

阻燃材料测试与表征方法概述

邵鸿飞¹ 柴 娟¹ 张福军² 华 兰¹ 邓卫华¹

(1.国防科工委化学计量一级站,济南 250031; 2.南京军区局驻济南地区代表室,济南 250031)

摘要 介绍几种常用的阻燃材料测试方法,包括水平和垂直燃烧法、氧指数法、NBS烟箱法、热分析法、锥形量热仪法,重点介绍了锥形量热仪法及其在阻燃材料研究中的应用。指出将多种测试方法结合使用可以更好地评价材料的阻燃性能。

关键词 阻燃材料 测试 表征 锥形量热仪

随着社会的发展、物质财富和人口密度的增加,火灾的频率和造成的危害也越来越大,而采用阻燃材料是减少和防止火灾的战略措施之一。近30年来,各国对材料的阻燃化给予了越来越密切的关注。由于阻燃材料在火灾中的燃烧行为非常复杂,单一的燃烧测试方法不能完全描述其燃烧性能,因此人们试图通过对阻燃材料测试与表征方法的研究,从多方面更完备地评价阻燃材料的阻燃性能。

传统的测试方法包括水平和垂直燃烧法、氧指数法、烟箱试验法等,随着社会需求的不断提高,新一代的测试仪器——锥形量热仪(CONE)发展起来,它能够很好地模拟材料的燃烧行为,对研究材料的阻燃机理有很大的帮助。笔者现将目前常用的阻燃材料测试与表征方法作一概述。

1 水平和垂直燃烧法

在众多阻燃性能试验方法中,本法最具代表性,应用也最为广泛。其原理系水平或垂直夹住试样一端,对试样自由端施加固定的燃烧源,测定线性燃烧速率(水平法)或有焰燃烧及无焰燃烧时间(垂直法)等来评价试样的阻燃性能^[1]。

有关塑料水平、垂直燃烧试验的标准很多,按点燃源可分为炽热棒法和本生灯法,后者又有小能量法和中能量法两种。目前国际公认且广泛使用的标准为ANSI/UL94-1985。UL94试验共有5种,这里主要介绍3种。

(1) UL94 HB 水平燃烧试验

此试验对应于IEC 60695-11-10标准,试样系水平放置,所用装置如图1所示。测试是在控制湿度和温度的室内进行。试样表面积为130 mm×13 mm,并带有光滑的边缘。测试前从试样末端开始,沿其长度分别在25 mm和100 mm处标上刻度线,再把试样夹在环形夹上,点燃燃烧器,产生25 mm高的蓝色火焰。从试样的边缘到6.4 mm处受火焰燃烧30 s,燃烧时不改变燃烧器位置,然后把试样从燃烧器处移开。若不到30 s试样就燃烧到25 mm标记处,则撤去火焰。若撤走火焰后试样仍继续燃烧,则测定火焰前沿到25 mm标记处(从试样自由端算起)所需时间,并计算燃烧速率。每种样品测定5个试样,并取最大的燃烧速率或燃烧长度作为材料评定标准。对厚度为3~13 mm的试样,如燃烧速率不大于38 mm/min;或对厚度小于3 mm的试样,燃烧速率不大于76 mm/min;或试样燃烧100 mm前火即熄灭,则该材料划归

94HB级。

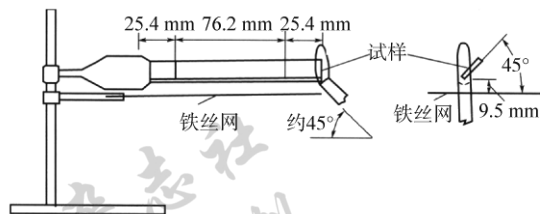


图1 UL94 HB 水平燃烧试验装置

(2) UL94 5V 垂直燃烧试验^[2]

此试验对应于IEC 60695-11-20标准,试样为130 mm×13 mm的长条或150 mm×150 mm的方片,所用装置如图2所示。测试条形试样时,将试样垂直固定在环形夹上,同时将燃烧器固定在固定底座的倾斜面上,使燃烧器的管子与垂直方向成20°角。点燃燃烧器,调节火焰高度,使总高度为127 mm,火焰内蓝色焰心高度为38 mm。将火焰置于试样下端边角上,令火焰与垂直方向成20°角。试样在火焰下燃烧5 s,然后将火焰移走5 s。重复4次,观察并记录试样着火和发光时间、试样燃烧长度、试样的滴流现象和形变等。测定方形试样时与条形试样基本相同,只是试样放置位置不同。

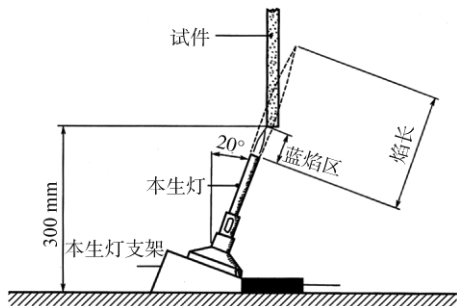


图2 UL94 5V 垂直燃烧试验装置

(3) UL94 V 垂直燃烧试验^[2]

此试验对应于IEC 60695-11-20标准。根据样品燃烧时间、熔滴是否引燃脱脂棉等试验结果,将材料分级。试验装置如图3所示。测定试样时,将本生灯置于垂直放置的试样(130 mm×13 mm)下端,点火10 s,然后移走火源,记录试样有焰燃烧时间;如试样在移走火源后30 s内自熄,则重

新点燃试样 10 s, 记录火源移走后试样有焰燃烧和无焰燃烧的续燃时间, 同时记录是否产生有焰熔滴和熔滴是否引燃脱脂棉, 按表 1 所列条件评价材料的阻燃级别。

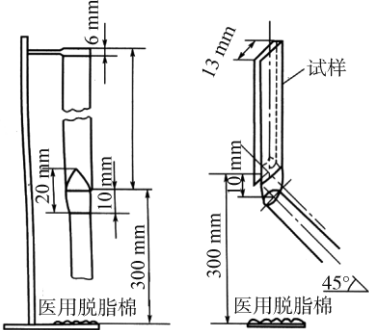


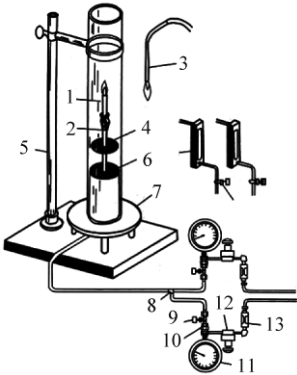
图3 UL94 V 试验装置

表 1 UL94 V 垂直燃烧测定判别标准

项 目	阻燃级别		
	V-0	V-1	V-2
试样数	5	5	5
点燃次数	2	2	2
每次点燃后单个试样最长有焰燃烧时间/s	10	30	30
第二次点燃单个试样最长无焰燃烧时间/s	30	60	60
5 个试样点燃后最长有焰燃烧总时间/s	50	250	250
有无熔滴和熔滴是否引燃棉花	否	否	是
是否燃烧到固定夹	否	否	否

2 氧指数法

氧指数定义为规定条件下试样在氮、氧混合气体中维持平衡燃烧所需的最低氧浓度。ISO4589-1996、ASTM D2863-91 及 GB/T 2406-1991 规定了测定氧指数的方法。测定设备是氧指数仪, 如图 4 所示。测定方法如下: 将试样垂直装于试样夹上, 从燃烧筒底部通入氧、氮混合气, 以点火器从上端点燃试样, 改变混合气中氧浓度, 直至火焰前沿恰好达到试样的标线为止。由此氧浓度计算材料氧指数, 并以 3 次试验结果的算术平均值为测定值^[3]。



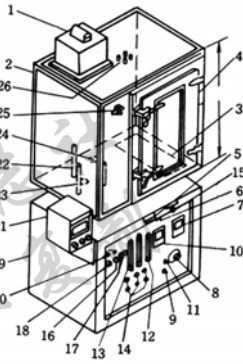
1—试样; 2—夹具; 3—点火器; 4—金属丝网; 5—支架;
6—柱内玻璃珠; 7—钢底座; 8—三通管; 9—截止阀;
10—支持器内小孔; 11—压力表; 12—精密压力调节器;
13—过滤器; 14—针形阀; 15—转子流量计

图4 氧指数测定仪

法, 用于测定高于室温条件下同一种材料在不同温度下的氧指数。此法是在燃烧筒上增加了可控加热装置, 以提高环境温度, 可用来研究氧指数随温度变化的规律^[2,4], 进而寻找抑制材料在高温下氧指数下降趋势的有效途径。

3 NBS 烟箱法^[5]

该法由美国国家标准局研发成功, 使用标准为 ASTM E662-83, 所用设备为烟密度箱, 结构如图 5 所示。试样在箱内垂直固定, 试验时令试样在箱内燃烧产生烟雾, 并测定穿过烟雾的平行光束的透光率变化, 再计算比光密度, 即单位面积试样产生的烟扩散在单位容积烟箱单位光路长的烟密度, 以 D_v 表示。



1—光电倍增管罩; 2—试验箱; 3—送风板; 4—带窗的活动门;
5—排气口控制器; 6—辐射仪输出插孔; 7—温度指示器;
8—自耦变压器; 9—炉子开关; 10—电压表; 11—熔断器;
12—辐射仪空气流量计; 13—燃气和空气流量计;
14—流量计截流阀; 15—样品移动调节器; 16—光源开关;
17—光源电压插孔; 18—线路开关; 19—箱基; 20—指示灯;
21—微光度计; 22—光学体系杆; 23—光学体系下透光窗;
24—排气口调节器; 25—进气口调节器; 26—入口孔

图5 烟密度箱

4 热分析法^[6-8]

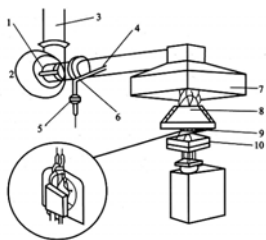
热分析法是在材料热稳定性研究中应用较早且比较成熟的方法。由于热分解过程是材料产生可燃性挥发物的第一个基本过程, 因此以热质量损失 (TG) 法和差示扫描量热 (DSC) 法为主的热分析法在材料火灾燃烧研究中得到了广泛的应用。TG 法以等温或恒定升温速率加热样品材料, 观察样品加热时的失重行为和规律, 可以帮助分析和判断材料产生可燃性物质挥发的速率及加热速率、温度、环境条件对材料热解过程的影响, 更重要的是可以帮助理解热解的微观过程和机理, 既可研究材料燃烧过程中的热解动力学, 也可通过裂解机理研究提高材料阻燃性能的途径和方法。DSC 法主要是研究在等温或一定加热速率下加热时, 样品材料的热效应变化, 帮助分析材料在受热过程中与热效应相关联的热解机理和对燃烧过程影响的研究。DSC 法也可用于研究热解动力学。

5 锥形量热仪法

锥形量热仪法是由美国国家标准与技术研究院提出的

此外, Routley 在 20 世纪 70 年代中期提出了高温氧指数

一种用来测定材料释热速度的方法。此法系将试样置于加热器下部点燃,通过测定材料燃烧时所消耗的氧量来计算试样在不同外来辐射热作用下燃烧时所放出的热量。因为材料燃烧时,每消耗 1 kg 氧气将放出 13.1 MJ 热量。而且对大多数塑料、橡胶及天然材料来说,此值大致是相等的。因而可由此测得材料的释热速率。该法可用于测定材料的可燃性(引燃时间)、质量损失速率、有效燃烧热、烟密度等阻燃性参数。通过上述参数,可研究小型阻燃试验结果与大型阻燃试验结果的关系,并能分析阻燃剂的性能和估计阻燃材料在真实火灾中的危险程度。此外,还可用于测定阻燃聚合物的点燃性。目前国际上以锥形量热仪法为测定方法制定的标准主要有 ISO 5660-1 及 ASTM 1354-94。图 6 是实验室用小型锥形量热仪的结构示意图。



1—激光烟雾仪,温度计;2—废气鼓风机;3—温度计,差示压力计;
4—烟灰采样管;5—集灰器;6—废气采样管;7—排气罩;
8—锥形加热器;9—电点火器;10—试样

图 6 锥形量热仪基本结构示意图

锥形量热仪所用试样尺寸为 100 mm × 100 mm × 50 mm。测定时试样与加热器的距离为 25 cm,点火器置于试样上部 13 cm 处,废气鼓风机流量约为 0.024 m³/s。测试时通过排气罩排出全部燃烧气体。由废气采样管收集废气试样,在气体分析器中分析其中的 O₂、CO 和 CO₂。锥形量热仪在阻燃材料研究中得到了越来越广泛的应用,现列举如下:

(1) 研究阻燃机理。利用锥形量热仪测得的有效燃烧热(EHC)、释热速率(HRR)和 CO、CO₂ 含量等参数,将经阻燃与未经阻燃处理的聚合物进行对比,用以分析材料在裂解过程中的阻燃情况,得出的分析结果对研究阻燃机理有很大帮助。Zhang J 等^[9]应用锥形量热仪研究了十溴二苯醚(DBD-PO)和聚磷酸铵(APP)阻燃聚丙烯腈及共聚物体系,根据平均 HRR、EHC 与比消光面积(SEA)等参数讨论了该体系的气相阻燃和凝聚相阻燃情况。与未经过阻燃处理的体系相比,DBDPO 阻燃聚丙烯腈及共聚物体系的平均 HRR 和 EHC 明显下降,SEA 显著增加。这表明该阻燃体系在燃烧过程中气相燃烧不完全,阻燃剂在气相中起作用,属于气相阻燃机

理;而 APP 阻燃聚丙烯腈及其共聚物体系的平均 HRR 明显下降,EHC 和 SEA 无明显变化,表明 APP 主要在凝聚相中起作用,属于凝聚相阻燃。

(2) 评价阻燃材料的燃烧性和阻燃性。锥形量热仪获得的 HRR 及其峰值(PkHRR)、总释热量(THR)、点燃时间(TTI)等燃烧性能参数可以判断材料潜在的火灾危险性。Wichstron 和 Goransson 等应用 TTI/PkHRR 比值评价了材料潜在的火灾危险性。此后,R. V. Petrella^[10]提出结合 TTI/PkHRR 比值与 THR 可以更加全面地评价材料的火灾危险性。因为 PkHRR 和 TTI 是由外部热辐射量、通风速度和破坏程度决定的,而 THR 是材料内部能量的测量,独立于环境因素,将两者结合起来用以评价材料的火灾危险性与大型试验结果有很好的相关性。

(3) 评价阻燃材料烟和毒气的释放。目前人们最常用的测烟方法是用 NBS 烟箱法测定材料燃烧时的烟密度。NBS 法应用光学原理进行测试,其辐射范围有限,无法测试样品的质量损失速率,用于燃烧的氧气少而有限,其结果与实际偏差较大。锥形量热仪法测得的主要参数 SEA 是表征燃烧过程中每时每刻发烟量的动态参数,能体现单位质量挥发物转换成烟的比率,其数据与大型试验的烟参数有较好的相关性。利用锥形量热仪还可以研究阻燃材料中烟及毒气的产生,测定阻燃剂的加入对材料成烟的影响,从烟释放角度对材料的阻燃性能进行评估。

6 结语

寻找能够准确表征阻燃特性的评价方法并力求与实际情况间有较好的相关性是阻燃技术发展的重要方向,新型评价方法的应用对阻燃剂和阻燃制品的开发和应用具有特别重要的意义。多种测试方法结合使用可以更好地评价材料的阻燃性能。

参考文献

- [1] GB/T 2408-1996 塑料燃烧性能试验方法——水平法和垂直法[S]. 1996.
- [2] 韩颂青,等. 高分子材料科学与工程,2001,17(5):94-97.
- [3] GB/T 2406-1993 塑料燃烧性能测试方法——氧指数法[S]. 1993.
- [4] 杜建新,等. 中国塑料,2000,14(9):53-56.
- [5] 欧育湘. 实用阻燃技术[M]. 北京:化学工业出版社,2002.
- [6] 李斌,等. 高分子材料科学与工程,2000,16(5):146-149.
- [7] 邵宗龙,等. 火灾科学,1998,7(1):39-43.
- [8] 阎贵琳,等. 高分子材料科学与工程,2000,16(6):112-114.
- [9] Zhang J, et al. J Fire Sci, 1995, 13: 141-161.
- [10] Petrella R V. J Fire Sci, 1994, 12: 14-16.

REVIEW OF TESTING AND CHARACTERIZING METHODS OF FLAME RETARDANT MATERIALS

Shao Hongfei¹, Chai Juan¹, Zhang Fujun², Hua Lan¹, Deng Weihua¹

(1. The First-Rank Chemometric Station of the Commission of Science, Technology and Industry for National Defence, Jinan 250031, China;

2. Jinan Representative Department, Nanjing Military Representative Bureau, Jinan 250031, China)

ABSTRACT Several testing methods of flame retardant materials including horizontal and vertical firing method, oxygen index method, NBS smoke box method, thermal analysis method and CONE calorimeter method are presented, and the emphasis is put on CONE calorimeter method and its application in research of flame retardant materials. It is pointed out that the combination of various methods can appraise the flame retardance rather well.

KEYWORDS flame retardant materials, testing, characterizing, CONE calorimeter

海天 HTFW 注塑机进入欧洲市场

目前宁波海天机械有限公司的 HTFW 系列注塑机已打入欧洲市场,价格比欧洲厂商同类产品便宜 30% 左右。

据称,HTFW 系列注塑机是在海天 HTF 标准系列注塑机基础上进一步优化的产品,合模力范围 600 ~40000 kN,采用 5 点时杆和 Keba 控制,电子、液压和驱动设备均由欧洲生产厂供应。据介绍,2006 年海天公司销往欧洲 1 100 台注塑机,约占欧洲市场份额 10%。

(芳)

《阻燃塑料手册》出版

近 20 年来,全球阻燃塑料领域发生了很多重大的变化,进入新世纪后,我国阻燃塑料工业面临蓬勃发展的趋势,取得了举世瞩目的成绩。2001 - 2005 年间,我国阻燃剂及阻燃塑料的年平均增长率达 15% 左右,远高于全球同期水平。我国已成为阻燃剂及阻燃塑料的生产大国,产品不仅满足了国内的需要,也在国际市场上占了重要一席。为了促进我国阻燃塑料工业更好地可持续发展,逐步与国际全面接触及适应我国加入 WTO 的形势,国防工业出版社组织有关专家及富有实际经验的工程师编就此手册,其内容反映了国内外阻燃塑料领域的最新进展。

本手册内容包括 4000 余种阻燃塑料的全面性能数据、1000 余种有卤及无卤阻燃塑料的实用配方、300 余种有卤及无卤阻燃剂的性能及应用、百余种国内外测定塑料阻燃性能的方法、阻燃塑料中各类阻燃元素的测定技术、阻燃剂对环境及人类健康影响的最新信息、阻燃剂及阻燃塑料的商品牌

号及供应厂商名录。

本手册主编欧育湘教授是我国著名含能材料及阻燃材料专家,现任北京理工大学材料学博士点首席教授,中国阻燃协会委员。他长期致力于含能材料及阻燃材料的研究,成果卓著,已出版著作 20 多部,发表论文 300 多篇,参与负责编写我国多部大型百科全书及词典中的含能材料和阻燃材料部分,7 次主编有关国际会议论文集。作为第一获奖人或第一发明人,获国防科技进步一等奖 1 项及其它奖项,国家发明专利 7 项。从 1992 年起享受政府特殊津贴,2003 年、2005 年被推荐为中国工程院院士候选人,2001 年被英国剑桥国际传记中心收录入世界杰出科学家名录。

本手册涉及内容面广,引用的数据浩繁,参考文献量大(最新至 2006 年),有实用性、可靠性、系统性及前瞻性。对专业人士具有新意,可供借鉴和参考;对具有相当文化水平的非专业人士,阅读后也能掌握现代阻燃塑料的基本知识和重要性。手册书号 978 - 7 - 118 - 05080 - 6,定价 158.00 元。

(工塑)

巴斯夫公司拟将增塑剂产能扩大至 30 万 t

巴斯夫公司计划将其增塑剂产能扩大 4 万 t 以达到 30 万 t 的规模。据称,该公司计划到 2009 年初将路德维希的氧化乙醇产能逐步提高 8 万 t,用于扩产增塑剂的原料,届时氧化乙醇总产能将达到 39 万 t。新增产能计划将于 2008 年第二季度准备就绪。早在 2006 年 5 月巴斯夫公司已经将其 Hexamoll DINCH 增塑剂产能提高到了 10 万 t。

(环聚网)

北京星贝达化工材料有限公司

美国大湖化学公司指定经销商:十溴联苯醚、十溴二苯乙烷(环保阻燃剂)、四溴双酚 A(适于 ABS)、聚溴化苯乙烯(PBS - 64HW)(适于尼龙、聚酯,热稳定性好,不析出)、苯氧基四溴双酚 A 碳酸酯齐聚物(BC - 58、BC - 52)(适于 PC、PBT、PET、PC/ABS 合金,且热稳定性好)、磷酸酯(无卤阻燃 PC 用)系列阻燃剂;抗氧剂:1010、168、DSTP、330、GP - 45(245)、TBM6(300)。

湖南嘉星铋业公司专售商:三氧化二铋、铋酸钠(塑料用)、硫化铋(粉/块)、铋锭。

阿托菲纳(阿科玛)指定经销商:核 - 壳增韧剂 MBS(E - 920, C223)/ACR(D440, D320)和三元共聚增韧剂(聚酯或尼龙专用)(AX8900, LOTADER4700, LOTADER3210), EMA, EBA 等。

本公司还销售:POE、乙丙胶、SBS、SEBS、EAA、超韧尼龙增韧剂、PC/ABS 合金相容剂、接枝 PP、接枝 PE。

常年招聘销售人员

总公司地址:北京上地信息路 1 号国科创业园 1 - 802(100085)

电话:010 - 82895069 82895074

http://www.starbetter.com

E-mail: sales@starbetter.com, info@starbetter.com

广州办事处:东圃商业大厦 A - 515(510660)

电话:020 - 82308865 28876060

上海湖盟化工公司:中山北路 2918 号 1 - 1415 (200063)

电话:021 - 62164991 51272622