

热塑性装饰材料点燃性能研究

徐亮^{1,2}, 张和平¹, 万玉田¹

(1. 中国科学技术大学火灾科学国家重点实验室, 合肥 230027; 2. 浙江省消防总队, 杭州 310014)

[摘要] 利用锥形量热仪研究了典型热塑性装饰材料的点燃性能, 并利用数值模拟结合线性回归方法导出了适合热中型材料的点燃模型。利用此模型对实验得到的点燃时间进行了分析, 得到了材料的临界热辐射通量、点燃温度与热物性参数, 结果表明研究得到的材料热辐射通量与点燃温度、点燃时间和文献中给出的值比较吻合, 导出的模型具有较好的适用性。

[关键词] 热塑性材料; 点燃性能; 临界热辐射通量; 点燃温度

[中图分类号] TK121 [文献标识码] A [文章编号] 1009-1742(2007)12-0039-05

1 引言

建筑装饰材料因其美观效果在建筑内得到大量的应用。目前的建筑装饰材料已由传统的不可燃的石材类转向可燃的木质和塑料材料。塑料装饰材料因其质轻、便宜、加工方便和防水、耐腐蚀等优点, 在家居装饰中得到了广泛的应用, 并随着科技的发展逐步代替木质装饰材料。目前的塑料装饰材料都是由热塑性材料制作, 具有热值高、发烟量大、毒性大等特点, 一旦发生火灾将给人员和财产带来巨大损失, 同时也会大大增加消防队的扑救难度。

火灾的发生始于可燃物的点燃, 因此研究可燃材料的点燃性能, 对于更好地预防火灾的发生以及早期有效地扑灭火灾具有重要的意义。前人在此方面, 已经开展过一些研究。Spearpoint^[1]提出了临界热辐射流的概念, 认为如果达不到临界热流将不会发生着火。因此, 临界热流是判断材料是否着火的重要判据。Delichasios^[2]认为, 材料点燃时间的计算要根据热辐射量的不同采用不同的模型, 分为热薄型和热厚型。Hopkins^[3]通过假设在热穿透厚度上温度分布满足二次多项式, 利用积分的方法推导出了热厚型材料的点燃方程, 并利用该方程对多种热塑性材料的点燃

性能进行了研究。热塑性材料的种类繁多, 且点燃性能随材料的厚度、加工工艺和添加剂的不同会有很大的差异。作者利用锥形量热仪对目前市场上最常见的热塑性装饰材料 PE, PP, PS, PVC 的点燃性能进行研究, 并通过数值分析的手段获得各材料的临界热辐射通量、点燃温度和热物性参数。

2 锥形量热仪点燃实验

点燃实验在锥形量热仪中进行, 锥形量热仪(图1)是美国国家标准技术局(NIST)的Basbauskas于1982年提出的。它采用耗氧原理^[4]测定材料的热释放速率。所谓耗氧原理就是材料燃烧时每消耗1 kg的氧气所释放出的热量基本上是一样的, 大约为13.1 MJ(误差在5%以内)。建筑业和商业中普遍使用的大多数塑料和其他固体材料都遵循这个规律。目前, ISO 6550标准, ASTM E1354标准以及其他发达国家的一些标准都把锥形量热仪法作为材料燃烧性能测试的标准实验方法。实验采用的材料包括3 mm厚与5 mm厚的PE, PP, PS和3 mm厚的PVC, 样品按照ISO 5660的标准切割成100 mm × 100 mm的试样。实验采用的热辐射强度有25 kW, 35 kW和50 kW, 对每种热辐射强度进行2次实验,

[收稿日期] 2007-02-02

[基金项目] 国家重点基础研究专项经费资助(2001CB409603)

[作者简介] 徐亮(1981-), 男, 江西景德镇市人, 中国科学技术大学火灾科学国家重点实验室博士研究生

结果取平均值。这些热辐射水平可以代表可燃物在小规模火灾和中等规模火灾中接收到的热辐射值。

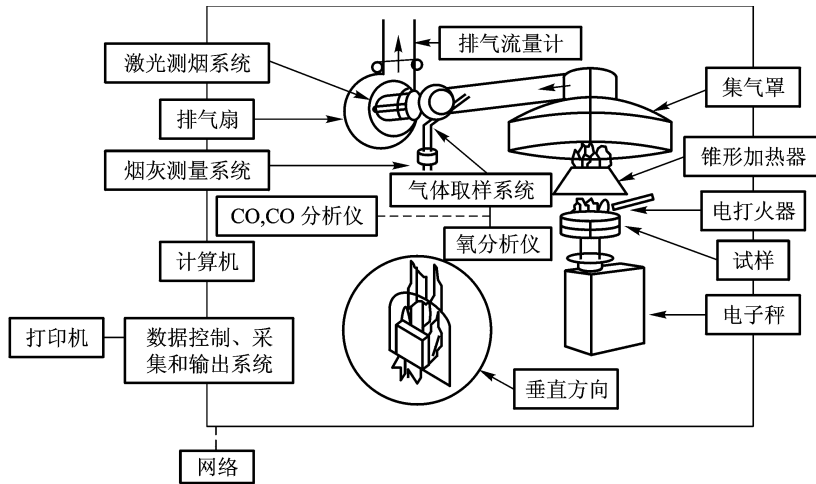


图1 锥形量热仪结构示意图

Fig. 1 Structure of cone calorimeter

3 结果分析与讨论

通过分析实验记录可以发现不同材料的点燃过程差异很大。PE 和 PP 材料点燃过程中其表面颜色会从初始的白色逐渐变为透明,这是因为随着温度的升高,材料内部的微晶结构被破坏,成为一种无序的状态,因而具有透光性^[5]。薄的 PE 材料,在加热过程中先是稍微熔胀,然后收缩并点燃,厚的 PE 材料的熔胀与收缩现象不明显;薄的 PP 材料,在加热过程中会有大的熔胀并在熔胀状态下点燃,厚的 PP 材料只有稍微的熔胀;PS 材料在点燃过程中其表面颜色会逐渐地变黄黑,基本没有熔胀,材料点燃后即释放出大量的黑烟;PVC 材料在加热不久后表面即能观察到有热解气析出,但此时材料并不能被引燃,只有再经过一段时间加热后,材料才被点燃,PVC 的这种现象可能与材料的热解机理有关,在温度较低时 PVC 主链上的氯原子与氢原子即可发生消除反应,产生氯化氢气体^[6],在第一阶段观察到的热解气应该是氯化氢,只有当温度进一步升高时,材料才热解出可燃的气体。

表 1 给出了各热辐射强度下试样的点燃时间。从表中可以看出,随着热辐射通量的增大,材料点燃时间迅速缩短。薄的材料的点燃时间要比厚的材料短;PP 的点燃时间要短于 PS 的点燃时间,PS 点燃时间又短于 PE 点燃时间,而对于 PVC 材料,在 25 kW 和 35 kW 热辐射强度下其点燃时间要比 PS 长,比 PE 短,在 50 kW 热辐射强度下其点燃时间要

比所有的材料都要小。根据实验结果可以得到如下结论:PE 的点燃性能次于 PS,PS 又次于 PP。但对于 PVC 则暂时无定论。

表 1 试样点燃时间

Table 1 Sample ignition times

材料	试样厚度/mm	热辐射强度 /kW·m ⁻²	点燃时间/s
PE	3	25	172
		35	102
		50	47
	5	25	251
		35	105
		50	52.7
PP	3	25	64
		35	46.7
		50	25.7
	5	25	102
		35	58
		50	29.8
PS	3	25	98.3
		35	56.6
		50	28.4
	5	25	155
		35	72
		50	32.7
PVC	3	25	117.6
		35	57
		50	18.5

材料的点燃时间仅仅是材料点燃性能的一个表现参数,更全面的材料点燃性能应该包括材料的临界热辐射通量,材料的点燃温度与材料的热物性,前

两个参数确定材料能够点燃的临界状态,最后一个参数确定在材料能够被点燃的前提下,材料的点燃时间。对于材料的临界热辐射通量和点燃温度可以通过实验的方法测量得到,而要获得准确的材料的热物性参数比较困难,因为在材料的点燃过程中材料的温度往往会有比较大的变化,而材料热物性参数往往随温度变化而变化。目前比较常见的获取以上参数的办法是利用点燃模型,根据实验得到的材料的点燃时间来导出材料的各个参数。

热厚型材料点燃公式^[7]

$$t_{ig} = \frac{\pi}{4} k \rho c \left[\frac{T_{ig} - T_0}{\dot{q}_e'' - \dot{q}_{cr}''} \right]^2 \quad (1)$$

热薄型材料点燃公式^[8]

$$t_{ig} = \rho c L_0 \left[\frac{T_{ig} - T_0}{\dot{q}_e'' - \dot{q}_{cr}''} \right] \quad (2)$$

其中: $\dot{q}_{cr}'' = h_c (T_{ig} - T_\infty) + \varepsilon \sigma (T_{ig}^4 - T_\infty^4)$,是临界热辐射通量, kW ; k 是材料的导热系数, $W/(m \cdot K)$; ρ 是材料密度, kg/m^3 ; c 是材料比热容, $J/(kg \cdot K)$; T_{ig} 是材料点燃温度, K ; T_0 是材料初始温度, K ; \dot{q}_e'' 是外加热辐射通量; L_0 是材料厚度; h_c 是对流换热系数; ε 是发射率; T_∞ 是环境温度。

对于热厚型材料利用 $t_{ig}^{-1/2}$ 对 \dot{q}_e'' 作直线拟合,根据直线的截距可确定 \dot{q}_{cr}'' ,根据直线的斜率可确定材料的热物性;对于热薄型材料利用 t_{ig} 对 \dot{q}_e'' 作直线拟合,根据直线的截距可确定 \dot{q}_{cr}'' ,根据直线的斜率可确定材料的热物性;根据得到的 \dot{q}_{cr}'' 可以利用迭代的方法求解出材料点燃温度。

根据 Esko Mikkola 的研究^[8],符合热薄型的材料厚度应小于 1 mm,而符合热厚型的材料的厚度一般应大于 15 mm,该值与辐射通量有关。由于作者所研究的材料的厚度在 3 ~ 5 mm,既不适用热薄型点燃模型也不适用于热厚型点燃模型,而是介于热薄型与热厚型之间,称之为热中型。目前还没有热中型材料点燃的理论模型,作者将利用数值模拟与线性回归的方法对该类材料的点燃进行研究。

为了研究的方便,对于材料的传热做如下的简化:**a.** 材料的厚度相对面积而言很小,因此可假设材料中的传热为一维热传导;**b.** 材料受热面的热损失为 \dot{q}_{cr}'' 。图 2 给出了传热示意图。

对应的控制方程与初始边界条件如下:

$$\text{传热方程: } \frac{dT}{dt} = \alpha \frac{d^2 T}{dx^2} \quad (3)$$

$$\text{初始条件: } T(x, 0) = T_0 \quad (4)$$

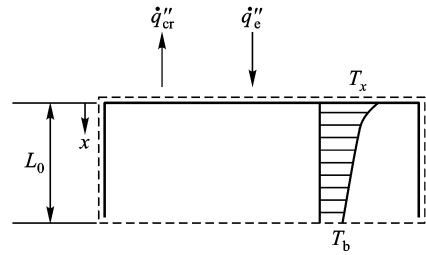


图 2 传热示意图

Fig. 2 Schematic diagram of heat transfer

$$\text{边界条件: } x = 0, -k \frac{dT}{dx} = \dot{q}_e'' - \dot{q}_{cr}'' \quad (5)$$

$$x = L_0, -k \frac{dT}{dx} = 0 \quad (6)$$

为研究方便,将方程无量纲化:

$$\xi = \frac{x}{L_0} \quad \tau = \frac{\alpha t}{L_0^2} \quad \theta = \frac{T - T_0}{T_{ig} - T_0} \quad \chi = \frac{-\Delta \dot{q}'' L_0}{k(T_{ig} - T_0)}$$

$$\text{无量纲化方程: } \frac{d\theta}{d\tau} = \frac{d^2 \theta}{d\xi^2} \quad (7)$$

$$\text{初始条件: } \theta(\xi, 0) = 0 \quad (8)$$

$$\text{边界条件: } \xi = 0, \frac{d\theta}{d\xi} = \chi \quad (9)$$

$$\xi = 1, \frac{d\theta}{d\xi} = 0 \quad (10)$$

将此无量纲化的方程在时间方向上采用隐式格式进行有限差分离散。设有 N 个沿空间某一方向等距分布温度方格(如图 3)。方格长度 $\Delta \xi = 1/(N-1)$,方格两端长度 $\Delta \xi/2$ 。每个格子上的差分方程为

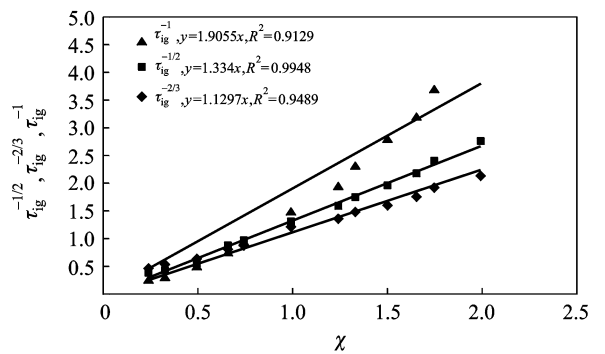


图 3 空间网格划分示意

Fig. 3 Distribution of the special grid

$$\frac{d\theta_i}{d\tau} = \frac{\theta_{i-1} - 2\theta_i + \theta_{i+1}}{\Delta \xi^2} \quad i = 2, \dots, N-1 \quad (11)$$

$$i = 1, \frac{d\theta}{d\tau} = \frac{2}{\Delta\xi^2}(\theta_2 - \theta_1) - \frac{2\chi}{\Delta\xi} \quad (12)$$

$$i = N, \frac{d\theta}{d\tau} = \frac{2}{\Delta\xi^2}(\theta_{N-1} - \theta_N) \quad (13)$$

$$\text{初始条件: } \theta(0) = 0 \quad (14)$$

从离散的方程可以看出,方程的解只依赖于无量纲的热辐射通量 χ_0 。由于热塑性材料的导热系数 k 大都在 0.2 左右,临界热辐射通量 \dot{q}_{cr} 在 10 kW/m² 左右,材料点燃温度 T_{ig} 在 300 °C 左右,将这些值包括 $L_0 = 3$ mm 代入 χ 表达式即可以确定,但外界热辐射通量为 15 ~ 50 kW/m² 时,对应的 χ 变化为 0.25 ~ 2。利用 matlab 对该取值内的离散方程组进行求解,表 2 给出了所对应的材料的点燃时间 τ_{ig} 。

表 2 不同热辐射强度下的点燃时间

Table 2 Ignition time under different heat flux

$\Delta q'' / (\text{kW} \cdot \text{m}^{-2})$	χ	τ_{ig}
5	0.25	3.902
10	0.5	2.023
15	0.75	1.065
20	1	0.6786
25	1.25	0.503
30	1.5	0.359
35	1.75	0.2677
40	2	0.2175

由于热厚型材料与热薄型材料的点燃时间的幂次方(热厚 - 1/2, 热薄 - 1)与热辐射通量成线性关系。因此,作者将 matlab 计算得到的无量纲点燃时间的幂次方与热辐射通量进行线性拟合,得到相关量最好的拟合关系。图 4 给出了按照热厚型、热薄型以及最佳幂次拟合的曲线。

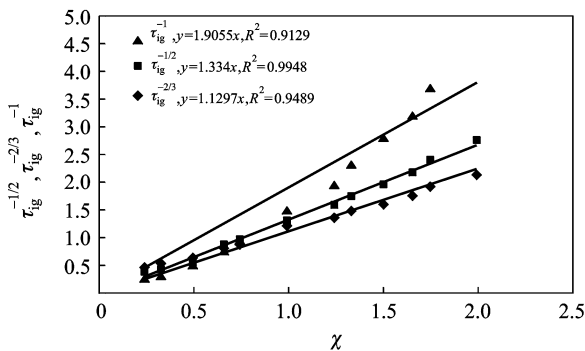


图 4 不同幂次拟合曲线

Fig. 4 Power-law fitted curves

从拟合曲线可以看出热中型材料的点燃时间与

热辐射的 -2/3 次方成线性关系。也即 $\tau_{ig}^{-2/3} = 1.3415\chi$, 将点燃时间表达式 $\tau = \frac{\alpha t}{L_0}$ 和热辐射通量表表达式 $\chi = \frac{-\Delta \dot{q}'' L_0}{k(T_{ig} - T_0)}$ 带入上式,整理后可以得到热中型材料的点燃时间表达式:

$$t_{ig} = 0.65\rho c \sqrt{kL_0} \left[\frac{T_{ig} - T_0}{\Delta \dot{q}''} \right]^{3/2} \quad (14)$$

将上式进行变换,得到:

$$t_{ig}^{-2/3} \cdot \frac{(0.65\rho c \sqrt{k})^{-2/3}}{T_{ig} - T_0} \cdot (\dot{q}_{cr}'' - \dot{q}_{cr}'') \quad (15)$$

由式(15)的左端 $t_{ig}^{-2/3} \cdot L_0^{1/3}$ 对 \dot{q}_{cr}'' 做直线,由斜率可以求出热物性参数 $\frac{(0.65\rho c \sqrt{k})^{-2/3}}{T_{ig} - T_0}$, 由截距可以得到材料的临界热辐射通量 \dot{q}_{cr}'' , 由 $\dot{q}_{cr}'' = h_c [T_{ig} - T_\infty] + \varepsilon \sigma [T_{ig}^4 - T_\infty^4]$ 取对流换热系数^[9] $h_c = 10 \text{ W}/(\text{k} \cdot \text{m}^2)$, 发射率 $\varepsilon = 1$, 可以迭代算出点燃温度 T_{ig} 。

将实验测得的 4 种材料的点燃时间利用上述方法进行分析,图 5 ~ 图 8 给出了 4 种材料的拟合曲线。表 3 是导出的热物性参数、临界热辐射通量、点燃温度与文献^[9~11]值的比较。

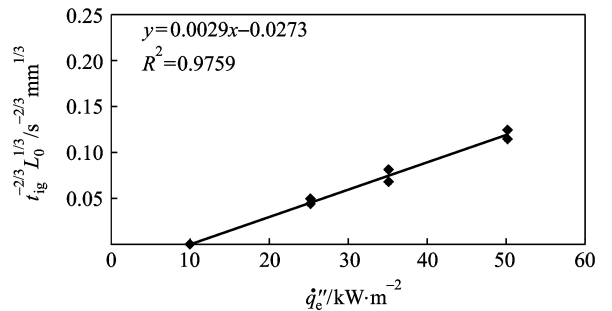


图 5 PE 拟合曲线

Fig. 5 Fitted line for PE

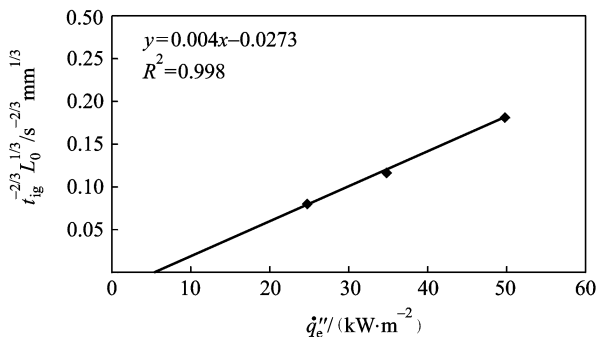


图 6 PP 拟合曲线

Fig. 6 Fitted line for PP

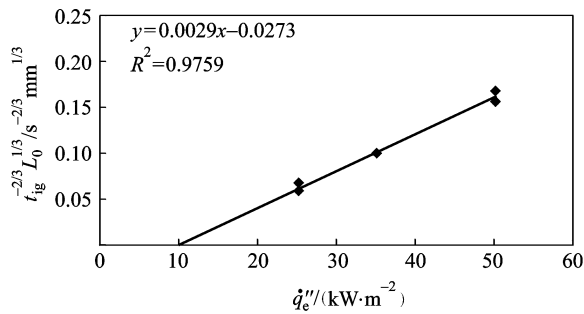


图7 PS拟合曲线

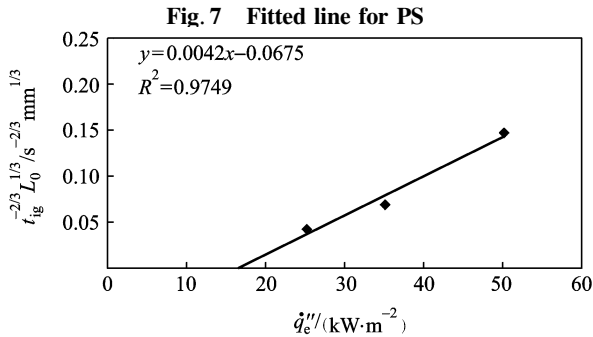


图8 PVC拟合曲线
Fig. 8 Fitted line for PVC

表3 材料参数的比较

Table 3 Material properties deduced and from literature

材料	$\rho c \sqrt{k} \cdot 10^{-6} / (\text{JW}^{1/2} \cdot \text{k}^{-3/2} \cdot \text{m}^{-7/2})$	$q''_{cr} / (\text{kW} \cdot \text{m}^{-2})$		$T_{ig} / ^\circ\text{C}$	
		导出值	文献值	导出值	文献值
PE	1.99	9.4	9.0 ~ 13.5	310	315 ~ 330
PP	2.10	5.6	5.0 ~ 6.5	225	250 ~ 360
PS	1.31	8.9	-	300	340
PVC	0.76	16	15	405	340 ~ 420

从表3可以看出,PVC材料的临界热辐射通量与点燃温度分别为 16 kW/m^2 和 $405 \text{ }^\circ\text{C}$,这个值高于PE,PS和PP的相应值,PP的易点燃性能最好,只需较低的热辐射强度即可被引燃,其次是PS,然后是PE,最后是PVC,PVC的易点燃性能最差,需要较高的热辐射强度才能被引燃。由公式(14)可以看出材料的点燃时间与热物性参数、材料厚度和点燃温度成正比的比例关系,与热辐射强度成反的比例关系,这与实验结果相一致。分析材料的物性参数可以看出 $\text{PVC} < \text{PS} < \text{PE} < \text{PP}$,材料的热物性参数越小说明材料的升温能力越强,这也就解释了为什么PVC材料,在 25 kW 和 35 kW 热辐射强度下点燃时间要比PS长,比PE短,而在 50 kW 热辐射强度下点燃时间比所有的材料都要小。

由表3可知,利用作者所导出的模型得到的参数与文献值比较符合,说明该热中型材料点燃模型

具有很好的适用性。

4 结论

利用锥形量热仪对热塑性装饰材料PP,PE,PS和PVC的点燃性能进行了研究,得到了各种材料点燃过程中的现象;利用数值模拟和线性回归的方法得到了热中型材料点燃模型;利用该模拟对材料的点燃性能进行分析,结果表明PVC材料最不易点燃,其临界热辐射通量和点燃温度分别为 16 kW/m^2 和 $405 \text{ }^\circ\text{C}$,其次是PE相应的临界热辐射通量和点燃温度分别为 9.4 kW/m^2 和 $310 \text{ }^\circ\text{C}$,再次是PS相应的临界热辐射通量和点燃温度分别为 8.9 kW/m^2 和 $300 \text{ }^\circ\text{C}$,最易点燃的是PP,其临界热辐射通量和点燃温度分别为 5.6 kW/m^2 和 $225 \text{ }^\circ\text{C}$;模型析出的参数值与文献中给出的值比较一致,说明该模型具有很好的适用性。

参考文献

- [1] Spearpoint J M. Predicting the Ignition and Burning Rate of Wood in the Cone Calorimeter Using an Integral Model [M]. Baltimore: University of Maryland, 1999
- [2] Delichatsios M A. Ignition time for the thermally thick and intermediate conditions in flat and cylindrical geometries[J]. Fire Science and Technology Laboratory, 1995, 102(3): 2s33 ~ 244
- [3] Hopkins D Jr, Quintiere J G. Material fire properties and predictions for thermoplastics [J]. Fire Safety Journal, 1996, 26(3): 241 ~ 268
- [4] Huggett C. Estimation of rate of heat release by means of oxygen consumption measurements [J]. Fire and Materials, 1980, 4:61 ~ 65
- [5] 杨惠娣,赵红玉,蒋震宇. 聚合物科学入门[M]. 北京:北京轻工业出版社,1986
- [6] 钟世云,许乾慰,王公善. 聚合物降解与稳定化[M]. 北京:北京化学工业出版社,2002
- [7] Delichatsios M A, Panagiotou T H, Kiley F. The use of time to ignition data for characterizing the thermal inertia and the minimum (critical) heat flux for ignition or pyrolysis[J]. Combustion and Flame 1991, 84:323 ~ 332
- [8] Mikkola E, Wicchman I S. On the thermal ignition of combustible materials. [J] Fire and Materials, 1989, 14(3): 87 ~ 96
- [9] Quintiere J G, Rhodes B T. Fire growth models for materials[D]. Department of Fire Protection Engineering University of Maryland, 1994
- [10] Thomson H E, Drysdale D D. Flammability of plastics I: ignition temperatures [J]. Fire and Materials, 1987, 11(4): 163 ~ 172
- [11] Silcock G W H, Shields T J. A Protocol for analysis of time to ignition data from bench scale tests[J]. Fire Safety Journal, 1995, 24(1): 75 ~ 95

(cont. on p. 52)