

聚合物材料 火灾燃烧性能评价

——锥形量热仪试验方法

舒中俊 徐晓楠 李响 编著

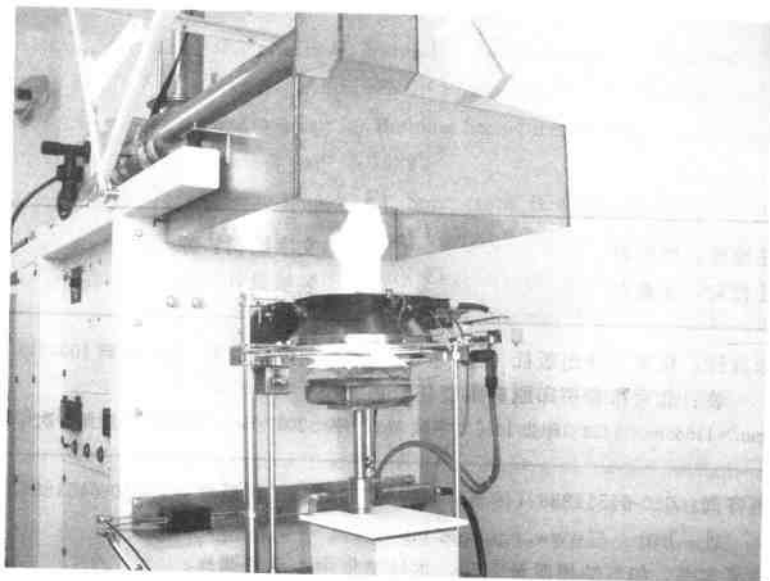


化学工业出版社

聚合物材料 火灾燃烧性能评价

——锥形量热仪试验方法

舒中俊 徐晓楠 李响 编著



化学工业出版社

·北京·

图书在版编目(CIP)数据

聚合物材料火灾燃烧性能评价: 锥形量热仪试验方法/舒中俊, 徐晓楠, 李响编著. —北京: 化学工业出版社, 2007. 5

ISBN 978-7-122-00101-6

I. 聚… II. ①舒…②徐…③李… III. 高聚物-复合材料-燃烧-性能-研究 IV. TB333

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 034295 号

责任编辑: 顾南君

文字编辑: 陈 雨

责任校对: 王素芹

装帧设计: 潘 峰

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 北京市彩桥印刷有限责任公司

850mm×1168mm 1/32 印张 11 $\frac{1}{4}$ 字数 313 千字 2007 年 4 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 25.00 元

版权所有 违者必究

前 言

聚合物材料的燃烧性能直接影响材料使用过程中的火灾安全，科学评价材料的火灾燃烧性能对材料的阻燃设计和安全使用具有重要的指导作用。锥形量热仪作为目前最有效的针对材料或产品的小比例火灾试验方法，在世界范围内得到了越来越广泛的应用。自20世纪80年代锥形量热仪诞生以来，以锥形量热仪试验为基础的材料火灾燃烧性能及火灾危险的评价、火灾场景的工程模拟和材料阻燃机理与阻燃设计等诸多方面的研究不断发展深入，与锥形量热仪试验相关的科技文献与日俱增。锥形量热仪对推动火灾科学、消防工程和阻燃科学与技术等学科的发展，促进材料或产品的安全使用所起的作用越来越大。

近几年来，作者在原工程塑料国家重点实验室开放基金和公安部科技局科研项目经费的资助下，在广西阻燃剂工程技术中心的鼎力支持下，对国内外有关聚合物材料的火灾燃烧性能的研究进展进行了广泛的文献调研，以此为基础，对国产聚合物原料以及相关产品（如塑料建材、电线电缆等）的火灾燃烧性能运用锥形量热仪进行了比较深入的研究，积累了大量的试验数据，本书就是在此基础上，结合文献调研成果撰写而成的。全书共分8章。第1章是对材料燃烧特性的理论分析；第2章主要介绍小尺寸火灾实验（CONE试验）的原理、方法和应用；第3章详细论述了常用塑料的CONE试验结果及其阻燃处理；第4章论述的是聚合物纳米复合材料基于CONE试验的燃烧性能；第5章总结了常见塑料建材和制品的CONE试验结果；第6章论述了电线电缆火灾燃烧性能的CONE试验研究；第7章论述的是有关聚合物复合防火涂覆材料防火性能的CONE试验研究；第8章总结了以CONE试验数据为基础的火灾模拟原理、方法及进展。应该特别说明的是，本书第1章、第4章、第8章是在综合国内外大量文献的基础上编写而成的，其他章

节的主要内容则是根据作者的研究成果撰写而成。参加本书编写的还有徐文国、王涛、石建荣。

目前，国内已有近 20 余所院校和研究单位拥有锥形量热仪并开展了各具特色的试验研究。作者相信本书的出版将有助于推动国内有关材料火灾燃烧性能、材料阻燃机理与阻燃设计以及材料的火灾危险评价与分级标准等方面的研究，并为国内有关材料和产品的火灾安全标准的制修订提供有益的参考。

由于作者水平有限，书中不足在所难免，欢迎读者批评指正。最后，衷心感谢原工程塑料国家重点实验室开放基金和公安部科技局科研项目经费的资助，以及广西阻燃剂工程技术中心的大力协助，同时对书中编撰部分引用文献的作者表示敬意。

作者
2007 年 1 月

目 录

第 1 章 材料火灾燃烧特性的理论分析	1
1.1 绪论	1
1.2 辐射加热	6
1.2.1 材料的受热模型	6
1.2.2 热薄型和热厚型	7
1.2.3 热薄型材料受热模型	7
1.2.4 热厚型材料受热模型	8
1.2.5 特殊受热模型	9
1.3 引燃	9
1.3.1 引燃模型	9
1.3.2 聚合物材料的引燃	11
1.3.3 引燃温度与最小质量通量 (最小燃烧速率)	11
1.4 单位面积上的质量损失速率 (\dot{m}_F'')	13
1.4.1 汽化热	14
1.4.2 火焰热对流	14
1.4.3 火焰热辐射	15
1.4.4 燃烧速率的实验数据解释	16
1.4.5 火焰熄灭的燃料临界质量通量	18
1.4.6 火焰熄灭的外加临界热通量	20
1.4.7 临界质量通量的估算	21
1.5 火焰传播	22
1.5.1 逆风传播速度	23
1.5.2 逆风传播所需条件	24
1.5.3 火焰顺风或竖向传播特征	27
1.5.4 竖向壁面火焰长度	28
1.5.5 竖向火焰传播	28
1.5.6 竖向火焰传播的必要条件	30

1.6 可燃性与热通量	34
1.6.1 燃烧质量通量	35
1.6.2 热释放速率	36
1.6.3 引燃	36
1.6.4 火焰传播	37
1.6.5 燃烧特性图	40
参考文献	42
第2章 材料小尺寸火灾试验	44
2.1 材料燃烧特性试验方法概述	44
2.1.1 微观热分析技术	45
2.1.2 工业试验标准	45
2.1.3 性能化对火反应实验方法	46
2.2 CONE 试验原理及方法	48
2.2.1 CONE 试验原理	48
2.2.2 CONE 的主要结构及功能	53
2.2.3 CONE 试验的方法	59
2.2.4 CONE 试验参数及意义	61
2.2.5 FTT Dual CONE 试验步骤及数据处理	63
2.3 CONE 试验结果的误差分析	67
2.3.1 误差分析方法	67
2.3.2 CONE 试验数据的误差分析	69
2.4 基于 CONE 试验数据的材料火灾危险评价	77
2.4.1 聚合物材料燃烧特性指数	77
2.4.2 聚合物材料火灾危险分析	78
2.4.3 聚合物材料火灾危险评价	78
参考文献	83
第3章 常用塑料火灾燃烧性能 CONE 试验	85
3.1 聚氯乙烯塑料	85
3.1.1 概述	85
3.1.2 样品选择与试样制备	85
3.1.3 测试条件	85

3.1.4	CONE 试验数据	85
3.1.5	聚氯乙烯塑料的阻燃处理	86
3.2	聚乙烯塑料	91
3.2.1	概述	91
3.2.2	样品选择与试样制备	92
3.2.3	试验方法和过程	92
3.2.4	CONE 试验数据	92
3.2.5	聚乙烯塑料的阻燃处理	92
3.3	聚丙烯塑料	105
3.3.1	概述	105
3.3.2	样品选择与试样制备	105
3.3.3	测试条件	105
3.3.4	CONE 试验数据	105
3.3.5	聚丙烯塑料的阻燃处理	106
3.4	聚苯乙烯塑料	119
3.4.1	概述	119
3.4.2	样品选择与试样制备	119
3.4.3	测试条件	119
3.4.4	CONE 试验数据	119
3.4.5	聚苯乙烯塑料的阻燃处理	120
3.5	ABS 塑料	136
3.5.1	概述	136
3.5.2	样品选择与试样制备	137
3.5.3	测试条件	137
3.5.4	CONE 试验数据	137
3.5.5	ABS 塑料的阻燃处理	140
3.6	聚酰胺塑料	162
3.6.1	概述	162
3.6.2	样品选择与试样制备	162
3.6.3	测试条件	162
3.6.4	CONE 试验数据	162
3.6.5	聚酰胺塑料的阻燃处理	164

3.7 聚酯塑料	166
3.7.1 概述	166
3.7.2 样品选择与试样制备	166
3.7.3 测试条件	166
3.7.4 CONE 试验数据	166
3.7.5 聚酯塑料的阻燃处理	166
参考文献	171
第4章 聚合物纳米复合材料燃烧性能 CONE 试验	175
4.1 概述	175
4.2 聚合物黏土纳米复合材料	176
4.2.1 尼龙6/黏土纳米复合材料	176
4.2.2 聚丙烯/黏土纳米复合材料	182
4.2.3 聚苯乙烯/黏土纳米复合材料	183
4.2.4 聚乙烯/黏土纳米复合材料	185
4.2.5 环氧树脂/黏土纳米复合材料	189
4.3 聚合物/碳纳米管复合材料	191
4.3.1 PMMA/单壁碳纳米管(SWNT)复合材料	192
4.3.2 尼龙6/多壁碳纳米管(MWNT)复合材料	194
参考文献	197
第5章 塑料建材及制品火灾燃烧性能 CONE 试验	199
5.1 单面覆铝PVC顶棚材料	199
5.1.1 PVC顶棚材料样品及试验方法	199
5.1.2 热释放速率及其峰值	200
5.1.3 发烟量与烟气的毒性	200
5.1.4 质量损失速率	201
5.1.5 有效燃烧热	202
5.1.6 引燃时间	202
5.1.7 试样潜在的火灾危险	203
5.2 双面铝塑板	204
5.2.1 铝塑板样品及试验方法	204
5.2.2 引燃时间	205

5.2.3	热释放速率	206
5.2.4	比消光面积 (SEA) 和产烟速率 (SPR)	206
5.2.5	CO 的产率及其生成速率	208
5.2.6	试样潜在的火灾危险	208
5.3	塑料壁纸	208
5.3.1	壁纸样品及试验方法	209
5.3.2	CONE 试验结果与讨论	209
5.3.3	两种不同型号 PVC 壁纸燃烧性能的比较	211
5.4	地板革	215
5.4.1	样品的选择与试验方法	216
5.4.2	引燃时间	216
5.4.3	热释放速率	216
5.4.4	质量损失速率	217
5.4.5	总热释放量	217
5.4.6	比消光面积	217
5.4.7	CO 产率	217
5.4.8	试样潜在的火灾危险	218
5.5	化纤地毯	218
5.5.1	样品选择及实验方法	218
5.5.2	化纤地毯样品的 CONE 实验结果	219
5.5.3	实验结果分析	220
5.5.4	试样潜在的火灾危险	221
5.6	典型包装材料	222
5.6.1	样品的制备	223
5.6.2	实验条件及试样的基本参数	223
5.6.3	试样火灾燃烧性能分析	224
5.6.4	试样潜在的火灾危险	227
5.7	VCD 及其包装制品	227
5.7.1	试验样品	228
5.7.2	试验结果及分析	228
5.7.3	试样潜在的火灾危险	237
	参考文献	238

第 6 章 电线电缆火灾燃烧性能 CONE 试验	239
6.1 电线电缆的火灾危险及预防	239
6.1.1 火灾危险	239
6.1.2 火灾预防	240
6.2 电线电缆火灾燃烧性能试验方法	241
6.2.1 阻燃性能试验	241
6.2.2 耐火性能试验	242
6.2.3 氧指数测定	242
6.2.4 热释放速率测量	242
6.2.5 烟密度测定	242
6.2.6 气体的腐蚀性和毒性测定	242
6.3 普通 PVC 电缆火灾燃烧性能 CONE 试验	243
6.3.1 引燃特性	243
6.3.2 热释放速率及总热释放	245
6.3.3 比消光面积与产烟速率	246
6.3.4 质量损失速率	247
6.3.5 CO 产率	248
6.3.6 潜在火灾危险评价	248
6.4 阻燃剂对 PVC 电缆燃烧性能的影响	249
6.4.1 普通 PVC 护套原料与阻燃 PVC 护套原料燃烧性能 的对比	249
6.4.2 普通 PVC 电缆与阻燃 PVC 电缆燃烧性能的对比	250
参考文献	252
第 7 章 聚合物复合防火涂覆材料防火性能试验	254
7.1 防火涂料概述	254
7.1.1 防火涂料的分类	254
7.1.2 防火涂料的组成	255
7.1.3 防火涂料的防火（阻燃）原理	257
7.1.4 防火涂料的制备	258
7.2 膨胀型防火涂料	258
7.2.1 P-C-N 或 P-C-N-Cl 膨胀阻燃体系组成	259

7.2.2	利用 CONE 研究防火涂料配方	260
7.2.3	膨胀型防火涂料的燃烧性能	266
7.2.4	与热分析结果进行对比分析	271
7.3	可膨胀石墨防火涂料	276
7.3.1	实验原材料与用量	276
7.3.2	涂料制备方法	276
7.3.3	样品制备	277
7.3.4	测试仪器及方法标准	277
7.3.5	可膨胀石墨防火涂料燃烧性能	277
7.3.6	研究阻燃机理	280
7.4	利用 CONE 确定轰燃发生时间	283
	参考文献	285

第 8 章	锥形量热仪试验与火灾燃烧模拟	287
8.1	全尺寸热释放的测量	287
8.1.1	Monstanto 室内量热仪	287
8.1.2	ASTM 室内火灾测试	288
8.1.3	NORDTEST/ISO 室内火灾测试	289
8.1.4	其他室内火灾测试	289
8.1.5	全尺寸、露天量热仪	290
8.1.6	NBS 家具量热器	290
8.1.7	NORDTEST 家具量热仪	291
8.1.8	FRS 自然对流家具量热仪	291
8.1.9	Underwites 实验室家具量热仪	292
8.1.10	FMRC 火灾产物收集器	292
8.1.11	SP 火灾产物收集器	292
8.2	室内火灾模型	292
8.2.1	火灾数学模型分类	293
8.2.2	确定性区域火灾模型回顾	294
8.2.3	轰燃全面发展阶段区域火灾模型	296
8.2.4	轰燃前区域燃烧模型	305
8.2.5	场模型	318

8.3 室内火灾模型举例	320
8.3.1 室内火灾场景和实验背景	320
8.3.2 主要的模型结构	321
8.3.3 实验室规模试验输出量	323
8.3.4 数学模拟计算机程序中的子模型	324
8.4 利用修改的 CONE 的标准程序确定单一垂直方向材料 火焰向上传播速度	329
8.4.1 向上火焰传播模型	329
8.4.2 实验工作	331
8.4.3 实验结果	333
8.5 合成材料火焰向上蔓延研究	335
8.5.1 热物理过程	335
8.5.2 Cleary 和 Quintiere 模型	336
8.5.3 Mitler 模型	336
8.5.4 Brehob 和 Kulkarni 模型	336
8.5.5 模型在合成材料中的应用	337
8.5.6 实验研究	337
8.5.7 结果与讨论	338
参考文献	345

第 1 章 材料火灾燃烧特性的理论分析

1.1 绪论

关于材料的可燃性已有许多种测试方法。这些方法能够测试材料的点燃时间、火焰传播速度、火焰传播距离以及火焰停止传播的临界热通量等诸多参数。同时，也可通过多种试验方法来确定材料燃烧的综合性参数。然而，在这些测试方法中还没有哪一种方法能够提供比较全面的测试数据，也不能提供可靠的参数用于工程预测。尽管如此，这些测试方法还是能够反映材料在特定条件下的燃烧特性。这些特性包括：引燃特性、单位面积的燃烧速率、热释放速率和火焰传播特性。

引燃特性由引燃时间 (t_{ig}) 和对应的热流强度 (\dot{q}'') 表征。

单位面积的燃烧速率 (\dot{m}'') 是材料接收到的热通量和材料的汽化热相互作用的直接结果。材料的汽化热 (L) 定义为：

$$L = \frac{\dot{q}''}{\dot{m}''}$$

这里 \dot{q}'' 实际上是材料汽化形成燃料气体质量流为 \dot{m}'' 时材料所吸收的净热量。

热释放速率是指材料时单位面积上释放的能量，由材料的燃烧热 (Δh_c) 导出，即：

$$\dot{Q}'' = \dot{m}'' \Delta h_c$$

像 L 和 Δh_c 这些性质可由实验来测量。对液态物质而言，它们就是物质本身的热力学性质，但对固体材料而言，它们就没有液体那样精确了。尽管如此，人们仍然能够从试验数据中导出有效值来确定固体材料名义上的 L 和 Δh_c ，不论它们是否发生了相变、炭化和渐变效应，所得出的这些特性参数值代表的是固体材料在整个有焰燃烧期间的平均结果，通常与燃烧期间的热通量无关，即使是在非

正常大气气氛下也是如此。对复合材料而言，这些特性参数值是可变的，它们取决于复合材料中的控制燃烧的主要成分。

同样，引燃和火焰蔓延特性反映的是材料被加热到其引燃温度的历程，可用材料的热物理特性表示。这些热物理特性包括：密度 (ρ)、比热容 (c) 和热导率 (κ)。与材料的厚度 (δ) 一样，传热特性对材料的燃烧性能也有很重要的影响。

引燃温度的概念直接来自于针对自燃和液体闪点测试的气相试验结果。因此，一般而言，固体的引燃温度与其处于燃烧浓度下限的可燃蒸气被引燃的能力密切相关。在高温下，对于合适的蒸气浓度（接近化学计量比），自燃的最低温度与气体的混合程度和固体表面温度相关，因此，可以以此确定材料发生自燃的表面温度。在一定程度上，固体引燃或自燃的临界温度在一定的加热范围内不会发生变化。正因为如此，这些特定温度可以看成是材料的热物理属性。事实上，ASTM E 1321 规定的测试方法就是用于测定材料的 $\kappa\rho c$ 、 T_{ig} （引燃温度）和火焰的逆风蔓延的。FM 的球形火焰传播仪（FPA）、ASTM E 2058 则用于测定材料的 L 和 Δh_c ，以及其他一些与燃烧产物的产量相关的参量，如产率等。从燃烧反应的质量损失角度来看，产率给出了燃烧反应的化学计量比。即：

$$y_i = \frac{m_i}{m_{lost}}$$

式中， y_i 为第 i 种燃烧产物的产率； m_i 为 i 产物的产量； m_{lost} 为反应物的损失质量。显然，这些产率不同于真实化学反应方程中的系数比，它们表示的是反应的质量比。

应该指出的是，材料的 L 和 Δh_c 也是以燃料的质量损失为基础的。蒸气中的成分并不都能燃烧，如某些含有含氮阻燃剂的材料在分解时，就能产生水蒸气这些不燃气体。与 ASTM E 1354 中规定的锥形量热仪试验一样，在 FM 的球形火焰传播仪（FPA）试验以及等效的 ASTM E 2058 试验中，化学能释放速率 (\dot{Q}_{chem})，即热释放速率也是基于氧消耗 (\dot{m}_{ox}) 的原理，使用 $\Delta h_{ox} \approx 13.1 \text{ kJ/g}$ 来计算确定的。这样便有：

$$\Delta h_c = \frac{\dot{Q}_{\text{chem}}}{\dot{m}_{\text{lost}}} = \frac{\dot{m}_{\text{ox}} \Delta h_{\text{ox}}}{\dot{m}_{\text{lost}}}$$

前面提到的汽化热 (L) 就可由质量损失速率与外加辐射热通量之间的线性关系来确定。应该指出的是, 在 FPA 试验中, 也使用 CO 和 CO_2 的产量来确定能量的释放速率。

具有测定与固体或液体材料火灾燃烧条件相关特性的能力, 才能使火灾试验的结果广泛应用于消防工程实践和火灾危险评估中。材料的火灾燃烧特性可用以下几个热物理性质来表征: ① 燃烧热, Δh_c ; ② 汽化热, L ; ③ 热惯性, κ_{DC} ; ④ 引燃温度, T_{ig} 。

表 1-1 给出了这些热物理性质的典型数值 (从普通科技文献中就可查到)。

表 1-1 材料典型的火灾热物理性质

性质(单位)	液 体	熔 融 固 体	成 炭 固 体
$\Delta h_c / (\text{kJ/g})$	20~40	20~40	5~15
$L / (\text{kJ/g})$	0.5~1	1~3	5~8
$T_m / ^\circ\text{C}$	100~400	250~400	350~500
$T_{ig}(\text{引燃}) / ^\circ\text{C}$	-20~200	200~350	250~400
$T_{ig}(\text{自燃}) / ^\circ\text{C}$	300~500	350~600	400~600

在火势发展初期, 材料尚未发生氧消耗之前, 来自火焰和环境的热流对材料燃烧的火势发展非常重要。因此, 许多试验都采用外加辐射热流 (\dot{q}_c'') 来确定材料在燃烧初期的燃烧行为。事实上, 如果没有外加的辐射热流, 许多材料在空气中并不会燃烧。因此, 要评价材料的燃烧特性, 就应该对材料在受热状态下的燃烧行为进行全面研究。不少试验方法, 虽然采用了外加辐射热流, 但其结果也不能完全代表材料在超出所采用的外加辐射热通量范围之外的燃烧特性, 也不能代表材料所有的火灾燃烧过程。由于引燃、蔓延和燃烧 (burning) 这些基本的火灾燃烧过程都是相互独立的过程, 因此, 对于某一材料而言, 它在选定外加辐射热通量范围之外的这些燃烧特性都需要测试和描述。在室内发生轰燃或火势发展到全盛期后, 来自火焰的辐射热通量的上限值可达 $50 \sim 70 \text{ kW/m}^2$ 。需要强调的是在材料试验中的热流并不会与实际火灾条件下的热流完全

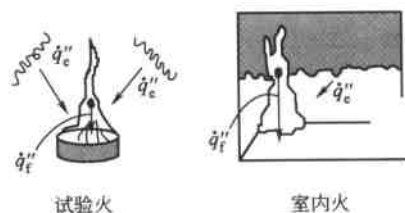


图 1-1 火灾试验与真实火灾中的辐射热通量

一致。这也是为什么一些工程模型计算和强制性标准试验的结果都与实际火灾中材料的燃烧行为的相关性并不令人满意的原因之所在。图 1-1 说明了试验环境与真实火灾之间辐射热流的差异。在试验与真实火灾之间，来自火焰和环境这两者的热通量都不一样。

Panagioutou 和 Quintiere 的最近的研究工作表明，锥形量热仪和测试火焰竖向（向上和向下）传播的辐射加热仪可用来测试绘制材料的“燃烧特性图（flammability diagrams）”，用于说明材料在所选的整个外加辐射热通量范围内的燃烧特性。材料引燃、蔓延和燃烧的最低辐射热通量对判断材料整体燃烧特性非常重要。事实上，测试铺地材料燃烧性能的 ASTM E 648 就是以测试材料火焰蔓延的临界辐射热通量为基础的。图 1-2~图 1-5 给出了材料燃烧特性图的具体例子。这些图给出了不同材料在所给辐射热通量范围内表现出的燃烧特性。在图中材料的燃烧特性是通过如下三个特性参数来表征的：引燃时间、热释放速率峰值和火焰传播速率，其外推条件是火焰前端的预热表面与外加热流之间处于热平衡。

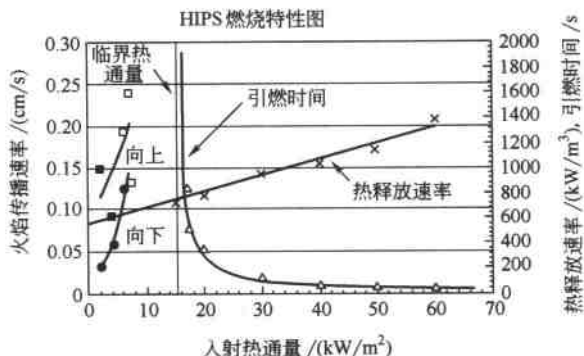


图 1-2 高冲击聚苯乙烯 (HIPS) 的燃烧特性图