

1. 熔体流动速率法

熔体流动速率法是一种测试热塑性塑料热稳定性的简单方法。它是采用熔体流动速率仪并按照 GB 3682《热塑性塑料熔体流动速率试验方法》的标准进行测试的方法。其原理是：在一定的温度和负荷下，测定材料在熔体流动速率仪中进行老化后经不同停留时间的熔体流动速率变化，并进行定量的评价。以低密度聚乙烯为例，其四个样品的抗氧剂配方分别为：①P-2亚磷酸酯类抗氧剂 $\omega > 0.1\%$ ；②P-2亚磷酸酯类抗氧剂 $\omega \approx 0.1\%$ ；③P-2亚磷酸酯类抗氧剂 $\omega \approx 0.05\%$ ；④P-4亚磷酸酯类抗氧剂 $\omega \approx 0.05\% \sim 0.1\%$ ，试验条件：试验温度 200°C ，负荷 1.2 kg 。测试结果见图1所示。

可见：低密度聚乙烯的熔体流动速率(MFR)，随着熔体老化停留时间越长，熔体流动速率越小。其中，经配方①处理的低密度聚乙烯热稳定性最好（图中①）。熔体流动速率变小的主要原因是，受到氧化后导致发生交联作用，即生成凝胶。

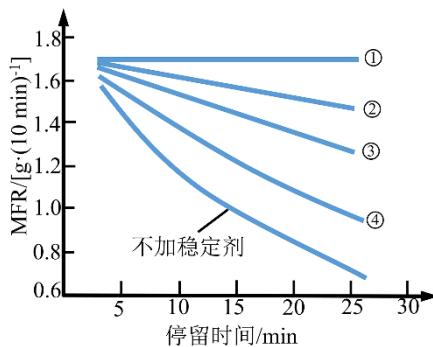


图1 低密度聚乙烯的熔体流动速率与其老化停留时间的关系

2. 流变法

流变法通常采用转矩流变仪进行测试。该仪器一般有混合装置和挤出装置，仪器可以自动记录扭矩、压力、温度、时间等参数。流变法的原理是：测试塑料在老化期间扭矩与时间、温度、转速等参数之间的变化关系，以及进行定量的评价。这种定量评价当采用混合器装置时可以在仪器上直接反映。当采用挤出装置时，可以通过其他仪器（如熔体流动速率仪）测试反映。

采用流变法测试塑料热稳定性，可以模拟比较接近实际成型加工的工艺条件，其测试结果也比较接近实际情况。但是流变法还没有国家统一的实验方法标准。因此，不同的测试仪器和试验条件，其测试结果也不完全相同，数据比较时要注意分析。

实例1： $\omega(\text{聚丙烯}) : \omega(\text{抗氧剂}) : \omega(\text{硬脂酸钙}) = 100 : 0.25 : 0.25$ ，四类样品：①未加任何助剂；②亚磷酸酯类抗氧剂P-1；③酚类抗氧剂 A0-1；④亚磷酸酯类抗氧剂P-5。试验仪器：布拉本得(Brabender)流变仪；熔体流动速率仪。试验条件：流变仪挤出工艺条件为机筒（头）温度分别为 150°C 、 210°C 、 230°C 、 240°C 、 230°C ，螺杆转速为 60 r/min ，熔体流动速率测试的负荷为 2.16 kg ，温度 230°C 。测试结果见图2所示。可见，不加抗氧剂的聚丙烯在挤出加工中受热将发生大分子链断裂，相对分子质量迅速下降，致使熔体流动速率上升。配方①经挤出3次后，熔体流动速率上升到 $17\text{g}/(10\text{min})$ 左右。之后变缓，可能是由于大量断链使活性点增多。除继续发生受热断链外，还相互结合起来或发生交联反应。加入抗氧剂对防止聚丙烯加工中热老化现象有明显效果，但不同种类的抗氧剂在用量相同时，其效果不相等。经配方④处理的聚丙烯热稳定性最好。

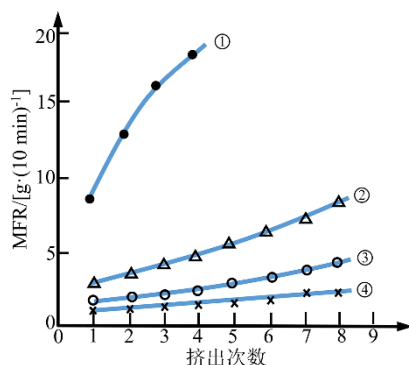


图2 聚丙烯熔体流动速率(MFR)与挤出加工次数的变化

实例2：高相对分子质量高密度聚乙烯

成分为含磷化合物与0.05% 酚类抗氧化剂A0-4并用。含磷化合物分别为①亚磷酸酯类抗氧化剂P-2；②亚磷酸酯类抗氧化剂P-1；③亚磷酸酯类抗氧化剂P-4。试验仪器采用布拉本得流变仪；流变仪混合温度220°C，转速50 r/min。试验结果见图3所示。

可见采用流变法可以测定塑料出现交联的诱导期。大分子链一旦交联，流变仪的扭矩会出现跃升变化。因此，利用扭矩改变来评价各种抗氧化剂的作用效果，即热稳定性能。从图中可以看出经配方①处理的高相对分子质量高密度的聚乙烯热稳定性能最好。

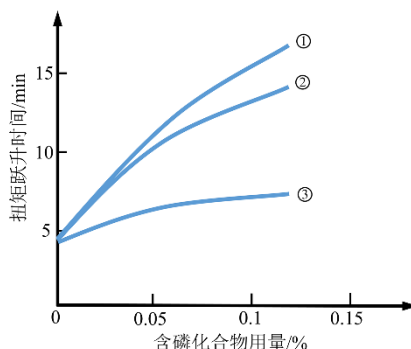


图3 含磷化合物用量对聚乙烯热稳定作用的效果

3. 热空气暴露法

热空气暴露法是一种测定塑料在强制通风的空气热老化试验箱中进行加速老化的方法，其原理是：将塑料试样置于热老化箱中，使其在一定温度下经受热和氧的加速老化作用，通过测试暴露前后性能的变化，以评定塑料的抗热老化性能。

试验按照《GB/T 7141-2008 塑料热老化试验方法》标准进行。标准中规定，塑料的老化程度是根据塑料在曝露试验中性能的变化来评价的。应选择对塑料应用最适宜及变化较敏感的下列一种或几种性能的变化来评定塑料的热老化性能。

- ①通过目测试样发生局部粉化。龟裂、斑点、起泡及变形等外观的变化；
- ②质量的变化；
- ③拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度及冲击强度等力学性能的变化；
- ④变色、褪色及透光率等光学性能的变化；
- ⑤电阻率、耐电压强度及介电常数等电学性能的变化，
- ⑥其他性能的变化

实例：聚丙烯 ω(聚丙烯)：ω(复合抗氧化剂) = 100：n。B-215和B-225都是酚类抗氧化剂A0-4与亚磷酸酯类P-1的复配物，八个测试样品所不同的是氧化剂配比不同，

其中①无复合抗氧化剂；②B-215, 0.1份；③B-215, 0.3份；④B-215, 0.5份；⑤B-215, 0.7份；⑥B-225, 0.3份；⑦B-225, 0.5份；⑧B-225, 0.7份。试验仪器采用带转盘和鼓风机的热老化箱，试验温度150°C，试样尺寸50 cm ×5cm。

测试结果见表1及图4所示。把本试验出现脆点的时间和脆化面积达1/3的时间作为评定抗氧化剂在聚丙烯中热稳定性的主要指标，同时测定拉伸强度、伸长率和热老化过程中熔体流动速率等指标。

表1 含B-215/B-225的聚丙烯扁丝在150°C热老化的时间

成分配比	出现脆点的时间/h	1/3面积催化的时间/h
①	2.5	6
②	216	324
③	462	653
④	946	1164
⑤	1202	1392
⑥	1373	1575
⑦	1620	1880

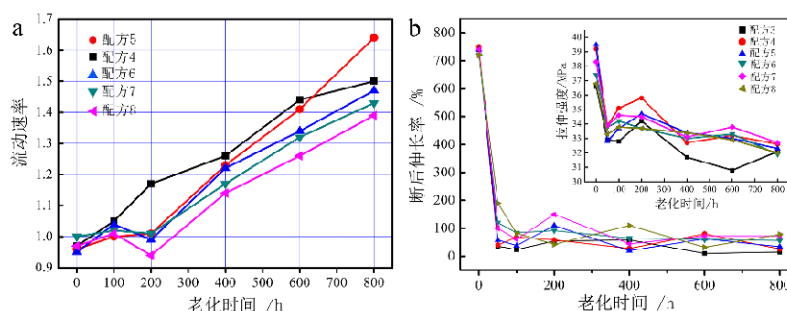


图4 含B-215/B-225的聚丙烯扁丝在150°C热老化的力学性能及熔体流动速率

可以看到，随着复合抗氧化剂用量的增加，耐热老化性能相应提高，复合抗氧化剂B-225的热稳定性能优于B-215。聚丙烯经老化后伸长率急剧下降，而拉伸强度在老化过程中缓慢下降，所以配方③试样经600h及800h老化后，虽已发生脆化，但仍具有较高的拉伸强度。经B-225抗氧化剂处理的试样，伸长率下降得比经B-215抗氧化剂处理的试样缓慢，进一步说明抗氧化剂B-225的热稳定性能优于B-215。随着老化时间的增加，熔体流动速率增大，这表明聚丙烯在热老化过程中发生了降解。

4. 自然暴露试验

评价塑料防光氧老化性能的试验方法有自然曝露法和实验室光源曝露法。前者试验周期长，试验结果适用于特定的暴露实验场；后者具有试验周期短，与场地、季节和地区气候无关，以及测定的数据有很好的重复性等优点。塑料在防光氧老化试验中，应确定不同的性能评价指标，其中主要指标有光学性能（如光泽、色变和透射率等），力学性能（如拉伸强度、伸长率、冲击功等），对于一些基础的研究，还要采用其他的物理测定方法（如相对分子质量、相对分子质量分布、溶液粘度、熔融态黏度等），以及紫外、可见光和红外等光谱的测定。

(1) 自然气候暴露试验法

塑料自然气候曝露试验法按ISO/DIS877 国际标准可分为：直接大气老化法、用

玻璃过滤日光后的间接大气老化法，以及强化日光老化法。前二者采用的是固定装置，强化日光老化法采用的是一个具有10块平面镜的Fresnel反射会聚装置，可以跟踪太阳。这种装置可用于大多数塑料的户外加速曝露试验。这里仅介绍常用的直接大气老化方法。

塑料自然气候曝露试验（又称户外气候试验），就是将塑料试样置于自然环境气候环境下曝露，使其经受日光、温度、氧等气候因素的综合作用，通过测定其性能的变化来评价塑料的耐候性。塑料自然气候暴露试验法是按GB/T 3681-2011的规定进行的。标准中规定曝露场必须选择能代表某一气候类型的最严酷的地区，塑料件在曝露架上必须朝南呈45°安放，试验开始最好定为春末夏初，测试的性能指标一般选择外观和物理力学性能指标，当主要性能指标已降至实际使用的最低允许值或某一保留率以下时，试验便可结束。

（2）实验室光源暴露试验法

塑料实验室光源曝露试验法按GB/T 16422-2014的规定进行，包括氙弧灯、荧光紫外灯、开放式碳弧灯3种光源曝露试验方法。这里主要介绍氙弧灯和荧光紫外灯光源曝露试验方法。

（a）光源与装置 实验室的人工光源应尽量准确地模拟阳光的光谱能量分布。直接从氙灯、碳弧灯和一些荧光灯发出的辐射中含有大量的自然阳光中所没有的短波紫外辐射。因此，应给氙灯、碳弧灯选择合适的滤光器，能滤掉大多数短波辐射，使其光谱能量分布与阳光中紫外、可见部分最相似。还可选用光谱输出与阳光中特定紫外区域相一致的荧光灯。塑料实验室光源暴露试验装置一般由试验箱、辐射测量仪、记录装置组成。

（b）塑料氙灯光源曝露试验（又称人工加速耐候试验） 这种试验法就是用人工的方法，模拟和强化塑料在自然气候中受到的光、热、氧、湿气、降雨为主要老化破坏的环境因素，按照 GB9344-88塑料氙灯光源曝露试验方法标准进行的试验，并按标准检测评定性能变化，从而获得近似于自然气候的耐候性。材料的耐候性、可用性能降至某一规定值（常取保留率50%）时的曝露时间或辐射量来表示，也可用达到某一规定的曝露时间（如不多于2500 h）或辐射量时的性能变化值表示。

标准中规定：在正常情况下试样受到300-890 nm波长的辐射，辐照度为(1000±200)W/m²。低于300 nm的辐照度应不大于1 W/m²，在整个试样面积内辐照度的偏差不能大于±10%。如果使用其他辐照度，应在试验报告中说明。温度规定为63±3°C，相对湿度为65±5%。喷水周期为18 min/102 min（喷水时间/不喷水时间），喷淋水可用自来水、pH值6~8，必要时可采用蒸馏水或去离子水。曝露周期数一般不少于5个。

（c）荧光紫外灯光源暴露试验

荧光紫外灯光源曝露试验法，就是用人工的方法，模拟雨水或露水以及阳光中的紫外能量所引起的破坏。而不能用来模拟大气污染、生物破坏和疏水作用等区域性天气现象所引起的破坏。

标准中规定：试验箱由耐腐蚀材料构成。内装8支荧光紫外灯，1个加热水槽、试验样品架以及供控制和指示操作时间和温度的设备。荧光紫外灯长1220 mm，额定功率40W，发射峰为313 nm。灯分装成2排，每排4支，与中心的平行距离为70 mm，试验面与灯面平行，离灯面最近距离为50 mm。试验样品应暴露在位于试验设备各侧面上宽90 mm、高210 mm的区域。可以采用多种多样的试验条件，如果没有特定的试验条件，建议采用周期性试验温度，在60°C下紫外暴露4 h并在50°C冷凝4 h。灯运行400-450 h后，每排更换1支灯，这样变换位置可以保证灯的使用寿命达1600-1800 h。

可在达到某一试验总小时数后结束试验，也可在试验样品或某一标准样品的性能发生预定的变化后结束试验。

评价塑料防老化性能的指标，从理论上讲，凡是在暴露过程中发生变化并可以测量的性能，都可以作为防老化性能的评价指标。也就是说在评价塑料的防老化性能时，有各种各样的性能指标可供选用。如外观的变化（变色、龟裂等现象），化学变化（即氧化物、碳基等指标），物理力学性能的变化（即拉伸强度、伸长率等指标）等。在实际试验和应用中，一般选用塑料老化敏感的指标和应用时所需的重要指标。有关性能变化的指标可以按照GB/T 15596-1995塑料暴露于玻璃下日光或自然气候或人工光后颜色和性能变化的测定标准进行试验。试验结果可以采用暴露后性能值与初始性能值的比值表示。

塑料防老化性能的判断值，可以分为两类：一类是判断塑料寿命的值，通常取性能的保持率为50%时，就认为寿命终止，试验终止。另一类是判断塑料质量的值，它既可取性能的保持率，又可取性能降至某一规定值作为判断标准。GB13735-92 聚乙烯吹塑农用地面覆盖薄膜标准中规定：I类薄膜，人工加速老化氙灯照射600 h后，拉伸负荷(N, 纵向、横向) >1.7 ；断裂伸长率(%, 纵向、横向) ≥ 150 时作为产品的验收合格标准。当然这些指标值很难说明制品使用寿命究竟有多长。但是，标准确定的指标值有一定的科学性和可靠性，可以满足制品的使用要求。