



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 19466.6—2009

## 塑料 差示扫描量热法(DSC) 第6部分:氧化诱导时间(等温 OIT)和氧化 诱导温度(动态 OIT)的测定

Plastics—Differential scanning calorimetry(DSC)—  
Part 6: Determination of oxidation induction time(isothermal OIT) and oxidation  
induction temperature(dynamic OIT)

(ISO 11357-6:2008, MOD)

2009-06-15 发布

2010-02-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局  
中国国家标准化管理委员会

发布



## 前 言

GB/T 19466《塑料 差示扫描量热法(DSC)》分为七个部分:

- 第 1 部分:通则;
- 第 2 部分:玻璃化转变温度的测定;
- 第 3 部分:熔融和结晶温度及热焓的测定;
- 第 4 部分:比热容的测定;
- 第 5 部分:特征反应温度、反应时间、反应热及转化率的测定;
- 第 6 部分:氧化诱导时间(等温 OIT)和氧化诱导温度(动态 OIT)的测定;
- 第 7 部分:结晶动力学的测定。

本部分为 GB/T 19466 的第 6 部分。

本部分修改采用 ISO 11357-6:2008《塑料 差示扫描量热法(DSC) 第 6 部分:氧化诱导时间(等温 OIT)和氧化诱导温度(动态 OIT)的测定》(英文版)。

本部分根据 ISO 11357-6:2008 重新起草。

本部分与 ISO 11357-6:2008 主要技术性差异如下:

- 第 11 章为我国精密度数据,将 ISO 11357-6:2008 的精密度作为附录;
- 对 ISO 11357-6:2008 引用的部分标准作了如下处理:
  - a) 对尚未转化为我国标准的《塑料 聚丁烯(PB)模塑和挤出材料 第 2 部分:试样制备和性能测试》标准,直接引用了 ISO 标准;
  - b) 对其他已转化为我国标准的,则引用了国家标准。

本部分的附录 A 为资料性附录。

本部分由中国石油和化学工业协会提出。

本部分由全国塑料标准化技术委员会塑料树脂通用方法和产品分会(SAC/TC 15/SC 4)归口。

本部分负责起草单位:中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院大庆化工研究中心、中国石油化工有限公司北京燕山分公司树脂应用研究所、中国石油化工股份有限公司齐鲁分公司研究院。

本部分参加起草单位:中国石油天然气股份有限公司大庆石化分公司、中国科学院长春应用化学研究所、中蓝晨光化工研究院有限公司。

本部分主要起草人:张立军、李震环、侯斌、李艳红、陈宏愿、吴彦瑾、刘振海、王建东、王刚、王伟众、于宏伟。

本部分为首次发布。

## 引 言

GB/T 19466 的本部分所述的氧化诱导时间或氧化诱导温度测定仅提供了由所试材料来评价一定结构塑料混配物热稳定性的一种办法,但并非旨在提供有关抗氧剂浓度的信息。不同的抗氧剂,氧化诱导时间或氧化诱导温度可能不同。由于抗氧剂与配方中其他物质可能存在相互作用,即使抗氧剂的种类和浓度相同的材料氧化诱导时间或氧化诱导温度也会有所差异。

# 塑料 差示扫描量热法(DSC)

## 第6部分:氧化诱导时间(等温 OIT)和氧化诱导温度(动态 OIT)的测定

**警告**——本标准的使用者应熟知所采用的实验室规范。本标准不涉及与使用有关的所有安全问题的解决方法,如有,也仅与其使用有关。本标准的使用者有责任在使用前建立适当的保障人身安全的措施并确定这些规章制度的适用性。

### 1 范围

GB/T 19466 的本部分规定了用差示扫描量热法(DSC)测定聚合材料氧化诱导时间(等温 OIT)和氧化诱导温度(动态 OIT)的试验方法。

本部分适用于充分稳定混配的聚烯烃材料(原料或最终制品)。本部分也适用于其他塑料。

### 2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过 GB/T 19466 的本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本部分,然而,鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 1845.2—2006 塑料 聚乙烯(PE)模塑和挤出材料 第2部分:试样制备和性能测定 (ISO 1872-2:1997,MOD)

GB/T 2035—2008 塑料术语及其定义(ISO 472:1999,IDT)

GB/T 2546.2—2003 塑料 聚丙烯(PP)模塑和挤出材料 第2部分:试样制备和性能测定 (ISO 1873-2:1997,MOD)

GB/T 9352—2008 塑料 热塑性塑料材料试样的压塑(ISO 293:2004,IDT)

GB/T 17037.3—2003 塑料 热塑性塑料材料注塑试样的制备 第3部分:小方试片(ISO 294-3:2002, IDT)

GB/T 19466.1—2004 塑料 差示扫描量热法(DSC) 第1部分:通则(ISO 11357-1:1997,IDT)

ISO 8986-2:1995 塑料 聚丁烯(PB)模塑和挤出材料 第2部分:试样制备和性能测试

### 3 术语和定义

GB/T 2035—2008 和 GB/T 19466.1 确立的以及下列术语和定义适用于本部分。

#### 3.1

**氧化诱导时间 oxidation induction time**

等温 OIT, isothermal OIT

稳定化材料耐氧化分解的一种相对度量。在常压、氧气或空气气氛及规定温度下,通过量热法测定材料出现氧化放热的时间。

注:以分(min)表示。

#### 3.2

**氧化诱导温度 oxidation induction temperature**

动态 OIT, dynamic OIT

稳定化材料耐氧化分解的一种相对度量。在常压、氧气或空气气氛中,以规定的速率升温,通过量热法测定材料出现氧化放热的温度。

注:以摄氏度(°C)表示。

## 4 原理

### 4.1 概述

在氧气或空气气氛中,在规定的温度下恒温或以恒定的速率升温时,测定试样中的抗氧化稳定体系抑制其氧化所需的时间或温度。氧化诱导时间或氧化诱导温度是评价被测材料稳定水平(或程度)的一种手段。试验温度越高氧化诱导时间越短;升温速率越快氧化诱导温度也越高。氧化诱导时间和氧化诱导温度还与试样承受氧化的表面积有关。应注意,在纯氧中测试会比普通大气环境下测得的氧化诱导时间短或氧化诱导温度低。

注:氧化诱导时间或氧化诱导温度能评价试样中抗氧化剂的效果,但在解释数据时须注意,因为氧化反应动力学与温度和样品中添加剂的固有性质有关。例如经常用氧化诱导时间或氧化诱导温度对树脂的配方进行优选。某些抗氧化剂尽管在最终制品的使用温度下性能优异,但由于抗氧化剂的挥发或氧化反应活化能的差异,也可能导致较差的氧化诱导时间或氧化诱导温度测试结果。

### 4.2 氧化诱导时间(等温 OIT)

试样和参比物在惰性气氛(氮气)中以恒定的速率升温。达到规定温度时,切换成相同流速的氧气或空气。然后将试样保持在该恒定温度下,直到在热分析曲线上显示出氧化反应。等温 OIT 就是开始通氧气或空气到氧化反应开始的时间间隔。氧化的起始点是由试样放热的突增来表明的,可通过差示扫描量热仪(DSC)观察。按照 9.6.1 测定等温 OIT。

### 4.3 氧化诱导温度(动态 OIT)

试样和参比物在氧气或空气气氛中以恒定的速率升温,直到在热分析曲线上显示出氧化反应。动态 OIT 就是氧化反应开始时的温度。氧化的起始点是由试样放热的突增来表明的,可通过差示扫描量热仪(DSC)观察。按照 9.6.2 测定动态 OIT。

## 5 仪器和材料

### 5.1 概述

仪器和材料见 GB/T 19466.1—2004 第 5 章,以及下述 5.5 至 5.8(5.7 和 5.8 仅适用于氧化诱导时间测试)。

### 5.2 差示扫描量热仪(DSC)仪器

差示扫描量热仪(DSC)仪器的最高温度应至少能达到 500 °C。对于氧化诱导时间的测试,应能在试验温度下、整个试验期间(通常为 60 min),保持±0.3 °C 的恒温稳定性。

对于高精度测试,建议恒温稳定性为±0.1 °C。

### 5.3 坩埚

将试样置于开口或加盖密封但上部通气的坩埚内。最好使用铝坩埚,通过有关方面商定后,也可使用其他材质的坩埚。

注:坩埚的材质能显著影响氧化诱导时间和氧化诱导温度的测试结果(即具有相关的催化作用)。容器的类型决定于被测材料的用途。通常,用于电线电缆工业的聚烯烃可用铜坩埚或铝坩埚,而用于地膜和防雾滴膜的聚烯烃仅使用铝坩埚。

### 5.4 流量计

流速测量装置用于校准气体流速,如带流量调节阀的转子流量计或皂膜流量计。质量流量计应用容积式测量装置进行校准。

### 5.5 氧气

99.5% 工业氧一等品(特别干燥)或更高纯度的氧气。

**警告**——使用高压气体应进行安全、妥当的处理。另外,氧气是极强的氧化剂,能加速燃烧。应将油脂远离正在使用或载氧的设备。

## 5.6 空气

干燥且无油脂的压缩空气。

## 5.7 氮气

99.99% 纯氮(特别干燥)或更高纯度的氮气。

## 5.8 气体选择转换器及调节器

氮气和氧气或空气之间的切换装置,用于测量氧化诱导时间时气体的切换。为使切换体积最小,气体切换点和仪器样品室之间的距离应尽量短,滞后时间不能超过 1 min。对于 50 mL/min 的气体流速,死体积不应超过 50 mL。

注:若滞后时间可知,则能获得更高的测试精度。测定滞后时间一种可行的方法是对一种在氧气中立即氧化的不稳定材料进行测试。用该测试所得的氧化诱导时间可对以后的等温 OIT 测定值进行修正。

# 6 试样

## 6.1 概述

试样见 GB/T 19466.1—2004 第 6 章。

试样厚度为 $(650 \pm 100) \mu\text{m}$ ,要求厚度均匀、表面平行、平整、无毛刺、无斑点。

注:样品和试样的制备方法取决于材料及其加工历史、尺寸和使用条件,它们对测试结果与其意义的一致性是非常关键的。另外,试样的比表面积、样品不均匀、残余应力以及试样与坩锅接触不良都会显著影响试验精度。

若要进行横穿样品厚度方向的 OIT 测试,可能需要厚度远小于  $650 \mu\text{m}$  的试样。应在试验报告中注明。

## 6.2 模压片材的试样

为获得形状和厚度一致的试样,应按照 GB/T 9352—2008 或其他与聚烯烃制品相关的标准,如 GB/T 1845.2—2006、GB/T 2546.2—2003,以及 ISO 8986-2:1995 标准,将样品模压成厚度满足 6.1 要求的片材。也可从较厚的模压片材上切取适当厚度的试样。如果相关产品标准没有规定加热时间,在模压温度下最多加热 5 min。用打孔器从片材上冲出一直径略小于样品坩锅内径的圆片。从片材上冲取的试样圆片应足够小,平铺在坩锅内,不应叠加试样来增加质量。

注:试样质量随直径变化而变化。根据材料的密度不同,通常对于直径为 5.5 mm、从片材上切取的试样圆片,其质量应在 $(12 \sim 17) \text{mg}$ 之间。

## 6.3 注塑片材或熔体流动速率测定仪挤出料条的试样

从厚度满足 6.1 要求的注塑试样上取样。注塑样品时按照 GB/T 17037.3—2003 或其他与聚烯烃制品相关的标准,如 GB/T 1845.2—2006、GB/T 2546.2—2003 以及 ISO 8986-2:1995。最好用打孔器从片材上冲出一直径略小于样品坩锅内径的圆片。

也可从熔体流动速率测定仪挤出料条上切取试样。此时,应从垂直于料条长度方向上切取,并通过目测观察试样以确保其没有气泡。最好用切片机切取厚度为 $(650 \pm 100) \mu\text{m}$ 的试样。

## 6.4 制品部件的试样

按照相关标准从最终制品(如管材或管件)切取圆形片材,获得厚度为 $(650 \pm 100) \mu\text{m}$ 的试样。

建议采用下述步骤从较厚的最终制品上取样:用取芯钻快速直接穿透管壁以获得一个管壁的横断面,芯的直径刚好小于样品坩锅内径。注意在切取过程中防止试样过热。最好使用切片机,从芯上切取规定厚度的试样圆片。若期望得到表面效应的特性,则从内、外表面切取试样,然后将原始表面朝上进行试验。若期望得到原材料本身的特性,应切去内、外表面,从中间部分切取试样。

# 7 试验条件和试样的状态调节

见 GB/T 19466.1—2004 第 7 章。

## 8 校准

### 8.1 氧化诱导时间(等温 OIT)

采用两点校准步骤。对聚烯烃可用铟和锡作为标准物质,因为两者的熔点涵盖了规定的分析温度范围(180 °C~230 °C)。若分析其他塑料,可能需要改变标准物质。按照 GB/T 19466.1—2004 第 8 章校准仪器。在氮气气氛中使用密封坩埚进行校准。

若校准程序中未提供升温速率的校正,则采用下列熔融步骤:

铟:以 10 °C/min 从室温升至 145 °C;再以 1 °C/min 从 145 °C 升至 165 °C。

锡:以 10 °C/min 从室温升至 220 °C;再以 1 °C/min 从 220 °C 升至 240 °C。

### 8.2 氧化诱导温度(动态 OIT)

应按照 GB/T 19466.1—2004 第 8 章所述步骤对仪器进行校准,所用吹扫气为氮气或空气。

## 9 操作步骤

### 9.1 仪器准备

见 GB/T 19466.1—2004 中 9.1。

### 9.2 试样放置

见 GB/T 19466.1—2004 中 9.2。

若试样是切自管材或管件内、外表面,应将其关注的表面朝上放入坩埚内。由于此时不测定热流,称量试样时可精确至 ±0.5 mg。将试样放到适当类型的坩埚内。必须加盖时,应将其刺破以使氧气或空气流至试样。除非坩埚是通气的,否则不能密封坩埚。

### 9.3 坩埚放置

见 GB/T 19466.1—2004 中 9.3。

### 9.4 氮气、空气和氧气流速设定

采用与校准仪器时相同的吹扫气流速。气体流速发生变化时需重新校准仪器。吹扫气流速通常是 (50±5)mL/min。

### 9.5 灵敏度调整

调整仪器的灵敏度以使 DSC 曲线突变的纵坐标高度差至少是记录仪满量程的 50% 以上。计算机控制的仪器无需此调整。

### 9.6 测量

#### 9.6.1 氧化诱导时间(等温 OIT)

在室温下放置试样及参比样坩埚,开始升温之前,通氮气 5 min。

在氮气气氛中以 20 °C/min 的速率从室温开始程序升温试样至试验温度。恒温试验温度的选取尽量是 10 °C 的倍数,而且每变化一次只改变 10 °C。可按照参考标准的规定或有关方面商定采用其他的试验温度。当试样的 OIT 小于 10 min 时,应在较低温度下重新测试;当试样的 OIT 大于 60 min 时,也应在较高温度下重新测试。

达到设定温度后,停止程序升温并使试样在该温度下恒定 3 min。

打开记录仪。

恒定时间结束后,立即将气体切换为同氮气流速相同的氧气或空气。该氧气或空气切换点记为试验的零点。

继续恒温,直到放热显著变化点出现之后至少 2 min(见图 1)。也可按照产品技术指标要求或经有关方面商定的时间终止试验。

试验完毕,将气体转换器切回至氮气并将仪器冷却至室温。如需继续进行下一试验,应将仪器样品室冷却至 60 °C 以下。

每个样品的试验次数可由有关方面商定。建议重复测试两次,报告其算术平均值、低值和高值。

注:由于氧化诱导时间与温度和聚合物中的添加剂有复杂的关系。因此外推或比较不同温度下得到的数据是无效的,除非有试验结果能证实。

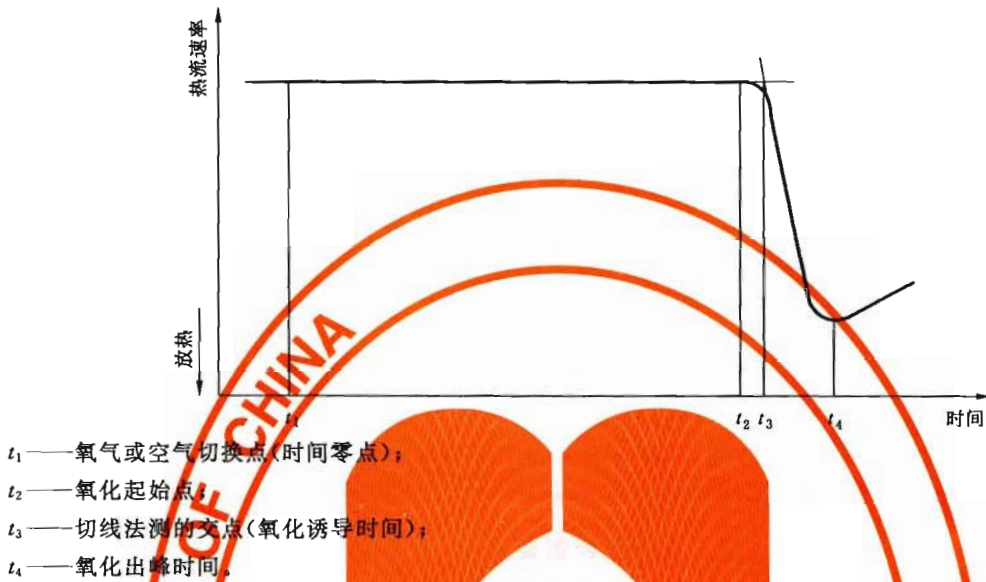


图 1 氧化诱导时间曲线示意图——切线分析方法

### 9.6.2 氧化诱导温度(动态 OIT)

开始升温之前,在室温下用测试用吹扫气(即氧气或空气),将载有试样及参比样坩埚的仪器吹扫 5 min。

在氧气或空气气氛中从室温开始程序升温试样至放热显著变化点出现后至少 30 °C(见图 2)。尽量采用 10 °C/min 或 20 °C/min 的升温速率。也可按照产品技术指标要求或经有关方面商定的温度终止试验。

试验完毕后,将仪器冷却至室温。如需继续进行下一个试验,应将仪器样品室冷却至 60 °C 以下。每个样品的试验次数可由有关方面商定。建议重复测试两次,报告其算术平均值、低值和高值。

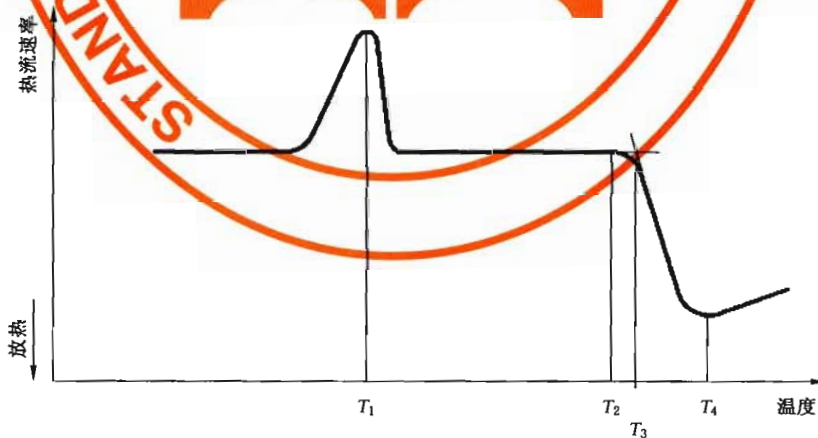


图 2 氧化诱导温度曲线示意图——切线分析法



### 9.7 清洗

在空气或氧气中至少升温至 500 °C 并保持 5 min 以清洗污染的 DSC 测量池,清洗频率可根据相关认可程序或结果偏离情况而定。作为预防措施,清洗频率应按照实验室的规程执行。

### 10 结果表示

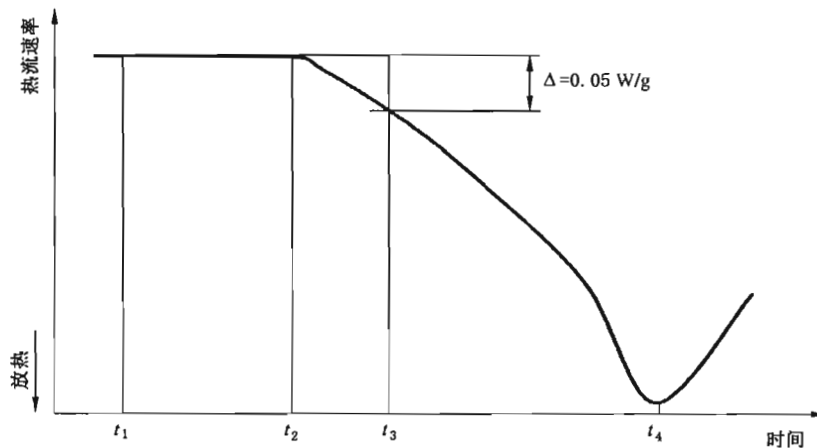
将数据以热流速率为 Y 轴,以时间或温度为 X 轴进行绘图。采用手工分析时,为便于分析应尽量扩展 X 轴。

记录的基线应充分延长至氧化放热反应起始点之外,外推放热曲线上最大斜率处的切线与延长的基线相交(见图 1 或图 2)。该交点对应的的时间或温度即是氧化诱导时间或氧化诱导温度,保留三位有效数字。

上述切线分析法是确定交点的优选方法。但当氧化反应缓慢时,可能会产生逐步放热的峰,此时在放热曲线上选择合适的切线比较困难。若用切线分析法时选择的基线很不明显,可使用偏移法。在距离第一条基线 0.05 W/g 处(见图 3 或图 4)画一条与其平行的第二条基线。将第二条基线与放热曲线的交点定义为氧化起始点。

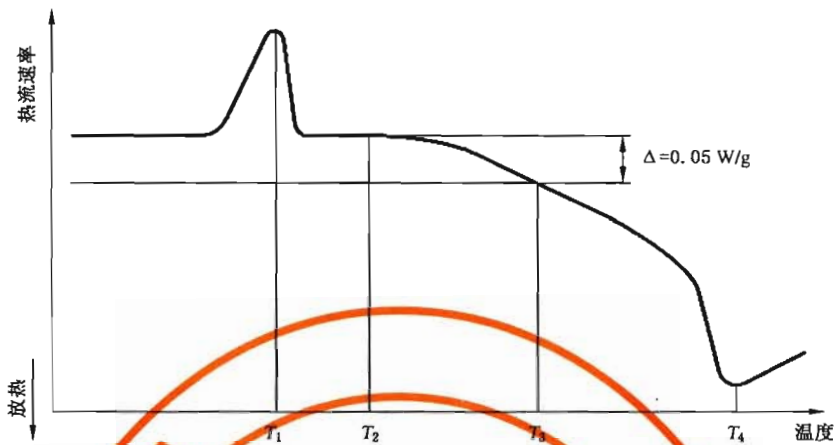
有逐步放热峰的热分析曲线也可能是由于试样制备欠佳,如,试样厚度不均、不平或有毛刺、斑痕造成的。因此,在用偏移分析法对结果进行评价时,建议在确保试样满足第 6 章中需求后重复扫描,以确认有逐步放热峰的热分析曲线的存在。

经有关方面商定,也可采用其他处理手段或基线间距。



- $t_1$ ——氧气或空气切换点(时间零点);
- $t_2$ ——氧化起始点;
- $t_3$ ——偏移法测的交点(氧化诱导时间);
- $t_4$ ——氧化出峰时间。

图 3 有逐步放热峰的氧化诱导时间曲线——偏移分析法



$T_1$ ——聚合物的熔融温度；  
 $T_2$ ——氧化起始点；  
 $T_3$ ——偏移法测的交点(氧化诱导温度)；  
 $T_4$ ——氧化出峰温度。

图4 有逐步放热峰的氧化诱导温度曲线——偏移分析法

## 11 精密度

### 11.1 氧化诱导时间精密度

三种聚乙烯和三种聚丙烯样品精密度试验结果见表1。

表1 聚乙烯和聚丙烯氧化诱导时间的精密度数据

量值	单位	PE-HD	PE-LD	PE-LLD	PP-H	PP-R	PP-B
等温 OIT	min	58.0	21.9	37.0	92.0	41.4	59.0
$S_r$ (绝对)	min	3.3	2.8	1.1	3.2	1.4	3.0
$S_r$ (相对)	%	5.7	12.8	3.0	3.5	3.4	5.1
$S_R$ (绝对)	min	9.7	3.6	3.9	7.6	2.9	9.7
$S_R$ (相对)	%	16.7	16.4	10.5	8.3	7.0	16.4
$r$	min	9.2	7.8	3.1	9.0	4.0	8.5
$R$	min	27.1	10.1	10.8	21.3	8.0	27.2

### 11.2 氧化诱导温度精密度

因未获得实验室间数据,氧化诱导温度试验方法的精密度尚不可知。待得到实验室间数据后,将在下次修订中增加有关精密度的内容。

注: ISO 的精密度参见附录 A。

## 12 试验报告

试验报告应包括 GB/T 19466.1—2004 第 10 章中要求的信息以及下列内容:

- 样品及试样制备方法的详细描述;
- 所用的吹扫气类型及流速;
- 试验温度;
- 所用的测量技术(切线法、偏移法或其他协定的方法);
- 氧化诱导时间(min),或氧化诱导温度( $^{\circ}\text{C}$ ),均保留三位有效数字;
- 升温程序(包括氧化诱导温度的升温速率);
- 任何与 GB/T 19466 本部分规定有差异的条件或材料的细节。

附 录 A  
(资料性附录)  
ISO 11357-6:2008 的精密度

### A.1 精度及偏差

由瑞士材料测试协会 EMPA 于 1998 和 2000 年对四种不同 PE 在 14 和 16 个实验室间进行了循环测试,相应的等温及动态 OIT<sup>[1,2]</sup> 试验结果见表 A.1、表 A.2。

表 A.1 等温 OIT 的重复性和再现性

量值	单位	PE-HD 1	PE-LD 1	PE-HD 2	PE-HD 3
等温 OIT	min	3.4	18.9	36.9	62.4
$S_r$ (绝对)	min	0.6	1.2	2.1	1.7
$S_r$ (相对)	%	17.8	6.1	5.8	2.7
$S_R$ (绝对)	min	2.1	2.0	6.5	9.5
$S_R$ (相对)	%	62.1	10.8	17.6	15.3
$r$	min	1.7	3.2	5.9	4.8
$R$	min	6.0	5.7	18.2	26.6

$S_r$ :重复性标准偏差。  
 $S_R$ :再现性标准偏差。  
 $r$ :重复性限——在重复性试验条件下(即:由同一个操作者、在同一天、用同一台设备对相同材料进行的两次测试结果进行比较)所得两次测试结果之绝对差至少有 95%的可能性小于或等于该值。  
 $R$ :再现性限——在再现性试验条件下(即:由不同的操作者、用不同的设备、在不同的实验室对相同材料进行的两次测试结果进行比较)所得两次测试结果之绝对差至少有 95%的可能性小于或等于该值。

表 A.2 动态 OIT 的重复性和再现性

量值	单位	PE-HD 1	PE-LD 1	PE-HD 2	PE-HD 3
动态 OIT	℃	217	242	248	254
$S_r$ (绝对)	℃	2.4	0.7	0.9	1.5
$S_r$ (相对)	%	1.1	0.3	0.4	0.6
$S_R$ (绝对)	℃	4.0	2.2	2.8	4.1
$S_R$ (相对)	%	1.8	0.9	1.2	1.6
$r$	℃	6.7	1.9	2.5	4.2
$R$	℃	11.1	6.1	7.8	11.5

各符号的意义,见表 A.1。

参 考 文 献

[1] SCHMIDT, M. , AFFOLTER, S. , Interlaboratory tests on polymers by differential scanning calorimetry (DSC)—Determination and comparison of oxidation induction time (OIT) and oxidation induction temperature (OIT\* ), *Polymer testing* ,22 (2003).

[2] SCHMIDT, M. , RITTER, A. , AFFOLTER, S. , Interlaboratory tests on polymers—Determination of oxidationinduction time and oxidation induction temperature by differential scanning calorimetry, *Polimery* ,49(2004) , p. 333.

---

中 华 人 民 共 和 国  
国 家 标 准  
塑 料 差 示 扫 描 量 热 法 (DSC)  
第 6 部 分 : 氧 化 诱 导 时 间 (等 温 OIT) 和 氧  
化 诱 导 温 度 (动 态 OIT) 的 测 定

GB/T 19466.6—2009

\*

中 国 标 准 出 版 社 出 版 发 行  
北 京 复 兴 门 外 三 里 河 北 街 16 号  
邮 政 编 码 : 100045

网 址 [www.spc.net.cn](http://www.spc.net.cn)

电 话 : 68523946 68517548

中 国 标 准 出 版 社 秦 皇 岛 印 刷 厂 印 刷

各 地 新 华 书 店 经 销

\*

开 本 880×1230 1/16 印 张 1 字 数 20 千 字

2009 年 9 月 第 一 版 2009 年 9 月 第 一 次 印 刷

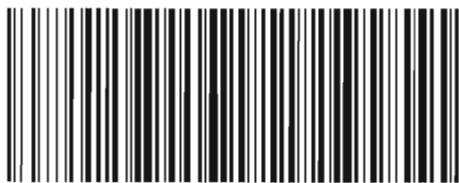
\*

书 号 : 155066 · 1-38731 定 价 18.00 元

如 有 印 装 差 错 由 本 社 发 行 中 心 调 换

版 权 专 有 侵 权 必 究

举 报 电 话 : (010)68533533



GB/T 19466.6—2009