



中华人民共和国国家标准化指导性技术文件

GB/Z 28820.1—2012/IEC/TS 61244-1:1993

聚合物长期辐射老化 第 1 部分：监测扩散限制氧化的技术

Long-term radiation ageing in polymers—
Part 1: Techniques for monitoring diffusion-limited oxidation

(IEC/TS 61244-1:1993, IDT)

2012-11-05 发布

2013-02-01 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

目 次

前言	I
引言	II
1 范围	1
2 监测扩散限制氧化的剖析技术	1
2.1 红外剖析技术	1
2.2 模量剖析	2
2.3 密度剖析	2
2.4 X-射线微量分析	3
2.5 其他剖析技术	3
3 扩散限制氧化理论处理方法	3
4 渗透测量	4
5 氧消耗测量	5
6 理论与实验结果比较	5
7 氧气过压技术	6
8 总结	7
附录 A (资料性附录) 扩散限制氧化理论处理方法的推导	18
参考文献	21

前 言

GB/Z 28820《聚合物长期辐射老化》由 3 部分组成：

- 第 1 部分：监测扩散限制氧化的技术；
- 第 2 部分：预测低剂量率下老化的程序；
- 第 3 部分：低压电缆材料在役监测程序。

本部分为 GB/Z 28820 的第 1 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分使用翻译法等同采用 IEC/TS 61244-1:1993《聚合物长期辐射老化 第 1 部分：监测扩散限制氧化的技术》。

本部分由中国电器工业协会提出。

本部分由全国电气绝缘材料与绝缘系统评定标准化技术委员会(SAC/TC 301)归口。

本部分起草单位：深圳市旭生三益科技有限公司、机械工业北京电工技术经济研究所、上海电缆研究所、上海核工业研究设计院、上海特缆电工科技有限公司、江苏上上电缆集团有限公司、上海电缆厂有限公司、临海市亚东特种电缆料厂、上海凯波特种电缆料厂有限公司、无锡江南电缆有限公司、常州八益电缆股份有限公司、上海至正道化高分子材料有限公司、上海创新高温线缆厂、浙江万马电缆股份有限公司、深圳市沃尔核材股份有限公司、北京北重汽轮机电机有限责任公司、北京新福润达绝缘材料有限责任公司。

本部分主要起草人：卢伟、居学成、郭丽平、刘亚丽、陆燕红、顾申杰、孙萍、王松明、王怡瑶、李国锋、段春来、赵文明、周叙元、侯海良、沈彧、唐松柏、康树峰、刘凤娟、刘琦焕。

引 言

通常评估一种聚合材料在各种不同的使用环境中预期的寿命是很有必要的。为了延长使用寿命,常用加速老化技术来预测使用寿命,这种技术就是利用高于周围环境的条件而获得结果。在各种实际应用中,都存在直接暴露在空气中的条件,这就表明氧化作用是材料降解的重要原因。遗憾的是,聚合物在老化过程中暴露于空气中经常导致不均匀的氧化示例结果。因此,有必要尝试一种方法既能理解氧化的过程又能推断长期条件的暴露对加速老化的影响。

非均相氧化的复杂性是最重要的,其中包含了扩散限制氧化。在各种环境中,这种复杂具有意义的方法包括多年来公认的热^[1]辐射^[2-4]和紫外辐射^[5]。当一种材料氧消耗的速率大于周围环境经扩散补给材料内部氧气的速率时,扩散限制氧化就能发生。这一实例导致氧气的浓度从样品表面平衡吸附值很平滑地降到样品内部的较低值或不存在的值。这将引起材料的非均相氧化,以及在材料表面发生氧化平衡(例如相当于空气饱和的环境),从而减少或不发生内部氧化。

材料的几何形状的影响很重要,加上氧消耗的速率,氧渗透系数及周围样品氧气的分压^[5-8]也有影响。因为氧消耗的速率通常取决于环境的压力水平(如温度,辐射剂量率),并且当材料降解^[9-10]时,氧消耗的速率和氧渗透系数也会变化,随着压力水平及降解的不同,扩散限制氧化的重要性也将不同。这表明了样品在高压环境条件下被氧化的百分比实质上低于低压应用条件下被氧化的百分比^[5-7,10-16]。因此,为了能确定地推断短期加速是否能模拟长期的空气老化条件,关键是需要监控及定量理解扩散限制氧化的影响。

最近,通过对这个领域进行的大量改进研究,表明扩散限制氧化技术是能够实现的。本部分回顾了各个领域。第2章将描述实验剖析方法,该方法可用来监测扩散限制氧化。第3章将简要介绍这个现象理论上的描述。理论曲线图的形状取决于氧渗透系数和氧消耗速率,这些数量必须测量或者估计,以从数据上证实理论的有效性。拓展了许多实验方法来测量渗透系数,并且大量的数据在文献中可以找到。第4章将介绍一些重要的文献。估计氧消耗速率的实验方法将在第5章简要地回顾。实验数据支持理论的处理方法在第6章介绍。一旦信赖的理论处理方法存在,这个理论就能用来选择实验老化条件或者预测这种影响的重要性,所以扩散影响就不重要。如果不可能消除在空气老化条件下的扩散影响,就增加在老化时周围样品的氧气压力,这在某些实例中用来得到期望的结果,在第7章会概述氧气过压技术。

GB/Z 28820 的第2部分将单独出版并描述预测低剂量率下辐射老化的程序。

聚合物长期辐射老化

第 1 部分：监测扩散限制氧化的技术

1 范围

当有氧存在时,聚合物在包括温度、辐射或者紫外线的各种环境中老化,受扩散限制氧化的影响,导致非均相老化。这些影响使得理解老化过程和推断加速长期的暴露条件变得很困难。本部分回顾定量监控这些影响的实验技术,并且对评估重要性提供了理论方程式。

2 监测扩散限制氧化的剖析技术

扩散限制氧化影响的存在表明各种不同的性能与一定的氧化作用有关,这种氧化作用取决于材料中的空间位置。因此,任何能绘制成空间变化图的技术可以用来监测扩散限制氧化。因为聚合物的几何结构利用低至几个毫米或更小的横截面来表示,并且扩散限制氧化影响在小尺寸上起作用。因此,剖析技术应具有 $100\ \mu\text{m}$ 的分辨率。另外一个与敏感度有关的问题是被测数据,一般聚合物的降解要精确到相当于小于 1% 的聚合物被氧化。所以,一种有用的剖析技术应具备的条件是:具有合理的结果、对微小的化学变化敏感,可广泛地应用研究,以及操作和分析相对较简单。本章简要描述了一些特别有用的技术。

2.1 红外剖析技术

由于薄片样品具有提供详细化学信息的能力,红外光谱用来监测扩散限制氧化的影响已经超过 25 年^[17]。不管是样品厚度的作用还是超薄切片的作用,任何氧化敏感的红外峰都能被监控到,从而可以得到非均相氧化的信息。许多研究数据表明,聚烯烃材料中羰基的吸收峰大约是 $1720\ \text{cm}^{-1}$ 的区域,如聚乙烯和聚丙烯,较高敏感度地表征这个区域的红外吸收峰,并且这些材料未老化时不具有吸收峰。由于羰基区域代表多种氧化产物(如酮、醛、酯和酸类)吸收峰的叠加,并且在不同波长下具有不同的消光系数,因此可简化假设来提取半定量信息。在大多数情况下,可以选择多种羰基峰的最大高度或所在区域。需要注意市场上的材料含有添加剂(如抗氧化剂,阻燃剂),经常在羰基区域有吸收峰,因此将 FTIR 光谱用于这些材料的测试变得复杂化了。图 1 展示了一种材料老化后经过超薄切片得到的红外剖析示例图^[18]。聚烯烃材料放在空气中,在 $100\ ^\circ\text{C}$ 下老化 6 d 后,描绘出了相对氧化程度(羰基峰的吸光率)对样品表面离空气的距离的图。氧化程度与空气接触的距离有近似指数级的相关性,热老化材料可以观察到类似的图形^[10,13,14]。

二次红外处理方法是利用包装用薄膜在机械压力下得到多层样品。老化后,薄膜被分开,进行单独分析。非稳态的低密度聚乙烯材料在空气中经过 γ -射线老化,用这种方式得到的羰基剖析图如图 2 所示^[19]。这个剖析图很对称,因为多层样品的两个表面都是暴露在空气中。这些样品的剖析图在完全氧化和未氧化区域有个突然的转变,在图 1 幂函数图上可以观察到这种不同的表现。

另外一个引人注意的改进是用显微傅里叶红外光谱(FTIR)作为剖析方法。Jouan 和其他作者^[20,21]首创了这种方法,并且用光氧化的方法分析了 PVC 材料的羰基吸收峰^[20],也绘制了苯乙烯-丁二烯(SBR)橡胶和腈橡胶^[21]的图。图 3 显示了 SBR 膜两面都在空气中光氧化 100 h 的分析图^[21]。这种情况下,远离空气时氧化明显减少,与图 1 的结果很类似。