑料因具有质轻、绝缘、耐腐蚀、耐磨损等特点而被广泛地应用于军工、电子电气、机械等关系到国计民生的行业中,基本取代了传统的材料和结构,“以塑代钢”已成为制造各类产品的重要发展趋势。但是,塑料材料在户外使用时由于光照、水分及温度的影响而会逐渐老化,出现黄变、裂纹等现象,力学性能也会随之下降,其耐候性和可靠性逐渐成为迫切需要解决的问题。我国在这方面研究起步较晚,缺乏基础数据,技术水平有待于进一步提高。

我国幅员辽阔,拥有暖温、亚湿热、湿热、干热、寒温和寒冷等6种气候,山地多、平地少,海拔3000 m以上的高山和高原占国土的25%。已经建成、通车的青藏铁路80%以上的路面海拔超过4000 m;我国未来油气源中心的塔克拉玛干沙漠油田属于干热沙漠气候区域,这两个地区阳光辐射强烈、风沙大、温差大,严酷的环境条件会加速塑料材料的老化和磨损。而目前我国尚缺乏塑料材料在这些地区自然气候暴露的基础试验数据。新材料的发展和扩大均迫切需要评估它们在产品应用中的耐久性和可靠性,在典型严酷环境条件下的性能变化规律和数据是提供此类评价的最基本依据。因此,笔者在我国西部开展了通用塑料的自然气候暴露试验,并根据国家标准和企业标准分别进行了两种人工气候老化试验,研究了6种塑料材料的老化性能和规律,比较了自然气候暴露试验与人工气候老化试验的相关性,这对于新材料的研究开发和重大工程项目选用塑料材料具有指导意义。

1 实验部分

1.1 试样

为了具有更好的实用性,选择6种最为常用的塑料原料制成标准试样。试样具体情况如表1所示。

示。

表1 试样代号、材料名称及主要用途

代号	材料名称	主要用途
A	耐候阻燃 PP	空调室外机部件
B	PBT/ASA/GF(30%)	汽车外饰件、格栅、把手等
C	PBT/GF(20%)	节能灯灯罩、天窗盖
D	耐候 PP	家电产品、电器、仪表、电视机偏转线圈骨架、电器插件、建材
E	改性 PP	空调室外机外壳、风罩、格栅等
F	改性 PP	空调室外机外壳、风罩、格栅等

注:PP—聚丙烯;PBT—聚对苯二甲酸丁二酯;ASA—(丙烯腈/苯乙烯/丙烯酸酯)共聚物;GF—玻璃纤维。

1.2 自然气候暴露试验

为了积累塑料材料在干热地区和高原地区的老化数据并研究其老化规律,笔者进行了自然气候暴露试验。这种试验按照 GB/T 3681—2000^[1]进行,将试样均为面南45°角暴露,自然气候暴露试验场选择在敦煌和拉萨,暴露场地的各项气象参数如表2所示。

表2 自然气候暴露试验场的气象参数

项目	试验场	
	敦煌	拉萨
气候类型	干热沙漠气候	暖温带高原气候
地理位置	北纬 40°09' 东经 94°41'	北纬 29°40' 东经 91°08'
海拔 /m	1139.0	3648.7
年均最高温度 /℃	43.6	25.0
年均最低温度 /℃	-23.6	-20.0
年平均温度 /℃	10.8	4.5
年平均湿度 /%	45	55
年降雨量 /mm	35.0	580.9
年太阳辐射量 /MJ·m ⁻²	6563	7298

1.3 人工气候老化试验

人工气候老化试验方法是使用较多的方法,因

收稿日期:2006-06-15

为毕竟自然气候暴露试验耗时太长, 一般的厂家都没有耐心去等待试验结果, 而且竞争的压力不容许有太多的时间去验证产品的环境适应性, 这就使得人工气候老化试验成为很重要的试验方法。本研究采用模拟性较好的氙灯下暴露试验, 分别按照 GB/T 14522-1993^[2] 和大众汽车公司企业标准 (PV3929-1996)^[3] 两种方法进行, 以考察它们的可靠性、加速老化程度及与自然气候暴露试验的相关性。具体试验条件如表 3 所示。

表 3 塑料材料人工气候老化试验¹⁾条件

试验标准	试验条件
GB/T 14522-1993	黑标温度为 (63 ± 3) °C, 箱内温度为 (50 ± 2) °C, 相对湿度为 (65 ± 5) %, 辐照强度为 0.6 W/m ² (340 nm), 喷淋: 48 m ³ 光照 + 12 m ³ 喷淋
PV 3929-1996	黑标温度为 (90 ± 2) °C, 箱内温度为 (50 ± 2) °C, 相对湿度为 (20 ± 10) %, 辐照强度为 0.6 W/m ² (340 nm), 不喷水, 连续进行光照

注: 1) 检测内容为试验前后的光泽、色差。

1.4 参数计算

为了表征塑料试样试验前后的性能变化, 采用光泽保持率和色差 2 个参数对其进行描述。光泽保持率表征试样失光的程度, 而色差则表征试样的颜色变化情况。具体计算方法见 (1) 式、(2) 式。

$$\text{光泽保持率} = \frac{\text{试验后的光泽}}{\text{试验前的光泽}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{色差} = \sqrt{(L^* - L^*)^2 + (a^* - a^*)^2 + (b^* - b^*)^2} \quad (2)$$

式中: L^* 、 a^* 、 b^* 为试样试验前的颜色值;

L 、 a 、 b 为试样试验后的颜色值。

2 结果与讨论

2.1 理论基础

在到达地球表面的太阳光谱中, 虽然紫外光能量不大, 但却是引起塑料材料光老化的主要因素。紫外光的能量能够打开聚合物中典型的化学键。紫外光能量与聚合物中典型化学键键能的比较见表 4^[4]。塑料的老化主要体现在 3 个方面: (1) 变色, 主要由颜料的劣化引起; (2) 失光, 主要由树脂的老化如粉化、龟裂、剥离等现象引起; (3) 性能发生变化, 主要为力学性能降低。

表 4 紫外光能量与聚合物中典型化学键键能比较

波长 / nm	能量 / kJ	典型化学键	键能 / kJ · mol ⁻¹
290	419	C-H	380~420
300	398	C-C	340~350
320	375	C-O	320~380
350	339	C-Cl	300~340
400	300	C-N	320~330

团因吸收阳光而生成自由基, 因为有氧的存在而同时被氧化, 而且热氧化过程可能与光氧化过程叠加在一起。在日光紫外线的作用下, 伴随空气中的氧、臭氧、NO₂、H₂S 水等成分的影响, 塑料材料的性能会逐渐下降, 主要表现为变色、失光。随着时间的推移则慢慢出现粉化、龟裂、剥离等现象。

气候引起的材料老化层厚度较薄, 约 100 多微米。光氧化反应使塑料材料表面形成黄色的薄老化层, 阻止氧气在老化层中扩散渗透, 并起到遮光的作用。因此光氧化反应得到一定的控制, 不再继续扩散到深层。所以塑料的力学性能变化不大。本试验选取塑料材料的颜色和光泽作为性能考察的指标。

2.2 自然气候暴露试验结果及分析

经过 2 年多的自然气候暴露试验, 在拉萨和敦煌的试验结果分别如表 5 和表 6 所示。

表 5 拉萨试验场 2 年多 (2002-08~2004-08) 自然气候暴露试验结果

项 目	暴露时间 / a				
	0.5	1.0	1.5	2.0	
A	光泽保持率 / %	88.50	52.00	25.64	16.40
	色差	4.32	1.88	2.38	2.43
B	光泽保持率 / %	92.90	48.80	39.00	32.10
	色差	27.49	28.47	29.46	28.17
C	光泽保持率 / %	85.00	65.00	52.04	50.60
	色差	3.63	4.72	4.86	5.33
D	光泽保持率 / %	103.40	99.60	91.34	95.80
	色差	1.90	3.05	2.93	2.77
E	光泽保持率 / %	94.20	98.30	94.52	94.50
	色差	0.87	1.08	1.15	1.19
F	光泽保持率 / %	111.00	103.40	98.56	104.00
	色差	1.59	0.92	1.45	1.60

表 6 敦煌试验场 2 年多 (2003-03~2005-03) 自然气候暴露试验结果

项 目	暴露时间 / a				
	0.5	1.0	1.5	2.0	
A	光泽保持率 / %	77.20	63.05	60.90	41.00
	色差	3.16	2.73	3.97	3.56
B	光泽保持率 / %	93.20	82.54	92.00	80.50
	色差	25.56	25.24	27.10	26.31
C	光泽保持率 / %	79.30	81.06	86.00	83.30
	色差	5.08	5.65	4.69	6.31
D	光泽保持率 / %	124.10	121.92	104.00	91.00
	色差	1.78	1.75	2.23	2.53
E	光泽保持率 / %	114.60	111.86	105.00	114.20
	色差	0.98	0.80	1.19	1.34
F	光泽保持率 / %	107.40	105.46	107.30	96.40
	色差	0.99	1.27	1.35	1.48

从表 5、表 6 可以看出, 随着暴露时间的延长, 试样的光泽变化略有起伏, 总体上呈逐渐下降的趋势; 而色差随着暴露时间的延长也略有起伏, 总体上呈逐渐增加的趋势。比较 6 种塑料材料大体可以分

将塑料材料暴露在户外条件下, 其吸收光的基

为两组:第一组为 A 和 C 试样,这一组塑料材料的耐候性都较差,在不到 2 年的时间内光泽保持率已降至 60% 以下,而且色差较明显;第二组为 D、E 和 F 试样,这一组塑料材料的耐候性明显优于第一组,户外暴露 2 年后其光泽保持率都保持在 90% 以上,而且色差不超过 3 变色不明显。

对比 6 种塑料材料在两个地点的老化情况可以发现,这些塑料材料在拉萨的失光速率高于在敦煌的失光速率,特别是 A、B 和 C 三种塑料材料尤为如此。造成这种情况的主要原因是,拉萨海拔高,阳光辐射强度较大,因此光降解反应较强,材料失光明显;而敦煌属于干热沙漠地区,阳光辐射强度没有拉萨那么强,而且风沙大,试样表面容易积累灰尘,从而影响了材料对紫外线的吸收,失光速率不如拉萨那么大。

综合考虑光泽和色差情况,可以发现两个地区的老化速度相差不多,拉萨海拔高、阳光辐射强、雨水较多,而敦煌则气候干燥、风沙大。6 种塑料材料在两个地点的老化性能表现基本一致。

2.3 人工气候老化试验结果及分析

表 7、表 8 分别给出了按照国家标准和企业标准进行的人工气候老化试验结果。

表 7 6 种塑料材料按国家标准在氙灯下暴露试验结果

项 目	氙灯下暴露时间 / d						
	4	7	10	14	20	41.66	
A	光泽保持率 / %	106.80	109.90	106.60	111.00	92.30	33.40
	色差	1.66	1.88	2.12	2.40	2.34	2.49
B	光泽保持率 / %	106.30	103.20	102.70	107.30	79.70	20.10
	色差	15.32	21.24	25.31	27.44	26.93	24.27
C	光泽保持率 / %	104.50	104.40	103.10	104.30	90.50	73.30
	色差	0.55	0.70	0.93	1.17	2.31	5.39
D	光泽保持率 / %	103.60	101.90	104.00	106.20	104.50	99.2
	色差	0.97	1.10	1.16	1.69	2.29	3.35
E	光泽保持率 / %	103.00	104.30	104.40	104.00	93.00	90.80
	色差	4.01	4.15	4.27	4.25	4.15	4.02
F	光泽保持率 / %	99.30	97.30	94.40	100.20	99.80	97.30
	色差	0.46	0.58	0.33	0.28	0.44	1.09

对比表 7、表 8 中两种人工气候老化试验数据可以发现,6 种塑料材料的老化在两种情况下有所差别:6 种塑料材料按照国家标准 (GB/T 14522—1993) 的试验方法得到老化性能优劣顺序为: F > D > C > B > A 这与在两个暴露试验场的自然气候暴露试验结果一致;而 6 种塑料材料按照企业标准 (PV 3929—1996) 的试验方法得到的色差优劣顺序为: C < D < A < F < B 而它们的光泽保持率优劣顺序为: C > B > D > F > A

表 8 6 种塑料材料按企业标准在氙灯下暴露试验结果

项 目	氙灯下暴露时间 / d					
	4	7	10	14	20	
A	光泽保持率 / %	100.00	85.00	64.70	29.30	20.40
	色差	3.33	3.56	3.76	3.74	3.60
B	光泽保持率 / %	94.90	89.60	88.70	84.60	81.50
	色差	25.87	32.43	36.42	44.64	48.74
C	光泽保持率 / %	93.50	95.60	96.00	88.70	93.20
	色差	0.57	0.51	0.30	1.60	0.90
D	光泽保持率 / %	15.10	10.20	16.80	65.40	61.70
	色差	1.39	1.37	1.22	1.13	1.22
E	光泽保持率 / %	82.70	82.90	87.40	83.90	91.60
	色差	7.68	7.66	7.38	6.69	6.64
F	光泽保持率 / %	45.00	27.00	26.80	70.30	77.10
	色差	12.28	11.80	9.21		

两种试验方法的试验结果有所差别,说明人工气候老化试验并不是很可靠的方法。对于这 6 种塑料材料来说,后一种人工气候老化试验对于筛选材料显然是不合适的,因为自然气候暴露试验基本上代表了实际使用情况,而这种人工气候老化试验则出现了与自然气候暴露试验不一致的结果,说明在该种人工气候老化试验条件下有些塑料材料的老化机理发生了改变。因此研究某种塑料材料老化性能时,可以参考使用该方法,但由于该方法可能会产生与实际情况不同的试验结果,因此在筛选材料的过程中应当慎重选用。

塑料材料在户外的老化是因为吸收了紫外线而发生了氧化反应;但人工气候老化试验并不能完全再现材料或产品所遇到的自然环境条件,比如使用的人工光源与太阳光谱不完全一致,因此不能完全再现塑料材料在自然界中的老化过程。因此,进行人工气候老化试验时,必须谨慎地选择试验条件,尽可能再现材料或产品失效的机理,防止塑料材料老化机理发生改变,即失真。

一般来说,试验条件越严酷,越有可能尽快结束试验。但是,由此推断通过人工气候老化试验的产品一定有较好的性能还是较危险的。通过极端严酷的人工气候老化试验的试样可能会在通常认为较温和的相同的环境应力条件下很快失效。因此,在设计试验方案时必须尽可能考虑到产品或材料所有的使用环境,试验前必须进行研究,以确保不会遗漏任何可能带来试样失效的因素。

3 结论

(1) 6 种塑料材料在我国西部地区的老化速度较快,在拉萨和敦煌的老化速度相差不多。

(2) 人工气候老化试验与自然气候暴露试验的

相关性同具体材料有关, 同样的试验方法对一种材料可行, 而对另一种材料却未必是一种适当的方法。

(3) 不当的人工气候老化试验可能会导致塑料材料失效机理失真, 不能客观地反映真实情况。因此在筛选塑料材料的过程中应结合塑料的老化机理进行研究, 并尽可能结合自然气候暴露试验结果进行选材。

参考文献

- 1 GB/T3681—2000 塑料自然气候曝露试验方法。
- 2 GB/T14522—1993 机械工业产品用塑料、涂料、橡胶材料人工气候加速试验方法。
- 3 PV3929—1996 非金属材料在干燥炎热气候条件下的风蚀试验。
- 4 Rose A RYNT著. 塑料和涂层耐久性稳定性测试. 顾媛娟译. 北京: 化学工业出版社, 2003. 68

STUDY ON WEATHERING TESTING OF SEVERAL PLASTICS

Yan Jinglian

(Weathering Test Center Guangzhou Electric Apparatus Research Institute Guangzhou 510300 China)

ABSTRACT Weathering performance and rules of six kinds of plastics in natural environment of western areas in China were studied. Weathering performance of plastics in two different climates of Lasa and Dunhuang were analyzed and compared. Two artificial weathering tests were conducted according to different standards and correlations between outdoor exposure test and artificial weathering tests were compared. Experiments indicated that unsuitable artificial weathering tests might cause faulty failure mechanism of materials. So carefulness must be taken when choosing artificial tests.

KEYWORDS Plastic outdoors exposure test artificial weathering test correlation

冰箱板材用 ABS树脂中试成功

大庆石化总厂板材用 ABS树脂新产品中试开发已获成功, 填补了国内冰箱内胆板材专用 ABS树脂的空白, 并通过中油集团专家组的验收。这种 ABS树脂的最大用途是制作冰箱内胆, 但由于生产技术含量高, 产品性能要求特殊, 国内一直不能生产, 每年需从国外进口 20万 t ABS专用树脂用于冰箱内胆生产, 耗资巨大。中油集团将冰箱内胆板材 ABS专用料确定为 2005年集团级重大科研攻关项目。

在板材用 ABS树脂新产品研发过程中, 大庆石化总厂的科研人员针对影响生产和产品质量的诸多因素, 不断摸索最佳反应条件和最佳工艺配方, 先后攻克了低温耐候性等五项技术难点。历经 1年的小试和中试终于研制成功。经测试, 用本厂产 ABS树脂生产的板材具有耐冲击、耐热、耐寒等特性, 且无毒无味, 易加工成型, 表面光泽性好。这种新产品的开发成功不仅可以扩大 ABS树脂产品种类, 增强企业的市场竞争力, 而且成套粉料生产技术填补了国内冰箱内胆板材用 ABS树脂的空白。(聚合物网)

中德塑钢装点拉萨火车站

拉萨火车站以其独特的藏族建筑风格与现代建筑理念融合, 散发着浓郁的民族气息, 迎来一批批远方来客。而这座火车站所用的塑钢型材全部选用了山西中德型材有限公司的产品。其原料中采用了美国杜邦公司的钛白粉, 英国开米森集团的稳定剂, 瑞士汽巴公司的抗紫外线吸收剂及西班牙的群青, 型材的水密性和气密性均佳, 韧性及表面光洁度上乘, 具有很强的抗紫外线能力和耐候性能, 可以满足西藏地区的特殊需求。(塑机网)

威克斯公司推出高流动性聚醚醚酮树脂

英国威克斯公司推出了牌号为 VTC-TREX90的系列高流动性聚醚醚酮树脂, 其应用目标定位于注射加工薄壁、

结构复杂的部件, 以及无损树脂加工性能的高填充部件。这些新品级树脂可取代热固性树脂、陶瓷及金属材料等用作工程构件, 应用于加工电子部件、表面装配技术和微流体处理等应用领域。据称, VTC-TREX90系列树脂的分子量相对较低, 但具有与其它品级树脂相同的力学性能、热性能、耐化学药品性和电性能。现可供应纯树脂品级、玻纤增强或碳纤维增强品级。在不影响加工性能、制品表面修饰性能和加工周期的前提下, 纤维用量最高可达 60%。(芳)

意大利推出具有 66000 kN锁模力的注塑机

意大利宝胜公司正在建造具有 66000 kN锁模力的注塑机, 它是公司有史以来生产的最大机器。这台巨大的机器将用来生产 2200 L的轮式箱。这台双动力的注塑机有两个注塑装置, 产生 100 kN的材料注射能力。据称, 每个模板都有 4.4 m宽, 4 m高。机器长 26 m, 重 582×10³ kg, 使用重达 132×10³ kg的模具。(现代塑料)

两种新型抗氧化剂问世

由山西省化工研究所、中国石化科技开发公司及中石化催化剂北京燕山分公司共同完成的抗氧化剂 1330最近通过了中国石化科技开发部组织的科研成果鉴定。抗氧化剂 1330属于耐抽出型受阻酚抗氧化剂, 极性小, 挥发性低, 耐热水抽出, 抗热氧稳定性好, 主要应用领域为各种通用和工程塑料制品, 特别适用于 PP-R管材、PP纤维等要求高加工温度和高耐抽出的制品。与会专家认为, 抗氧化剂 1330的工艺合理可行, 有效地解决了残渣利用问题, 提高了综合经济和环保效益, 该项目总体技术达到了国际先进水平。

同时, 与会专家还对山西化工所研发的非对称受阻酚抗氧化剂 1790进行了技术评议。认为抗氧化剂 1790耐氧化氮着色, 挥发性小, 耐抽出, 适于各种高档聚烯烃专用料和特殊要求的改性塑料、工程塑料制品等的阻燃。(王克智)