

雷毅 梁栋◎著

聚氨酯软泡材料 热解与阴燃特性

JUANZHI RUANPAO CAILIAO
RENJIE YU YINRAN TEXING



中山大學出版社
SUN YAT-SEN UNIVERSITY PRESS

014052258

TQ328.3
02

化学物理 有机化学

雷毅 梁栋◎著

聚氨酯软泡材料 热解与阴燃特性

JUANZHI RUANPAO CAILIAO
RENJIE YU YINRAN TEXING



中山大学出版社
SUN YAT-SEN UNIVERSITY PRESS

· 广州 ·



北航

C1739029

TQ328.3

02

版权所有 翻印必究

图书在版编目 (CIP) 数据

聚氨酯软泡材料热解与阴燃特性/雷毅, 梁栋著. —广州: 中山大学出版社, 2013. 12

ISBN 978 - 7 - 306 - 04732 - 8

I. ①聚… II. ①雷… ②梁… III. ①聚氨酯—泡沫塑料—热分解法 ②聚氨酯—泡沫塑料—着火特性 IV. ①TQ328.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 267016 号

出 版 人: 徐 劲

策划编辑: 周建华 赵丽华

责任编辑: 赵丽华

封面设计: 曾 斌

责任校对: 张礼凤

责任技编: 何雅涛

出版发行: 中山大学出版社

电 话: 编辑部 020 - 84111996, 84113349, 84111997, 84110779

发行部 020 - 84111998, 84111981, 84111160

地 址: 广州市新港西路 135 号

邮 编: 510275 传 真: 020 - 84036565

网 址: <http://www.zsup.com.cn> E-mail: zdcbs@mail.sysu.edu.cn

印 刷 者: 虎彩印艺股份有限公司

规 格: 787mm × 1092mm 1/16 10 印张 213 千字

版次印次: 2013 年 12 月第 1 版 2013 年 12 月第 1 次印刷

印 数: 1 ~ 1000 册 定 价: 29.00 元

如发现本书因印装质量影响阅读, 请与出版社发行部联系调换

前 言

阴燃是一种发生在气固相界面处的化学反应,而没有气相火焰的缓慢燃烧现象,多发生在多孔积炭型材料中。随着城市的现代化,大量易燃的多孔类高分子聚合物广泛应用于建筑、装饰领域,由此导致的阴燃火灾时有发生,释放出大量浓烟和有毒气体,严重危及人民的生命财产。与有焰火灾相比,阴燃在实验和理论方面的研究比较缺乏,因此,阴燃在火灾科学研究中具有重要的现实意义。

本书以典型多孔类聚氨酯软泡作为研究对象,对利用实验模拟、理论分析和数值拟合的方法研究其热解动力学、竖直向上阴燃火灾特性及影响因素进行了系统的介绍。

本书介绍利用热重—红外联用技术研究无阻燃聚氨酯软泡在不同气氛和升温速率下的热解行为和气体释放规律。描述可燃物在氮气和空气气氛下的热解过程的“双组分两阶段”和“多组分四阶段”表观动力学模型,采用 Coats-Redfern 模式拟合法计算出各步失重反应的表观动力学参数及相关研究结果。

本书还介绍了基于遗传算法求解聚氨酯热分析动力学模型的新方法。通过反应速率方程建立整个实验温度范围内固体组分失重模型,计算出各步动力学参数和化学计量数。利用竖直向上阴燃实验得出不同加热时间、热流强度、氧化剂流量和氧气浓度工况下对聚氨酯软泡阴燃点燃的影响规律、可燃物特征温度和温度分布等及相关研究结果。

进一步介绍了基于阴燃实验数据分析了不同工况下阴燃反应速度、阴燃波形成、传播过程中各阴燃反应区域的变化状况,以及各测量点温度、温度导数和烟气中各组分变化,采用向前差分拟合法得到阴燃二维和三维变化图等及相关研究结果。

本书在编写过程中,得到广东省消防科学技术重点实验室、广东省公安厅火灾物证鉴定技术重点实验室、中山大学安全工程研究中心多位专家的指导,在此深表感谢!

本书中的研究工作得到广东省消防科学技术重点实验室建设项目(2010A060801010)和广东省科技计划项目“阴燃火灾调查与物证鉴定关键技术研究(2009A030302002)”的资助,特此致谢!

由于时间仓促,作者水平有限,书中难免有不妥之处,敬请同行们给予批评指正。

作 者

2013 年 10 月

目 录

1 绪 论	(1)
1.1 引言	(1)
1.2 聚氨酯软泡和阴燃的相关术语	(3)
1.3 热解与阴燃研究进展	(6)
1.3.1 聚氨酯软泡表观热解动力学进展	(7)
1.3.2 基于遗传算法求解动力学模型研究进展	(8)
1.3.3 同向阴燃点燃分析研究进展	(10)
1.3.4 同向阴燃火灾的研究进展	(12)
1.3.5 阴燃向有焰火转化研究进展	(14)
1.3.6 阴燃燃烧数理模型研究进展	(20)
2 聚氨酯软泡表观热解(燃烧)动力学机理	(27)
2.1 引言	(27)
2.2 实验条件与方法	(27)
2.3 实验结果分析与讨论	(28)
2.3.1 试样 FTIR 分析	(28)
2.3.2 氮气气氛下 TG-FTIR 分析	(29)
2.3.3 空气气氛下 TG-FTIR 分析	(30)
2.4 Coats-Redfern 模式拟合法计算表观动力学模型	(34)
2.4.2 氮气气氛下聚氨酯软泡表观动力学参数	(37)
2.4.3 空气气氛下表观动力学参数	(38)
2.5 小结	(41)
3 基于遗传算法求解聚氨酯软泡表观热解动力学模型	(42)
3.1 引言	(42)
3.2 全局表观动力学模型	(42)



3.3	遗传算法计算动力学模型步骤	(45)
3.4	遗传算法优化结果与分析	(49)
3.4.1	氮气气氛下拟合结果分析	(49)
3.4.2	空气气氛下拟合结果分析	(54)
3.5	小结	(59)
4	竖直向上聚氨酯软泡阴燃点燃实验和分析	(61)
4.1	引言	(61)
4.2	实验装置及条件	(61)
4.2.1	小尺寸阴燃实验台的搭建	(61)
4.2.2	实验工况	(64)
4.2.3	实验步骤	(65)
4.3	加热时间的影响	(66)
4.3.1	聚氨酯软泡热解动力学的影响	(69)
4.3.2	TC1 温度和温度导数在氧化反应阶段的变化	(70)
4.3.3	TC1, TC2, TC3 和 TC4 温度导数对比分析	(72)
4.4	热流强度的影响	(74)
4.4.1	热流强度对 TC1, TC2 和 TC3 的影响	(79)
4.4.2	点燃过程无化学反应模拟分析	(80)
4.4.3	热流强度对点燃时间的影响	(84)
4.5	氧化剂流量的影响	(85)
4.5.1	氧化剂流速对 TC1, TC2, TC3 温度和升温速率的影响	(88)
4.5.2	氧化剂流速对阴燃点燃时间的影响	(89)
4.6	氧气浓度的影响	(90)
4.6.1	氧气浓度对 TC1, TC2, TC3 温度和升温速率的影响	(94)
4.6.2	氧气浓度对点燃时间的影响	(95)
4.7	阴燃点燃过程理论分析	(96)
4.8	小结	(100)
5	聚氨酯软泡阴燃传播过程和生成物分析	(102)
5.1	温度差分拟合	(102)
5.2	实验结论与分析	(105)
5.2.1	加热时间的影响	(105)
5.2.2	热流强度的影响	(112)
5.2.3	氧化剂流量的影响	(125)



5.2.4 氧气浓度的影响	(130)
5.3 聚氨酯软泡阴燃过程中烟气和燃烧产物变化特性的研究	(135)
5.3.1 实验系统和实验方法	(136)
5.3.2 烟气成分分析	(138)
5.3.2 烟气冷凝液分析	(140)
5.3.3 聚氨酯软泡燃烧产物红外光谱分析	(142)
5.4 小结	(144)

参考文献	(146)
------------	-------

火灾，还对人民生命财产安全产生严重的危害。火灾防治工作事关人民群众生命财产安全，事关社会稳定、政治稳定、经济发展和国计民生。对于火灾，我国古代人们就总结出“防为上，救次之，戒为下”的经验^[1]。随着社会不断发展，在社会财富日益增多的同时，导致发生火灾的危险因素也在增多，火灾的危害性也越来越大（见图1-1）。

表1-1 我国近年火灾事故统计最高统计^[2]

年份	火灾数 (起)	死亡人数 (人)	受伤人数 (人)	直接财产损失 (万)	受灾户数 (万户)
2009	129 321	1 736	651	162 350.7	9.9
2008	153 335	1 521	743	182 302.5	10.4
2007	163 521	1 617	969	112 415.8	12.6
2006	223 702	1 512	1 418	78 446.9	12.4
2005	241 941	2 496	2 506	135 287.5	22.6
2004	252 704	2 538	2 990	167 197.3	20.1
2003	253 932	2 482	2 087	159 088.6	20.2
2002	256 315	2 393	3 414	154 466.4	20.4
2001	218 764	2 354	3 733	160 326.1	17.5
2000	180 185	5 921	4 404	152 217.3	15.4

伴随着城市的现代化进程，各种新型建筑及装饰装修材料大量涌现，而相当多的产品含有大量可燃或易燃的高分子聚合物，很少的热量就可能引发火灾的发生，释放出大量浓烟和有毒气体，直接危及人民的生命、财产^[3]。如1986年由某地区的某头引燃油桶所致哈尔滨白天鹅宾馆火灾；1987年由干阴燃导致北京某处的大兴县时林火灾；2004年吉林市丰满区丰满头引发的重大火灾，造成34人死亡，70多人受伤。这些由阴燃引发的火灾均造成了巨大的经济损失和人员伤亡。在近期的城市火灾统计中^[4]，由阴燃进一步引发的火灾，与所有其他原因导致的火灾相比，在数量上居于

1 绪 论

1.1 引言

火灾一直是影响社会经济发展的重要灾害，它不仅直接或间接地造成相当大的经济损失，还对人民生命安全产生严重的危害。火灾防治工作事关人民群众生命财产安全，事关社会安定、政治稳定、经济发展和国计民生。对于火灾，我国古代人们就总结出“防为上，救次之，戒为下”的经验^[1]。随着社会的不断发展，在社会财富日益增多的同时，导致发生火灾的危险因素也在增多，火灾的危害性也越来越大（见表 1-1）。

表 1-1 我国近年来火灾事故相关数据统计^[2]

年份	发生数 (起)	死亡人数 (人)	受伤人数 (人)	直接经济损失 (万)	人口火灾发生率 (1/10 万人)
2009	129 381	1 236	651	162 390.7	9.7
2008	136 835	1 521	743	182 202.5	10.4
2007	163 521	1 617	969	112 515.8	12.6
2006	222 702	1 517	1 418	78 446.8	17.4
2005	235 941	2 496	2 506	136 287.5	18.6
2004	252 704	2 558	2 969	167 197.3	20.1
2003	253 932	2 482	3 087	159 088.6	20.3
2002	258 315	2 393	3 414	154 446.4	20.6
2001	216 784	2 334	3 781	140 326.1	17.5
2000	189 185	3 021	4 404	152 217.3	15.4

伴随着城市的现代化进程，各种新型建筑及装饰装修材料大量涌现，而相当多的产品含有大量可燃或易燃的高分子聚合物，很少的热量就可能导致阴燃火灾的发生，释放出大量浓烟和有毒气体，直接危及人民的生命、财产^[3]。如 1986 年由未熄灭的烟头引燃地毯阴燃导致的哈尔滨白天鹅宾馆火灾；1987 年由于阴燃导致死灰复燃的大兴安岭森林火灾；2004 年吉林市中南商厦由烟头引发的重大火灾，造成 54 人死亡，70 多人受伤。这些由阴燃引发的火灾均造成了巨大的经济损失和人员伤亡。在美国的城市火灾统计中^[4,5]，由阴燃进一步引发的火灾，与所有其他原因导致的火灾相比，在数量上居于

首位。还有在森林中,长年积累的大量死亡的枝叶、杂草会在地面上形成相当厚的可燃物层,其厚度可达数米。此外,由于地表深层煤自燃而引发的阴燃使中国每年有2亿吨煤炭消耗殆尽,大量有害气体和煤灰被释放到空气中,导致大规模的温室效应,对生态环境和人类生活造成了极大的威胁^[6]。

根据燃烧过程中是否有火焰产生可将火灾分为阴燃(smoldering)和明火(flaming)(见图1-1)。明火为有焰火燃烧,是可燃物(固体、液体、气体)受热发生分解生成小分子的可燃性气体,与氧化剂发生强烈的化学反应,并伴有发光发热为主,释放出的热量又进一步促使可燃物发生热解生成小分子的可燃性气体的一种快速传播的燃烧过程^[7]。阴燃(亦称闷烧),Ohlemiller 首先把其描述为依靠固体可燃物与氧气间的异相表面反应所放出的热量维持自身传播的一种缓慢、低温、无火焰燃烧过程^[8]。在实际火灾(如室内火灾、森林火灾、煤矿火灾等)中,由于燃烧过程中氧气浓度的变化,阴燃与明火常常同时存在或互相转化。

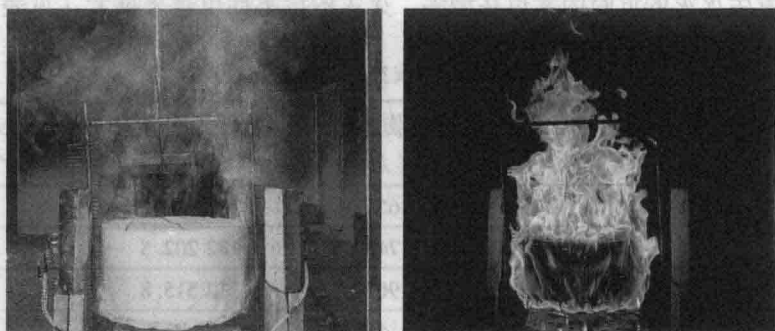


图1-1 聚氨酯材料阴燃和有焰火燃烧

阴燃与明火燃烧相比显著的特点是:缓慢、低温和无焰^[9]。阴燃是通过可燃物自身与氧气间的异相表面反应所释放的热量和从反应区通过热导对流辐射到周围环境的热量之间的平衡而得以自维持传播。因此,阴燃现象与机理涉及化学反应动力学、流体力学、多孔介质的传热传质和表面化学反应等诸多问题,决定阴燃燃烧的内部因素包括热化学参数、可燃物物理性质(如空隙率、渗透性和热物性参数),外部影响因素有环境传热特性、浮力作用和点火源的物理状况等,这些都对阴燃燃烧的发生、传播以及向明火的转捩有着非常重要的影响^[10]。由于阴燃的气固异相反应与有焰火燃烧的气相反应的不同,使阴燃出现一些特殊的危害:阴燃是多发生在缺氧条件下的不完全燃烧,比通常的有焰火燃烧释放出更多的有毒气体,给人们造成更大的伤害^[11];阴燃火灾多发生于材料内部,难于探测和熄灭,因此潜在危险性很大;与有焰火燃烧相比,很少的热量就能使材料发生阴燃,并在一定条件下向明火转化,形成轰燃,导致发生严重的火灾事故。所以,阴燃在火灾科学、燃烧学研究中占有十分重要的地位。

1.2 聚氨酯软泡和阴燃的相关术语

聚氨酯是聚氨基甲酸酯的简称,是由异氰酸酯和羟基化合物反应而成。聚氨酯主要性能除受分子中链节组分的影响外,在分子结构方面的主要影响因素是交联度。因此,通过调节不同原料的相对分子质量和官能度就能控制产品的交联密度,从而制得从软质到硬质不同性能的泡沫制品。

聚氨酯是一种新兴的有机高分子材料,可以制成塑料、橡胶、纤维、涂料、胶黏剂等,因其卓越的性能而被广泛应用于国民经济的众多领域。据中国聚氨酯工业协会统计,2012年全国聚氨酯产销量达到780万吨,其中聚氨酯泡沫塑料产销量320万吨、氨纶35万吨、聚氨酯合成革浆料和鞋底原液195万吨、聚氨酯涂料130万吨、聚氨酯弹性体60万吨。到2012年年底,我国聚氨酯产销量占全球总产量40%以上,稳居世界首位。特别是聚氨酯泡沫塑料具有质轻、绝缘、隔音、保温、耐油、透气、无毒、高回弹等许多优异性能,其用量占到整个聚氨酯行业产量的40%。

聚氨酯软泡(即软质聚氨酯泡沫)是一种具有一定弹性的柔软性聚氨酯泡沫塑料,多为开孔结构,具有密度低、弹性回复好、吸音、透气、保温等性能。聚氨酯软泡生产中通常使用的物理发泡剂是CFC-11、 CH_2Cl_2 等,但这些发泡剂大都会破坏臭氧层,且对人体有一定的毒害。聚氨酯软泡的低雾化、低密度、阻燃等问题是人们关注的焦点。低雾化主要是各大组分(除了水)中易于挥发的小分子。TDI以其低密度化、强度高的优点占据比较大的市场,但是TDI存在的硬度低、毒性大、价格高的问题。阻燃剂是常规的提高阻燃性的手段。在发挥好的阻燃效果的前提下,又不降低泡沫的性能,研发这种阻燃剂是技术难度比较高。所以,对多元醇的阻燃改性以及异氰酸酯的阻燃改性是阻燃剂发展的必然趋势。

聚氨酯软泡一般可以分为普通软泡、超柔软泡、高承载软泡、高回弹软泡等。聚氨酯软泡在聚氨酯制品中用量很大,一般用于制造坐垫、床垫等垫材,工业和民用上也把软泡用作过滤材料、隔音材料、防震材料、装饰材料、包装材料及隔热材料等。

阴燃属一种只在气固相界面发生燃烧反应,且没有气相火焰的燃烧现象。目前阴燃的实验模拟等方面还不完善,相关描述阴燃的名词术语还没有明确的定义。以下对其进行简要的说明。

阴燃:依靠固体可燃物与氧气间的异相表面反应所放出的热量维持自身传播的一种缓慢、低温、无火焰的燃烧过程。

同向阴燃:阴燃波的传播方向与氧化剂的传播方向相同,即燃料与氧化剂从相反的方向进入阴燃反应区,又称为扩散阴燃。

反向阴燃:阴燃波的传播方向与氧化剂传播方向相反,即燃料与氧化剂以不同的速度从相同的方向进入阴燃反应区,又称为预混阴燃。当考虑重力作用时,因浮力产生向

上的气流，阴燃分为向上同向阴燃（upward forward smoldering）和向下反向阴燃（downward opposed smoldering）（见图 1-2）。同理，当阴燃在水平反向传播时，也可分为水平同向阴燃和水平反向阴燃（见图 1-3）。在实际情况中，阴燃传播常伴有同向和反向传播，但通常以一种传播方式为主。

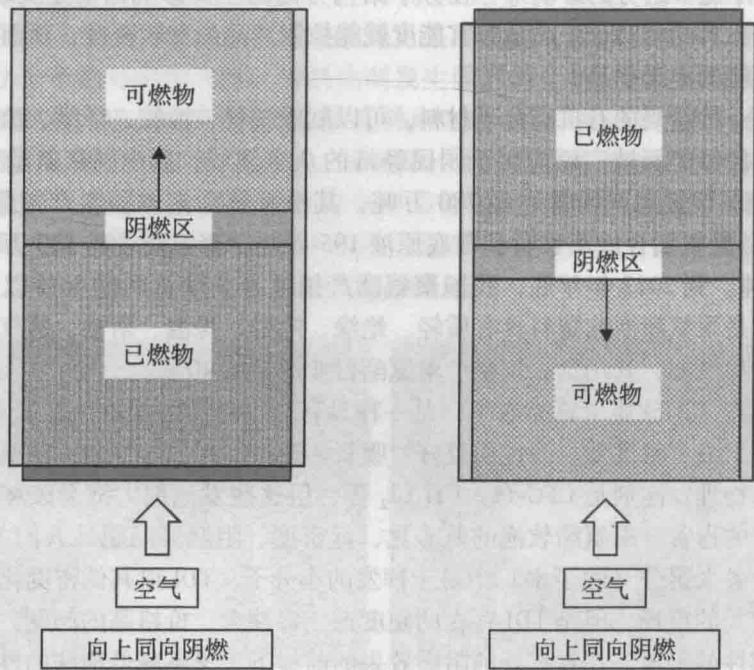


图 1-2 一维向上同向阴燃和向下反向阴燃

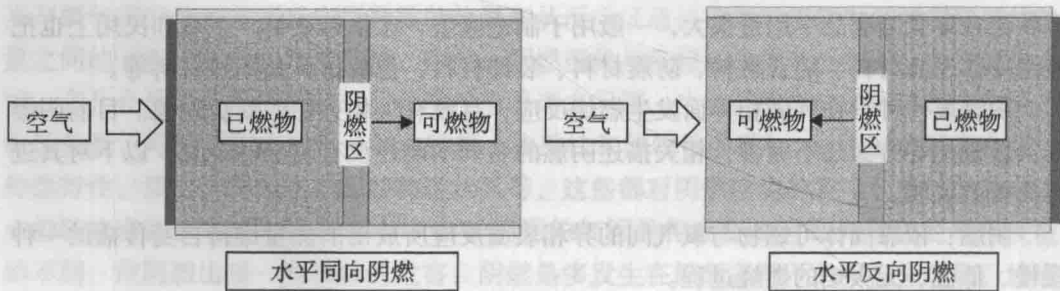


图 1-3 一维水平同向阴燃和反向阴燃

阴燃引燃：是指对可燃物施加热流，使材料通过自身的氧化反应所产生的热量能够维持其向前传播的过程。

阴燃自维持传播：为可燃物依靠自身氧化反应释放出的热量推动阴燃向前传播的过程。当阴燃区域的热释放速率及热损失速率相差不大，阴燃区域产热仅维持阴燃向前传播时，就形成稳定的阴燃传播。

阴燃着火：当阴燃区域的热释放速率大于阴燃传播热损失速率时，内部热量聚集越来越多，使周围可燃物被加热到较高温度，同时阴燃区域逐渐扩大，使可燃气体释放速率加快，当可燃气体浓度、氧气浓度和温度达到一定的条件产生气相燃烧时，出现阴燃向有焰火的转变。

阴燃熄灭：可燃物引燃后，当阴燃区域的热释放速率小于热损失速率时，伴随阴燃传播，阴燃区域逐渐变小，进而由于没有足够热量维持而熄灭。

阴燃波：一种在阴燃区域用热量和质量进行交换，在可燃物中进行传播的波。它从阴燃区向热解区、预热区连续地传递热量，把未阴燃的可燃物温度升至材料氧化反应的温度从而维持阴燃波向前传播（见图 1-4）。

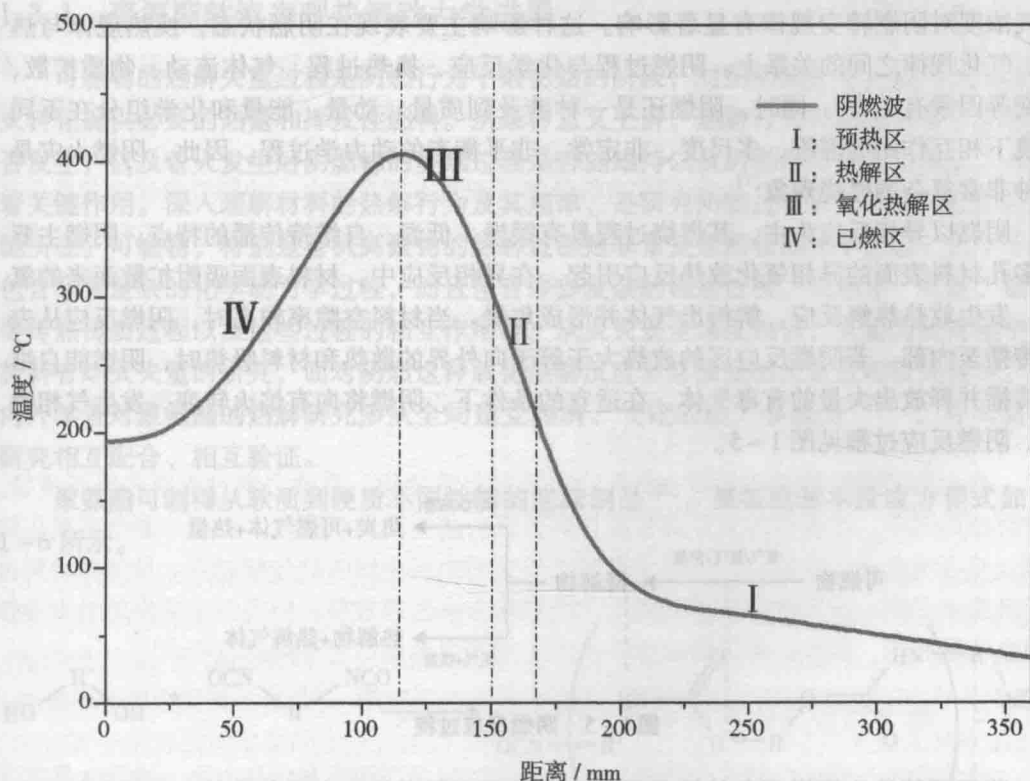


图 1-4 典型阴燃波的不同区域

阴燃预热区：在阴燃燃烧区前沿很大的区域内，可燃物受热但不发生化学反应的区

域。从聚氨酯材料的热重实验可以看到,当可燃物温度低于 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,几乎没有化学反应产生。

阴燃热解区:指阴燃燃烧区前沿很小的区域。在这个区域内可燃物主要发生吸热热解反应或者以热解反应为主。

阴燃氧化热解区:主要以氧化反应为主的区域。与预混气体燃烧过程中的燃烧面或者火焰面所发生的剧烈化学反应不同,该区域主要以固体表面的氧化异相反应为主,反应速度慢,温度较低。

1.3 热解与阴燃研究进展

阴燃是一种只在气-固相界面处的燃烧反应,而没有气相火焰的缓慢燃烧现象,多发生在多孔积炭型材料中,如煤^[12,13]、家具^[14,15]、布料^[16,17]、香烟^[18-20]、木材^[21]、垃圾^[22,23]、聚氨酯材料^[24,25]等。固体可燃物的种类、状态、尺寸、阴燃条件,特别是氧气浓度对阴燃转变规律有显著影响。这种影响主要表现在阴燃状态,换热规律与热解、气化规律之间的关系上。阴燃过程与化学反应、换热过程、气体流动、物质扩散、相变等因素有关^[10]。同时,阴燃还是一种涉及到质量、动量、能量和化学组分在不同环境下相互作用的多维、多尺度、非定常、非平衡态的动力学过程。因此,阴燃火灾是一种非常复杂的燃烧现象^[7]。

阴燃以异相反应为主,其燃烧过程具有缓慢、低温、自维持传播的特点。阴燃主要由多孔材料表面的异相氧化放热反应引起。在异相反应中,材料表面吸附扩散而来的氧气,发生放热热解反应,解析出气体并形成焦炭。当材料空隙率较高时,阴燃反应从表面传播至内部。若阴燃反应区的放热大于等于向外界的散热和材料吸热时,阴燃能自维持传播并释放出大量的有毒气体。在适宜的条件下,阴燃将向有焰火转变,发生气相燃烧。阴燃反应过程见图 1-5。

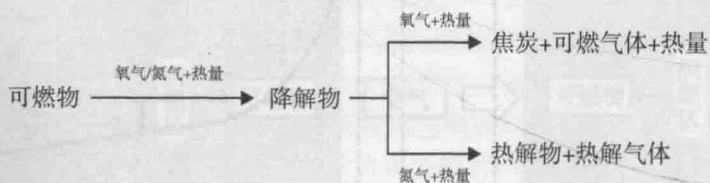


图 1-5 阴燃反应过程

鉴于可能发生阴燃现象的情况很多,为了弄清阴燃的基本现象及其出现的条件、主要控制参数,以及阴燃各过程之间的相互作用,必须合理地建立起物理模型和数学模型,通过实验和数值模拟等方法开展研究,并且随着计算机的发展,使阴燃的数值模拟

易于实现,通过实验与计算机模拟相互结合,可使人们对阴燃的机理有进一步的了解,进而发展阴燃理论。但由于阴燃本身的复杂性,阴燃的机理还没有被人们很好地掌握^[7]。

据文献记载,阴燃研究始于20世纪50年代末,Palmer^[26]首先对典型可燃物的阴燃温度、速度和引燃最小厚度进行了实验研究,为后来的研究做了有意义的开端。60年代,Alfred Egerton^[27]对香烟阴燃进行理论和实验研究,采用无量纲方法,分析传导、辐射和对流在阴燃传播中的作用。80年代,由于阴燃引起的火灾日益增多,欧美一些国家的学者开始对阴燃的研究加以重视^[28-35]。国内对阴燃的研究起步较晚,孙文策^[36,37]、郭晓平^[38-40]、解茂昭^[41]对纤维质材料在水平燃烧床阴燃的传播及其向明火的转换进行了实验和数值模拟研究,路长等^[42-45]对聚亚氨酯在水平反向阴燃的传播和向有焰火转化进行了实验研究并建立了相关的数理模型。相对于反向阴燃,对同向阴燃的研究较少。

1.3.1 聚氨酯软泡表观热解动力学进展

可燃物的热解失重过程是阴燃行为中最初始的阶段,对阴燃的发生、蔓延和向有焰火转化提供必要的热量和挥发性燃料。从某种意义上讲,热解行为对阴燃的着火过程是否发生,以及着火发生后阴燃峰的蔓延过程是否能维持以及阴燃向有焰火的转化,均起着关键作用。深入理解材料的热解行为及其规律,是研究阴燃过程和对阴燃进行模拟的关键所在。可燃物,特别是有机高聚物的热解过程是非常复杂的物理化学过程,其中不仅包含非常复杂的化学动力学过程,而且包含许多复杂的物理过程,如热导、对流、辐射等传热传质过程以及这些过程的相互作用等。从火灾安全角度而言,大量的研究集中于材料有焰火失重的研究,而对阴燃这种氧化热解反应非常缓慢的失重过程研究很少。国内外学者对聚氨酯的热解研究多从全局建立热解、气化的动力学模型^[46-51],并与实验研究相互配合、相互验证。

聚氨酯可制得从软质到硬质不同性能的泡沫制品^[52]。聚氨酯基本反应方程式如图1-6所示。

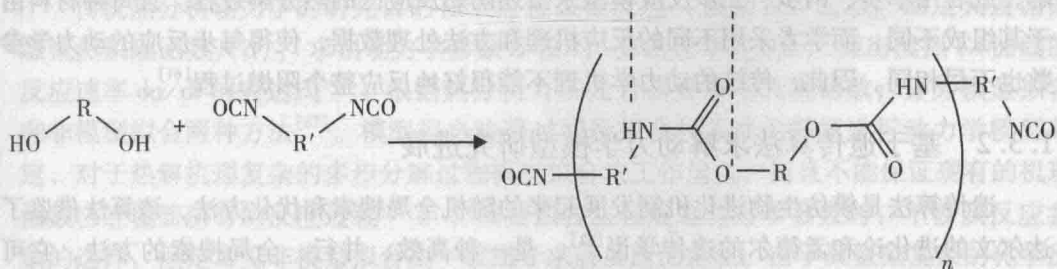


图1-6 聚氨酯基本反应方程式^[53]



由于聚氨酯含可燃的碳氢链段、密度小、比表面积大、开孔高、可燃成分多,极易燃烧,较少的热量就能使其发生阴燃,产生大量的毒气和烟尘,并在适宜的条件下向有焰火转化,造成火灾蔓延。目前对聚氨酯在各种气氛下的热解机理有较多文献报道,所得出的结论也大致相同;而就热解动力学问题,由于不同研究者采用的计算方法和模型各异,因而其结果存在较大差异^[54],如何建立起与阴燃失重过程相符的计算方法和模型是一个重要的问题。

聚氨酯热解动力学研究主要采用的分析手段有等温法和非等温法。等温法具有实验费时、易出现在温度升至预设温度前样品已发生分解而引入误差等缺点。因此,很多研究者都用非等温法计算聚氨酯热分解动力学参数,并分别提出了相关的热分解机理。非等温法采用动态技术,具有分析与升温过程同步,进而能比较完整地反映分解过程,且误差较小等优点。并利用单一非等温实验曲线导出 Arrhenius 参数以及过程反应模型。

对于聚氨酯软泡在氮气气氛下的热解过程,采用热重分析可得到两个明显的失重过程^[55-58]。第一步表观失重过程主要是聚氨酯中的硬段—NHCOO—基团断裂为异氰酸酯,还有少量的烯烃、胺和 CO₂;随后是软段开始分解,此阶段主要逸出物是在低温范围内难热解的软段分解成的芳香脂、多元醇、氨、CO₂和卤化物等气体。异氰酸酯与多元醇不同配比制得的聚氨酯软泡其热解失重速度相差较大,随着材料中软段比例的增加,第一步热解速度减小。

学者们对空气气氛下聚氨酯软泡的热解过程有不同见解。一些研究者认为其热分解过程属多步串联反应。例如,Ohlemiller 等通过对聚氨酯泡沫的研究得出了在空气中的热分解是两步串联的反应机理^[8]:第一步是泡沫的氧化分解,第二步为焦炭的氧化。Dosanjh^[33]则将过程简化为一步反应,既聚氨酯的氧化分解。另一些研究者则采用多步平行反应描述其热解行为。Font^[59]认为聚氨酯的分解过程由两步平行反应组成。Branca^[60]对不同升温速率下的聚氨酯进行热重实验,得到的各步最优机理函数为扩散模型,采用三阶段反应描述其表观失重过程。

由于聚氨酯材料在热分解时复杂的物理和化学变化,其动力学过程至今仍不清楚。在阴燃研究中,学者们并未对聚氨酯材料提供合适的动力学参数,大都片面考虑氧化热解,或者用单步、两步、三步反应模型来描述阴燃反应区的热分解过程。且每种材料由于其组成不同,而学者采用不同的反应机理和方法处理数据,使得每步反应的动力学参数也不尽相同。因此,传统的动力学机理不能很好地反应整个阴燃过程^[61]。

1.3.2 基于遗传算法求解动力学模型研究进展

遗传算法是模仿生物进化机制发展起来的随机全局搜索和优化方法,该算法借鉴了达尔文的进化论和孟德尔的遗传学说^[62],是一种高效、并行、全局搜索的方法,它可在搜索过程中自动获取并积累搜索空间的知识,并能自适应地控制搜索过程来求出最优解^[63]。在遗传算法每一代,都依据个体在问题域中的适应度和再造方法进行个体选择,

以产生新的近似解^[64]。作为一种随机优化与搜索的方法,遗传算法的特点有^[65]:

- (1) 遗传算法的操作对象为一组可行解,并有多条搜索轨道,有良好的并行性。
- (2) 遗传算法具有很强的通用性,适用于大规模、高度非线性的不连续多峰复杂函数优化等。
- (3) 遗传算法择优机制具有良好的全优化性和稳健性。
- (4) 遗传算法具有良好的可操作性与简单性。

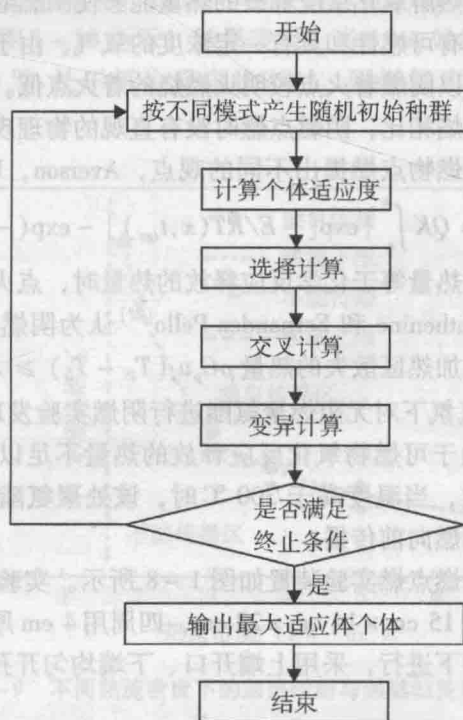


图 1-7 遗传算法基本流程

传统热分析动力学研究目的在于定量表征反应(或相变)过程,确定其遵循的最概然机理函数 $f(\alpha)$,求出动力学参数 E 和 A ,算出速率常数 K ,提出模拟 TA 曲线的反应速率 da/dt 的表达式^[66]。根据热分析方法是否需要应用机理函数,分为模型拟合和非模型拟合两种方法^[67]。模型拟合法通过线性拟合相关性的好坏进行动力学模型判定,对于热解机理复杂的多步分解过程模型拟合法工作量大,而且不能保证现有的机理函数已经覆盖所有的反应过程^[68]。非模型拟合法在确定动力学参数时,不涉及反应参数的选择,但是常见非模型拟合法一般用于求解反应活化能。由于聚氨酯复杂的化学反应(对持反应、平行反应、连续反应以及这些反应的组合),以及方程组的高度非线性,传统的积分法和微分法很难对其进行计算。



遗传算法采用求解目标函数极小值的思想, 结合算法随机并行搜索的特点, 通过选择和设置合适的父体选择策略、杂交算子、变异算子等参数运算, 得到最优解^[69]。国内外研究者^[70-75]基于遗传算法在非线性的约束问题优化问题做了大量的研究。

1.3.3 同向阴燃点燃分析研究进展

阴燃点燃是可燃物阴燃燃烧的最初阶段, 是指在外加热流下使可燃物产生化学反应, 当停止加热时, 自身热解氧化反应释放的热量能够使阴燃继续燃烧。阴燃燃烧中需要达到的条件包括物质具有可燃性和具有一定浓度的氧气。由于阴燃主要在可燃物内部传播, 氧气浓度较低, 所以阴燃着火点较明火燃烧的着火点低。

与可燃物着火产生火焰相比, 阴燃点燃时没有直观的物理现象判断其是否阴燃。在热点火理论中, 学者对可燃物点燃提出不同的观点, Averson, Barzykin 和 Merzhanov^[76]提出临界条件为 $\hat{q}(t_{ign}) = QK \int_0^\infty \{ \exp[-E/R\hat{T}(x, t_{ign})] - \exp(-E/RT_i) \} dx$ 。这一条件表示, 当从外热源获得的热量等于化学反应释放的热量时, 点火就开始。对于可燃物在阴燃点燃的临界条件, Anthenine 和 Fernandez-Pello^[77]认为阴燃波向前传播需要的热量应大于等于阴燃反应区向加热区散失的热量 $\rho C_p u_s (T_p - T_0) \geq \lambda (T_p - T_A) / x_{min}$ 。

Walter 等^[78]在空气气氛下对无阻燃聚氨酯进行阴燃实验发现, 当离加热面 3 cm 处的温度低于 300 °C 时, 由于可燃物氧化反应释放的热量不足以促使阴燃向前传播, 阴燃很快就发生熄灭; 反之, 当温度高于 300 °C 时, 该处聚氨酯材料氧化反应加速释放大量的热量, 从而推动阴燃向前传播。

路长等设计的同向阴燃点燃实验装置如图 1-8 所示。实验装置中聚氨酯泡沫材料被垂直放置, 材料尺寸为 15 cm × 14 cm × 22 cm, 四周用 4 cm 厚的硅酸铝纤维隔热, 使实验过程在自然对流条件下进行, 采用上端开口、下端均匀开孔方式。下部热源由一排

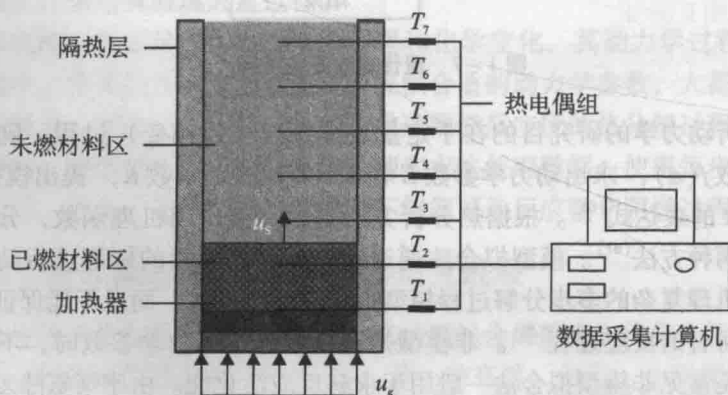


图 1-8 实验装置示意图^[79]