



中华人民共和国国家标准

GB/T 3511—2018/ISO 4665:2016
代替 GB/T 3511—2008

硫化橡胶或热塑性橡胶 耐候性

Rubber, vulcanized or thermoplastic—Resistance to weathering

(ISO 4665:2016, IDT)

2018-02-06 发布

2018-09-01 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

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 3511—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 耐候性》，与 GB/T 3511—2008 相比，主要的技术变化如下：

- 修改了“比对物”的术语和定义(见 3.1, 2008 年版 3.1)；
- 增加了“推荐在暴露试验中采用 1 种或多种附录 A 所述的气候老化参照材料作为比对物”的条款(见第 5 章、第 6 章)；
- 增加了规范性引用文件“ISO 18314-1 分析比色法 第 1 部分：实用颜色测定”(见第 2 章)；
- 增加了附录 A；将 2008 年版的附录 A 调整为附录 B；
- 附录 B 中增加了“压缩变形”测试项目；
- 增加了“参考文献”；
- 删除了规范性引用文件“GB/T 11186.1、GB/T 11186.2 和 GB/T 11186.3”(见第 2 章、见 2008 年版第 2 章)。

本标准使用翻译法等同采用 ISO 4665:2016《硫化橡胶或热塑性橡胶 耐候性》。

与本标准中规范性引用的国际文件有一致性对应关系的我国文件如下：

- GB/T 250—2008 纺织品 色牢度试验 评定变色用灰色样卡(ISO 105-A02:1993, IDT)；
- GB/T 2941—2006 橡胶物理试验方法试样制备和调节通用程序(ISO 23529:2004, IDT)；
- GB/T 7762—2014 硫化橡胶或热塑性橡胶 耐臭氧龟裂 静态拉伸试验(ISO 1431-1:2004, NEQ)；
- GB/T 13642—2015 硫化橡胶或热塑性橡胶 耐臭氧龟裂 动态拉伸试验(ISO 1431-1:2004, NEQ)；
- GB/T 16422.1—2006 塑料 实验室光源暴露试验方法 第 1 部分：总则(ISO 4892-1:1999, IDT)；
- GB/T 16422.2—2014 塑料 实验室光源暴露试验方法 第 2 部分：氙弧灯(ISO 4892-2:2006, IDT)；
- GB/T 16422.3—2014 塑料 实验室光源暴露试验方法 第 3 部分：荧光紫外灯(ISO 4892-3:2006, IDT)；
- GB/T 16422.4—2014 塑料 实验室光源暴露试验方法 第 4 部分：开放式碳弧灯(ISO 4892-4:2004, IDT)。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会(SAC/TC 35)归口。

本标准起草单位：西北橡胶塑料研究设计院有限公司、风神轮胎股份有限公司、广州合成材料研究院有限公司、抚顺伊科思新材料有限公司、江苏明珠试验机械有限公司。

本标准主要起草人：朱伟、黄蕾、任绍文、麻天成、刘晓丹、谢宇芳、林庆菊、王龙庆、包达飞。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 12831—1991；
- GB/T 14835—1993；
- GB/T 16996—1997；
- GB/T 3511—2001、GB/T 3511—2008。

引 言

多种不同的暴露方法可用于获得有关环境因素(例如:光、热和水)对于橡胶的影响作用。每种方法都有其特殊的用途和关系。作为说明和指引,自然暴露和人工气候的试验方法可依据 ISO 877-1 和 ISO 4892-1。耐臭氧龟裂暴露试验方法可依据 ISO 1431-1。有关塑料材料气候暴露试验的标准方法基本上适用于橡胶材料,因此本标准的仪器设备和程序涉及塑料有关的国家标准。

测定性能变化的程序最好是采用相同的暴露条件,结果的表示采用相同的方法。相关的程序在本标准中有详细的规定。

气候暴露会改变材料的性能,特别是在材料的表面。用于测定性能变化的方法应在考虑了例如材料使用中重要的性能和这些性能下降可能集中在表面的情况后进行选择。选择的方法应能够保证在实际应用中重要的性能变化的测试在充分精确的范围内,使得相应的性能变化获得有意义的判断依据。

硫化橡胶或热塑性橡胶 耐候性

警示——使用本标准的人员应熟悉正规实验室的操作规程。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

注意——本标准某些步骤中可能涉及使用的或生成的物质或产生的废弃物,对当地环境造成危害,试验后应按照相应文件进行安全处理和处置。

1 范围

本标准规定了硫化橡胶或热塑性橡胶暴露于自然或人工气候后,测定其颜色、外观和物理性能变化的试验方法。

本标准适用于硫化橡胶和热塑性橡胶耐候性的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

ISO 105-A02 纺织品 色牢度试验 A02 部分:评定变色用灰色样卡(Textiles—Tests for colour fastness—Part A02: Grey scale for assessing change in colour)

ISO 877-1:2009 塑料 太阳辐射暴露试验方法 第1部分:总则(Plastics—Methods of exposure to solar radiation—Part 1: General guidance)

ISO 877-2:2009 塑料 太阳辐射暴露试验方法 第2部分:直接气候老化和玻璃过滤后日光气候老化(Plastics—Methods of exposure to solar radiation—Part 2: Direct weathering and exposure behind window glass)

ISO 877-3:2009 塑料 太阳辐射暴露试验方法 第3部分:聚光强化自然气候(Plastics—Methods of exposure to solar radiation—Part 3: Intensified weathering using concentrated solar radiation)

ISO 1431-1 硫化橡胶或热塑性橡胶 耐臭氧龟裂 第1部分:静态与动态拉伸试验(Rubber, vulcanized or thermoplastic—Resistance to ozone cracking—Part 1: Static and dynamic strain testing)

ISO 4892-1 塑料 实验室光源暴露试验方法 第1部分:总则(Plastics—Methods of exposure to laboratory light sources—Part 1: General guidance)

ISO 4892-2 塑料 实验室光源暴露试验方法 第2部分:氙弧灯(Plastics—Methods of exposure to laboratory light sources—Part 2: Xenon-arc lamps)

ISO 4892-3 塑料 实验室光源暴露试验方法 第3部分:荧光紫外灯(Plastics—Methods of exposure to laboratory light sources—Part 3: Fluorescent UV lamps)

ISO 4892-4 塑料 实验室光源暴露试验方法 第4部分:开放式碳弧灯(Plastics—Methods of exposure to laboratory light sources—Part 4: Open-flame carbon-arc lamps)

ISO 18314-1 分析比色法 第1部分:实用颜色测定(Analytical Colorimetry—Part 1: Practical Colour Measurement)

ISO 23529 橡胶物理试验方法试样制备和调节通用程序(Rubber—General procedures for preparing and conditioning test pieces for physical test methods)

3 术语和定义

ISO 877 和 ISO 4892 界定的及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

比对物 control

与被测试材料同时进行暴露试验以进行比较的材料。

注：比对物可以是与被测试材料具有类似或相关成分的材料，或是在给定的暴露条件下已知其特性的材料。

3.2

留样 file test piece

一部分被测试材料被贮藏在稳定的条件下，目的是用于暴露后的试样与原始试样之间性能变化的比较。

3.3

遮盖面 masked area

进行暴露试验的样品其中的一部分被遮盖以避免受到光暴露的影响。

3.4

气候老化参照材料 weathering reference material

参照材料耐气候老化的特性已有详尽的数据，并且当其暴露于相同的环境中时具有重现性。

3.5

暴露阶段 exposure stage

测定性能变化之间的暴露间隔，可用时间或者辐射暴露量来表示。

4 原理

试样暴露于自然或人工气候后，测定其颜色、外观和物理性能的变化。

5 直接大气暴露、玻璃过滤日光大气暴露和 Fresnel 镜反射日光强化大气暴露

暴露试验按 ISO 877 规定的相应方法进行，包括以下增加和更改的内容：

对于拉伸应变试验，准备好试样并在应变的状态下按 ISO 1431-1 的规定进行试验。

推荐在暴露试验中采用 1 种或多种附录 A 所述的气候老化参照材料作为比对物，材料的选择取决于被测橡胶的配方类型。各种气候对这些材料的自然老化的影响可参见参考文献中[1]和[2]。

试样的环境调节按 ISO 23529 的规定进行。

6 实验室光源暴露

人工气候老化暴露试验按 ISO 4892-1、ISO 4892-2、ISO 4892-3 或 ISO 4892-4 的规定进行，包括以下增加或更改的内容：

对于拉伸应变试验，准备好试样并在应变的状态下按 ISO 1431-1 的规定进行试验。

推荐在暴露试验中采用 1 种或多种附录 A 所述的气候老化参照材料作为比对物，材料的选择取决于被测橡胶的配方类型。各种气候对这些材料的自然老化的影响可参见参考文献中的[1]和[2]。

试样的环境调节按 ISO 23529 的规定进行。

注 1：ISO 4892-1 中规定的塑料气候暴露试验总则适用于橡胶。

注 2：一般不推荐使用日光型碳弧灯，因为日光型碳弧灯的光谱能量分布不能代表太阳光。

7 颜色的变化

7.1 仪器

7.1.1 测定颜色的仪器

用于测定颜色或颜色变化的仪器应符合 ISO 18314-1 的规定。

7.1.2 目测评定的仪器

使用符合 ISO 105-A02 规定的灰色标卡。

7.2 试样

用于测定颜色变化的试样应采用任何允许的方式以保证试样表面足够平整。

注：通常用于测定物理性能变化的试样也可进行试样颜色变化的测定。

7.3 程序

7.3.1 概述

选用测定颜色的仪器或者灰色标卡来评定颜色的变化需得到相关各方的同意。

7.3.2 仪器测定

按 ISO 18314-1 的规定在每个暴露阶段分别测定试样暴露前和暴露后的颜色。如果需要，可同时测定留样或者遮盖面的颜色。

7.3.3 目测评定

在每个暴露阶段，按 ISO 105-A02 的规定将暴露后的试样与未进行暴露试验的留样颜色变化级别与灰色标卡进行比较，如果需要，可使用遮盖面。

8 其他外观性能的变化

在每个暴露阶段检查试样外观的变化，如果适合，可按相关国家标准的规定进行。例如某些可用于评价外观变化的参数参见附录 B。

臭氧老化龟裂的评定应按 ISO 1431-1 的规定进行。

注：暴露于户外的橡胶试样其龟裂或开裂是由光老化及臭氧的作用引起的。龟裂和开裂的差异不明显，特别是对浅色的橡胶。太阳光引起的开裂的特点在于裂纹较浅，并且其通常与应变无关。然而，当应变超过临界值就会出现臭氧引发的龟裂。鉴于此处存在的不确定性，有必要将暴露于户外的未拉伸试样与暴露于户外的拉伸试样进行比较。

9 物理性能的变化

9.1 概述

物理性能的测试按材料相关的国家标准规定进行，也可按相关各方同意的方法进行。部分适用的性能参见附录 B。

9.2 仪器

不同测试项目选定的测试仪器应符合相关国家标准的规定。

9.3 试样

试样应符合所选测试性能相关国家标准的规定。

试样可以从材料的暴露试片上直接截取。此种情况下,试样的截取部位应距离固定材料的夹具或者不用于模拟材料在实际使用中暴露状态的支架不少于 20 mm。在试样制备过程中,无论如何不允许将任何材料从暴露面上移除。

9.4 程序

将试样进行环境调节,然后按相关国家标准的规定进行性能测试。分别测定未暴露试样的原始物理性能和每个暴露阶段暴露老化后试样的物理性能。如果需要,可同时测定留样或者遮盖而的性能。

对选用的比对物试样进行重复试验。

注:对于某些测试,试验结果取决于试样的暴露面。例如:弯曲疲劳试验,其结果取决于是暴露表面还是未暴露表面受到拉伸力的作用。

10 结果表示

10.1 颜色的变化

10.1.1 仪器测量法

颜色变化的测定按 ISO 18314-1 的规定进行。

10.1.2 目测法

将暴露后的试样和未暴露留样的颜色变化与灰色样卡进行比较后评定等级。如果变化等级介于灰色样卡的某两个级别的中间,则可定为中间级别。例如:3 级~4 级表示变色评级大于 3 级但小于 4 级。

同时用以下的术语来记录颜色变化的特征:

色调	蓝色变深或蓝色变浅
	绿色变深或绿色变浅
	红色变深或红色变浅
	黄色变深或黄色变浅
色纯度	变模糊
	变鲜艳
亮度	变明亮
	变暗淡

典型的目测颜色变化报告,例如“黄色变深,色纯度变模糊,亮度变明亮,灰卡评级 2 级~3 级。”

10.2 其他外观性能的变化

对于定量的方法,可按式(1)计算性能的变化:

$$C = P - P_0 \dots\dots\dots(1)$$

式中:

C ——性能变化值;

P ——原始性能值；

P_x ——经过暴露阶段 x 后的性能值。

对于定量的方法，经相关各方同意可用评级的方法来表示。以下是除了评价臭氧龟裂外推荐的评级方法：

0	无变化
1	可察觉的轻微变化
2	中等程度变化
3	显著变化

注：尽管此方法在同时评价几种试样时具有重要的作用，但这样的评级方法是不确定的，因此在整理不同的观测结果时必须非常的小心谨慎。

应变的试样经过一定的暴露阶段后表面龟裂的评价应按 ISO 1431-1 耐臭氧龟裂的评价方法进行。

10.3 物理性能的变化

对按相关国家标准规定进行测试的试验结果进行统计，经过暴露后的样品测试性能 P_x 与原始试样或者留样测试性能 P 变化的数值可以用以下几种方法来表示：

a) 与原始试样或者留样比较的性能保持百分率来表示，如式(2)：

$$\frac{P_x}{P} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

b) 以性能变化值来表示，如式(3)：

$$P - P_x \quad \dots\dots\dots (3)$$

c) 与原始试样或者留样比较的性能下降百分率来表示，如式(4)：

$$\frac{P - P_x}{P} \times 100 \quad \dots\dots\dots (4)$$

d) 画出性能值对暴露时间或辐射暴露量的曲线。

11 试验报告

试验报告应包含以下信息：

a) 本标准的名称及编号。

b) 样品说明：

- 1) 样品及其来源的详细说明；
- 2) 混炼及硫化的详细说明(如需要)；
- 3) 样品的制备方法；
- 4) 使用的留样或遮盖面的说明；
- 5) 使用的任何参照材料或比对物的说明。

c) 测试说明：

- 1) 测试性能变化依据的相关标准；
- 2) 暴露试验的类型和使用的试验设备；
- 3) 必要时，说明暴露的地点及当地自然气候；
- 4) 使用暴露周期和暴露条件的详细描述；
- 5) 确定暴露阶段的程序；
- 6) 试验是否在一定的应变下进行，如果是，说明其应变程度；
- 7) 使用的支架、夹具和辅助装置的种类；

- 8) 留样的存储条件(如需要);
 - 9) 测定辐射暴露量的方法(如需要);
 - 10) 相关洗涮情况的说明(如需要);
 - 11) 任何偏离标准程序的情况说明。
- d) 试验结果:
- 1) 暴露阶段,以暴露时间或辐射暴露量表示;
 - 2) 气候数据和(或)辐射暴露量;
 - 3) 颜色变化(如需要);
 - 4) 外观的其他变化(如需要);
 - 5) 应变试样暴露试验后的表面龟裂情况;
 - 6) 每项性能测试得出的单独数据;
 - 7) 在每个暴露阶段,对于每项测试性能的结果;
 - 8) 每项性能测试的变化结果和示值单位。
- c) 试验日期。

附录 A
(资料性附录)
气候老化参照材料

A.1 概述

本附录描述了气候老化参照材料,可用于制备对比试样来评价在自然或人工老化中的物理性能变化。

A.2 橡胶类型

SBR、EPDM、CR 和
在一个由日本专家进行的相关研究中,这四种橡胶表现出了作为气候老化参照材料的优越性能。特别是,SBR 给出了暴露和各种性能变化之间的线性关系。
在研究中发现 100%模量及断裂伸长率变化是一个逐步变化,即使在一个为期三年的户外暴晒。同时,研究发现,这四种橡胶在户外暴晒和实验室光源暴晒之间的相关性。
其他配方也有研究(可参考文献[1]),但不推荐使用。没有防老剂的炭黑配方在三年的户外暴晒后发生了较大变化,但在实验室光源暴晒后只有少许变化。没有很大的性能变化,但长期的暴露试验没有给出合适的结果。

A.3 组分

这些配方的组分可见表 A.1~表 A.4。

表 A.1 丁苯橡胶配方的组分

成分	质量份数
丁苯橡胶 1502	100
炭黑,N330	50
氧化锌	3
硬脂酸	1
防老剂,6PPD ^a	2
防老剂,TMQ ^b	2
蜡 ^c	1
促进剂,TBBS ^d	1
硫磺	1.75
硫化条件:160℃,25 min	
^a N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺。 ^b 2,2,4- ^c 熔点:65℃;密度:0.93 mg/m ³ 。 ^d N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺。	

表 A.2 三元乙丙橡胶配方的组分

成分	质量份数
三元乙丙橡胶 ^a	100
炭黑,N330	80
氧化锌	5
硬脂酸	1
石蜡油 ^b	50
防老剂,TMQ ^c	2
促进剂,TMTD ^d	1
促进剂,MBT ^e	0.5
硫磺	1.5
硫化条件:160 ℃,20 min	
^a EP24[门尼粘度 ML(1+4)100 ℃:65;乙烯含量(质量分数,%):54;来自JSR株式会社或其他相当公司的三元共聚单体的含量(质量分数,%):4.5。 ^b 来自日本出光兴产株式会社或其他相当公司的 Diana PW90 操作油[粘度(98.9 ℃):11.25 cSt;倾点:−15 ℃;苯胺点:127.7 ℃;密度:0.87 mg/m³]。 ^c 2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合物。 ^d 二硫化四甲基秋兰姆。 ^e 2-巯基苯并噻唑。	

表 A.3 氯丁橡胶配方的组分

成分	质量份数
氯丁 ^a 橡胶(硫磺改性类型) ^a	100
炭黑,N330	25
氧化锌	5
氧化镁	4
硬脂酸	0.5
防老剂,6PPD ^b	2
硫化条件:160 ℃,15 min	
^a 来自东曹株式会社或其他相当公司的 Skyprene R22 橡胶。 ^b N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺。	

表 A.4 天然橡胶配方的组分

成分	质量份数
天然橡胶(RSS1)	100
炭黑,N330	35

表 A.4 (续)

成分	质量份数
氧化锌	5
硬脂酸	2
防老剂,6PPD ^a	2
防老剂, TMQ ^b	2
蜡 ^c	1
促进剂, TBBS ^d	0.7
硫磺	2.25
硫化条件:150 ℃,10 min	
^a N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺。 ^b 2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合物。 ^c 熔点:65 ℃,密度:0.93 mg/m³。 ^d N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺。	

A.4 气候老化参照材料的使用

应使用表中指定的四种橡胶材料中的一种或多种,宜选用相同的聚合物作为被测材料。如果不能选择,建议使用丁苯橡胶配方。

附录 B

(资料性附录)

可用于暴露试验后评价性能变化的参数

B.1 外观

- 颜色；
- 光泽；
- 粉化；
- 龟裂、裂纹、缺陷、穿孔或疏松；
- 微生物生长；
- 物质从试样内部到表面的迁移。

B.2 物理性能

- 拉伸应力/拉伸应变；
- 动态模量和损耗系数；
- 硬度；
- 撕裂强度；
- 定伸应力；
- 压缩永久变形；
- 应力松弛。

B.3 其他性能

- 尺寸；
- 电阻率；
- 电击穿强度；
- 介电常数；
- 化学分析。

参 考 文 献

- [1] AIMURA, Y. & WADA, N. Reference Materials for Weathering Tests on Rubber Products. Polym. Test. 2006, 25(2) pp. 166-175
- [2] MITSUHASHI, K., OKUTSU, S., TAKANE, Y. The Study of Weathering Reference Materials for Rubber. Materialu Raifu Gakkaishi. 2003, 15(1) p. 15 [in Japanese]
-