

阻燃、防火、耐火 高分子复合材料的区别 与配方设计



2015年10月

阻燃、防火、耐火的区别

汉语言文化高深莫测，时常“存有异意”，让人琢磨不透：

所以，最近常有客户问我：

- 1、“阻燃硅胶”“防火密封胶”“耐火硅胶”有什么区别？
- 2、“阻燃电缆”“耐火电缆”又有什么区别？
- 3、“阻燃剂”“抑烟剂”“抗滴落剂”“陶瓷化阻燃助剂”在阻燃、防火、耐火复合材料中又分别发挥什么作用，作用机理是什么？

那么，今天我就和各位朋友分享一下我对以上问题的理解，期待各位朋友和专家的指正。



阻燃、防火、耐火的释义区别

一、字面释义：

“阻燃”：有“阻止燃烧”和“控制火势”的意思。

“防火”：有“防止发生火灾”和“消除火灾隐患”的意思。

“耐火”：有“经得起火烧”和“仍能保证正常工作”的意思。

但是，根据产品检测标准的不同，“阻燃”、“防火”“耐火”复合材料在不同的应用领域、不同的行业所真正表达的意义和所要达到的标准却存在非常大的差异。



建筑硅胶领域

“阻燃硅胶” “防火密封胶” “耐火硅胶”

一、“阻燃硅胶”

一般指在规定试验条件下，试样被燃烧，在撤去火源后，火焰在试样上的蔓延仅在限定范围内并且自行熄灭的特性，即具有阻止或延缓火焰发生或蔓延的能力，侧重于材料本身的难燃性。

二、“防火密封胶”：

在建筑幕墙行业：一般指能防止火焰进入、防止有毒烟气扩散的密封胶，因为火焰进入可能会导致火灾范围进一步扩大和造成人员伤亡，而有毒烟气也会带来人员伤亡，侧重于尽量阻止烟火扩散，尽量减少火灾带来的人员伤亡和财产损失。

三、“耐火硅胶”：

在建筑幕墙行业：一般指能在火灾的高温下保持结构整体的耐火性能，不易变形、不破碎、不粉化，不会造成幕墙大面积掉落，侧重于胶水在高温下分解后仍能保持足够的结构强度，不造成次生灾害。



GB 23864—2009 《防火封堵材料》解析

1. 阻燃性能:

防火密封胶阻燃性能不低于GB/T 2408—2008规定的HB级（V0级）。

2. 耐火性能:

防火密封胶的耐火性能以试件的极限耐火时间表示，耐火性能按耐火时间分为1 h、2 h、3 h，最高级别为耐火时间3 h（A3级）。



名为“防火封堵”或“防火密封”，而实际上同时对阻燃和耐火也提出了严苛的要求。

项目		技术指标要求
耐火性能 (A3级)	耐火完整性	≥3h, 试件背面无连续10s的火焰穿出, 棉垫未着火
	耐火隔热性	≥3h, 试件背面和被检面框架表面任一点温升<180℃



GB/T 9978.1—2008 建筑构件耐火试验方法

电线电缆领域

“阻燃电缆” “耐火电缆”

一、“阻燃电缆”

一般指具有离火自熄灭的特性电缆，侧重于材料本身的难燃性。例如：UL94 V0评定方法：从点燃后把火焰移开后样品能快速自熄到在10s之内无燃烧的熔体滴落（也就是说，燃烧着的熔体滴落在位于测试样品下面的一英尺的棉花垫上，不能引燃棉花）。

二、“耐火电缆”：

一般指指在火焰燃烧情况下能保持一定时间的正常运行的电缆，侧重于可保持线路的完整性(正常工作)。例如：耐火电缆A级:在950-1000℃的火焰中和额定电压下耐受燃烧，能保持电缆正常工作至少90min。

所以，我们可以简单的理解为“耐火电缆可以取代阻燃电缆，而阻燃电缆不能取代耐火电缆”。



阻燃&耐火电缆测试标准

GB18380-2008 《电缆在火焰条件下的燃烧试验》

GB/T 19666-2005 《阻燃和耐火电线电缆通则》

GA 306.1—2007 《阻燃及耐火电缆塑料绝缘阻燃及耐火电缆分级和要求》

CQC11-463401-2009 《阻燃和耐火性电线电缆安全认证规则》

国际上英国标准协会（BS-6387 c.w.z）标准，耐火标准三项考核如下：

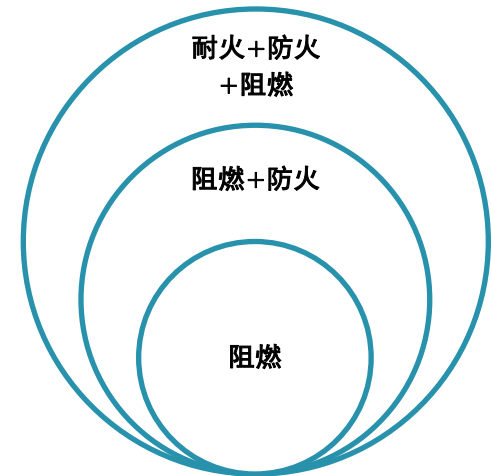
- I. 950℃火焰通电180min 不击穿；
- II. 650℃火焰15min的水喷淋，不击穿；
- III. 650℃火焰下，承受15min的敲击振动而不击穿。



阻燃、防火、耐火的关系

* 综合上述分析，达到规定的阻燃等级并不难，而达到即阻燃、又无卤低毒、还要抗滴落、低发烟量，而且在长时间高温火焰灼烧下仍能保证正常工作的性能、防止次生灾害的“低烟无卤阻燃的耐火高分子复合材料”才是难点，真正考验工程师的**对各种助剂的理解和选择能力及配方研发能力**。

- * 1. 阻燃 flame retardance
- * 2. 防火 fire protection
- * 3. 耐火 fire resistance
- * 4. 无卤 halogen free
- * 5. 低烟 low smoke
- * 6. 抗滴落 anti-dripping
- * 7. 抗击穿 high CTI (Comparative Tracking Index)



火灾模拟与耐火配方设计

GB/T 9978.1—2009《建筑构件耐火试验方法第1部分：通用要求》中模拟火灾时的升温曲线（图1），一旦火灾发生，只要10 min左右，温度就已经升高到600℃以上，20min左右即可达到800℃左右的高温，1小时左右即可达到900~1000℃。

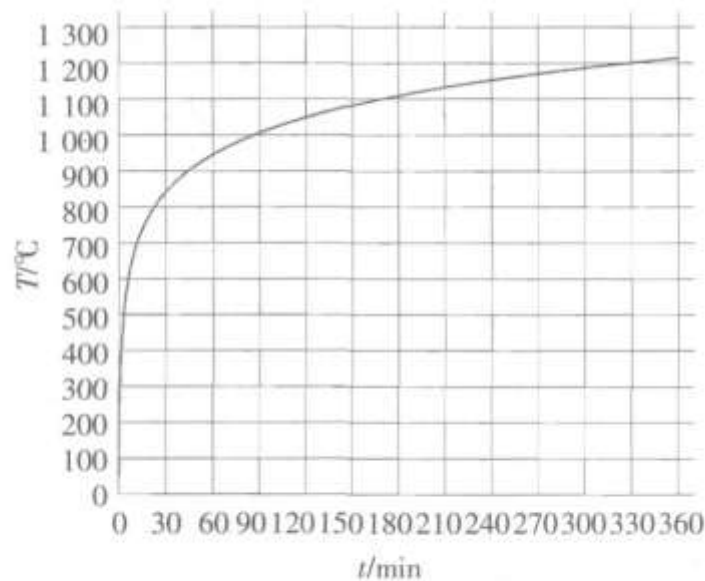


图1 火灾时的标准时间-温度曲线^[5]

所以，火灾是一个逐渐升温的过程，一个优秀的“阻燃+防火+耐火”配方，应考虑不同温度阶段使用不同的助剂达到阻燃、防火、耐火的^[5]效果和作用。

600℃以下时助剂的选择

一旦发生火灾，只要10 min 左右，温度就能升高到600℃以上。所以，**在火灾的前期，应考虑阻燃+抑烟+抗滴落+无毒为主**。减缓火灾蔓延和扩大速度，抑制烟气和有毒物质，给人员更多逃生时间，给消防救援预留更多时间。

常用的阻燃剂：

1. 氢氧化铝
2. 氢氧化镁
3. 磷氮系阻燃
4. 卤素类阻燃剂（经常与三氧化二锑、硼酸锌协效）

...

此温度阶段阻燃剂较容易选择，而且达到规定的阻燃等级的复合高分子材料产品市场也比较常见，配方也比较简单。



打火机的火焰温度
约200~500℃



酒精灯的火焰温度
400—600℃左右

600℃以上时助剂的选择

火灾发生10~20 min 左右，温度就已经升高到600~800℃左右。此时，有机物已几乎分解殆尽，仅剩下一些残炭和氢氧化铝、氢氧化镁所分解出的氧化铝、氧化镁，以及填充体系中可能存在的硅微粉、滑石粉、碳酸钙、白炭黑等无机粉体。

如果用于耐火密封胶：

残余的这些粉体几乎无结构强度，轻按即碎，导致烟雾和火焰扩散，造成人员及财产损失。

如果用于耐火电缆：

这些残余物经常伴随着裂纹和孔隙，极易击穿。

所以，在火灾的温度升高到600℃~800℃以上时，应考虑耐火为主。此时，“提高结构强度”、“防止开裂”、“减少孔隙”、“提高抗击穿强度”就成为了这个温度阶段的重点。



而只有形成“坚硬而致密的陶瓷体”才达到上述的作用和效果。



酒精喷灯的火焰温度
可达800~1000℃左右

怎样获得坚硬而致密的陶瓷体

残余的氧化铝、氧化镁、硅微粉、滑石粉、碳酸钙、白炭黑等无机粉体的熔点都很高，只有温度升高到 1500°C 以上，才能慢慢烧结成陶瓷体，而火灾的温度几乎不可能达到。为了能在较低温度下获得“坚硬而致密的陶瓷体”实现“低温烧结”需要在胶料配方中加入**助熔剂**（fluxing agent），降低形成陶瓷体的温度，达到“低温陶瓷化”的作用和效果。

常用的助熔剂：

1. 硼砂
2. 硼酸锌
3. 陶瓷化硼酸锌
4. 低熔点玻璃粉
5. 氧化锌[日本专利]



常用助熔剂的优缺点对比

1. 硼砂

硼砂即 B_2O_3 （熔点：743℃），但是 B_2O_3 不符合欧盟Reach指令，不能应用于复合高分子材料配方当中。

2. 硼酸锌【山东产】

高温分解成 B_2O_3 和 ZnO ，经过多次试验对比，配方中填充10%普通硼酸锌几乎对形成陶瓷体无明显帮助，马弗炉中800℃烧1小时，残余物强度非常低，轻按即成粉末。

3. 陶瓷化硼酸锌【上海矽菲产】

陶瓷化硼酸锌（玻璃化温度：600~650℃），配方中填充10%陶瓷化硼酸锌可有效帮助形成陶瓷体，马弗炉中800℃烧1小时，残余物强度非常高，形成的陶瓷体按不碎。

4. 低熔点玻璃粉【广东产】

破碎低熔点玻璃粉（玻璃化温度：450~600℃）呈不规则形状，吸油值高，增稠性强，填充10%粘度明显偏高，加工性能下降，但也可有效帮助形成陶瓷体，马弗炉中800℃烧1小时，残余物强度也很高，形成的陶瓷体按不碎。

但是，破碎玻璃粉对人体伤害非常明显，可能导致矽尘肺和皮肤发痒等不适症状。而且，低熔点玻璃粉常含有铅，不符合Reach指令，而无铅低熔点玻璃粉价格奇高，不适合用于阻燃耐火高分子材料配方中。

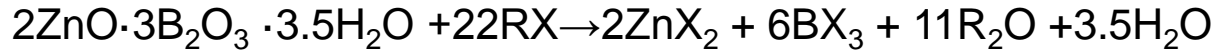
PS：市场中有公司使用结晶硅微粉或熔融硅微粉冒充玻璃粉销售，而这些硅微粉熔点在1700℃以上根本对形成陶瓷体没有一点帮助，请各位工程师注意甄别，切莫上当。

300~600℃时 硼酸锌的作用

▶ 300~600℃时硼酸锌的作用：

- (1) 300℃以上释放出结晶水：吸热冷却、稀释烟雾；
- (2) 吸收含有卤素的毒烟：抑烟、提高能见度、防止中毒；

作用机理：



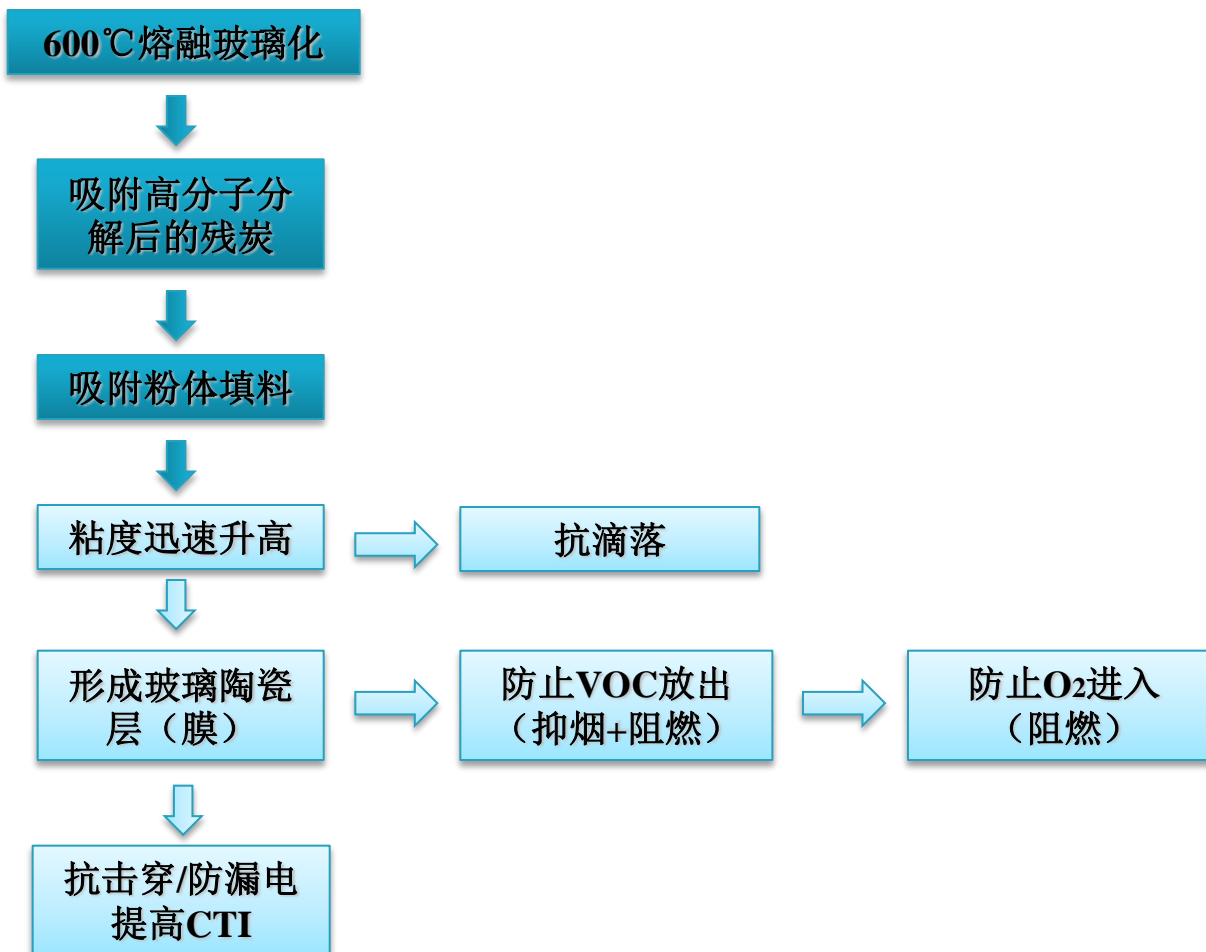
卤化锌 ZnX_2 沸点很高，是固体物质，可覆盖于可燃烧物质表面隔绝空气，抑制可燃性气体产生，同时也阻止了氧化和热的作用。



抑烟 + 阻燃协效



600°C以上时陶瓷化硼酸锌的作用

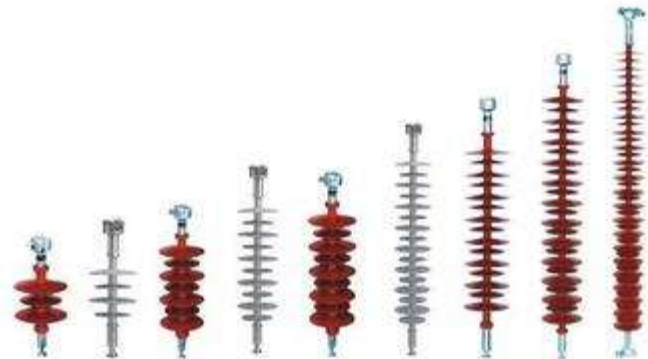


PS: 经试验证明, 普通硼酸锌在温度达到600~800°C时分解成 B₂O₃和ZnO, 是松散白色粉末, 不能低温玻璃化, 不能起到与陶瓷化硼酸锌相同的作用。

提高CTI指数

耐漏电痕迹性，一般用相比起痕指数（**Comparative Tracking Index**，简称**CTI**）来表示。**IEC 112** 标准中的对**CTI** 指标的定义是：在实验过程中，材料受到**50** 滴电解液（一般为**0.1%**的氯化铵水溶液）而没有出现漏电痕迹现象的最大电压值（一般以伏表示）。

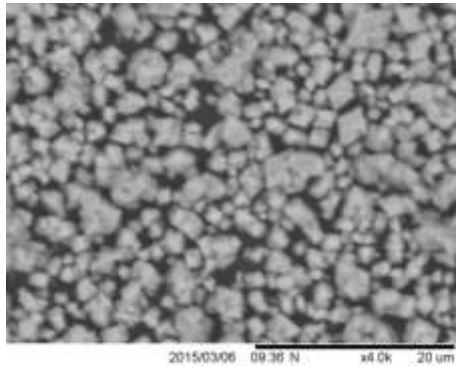
利用陶瓷化硼酸锌或低熔点玻璃粉在高温下形成连续的玻璃陶瓷层（膜），可有效提高**CTI**值。



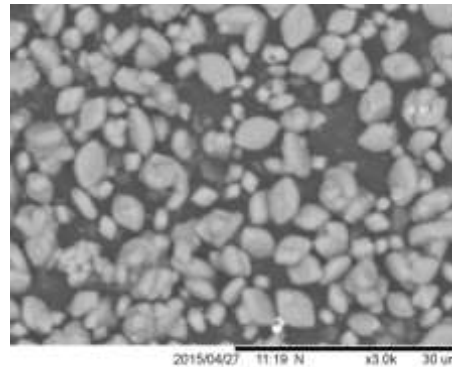
助熔剂横向对比

序号	项目	普通硼酸锌	陶瓷化硼酸锌	低熔点玻璃粉
1	晶体形状	菱形方块	橄榄球形	不规则针状
2	玻璃化温度/°C	--	600~650°C	450~600
3	烧结性 (800°C*1h)	白色粉末	烧结成陶瓷体	烧结成陶瓷体
4	增稠性	居中	低增稠	高增稠

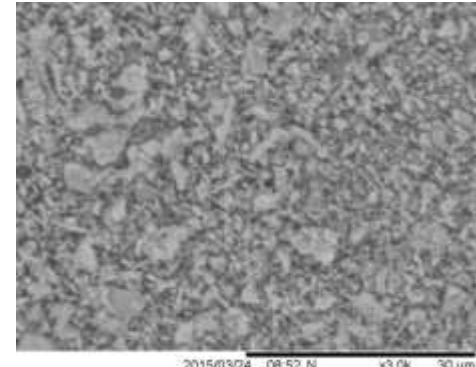
SEM



普通硼酸锌



陶瓷化硼酸锌

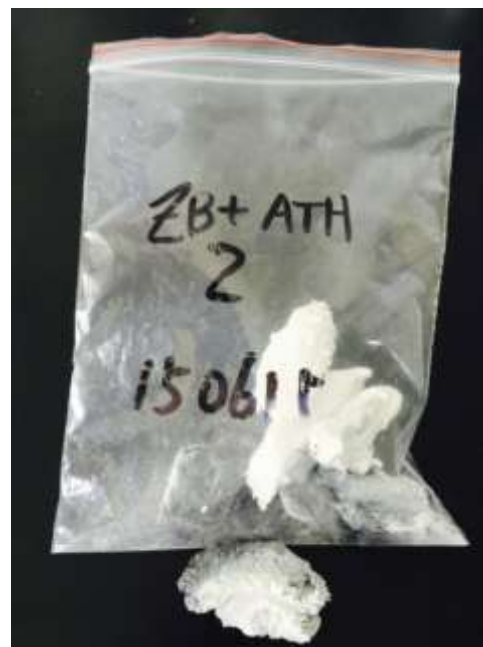


低熔点玻璃粉

普通阻燃硅胶 VS 耐火硅胶



VS



只添加70%氢氧化铝 (ATH)
800°Cx3h

无法陶瓷化，轻按即碎，无结构强度



仅适用于普通阻燃硅胶

20%陶瓷化硼酸锌+50%氢氧化铝 (ATH)
800°Cx3h

可形成陶瓷，硬度高，结构强度好



适用于阻燃+耐火硅胶

试验用树脂：双组份热硫化硅胶

总结

1. 符合阻燃标准的材料却不一定符合耐火标准。
2. 火灾和燃烧是一个过程，在这个过程的不同阶段，要想达到理想的阻燃、防火、耐火标准，研发工程师需要根据不同助剂的特点，选择合适的助剂进行复配，才能获得综合性能优异的耐火配方。
3. 使用打火机、酒精的只能做简单的可燃性与难燃性预判，而耐火高分子复合材料的验证需要专业的设备并委托专业的机构进行评估。



谢谢!

欢迎各位专家批评指正!

技术咨询 Email: rd@spherefiller.com

上海矽菲新材料有限公司
地址: 上海浦东张江高科祖冲之路2288号
手机: 18019236533 赵生
电话: 021-50613383
传真: 021-50477083
<http://www.spherefiller.com>