

塑料燃烧时生烟性的测定

尹作栋 欧育湘 赵毅 孟征

(北京理工大学国家专业阻燃实验室,北京 100081)

摘要 介绍了国外现行采用的8种测定塑料生烟性的方法,包括美国NBS烟箱法、法国NBS烟箱法、德国NBS烟箱法、改良NBS烟箱法、XP2烟箱法、ISO烟箱法、德国DIN 53436/E 53437法和日本JIS A 1321法,分析了各种方法的优缺点。这些方法可用于塑料特别是阻燃塑料,也可用于其它有机高分子材料燃烧时生烟性的测定。

关键词 塑料 燃烧 生烟性 测定

材料燃烧时的生烟性是二次火效应。很多塑料如聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚氨酯等燃烧时都会产生大量的烟雾;特别是某些气相阻燃的塑料生烟量更甚。早在20世纪70年代,人们就已认识到烟是火灾中致人致命的首要危险因素之一,同时烟也严重延误火灾时抢救人民生命财产的时机。因此从20世纪80年代起,抑烟已成为对阻燃塑料的基本要求之一^[1]。进入21世纪后,由于对环保的更加重视,欧洲即将实行,我国也拟实行的一些新阻燃塑料性能测试方法和标准,以及我国公安部于2007年3月颁布和执行的“公共场所阻燃制品及组件燃烧性能要求及标识”中,都要求降低阻燃塑料的生烟性,并将它规定为必须满足的重要要求之一^[2-3]。现在,任何生烟性高的阻燃塑料,即使其它性能优异,也是不可能有应用前景和持续生命力的。

塑料在火灾中燃烧时的生烟性与一系列因素如火灾规模、火灾传播速度、通风情况、单位质量塑料的生烟量、塑料燃烧时的温度等有关。而且,其中有些因素不仅影响生烟量,还影响所形成烟的特征。所以,火灾中烟的形成是一个几乎不可重现的过程,要定量描述这一过程是很困难的。尽管有很多生烟性的测定方法已成为国家或国际标准,广泛用于测定很多工业领域(如电子电气、建材、交通)用塑料的生烟性^[4-5]。一些塑料允许的烟密度值也已成为很多国家法令执行的标准,但这些方法的测定结果并不能完全反映塑料在火灾中的生烟行为。因此,为正确选用及改善阻燃塑料生烟性的测定方法,使测定结果比较接近火灾实际,同时也为我国出口阻燃塑料厂家了解各国的生烟性测定方法,笔者现简要介绍8种国外现行采用的生烟性测定方法(多为国际或国家标准)。至于我国的生烟性测定方法,可参考有关国标如GB 8323-1987、GB/T 8627-1988、GB/T 12666.7-1990、GB/T 14802-1993等。

1 美国NBS烟箱法(ASTM E 662)

此法在美国用于测定烟密度历史最久、很具权威性,是其它各国NBS烟箱法的基础^[6]。ASTM E 662可测定塑料明燃(燃烧)及阴燃(热裂)的生烟性(其装置图见GB 8323-1987)。试验所用试件尺寸为76 mm×76 mm×25 mm(最大厚度),共用6个试样,3个用于测定阴燃烟密度,3个用于测定明燃烟密度。测试室内容积为914 mm×610 mm×914 mm。试件在箱内垂直放置,平行于辐射热源。辐射热源强度为2.5 W/cm²(对试样表面积),阴燃时只采用此辐射热源。点燃源为6个微型管式丙烷喷灯,灯在试件下边缘之上6.4 mm。明燃时同时采用辐射热源及点燃源。试验时间最多20 min,或产生最低光透射率后再试验3 min。试验结果以最大烟密度(D_m)表示:

$$D_m = 1321g \frac{100}{T_m}$$

式中: T_m ——最小透光率。

NBS烟箱测定塑料的生烟性无论从理论上还是实际上都有一些缺点,其中最重要的是缺乏与大型火试验的相关性,因而不能用于预测塑料在真实火灾中的危害性。NBS烟箱法的其它缺点还有:(1)垂直放置试样导致熔化和熔滴;(2)试验过程中不能测定试件的质量;(3)只采用单一的辐照热流量;(4)烟箱中氧含量低于14%时燃烧一般自熄,而在试验结束前有时氧含量即降低至14%;(5)壁损失明显;(6)不适用于复合材料,因为当烟箱中氧浓度不足时,多层复合材料的某一部分可能不会燃烧;(7)光源为多色光。

现在,人们已对NBS烟箱进行了一些改进,例如在系统中引入压缩空气提供的可控通风装置及测

压元件,改进点燃源,给烟箱供应氧-氮混合气等。所以现在存在不少改进型的 NBS 烟箱,但它们有待统一和标准化。

2 其它 NBS 烟箱法

2.1 法国 NBS 烟箱法(UTE C 20-452)

此法是法国电气工程领域采用的测定塑料烟密度的 NBS 烟箱法,它以烟遮蔽指数(VOF_4)及烟密度指数(IOF)表征生烟性^[7]。

VOF_4 表征总的生烟量,系每隔 1 min 所测得的烟密度的总和,可按式计算:

$$VOF_4 = (D_1 + D_2 + D_3 + D_4) / 2$$

式中: D_1 、 D_2 、 D_3 、 D_4 ——1、2、3、4 min 时的烟密度。

IOF 表征试件生烟的速率,它由最大烟密度、烟密度达 16 的时间及达最大烟密度 10%、30%、50%、70% 和 90% 的时间计算得到。

UTE C 20-452 的测试装置和条件与 ASTM E 662 大致相同。

2.2 德国 NBS 烟箱法

德国航空工业规定,用于飞机的塑料应进行生烟性及有毒燃烧产物试验。对于生烟性,采用 NBS 烟箱测定,系测定 90 s 及 4 min 内的烟密度。对电线及电缆,则系测定 20 min 内的烟密度。对机身压力区的部件材料,其烟密度不能超过规定值。

此法试验装置和条件也与 ASTM E 662 基本相同。

2.3 改良 NBS 烟箱法

常规 NBS 烟箱测定法系将试样垂直放置,热塑性塑料会由于熔滴而流失,从而影响烟密度的测定结果,而在改良型烟箱中系水平放置试样,同时降低点燃辐射源的能量,且不采用明火点燃。另外,与常规 NBS 烟箱的辐射源不同,改良 NBS 烟箱的辐射源虽只能在单一辐射强度下操作,但每一次操作的辐射强度可调,即可设置多个辐射强度。经如此改进后的 NBS 烟箱法称为改良 NBS 烟箱法。

ISO 5659/2-1994(E) 法即可归属于改良 NBS 烟箱法,其装置见图 1。此法于 1994 年提出^[8-9],经改进的 NBS 烟箱可水平放置试件(75 mm × 75 mm),锥形辐射加热器位于试件上方,其热流量允许在一定范围内变动,但通常为 25 kW/m²(可采用或不采用试样点燃器)或 50 kW/m²(不采用试样点燃器)。在试样及辐射加热器上方,最初曾装有排风柜,后者又与烟箱顶上的导管相连,导管内装有烟雾测试系统和抽引风扇,即烟密度的测定在动态下进行。

行。

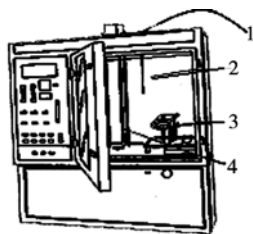


图 1 ISO 5659/2-1994(E) 法测烟装置示意图(未包括测烟系统)

在美国航空工业中,对所用塑料的烟密度有一定的要求,均需采用改良 NBS 烟箱测定,且同时取样测定某些化合物(塑料热裂及燃烧产物)的毒性。

3 XP2 烟箱法

此方法已确定为美国标准 ASTM D 2843-88,它用于测定塑料建材的生烟性^[10]。在欧洲(德国、奥地利、瑞士),XP2 烟箱法或在其基础上经改良的方法也用于建材生烟性的测定。

瑞士采用的 XP2 烟箱一般结构见图 2。

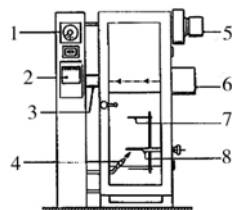


图 2 XP2 烟箱结构示意图

XP2 烟箱法的试件为 6 个,试件尺寸是:固体塑料为 30 mm × 30 mm × 4 mm;泡沫塑料为 60 mm × 60 mm × 25 mm;包覆材料为 30 mm × 30 mm × 原始厚度。烟箱内容积为 790 mm × 308 mm × 308 mm,空气循环流速为 6.0 ~ 6.5 L/s。试件水平放置于 60 mm × 60 mm 的铁丝网上。点燃源为可旋转丙烷喷灯,火焰长 150 mm,以与水平成 45°角施加于试件上,喷灯孔距试件中心 45 mm。试验时,点燃源一直施加于试样,直至试样完全燃尽,并记录试验过程中光吸收率随时间变化的情况。试验结果表征为塑料的最大光吸收率,并以此将塑料分类。以 XP2 烟箱法测定生烟性时,至少应测定 3 次,取其算术平均值为结果。

ASTM D 2843-88 规定的试件尺寸为 25 mm × 25 mm × 6 mm,施加火源时间为 4 min。对 ASTM D 2843-88 规定的 XP2 法,系以 3 个试验的平均光吸收率对时间作图所得曲线的峰值为最大光吸收率,

而烟密度值则系以该试验曲线下的面积除以整面积再乘以 100 所得,以%表示。这里的整面积是试验时间内各时间间隔与相应光吸收率乘积之和。

4 ISO 烟箱法

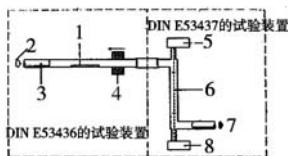
ISO 烟箱^[4]包括一个分解室及一个测量室(总容积 1.3 m³),两者由上导管及下导管连结。点燃装置位于分解室内,它系一锥形辐射器,其辐射强度可以调节。试件置于分解室内的支持架上。分解室内生成的烟进入测量室,测量室内装有烟密度测量系统,它包括一卤灯光源及光学器件。光源发出的水平光束通过测量室进入光接收器(配有光学器件及光电二极管)并被放大。为了使光径缩短至 300 mm,由光源和光接收器伸出一管子进入测量室。

ISO 烟箱法试验规范如下:试件最多 5 个,尺寸为 165 mm ×165 mm ×70 mm(最大厚度)。每个试样应在辐射能分别为 5、4、3、2、1 W/cm²下试验。试件水平放置,用铝箔包覆,以使试件被辐照面积的直径为 140 mm。辐射源的辐射能为 1~5 W/cm²,不用明火。光电系统及测量装置为水平光源,光径长 360 mm,具有光检测器及放大器。试验时间为 15 min,连续监测测量室的烟密度,测定结果以最大平均烟密度(D_m)及相应试件点燃时间(t_i)表示。

由每一个辐射能下 5 个试样 D_m 测定值的算术平均值计算被测塑料的 D_m ;平均点燃时间(t_m)由每个试样的 t_i 的算术平均值求得。

5 德国 DIN 53436/E 53437 法

DIN 53436/E 53437 法^[11]在德国用于测定建材的生烟性,其装置见图 3。



1—试样; 2—空气入口; 3—石英管; 4—可动环形电热炉;
5—光源; 6—光束; 7—排气口; 8—光检测器

图 3 DIN 53436/E 53437 法测定生烟性的装置

此法系将试样置于一石英玻璃舟中,该舟再水平置于一长 1 m、外径 40 mm 的石英管中。用一长 100 mm 的可沿石英管移动的管式电炉将试样加热,且可在多个温度下热裂试件。试件尺寸为 270 mm ×5 mm ×2 mm,每个热裂温度下应试验 3 个(均相塑料)或 4 个(复合材料)试件。试验时,装好试件后,开启加热炉调至 250℃,同时以与电炉移动相对方向往石英管中通入空气,流量为 300 L/h。试件

被加热 15 min 后,记录试样热解的生烟性,如果被测的第一个试件在前 10 min 内光吸收率小于 5% 则可停止试验,否则在 250℃再测定 2~3 个试件。随后,依次调高温度至 300、350、400、450、500℃(如有必要,还可包括 200℃),并在每一温度下各测定 3 个试件。

DIN 53436/E 53437 法的测定结果以烟系数 F 及烟密度增高系数 V 表示,它们的定义为:

$$F = S/m$$

式中: S ——烟密度与时间(min)关系曲线下的面积;

m ——试样质量, g。

$$V = \frac{D_m}{m(t - t_0)}$$

式中: t ——达到最大烟密度的时间;

t_0 ——滞后时间(试件热解产物由热解舟达到烟密度测定处所需要的时间)。

试验所得任一温度下 3 个或 4 个试件的测定平均值与任一试件单一测定值的差值不应大于 30%。

法国 NF T 51 - 073 - 1977 法也是以 DIN 53436/E 53437 为基础,但 NF T 51 - 073 - 1977 法只是用于实验室比较不同塑料的生烟性。与 DIN 53436/E 53437 不同的是,法国方法所用试件尺寸为 80 mm ×10 mm ×6 mm,测定温度为 350、500、650℃和 900℃,光电系统的光径长是 100 mm。

6 日本 JIS A 1321 - 75 法

JIS A 1321 - 75 法^[12]系以 BS476.6 为基础建立的,用来检验建材的阻燃性能,但可连结装有测烟系统的集烟箱,用于测定塑料的生烟性。JS A1321 - 75 法的集烟箱尺寸为 1000 mm(高) ×1410 mm ×1410 mm,在箱天花板中心下 300 mm 处有一烟入口,试样热解及燃烧生成的烟由此进入烟密度计。

JIS A1321 - 75 法以单位面积的生烟系数表征塑料的生烟性。

7 结语

塑料燃烧时的生烟是一个极其复杂的物理化学过程,现行的一些测定生烟性的方法多属小型实验范畴,它们的结果虽然对比较不同塑料的生烟性能提供较可靠的信息,也可据此对塑料在规定条件下的生烟性进行分类评价,但直到目前为止,还没有一种测烟法能准确地用来预测塑料在真实火灾中的生烟情况,或者能与真实火灾的生烟性良好关联。因为塑料燃烧时的生烟特性与燃烧条件(如热流、氧

化剂量、样品几何形状、是否存在引火源等) 及试验条件(室温、实验室体积、通风情况等) 均有关。

参考文献

- [1] 欧育湘. 阻燃剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 388.
- [2] Troitzsch J H. The globalization of fire testing and its impact on polymers and flame retardants[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 88, 146 – 149.
- [3] 卢建国. 公共场所阻燃剂制品及组件燃烧性能要求及标识[C] //RoHS 及 WEEE 两指令高级论坛论文集. 广州: 中国塑料加工协会, 2006: 1 – 12.
- [4] Troitzsch J H. Plastics Flammability Handbook[M]. 3rd addition. Munich: Hanser Gardner Publications, 2005: 612 – 627.
- [5] Troitzsch J H. Plastics Flammability Handbook[M]. 2nd addition. Munich: Hanser Publishers, 1990: 400 – 442.
- [6] ASTM E 662 – 83 固体材料生烟的比光密度测定方法[S]. 1983.
- [7] 李建军, 黄险波, 蔡彤旻. 阻燃苯乙烯系塑料[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 263.
- [8] Yannick L. T. Jublar turnace and smoke chamber[C]. London: Proceedings of flame retardants, 2002: 183 – 196.
- [9] ISO 5659 / 2 – 1994(E) Plastics smoke generation, part 2: determination of optical density by a single chamber test[S]. 1994.
- [10] ASTM D 2843 – 88 塑料燃烧或分解时烟密度测定方法[S]. 1988.
- [11] DIN 53436 / E 53437 热分解产物毒性测定[S]. 1986.
- [12] JIS A 1321 – 75 建筑物用内部装饰材料的不燃性试验方法[S]. 1975.

MEASUREMENTS OF SMOKE GENERATION DURING PLASTICS COMBUSTION

Yin Zuodong, Ou Yuxiang, Zhao Yi, Meng Zheng

(National Laboratory of Flame-retarded Materials, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

ABSTRACT Eight kinds of optical methods including NBS smoke chamber test in United States, France and Germany, improved NBS smoke chamber test, XP2 smoke chamber test, ISO smoke chamber test, DIN53436 / E53437 in Germany and JIS A1321 in Japan which are used to measure the smoke generation during plastics combustion abroad are reviewed. Their merits and shortcomings are analyzed. All of the methods presented are not only suitable for plastics especially for flame-retarded plastics, but also for other organic polymeric materials.

KEYWORDS plastics, combustion, smoke generation, measurement

优惠销售 2000 ~2007 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国工程塑料工业协会加工应用专委会为了配合 2000 ~2007 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了 8 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术, 以及文献综述、评论等, 尤其突出了我国工程塑料行业“十一五”发展规划、加入 WTO 的对策等行业规划、政策。现尚有部分《论文集》以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘, 以优惠价格(含邮费) 销售, 欢迎订阅。

1. 《论文集》, 优惠价为 220 元 / 套, 单册价格如下:

《2007 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 343 页, 50 元 / 册;

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 346 页, 含中国工程塑料工业“十一五”发展规划, 45 元 / 册;

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 338 页, 40 元 / 册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 337 页, 35 元 / 册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 105 篇, 正文 373 页, 30 元 / 册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,

论文 100 篇, 正文 351 页, 25 元 / 册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》, 论文 80 篇, 正文 270 页, 20 元 / 册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 339 页, 20 元 / 册。

2. 论文集光盘, 优惠价为 160 元 / 盘。

本光盘除收录上述 8 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 1600 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者, 请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款:

收款单位: 山东济南市 108 信箱杂志社

邮编: 250031

电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

传真: (0531) 85947355 85878224

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐 号: 1602001229014425546

网上订购:

<http://www.epa1973.com>