

ABS 阻燃性能测试中差热/热重-红外光谱技术的应用

吴 鹏

(威墅堰机车车辆工艺研究所,常州 213011)

摘要 分别采用氧指数和差热/热重-红外光谱技术对常用的 ABS 材料进行测试。结果表明,试验样品差热数据和氧指数数据有对应关系。差热/热重-红外光谱联用可以观测到 ABS 热分解过程和分解产物,纯 ABS 和阻燃 ABS 的分解过程明显不同。通过差热/热重-红外光谱数据可以获取更多的材料在高温下的变化信息,从而有利于对材料阻燃性能和燃烧危害性进行预测和判断。

关键词 阻燃 热重 红外光谱 测试

氧指数是常规的燃烧性能测试方法。然而火灾时,特别是在铁道车辆火灾情况下,明火虽是危害的一方面,但更大的危害往往是烟雾和有毒气体。所以人们考虑采用快捷的方法,尽可能全面地反映合成材料在燃烧高温下的变化。

热分析样品用量少、测试速度快。笔者从测试角度出发试图建立热分析和常规测试间的联系,并希望通过热分析-红外光谱连用技术将着火危险和火灾危险分开考虑。选择 ABS 作为试验对象是因为它在车辆上用量大、使用广,而且通过氧指数无法区分阻燃方法不同的阻燃 ABS。

1 实验部分

1.1 原材料

ABS 及阻燃 ABS 由威墅堰橡塑制品厂提供,试样编号为:0[#],纯 ABS,氧指数 18.4%;1[#],阻燃 ABS,氧指数 28.0%;2[#],阻燃 ABS,氧指数 29.6%;3[#],阻燃 ABS,氧指数 30.8%;4[#],阻燃 ABS,氧指数 32.0%。

1.2 仪器与设备

热分析仪:STA449C 型,德国 NETZSCH 公司;

红外光谱仪:NICOLET670 型,美国 NICOLET 公司;

氧指数仪:JF-3 型,江宁分析仪器厂。

1.3 性能测试

热分析:室温~700℃(升温速率 10℃/min),空气气氛,样品量约 10 mg;

红外光谱:气体池,扫描速度 0.6329 cm/s,扫描次数 32,分辨率 8 cm⁻¹,连接管温度 200℃;

氧指数:按 GB/T 2406-1993 测试。

2 结果与讨论

2.1 热分析谱图

图 1 是 ABS 和阻燃 ABS 的热失重曲线,图 2 是

ABS 和阻燃 ABS 的热焐图。

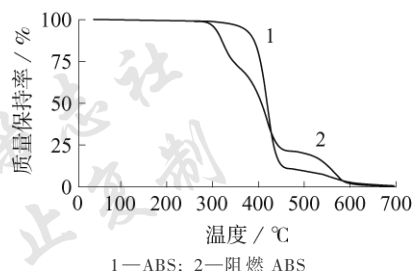


图 1 ABS 和阻燃 ABS 热失重曲线

从图 1 可以看出,随着温度升高,ABS 在高温下失重很快,经历的温度范围约 60℃,在试验升温速率下失重速率大约为 16.7%/min。但阻燃 ABS 失重过程跨越了 300℃范围,经过几个不同的历程,平均失重速率约为 3.3%/min。

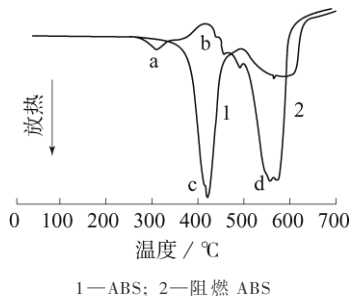


图 2 ABS 和阻燃 ABS 热焐图

从图 2 可以看出,ABS 大约在 390℃时开始分解,并放出大量热,这是分解产物燃烧造成的^[1]。而阻燃 ABS 随着温度升高,经历一个小的分解放热过程(峰 a)后,在对应于 ABS 失重温度时却出现一个吸热峰(峰 b),而相应的放热峰(峰 d)出现温度比 ABS(峰 c)高了近 150℃。

在氮气气氛下测试证明,峰 b 是 ABS 分解吸热峰,说明阻燃 ABS 在分解时,氧化反应不激烈。

阻燃的方法有吸热、提高分解温度等方法^[2]。热分解温度数据显示阻燃 ABS 起始热分解温度仅 300℃左右,比 ABS 低 90℃,表明试验所用的阻燃体系不是通过提高材料分解温度,而主要是通过减缓氧化过程达到阻燃目的。

2.2 热分析数据和氧指数关系

表 1 列出不同氧指数样品的热分解温度和热分析图谱热焓图中 a 峰面积值。

表 1 不同样品和实验条件下热分析数据

样品	升温速率/℃·min ⁻¹	分解温度/℃	热分析 a 峰面积
0 [#]	10	390.0	
1 [#]	10	304.8	54.9
1 [#]	20	313.9	44.2
1 [#]	50	335.6	38.7
2 [#]	10	296.7	70.6
3 [#]	10	299.5	81.7
4 [#]	10	299.4	90.6

为了寻找热分析数据和氧指数间的关系,笔者将热焓图中 a 峰面积和氧指数作图,得到线性关系 $y = 8.9886x - 196.11$ (方差 $R^2 = 0.9963$)。升温速率分别为 20℃/min 和 50℃/min 时,1[#]样品的 a 峰面积变小反映了升温速率提高的影响。因为随着升温速率的提高,几个过程的界限将变得模糊,并互相重叠。紧随 a 峰后是吸热过程,所以互相抵消,造成 a 峰值变小。这提示要想详细了解过程,降低升温速率是有益的,但将离实际情况更远。

2.3 热分解产物红外光谱

图 3 为阻燃 ABS 热分解产物浓度和时间的关系。热分解产物的释放大体有二个高潮。图 4 则是图 3 二个峰值及分解开始时的红外光谱。由图 4 可见,热分解产物第一次释放大量有机物,即主要是合成材料的裂解产物;第二次则以氧化碳为主,即燃烧产物。这点也为热焓图证实。

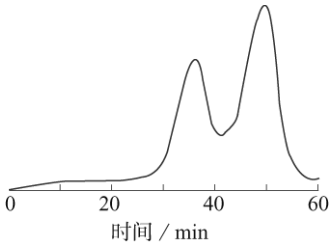
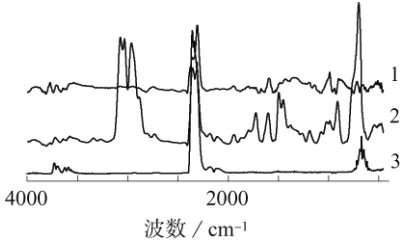


图 3 阻燃 ABS 热分解产物浓度和时间的关系

对照热失重图和相关数据可以知道第二次失重是碳燃烧^[3]。在高温下阻燃样品成碳率提高,原因是样品热分解时氧化不完全^[4]。

据资料介绍合成材料成碳率和氧指数有关^[5],



1—升温 12 min; 2—升温 36 min; 3—升温 49 min;

图 4 热裂解产物的红外光谱

惰性气氛下有经验式:

$OI = 17.5 + 0.4 \times CR$ (CR 为炭化残渣份额)

但样品试验结果没有显示上述关系。

在空气条件下试验也发现成碳率提高,未发现成碳率和氧指数之间的规律。

红外光谱显示合成材料的裂解产物包含大量烃类和芳香族化合物,并有 CO₂ 和较高比例的 CO。烃类易燃易爆,芳香族化合物和 CO 有毒并易燃易爆。这些化合物都有相当的危险性。

2.4 易燃性和火灾危险性

测试的阻燃 ABS 样品都有较高的氧指数,热分析也证明阻燃后的样品燃烧温度提高了约 150℃。然而热分析数据还表明,阻燃体系只是着火困难,但危险性并不一定低。一方面是因为只要条件合适,燃烧可以维持,而需要的条件是可能达到的。测试的阻燃 ABS 体系起始失重温度仅 300℃,预示经历较高温度将会影响阻燃效果。另一方面分解产物易燃易爆,并且有毒,对车厢类封闭系统危险性更大。然而这些结果只凭氧指数试验无法得到。

3 结语

差热/热重分析 - 红外光谱用于阻燃性能测试,可以获取更多的信息,并且差热数据和氧指数数据存在一定的关系。选取合适的测试条件,可以使用热重分析和红外光谱进行阻燃体系的研究,预测合成材料燃烧时的危险性。

参考文献

1 刘振海, 崑山立子. 分析化学手册第八分册热分析. 北京: 化学工业出版社, 1994.

2 于永忠, 吴启鸿, 葛世成. 阻燃材料手册. 北京: 群众出版社, 1997.

3 Levchik S V. Effect of the fire-retardent ammonium polyphosphate on the thermal decomposition of aliphatic polyamides Part II polyamide 6. Polymer Degradation and Stability, 1992, 6(3) : 229

4 Martel B. Charring processes in thermoplastic polymers: effect of condensed phase oxidation on the formation of chars in pure polymers. J Appl Polym Sci, 1988, 35: 1213

5 范克雷维伦 D W. 聚合物的性质、性质的估算及与化学结构的关系. 许元泽, 等译. 北京: 科学出版社, 1981.

APPLICATION OF DTA/TG-IR TECHNOLOGY IN THE FLAME-RETARDANT TEST OF ABS

Wu Peng

(Qishuyan Locomotive & Rolling Stock Technology Research Institute, Changzhou 213011, China)

ABSTRACT By using differential thermal analysis (DTA) thermogravimetry(TG) & infrared spectrometer(IR) and oxygen in-dex(OI) , ABS and flame-retardant ABS were studied. The result shows that there is the linear relation between the data of DTA and OI. More information about ABS under the high temperature condition can be obtained by TG/DTA-IR. It is advantageous to calculation and judgement for flame retardance and burning harmfulness of ABS.

KEYWORDS flame retardant, thermogravimetry, IR, test

请订阅《工程塑料应用》、塑料专业书刊及《化学分析计量》

您可通过邮局或银行汇款向杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及表内所列书刊(订价中均已含书价 10% 的挂号邮寄费), 汇款时请注明书刊代号、名称、册数、金额、收件人、邮编及详细地址。如需发票, 请来信或电话告知。

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社
邮政编码: 250031
电话: (0531) 5816706 – 805, 802 5947355(直拨)

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业第五三研究所
开户银行: 济南市工商银行八一分理处
帐 号: 1602001209014424079

《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年 份	期 数	单 价 / 元	全 年 定 价 / 元	合 订 本 / 元
1998	12	3.5	42	52
1999	12	4.0	48	58
2000	12	5.0	60	70
2001	12	5.5	66	82
2002	12	6.0	72	88
2003	12	6.5	78	94

《工程塑料应用》, 邮发代号 24 – 42, 月刊, 期刊价目见右表。另有 1986 年 ~1997 年合订本共 6 册, 计 185 元。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

《化学分析计量》, 邮发代号 24 – 138, 双月刊, 2003 年 36 元, 2002 年 30 元。合订本: 创刊号 ~1998 年 46 元, 1999 ~ 2001 年 68 元。

序号	书 名	出版时间	订价/元	订购册数
Z4	中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集	2002	50	
Z3	中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集	2001	36	
Z1	中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集	2000	40	
A2	塑料工业实用手册(第二版, 上中下册)	2000	280	
A4	复合材料大全	2000	185	
A3	合成树脂与塑料牌号手册(第二版, 上下册)	2001	160	
B33	塑料橡胶成型模具设计手册	2000	108	
B2	实用模具技术手册	2001	105	
A1	工程塑料	2001	94	
B1	新型塑料材料、工艺、配方(上下册)	2000	84	
A74	橡塑加工丛书—挤出成型与制品应用	2002	83	
B4	挤出理论与应用	2001	75	
A10	英汉、汉英分析化学词汇	2001	75	
B5	实用塑料包装制品手册	2000	66	
A12	塑料制品生产工艺手册(第二版)	2000	66	
A13	塑料应用技术	2000	66	
A14	化学建材配方手册	2000	66	
B6	塑料合金及橡胶共混改性	2000	64	
A64	环氧树脂生产及应用	2001	64	
B7	改性塑料行业指南	2000	61	
A67	实用着色与配色技术	2001	58	
A59	注塑成型技术	2000	55	
A17	聚氨酯弹性体手册	2001	55	
A19	塑料添加剂手册	2000	55	
A42	热塑性弹性体	2001	53	
A62	高分子材料的循环利用	2000	53	
B40	塑料配方设计问答	2002	53	
B11	聚合物共混改性	2001	50	
B12	塑料改性实用技术	2001	50	
B13	塑料成型工艺学	2000	50	
A20	新型功能材料	2001	50	

序号	书 名	出版时间	订价/元	订购册数
A46	塑料门窗组装设备原理与维修	2001	50	
B39	纳米塑料—聚合物/纳米无机物复合材料 研制应用与进展	2002	48	
A21	塑料产品设计和加工工程	2001	44	
B14	特种塑料管材	2001	42	
B15	塑料材料	2001	42	
A56	泡沫塑料成型	2000	42	
A72	塑料助剂产供销指南	2002	42	
A75	常用合成树脂的性能和应用手册	2002	42	
B17	塑料配方手册	2000	40	
A22	塑料材料的选用	2001	40	
B29	塑料包装材料—塑料容器	2001	39	
B20	塑料填充改性	2000	37	
B21	实用注塑模设计手册	2000	37	
A23	不饱和聚酯树脂及其应用	2001	35	
B22	实用模具制造技术	2000	33	
A24	塑料配方设计	2000	33	
A41	塑料注塑件设计	2001	33	
A43	合成树脂与塑料工艺	2000	33	
B25	精密注塑模具设计	2001	28	
A51	塑料配制与成型	2001	28	
A52	挤塑模设计	2000	28	
B27	实用注塑模具设计	2000	25	
A25	塑料着色和色母粒实用手册	2000	23	
B26	塑料着色实用技术	2000	22	
A53	注塑模具设计要点与用例	2000	22	
A55	模压成型技术	2000	22	
A58	塑料的机械加工(第二版)	2001	22	
A68	最新塑料制品的开发、配方与工艺手册	2001	22	
A63	废旧高分子材料资源综合利用	2001	17	
A48	色母粒应用技术问答	2001	17	