

用焦耳数定义实验室加速和户外暴露测试时间所引起的错误

参考: Grossman, D.M., “使用焦耳数确定实验室加速和户外暴露测试时间引起的错误”, 有机材料的加速和户外耐候性测试, ASTM STP 1202, Warren D. Ketola 和 Douglas Grossman, Eds., 美国试验和材料协会, 费城, 1993。

摘要: 实验室或户外老化测试, 一般用紫外焦耳数来定义暴露时间, 而不是小时数或天数。这么做的前提是紫外焦耳数对测试样品的老化能够给出相对可靠的依据。然而, 用焦耳数定义时间可能引起非常大的误解。焦耳数没有反映由湿度、温度或光源的光谱等因素引起的材料的不同的老化。分析这些参数的特征及其控制往往比测量辐照量更重要。在这些试验中, 控制其它条件不变, 改变温度、湿度或光谱进行测试, 暴露相同焦耳数的重复样, 在失光和黄化性能方面显示超过 500% 的差异。在几种不同的聚合物中发现这种结果。结论是, 在进行紫外暴露测试时, 也许有必要测量焦耳数, 但是并不意味着把它作为对测试条件的唯一描述。

关键词: 紫外线辐射, 辐照能, 焦耳, 老化, 耐候性, 光降解

术语:

辐照度: 光能照射到一个表面上的强度, 单位是 W/m^2 。

光谱辐照度: 辐照度相对波长的分布。

光谱功率分布 (SPD): 参考光谱辐照度。

辐照能: 在一定时间内照射到一个表面上的累积的光能。是辐照度和时间的乘积, 单位是 J/m^2 。

焦耳: 能量单位, 相当于 $1W \times 1s$ 。在本文中为了简化, 我们也用焦耳来表示辐照能。

总紫外线辐射 (或 TUV): 波长小于 385nm 的光照的辐

照能, 单位是 J/m^2 。

340nm 处的焦耳数: 在本文中指, 在 340nm 处的紫外光的辐照能, 单位是 J/m^2 。

兰利 (Langley): 是一个旧单位, 测量太阳光总的焦耳数, 包括可见光、紫外线和红外线。1 兰利 = 41,840 J/m^2 。

背景 – 焦耳数给人的错觉是很精确

天气多变, 众所周知。历史上, 对材料的户外耐候性测试感兴趣的科学家, 遇到的问题是, 他们的测试结果之间存在很大差异。相同的样品在户外暴露相同的时间, 性能降解往往显示很大的差异。产生这种结果的原因是: 天气如此善变, 暴露相同的时间并不能精确表示测试样品受到相同的破坏作用。因为认为光照是引起材料耐候老化的主要因素, 所以之前对于因季节变化、地理位置不同、不同年份气候差异等引起的测试结果之间的差异, 采用测量光照继而用累积焦耳数来计时。这种测量方法被认为比测量时间更精确。不幸的是, 光照不是影响材料发生老化的唯一因素。

用焦耳数定义测试时间的早期阶段, 是测量总的焦耳数, 包括可见光和红外线 (用兰利表示)。实验者改用多少兰利而不是多少个月来记录测试样品的暴露时间。太阳光中的能量主要是可见光和红外线, 紫外线仅占总能量的 5%。然而, 户外材料的耐候老化主要是紫外光引起的。

早期的研究发现, 样品暴露相同焦耳或兰利的能量, 引起的老化却存在差异, 最大可达 6 比 1。因此, 用兰利计时的方法引起人们很大的怀疑 [1][2]。不幸的是, 户外测试结果之间存在差异这一问题依然存在。

现在认为采用紫外焦耳数来定义时间是适当

的。事实上，使用总紫外焦耳数(TUV)比使用兰利更合理，TUV对纺织品或其它一些相对不太耐久的材料的户外对比测试比较有用。

关于这一概念，有一个诱人的想法，简单来说，如果暴露测试能用一个魔幻数字(焦耳数)来表示，那么，在不同时间和地点的暴露测试结果可以很容易进行比较。而且，户外暴露还可以与实验室加速测试进行比较。不同类型的实验室光源之间也可以相互比较。考虑到控制实验室加速试验设备的紫外辐照度可以提高试验的再现性，那么想当然地进一步认为紫外焦耳数是表达测试强度的唯一参数。

不幸的是，数据表明，用紫外焦耳数来定义测试时间不能充分描述一个暴露测试中引起材料发生老化的所有破坏因素。暴露相同累积焦耳数的同一样品，在老化方面往往显示很大的差异。这是因为用焦耳数来定义测试时间没有考虑到以下其它因素的不同对老化造成的影响：

1. 光谱辐照度的差异
2. 暴露温度的差异
3. 暴露湿度的差异

将会证明当暴露相同的焦耳数时，以上这些因素会使测试样品显示超过5比1(500%)的老化性能差异。不管是测量总紫外焦耳数还是某一波长的紫外焦耳数(如340nm处的)，前面的情况都是存在的。根据测试样品不同，以上三个因素中的任一个实际上都可能比紫外焦耳数更重要。

如果研究者根据累积焦耳数来比较测试结果将引起非常大的错误。尽管一开始，焦耳数被作为所谓的科学观点而受推崇，但经过对暴露测试的进一步了解，用焦耳数来定义暴露时间是危险的、不成熟的。焦耳数不是表达测试样品老化作用的一个可靠的参数。

关于波长的焦耳数错误

太阳光与波长对应的光谱持续发生变化。不仅是紫外辐照量，太阳光的光谱功率分布曲线的形状也在随着每天时间、年份、云层遮

挡、空气污染及纬度的变化而改变。例如，图1显示太阳入射角的季节性变化引起波长漂移[3]。可见，冬天的光谱功率分布缺少了最短的也是破坏性最强的那段波长小于310nm的。

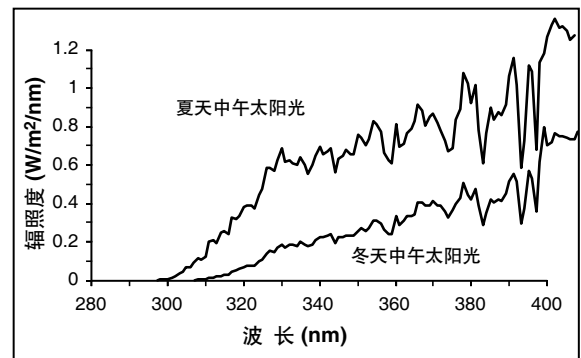


图1-太阳光紫外谱线的季节性波长漂移，从夏至中午的太阳光到冬至中午的太阳光。

不同的实验室暴露设备之间的光谱功率分布也存在很大差异。荧光紫外试验机可使用3种类型的灯管，氙灯试验箱可使用不同的过滤器，碳弧试验箱使用2种差别非常大的光源。此外，随着氙灯灯管的使用时间，氙灯的光谱功率分布的形状也会发生变化[3]。

如果焦耳数可以有效定义暴露时间，它必须能够体现户外或实验室加速测试中的光谱功率分布的差异。然而，数据表明，当用焦耳数定义暴露时间时，光谱功率分布的微小变化就会引起很大的问题。

许多研究表明，一般而言，相同能量的短波紫外线比相同能量的长波紫外线的破坏力要强。例如，如图2所示，聚烯烃暴露在不同波长的1MJ/m²的紫外照射下，在280nm形成的羰基是在340nm的5到10倍[4]。类似的研究表明用焦耳数定义暴露时间将引起重大错误，除非相比较的光源的光谱功率分布完相同。

[1] Grossman, D.M., “了解你的敌人，气候以及如何在实验室里模拟它”，《乙烯技术》，1981年3月，第三卷，第一期，38-47页。

[2] Grossman, D., “相关问题及答案”，Q-Lab技术手册LU-0833。

[3] Brennan, P.和Fedor, G., “实验室老化中的受控辐照度：艺术品收藏的局限”，工业纺织品联合会国际研讨会，1988年11月，Q-Lab公司可提供该文章。

[4] Trubiroha, P., “聚合物在太阳辐射光谱范围内的光谱敏感性”，《聚合物的稳定性和可控降解技术发展》，236-241页，Lancaster, PA, 1989。

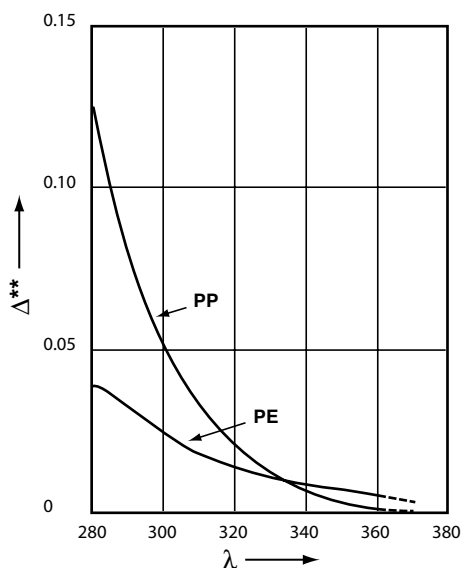


图2—聚烯烯的光谱响应。羰基形成(随光密度变化)与辐照波长的联系,任一波长的焦耳数是1MJ/m²。

为了直观说明波长不同引起的错误,几种材料的样品按照ASTMG53进行暴露测试,ASTMG53是关于光照和冷凝暴露设备(荧光紫外类型)的一个测试标准。每次暴露都是使用荧光紫外灯管,选择图3中两个不同波长光谱中的一个。G53中规定的设备是Q-Lab公司的QUV/se型号。这种设备安装有反馈控制系统,可以精确控制紫外光的辐照度,在这次研讨会的另外一篇文章中有介绍[5]。在这些试验中,340nm处辐照度控制在1.35W/m²/nm。荧光紫外设备为测试光谱功率分布的作用提供了一个理想的工具,因为不像其它类型的灯管,这种设备的灯管在其使用寿命之内的光谱功率分布的形状不发生变化[5]。

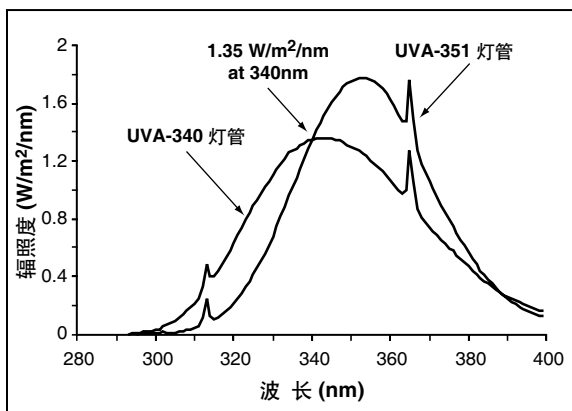


图3—荧光紫外灯管的光谱功率分布

为了排除湿度的影响,暴露过程中只是连续紫外光照,没有冷凝。为了排除温度的影响,暴露温度始终保持在50°C。

注意到UVA-340和UVA-351灯管的光谱功率分布的曲线只偏移了10nm,这是一个很小的变化,比图1中夏天和冬天的太阳光光谱之间的差别小很多。然而,下面的测试显示,相同焦耳数引起的老化性能的差异可以高达2:1。

图4显示,对透明聚苯乙烯薄片进行测试时,要想对材料产生预期的黄变(Δb*)效果,较长波长的灯管UVA-351比UVA-340要多照射大约80%的总紫外焦耳数。如果研究者依靠焦耳数来定义这些测试,将会引起很大的错误。

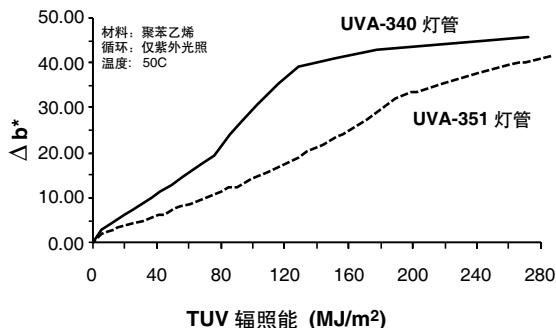


图4—波长对聚苯乙烯薄片产生黄变老化的影响。相同焦耳数,不同光谱功率分布的灯管引起的黄变的速率不同。

图5显示了波长对环氧涂层失光老化的类似影响。在这个试验中,UVA-351灯管需要大约两倍于UVA-340灯管的总紫外焦耳数才能达到材料预期的失光效果。

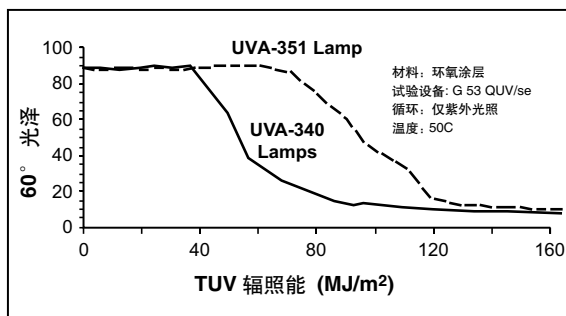


图5—用总紫外焦耳数计算时间,研究波长对环氧涂层失光的影响。相同焦耳数,不同光谱功率分布的灯管引起不同的失光速率。

有时人们断言,在340nm测量焦耳数来定义测试时间比用总紫外焦耳数来定义时间更精确。图6与图5的数据相同,只是使用340nm处的紫外焦耳数

[5] Fedor, G.和Brennan, P., "ASTM G53荧光紫外冷凝试验箱的辐照度控制",《有机材料的实验室加速和户外耐候性测试》,ASTM STP 1202, Warren D. Ketola和Douglas Grossman等, ASTM, Philadelphia, 1993.

而不是总紫外焦耳数来表示。但这并没有提高测试计时的精确性。UVA-351仍需要大约两倍于UVA-340的焦耳数才能达到预期的失光效果。所得数据与图5一致。

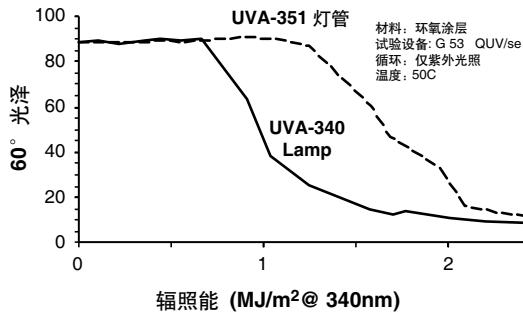


图6-用340nm处的紫外焦耳数计时, 研究波长对环氧涂层失光的影响。在340nm测量紫外焦耳数并不比测量总紫外焦耳数更精确。

图7显示尽管光谱功率分布可能会产生很大影响, 但有时影响也很小。在这个测试中, UVA-340和UVA-351灯管, 尽管光谱功率分布不同, 但在相同焦耳数下显示大致相同的失光效果。

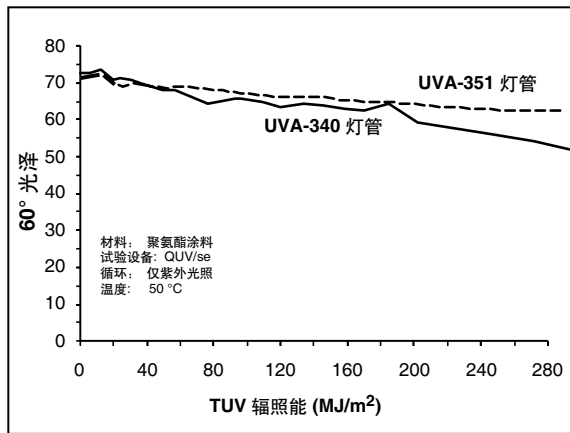


图7-波长对聚氨酯涂料失光的影响。在相同焦耳数下, 不同光谱功率分布的灯管并不总是引起不同的失光速率。

以上数据表明, 相同焦耳数下, 光谱功率分布的很小变化造成的材料老化的差异会达到2比1。换句话说, 对于曝晒测试, 如果光谱功率分布不同, 用焦耳数来定义测试时间引起的误差会达到200%以上。不管是用总紫外焦耳数还是某一波长(如340nm处)的焦耳数来表示, 都会引起以上错误。

自然太阳光紫外光谱的平均变化比以上介绍的

两种紫外灯管之间的变化要大。太阳紫外线的光谱功率分布随着时间、季节、云层和污染(如图1所示)的不同而发生显著变化。那么由焦耳数引起的材料发生的老化理所当然地会随着光谱功率分布的不同变化。然而当用焦耳数来定义户外曝晒的测试时间时, 就胡乱地混淆了夏天和冬天的焦耳数、上午10点和中午的焦耳数, 而不顾光谱功率分布之间的差别。

关于温度的焦耳数错误

户外曝晒温度随气候变化而不断发生变化。同样地, 样品安装方式对温度的影响也很大。因为垂直样品接收到的太阳光要少, 它们的温度比水平放置的样品的温度低。安装有绝热背板的样品比无背板的样品的温度要高10°C以上。同样地, 对于实验室加速测试, 操作者可在一个较大的温度范围内进行选择。另外, 不同的温度测量方法导致实验室设备中的样品的实际温度不同。例如在氙灯试验箱中, 80°C的“黑板”温度与100°C的“黑标”温度[6]条件下, 样品表面温度可能是相同的。而且, 紫外试验机中的80°C的黑板温度与氙灯试验箱中的80°C的黑板温度条件下, 样品的温度可能并不相同。众所周知, 不同温度下的相同曝晒, 材料的老化会显示很大差异。

Fischer已经证实了这一点, 他用相同的蓝色PVC薄膜装满整个曝晒架进行户外曝晒[7]。薄膜的初始60°光泽是90。图8显示了在佛罗里达曝晒了18个月后, 在曝晒架上不同位置的样品的光泽介于36到67之间, 安装在样品架中间位置的样品的老化最厉害。进一步研究发现, 样品老化的差别是由样品不同的平均温度引起的, 而温度的不同是因为风对样品架边缘的样品冷却作用引起的。

所有这些相同样品在每个波段接收到相同的焦耳数, 但结果之间却存在很大差异。样品架中间位置的焦耳数的破坏作用是边缘的两倍。这就说明用焦耳数比用天数来计算户外曝晒的时间, 只是给人一种精确的假象。

[6] Stuck, J., “确定欧洲汽车内饰件材料的日晒色牢度”, 汽车测试国际研讨会, 工业纺织品联合会国际研讨会, St. Paul, MN, 1989.

[7] Fischer, R, Murray, W. 和 Ketola, W., “户外曝晒测试的热量变化”, 有机涂料, 19卷, 1991, 151-163页。

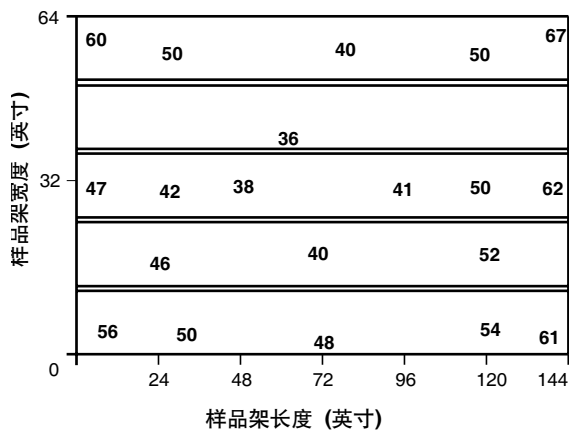


图8 - 在同一个户外曝晒架上的差别。相同的蓝色PVC薄膜在佛罗里达5°曝晒角朝南曝晒18个月后，在样品架的不同位置的60°光泽读数。

在另一篇文章中，Fischer 阐述，在氙灯试验箱中，把辐照度加倍，聚苯乙烯标准的黄变反而减轻了，这是因为在加大辐照度的同时也把样品的温度降低了16°C [8]。表1显示在 42°C 需要超过两倍的焦耳数才能达到58°C 时产生的黄变量。

测试序号	TUV 辐照度 (W/m ²)	氙灯白板温度	168h 后的辐照能 (MJ/m ²)	168h 后的 TUV 黄变 (DB)
1	42.5	58°C	25.7	3.95
2	85.0	42°C	51.4	3.23

表1 - 在风冷氙灯试验箱中温度的影响：每焦耳，聚苯乙烯在58°C 时产生的黄变量是42°C 时的两倍。

为了系统论证温度对不同材料的影响，我们在 G 53 指定的紫外试验机中曝晒同样品，温度分别设定为50°C 和70°C。

为了排除湿度的影响，曝晒只选择紫外光照条件，没有潮湿条件。

为了排除光谱的影响，所有曝晒都使用UVA-340灯管，340nm处的辐照度设定为1.35W/m²/nm。因此在所有波段的焦耳数都是相同的。

图9显示对于聚碳酸酯薄片，发生一定的黄变量，在50°C 时比在70°C 要多曝晒大概 50% 的焦耳数。

图10显示对于ABS薄片，相同焦耳数引起的黄变量，在70°C 大概是在50°C 的两倍。

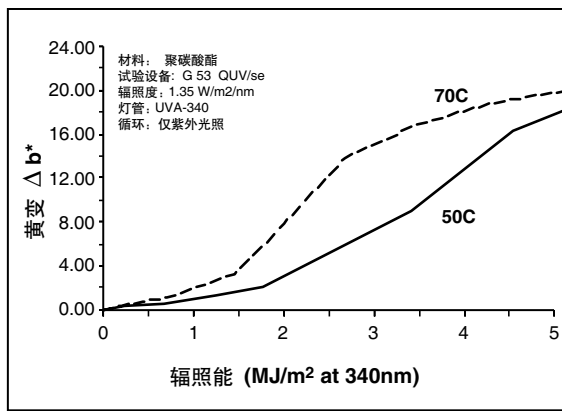


图9 - 温度对聚碳酸酯薄片发生黄变的影响。相同焦耳数引起的黄变，在70°C 大概是在50°C 的150%。

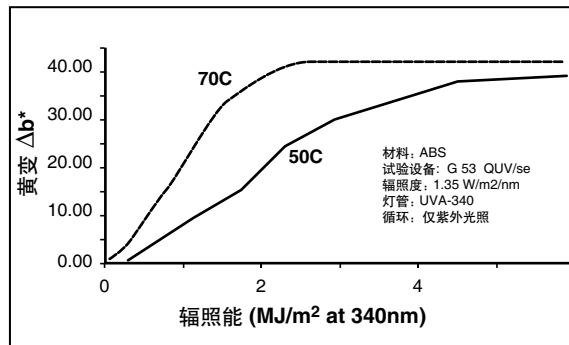


图10 - 温度对 ABS 薄片发生黄变的影响。相同焦耳数引起的黄变，在70°C 大概是在50°C 的200%。

务须谨记，当温度升高时，并不是所有材料的老化都加快。因此，不可能得出一个统一的公式来表示温度和加速之间的关系。图11显示聚氨酯涂料在50°C 和70°C 时，每焦耳的老化量大约相同。

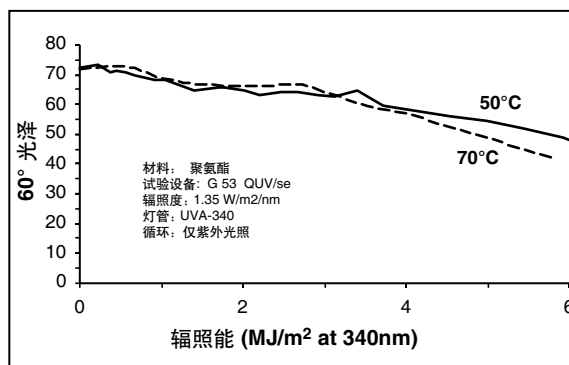


图11 - 温度对聚氨酯涂料失光的影响。在这个例子中，温度增加，每焦耳的老化量没有发生显著变化。

[8] Fischer, R.和Ketola, W., “户外曝晒和实验室加速测试中材料的表面温度”，有机材料的实验室加速和户外耐候性测试，ASTM STP 1202, Warren D. Ketola和Douglas Grossman等，ASTM, Philadelphia, 1993.

上面的数据说明，不管是户外曝晒还是实验室加速测试，即使曝晒相同的焦耳数，样品的温度不同会导致发生的老化的差别为2比1。再次强调，用焦耳数来计量样品遭受的老化影响是不明智的。

曝晒试验中，如果所有波段的辐照能都相同，则不管是用以上提到的340nm波段，TUVB波段，UV-B波段还是其它任一波段的焦耳数表示，给出的老化曲线是相同的，那么每焦耳材料的老化也是相同的。

事实上，曝晒小时数与材料发生的老化也会给出相同的老化曲线。因为在这个试验中，辐照度设定并控制在 $1.35\text{W/m}^2/\text{nm}$ ，那么用焦耳数来定义测试时间并不比用小时来定义更有优势。您可以用下面简单的公式： $1.35\text{W/m}^2 \times 3600\text{s} = 4860\text{ J/m}^2$ ，来计算小时与340nm处的 J/m^2 之间的转换。或反过来， $1\text{MJ/m}^2 = 206\text{h}$ 。然而，因为测试的目的是为了证明用焦耳数来测量样品遭受的老化影响是否合理，所以上图中显示的是焦耳数与老化的关系，而不是时间。

关于湿度的焦耳数错误

众所周知，潮湿对聚合物户外和实验室老化测试起着非常重要的作用。在户外曝晒中，季节不同、样品安装方法不同以及曝晒地点不同，潮湿的影响也不同。例如，样品在佛罗里达曝晒比在亚利桑那曝晒，遭受的潮湿侵蚀要大的多。在实验室加速测试中，操作者可以选择差别很大的潮湿循环。同时，不同的试验箱模拟潮湿的形式也不同。荧光紫外试验机通过热冷凝的方式实现潮湿侵蚀，而氙灯或碳弧灯试验箱采用冷喷淋的形式。

为了说明在相同焦耳数下，潮湿如何影响材料的老化，把不同的材料暴露在G53标准规定的荧光紫外试验机中，分别运行下面不同的循环：

- 循环 A 4h 紫外光照, 4h 冷凝
- 循环 B 4h 紫外光照, 4h 干燥黑暗 (无冷凝)
- 循环 C 4h 冷凝, 4h 干燥黑暗 (无紫外光照)

为了排除波长的影响，所有曝晒都使用UVA-340灯管，340nm处的辐照度都设定为 1.35W/m^2 。为了排除温度的影响，所有曝晒的温度都保持在 50°C 。

图12显示潮湿对环氧涂层失光的影响。在这个例子中，没有潮湿作用的循环需要大约两倍的焦耳数，才能对材料产生与有潮湿作用的循环大概相同

的失光效果。

图13显示对于聚氨酯涂层，数据是相似的。有潮湿作用的循环每焦耳对材料产生的老化至少是没有潮湿作用的循环的500%。再次证明，材料的老化与焦耳数之间不是相互对应的。

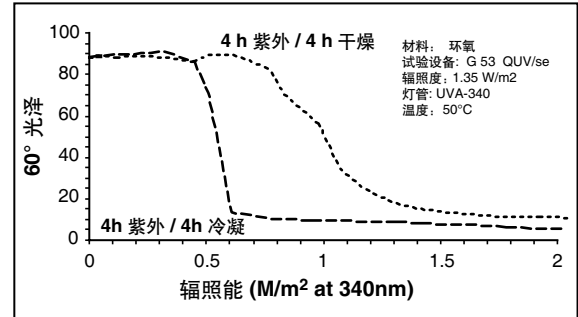


图12 - 潮湿对环氧涂层失光的影响。没有潮湿作用的曝晒相比有潮湿作用的曝晒，需要大约200%的焦耳数才能对材料产生大概相同的失光效果。

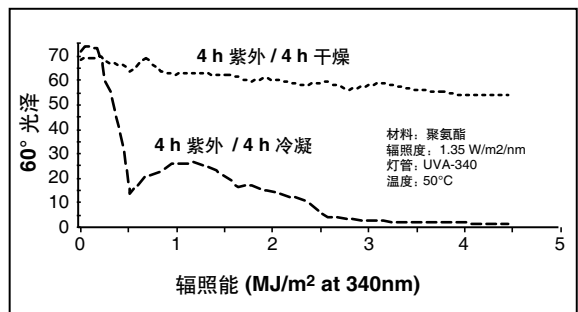


图13 - 潮湿对聚氨酯涂层失光的影响。相同焦耳数，材料产生的老化并不相同。

紫外光照和潮湿的共同作用 - 图14增加了4h冷凝和4h干燥黑暗循环的数据。然而，因为在这个新的循环中没有紫外光照，在图中不可能描述光泽和焦耳数之间的关系。所以我们描述了光泽与曝晒时间之间的关系，在这个例子中，样品的光泽没有明显改变。请注意，不管是在没有紫外光照的循环中，还是在没有潮湿的循环中，材料的光泽都没有发生明显变化。只有潮湿和紫外光照共同作用，才引起材料明显的光泽变化。因为紫外光照是伴随潮湿作用共同对材料产生影响，所以仅用焦耳数来定义曝晒时间显然是毫无意义的。

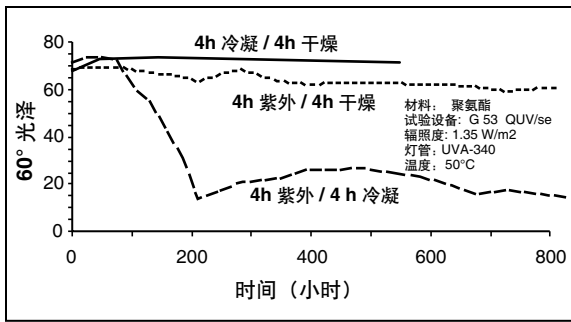


图14 - 潮湿和紫外光照共同作用，对材料的失光产生影响。

潮湿不但确实影响材料发生老化的速率，而且也影响材料发生老化的类型。图15显示尼龙样品的黄变与焦耳数之间的关系。没有潮湿作用的测试循环使材料发生黄变，而有潮湿作用的循环使材料的颜色向相反的方向变化。材料的目测结果表明有潮湿作用的循环使材料的表面发生粉化，而没有潮湿作用的循环没有引起这种变化。像这种例子，用焦耳数来定义材料的老化是没有任何意义的，因为在相同焦耳数曝晒下，相同的样品因为是否受到潮湿的作用而显示了截然不同的老化类型。

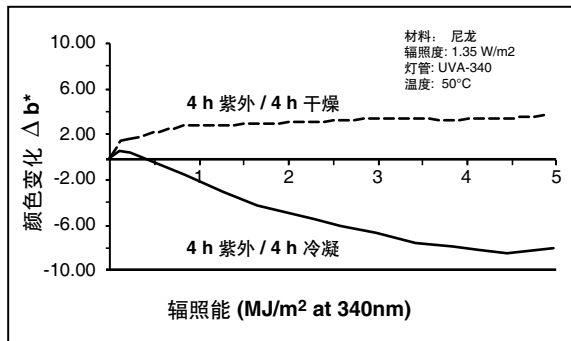


图15 - 受相同焦耳数的曝晒，相同的尼龙样品因为潮湿的影响，显示了不同的老化类型。

同时要注意，潮湿并不总是引起材料发生老化的重要因素。图16显示对于聚苯乙烯材料，潮湿并不影响材料发生黄变的速率。在本例中，340nm处的焦耳数确实可以很好地测量老化因素。另一方面，通常使用的测试时间也可以用于测试计时。

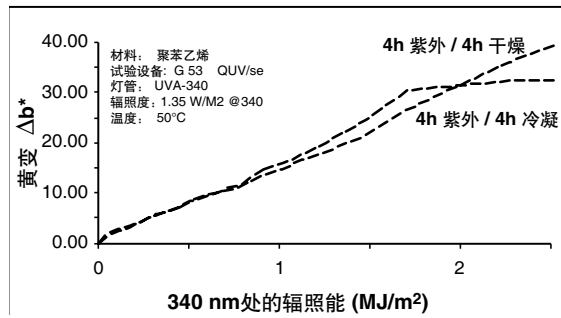


图16 - 潮湿循环对于聚苯乙烯材料发生黄变的影响。在本例中，潮湿并不影响材料发生老化的速率。

以上数据表明，暴露在相同焦耳数下的相同材料，湿度不同会引起不同的老化速率和类型。因为这个原因，不建议用焦耳数来定义曝晒时间，因为可能潮湿循环不同。

未能解释的焦耳数错误

甚至当光谱、温度和湿度同时被监控的条件下，相同焦耳数的曝晒也有可能引起老化速率之间很大的不同。近期的一些研究显示了几种氙灯设备的测试结果，所有测试都是按照ASTM G26标准中相同的测试条件进行[9]。氙灯按照SAE J1960设置，石英内过滤器、硼硅玻璃外过滤器，辐照度在340nm设定0.55W/m²。测试循环是：40分钟光照，紧接着20分钟光照加正喷，然后再60分钟光照，最后是60分钟黑暗加背喷。光照时温度设定70°C，喷淋时温度设定38°C。图17显示了5家实验室在这个循环下对乙烯薄膜所做的测试，结果相差很大。例如，#4实验室需要大概300%的能量以达到与#7实验室相同的失光效果。在相同焦耳数下测试结果之间的不同，是由温度差异、湿度差异还是由氙灯灯管光谱功率分布的改变引起的，我们并不清楚。然而，有一点很清楚，在这个测试中，焦耳数不能精确表示样品受到的破坏程度。

[9] Fischer, R., "光照和冷凝曝晒标准系列研究的结果", ASTM STP 1202, Warren D. Ketola/Douglas Grossman, ASTM, Philadelphia, 1993.

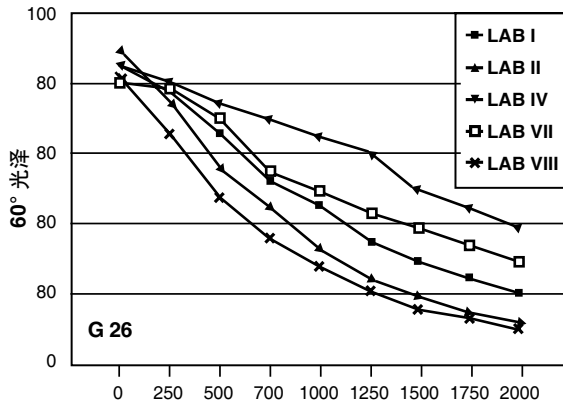


图17 - 氙灯曝晒之间的不同。相同乙烯样品在相同测试条件下，失光老化之间的差异。

结论

认为用焦耳数定义测试时间可以精确测量对测试样品的破坏作用的想法是错误的。不管是测量总紫外波段的焦耳数还是某一波长（如 340nm处）的焦

耳数，相同焦耳数未必产生相同的破坏效果。正好相反，用焦耳数来定义测试时间会引起超过500%的误差。这些错误的主要原因是：

- 焦耳数没有考虑光谱的影响
- 焦耳数没有考虑温度的影响
- 焦耳数没有考虑湿度的影响

不管是在户外还是实验室加速测试中，温度、湿度和光谱的变化范围都很大。在测试条件确定的试验中，因温度、湿度和光谱之间的不同，要想使同样样品达到失效，需要的辐照焦耳数相差500%。在很多材料中，包括环氧树脂、聚氨酯、聚苯乙烯、PVC、聚碳酸酯、ABS及尼龙，都出现了这样的问题。另外，老化效果的差异量因测试材料而异，所以不可能得出温度或湿度的影响与所需辐照焦耳数之间的关系。

另外，对于某些材料，是否有湿度循环会使材料的老化类型发生根本变化，而这些测试是在相同焦耳数下用同样样品进行的。在这些测试中，用焦耳数来定义测试时间是毫无疑问的。



Q-Lab Corporation
800 Canterbury Road
Cleveland, OH 44145 USA
Phone: +1-440-835-8700
Fax: +1-440-835-8738
info@q-lab.com
www.q-lab.com

美国Q-Lab公司中国代表处
中国上海市共和新路3388号
永鼎大厦1001室
邮编: 200436
电话: +86-21-58797970

LU-8030.1
© 2009 Q-Lab Corporation
版权所有。