+测试技术+

—f 1-4—H\*

聚烯燈氧化诱导期的测试

张瑾

（中国电子科技集团公司第二十三研究所，上海**201900）**

［摘要］详细介绍了光缆和电缆护套和绝缘用聚烯炷的OIT（氧化诱导期）的具体测试方法。并介绍用功率 补偿式DSC（差示扫描量热法）在OIT测试过程中的各种影响因素，以确定适当的测试条件，使测试结果尽可能真正 反映材料本身的抗氧化能力。

［关键词］聚烯烷；氧化诱导期；热分析;差示扫描量热法

'［中图分类号］TM248 ［文献标识码］B ［文章编号］1006-1908（2008）06-0025-03

Testing of Oxidative Induction Time of Polyolefin with DSC

ZHANG Jin

(The 23rd Research Institute, CETC, Shanghai 201900, China)

**Abstract:** The testing methods for OIT of polyolefin used in fiber optic cables and electric cables as sheath and insulation are introduced in detail. And various affecting factors in the process of OIT test using DSC technique are presented, so as to determine appropriate testing conditions and make the testing results really reflecting the anti­oxidation property of the polyolefin itself.

**Key words：** polyolefin； oxidative induction time(OIT) ； thermal analysis； differential scanning calorimetry(DSC)

。引言

聚烯炷材料通常用作电缆及光缆的护套和绝 缘，聚烯炷材料护套和绝缘的热氧化稳定性能可以 用来判断电缆及光缆的使用寿命。氧化诱导期 （Oxidative Induction Time, OIT）是稳定化材料耐 氧化分解的一种相对量度，是对材料稳定化水平的 一种评价。通过将加有抗氧化稳定剂的试样置于特 定温度的氧气流下，测量从通氧与氧化反应之间的 时间间隔,来确定材料的OIT。一般可用差示扫描 量热法（Differential Scanning Calorimetry, DSC）来 简单快速地测量。

1 OIT的DSC测定方法

1.1测试仪器和试样制备

采用DSC进行OIT测试时，差动热分析仪应 保证测试温度的精度达到士 0.1 °C,其釆用锢和锡 作为测试温度的校准物质。由于铜会催化氧化材

**［收稿日期**］2008-08-27

［作者简介］张 瑾（1966-）,女，中国电子科技集团公司 第二十三研究薜工程师.

［作者地址］上海市铁山路230号,201900 料,造成测试数据的误差，因而聚烯炷的样品皿应釆 用铝制的。样品皿须用丙酮擦洗1 min,并在 99.99%极其干燥的氮气流下吹干。气体转化开关 位置和差动热分析仪样品池间的距离要小，确保流 通气体充到样品皿的时间小于1 min,调节器将气 体流速控制为50 mL/min。可用旋转流量计或皂 膜流量计校准流通气体的流量。

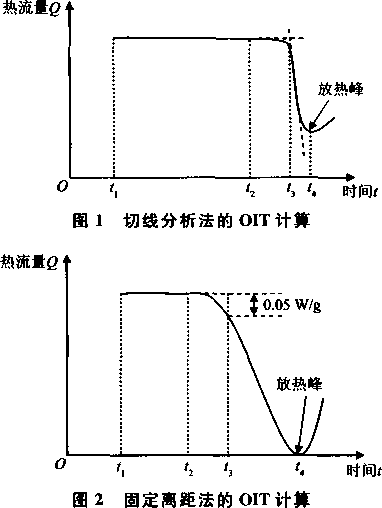
OIT测试时制备的试样有两种：a.试样1是电 缆和光缆的绝缘或护套，可用于测量材料内在的氧 化稳定性;b.试样2是带铜导体的绝缘，不仅可用于 测量材料氧化稳定性，而且还可测量添加剂的惰化 效应。试样的质量为（5士0.1） mg,应用干净的棉 布或纸巾擦净。由于材料中的抗氧化稳定剂较易溶 解于有机溶剂，因此不可用有机溶剂擦拭试样，否则 残留在试样上的有机溶剂可能会改变材料的OIT。

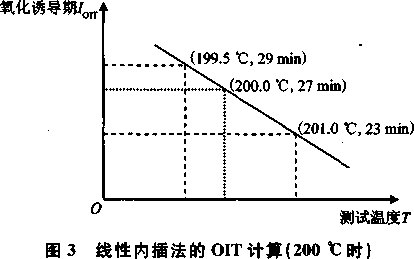
1.2测试步骤

采用DSC进行OIT测试的步骤如下：**a.**将差 动热分析仪设置到待测状态;试样制备后，将放有试 样的铝杯和一个空铝杯（也可放入4~5 mg的惰性 物质a-Al2O3）分别放入差动热分析仪的两个样品 支架上。b.升温前，试样应在氮气气氛下预先吹洗 5 min,氮气流速为（50±5） mL/min；调整差动热分 析仪的灵敏度，使各个阶段的DSC曲线的纵坐标差 不小于差动热分析仪记录装置满量程的10%。C. 在氮气流气氛下试样以20 'C/min的速率从室温升 到测试温度（通常为200 C）,并恒定在该温度，温度 波动范围应在士Q.3 C以内，平衡时间约10 min,此 后将氮气更换成流速为（50士5） mL/min的99. 5% 极其干燥的氧气，并把氮气一氧气流的切换点作为 测试记录的起始点。d.待DSC曲线达极大放热速 率（即DSC曲线的拐点）后至少再持续2 min（即直 到呈现明显放热效应），记录上述过程完整的DSC 曲线。e.测试完成后，将气体选择开关切换成氮气， 待差动热分析仪冷却到室温。如需接着做第二批测 试，只要将差动热分析仪冷却到60 °C以下即可。测 试结束后,还应将DSC试样池在空气（或氧气）中升 温到600 C并保持5 min以清理其污染。

1.3 OIT的测试

一般有三种方法可获得OIT测试数据：a.切线 分析法，如图1所示。将温度恒定阶段的DSC曲线 沿水平方向延长与放热峰下降沿的最大斜率点处的 切线相交，获得试样氧化反应的起始时间，从而计算 出OIT。b.固定离距法。如果放热峰的下降沿较 缓慢，可使用固定离距法计算OIT。在低于距离温 度恒定阶段的DSC曲线相对应的热流量Q值0. 05 W/g处（或预定的其它值）画一平行于横轴的基准 线，该线与放热峰曲线的交点为氧化反应起始点，如 图2所示。图1和图2中登为氮气一氧气流切换 点，做为氧化开始点，為为氧化反应起始点丄为氧 化放热峰的时间。c.线性内插法，如图3所示。





2影响OIT测试精度的因素

测试前有无氮气流的冲洗、氧气流量的控制、测 试温度的控制等因素都会影响OIT的测试结果。 为了了解上述因素对OIT测试结果的影响程度，笔 者选择了聚乙烯（PE）材料为测试样品，试验设备选 用了上海精密仪器厂的差动热分析仪（CDR-4P型） 和上海天平仪器厂的电光分析天平（TG328B型）， 并按ASTM D4565.17标准进行了一系列测试。测 试条件如下：样品质量为（5士0. 1） mg,样品皿为铝 皿，氮气和氧气流量均为（50士 5） mL/min,升温速 率为 20 C/min。

2.1炉腔的吹洗时间

在试样未达到测试温度的升温过程中，纯净的 惰性气体氛围（工业级氮气）可避免试样提前发生氧 化。标准 ISO 11357-6,ASTM D4565. 17 和 GB/T 2951. 9—1997中均增加了升温前应采用50 mL/min流量的氮气吹洗炉体5 min这一规定。其 目的是彻底洗去炉体中的残留空气（氧气），避免试 样提前氧化而导致的OIT测量值小于实际值。根 据我们所做的试验，吹洗炉腔时间超过5 min后所 测得的OIT值趋于一固定值，因而对差动热分析仪 的炉体用50 mL/min流量的氮气吹洗5 min可保 证测得的OIT值的准确性。

2.2氧气流量的波动范围

在氧化降解过程中，氧是活性反应组分之一，随 着氧气流量的增加，试样的OIT值呈下降趋势，即 氧气流量的增加会提高氧化反应的速率。表1为我 们所做试验的结果，可见以标准规定的50 mL/min 为基准，±5 mL/min的氧气流量变化对测试结果 的影响并不显著，因而ISO 11357-6,ASTM D4565.17 和GB/T 2951. 9—1997标准中所规定的氧气流量 控制范围为（50±5） mL/min应该遵循。

2.3测试温度

随着测试温度的升高，OIT的测试值会减小。 ASTM D4565.17 中阐述到：在 200 1时，士0. 5 °C

表1氧气流量波动对OIT的影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 氧气流量L/  (mL • min'1) | 氧气流量的波动  △L/（mL • min-1） | 平均氧化诱导 期 JoiT/min15 | 偏差△■/orc  /min |
| 50 | 0 | 30.0 | — |
| 40 | -10 | 32. 5 | 2.5 |
| 45 | -5 | 30. 5 | 0. 5 |
| 55 | 5 | 30.0 | 0 |
| 60 | 10 | 28.0 | —2. 0 |
| 注：1）该值为6次试验Zorr的平均值。 | | | |

的温度波动会使测量结果产生±5%的偏差，士 0. 3 'C是仪器容易控制的温度波动范围，而且足以减少 在测试中OIT的变化。表2为我们所做试验的结 果。从表中可以看出：以200 'C为基准,+0.3 °C的 温度波动下，测量结果的相对偏差不大于1. 7%； + 0.5 °C的温度波动下，测试结果的相对偏差为 3.3%〜5.0%；而±1.0 °C的温度遊动下，测试结果 的相对偏差则达6. 7%〜10. 0%。因此准确的温度 控制对于OIT的测量准确性非常重要。

表2温度波动对OIT的影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 温度  T/°C | 温度波动  △77 "C | 平均氧化诱导期  ZoiT/min^ | 相对偏差  #%幻 |
| 200.0 | 0 | 30. 0 | — |
| 199.0 | -1.0 | 33. 0 | 10.0 |
| 199. 5 | —0. 5 | 31.5 | 5. 0 |
| 199.7 | —0. 3 | 30.0 | 0 |
| 200.3 | 0. 3 | 29.5 | 1.7 |
| 200. 5 | 0. 5 | 29.0 . | 3. 3 |
| 201.0 | 1.0 | 28.0 | 6.7 |

注：1）该值为6次试验1st的平均值；

2）＜3'= I A/oit I */lorr。*

2.4差动热分析仪

差动热分析仪的炉体结构配备有平顶和通孔两 种石英罩管，平顶罩管多用于无机和非金属材料分 析（即不需要惰性气体氛围）。在采用平顶石英罩管 时，气体的进出口都在试样杆下方，位于试样杆上方 试样周围的气体无法迅速彻底置换，从而带来很大 的测试误差。因此，在OIT测试过程中只能采用通 孔石英罩管,使气体能直接从试样旁流过，较好地实 现了气体氛围的转换，避免OIT值的测试误差。差 动热分析仪采用温度补偿电路对镣铭-镣硅测温热 电偶进行冷端补偿。热电偶的冷端位于炉体下部靠 近冷却水进口处。冷却水应先通入样品杆座水冷 圈，再经橡皮管接入炉子水冷圈，而后排出。如果冷 却水未通入炉体或进出水方向接错，都会使冷端温 度高于补偿电路中铜电阻的温度（室温），影响试样 温度的准确测量，直接导致测试误差。由于在长期 使用过程中，试样污染物的逸出，补偿电路中铜电阻 的老化等因素都会造成热电偶测温准确性的下降， 因此应定期采用标准试样（锢、锡）来标定热电偶，以 保证测温的准确性。

综上所述，影响OIT测试的最主要因素为温度 和通入气体的气氛，准确的温控和气体氛围的纯净 可以降低非材料因素对OIT测量值的影响，从而获 得材料真实的抗氧化性能。

[参考文献]

1. ISO. ISO 11357-6 Plastics-differential scanning calorimetry （ DSC）-part 6: determination of oxidation induction time[S]. ISO： [s. n. ] ,2002.
2. 国家技术监督局.GB/T 2951.9—1997附录B聚烯炷 绝缘导线的铜催化氧化降解试验方法[S].北京：中国 标准出版社，1997.
3. ASTM. ASTM D4565. 17—1999 Standard test methods for physical and environmental performance properties of insulations and jackets for telecommuni­cation wire and cable oxidative induction time ES J. ASTM： [s.n.], 1999.