

# 中华人民共和国国家标准

## 塑料长期热暴露后时间-温度极限的测定

GB/T 7142—2002  
equiv ISO 2578:1993

代替 GB/T 7142—1986

Determination of time-temperature limits  
for plastics after prolonged exposure to heat

### 1 范围

1.1 本标准规定了评价塑料经长期热暴露后耐热性能的原理和方法。

1.2 本标准使用的耐热性术语适用于在空气中进行的试验。本标准不适用于试样在非空气环境下和/或施加应力下的耐热性能的评价。

1.3 本标准中的塑料热老化研究的唯一根据是：热老化一定时间后会导致性能变化。所要研究的性能通常在老化温度回复到室温后进行测试。

在热老化过程中，塑料的各种性能是以不同的速率变化的。能够比较各种塑料的热老化性能，判断的标准取决于所要研究的性能的类型和容许限定值。

1.4 在本标准应用中，假定在引起预定性能变化所需时间的对数与相应的绝对温度倒数之间存在近似直线关系（阿累尼乌斯定律）。

在研究温度范围内，被试塑料不应发生转变，特别是一级转变。

### 2 引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

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

GB/T 7141—1992 塑料热空气暴露试验方法

### 3 定义

本标准采用下列定义。

#### 3.1 温度指数(TI) temperature index(TI)

由耐热关系推导得到的某个指定时间下(通常为 20 000 h)的相应摄氏温度值。

#### 3.2 相对温度指数(RTI) relative temperature index(RTI)

在对比试验中，将参考材料与被试材料进行相同的老化和检测步骤，在对应参考材料的已知温度指数的时间获得的被试材料的温度指数。

#### 3.3 半差(HIC) halving interval(HIC)

表示温度指数 TI 或相对温度指数 RTI 的温度终点与其一半时间对应的摄氏温度之差值。

半差 HIC 是对耐热图线斜率的衡量。即使当耐热关系呈直线时，它也不是恒定值，而是随温度改变。在许多实际情况中，因为在相关温度范围内使用半差而产生的误差都在可接受限度内。

#### 3.4 耐热图[阿累尼乌斯图] thermal endurance graph(Arrhenius graph)

在耐热试验中达到规定终点的时间对数对热力学[绝对]试验温度的倒数所作的图。

### 3.5 临界值 threshold value

预先选定的试验性能原始值的一个百分数,达到该值时,终止老化试验并计算失效时间。

通常以 50% 的性能保持率作为临界值。如果老化后要求性能保持某一最小值,经有关方面协商,可选用该最小值作为临界值,取代原始值百分数。

### 3.6 试样失效时间 test-specimen failure time

试样在暴露温度下经检查失效或达到研究性能临界值所需的时间,二者较短者为试样失效时间。

## 4 原理

### 4.1 测定失效时间

在选定温度下,测定所选性能(例如,机械性能、光学性能或电性能)的数值变化,作为时间的函数。

继续该步骤直至达到相应性能临界值,得出特定温度下的失效时间。

将更多试样暴露在其他温度下(至少二个),并测定相应性能变化。对于热老化试样,推荐选用 3~4 个温度,并测定各温度下的失效时间。

### 4.2 测定温度指数 $TI$

以失效时间对暴露温度值的倒数作图。该图线与选定时间极限(通常为 20 000 h)的交点,即为寻求的温度指数。

### 4.3 相关系数的应用

图线外推法的可靠性取决于能否获得满意的阿累尼乌斯图。这对于在选定温度范围内表现出一级转变现象的材料是不可能得到的。

根据附录 B(标准的附录)计算相关系数  $\gamma$ 。如果计算结果的数据小于 0.95(对于 3 个试验温度),增加一个试验温度可以提高数据的线性。

### 4.4 测定相对温度指数 $RTI$

对于测定相对温度指数  $RTI$ ,所选的参考塑料及其耐热性能和测定方法极为重要。

参考塑料的类型应该与试验塑料相同,并有满意的使用历史。它应该有一个已知的温度指数,并且该指数所采用的性能和临界值与  $RTI$  试验所采用的相同或至少相当类似。参考塑料的温度指数  $TI$  和半差  $HIC$  也应与试验塑料的预测值大致相同。

由于加工条件对一些材料的老化性能影响很大,所以对于两种材料的制样、从成卷材料上裁样、对非匀质材料在相同方向裁样、模塑、固化、预处理等都应以相同方式进行,并以相同厚度进行试验。

## 5 测试方法的选择

选择测试方法应联系可能有实际意义的性能,并尽可能选用国家标准规定的测试方法。如果试样尺寸和/或形状会因热处理而改变,只可使用与此影响无关的测试方法。

## 6 终点选择

终点选择取决于以下两个因素:

a) 预估时间-温度极限的时间范围,通常推荐的时间为 20 000 h,如果需要可选择其他时间(可比 20 000 h 长或短);

b) 所选性能的容许临界值,它取决于预计的使用条件。

## 7 试样

7.1 试样尺寸和制备方法应符合相应国家标准和试验方法的规定。

7.2 为满足破坏性测试准则的要求,所需试样最小总数( $n$ )取决于:

——根据相应试验方法的规定进行一次测试所需要的试样数量  $a$ ;

——每个暴露温度确定终点所需的测试次数  $b$ ;

——暴露温度个数  $c$ ;

——热老化前原始性能测试所需的试样数  $d$ 。

因而,试样总数为:  $n=abc+d$

对于满足非破坏性试验准则的要求,在多数情况下每个暴露温度每组试样 5 个是足够的。

当测试大量试样时,在某些情况下可以不按照相应的试验规定,减少试样数量。然而,必须承认测试结果的精确度很大程度取决于测试试样数。相反,当各个测试结果太分散时,必须增加试样数量以获得满意的精确度。通过探索性测试可以粗略估算老化试验所需要的试样数量和时间。

## 8 暴露温度

8.1 试样暴露温度应不少于三个,包括的温度范围应能通过外推法以需要的精确度求得时间-温度极限。所选的最低暴露温度应使达到临界值所需的时间至少为 5 000 h。同样地,所选的最高暴露温度应使达到临界值所需的时间不少于 100 h。最低暴露温度不应比预计的  $TI$  高出 25℃ 以上。

8.2 如果寻找的温度极限的预定时间不是 20 000 h,则选择的最低暴露温度应使达到临界值所需的时间至少为外推法选择的时间极限的 1/4。

8.3 选择适当的暴露温度需要预先确定材料在试验条件下的数据。如果没有这些现成数据,可借助探索性试验选择适合评价耐热性能的暴露温度。

## 9 老化烘箱

对于热老化使用的烘箱应符合 GB/T 7141 的规定,特别是温度范围和空气置换率。

## 10 试验步骤

10.1 除了在热老化温度下暴露试样外,应另保存适量试样作备用,以用于因精确度要求而增加热老化温度的情况下,或作为参考材料。备用材料应储存在适当控制的环境中(见 GB/T 2918)。

10.2 在热老化试验开始前,根据选择的测试方法对一定数量的试样进行状态调节并在标准环境下进行原始性能测试。热固性材料应在选定范围的最低暴露温度下进行状态调节 48 h。如有必要,热塑性材料宜在选定范围的最低暴露温度下退火 48 h。

10.3 在各恒定于选定温度的烘箱中,投试所需数量的试样。如果来自不同塑料的试样之间有交叉污染的危险,则对每种材料使用独立烘箱。

10.4 在每个热老化周期结束时,从烘箱中取出所需数量的试样进行状态调节,如有必要,可在适当的控制环境下进行(见 GB/T 2918)。根据选择的测试方法在标准环境下进行测试。

试验一周后,可根据试验材料的性能变化调整测试次数。

10.5 继续该步骤直至所研究的性能数据达到相应临界值。

## 11 结果评价

11.1 对于破坏性和非破坏性测试,根据每个暴露温度和每个热老化周期,用选定的性能值作为时间的函数作图(见图 1)。该图线与代表终点标准的水平线的交点视作失效时间。当进行检查试验时,以平均值计算失效时间。

11.2 耐热曲线的计算是根据失效时间和相应的暴露温度进行。如果使用平均值,则以平均值对数代表失效时间。

11.3 根据附录 A(标准的附录)计算一元回归直线。

11.4 在图纸上绘制失效时间与暴露温度的关系曲线。以时间对数为纵坐标,绝对温度倒数为横坐标,并标出相应摄氏温度。穿过图中各点绘制一元回归直线,以此表示试验材料的耐热性,示例见图 2。

11.5 根据附录 A(标准的附录)计算选定时间极限(一般为 20 000 h)的温度指数和半差;根据附录 B(标准的附录)计算相关系数。

以相同间隔对应相同开氏温度倒数间隔的方式选定温度坐标时,如果存在线性关系,则所得各点将落在直线上。

当选用的温度范围较小时,绘制曲线的横坐标可与温度成正比例。这样,曲线可能会成为直线,但要十分慎重。

## 12 确定相对温度指数

由试验材料和参考材料的对比试验得到两个耐热关系或图线,由此导出耐热性能,即相对温度指数(RTI)。RTI 是专门相对参考材料原已测定的  $TI$  的对应时间而言。

RTI 由两个数字组成,一个是由公式 1 导出的相对温度指数 RTI,另一个是 HIC,可用数据或图线推导。

在推导式和图 3,引用以下概念:

$TI_r$ ——参考材料的已知  $TI$ ;

$t_0$ —— $TI_r$  对应的时间;

A——在对比试验中得到的试验材料的耐热关系或图线上时间极限的交点,坐标值为  $(\theta_A, t_0)$ ;

B——参考材料耐热关系或图线上时间极限的交点,坐标值为  $(\theta_B, t_0)$ ;

$HIC_r$ ——参考材料已知耐热关系或图线上  $TI_r$  点对应的 HIC;

$HIC(A)$ ——试验材料在 A 点的 HIC;

$HIC(B)$ ——参考材料在 B 点的 HIC。

可用图线法或数据法确定 A 点和 B 点,然后用公式(1)确定 RTI:

$$RTI = TI_r + \theta_A - \theta_B \quad \dots\dots\dots(1)$$

报告 RTI 时,还应附上性能、终点和试样数据等常用资料,以及参考材料的相应资料。

## 13 试验报告

试验报告应包括以下内容:

- a) 受试材料的完整鉴别的说明;
- b) 对本标准的引用;
- c) 如果老化不是无应力试样热空气暴露,详述其老化条件;
- d) 根据相应试验标准选定的性能;
- e) 选定性能的临界值;
- f) 试样的形状、尺寸和制备方法,以及对有关标准的引用;
- g) 状态调节;
- h) 烘箱型号,空气速率和方向的详细说明;
- i) 烘箱暴露的时间和温度;
- j) 如有必要,给出每个温度下性能值对时间的曲线;
- k) 如果适用,以时间寿命对数对温度所作的图,以及所用的统计方法;
- l)  $TI$ 、 $HIC$  和相关系数。

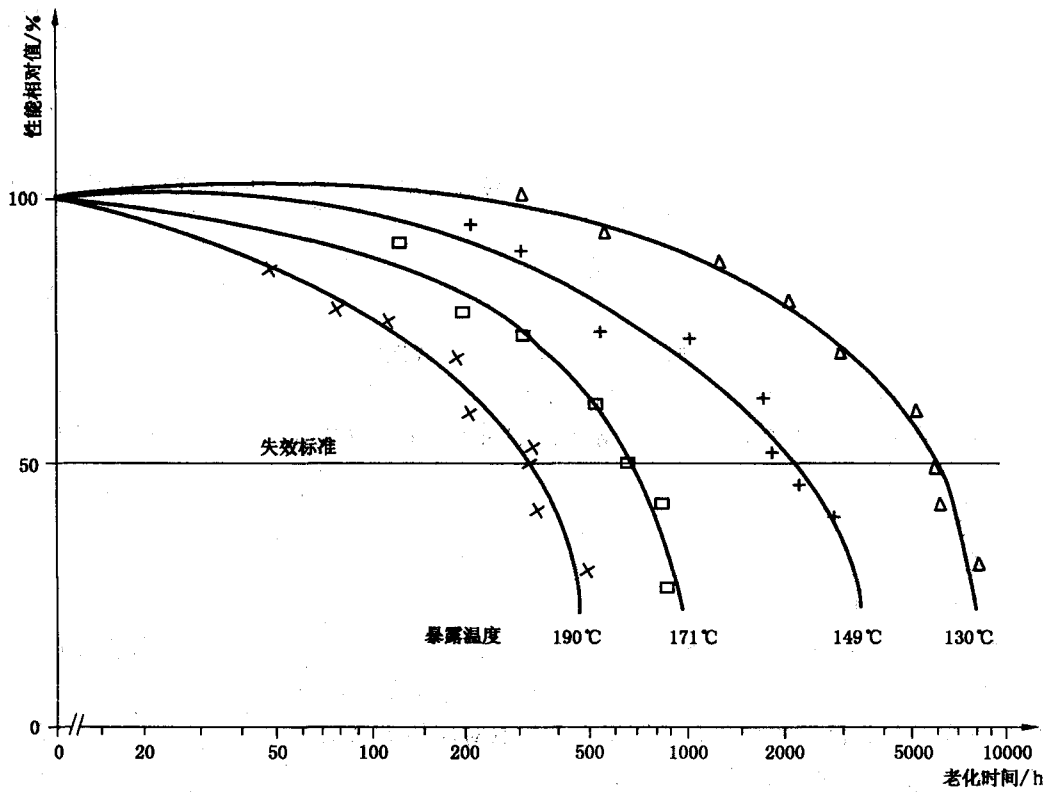


图1 各温度下到达终点的时间-性能变化的测定

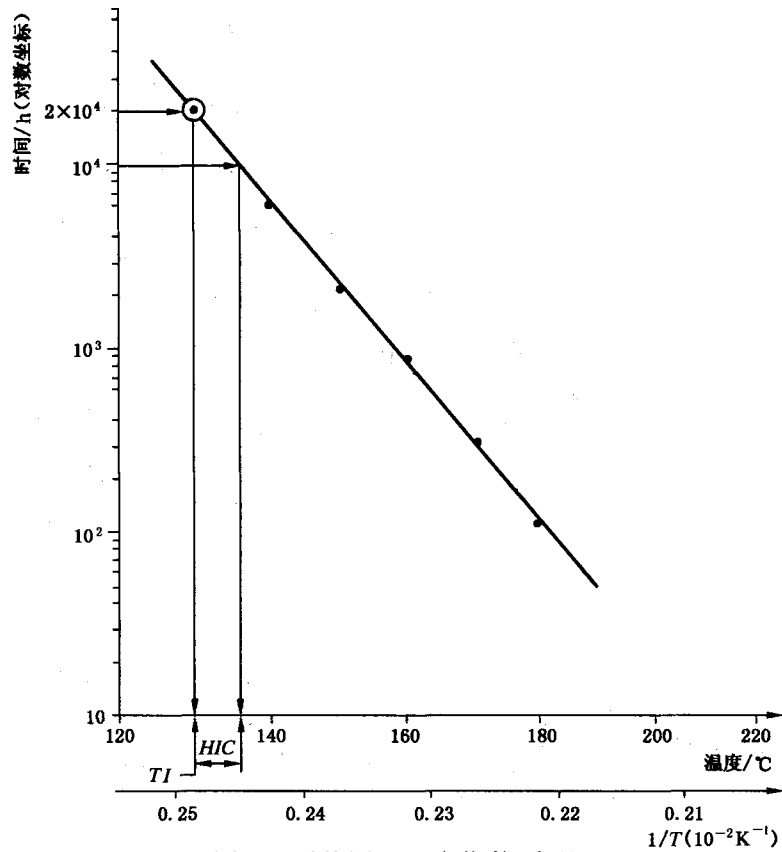


图2 耐热图—温度指数-半差

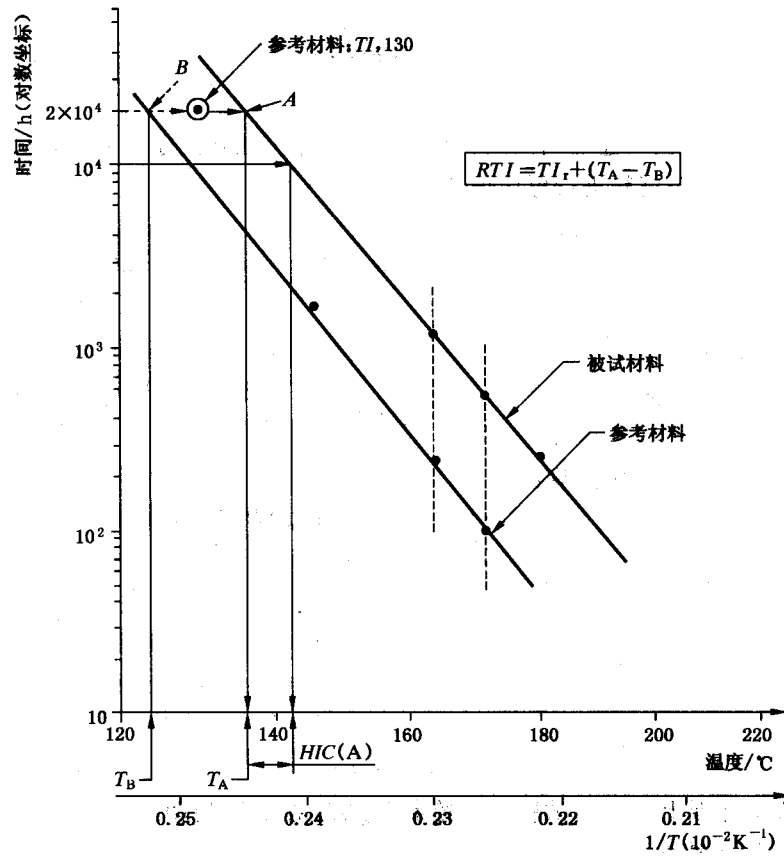


图3 耐热图—相对温度指数-半差

**附录 A**  
(标准的附录)  
**回归直线的计算**

本附录提出用耐热性数据快速绘制回归直线的方法。本方法适用于不同暴露温度的多次测试。如果需要置信界限,可根据有关资料进行更详细分析。

已确认许多塑料材料的老化符合以下公式:

$$L = Ae^{B/T} \quad \dots\dots\dots (A1)$$

式中:  $L$ ——耐热性能, h;

$T$ ——绝对温度, K;

$A, B$ ——每种塑料的材料常数;

$e$ ——自然对数的底。

公式 A1 可用对数表示为一次函数:

$$\log_{10} L = \log_{10} A + (\log_{10} e) B / T \quad \dots\dots\dots (A2)$$

假定

$$Y = \log_{10} L$$

$$a = \log_{10} A$$

$$X = 1/T$$

$$b = (\log_{10} e) B$$

则

$$Y = a + bx \quad \dots\dots\dots (A3)$$

这样,在半对数坐标纸上以高温试验数据绘制  $\log_{10} L$  对  $1/T$  的图线,并外推直线至低温点(见图 A1)。然而,由于对数图的特性,通过数据点绘制最佳表现直线不可能准确地外推,必须使用更精确的方法才能获得更好的准确度和一致性。利用最小二乘法,由获得的试验数据推算常数  $a$  和斜率  $b$ ,公式如下:

$$a = \frac{(\Sigma Y - b \Sigma X)}{N} \quad \dots\dots\dots (A4)$$

$$b = \frac{N \Sigma XY - \Sigma X \Sigma Y}{N \Sigma X^2 - (\Sigma X)^2} \quad \dots\dots\dots (A5)$$

式中:  $X (=1/T)$ ——为试验温度  $K(^{\circ}C + 273)$  的倒数;

$N$ ——达到失效时间的试验次数;

$Y (= \log_{10} L)$ ——失效时间对数。

确定回归直线的常数  $a$  和斜率  $b$  后,通过下式计算任一所求寿命时间的温度。

$$Y = a + bX \quad \dots\dots\dots (A6)$$

$$T = \frac{1}{X} = \frac{b}{Y - a} \quad \dots\dots\dots (A7)$$

20 000 h 的摄氏温度(TI):

$$TI = \frac{b}{4.3010 - a} - 273 \quad \dots\dots\dots (A8)$$

2 000 h 的摄氏温度:

$$TI = \frac{b}{3.3010 - a} - 273 \quad \dots\dots\dots (A9)$$

10 000 h 的摄氏温度：

$$TI = \frac{b}{4.000\ 0 - a} - 273 \quad \dots\dots\dots (A10)$$

为了简化处理公式(A4~A10)所用的试验数据,建议按以下范例的步骤进行计算(见表 A1 和表 A2)。

- a) 在表 A2 的“℃”栏,列出每组试样的试验温度;
- b) 第二栏和第三栏列出前栏试验温度的倒数( $X=1/T$ )和倒数的平方( $X=1/T^2$ ),已转换为开氏温度(见表 A1);
- c) 第四栏列出每组试样的失效时间  $L$ ,单位为小时,第五栏列出第四栏  $L$  值的  $\log_{10}(Y=\log_{10}L)$ ;
- d) 第六栏列出  $XY$  的计算结果;
- e) 完成 2、3、5、6 列的求和,并在相应栏的底部列出求和值(以  $\Sigma$  表示);
- f) 在工作表上表示失效时间试验次数  $N$ ;
- g) 用步骤 e) 和 f) 得到的数值按步骤计算  $b$ (公式 A5)和  $a$ (公式 A4),常数  $a$  总是负数;
- h) 利用常数  $a$  和  $b$  求得 20 000 h(按公式 A8)和 2 000 h(按公式 A9)的摄氏温度;
- i) 在  $\log_{10}L$  对  $1/T$  的坐标图上标出由 h) 步骤得到的两个温度点,并通过它们画回归直线;
- j) 在同一图上标出各温度相应的失效时间;
- k) 利用常数  $a$  和  $b$  求得 10 000 h 的摄氏温度(公式 A10);
- l) 计算  $HIC$ ,单位为摄氏度,表示 20 000 h 与 10 000 h 之间的温度差。

表 A1 常用的试验温度摄氏度、对应的开氏温度及其倒数和倒数平方

$\theta$ ℃	$T$ K	$X=1/T$ $K^{-1}$	$X^2=1/T^2$ $K^{-2}$
70	343	$2.915\ 4 \times 10^{-3}$	$8.499\ 56 \times 10^{-6}$
85	358	$2.793\ 2 \times 10^{-3}$	$7.801\ 97 \times 10^{-6}$
100	373	$2.680\ 9 \times 10^{-3}$	$7.187\ 22 \times 10^{-6}$
105	378	$2.645\ 50 \times 10^{-3}$	$6.998\ 68 \times 10^{-6}$
125	398	$2.512\ 56 \times 10^{-3}$	$6.312\ 97 \times 10^{-6}$
130	403	$2.481\ 39 \times 10^{-3}$	$6.157\ 29 \times 10^{-6}$
140	413	$2.421\ 31 \times 10^{-3}$	$5.862\ 73 \times 10^{-6}$
150	423	$2.364\ 07 \times 10^{-3}$	$5.588\ 81 \times 10^{-6}$
165	438	$2.283\ 11 \times 10^{-3}$	$5.212\ 57 \times 10^{-6}$
175	448	$2.232\ 14 \times 10^{-3}$	$4.982\ 46 \times 10^{-6}$
180	453	$2.207\ 51 \times 10^{-3}$	$4.873\ 08 \times 10^{-6}$
185	458	$2.183\ 41 \times 10^{-3}$	$4.767\ 26 \times 10^{-6}$
190	463	$2.159\ 83 \times 10^{-3}$	$4.664\ 85 \times 10^{-6}$
200	473	$2.114\ 16 \times 10^{-3}$	$4.469\ 69 \times 10^{-6}$
220	493	$2.028\ 40 \times 10^{-3}$	$4.114\ 40 \times 10^{-6}$
225	498	$2.008\ 03 \times 10^{-3}$	$4.032\ 19 \times 10^{-6}$
240	513	$1.949\ 32 \times 10^{-3}$	$3.799\ 84 \times 10^{-6}$
250	523	$1.912\ 05 \times 10^{-3}$	$3.633\ 92 \times 10^{-6}$
260	533	$1.876\ 17 \times 10^{-3}$	$3.520\ 02 \times 10^{-6}$
280	553	$1.808\ 32 \times 10^{-3}$	$3.270\ 01 \times 10^{-6}$
300	573	$1.745\ 20 \times 10^{-3}$	$3.045\ 73 \times 10^{-6}$
320	593	$1.686\ 34 \times 10^{-3}$	$2.843\ 74 \times 10^{-6}$

表 A2 计算范例

1	2	3	4	5	6
$\theta$ ℃	$X=1/T$ $K^{-1}$	$X^2=1/T^2$ $K^{-2}$	$L$ h	$Y=\log_{10}L$	$XY=(\log_{10}L)/T$
170	$2.257\ 33 \times 10^{-3}$	$5.095\ 57 \times 10^{-6}$	5 600	3.748 19	$8.460\ 90 \times 10^{-3}$
185	$2.183\ 41 \times 10^{-3}$	$4.767\ 26 \times 10^{-6}$	2 600	3.414 97	$7.456\ 27 \times 10^{-3}$
200	$2.114\ 16 \times 10^{-3}$	$4.469\ 69 \times 10^{-6}$	1 500	3.176 09	$6.714\ 77 \times 10^{-3}$
215	$2.049\ 18 \times 10^{-3}$	$4.199\ 14 \times 10^{-6}$	640	2.806 18	$5.750\ 37 \times 10^{-3}$
$\Sigma$	$8.604\ 08 \times 10^{-3}$	$18.531\ 66 \times 10^{-6}$		13.145 43	$28.382\ 31 \times 10^{-3}$

$N=4$   
 $b = \frac{N\Sigma XY - \Sigma X \Sigma Y}{N\Sigma X^2 - (\Sigma X)^2} = \frac{(4 \times 28.382\ 31 \times 10^{-3}) - (8.604\ 08 \times 10^{-3} \times 13.145\ 43)}{(4 \times 18.531\ 66 \times 10^{-6}) - (8.604\ 08 \times 10^{-3} \times 8.604\ 08 \times 10^{-3})} = 4.406 \times 10^3$   
 $a = \frac{\Sigma Y - b\Sigma X}{N} = \frac{13.145\ 43 - (4.406 \times 10^3 \times 8.604\ 08 \times 10^{-3})}{4} = -6.190$   
 $\theta_{20\ 000\ h} = \frac{b}{Y-a} - 273 = \frac{4.406 \times 10^3}{4.301\ 0 + 6.190} - 273 = 147\ ^\circ\text{C}$   
 $\theta_{2\ 000\ h} = \frac{b}{Y-a} - 273 = \frac{4.406 \times 10^3}{3.301\ 0 + 6.190} - 273 = 191\ ^\circ\text{C}$

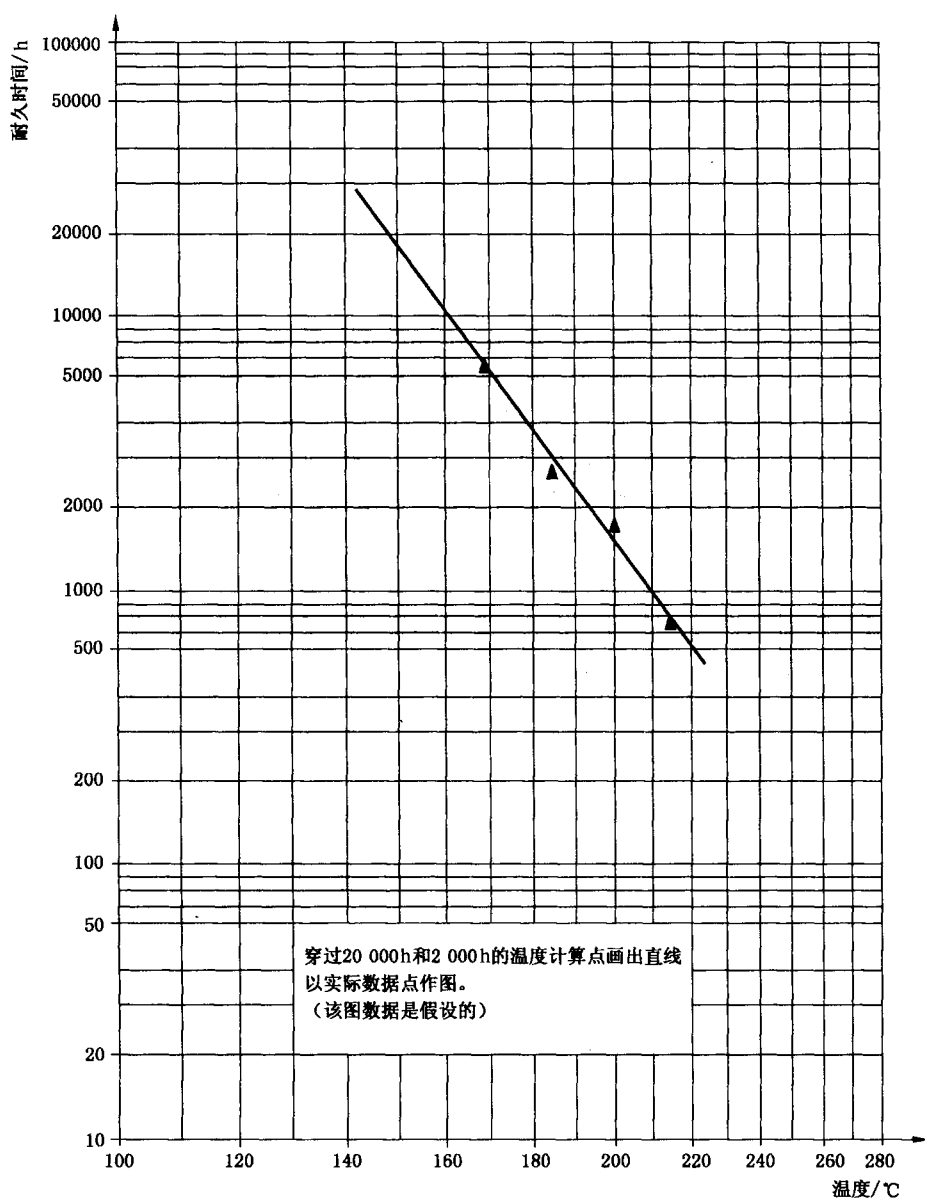


图 A1 根据范例计算(见表 A2)的回归直线图

## 附录 B

(标准的附录)

## 相关系数

相关系数  $\gamma$  是对变量间相互关系的衡量。当  $\gamma=1$  时,各变量之间存在完全相关关系;当  $\gamma=0$  时,  $Y$  和  $X$  之间无线性关系。

$N$ : 试验次数;

$X$  和  $Y$ : 变量(见附录 A)

$$\gamma = \frac{N\sum XY - (\sum X)(\sum Y)}{\sqrt{(N\sum X^2) - (\sum X)^2} \times \sqrt{(N\sum Y^2) - (\sum Y)^2}}$$