

塑料自然老化与人工 老化之间的相关性(二)

曹 清 强

三、塑料户外使用寿命的预测及人工老化与大气老化之间的相关性。

通过人工气候试验寻求人工老化与大气老化试验结果之间的相关性,以期用人工气候试验在较短时间内能够预测塑料材料在户外环境的使用寿命,是一个非常活跃的研究领域,国外为解决这一课题,致力于发展各种老化试验方法及测试技术,同时强调如何利用这些方法去获得有用的数据。就相关性的建立方面,国外进行过大量的试验研究。但大量的文献综述表明,关于大气老化与人工老化之间相关性是否存在,意见分歧还比较大,结论各不相同,都有各自的试验根据。尽管有各种不同观点的争论,但是,各国都仍然十分重视这方面的试验研究工作。在一定的范围内,提出了不少有限的相关关系或寿命公式,通过这些关系,能够大致预测塑料的户外使用寿命。下面介绍的就是这些预测塑料耐候性的方法和技术。

(A) 理想的解析方法⁽⁶⁾:理论上,耐候性问题可化为塑料的性能作为曝露时间的函数的动力学分析问题。在这种分析方法中,塑料的所有性能都对应于时间函数,因此,结构—性能的相互关系的研究以及重要的曝露条件的数学表示就成为耐候性分析的重要组成部分。在理想分析方法中,速度常数和动力学参数既可用实验确定,也可用解析的物理—化学方法来确定。将这些参数和常数用到表示曝露时间和条件与性能关系的标准动力学方程中去。因为速度常数及动力学参数与曝露介质无关,因此,这个动力学方程将作为一种塑料在不同曝露介质中相关性的基础。

根据这一原理,这个方法的第一步是将塑料性能 P_i 表示为组份变量 C_i 的函数:

$$P_i = f_i(C_1, C_2, \dots, C_n) \dots\dots\dots (2)$$

这里 P_i 与 C_i 是在相同时间测定的。

但按动力学观点, C_i 与曝露前组份的初始浓度 C_i^0 ,曝露时间及曝露变量有关:

$$C = Y(C_1^0, C_2^0, \dots, C_n^0, V_1, V_2, \dots, V, K, t) \dots\dots\dots (3)$$

这里 V_i 为曝露变量, K_i 是主要的动力学参数, t 为曝露时间。考虑到 V_i 是 t 的函数。方程③可进一步简化为:

$$C_i = G(C_1^0, C_2^0, \dots, C_i^0, K_i, t), \dots\dots\dots (4)$$

$$P_i = F_i(C_1^0, C_2^0, \dots, C_i^0, K_i, t) \dots\dots\dots (5)$$

方程⑤在定性上与老化试验符合。显然,同一材料在相同的介质下曝露,不同性能

的响应未必是相似的；同一材料在不同介质下曝露，由于 F_i 的不同，方程⑤的图象不是同一种曲线；不同材料在相同介质下曝露相同时间，反映了 C_i° 及 K_i 的差别⁽²²⁾。

因此，方程⑤在形式上是简单的，但函数关系却相当复杂。事实上 P_i 与 t 之间不存在线性关系，试图对不同的曝露介质求得恒定的加速系数是不成功的。也就是说，上述的理想方法不能用来分析和关联老化试验数据，其中的一些原因是：在曝露过程中，测定组成的变化存在困难、性能与组份变量之间缺乏精确的关系。此外，还缺乏有意义的天气数据。

(B) 化学方法⁽⁶⁾：这是一种通常使用的，强调化学组成与耐候性之间关系的定性方法。原则上，是能得到塑料耐久性与曝露前材料的化学组成之间的相关关系：

$$P_t = F(C_1^\circ, C_2^\circ, \dots, C_n^\circ) \dots \dots \dots \quad (6)$$

P_t 为经曝露时间 t 后，试样的性能值。

这种方法，显然降低了曝露时间及动力学参数的重要性。尽管如此，在塑料制品的开发及研究助剂对塑料耐候性的影响等方面，这种化学方法是相当成功的。

(C) 寿命函数法⁽²³⁾：Langshaw在1960提出一个老化速率 W 的一般方程：

$$W = A(H)^2 + B(L)^3 + C(O_2)^4 + D(OX)^5 + E(H_2O)^6 + F(S)^7 + G(H)^8(L)^9 + H(H)^9(O_2)^7 + \dots + Z(H)^9(L)^9(O_2)(OX)^9(H_2O)^9(S) \dots \dots \quad (7)$$

这里 A, B, C 等以及 X, Y, Z 等是常数， $(H), (L), (O_2), (OX), (H_2O), (S)$ ，分别代表热、光、氧、氧化剂、水及应力等因素的量。

原则上，随时测定各种因素的变量，及试样性能的变化，方程⑦中的 A, B, C 等及 X, Y, Z 等常数就可确定。然后将上述计算出的常数及新的曝露条件代入⑦式，就能求出塑料试样在别的曝露场的老化速率。然而这个方程是经验方程，不一定反映曝露条件与塑料性能变化之间真正的数学关系，也许因为计算上及测量上的复杂性，Langshaw也没打算去考查这个方程的适用性。

尽管如此，Langshaw提出的模型是以后各种其他寿命函数的代表，对于去关联同一材料在不同介质下曝露试验的结果是满意的。

1960年，Moder⁽²⁴⁾在评价棉织物的耐候性时，提出了一个类似的但不那么复杂的寿命函数：

$$Y_n = \beta_0 + \beta_1 X + \beta_2 X_r + \beta_3 X_t + \beta_4 X_h \dots \dots \dots \quad (8)$$

这里 Y_n 为试样 n 天曝露后，断裂强度的保留率(%)；

X_a 为累计的辐射能量(千卡/厘米²)

$$X_a = \sum_{i=1}^n a_i, \quad (a_i \text{为第} i \text{天的总千兰利数})；$$

X_r 为累计的降雨量(英寸)；

$$X_r = \sum_{i=1}^n r_i \quad (r_i \text{为第} i \text{天的总降雨量：英寸})；$$

X_t 为加权平均温度(°F)

$$X_t = \frac{\sum t_i a_i}{\sum a_i} = \frac{\sum t_i a_i}{X_a},$$

t_i 为第*i*天的最高温度;

X_h 为加权平均湿度(%)

$$X_h = \frac{\sum h_i a_i}{\sum a_i} = \frac{\sum h_i a_i}{X_a}$$

h_i 为第*i*天的平均相对湿度。

户外曝露试验分别在三个地区(阿拉斯加, 新泽西及佛罗里达)进行。

试验结果的回归分析表明:降雨量及温度的偏相关系数较小, 因此, 它们对棉织物的老化来说影响不大, 只用辐射能量 X_a 及加权平均湿度 X_h 去进行回归分析, 结果是满意的。然而, 他提醒人们不要使用这个方程去进行外推, 因为这个模型没有理论基础, 这也是各类寿命函数的主要缺点。

(D) 曝露参数法^(6, 25): 这个方法是Kamal在1966年提出来的。上述理想方法的普遍方程⑤可改写为:

$$P = f(C_i^0, K_i, V_1, V_2, \dots, V_m, t) \dots\dots\dots ⑨$$

$$\text{或者为: } P_j = F_j(C_i^0, b_j, t) \dots\dots\dots ⑩$$

$$\text{这里 } b_j = f(K_i, V_1, V_2, \dots, V_m) \dots\dots\dots ⑪$$

方程⑩和⑪就是曝露参数法的基础。 b_j 被称之为曝露参数。它反映了动力学参数和曝露变量的共同影响。对于每一种材料来说, 它刻划了各种性能在老化过程中变化的模式。

Kamal对10种塑料材料(其中有PVC, PS, 及不饱和聚酯)进行人工老化试验(老化箱为25wRAtlas氙灯气候箱)和大气老化试验(美国康涅狄格州的斯坦福曝露场)。为了研究湿度及温度在人工老化中对试样性能的影响, 以求得能与户外大气老化有良好的相关性的曝露条件, Kamal在进行气候箱老化试验时, 选择了16种试验条件。如表5所示。测试的性能有颜色变化, 紫外吸收及抗拉强度。对于每一种试验条件, 这三个选择的性能可用下面的方程近似地表示:

$$\ln P = b_0 + b_1(t - 250) + b_2(I - 0.710) \dots\dots\dots ⑫$$

这里 P 为经 t 小时曝露后, 试样性能值。 I 为曝露期内光源的平均强度(焦耳/小时/厘米²)。0.710为6400小时曝露期间内平均相对光强度。 b_0 , b_1 及 b_2 取决于曝露变量。其中 b_2 是用来调节在试验期间光强度变化时 b_0 及 b_1 的数值的。经光能量修正后⑫式变为:

$$\ln P = b_0 + b_1(t - 250) \dots\dots\dots ⑬$$

其中的 b_0 及 b_1 就称之为曝露参数。

进一步的分析表明:曝露参数与曝露变量之间有如下的二次型关系:

$$\begin{aligned} b_0 \text{ 或 } b_1 = & C_0 + C_1 X_1 + C_2 X_2 + C_3 X_3 + C_{12} X_1 X_2 + C_{13} X_1 X_3 \\ & + C_{23} X_2 X_3 + C_{11} X_1^2 + C_{22} X_2^2 + C_{33} X_3^2 \dots\dots\dots ⑭ \end{aligned}$$

$$\text{这里 } X_1 = \left(\frac{1}{t} - 0.03194 \times 10^{-2} \right) / 0.7073 \times 10^{-4}$$

$$X_2 = (W - 0.975) / 6$$

表5 人工老化的各种试验条件

试验 编号	空气温度* ° F	潮湿时间 分 钟	潮湿时间 百 分 数
1	91.7	18	25
2	116.7	18	25
3	103.9	3	15
4	80.0	9	25
5	91.7	3	25
6	103.9	18	15
7	103.9	9	25
8	116.7	9	15
9	116.7	9	33
10	91.7	9	33
11	103.9	3	33
12	116.7	3	25
13	103.9	9	25
14	91.7	9	15
15	100.0	9	25
16	103.9	18	33

$$X_s = (F - 24.5) / 10$$

T为温度K° (绝对温度), W为喷水周期中潮湿时间的分钟数, F为每一喷水周期中试样是潮湿时的时间百分数。

Kamal在16种试验条件下, 对PVC, PS及不饱和聚酯试样进行人工老化试验, 根据上述的三种选测性能, 分析了曝露变量对曝露参数 b_0 及 b_1 的影响, 得到了这三种材料关于这三种性能的曝露参数值。为了得到人工老化与大气老化之间的相关性, 还必须在人工老化试验和大气老化试验时, 连续测定试样上单位面积所接受的紫外线辐射能量(2800—3830Å), 根据单位面积上紫外线辐射能相等的原则, 建立了时间换算关系。如表6所示。对于PS的颜色变化及抗拉强度来说, 按③式计算的数值与大气老化时的实测值是相当吻合的。如图6所示。表7及表8为PVC试样及交联聚酯浇铸试样人工气候试验和大气老化试验结果之间的相关关系。

*曝露循环中干燥期间的空气温度

表6 气候箱曝露与户外曝露时间换算关系

大气暴露时间 (周数)	1	2	6	12	19	22	43	52
气候箱暴露时间 (小时)	22	51	176	327	442	452	800	1154

从上述Kamal的研究工作可以看出: 人工老化试验的结果在很大程度上取决于曝露变量的水平。所以, 像通常使用的那样, 在人工老化试验中, 采用任意的曝露周期不可能期望得到有意义的试验结果, 在本研究中, 作者分析了气候箱中温度及湿度的影响, 采用80°F的环境温度, 潮湿时间百分数为20%, 每一循环周期潮湿时间为8.7分钟的曝露条件, 其试验结果与户外试验结果有极好的相关性。

这个曝露参数方法的优点还在于: 它能描述塑料性能与曝露变量之间的依赖关系, 而且简化了数据处理。使得曝露试验的目的有可能从估计性能的变化转向估计曝露参数。这种转变需要从方法学上及分析程序上来个根本的改变。

应当指出的是: 上述方法只是简化了性能与曝露变量之间复杂的相互关系, 要深入了解这一相互关系, 只有借助于详细的物理——化学结构分析, 动力学速率理论及

采用逼真的数学模型才有可能。

(E) Martinovich和Hill提出的方法⁽²⁶⁾：对经过UV吸收剂(0.1% UV—531)稳定的聚乙烯均聚物及乙烯—丁烯—1共聚物进行了大气老化试验(亚利桑那州，俄克拉荷马州及俄亥俄州)及人工老化试验(Atlas XW Weather-Ometer)，用抗拉强度降低30%的时间作为老化终止指标。发现在评价某一范围内的聚乙烯耐候性时，气候箱试验是相当成功的，气候箱所得的结果和这三个地区的自然老化结果之间的相关系数估算分别为7:1，15:1，和30:1。试验结果见表9

应该说这种估算方法是相当粗略的。因为这些试验结果是从有限的样品和本身就存在较大分散性的试验方法中获得的。作者认为这只能作为大气老化试验与人工老化试验相关性的一般性衡量，而且认为对户外使用寿命给出了非常保守的估算。

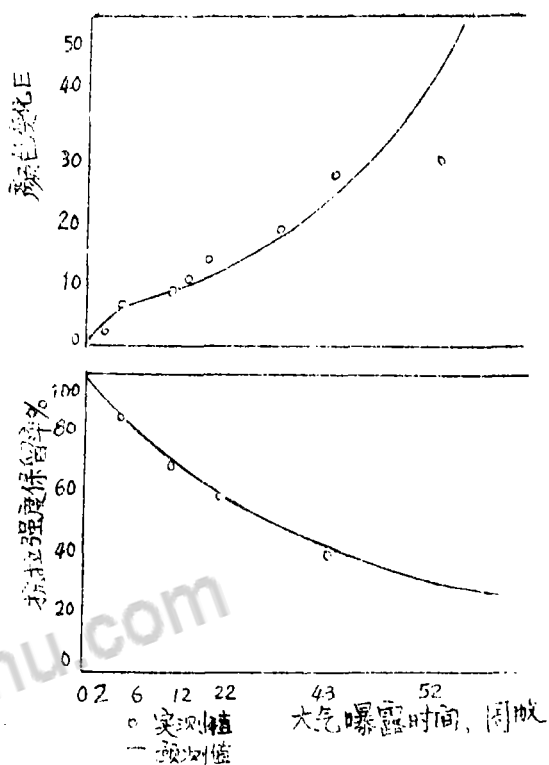


图6 PS在人工老化箱与户外老化之比较

表7 PVC 试样试验结果对比

户外老化时间 (周)	颜色变化 E		紫外吸收 R_{900}	
	人工老化 计算值	户外老化 实测值	人工老化 计算值	户外老化 实测值
0	0	0	1.000	1.000
2	0.5	1.0	0.916	0.900
6	0.9	2.1	0.929	0.975
12	1.3	2.7	0.932	0.971
22	2.0	2.9	0.936	0.887
43	3.2	3.0	0.952	1.000
52	3.3	3.0	1.010	0.934

(F) Schafer提出的方法⁽²⁷⁾：对软PVC及硬PVC进行大气老化试验(德国及意大利的西西里)及人工老化试验(氙灯，光强度分别为 1600 W/m^2 及 800 W/m^2)。他们的试验结果和Simon⁽²⁸⁾的均表明：不同的性能在老化过程中有不同的劣化效应。因此，不存在恒定的加速系数。他们的试验结果如图7——图9所示。

Schafer对Simon的试验结果进行了分析，选取冲击强度作为评价指标，氙灯试验与西德藻厄兰地区大气老化试验之间的相关系数大约为20(软PVC)及10(硬PVC)。

表8 交联聚脂试验结果对比

户外老化时间 (周)	颜色变化 E		抗拉强度保留率	
	人工老化	户外老化	人工老化	户外老化
	计算值	实测值	计算值	实测值
0	0	0	1.00	1.00
12	2.0	3.9	1.02	1.05
17	2.1	4.7	—	—
65	5.8	6.2	1.10	1.10

表9 人工老化与大气老化的相关性

人工老化时间 (小时)	大气老化时间(月)		
	亚利桑那	俄克拉荷马	俄亥俄
1000—2000	12—24	24—42	>42
3000—4000	24—36	>42	>42
5000	>42	>42	>42

表10 PP 试样在低压汞灯中的老化

到灯的距离 cm	平均光强度 *	未稳定化的		已稳定化的	
		T _{co} (h)	T _E (h)	T _{co} (h)	T _E (h)
10	52.5	123	198	332	379
51	6.42	205	337	1030	1166
95	2.24	308	458	2161	1978

* 爱因斯坦 $\text{h}^{-1}\text{cm}^{-1} \times 10^7$ —— 下同

此外, Schafer 的试验表明: 在一定的光强度范围内(他的试验确定为 $2600\text{w}/\text{m}^2$), 冲击强度降低50%的时间与光强度有良好的线性关系, 如图10所示。但这种关系, 作者尚未用大气老化试验的数据进行验证。而且也未计及温度和湿度的影响。

(G) Kollmann 及 Wood 提出的方法⁽²⁹⁾: 他们用实验室光源(低压水银灯, 以及荧光日光灯——黑光灯组合光源)研究了光强度对PP的光氧化的影响, 发现PP的光氧化速率正比于光强度的分数幂, 分数指数的值取决于所用的光源及样品的厚度以及样品是否经过稳定化处理, 而且和采用的稳定剂有关。试验结果如表10—表12所示, 表中T_{co}(h)为样品的羰基比率达到0.06的小时数, T_E(h)为揉曲试验所显示样品脆化时间分布中点的小时数。根据上述三个表中的数据, 他们提出如下的关系式:

$$T^{-1} = X I_n \dots\dots\dots (15)$$

$$\text{或者写成对数形式: } \log T^{-1} = \log X + Y \log I_n \dots\dots\dots (16)$$

其中T可为T_{co}(h)或为T_E(h), I_n为光强度。X和Y是待定常数。图11和表13为各种PP样品光氧化速度与光强度的关系曲线以及X和Y的数值。对于未经稳定化处理的PP样品, 在FSBL(波长为280—400毫微米)中的光氧化速率正比于 $I_n^{0.5}$, 对于酚类抗氧剂稳定化的PP样品, 其光氧化速率正比于 $I_n^{0.8-0.9}$ 。但这些数据均未用大气

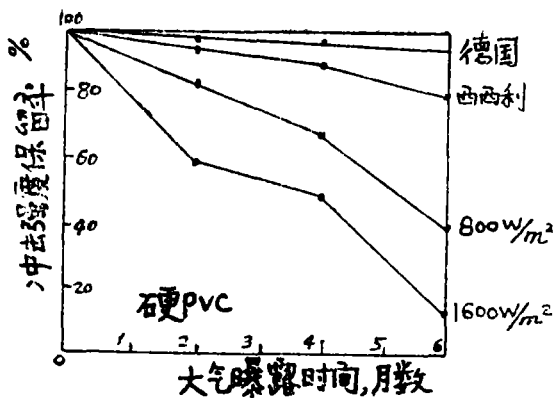


图7 软PVC冲击强度与曝露时间之关系

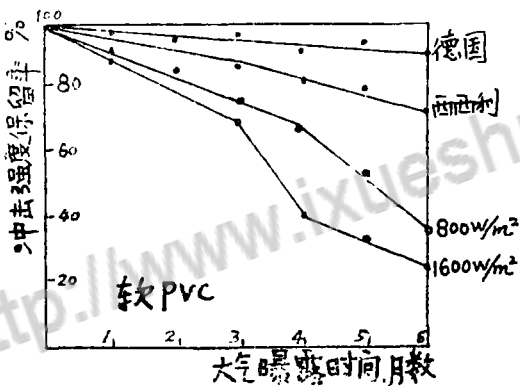


图8 硬PVC冲击强度与曝露时间之关系

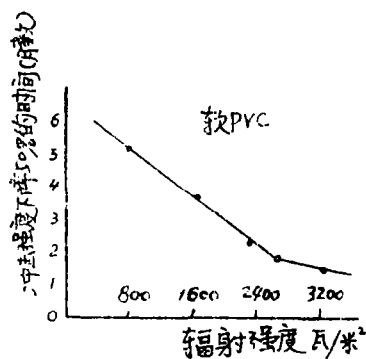


图10 软PVC冲击强度下降50%的时间与光强度之关系

图11 各种PP试样的光氧化速率与光强度之间关系→

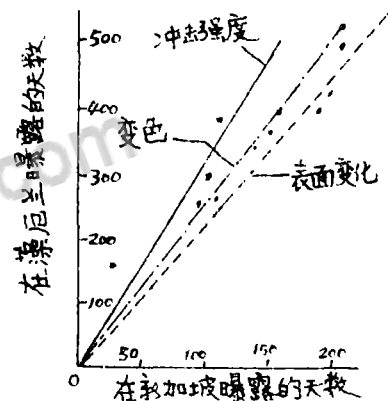
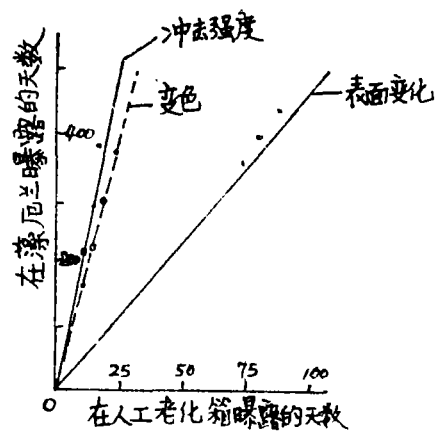
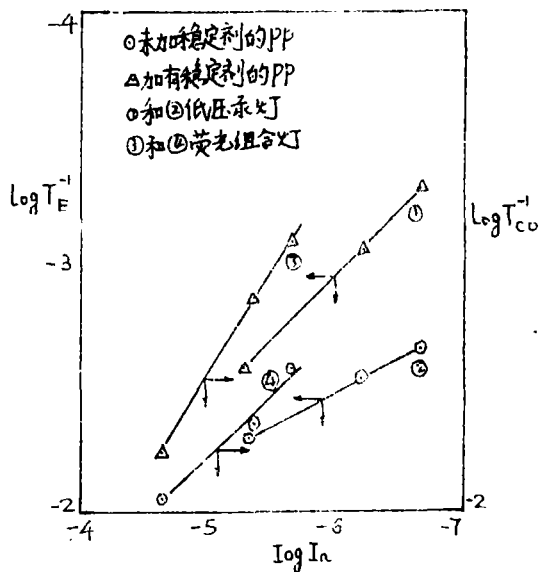


图9 软PVC在人工老化与大气老化之间的相关性



老化试验来验证。

表11 PP 试样 • 在组合光源中的老化

到灯的 距离cm	平均光 强 度	平均温 度 °C	未 稳 定 化 的		已 稳 定 化 的	
			Tco (h)	TE (h)	Tco (h)	TE (h)
13	223	23.2	112	109	179	179
43	47.1	22.3	229	214	709	725
74	23.0	22.1	361	385	1210	300

* 试样400微米厚

表12 未稳定化的 PP 在组合光源中的老化

到灯的 距离cm	平均光 强 度	平均温 度 °C	100 微 米 厚		200 微 米 厚	
			Tco (h)	TE (h)	Tco (h)	TE (h)
13	166	27.1	97	117	58	106
43	36.1	26.3	196	280	210	280
74	21.5	25.9	278	366	319	317

表13 方 程 16 之 系 数

UV光源	PP类型	试样厚度 微 米	平均温度 ℃	羰基生成		致 脆	
				X	Y	X	Y
低压汞灯 (254 nm)	未稳定化	400	20 ± 3	0.328	3.0	0.136	0.27
	稳定化	400	20 ± 3	3.07	0.57	1.66	0.53
组合光源	未稳定化	400	22—23	1.91	0.50	4.48	0.57
	未稳定化	200	26—27	15.5	0.65	4.39	0.56
	未稳定化	100	26—27	2.88	0.51	4.56	0.57
	稳定化	400	22—23	39.2	0.83	61.2	0.87

(H) Kingshorth和Wood提出的方法⁽³⁰⁾：他们对含有酚类抗氧剂的 PP 样品进行了大气老化试验（在英国赫特斯的威尔温市）和人工老化试验（Agemaster老化试验机及氙灯—150），大气老化时间用太阳小时表示，用 Campbellstokes 光照记录仪进行测量。老化终止指标选取为样品的羰基比率达到0.06的时间及揉曲试验所显示样品脆化时间分布的中点。试验结果见表14—表15。可以看出自然老化和氙灯试验的相关性比较好，相关系数为0.88—0.94。因此认为用红外光谱测定羰基的增长，能够可靠地预测在紫外光曝露中样品开始脆化的时间，这方法对寿命较短，厚约为400微米的样品来说是可行的。

此外，作者还在威尔温市曝露点对400多种含有各种各样抗氧剂和紫外线稳定剂的

表14 聚丙烯配方及其老化结果

抗 氧 剂		初 始	自 然 老 化		氙 灯 试 验		老化试验机 试验	
编 号	用 量	碳 基	T _c	T _e	T _c	T _e	T _c	T _e
A/o	重量比%	比 率	太阳小时	太阳小时	小 时	小 时	小时	小时
无抗氧剂	0	0.028	157	177	94	101	33	34
-1	0.10	0.028	1450	1580	700	674	68	50
-2	0.11	0.021	278	263	176	167	37	34
-3	0.11	0.024	720	893	440	432	56	50
-4	0.11	0.021	1670	1891	>800	753	68	50
-5	0.13	0.023	530	约550	465	432	53	50
-6	0.08	0.020	240	263	205	167	41	34
-7	0.12	0.028	1420	1580	720	753	59	66
-8	0.24	0.025	1670	1891	>800	753	73	66
-1加-9	0.1+0.3	0.025	1500	1891	780	753	70	66
-10	0.36	0.024	1810	1891	745	841	72	66
抗氧剂+紫外光稳定剂			4000~6000		2500~3500		200~400	

表15 自然老化与人工老化的相关性

老 化 指 标	氙 灯			老化机	
	相关 程度	相关 系数	回 归 方 程	相关 程度	相关 系数
羰基比率 达0.06的 时 间	很 明 显	0.94	$T_c^w = -39.13 + 1.861 T_c^x$	无	0.39
脆化时间 的中点	很 明 显	0.88	$T_e^w = 111.824 + 1.725 T_e^x$	无	0.39

表中: T_c^w , T_e^w 为自然老化的太阳小时
 T_e^x , T_c^x 为氙灯试验的小时

PP样品进行了曝露试验和氙灯试验。这些试验亦表明自然老化与氙灯试验的相关性比较好, 相关系数在0.7—0.8范围内。平均来说, 氙灯1小时相当于1.4日照小时。

(1) Saffert和Heinrich提出的方法⁽⁹⁾: 他们在研究不同的曝露方向影响曝露角对硬PVC制品的颜色变化的灰度时, 提出几种大气老化后样品的灰度与曝露时间的关系的数学模型。试验是在四个方向(东, 南, 西, 北)及三种曝露角(30°, 45°及90°)下进行。样品的灰度按DIN 54001测定。采用的数学模型为:

$$\text{双曲线: } GM = 1 + \frac{1}{0.25 + ax} \dots\dots\dots (17)$$

$$\text{指数函数: } GM = 1 + 4 \cdot e^{-10x} \dots\dots\dots (18)$$

经实验数据回归分析后, 他们认为指数函数比较好, 但考虑到实际中, 灰度变化曲

线是会相交的，因此将上述的(18)式修改为：

$$GM = 1 + (5^n - 1) \cdot e^{(-mx)} \frac{1}{n} \dots\dots\dots (19)$$

上述公式中GM为样品的灰度，X为大气老化的时间(年)，a, n及m均为实验常数。试验结果如表16及图2所示。

表16 试样灰度的实测值及按①⑨式的计算值

方位	老化时间 (年)	指 标	试 样 的 灰 度 值						n	m
			1	2	3	4	5	6		
45°朝南		实 测 值	3.93	3.20	2.30	2.18	2.41	1.91	-1	0.084
		计 算 值	3.78	3.09	2.64	2.33	2.11	1.93		
30°朝北		实 测 值	4.37	3.80	3.30	2.59	1.91	1.82	20	3.394
		计 算 值	4.22	3.56	3.01	2.54	2.14	1.81		
30°朝东		实 测 值	4.37	3.67	2.53	2.41	1.82	1.86	3	0.576
		计 算 值	4.14	3.43	2.85	2.38	2.00	1.70		
30°朝南		实 测 值	4.33	3.00	2.30	2.27	1.91	1.86	$\frac{1}{3}$	0.207
		计 算 值	3.92	3.17	2.64	2.25	1.96	1.75		
30°朝西		实 测 值	4.23	3.40	2.37	2.32	1.91	1.91	1	0.277
		计 算 值	4.03	3.30	2.74	2.32	2.00	1.76		
90°朝北		实 测 值	4.60	4.13	3.87	3.41	2.73	2.59	20	2.141
		计 算 值	4.49	4.04	3.63	3.26	2.93	2.63		
90°朝东		实 测 值	4.43	4.00	3.63	2.96	2.68	2.36	20	2.470
		计 算 值	4.42	3.91	3.45	3.05	2.70	2.38		
90°朝南		实 测 值	4.37	4.03	3.23	2.77	2.68	2.36	2	0.283
		计 算 值	4.37	3.82	3.36	2.95	2.61	2.32		
90°朝西		实 测 值	4.47	4.10	3.87	3.05	2.77	2.31	20	2.379
		计 算 值	4.44	3.94	3.50	3.11	2.76	2.45		

(J) Howard和Gilroy提出的方法⁽⁶⁾：他们对含有碳黑的LDPE试样进行了将近20年的大气曝露试验（美国新泽西州的默里山丘）及人工老化试验（改进的XIA Atlas Weather-Ometer，阳光型碳弧灯）。选取脆化温度（按ASTM D746方法测定）作为评价指标。试验结果表明：在大气老化及人工老化试验中，性能的劣化速度是非线性的，而且这两种试验之间的关系也是非线性的。根据试验数据，他们提出如下的方程：

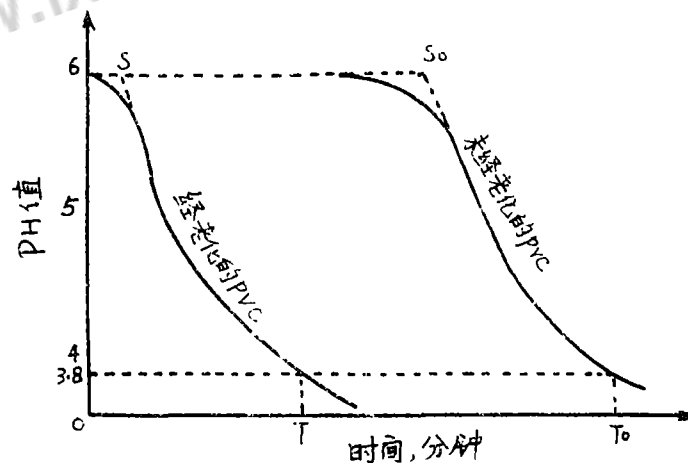
$$t_a = \beta + t_n \dots\dots\dots (20)$$

其中 t_a 及 t_n 分别为样品的性能变化（脆化温度）达到相同数值时，人工老化试验的小时数和大气老化试验的年数。 β 和 K 为待定常数，它们取决于气候箱，曝露场及试验材料。在他们的试验中， β 和 K 分别定为150和2.4。

(K) Marechal提出的方法⁽³²⁾：作者用脱氯化氢指数来评价PVC的耐候性，根据大气老化与人工加速老化的试验结果，确立了大气老化和加速老化之间的相关性。试样为似卷开式的PVC百叶窗帘样片。大气曝露试验在法国的格勒诺布尔和斑多尔曝露场进行。人工加速试验的光源为氙灯。试验结果如图13和图14所示。其中 t 为样品脱氯化氢的时间（分钟），即为氯化钠溶液的PH值从6.0变到3.8时的时间（分钟），而 S 表示样品的稳定性，即为样品的脱氯化氢曲线水平部分与倾斜部分的切线交点之横坐标（分钟）。 t_0 及 S_0 分别为对照样品的脱氯化氢时间和稳定性。如图12所示。

图 12 PVC脱

氯化氢曲线



加速系数的定义为：当样品达到相同降解程度（用 S/S_0 或 t/t_0 表示）时，大气老化与人工老化所需时间之比。即

$$A = dN/da \quad A \geq 1 \dots\dots\dots (21)$$

从PVC的大气老化曲线和人工加速老化曲线（图13和图14）便可作出 $da-dN$ 的函数图象，如图15所示。根据 $da-dN$ 曲线上的直线之斜率可以求出加速系数 A 。试验求得的 A 亦标在图15上。

此外，作者还探讨了加速系数的理论计算。认为降解情况 δ 是在给定场合（曝露时间 d 和温度 T ）下所接受的紫外光能量 dw 的函数：

图 13
PVC 大气老化

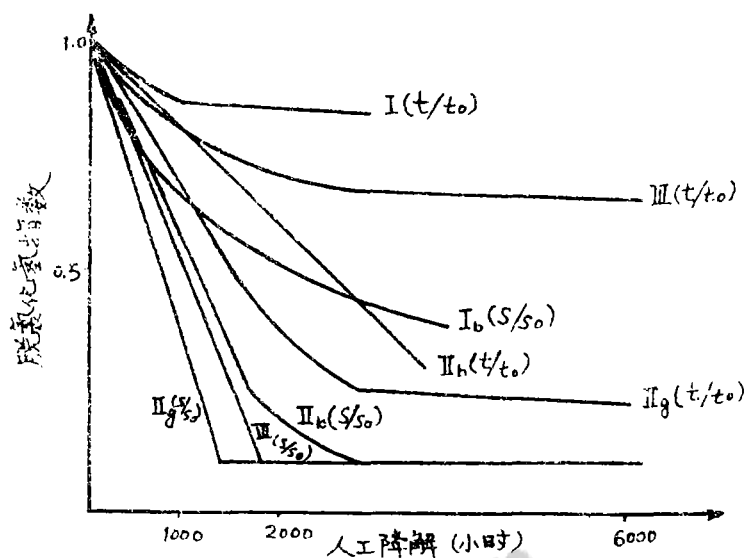
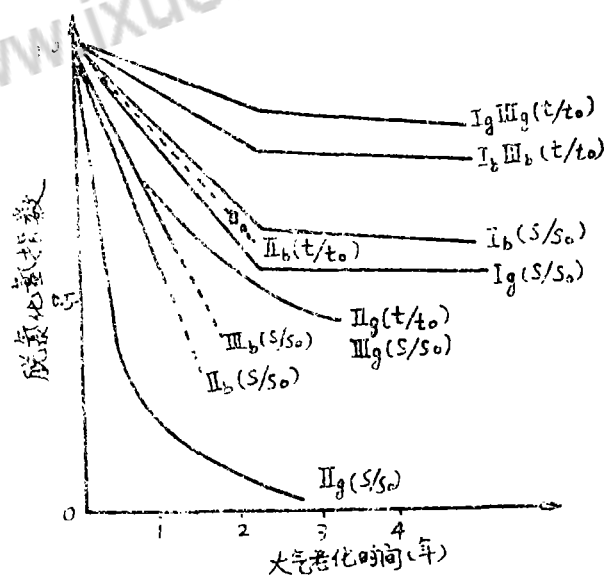


图 14
PVC 人工降解

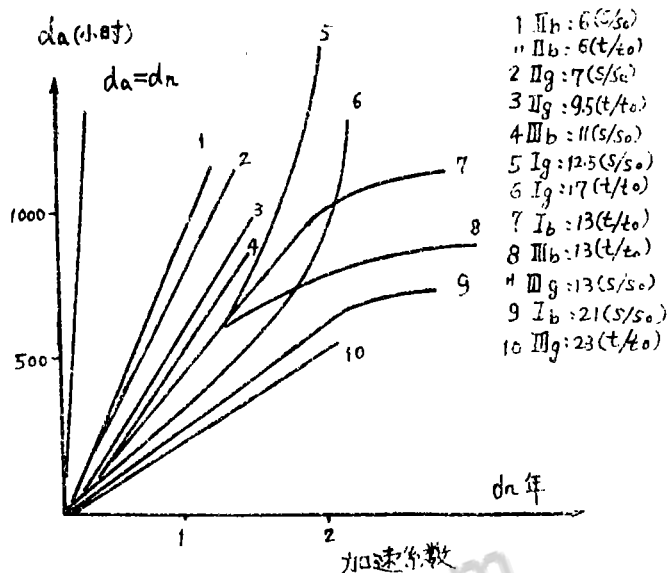


$\delta = f(dw \cdot Td) \dots\dots\dots (2)$
对于大气曝露的样品有:

$$\delta_N = K(T_N) \overline{W}_{NdN}$$

(其中 $\overline{W}_N$ 为时间 dN 内的平均 UV 能量)
而同样的样品在实验室人工加速老化时有:

图 15
加速系数



$$\delta_A = K(T_A) \bar{W}_A d_A$$

(其中 $\bar{W}_A$ 为时间 d_A 内的平均 UV 能量)

根据加速系数 A 的定义有:

$$\delta_N = \delta_A, \quad \text{即 } K(T_N) \bar{W}_N d_N = K(T_A) \bar{W}_A d_A$$

$$\text{所以 } A = K(T_A) \bar{W}_A / K(T_N) \bar{W}_N$$

上式中函数 $K(T)$ 的表示方法沿用化学动力学的阿累尼乌斯方程:

$$K = K_0 \exp(-E/RT)$$

最后得到:

$$E (\text{卡/克分子}) = \frac{4.6 \log \left(\frac{A}{\bar{W}_A / \bar{W}_N} \right)}{\frac{1}{T_N} - \frac{1}{T_A}} \quad \text{.....} \quad (2)$$

根据样品所接受的紫外光能量及平均温度的测定数据,证明了气候条件不同的两个地区算出来的PVC老化效应活化能大体是一致的。因此认为只要用两个老化参数(紫外光能量和温度)就能解释PVC在不同气候地区的耐候性能。试验结果亦表明:加速系数取决于PVC的配方和暴露时间,暴露时间超过一定的值以后(本文决定为2年),这个相关性就不可靠了。而且由于在长期老化中样品表面形成了降解保护层,这给长期预测PVC耐候性带来困难。作者正研究另一项技术来评价PVC冲击强度的下降。

(L) Nagatsuka等日本研究者提出的方法⁽³³⁾: 1981年,日本研究者发表了十几篇关于塑料大气老化与人工老化方面的论文,广泛地研究了地理位置对塑料户外暴露耐久性的影响,加速老化试验机中塑料耐久性的差别以及人工老化与大气老化之间的相关性。

试验材料包括：PVC，PE，ABS，PS，PMMA，聚甲醛，尼龙6及聚酯等9种塑料。大气曝露试验在铫子等四个地理位置进行。人工老化试验采用7种实验室光源（例如紫外型碳弧灯，氙灯，阳光型碳弧灯及钨丝灯等）。选测的性能有机机械性能和分子量。根据试验数据，他们提出如下的关系式：

$$Y=a+b\ln x \quad \cdots \cdots \cdots \textcircled{24}$$

其中Y表示性能的剩余值，X为曝露时间或UV辐射剂量（千卡/厘米²）。a和b是实验常数。不管是自然老化还是人工老化，均满足上式，只是其中的a和b随曝露场地，人工光源，试验材料及选测性能而改变。

他们利用反应速率理论（Reaction rate theory）求得每一性能的表现反应级数及反应速度常数。采用指数回归分析建立了人工老化与大气老化之间良好的相关性。

（M）Zerlaut及Ellinger提出的方法⁽³⁴⁾：1972年—1974年，美国全国金属带卷涂镀业协会（NCCA）对47个含有颜料的瓷漆样品（6种颜色，6种树脂）进行了大气曝露试验（佛罗里达州，曝露角为朝南5°）及大气加速试验（EMMAQUA）。作者对这些试验结果进行了整理。具体作法是：利用后来（1975年—1979年）测得的总辐射能及紫外线辐射能占总辐射能的百分比，推算出上述曝露试验期间的紫外线辐射能（波长为300—385nm，用卡/厘米²表示），然后和样品在60°的光泽保留率进行关联，发现不管是自然曝露还是大气加速曝露，在单对数坐标上是线性的。试验结果如图16—图19所示。他们沿用照象材料的Hurter—Diffield定律去吻合这些重新整理的数据：

$$\Delta P=\frac{1}{n}(\log E-\log i) \quad \cdots \cdots \cdots \textcircled{25}$$

其中ΔP为性能的变化（光泽保留率），E为紫外线能量，n和i分别为实验常数。他们的工作表明：使用365天紫外光总能量数据，至少可对部分“老”的曝露试验数据进行重新整理。这就为用紫外光能量来表示曝露时间提供了证据。特别是对用连续精确测定每天的紫外光能量或者分波段（例如300—315nm，315—330nm等）去测出紫外光能量来说，更是如此。这种方法的另一个优点是能求出在单对数坐标上的直线关系，从而更容易去外推出长期寿命，使得有可能得到加速试验和实际的曝露试验之间的高度相关性。

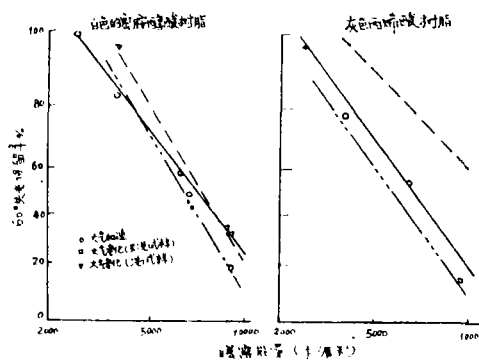


图16 大气加速老化与大气老化的结果

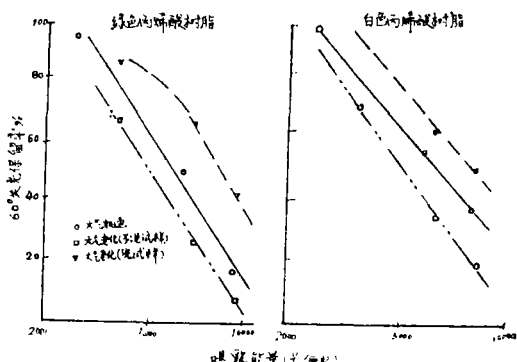


图17 大气加速老化与大气老化的结果

因此，对于要得到适于作高度相关的曝露数据来说，实时的紫外光测定是十分必要的。

此外，考虑到灰尘的积累及大气污染物会使得加速老化与实际的大气老化试验之间的相关性成为不可能，他们提出一种新的设想：测定最匹配于材料的活性光谱紫外区的能量，并配合定期清洗试样，这样，不管是EMMAQOA，还是氙灯或者是荧光 UV 灯都能比较容易地和实时户外曝露结果相关联。

图 18
大气加速老
化试验结果

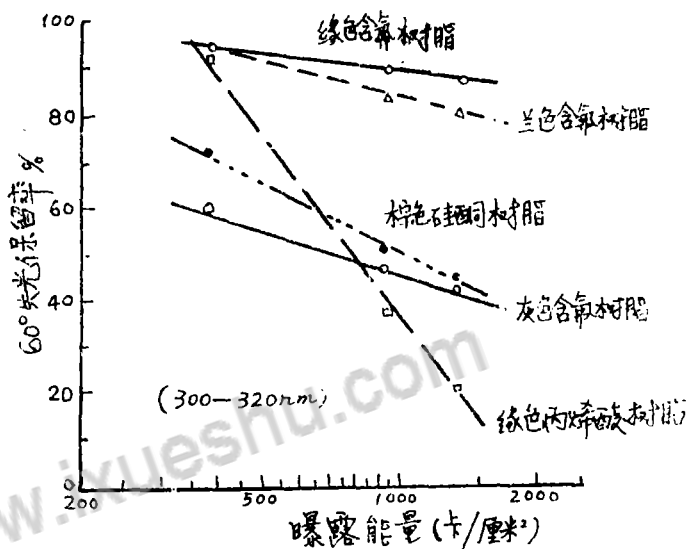
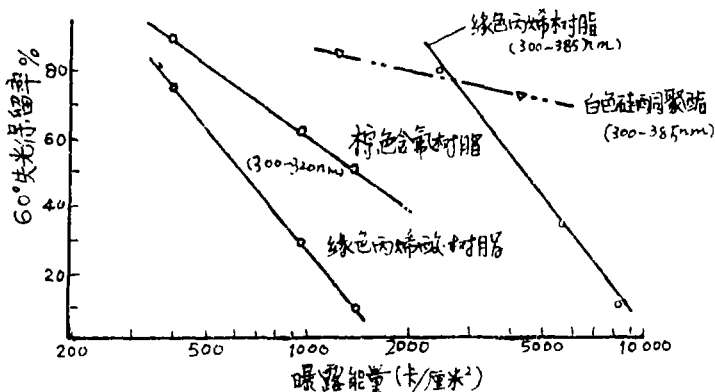


图 19
大气加速老
化试验结果



(N) Roux和Eurin提出的方法⁽³⁶⁾：他们用高速压痕试验 (Indentation Test) 来预测户外使用的硬PVC异型材 (例如：卷式百叶窗、板壁等) 的耐久性。众所周知，在老化过程中，曝露面上产生许多结构上的缺陷：断裂的键和共轭双键。试样变脆取决于缺陷的多少和尺寸大小以及试验的条件 (速度和温度)。他们对通常的PVC试样所作的试验表明：在速度—温度坐标上，表现出脆—韧的转变。这说明老化过程中，试样的脆化温度是连续变化的。这个结论已被他们的几种硬PVC试样的压痕试验所证实⁽³⁶⁾。

根据这个原理，他们对经过大气老化试验（在法国的格勒诺布尔曝露场）和人工老化试验（At las65WT）的硬PVC试样（卷式百叶窗）进行高速压痕试验（在不同的温度下），测定其压痕应力，然后根据 Eyring 动力学理论（即材料在韧性状态下，其屈服强度与试验温度之关系为线性关系）确定出各个老化时间下的脆化温度。他们是这样来定义脆化温度的：把偏离Eyring理论的最高温度定义为脆化温度。如图20所示。

试验结果如图21—图22所示。试验结果的回归分析表明：在这两种老化试验中，脆化温度与曝露时间的关系均很好地吻合分数指数幂函数：

$$\text{对于人工加速老化: } \Delta T_B = T_B(t) - T_B(o) = A t^{\frac{1}{2}} \quad \text{②6}$$

$$\text{对于大气老化: } \Delta T_B = B t^{\frac{1}{2}} \quad \text{②7}$$

其中 T_B 为脆化温度， $T_B(o)$ 为未曝露样品的脆化温度， t 为曝露时间， A 和 B 均为试验常数。这二个幂函数之图象如图21和图22所示。

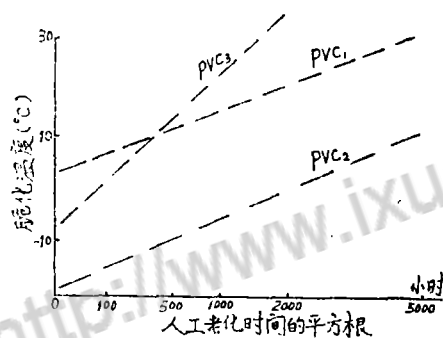


图20 在气候箱中不同曝露时间PVC试样的压痕应力随温度的变化

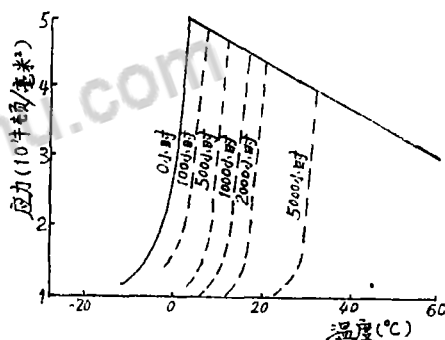


图21 三种PVC试样在人工老化试验中脆化温度与曝露时间之关系

表17 PVC 试样老化试验结果比较

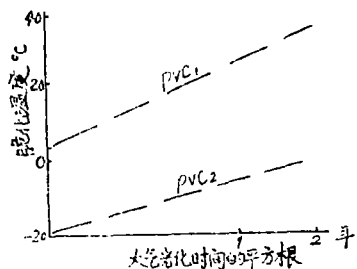


图22 在大气老化中试样的脆化温度与曝露时间之关系

编号	脆化温度 °C	大气老化 t_N (时)	人工老化 t_A (时)	加速系数 $t_N \setminus t_A$
1	26 ± 1	8760	3630 ± 300	2.4 ± 0.2
2	-6 ± 1	(1 年)	915 ± 150	9.6 ± 1.5
1	34 ± 1	17520	6850 ± 400	2.6 ± 0.2
2	-1 ± 1	(2 年)	1730 ± 200	10.1 ± 1.2

表17为脆化温度达到相同变化时，人工老化与大气老化的曝露时间及加速系数。显然，加速系数取决于配方（对于PVC1为2.5，对于PVC2为10）。由于大气老化只进行了二年，因此，有必要进行更长时间的试验进一步去验证。这种压痕试验是在相当精密

的仪器（例如Instron 1272液压拉伸试验机）上进行的。目前，作者正在开发一种能在较简单的仪器上进行测试的方法。

(O) Davis提出的方法：1978年12月，Davis在世界十四个地区对未经稳定化的聚缩醛均聚物进行了为期12个月的户外曝露试验，试样为注射件，尺寸为210×20×1.6mm，曝露角为0°，用PPO薄膜技术监测了这14个地区的年紫外线辐射剂量（用黑光灯当量时间BLETS来表示，单位为小时）。考虑到聚缩醛均聚物的老化过程主要是光氧化，其主要特征是表面粉化和表面剥蚀。因此选择重量损失作为评价指标。通过实验室的试验研究表明：其光氧化的程度取决于年UV剂量的一次幂，同时要计及温度的影响，将聚缩醛试样曝露于实验室的紫外光源下，测定了它们的羧基（1735cm⁻¹）的生成，证明了光氧化速率和温度是有关系的，并得到光氧化的活化能为：E=10千卡/克分子。

因此，Davis提出下面的数学模型：

$$W = W_0 D e^{-E/RT} \quad \text{..... (28)}$$

其中W为试样重量损失百分比，D为年UV剂量（黑光灯当量时间，小时），E为光氧化的活化能，10000卡/克分子，T为平均绝对温度°K，R为气体常数，W₀为试验常数。

十四个地区曝露试验的结果都很好地吻合这个模型。图23为 $W e^{E/RT}$ — D 的关系曲线。可以看出是呈线性关系的。其斜率为W₀，根据本试验，求得W₀为1.58×10⁴，因此：

$$W = 1.58 \times 10^4 D e^{-10000/RT} \quad \text{..... (29)}$$

这个方程的特点是：同时引入了UV辐射剂量及温度，所以，只要知道了某个地区的年平均UV辐射剂量及平均绝对温度，那么聚缩醛均聚物在这个地区的耐久性就可求出。

四、结语及展望

综上所述，可以看出：随着塑料材料在户外应用的不断增长，评价它的耐候性以及可靠地预测塑料制品的户外使用寿命就显得越来越重要了。

通过较短时间的人工加速老化试验（包括大气加速老化试验）寻求与大气老化试验结果之间的相关性（或换算关系），预测塑料制品的户外使用寿命是个十分复杂的问题。广泛的文献综述表明：在这两种老化试验结果之间，一般的是不存在相关关系。目前国外已经致力于发展各种可靠的试验方法及预测技术，并要求从方法学上及分析程序上来个根本的变革。其中主要的有如下几点：

（1）在老化试验中，深入系统地研究各气候因素的变化及它们之间的相互关系，

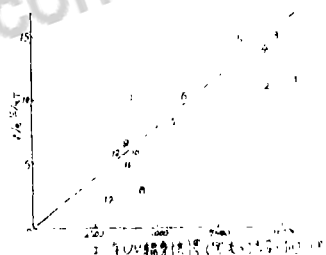


图23 重量损失X阿氏系数与年UV能量之关系

借助于电子计算机技术精确地连续监测它们。

(2) 在人工气候试验中,光源的选定是非常重要的;为此,必须先测定各类塑料的主要活化光谱。因为主要活化光谱是引起最大劣化的波长范围。因此,人工光源的光谱应尽可能与测试塑料的主要活化光谱相匹配,考虑到稳定剂及其他助剂的影响,而且不同波长具有不同的作用,这样,在人工光源重现太阳光谱时,不能仅限于近紫外光区,有时甚至需要扩延到可见光区。

(3) 在人工气候试验中,深入研究温度和湿度的影响,从而选定一个像大气环境各气候因素相平衡的而且和大气老化试验结果有良好相关性的试验条件。

(4) 在性能的测定上,应选测那些与塑料制品的最终用途有关而且能保持制品使用良好的临界性能。

(5) 在曝露时间的表示方法上,目前国外倾向于以吸收的辐射能,尤其紫外光辐射能为基础,再结合试验场地的长期气象报告换算成曝露时间。

(6) 在预测技术上,以化学反应的过程速率理论为基础,通过实验求得有关的动力学参数,采用数学统计方法(例如回归分析)去建立相关性的数学模型。

虽然文献中发表了大量有关塑料耐候性预测方面的论文,并不同程度地提出了人工老化与自然老化之间的相关性,但问题仍然没有完全解决。随着电子计算机技术的广泛应用,有可能将气候循环变成电子计算机的程序,这一程序可配合描述材料在不同降解阶段的动力学特性的程序一起使用,使电子计算机变成高速的而且具有与户外气候有相同特性的老化试验机。这样几年的大气老化过程可压缩成几分钟。

参考文献38篇从略

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. 化学建材的自然老化与人工气候老化及其相关性](#)
- [2. PC及PC/PE合金热水老化过程中的PC分子量降解规律](#)
- [3. 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](#)
- [4. 上海将推广使用新型双壁波纹塑料排污管](#)
- [5. 塑料自然老化与人工加速老化相关性研究](#)
- [6. 塑料自然老化与人工老化之间的相关性\(二\)](#)
- [7. 塑料人工气候老化试验](#)
- [8. 塑料大气老化与人工氙灯老化相关性试验](#)
- [9. 塑料自然老化与人工老化之间的相关性\(文献综述\)](#)
- [10. 塑料实验室光源暴露试验方法：第2部分：氙弧灯](#)