

塑料人工老化与大气老化相关关系的探讨

海南汽车试验研究所 朱德春

[摘要]老化试验是塑料材料开发过程中必不可少的环节,为了缩短开发试验周期,常采用人工加速老化来代替费时的自然老化,这样就存在两者之间的相关性问题。本文通过自然老化与人工加速老化的试验实例来探讨其相关关系,进而推测产品的地区实际使用寿命。

叙词: 塑料 老化 相关性

随着汽车工业的发展,汽车用材料的要求越来越高。就塑料材料而言,不仅用量逐年增多,而且要求也不断提高。除了要具有足够的强度之外,还要具有很好的环境适应性和使用耐久性。特别是应用于汽车外饰件,还要具有很好的装饰性和整体的协调性能。为了满足以上的特殊要求,国外的有效做法之一,是进行材料大气老化试验,通过部件的直接大气老化,获取更切合实际的耐候性数据。近年来为了缩短材料的开发周期,尽快将开发产品投入应用,产生经济效益,常常以人工光源的老化箱来代替大气

老化试验。由此便产生人工老化和大气老化的相关关系问题。本文将讨论此问题。

1 塑料材料老化

先让我们了解一下塑料材料老化的一般变化形式和影响塑料材料老化的主要因素。

1.1 塑料老化的一般变化形式

塑料材料经过曝露或使用一段时间之后,就会发生老化,其老化变化将导致塑料材料本身的状态发生变化,变化形式大致见表1。

表1

变化类型	变化内容
性能变化	各种强度、伸长率、刚性、耐冲击性、韧性、绝缘性、电性能等
物性变化	透明性、比重、柔软性、可塑性、弹性、粘弹性、硬度、流动性、成形性、破裂性、温度变形、吸水性、溶解性、应力—变形举动等
材质变化	分子量、架桥、分枝、结晶性、键位取向、化学结合、开环、环化等
外观变化	变退色、鲜艳消失、填充料转移、裂纹、龟裂、剥离、分离、弯曲、伸缩、凸凹、粉化、膨胀、溶解、沾污、长霉、鼓泡、银纹、斑点等

1.2 影响塑料老化的因素

引起塑料老化的因素,归纳起来主要有如表2所列之内容:

1.3 大气老化机制

Reinhart 认为大气老化一般有如下内容:

①可塑剂和溶剂的挥发;

②可塑剂、填充材料、颜料等化学变化;

③高分子主链切断;

④高分子侧链切断;

⑤新生成键间的反应;

⑥氢键等的二次结合的破坏和形成;

⑦结晶化等的定向生成和减弱。

表 2

因素种类	老化因素内容
材料因素	高分子种类、构造、添加剂种类(量、粒径、分布)、增强材料种类(量、形态、表面处理、表面平滑度)等
能量因素	光(波长、强度)、放射线、热、力等
环境因素	空气、活性气体(氧气、臭氧、氟化氢、二氧化硫、硫化氢等)、水分、药液(酸、碱、油类,其他有机溶剂)、活性固体(铜、金属氧化物等)
其他因素	温度(表面、分布)、时间、试验片形状(厚度、面积、损伤等)、弯曲变形、成形条件等

2 试验

2.1 试验材料和试验方法

本次投试的汽车用工程塑料样品为丙烯腈—丁二烯—苯乙烯共聚物(ABS)和聚丙烯(PP)两种材料。

本次投试的试验样品分别进行自然曝露耐候试验和人工紫外加速耐候试验。自然曝露试验在海南汽车试验研究所曝晒场进行,该地理位置位于东经 110°26',北纬 19°45',海拔高度 23.5m。试样曝露面朝正南方,与水平方向成 45°倾角。主要依据国标 GB 3631《塑料自然气候曝露试验方法》进行试验。试验时间为 2 年。

人工加速试验主要进行人工紫外加速老化试验,试验条件设置如下:

设备:采用美国 ATLAS 公司生产的 UC-1 紫外荧光型老化试验机;光照时:黑板温度为 $63 \pm 3^{\circ}\text{C}$,湿度不控制;黑暗时:黑板温度 $40 \pm 2^{\circ}\text{C}$,相对湿度大于 98%;循环周期:(光照 8h+黑暗 4h)/1 循环周期;水槽水质:含碳酸钙的总

量不大于 3ppm,pH 值为 6.5~7.5。灯管:采用 8 支 40W 灯管;试验时间为 1 000h。

2.2 大气气象环境条件

试验期间观测到的气象因素详见表 3。

2.3 测量方法

试样投试以后,每到规定的检查时间,都将试样取下,进行检测和外观检查。进行性能测试的试样,必须预先进行试样的状态调节,然后再按有关的性能测试标准进行测量。即拉伸性能试验按 GB 1040 标准进行。

3 试验结果

3.1 自然老化试验结果

投试试样到试验结束其性能变化测定结果详见表 4。

3.2 人工加速试验结果

试样进行紫外荧光人工加速老化试验,试验到 1 000h 结束时,其性能变化测定结果如表 5 所列。

表 3

气象因素 时间(月)	累计气温 ($^{\circ}\text{C}$)	累计黑板 温度($^{\circ}\text{C}$)	累计白板 温度($^{\circ}\text{C}$)	太阳紫外光 辐射量(kJ/m^2)	太阳可见光 辐射量(kJ/m^2)	太阳红外光 辐射量(kJ/m^2)
6	4 490.9	5 295.4	4 816.6	66 488	1 720 978	1 006 100
12	8 870.2	10 363.3	9 458.9	134 573	3 491 976	2 140 173
18	13 377.3	15 705.9	14 288.1	202 666	5 186 882	3 208 171
24	17 744.7	20 648.9	18 918.2	268 501	6 736 237	4 241 802

表 4

时 间 (月)		0	3	6	9	12	15	18	21	24
试 验 材 料	项 目									
PP	拉伸强度 MPa	41.0	38.1	35.8	34.2	33.4	33.2	33.2	33.0	31.6
	外观变化	完好	失光 变白	变色 4级	出现 裂纹	出现 粉化	出现 粉化	变色 3级	变色3级, 粉化	变色3级, 粉化
ABS	拉伸强度 MPa	32.5	32.2	29.4	25.2	20.6	16.4	13.1	10.8	9.5
	外观变化	完好	完好	失光	变色4级, 出现粉化	腐蚀 裂纹	变色 1级	变色1级, 粉化, 腐蚀裂纹	变色1级, 粉化, 腐蚀裂纹	变色1级, 粉化, 腐蚀裂纹

注:变色评定采用 GB 250—88《评定变色用灰色样卡》。

表 5

时 间 (月)		0	252	477	784	1000
试 验 材 料	项 目					
PP	拉伸强度 MPa	41.0	35.0	32.9	33.4	33.2
	外观变化	完好	变色 4级	变色 3级	变色3级, 轻微粉化, 出现斑纹	变色3级, 轻微粉化, 出现斑纹
ABS	拉伸强度 MPa	32.5	28.8	23.5	20.6	18.3
	外观变化	完好	变色2级, 脆裂	变色1级, 严重脆裂	变色1级, 严重脆裂	表面烧焦, 变黄褐色

4 试验结果分析

对于某一地理类型的固定试验场所,可将该地区对试验材料有影响的各因素考虑为一个整体,即固定地点的影响因素可看作是固定的来进行研究。由此得出如下分析结果。

4.1 老化速度数学表达式的建立

(1)塑料材料自然老化速度表达式,经过此批大量试样的大气曝露试验,并将其试验结果逐个输入计算机进行线性、指数函数、多项式等的回归分析和模拟拟合。对于特定试验条件(即将某指定地点的环境条件对塑料材料有影响的因素固定起来作为常量),则所得的最佳模拟结果表达式为:

$$P=B_0+B_1t+B_2t^2+B_3t^3+B_4t^4$$

式中: P ——老化性能保持率;
 B_0 ——某材料在某环境下的老化常量;
 $B_1、B_2、B_3、B_4$ ——待定系数;
 t ——试验时间。

(2)同样,将紫外荧光人工老化试验数据进行回归分析,也可得到和上式一样的人工老化性能保持率 P 和时间 t 相对应的拟合式子。

4.2 回归方程

通过对试验结果的最小二乘法拟合,得到较为近似于真实试验结果的性能保持率与试验时间的关系多项式。现将两种材料试验结果的数学表达多项式系数列于表 6。

表 6

试验材料	试验种类	B_0	B_1	B_2	B_3	B_4
PP	自然曝露	99.7 082	-2.353 93	0.008 900 94	0.008 101 91	-0.000 250 4
	人工紫外	100.015	-0.074 750 5	$5.646\ 9\times10^{-5}$	$5.339\ 1\times10^{-8}$	-5.412×10^{-11}
ABS	自然曝露	99.287 2	1.852 18	-0.731 265	0.032 675 4	-0.000 4372
	人工紫外	99.996	0.020 282 4	-0.000 396 6	$6.296\ 1\times10^{-7}$	-2.968×10^{-10}

这两种材料的性能试样,其自然老化和人工紫外荧光加速老化过程中,性能保持率随曝露时间的变化详见拟合曲线图 1 和图 2。

人工老化加速倍数是不一样的。有的材料在试验初期其加速倍数很大,但随着试验时间的延长,加速倍数就逐渐减小;而有些材料则是在试验初期很难老化,即老化倍数较小,在试验达到某一试验时间后,老化速度迅速增大,加速倍数达到最大值后,又随试验时间的延长,加速倍数不断下降。典型的人工紫外加速试验的加速倍数随试验时间变化结果详见图 3。

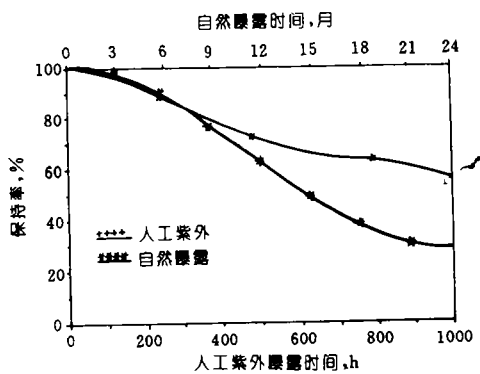


图 1 ABS 试样拉伸强度保持率随曝露时间变化图

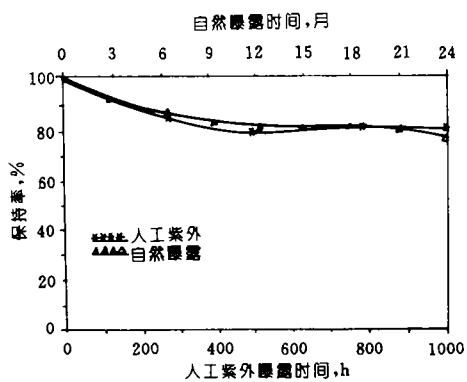


图 2 PP 试样拉伸强度保持率随曝露时间变化图

4.3 人工紫外加速试验的加速倍数

由拟合曲线得知,各种材料各试验时期的
1996 年第 4 期

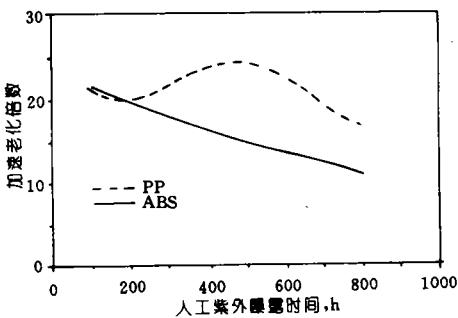


图 3 人工紫外加速倍数随试验时间变化图

5 寿命评估

人工加速试验的最终目的是由此得知该材料在自然环境中使用的耐久性,也就是想通过人工加速老化试验来调查其耐大气老化程度,进而确定该产品的实际使用寿命。

通过这次试验和结果的处理分析,得到了模拟方程式,由它可以确定材料的人工紫外加速试验对应于海南气候条件下的自然曝露试验时间的加速倍数(见图 3)。从图 3 中可查出某材料在各个试验时期人工紫外加速试验的相应倍数,再确定相当于大气曝露的试验时间。例

如:对于人工紫外试验 800h 的 PP 试样,其加速倍数为 16.2,即相当于屋外曝露试验 18 个月左右。又根据我们多年的资料积累及社会调查,对于海南地区,屋外曝露半年相当于用户实车使用 1.5~2 年,屋外曝露 2 年约相当于实车使用 5~6 年,甚至会更长一些时间。由此可见人工紫外加速老化试验与自然曝露试验结果之间是有一定相关关系的。

6 结论与建议

结论:①可以通过人工紫外加速老化试验时间和结果,推算产品的地区实际使用性能和使用寿命;②人工紫外加速试验时间短,可减少

自然老化所花费的时间,缩短产品开发试验时间和周期;③人工紫外加速试验仅限于对紫外光较敏感材料的模拟试验才是有效的,对紫外光不敏感的材料其试验结果偏差较大。

建议:①目前汽车用材料的人工、自然曝露试验的对比试验较少,以后应加强这方面的工作;②在进行耐紫外光试验的同时,也应积极开展耐氙灯的模拟太阳光试验,使得模拟试验结果更接近于自然;③增强与相关工业的信息反馈,多做一些汽车用材料预测和新材料开发方面的工作。

(本文编辑 刘 进)

原稿收到日期:1996-02-20

(上接第 32 页)

3 振动频率测试的软件实现

振动频率测试模块逻辑如图 7 所示。

模块开始给定一采样延时初值,经采样、光滑处理后对样点值进行特征点的寻找。显然,点 2 就是位移 x 第一次变符号的点。但 x 第二次变符号的点就不一定是特征点 4,因为有可能受 $\delta(t)$ 影响在点 2 附近出现第二次或第三次变号,但这时 x 都不大。所以,寻找点 4 不但求 x 变号,且应满足点 2 到点 4 之间有 $|x|$ 最大值 (R 值)存在。

该模块按照自身逻辑测算减振器振动频率,且不断循环,就象一个实时频率检测仪,除非用户实施中断跳出该模块。

该模块是减振器测试系统的组成部分。整个系统(包括该模块)通过调试和使用,达到了预期的目的,现已在生产厂的检测室和装配线上使用,效果很好。证明该振动频率测算模块是实用的,也是可靠的。

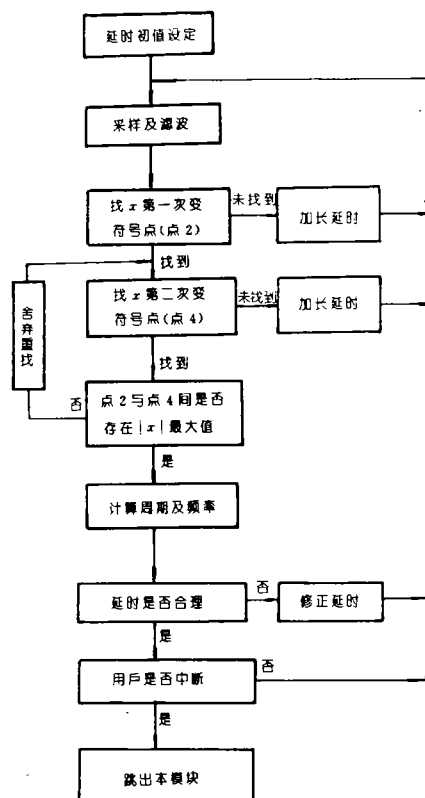


图 7 频率测算模块逻辑图

(本文编辑 刘 进)

原稿收到日期:1996-02-25

汽车研究与开发