

中华人民共和国国家标准

GB/T 7141—2008
代替 GB/T 7141—1992

塑料热老化试验方法

Plastics—Methods of heat aging

2008-08-14 发布

2009-04-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准修改采用 ASTM D5510:1994(2001)《可氧化降解塑料热老化标准规范》(英文版)。

本标准根据 ASTM D5510:1994(2001)重新起草。

考虑到我国国情,在采用 ASTM D5510:1994(2001)时,本标准做了一些修改。有关技术性差异已编入正文中并在它们所涉及的条款的页边距空白处用垂直单线标识。在附录 A 中给出了这些技术性差异及其原因的一览表供参考。

为便于使用,对于 ASTM D5510:1994(2001)还做了下列编辑性修改:

- a) “ASTM 标准”一词改为“本标准”;
- b) 删除了 ASTM D5510:1994(2001)的标准说明;
- c) 删除了 ASTM D5510:1994(2001)的出版注释;
- d) 删除了 ASTM D5510:1994(2001)的引用标准注释;
- e) 增加了国家标准的前言;
- f) 规范性引用文件中,用相应的国家标准或国际标准替代 ASTM 标准;
- g) 增加了附录 A。

本标准代替 GB/T 7141—1992《塑料热空气暴露试验方法》。

本标准与 GB/T 7141—1992 的主要差异如下:

——GB/T 7141—1992 中只有一种热老化试验箱方法即强制通风的空气热老化试验箱。而本标准提供了两种热老化试验箱方法,即重力对流式热老化试验箱和强制通风式热老化试验箱。

这两种热老化试验箱分别适用于不同标称厚度的试样;

——本标准对塑料热老化试验提出了更多试验周期选择的要求;

——本标准除了提供单一温度下每种材料在每个暴露周期的试验方法和结果比较方法外,还提供了在一系列温度下每种材料进行暴露试验时的试验方法和结果比较方法。试验结果可用于材料温度稳定性的基本评定或在设定温度下的最大预期使用寿命的评估。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国塑料标准化技术委员会老化方法分技术委员会归口。

本标准起草单位:广州合成材料研究院有限公司、无锡市锦华试验设备有限公司、北京天加科技有限公司。

本标准参加单位:珠海远康企业有限公司、龙口市道恩工程塑料有限公司、广州金发科技股份有限公司。

本标准主要起草人:王浩江、邵芳、李杰、单金华、杨欣华、杨育农、谢振平。

本标准所代替标准的历次版本发布情况:GB 7141—1986、GB/T 7141—1992。

塑料热老化试验方法

1 范围

1.1 本标准规定了塑料仅在不同温度的热空气中暴露较长时间时的暴露条件。本标准仅规定了热暴露的方法,而未对试验方法或试样进行规定。热对塑料任何性能的影响都可以通过选择适合的试验方法和试样来测定,本标准推荐使用 ASTM D3826 标准来测定脆化终点,脆化终点是指在 0.1 mm/min 的初始应变速率下,当 75% 的被测试样断裂伸长率为 5% 或更小值时,材料即达到其脆化终点。

1.2 本标准给出了比较材料热老化性能的导则,这些性能通过某相关性能的变化来测定(也就是说,脆化性能通过伸长率的减少来测定)。本标准适用于评价使用时易氧化的塑料。

1.3 按照本标准得到的结果受到所用热老化试验箱类型的影响。使用者可以选择两种方法中的一种进行热老化试验箱暴露。基于这两种方法的结果不应相互混淆。

1.3.1 方法 A:重力对流式热老化试验箱——推荐用于标称厚度不大于 0.25 mm 的薄型试样。

1.3.2 方法 B:强制通风式热老化试验箱——推荐用于标称厚度大于 0.25 mm 的试样。

1.4 本标准介绍了在单一温度下比较材料热老化性能的方法。本标准还描述了材料在一系列温度下测定热老化性能的方法,以此来估计在某更低温度下材料发生规定特性变化所需的时间。本标准没有预计应力、环境、温度和控时失效等因素相互作用时的热老化性能。

1.5 本标准没有涉及相关安全性的说明,即使有也仅与其应用有关。本标准的使用者在使用前有责任建立适用的安全和健康规范,并确定应用规章限制。

注:没有等同于本标准的 ISO 标准。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注明日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡不注明日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 2035 塑料术语及其定义(GB/T 2035—2008 ISO 472:1999, IDT)

GB/T 2918 塑料试样状态调节和试验的标准环境(GB/T 2918—1998 idt ISO 291:1997)

GB/T 7142 塑料长期热暴露后时间—温度极限的测定(GB/T 7142—2002 ISO 2578:1993, MOD)

GB/T 11026.4—1999 确定电气绝缘材料耐热性的导则 第 4 部分:老化烘箱 单室烘箱 (idt IEC 60216-4-1:1990)

ISO 16014-2 塑料——体积排斥色谱法测定平均分子量及分布 第 2 部分:通用校正法

ASTM D3826:1998(2002) 用拉伸试验测定聚乙烯和聚丙烯降解最终老化点的测定

3 术语和定义

GB/T 2035 的术语和定义适用于本标准。

4 意义和应用

4.1 由于按本标准所获得结果与实际使用环境的相关性没有被确定,因此,这些结果仅用于比较和评级。

4.2 在热环境下暴露的可降解塑料可能发生多种物理和化学变化。暴露时间的长短和温度的高低决

定了发生变化的程度和类型。高温短暴露周期通常就足以缩短可氧化降解塑料的诱导期,这个过程会发生抗氧化剂和增塑剂的消耗。物理性能如拉伸强度、冲击强度、伸长率和模量可能在诱导期内引起变化;然而,这些变化通常不是由于分子量的降低,而仅仅是一种随温度变化的响应,如结晶度增加或挥发物减少或二者同时发生。

4.3 一般情况下,塑料在高温下的短期暴露会释放出易挥发物质,如水分、溶剂或增塑剂;减少模塑应力;增进热固性塑料固化;提高结晶度;并使增塑剂或着色剂或二者均发生颜色变化。通常,随着挥发物的减少或进一步的聚合反应将会出现进一步收缩。

4.4 某些塑料,如PVC,可能会由于增塑剂的损失或聚合物分子链的断裂而变脆。聚丙烯及其共聚物在分子发生降解时往往会变得非常脆,而聚乙烯则会在拉伸强度和伸长率变小和脆化之前变柔软。

4.5 材料的脆化未必与分子量的减小相一致。应使用试验方法ISO 16014-2来测定在热暴露过程中可能发生的分子量变化。

4.6 所观测到的性能变化取决于该被测性能,不同的性能可能不会按相同的速率变化。多数情况下,极限性能(如断裂强度或断裂伸长率)对降解的敏感程度比大多数性能(如模量)要高。

4.7 样品的暴露效果可能显著不同,尤其是在长时间暴露时,误差会随时间累积。影响数据再现性的因素包括热老化试验箱内的温度控制程度,热老化试验箱的湿度,试样表面的空气流速以及暴露周期。在长期试验中,某些材料由于受湿度的影响容易降解。如水解敏感的材料(即水解可降解塑料)在进行长期热试验时,会由于湿气的原因而发生降解。

4.8 本标准的目的就是提供相应的信息,以便对材料在一定热老化条件下暴露后进行相应的物理性能比较由于没有考虑与绝大多数实际应用有关的应力或环境的影响,因此,在使用从本标准中获得的结果时需十分谨慎。使用者在选择材料时,还必须考虑诸如水分、土壤和机械力作用等与实际应用情况相符的其他因素的影响。

4.9 事实上可能存在多个温度值,每一个失效判据都对应一个温度值。因此,为确保任何应用中温度值的有效性,热老化程序必须与最终产品的预定暴露条件完全相同。如果材料的最终使用方式是老化程序所没有评估的,那么由此所得的温度指数不适于材料的这种应用方式。

4.10 在某些情况下,材料可以在一个温度下暴露一个特定周期,紧接着在另一个温度下暴露一个特定周期,本标准适于这些方面的应用。在得到第一个温度的热老化曲线后,第二个温度下的热老化曲线就可以通过对经第一个温度暴露后的样品进行暴露而得到。

4.11 当用基于一系列温度下试验数据的阿累尼乌斯曲线或方程估计在某一更低温度下达到规定性能变化的时间时可能存在非常大的误差。达到规定性能变化或失效的时间估计值应始终在95%的置信区间内。

5 设备

5.1 环境条件

设备的环境条件,应提供环境状态调节。

5.2 热老化试验箱

5.2.1 方法 A:重力对流式热老化试验箱——推荐使用标称厚度不大于0.25 mm的试样。热老化试验箱装置应与GB/T 11026.4—1999一致(不带强制空气循环)。

5.2.2 方法 B:强制通风式热老化试验箱——推荐使用标称厚度大于0.25 mm的试样。热老化试验箱装置应与GB/T 11026.4—1999一致(带强制空气循环),采用(50±10)次/h的换气率及箱内保持均匀的试验温度。推荐使用监测暴露温度和湿度的记录仪器。

5.3 试样架

试样架的设计应确保试样周围的空气流通。

5.4 试验仪器

用于根据相应的国家标准测定选定的一种性能或多种性能。

6 试样

6.1 所需试样的数量和类型应符合检测特定性能的相应国家标准的规定,在所选的每个周期和温度下均应满足该要求。在所选的每个周期和温度下每种材料至少暴露三个平行试样,除非另有规定或所有相关方另有商定。

6.2 试样厚度应相当于但不大于预期应用中的最小厚度。

6.3 试样的制作方法应与其在预期应用中的相同。

6.4 一系列温度的所有试验试样均应为同一批次。

7 状态调节

7.1 按照 GB/T 2918 的规定,初始试验在标准试验室环境中进行,试样应根据国家标准规定的性能测试方法的要求进行状态调节。

7.2 如果要求在高温暴露后及试验前进行试样调节,应按照 GB/T 2918 的规定,除非另有规定。

8 试验步骤

8.1 根据 5.2 项中适用的热老化试验箱类型选择方法 A 或 B。

8.2 当在单一温度下进行试验时,所有材料应在同一装置中同时暴露。每种材料在每个暴露周期的平行试样数应足够多,以确保用于表征材料性能的试验结果能够用方差分析或类似的统计数据分析法进行比较。

8.3 当进行一系列温度下的测试时,为了确定规定的性能变化和温度间的关系,应最少使用四个温度。推荐按以下方法选择暴露温度。

8.3.1 最低温度应能在大约六个月内使性能变化或使产品失效达到预期水平。第二个温度较高,应能在大约一个月内使性能变化或使产品失效达到相同的水平。

8.3.2 第三和第四个温度应能够分别在大约一周和一天内达到预期的水平。

8.3.3 如有可能,从表 1 中选择暴露温度。如果采用 8.3.1 和 8.3.2 中推荐的热老化周期,那么可以使用表 1 推荐的暴露周期 A,B,C,D,E。

8.3.4 表 1 给出了在特定温度下某些材料特性的典型热老化周期表。实际上,在获得试验数据前往往难以估计热老化的影响。因此通常只需要在一个或两个温度下开始短期老化,直到获得数据来作为选择其余热老化温度的基础。由于可氧化降解塑料的温度相关性会有很大的不同,所以表 1 应仅用作初始的指导。为了获得更准确的数据,可以使用表 1 给出的暴露时间和温度的中间值。

表 1 测定可氧化降解塑料热老化性能时推荐的温度和暴露时间

推荐的暴露温度/℃	温度的对数/℃	90℃时估计的失效时间/h				
		1~10	11~24	25~48	49~96	97~192
30	1.477	A				
40	1.602	B	A			
50	1.699	C	B	A		
60	1.778	D	C	B	A	
70	1.845	E	D	C	B	A
80	1.903		E	D	C	B
90	1.954			E	D	C
100	2.000				E	D
110	2.041					E

注:推荐的暴露周期为:A—2,4,8,16,24,32周;B—3,6,12,24,36,48d;C—1,2,4,8,12,16d;D—8,16,32,64,96,128h;E—2,4,8,16,24,32h。

注:某些材料在较高温下的活化能可能与其在较低温度下的活化能不同。仅根据最高老化温度的数据来外推表 1 的关系时,应格外谨慎。

8.4 根据适用的试验方法测试一组非暴露试样的选定性能,包括状态调节。

8.5 将试样安装在试样架上,并将试样架放在热老化试验箱内确保试样的两面均暴露在气流中。为了使热老化试验箱内温度变化的影响最小,建议周期性地调整试样或试样架的位置。

8.6 在规定的温度下将留存的系列试样在选定的时间区间内暴露。暴露后按照规定的方法调节这些试样,然后进行测试。如果预期有非加热的老化影响,那么应对一组未进行热暴露的老化平行试样进行调节和测试。

9 结果计算

9.1 当材料在单一温度下进行比较时,应使用方差分析比较每种材料在每个暴露时间的被测性能数据的平均值。使用每一种被比较材料的每组平行测定结果进行方差分析。推荐使用置信度为 95% 的 F 统计量确定方差分析结果的有效性。

9.2 当在一系列不同的温度下进行材料比较时,应采用以下方法分析数据,并估算在更低温度下达到预定性能变化水平所需的暴露时间。该时间能够用于材料温度稳定性的基本评定,或用作在选定温度下的最大预期使用寿命的估计。

9.2.1 绘制所有采用温度下暴露时间对被测性能的函数曲线。曲线应按照图 1 绘制,横坐标为时间的对数,纵坐标为被测性能值。

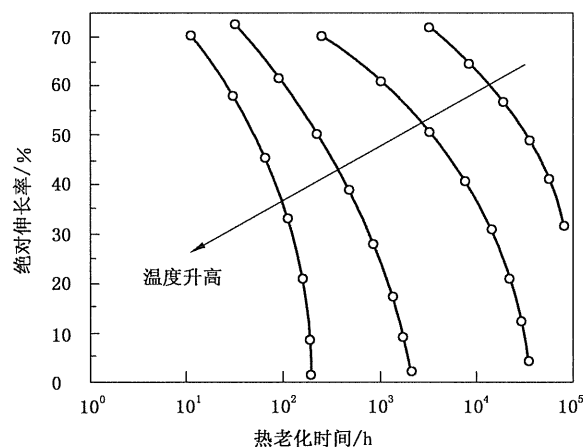


图 1 典型的热老化曲线——绝对延长率对时间(示例)

9.2.2 使用回归分析确定暴露时间的对数与被测性能的关系。使用回归方程确定达到性能变化预定水平所需的暴露时间。一个可接受的回归方程应满足 $r^2 \geq 80\%$ 。与老化时间相对的残差(利用回归方程预测的性能保留值减去实测值)曲线应是随机分布。不推荐使用图解法来估算达到性能变化预定水平所需的时间。

9.2.3 以达到性能变化预定水平所需时间(通过可接受的回归方程确定)的对数与每次暴露所用绝对温度倒数($1/T$, 温度单位 K)的函数绘制曲线。其典型曲线(众所周知的阿累尼乌斯曲线)如图 2 所示。用回归分析来确定时间的对数与绝对温度倒数关系的方程。一个可接受的回归方程应满足 9.2.2 中描述的要求。

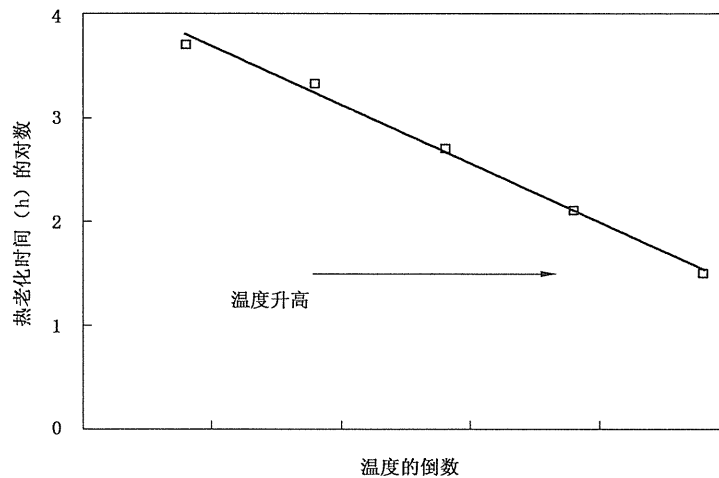


图2 典型的阿累尼乌斯曲线——老化时间的对数对温度倒数

9.2.4 使用达到规定性能变化水平所需时间的对数与绝对温度倒数的函数方程,来确定在所有相关方商定的预选温度下达到此性能变化的时间。

9.2.5 使用时间的95%置信区间来计算特定性能的变化量。标准误差通过对某一温度下的估算时间进行回归分析获得,回归分析在大多数应用软件包中可获得,95%的置信区间可由计算时间 $\pm(2 \times$ 估计时间的标准误差)确定。

10 试验报告

试验报告中应包括以下内容:

- a) 材料、型号和进行暴露的塑料厚度以及试样加工方法;
- b) 采用的预调节和后调节方法;
- c) 性能评价所采用的试验方法;
- d) 试样的所有可见变化;
- e) 所采用的方法, A 或 B;
- f) 所采用的暴露温度和每个温度下的暴露周期;
- g) 暴露过程中热老化试验箱的湿度;
- h) 热老化试验箱内空气流动的线速度;
- i) 方差分析的结果,在单一温度下每种材料每个暴露周期的结果比较;
- j) 当在一系列温度下进行暴露时,应在报告中记录每种被测材料的以下内容:
 - 1) 根据 9.2.1 和 9.2.3 绘制的图表;
 - 2) 所用每个温度下性能对暴露时间函数的回归方程;
 - 3) 达到规定性能变化的时间对绝对温度倒数函数的回归方程;
 - 4) 每种被测材料在选定温度下达到规定性能变化的估算时间;
 - 5) 对于每种被测材料在选定温度下达到特定性能变化时间,取时间的 95% 置信区间来计算特定性能的变化量(按照 9.2.5 计算)。

11 精密度和偏倚

没有适用于本标准的精密度和偏倚描述。然而,在处理与本标准联合使用的其他方法所得数据时,应考虑对暴露试样进行的不同试验方法和分析方法所引入的精密度和偏倚。

附 录 A
(资料性附录)

本标准与 ASTM D5510:1994(2001)技术性差异及其原因

表 A.1 给出了本标准与 ASTM D5510:1994(2001)技术性差异及其原因的一览表。

表 A.1 本标准与 ASTM D5510:1994(2001)技术性差异及原因

本标准的章条编号	技术性差异	原 因
2	删除了以下三个标准： ASTM D1870 管式热老化试验箱高温老化规范， ASTM D2436 电绝缘强制对流试验箱规定， ASTM E145 重力对流式和强制通风式热老化试验箱规定， 增加了 GB/T 11026.4—1999 确定电器绝缘材料耐热性的导则 第 4 部分：老化烘箱 单室烘箱 (idt IEC 60216-4-1:1990)。	前面所述三个 ASTM 标准无相对应的国家标准和国际标准，而国家标准中与之相关的标准为 GB/T 11026.4—1999。
5.2.2	老化热老化试验箱标准采用 GB/T 11026.4—1999 增加了“(不带强迫空气循环)”。 删除“当需要消除试样和材料中的污染物时，规范 D1870 中规定的管式加热炉可能比较适用。热老化试验箱装置应与规范 D2436 和 E145 的型号 1A 和型号 II B 一致”。 增加“(带强迫空气循环)”。	与我国国情相符， 明确老化热老化试验箱类型， 国内无相关标准和设备， 明确老化热老化试验箱类型。
—	删除“关键词”一章。	国家标准无此要求。