

塑料大气老化与人工氙灯 老化相关性试验

谢绍国*

摘 要

本试验选取六种通用和工程塑料进行大气老化和人工氙灯老化,采用缺口冲击强度或断裂伸长率保持50%为终止指标,评价其材料的耐候性。试验表明,人工氙灯老化与大气老化结果基本一致,但不同塑料间加速倍率及相关系数差别较大,尚不存在简单而统一的相关性。

一、前言

高分子材料曝露于户外大气环境中,由于受到大气因素(如光、热、氧、水和湿气等)的综合作用,引起材料化学组份、结构和物理聚集态的改变,导致性能变坏,以致最后丧失使用价值。大气老化试验比较近似于材料的实际户外使用环境,对材料的耐候性可获得比较直接、可靠的结果。但是大气老化时间很长,难于快速对材料作出评价。人工老化试验是在模拟、强化了的气候环境里,研究材料耐候性的一种加速老化试验方法,可在较短的时间获得材料近似于常规大气曝露的结果。

本试验参照ISO4607—78、ISO4892—81及我国《塑料自然气候曝露试验方法》、《塑料氙灯光源曝露试验方法》等标准,对六种通用和工程塑料进行大气老化和人工氙灯老化试验,目的是验证、探讨人工氙灯老化方法的可靠性、加速倍率及相关性。

二、试验

1、试样

选用高密度聚乙烯(HDPE)、聚碳酸酯(PC)、聚丙烯(PP)、聚酰胺1010(PA)、丙烯腈—丁二烯—苯乙烯共聚物(ABS)等五种塑料,按HG—2—1122

* 参加部份工作的还有甘润德、韩宽定、文敏红等

—77标准注射成型为缺口冲击大试样；选用软质聚氯乙烯（PVC）压延成薄膜试样，共六个品种。

2、试验条件

(1) 人工氙灯老化条件

设备型号：日制WEL—6XS—Hc型气候箱

光源：6000瓦水冷式氙灯。冷却水用蒸馏水和离子交换水，两者联合循环使用。

黑板温度：63±3℃

相对湿度：65±5%

降雨周期：降雨18分钟/光照120分钟，连续光照。用PH值为6~7的自来水。

光源辐射强度：1000±200瓦/米²（300~890毫微米波长范围内）

试样与光源距离：48cm

试样变换位置周期：1次/48小时

辐射度测量仪：日制PH—52—X型积算光量计，测波范围300~780毫微米。

辐射度单位换算：

$$\begin{aligned} 1000 \text{瓦/米}^2 &= 0.02392 \text{卡/cm}^2 \cdot \text{秒} \\ &= 2.067 \text{千卡/cm}^2 \cdot \text{天} \\ &= 753.7 \text{千卡/cm}^2 \cdot \text{年} \end{aligned}$$

(2) 大气老化条件

曝露地点：本所广州天河曝露试验场

曝露角度：朝南23°08'（广州纬度角）

1981年至1985年有关气象数据

年均气温：21.7℃

年均相对湿度：78.4%

年均太阳紫外和可见总辐射量，

$$\begin{aligned} Q_s &= 62.25 \text{千卡/cm}^2 \cdot \text{年} \\ &= 5.187 \text{千卡/cm}^2 \cdot \text{月} \end{aligned}$$

辐射量测量仪：日制PH—11M—2AT型积算照度计

投试批次及日期：

第一批：1980、12、25（冬半年）；

第二批：1981、6、25（夏半年）；

第三批：1983、9、30（冬半年）；

第四批：1986、5、6（夏半年）。

3、性能测试

对HDPE、PC、PP、PA及ABS试样按GB1043—79标准，用XCJ500kg·cm冲击机测

定缺口冲击强度 a_k ($\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2$)；对PVC膜按GB1040—79标准；用FF—10kg拉力机测定拉伸强度 σ (kg/cm^2)及断裂伸长率 ϵ (%)。

三、结果与讨论

1、人工氙灯老化试验的可靠性

可靠性含模拟条件的可靠性及试验结果的可靠性。分叙如下：

(1) 模拟条件

模拟条件有光、热、湿度及降雨等因素，其中光是最主要的因素。

A. 光源

在ISO标准中，人工气候箱的光源规定为封闭式碳弧灯、开焰式碳弧灯、氙灯和荧光灯四种。氙灯的紫外光谱比其他三种光源更接近于太阳光的谱线，是目前公认为模拟性最好的一种光源，受到国内外的普遍重视。

根据光量子学说，波长越短、能量越大。高聚物键能多在60~100千卡/克分子的范围内，300毫微米的紫外线的光能量达94.8千卡/克分子，能够切断许多高聚物的分子链或引发光氧化反应。因此，太阳光的紫外线是引起高分子材料老化最主要的因素。在一定条件下，可见光同样能够引发某些高聚物的降解。材料吸收红外线后转变为热能，热能够加速材料的老化。在ISO标准中，规定试样受到300~890毫微米区域的辐射度为 1000 ± 200 瓦/米²，并以此作为氙灯气候试验条件的主要指标是十分必要的。本试验在300~780毫微米范围，辐射度为 950 ± 200 瓦/米²，能符合ISO要求。

B. 黑板温度

黑板温度近似于试样表面最高温度，黑板温度选择过高，有可能使材料出现热氧化掩盖以光氧化为主的现象，模拟性变差，而选择太低，试验时间长，失去加速意义。黑板温度的选择应以材料使用当地夏天最高地温（接近于试样最高表面温度）为依据。我国许多地区，夏天最高气温在37—44℃之间，地面最高温度为65—75℃之间。因此在我国人工气候试验的黑板温度选 63 ± 3 ℃较为合理。经实测，日制氙灯箱黑板温度为 63 ± 3 ℃时，箱内空气干球温度为 50 ± 2 ℃，反之亦然。

C. 相对湿度及降雨周期

湿度及降雨量对高分子材料的影响，因材料品种不同而异。对含有某些水溶性物质、增塑剂、亲水性基团，水和湿气可改变材料的物质组成和比例，对分子结构中含有可水解基团（如酰胺基、酯基、酚醛基等）的聚合物，可发生水降解反应，从而起到加速材料老化的作用。相对湿度的选择一般以模拟材料使用地区年平均相对湿度为原则。据我国情况，一般选用 $65 \pm 5\%$ 为宜。降雨条件选择应以模拟自然气候的降水量为依据，考虑到各国标准中多数采用每光照120分钟，降雨18分钟，故选此条件进行试验。

(2) 试验结果

试验结果的可靠性是试验成败的关键,只有人工老化与大气老化耐候性结果相吻合,人工老化试验才有实用价值。耐候性是以试样在户外气候环境下被测性能的变化达到某一规定值时的曝露持续时间(小时、天或月等)或辐射量表示,通常取性能保持达50%时所需曝露时间来评定材料的耐候性。

HDPE、PC、PP、PA、ABS、PVC等材料人工和大气老化性能随曝露时间的变化见图1至5。由图求得各材料性能保持达50%所需曝露时间,见表1。

由表1各材料耐候性由不良到良的顺序是:

人工老化: HDPE、PC、PA、PP、ABS。

大气老化(1): HDPE、PC、PP、PA、ABS。

大气老化(2): HDPE、PC、PP、PA、ABS。

大气老化(4): HDPE、PC、PP、PA、ABS。

结果表明,大气老化重现性很好,人工与大气结果大部份相吻合,排列顺序基本相同。人工老化中,仅PA与PP顺序颠倒,原因很可能是由于PA分子中含有易水解的酰胺键($-\text{CO}-\text{NH}-$)所致。

人工气候箱由于周期性地频频降雨,试验箱内空气实际平均湿度在80%以上,而操作控制湿度65%仅是临近降雨前的最低湿度。因此,试样在气候箱中所处的湿度和温度都高于大气环境状态。关于湿热空气对PA材料老化的影响,见如下结果:

状态	温度(℃)	脆化时间
干空气	70	2年
湿空气	70	8星期
湿空气	90	4星期

结果表明,湿热空气能加速PA的降解,并随温度升高而加剧。

如果把人工与大气曝露时间换算成辐射量累积数,则性能保持50%与接受紫外和可见部份总辐射量之间的关系见表2。HDPE、PC、PP材料性能随辐射量的变化,见图6、7、8。

由上图可见,人工与大气老化曲线大体平行走向,规律一致。即从光能量来看,也表明人工氙灯老化试验模拟性较好,结果基本可靠。

为使试样转架上不同位置的试样,在试验过程中所受光照均匀,每隔48小时交换试样位置一次。不交换位置的PVC试样,光照70天的结果如下:

试样所处位置	上	中上	中下	下
ϵ 保持率(%)	72.5	64.7	61.6	73.3

结果表明,中部光照较上下两端强,老化较快,定期变换试样位置可减小结果的分散性。

2、人工氙灯老化试验的加倍速率

取性能保持50%时,大气与人工曝露时间的比值(天:天)作为人工老化加速倍率

表1 六种材料耐候时间及加速倍率比较

材料品种		HDPE	PC	PP	PA	ABS	PVC
a _k 或E _t 保持率(%)		50	50	50	50	50	50
曝露时间 (天)	t _x	7.5	8	35	32	>60	91
	t _{s1}	135	315	321	621	>730	—
	t _{s2}	48	198	306	510	>540	—
	t _{s3}	—	—	—	—	—	295
	t _{s4}	42	—	—	—	>210	148
加速倍率 $N_t = \frac{t_s(\text{天})}{t_x(\text{天})}$	N _{t1}	18	39	9.2	19.4	—	—
	N _{t2}	6.4	25	8.7	15.9	—	—
	N _{t3}	—	—	—	—	—	3.24
	N _{t4}	5.6	—	—	—	—	1.63
N _t 平均值		10.0	32.0	8.95	17.65	—	2.44
时间变换系数 $R_t = \frac{t_s(\text{天})}{t_x(\text{小时})}$		0.42	1.33	0.37	0.74	—	0.10

注：脚码X、S分别表示人工、大气老化，1至4表示大气老化批次。由于试验结束时ABS的a_k保持率>50%，故未列出N_t、R_t值(下同)。

(N_t)。从表1数据可看出，加速倍率因材料不同、大气老化投试日期不同、性能指标不同而异。各材料的平均加速倍率是：HDPE 10.0(倍)，PC 32.0，PP 8.95，PA 17.65，PVC 2.44。

五种材料加速倍率总平均：

$$\bar{N}_t = \frac{10.0 + 32.0 + 8.95 + 17.65 + 2.44}{5} = 14.21(\text{倍})$$

在此，氙灯与太阳年均紫外和可见总辐射量比值：

$$\bar{N}_Q = \frac{\bar{Q}_X}{\bar{Q}_S} = \frac{753.7 \text{千卡/cm}^2 \cdot \text{年}}{62.25 \text{千卡/cm}^2 \cdot \text{年}} = 12.1(\text{倍})$$

此时虽然 $\bar{N}_t \approx \bar{N}_Q$ ，但均不可用作推算材料耐候寿命。

3. 人工氙灯老化与大气老化试验的相关性

所谓相关性，指的是在人工老化与大气老化试验中，材料达到相同老化程度时，这两种试验之间的换算关系。由于影响因素复杂，长期以来国内外虽对此进行过大量的试验研究，但至今意见分歧还较大，结论各不相同。本试验的时间变换系数及光能量变换系数如下：

表2 六种材料接受的光能量变换系数比较

材料品种		HDPE	PC	PP	PA	ABS	PVC
a 或ε 保持率(%)		50	50	50	50	50	50
光能量 (千卡/cm ²)	Q ₁	14.7	15.4	68.7	62.8	>117.8	178.7
	Q ₂	13.2	58.7	60.2	107.1	>126.8	—
	Q ₃	9.15	36.8	49.9	80.9	>87.9	—
	Q _{3s}	—	—	—	—	—	49.3
	Q ₄	7.0	—	—	—	>40.4	28.1
光能量变换系数 $R_Q = \frac{Q_s}{Q_x}$	R ₁	0.90	3.81	0.88	1.71	—	—
	R ₂	0.62	2.39	0.73	1.29	—	—
	R ₃	—	—	—	—	—	0.28
	R ₄	0.48	—	—	—	—	0.16
R _{平均} 值		0.67	3.10	0.81	1.50	—	0.22

注：Q_s按实测平均值950瓦/米²=1.96千卡/厘米²·天计算。Q_x根据广州当年当月气象数据计算。

(1) 时间变换系数 (R_t)

$$R_t = \frac{t_s(\text{天})}{t_x(\text{小时})}$$

R_t为大气老化与人工老化性能达到某一规定值所需时间之比(天:小时)。

各材料的 R_t 值列于表1, 即: HDPE 0.42, PC 1.33, PP 0.37, PA 0.74, PVC 0.10, 总平均为:

$$\bar{R}_t = \frac{0.42 + 1.33 + 0.37 + 0.74 + 0.10}{5} = 0.59(\text{倍})$$

(2) 光能量变换系数 (R_Q)

$$R_Q = \frac{Q_s}{Q_x}$$

R_Q为性能达到某一规定值的时间内, 大气老化与人工老化所接受辐射量之比。各材料 R_Q值见表2, 即 HDPE 0.67, PC 3.10, PP 0.81, PA 1.50, PVC 0.22。总平均:

$$R_Q = \frac{0.67 + 3.10 + 0.81 + 1.50 + 0.22}{5} = 1.26$$

这种方法是基于光能量是引起高分子材料老化的主要因素出发的。但光不是唯一因素, 影响因素很多, 且各材料的老化机理也不一样, 所以无论是 R_Q或 R_t, 因材料、条件

不同而差别较大,故不能相互套用或任意推广。今后可从加强条件模拟、完善监测手段、严格试验程序等方面进一步开展相关性问题的研究。

四、结 论

1. 在所选定的试验条件下,人工氙灯老化试验模拟性较好,结果大部份与大气老化相吻合,基本可靠。在人工老化与大气老化结果不一致时,应以大气老化结果为依据。

2. 人工氙灯老化试验具有一定加速效果,但加速倍率随不同材料,不同大气投试日期等而异。人工氙灯老化试验可作为快速评价材料、筛选配方的一种有效手段。

3. 经统计平均,五种材料人工氙灯老化速度比广州大气老化约快14倍,时间变换系数 $\bar{R}=0.59$,光能量变换系数 $\bar{R}_Q=1.26$,但是各材料间数值相差较大,在人工氙灯老化与大气老化之间不存在简单而统一的相关性。所以不能把个别特定的相关关系,用作推算所有的或任一材料耐候寿命的依据。

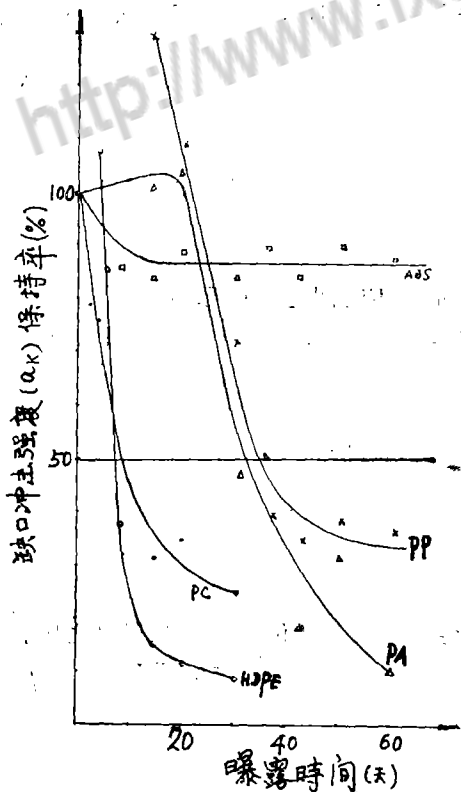


图1 五种材料人工(氙灯)老化性能与暴露时间的关系

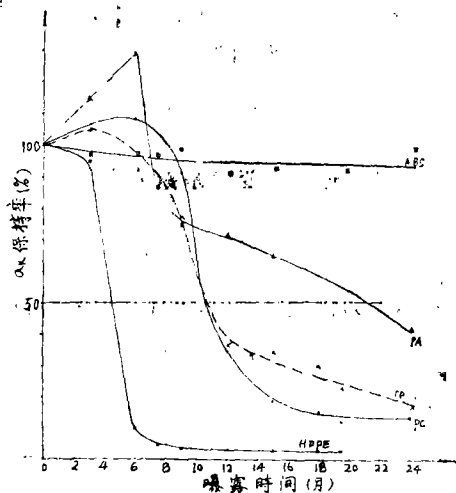


图2 五种材料大气老化(1)性能与暴露时间的关系(1980.12.25投试)

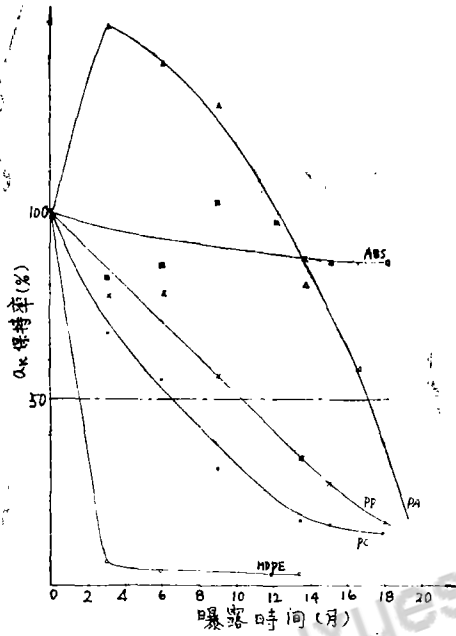


图3 五种材料大气老化(2)性能与曝露时间的关系(1981.6.25投试)

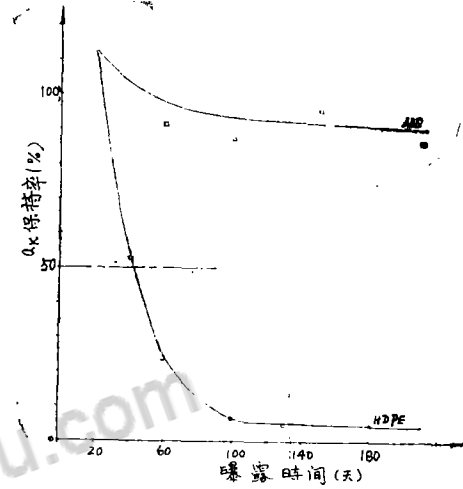


图4 二种材料大气老化(4)性能与曝露时间的关系(1986.5.6投试)

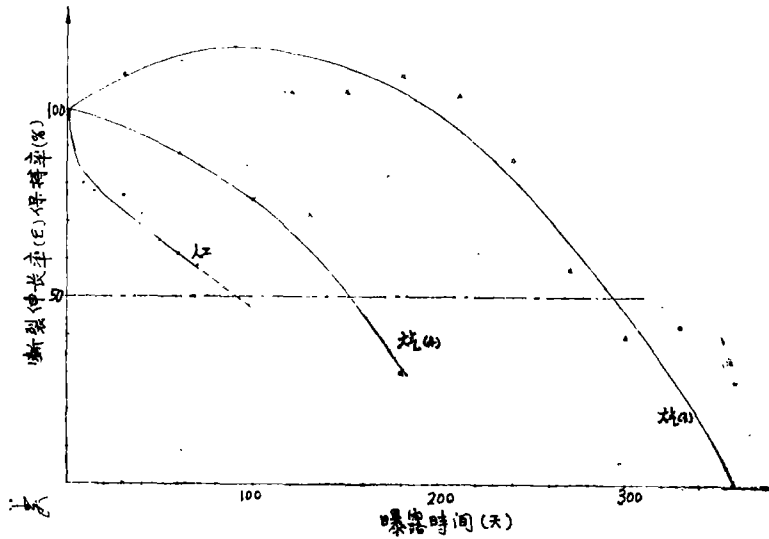


图5 PVC薄膜人工与大气老化(3)(4)性能与曝露的时间关系((3)1983.9.30投试, (4)1986.5.6投试)

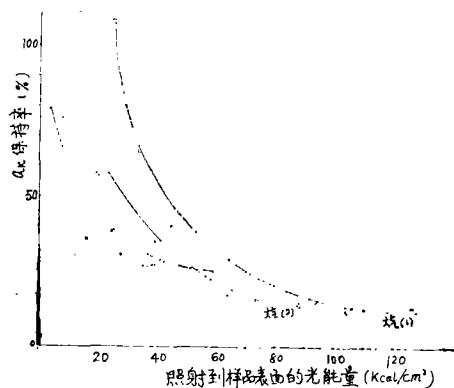


图6 HDPE人工、大气老化性能与光能量(紫外+可见)之关系

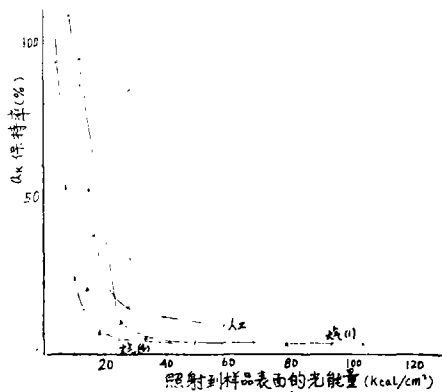


图7 PC人工、大气老化性能与光能量(紫外+可见)之关系

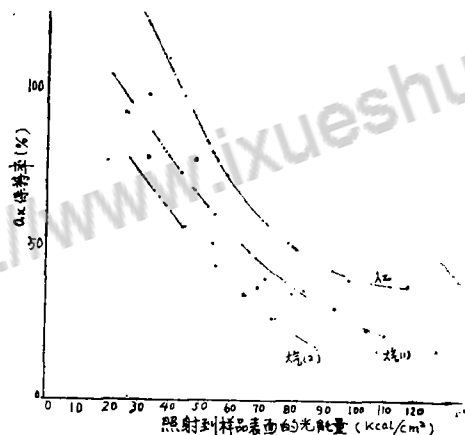


图8 PP人工、大气老化性能与光能量(紫外+可见)之关系

航空有机玻璃老化试验协作组

组长单位代表会在广州召开

航空有机玻璃老化试验协作组组长单位代表会议于1989年11月14日—16日在广州召开,出席会议的有化工部、空军、航空工业部所属的有关单位代表共8人,与会代表前往化工部合成材料老化研究所曝露试验场现场考察了试验样品情况,认真地检查了样品表面的老化状态,会议对目前试验情况,所取得的成绩及有关技术总结工作进行了讨论。大家一致认为,航空有机玻璃十年老化试验研究项目已进行了8年,大部份试样外观变化都很明显,应当着手进行有关技术总结的准备工作,以便为最后全面总结打下基础,前8年试验所取得的大量数据是重要的,宝贵的。但试验工作还必须继续进行下去,一致表示,今后要继续通力协作,克服困难,把试验研究工作做到有始有终,为我国的国防事业做出应有的贡献,会上商定了下一步的工作计划和安排,经过充分讨论取得了比较一致的认识,会议圆满结束,达到了预期的目的。(魏本立供稿)

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. [塑料氙灯老化试验方法](#)
2. [塑料在湿热和亚湿热气候大气暴露与人工加速试验相关性探讨](#)
3. [塑料自然老化与人工老化之间的相关性\(二\)](#)
4. [塑料人工气候老化试验](#)
5. [塑料大气老化与人工氙灯老化相关性试验](#)
6. [人工加速老化测试——氙灯试验箱](#)
7. [塑料自然老化与人工老化之间的相关性\(文献综述\)](#)
8. [不同型号氙灯人工加速老化试验](#)
9. [塑料实验室光源暴露试验方法：第2部分：氙弧灯](#)
10. [农用棚膜人工加速老化试验与大气曝露试验相关性探讨](#)