

塑料极限氧指数测定简介

塑料的极限氧指数(LOI)定义为在规定的条件下,试样在氮、氧混合气体中,维持平衡燃烧的最低氧浓度(体积百分含量)。

LOI 测定是由美国人 1966 年提出,并在 1970 年制订了第一个 LOI 测定标准,即 ASTM D2863-1970。其后许多国家都制定了相关的标准。如日本的 HSK7201-1976、英国的 BS2782.1/141-1978、前苏联的 TOCT21793-76、国际标准化组织的 ISO4589-1984 及 ISO4589-1981、国际电工委员会的 IEC1144-1992、中国的 GB2406-80 及 GB/T2406-93 等。GB/T2406-93 参照 ISO4589-1984 的技术条件,适用于均质固体材料、层压材料、泡沫材料、软片和薄膜材料等。

一、理论基础

聚合物的氧指数与其燃烧时的成炭率、比燃烧焓及元素组成等因素有关,可按下述诸术计算:

1. 按成炭率计算

1974 年 P.W.Wan Krevelen 在大量试验基础上,提出了不含卤高聚物 LOI 与成炭率的下述线性关系:

$$LOI=(17.5+0.4CR)/100$$

式中 CR——高聚物加热至 85℃ 时的成炭率(%)

高聚物的 CR 值具有基团加和性,是分子中各基团对成炭率贡献的总和,如下式所示:

$$CR=\sum_{\lambda}(CFT)_{\lambda}\times 1200/M$$

式中 M——高聚物结构单元的摩尔质量(g/mol)

CFT——每摩尔结构单元的成炭量与碳的摩尔质量(12g/mol)之比,即每摩尔结构单元的成炭量中所含碳物质的量

高聚物中的不同基团的 CFT 值可在专门的手册中查得。

2. 按比燃烧焓计算

很多高聚物的燃烧焓、氧化焓及起始分解温度与它们的 LOI 间存在一定的对应关系,特别是一些高聚物的 LOI 的倒数与它们的燃烧焓/氧化焓比值之间具有较好的线性关系。LOI 可按下式计算:

$$LOI=-8\times 10^3/\Delta gh_b=-8\times 10^3M/\Delta mH_b(1\text{式})$$

式中 Δgh_b ——高聚物比燃烧焓(J/g)

ΔmH_b ——高聚物结构单元的摩尔燃烧焓(J/mol)

M——高聚物结构单元的摩尔质量(g/mol)

但上式对 C/O 或 C/N 物质的量之比小于 6 的高聚物不适用

ΔmH_b 可根据完全燃烧产物(CO₂和 H₂O)的生成焓及被燃烧高聚物的生成焓求的,也可根据高聚物完全燃烧需氧量按下式计算。

$$\Delta mH_b=-4.35\times 10^5m_o(2\text{式})$$

式中 m_o ——高聚物结构单元完全燃烧需氧量(mol/mol)

合并 1 式和 2 式得: $LOI=1.84\times 10^{-3}M/m$

注: Δgh_b 值越小(即燃烧时放出的热量越大)或 m_o 值越大的高聚物,其 LOI 值越低。

3. 按元素组成计算

一般说来,高聚物中的氧含量降低和卤素含量增高,可提高材料的 LOI。

高聚物中起重要作用的还是组成中各元素的相对含量。如 H/C、F/C、Cl/C 等的物质的量比,较小的 H/C 值和较大的 F/C 和 Cl/C 值(即按小的 CP 值),可赋予物质较大的 LOI。

对大多数高聚物来说，可用下式计算其 LOI 值：

$CP \geq 1$ 时， $LOI \approx 0.175$ 、 $CP \leq 1$ 时， $LOI \approx 0.60 \sim 0.425$

CP 值可按下式计算：

$$CP = H/C - 0.65(F/C)^{\frac{1}{3}} - 1.1(Q/C)^{\frac{1}{3}}$$

二、实际测定

(一) 通用测定方法

1. 测定 LOI 所用的设备为氧指数仪，其结构见图 2-1。
2. 氧指数仪所用的氮气及氧气的压力不应低于 1MPa。
3. 测定 LOI 的试样形式及尺寸见下表：

材料	形式	长		宽		厚		用途
		基本尺寸	极限偏差	基本尺寸	极限偏差	基本尺寸	极限偏差	
自撑材料	I	80~150	—	10	±0.5	4	±0.25	用于模塑材料
	II	80~150	—	10	±0.5	10	±0.25	用于泡沫材料
	III	80~150	—	10	±0.5	<10.5	—	用于厚片材
	IV	70~150	—	6.5	±0.5	3	±0.25	用于电器用模塑材料和片材
非自撑材料	V	140	-5	52	±0.5	≤10.5	—	用于软片和薄膜等

对于 I、II、III、IV 型试样，采用顶端点燃法，在距点燃端 50mm 处划有标线。

对于 V 型试样，常采用扩散点燃法，标线应划在距点燃端 20mm 和 100mm 处。

试样数一般每组为 15 个，但对未知氧指数或氧指数不稳定的材料需 30 个。



4. 测定 LOI 过程

将经过状态调节的试样（即压片制条后试样）安装在试样夹具上，再将夹具垂直置于燃烧筒的中心，并使试样低于玻璃燃烧筒顶至少 100mm，试样暴露部分最低处高于配气装置顶端也至少 100mm。

调节气体控制旋钮，用氧浓度适当的混合气，以 (40 ± 10) mm/s 的速率洗涤燃烧筒至少 30s（赶走燃烧筒内余留的空气）后，把点火器喷嘴插入燃烧筒内，使火焰的外焰接触试样顶端并覆盖整个顶表面。

每隔 5s 左右移开火焰一下，看整个试样顶表面是否着火，如确认着火即立刻移去点火器，并开始计时或观察试样燃烧的长度。如 5s 不能点燃试样可适当延长点火时间，但时间最长为 30s。如在 30s 内不能点燃试样则应加大氧浓度直至 30s 内点燃试样。

点燃试样后如续燃时间超过 180s 或续燃长度超过 50mm 划线则应降低氧浓度 0.2% 左右，如符合上述要求则应增加氧浓度 0.2% 左右，通过一系列试验可得出围绕初始氧浓度值上下出现一组“符合——0”和“不符合——×”的结果，通过查表即可得 K 值并计算 LOI 值。

5. 影响因素

5.1 气体流速：燃烧筒内混合气体的流速在 $(30 \sim 120)$ mm/s 内变化时，对 LOI 的测定无明显影响，但当混合气体中氧浓度低于空气中氧（21%）时，流速偏低时可能使空气进入筒内使实际含氧量增加而导致 LOI 测定结果偏低。

5.2 试样的厚度及长度：试样 LOI 测定值随试样厚度增加而略有增高，因为越薄的试样越易于燃烧。试样长度只要在标准所要求的范围 $(70 \sim 150)$ mm 内，就不会影响 LOI 的测定。

5.3 氧气、氮气纯度：玻璃转子流量计指示流量时，由于混气中的氧浓度是通过测量氧、氮两种气体的流量得出，且视氧、氮均为纯气体，但实际使用的都是工业气，因此对 LOI 测定有影响，纯度越低误差越大。

5.4 点燃方式：测定 LOI 时，一定要按照表格中自撑材料（I~IV）采用顶端点燃，非自撑材料（V）采用扩散点燃，因为点燃方式不同传递给材料的热量不同，故测得的结果略异。

5.5 点燃气种类：测定 LOI 可采用丁烷、丙烷、液化气或人工煤气为点燃气，结果基本相同，但仲裁时应使用未混空气的丙烷为点燃气。

5.6 环境温度：随环境温度升高，大多数材料的 LOI 下降，但环境温度在 $(5 \sim 30)$ °C 内变化时，对大多数 LOI 的测定值没有什么影响。

5.7 燃烧筒温度：试样在燃烧筒中的稳定燃烧，需要热量维持，如筒内与室内温差太大不利于保持热平衡，当燃烧筒温度升至 75°C 以上时，可导致 LOI 测定值降低。

5.8 其他：如试样存有气泡、裂纹、溶胀、飞边、毛刺等缺陷，对试样的点燃和燃烧行为均有影响，因而会改变 LOI 的测定值。

（二）用于薄膜的 LOI 测定（卷筒法）

1. 试样厚约 $(20 \sim 100)$ μ m，取 (200×20) mm 的长条卷成筒状（用专用钢棒）

筒条直径约为 2mm，长度约 100mm，在离顶端 50mm 处划标线

筒条卷绕约 4~5 层，如试样厚度小于 20μ m，则采用 2 层或多层试样叠合卷筒

2. 影响因素

测定卷筒试样 LOI 的设备和操作过程与上述通用法相同，宜采用顶端点燃法，结果评价是点燃烧后续燃时间小于 180s，燃烧长度不达标线。

2.1 膜厚及膜层数：卷筒试样的 LOI 测定值与膜厚及膜层数有关，对特薄的膜燃烧能量密度较低，测得的 LOI 值偏高。

2.2 “烟囱效应”：因为卷筒类似一个细长烟囱，测定 LOI 时，燃烧筒出口压力较大，使燃烧时烟气倒流至试样底部流出，再随上升的气流包围在试样周围致氧浓度降低，引起测定误差。如将卷筒底部用夹子夹紧可避免。

三、综合评价

在所有材料可燃性测定试验中，LOI 测定具有特别重要的地位，对大多数可燃性试验其结果都是定性的“OK”或“NO”，但 LOI 测定的结果则是定量的。

LOI 对研制阻燃材料，特别是比较材料的阻燃性，是一个很有用的技术指标，它反映材料燃烧时对氧的敏感程度。

对 LOI 测定值大于 21%的材料在空气中不会燃烧的观点是错误的，因为 LOI 试验采用是由上往下的顶端点火法，而实际火灾中材料是由下向上燃烧，此时就有对上部材料的预热，所以 LOI 大于 21%的材料就能在空气中燃烧。LOI 法最大的缺陷是无法将其测试结果与火灾安全工程相关联。