

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.06.006

燃烧过程中 PMMA 和 PA6 凝聚相分子量的变化研究^{*}罗凤姿¹, 赵迪², 王勇^{3,4}

(1. 湖南工程职业技术学院, 长沙 410000; 2. 中南大学防灾科学与安全技术研究所, 长沙 410075;

3. 青岛科技大学环境与安全工程学院, 山东青岛 266042; 4. 灭火救援技术公安部重点实验室, 河北廊坊 065000)

摘要: 利用锥形量热仪测试聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 和聚酰胺 6 (PA6) 的火灾燃烧过程。研究发现 PMMA 分子量较高, 燃烧过程中虽熔融但不流动, 点燃后质量损失速率 (MLR) 和热释放速率 (HRR) 为一个增长阶段; PA6 分子量较低, 出现熔体流动现象且其 MLR 和 HRR 出现两个增长阶段, 第二阶段的 MLR 高于第一阶段并与 PMMA 的相当。对凝聚相表层分子量的测定表明, 辐射热流作用下 PMMA 和 PA6 表层凝聚相的分子量迅速下降, 外部热流强度越高分子量下降越快, 尤其点燃之前下降较快, 点燃后近乎线性下降。PMMA 的分子量下降速率高于 PA6, 这可能是 PMMA 的早期 MLR 高于 PA6 的原因。

关键词: 锥形量热仪; 燃烧; 熔融现象; 裂解; 相对分子量

中图分类号: TQ322.3, X937 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)06-0026-04

Studies on Variations of Relative Molecular Mass of Condensed Phase for PMMA and PA6 During Burning

Luo Fengzi¹, Zhao Di², Wang Yong^{3,4}

(1. Hunan Engineering Polytechnic, Changsha 410000, China;

2. Institute of Disaster Prevention Science and Safety Technology, Central South University, Changsha 410075, China;

3. College of Environment and Safety Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, China;

4. Key Laboratory of Fire Prevention and Rescue Technology, Ministry of Public Security, Langfang 065000, China)

Abstract: The cone calorimeter was used to simulate the fire combustion of polymethylmethacrylate (PMMA) and polyamide6 (PA6). The results show that PMMA with high molecular mass would melt without flowing and burn with one increasing burning period (including mass loss rate and heat release rate with one increasing period). PA6 with lower molecular mass would melt and flow, leading to two burning periods. The mass loss rate of the second period is higher than that of the first period and nearly equal to that of PMMA. Measurement of the relative molecular mass of the condensed phase show that the molecular mass decrease rapidly once the polymer exposed to the external heat flux. Before ignition the molecular mass reduce more rapidly than after ignition. During burning the molecular mass almost reduce linearly with time. The molecular mass reduction rate of PMMA is higher than that of PA6, explaining that MLR of PMMA is higher than that of PA6 at the early stage of burning.

Keywords: cone calorimeter; combustion; melting; pyrolysis; relative molecular mass

聚合物材料被广泛用于建材等领域, 但可燃, 其燃烧速率主要取决于热流环境、材料热物性和裂解反应, 其中裂解直接导致凝聚相质量的减少和可燃气体的生成, 是燃烧的关键步骤^[1]。而裂解总是伴随着分子量的变化, 因此对凝聚相分子量变化过程的分析在一定程度上可以反映聚合物的裂解燃烧特性。

此外, 热塑性聚合物以及聚氨酯泡沫等热固性聚合物在燃烧过程中会出现熔融软化, 甚至熔体流动、滴落的现象^[2-4], 该现象对膨胀阻燃炭层的形成^[5-7]、池火的形成^[8-10]和火势发展等有重要意义^[11-13]。而裂解所致的分子量下降是导致黏度降低形成

熔体的重要因素, 如裂解 PP 的熔体的黏度比相同温度下原聚合物的黏度低约 2 个数量级^[14-15]。因此, 研究燃烧过程中聚合物分子量的变化规律对分析熔体形成有一定意义。已有研究表明, 以解聚为主要裂解机理的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 在燃烧时会整体软化而不易形成流动熔体; 尼龙裂解机理为

^{*} 国家自然科学基金项目 (51306097), 灭火救援技术公安部重点实验室基金项目 (KF201405), 山东省自然科学基金项目 (ZR2012EMQ008, ZR2014EEM037)

联系人: 王勇, 副教授, 博士, 主要从事聚合物燃烧与阻燃技术研究

收稿日期: 2015-04-08

分子内胺解/酸解和随机裂解,虽较难点燃却很容易熔融形成燃烧的液滴^[16-17]。

笔者以 PMMA 和尼龙 6(PA6) 为研究对象,采用锥形量热仪测试它们的燃烧行为并观察熔融现象,通过测定溶剂黏度来确定燃烧过程中样品表层熔体的分子量,分析裂解所致的分子量变化及对燃烧速率和熔融现象的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PMMA: 南通三菱丽阳高分子材料有限公司;

PA6: 石家庄化纤有限公司。

1.2 主要设备及仪器

标准型锥形量热仪: 2000 型, 英国 FTT 公司;

乌氏黏度计: 1835 型, 杭州中旺科技有限公司。

1.3 性能测试

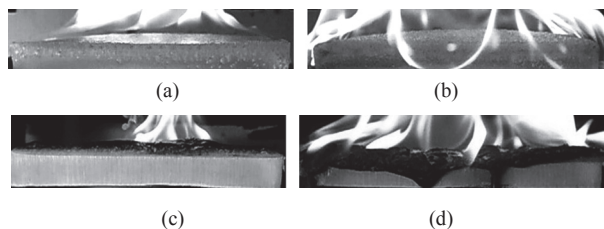
燃烧测试: 将 PMMA 和 PA6 粒料置于 80℃ 烘箱中干燥 24 h, 注射成型得 100 mm × 100 mm × 10 mm 样品, 置于 15 mm 深铝箔盒内以防燃烧过程中熔体溢出, 采用标准型锥形量热仪进行燃烧测试。

分子量测定: 在不同的燃烧阶段用铝箔盒覆盖的方法窒息样品, 自然冷却后用刮刀将样品表层约 1 mm 厚的部分刮取下来得到样品粉末。称取一定量粉末 (PMMA 样品 0.050 g, PA6 样品 0.070 g), 置于 25 ml 容量瓶中, 采用溶剂 (PMMA 和 PA6 的溶剂分别采用苯和 85% 甲酸) 于 25℃ 恒温水槽中配成溶液。之后将溶液稀释不同比例, 测定溶剂及稀释溶液在乌氏黏度计中的流出时间, 计算溶液黏度并计算粉末样品的平均分子量。

2 结果与讨论

2.1 熔融现象和燃烧行为

图 1 为撤掉铝箔盒后数码相机拍摄的燃烧现象照片。



a—PMMA 初始燃烧; b—PMMA 燃烧后 30 s

c—PA 初始燃烧; d—PA 燃烧后 30 s

图 1 25 kW/m² 热流强度下的熔融现象

从图 1 可以看出, PMMA 上层形成熔融层, 并有裂解气泡, 但熔体不流动。PA6 局部着火后有熔

体从上表面向下流淌, 并剧烈沸腾鼓泡燃烧。图 2 ~ 图 5 分别为不同热流强度下 PMMA 和 PA6 的质量损失速率 (MLR) 和热释放速率 (HRR)。

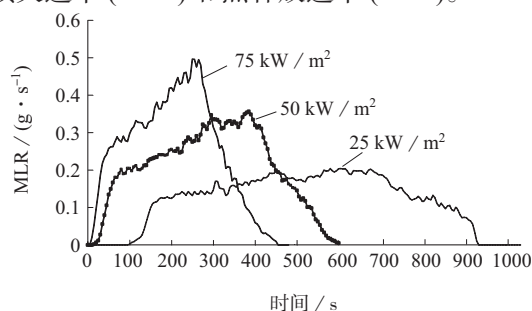


图 2 不同热流强度下 PMMA 的质量损失速率

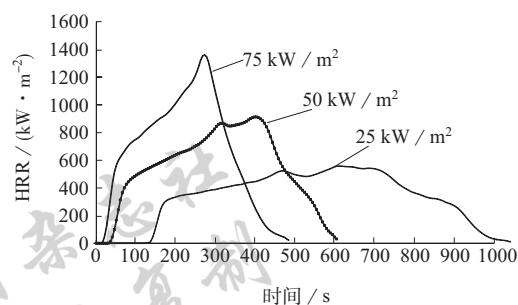


图 3 不同热流强度下 PMMA 的热释放速率

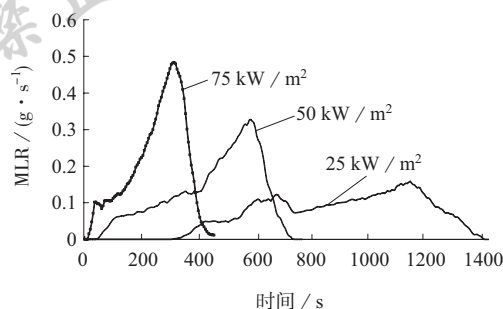


图 4 不同热流强度下 PA6 的质量损失速率

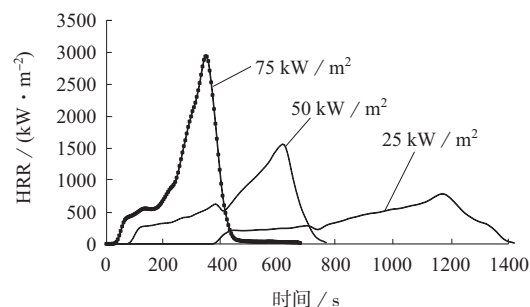


图 5 不同热流强度下 PA6 的热释放速率

由图 2 ~ 图 5 可见, 随热流强度增加, MLR 峰值不断增加, 达到峰值的时间不断缩短, HRR 曲线具有与 MLR 曲线相似的规律。PMMA 与 PA6 的 MLR 曲线形状稍有区别, PMMA 在着火后 MLR 逐渐增加, 达到峰值后因为燃尽而下降, 但 PA6 在 MLR 缓慢增加到某个值后会迅速升高至峰值, 即 PA6 的 MLR 增长过程可划分为速率不同的两个阶

段。从图 2~图 5 中选取几个典型时间点 (t_1, t_2, t_3) 及对应的 MLR 值,计算得到 MLR 随时间的增长速率并列于表 1。通过 t_1, t_2, t_3 点将 MLR 曲线划分为不同阶段, $t_1 \sim t_2$ 为第一阶段, $t_2 \sim t_3$ 为第二阶段。PMMA 的 MLR 曲线只有一个阶段, PA6 具有两个

阶段。从表 1 中数据可知,相同热流强度下,相同时刻 PMMA 的 MLR 高于 PA6 的,但在 PA6 的第二个阶段 MLR 接近于 PMMA 的。PA6 的第一阶段 MLR 增长速率明显低于 PMMA 的,但 PA6 的第二阶段 MLR 增长速率可超过 PMMA 的。

表 1 不同燃烧阶段 MLR 的增长速率

样品	t_1/s	$MLR_1/(g \cdot s^{-1})$	t_2/s	$MLR_2/(g \cdot s^{-1})$	t_3/s	$MLR_3/(g \cdot s^{-1})$	$[(MLR_2-MLR_1)/(t_2-t_1)]/(g \cdot s^{-2})$	$[(MLR_3-MLR_2)/(t_3-t_2)]/(g \cdot s^{-2})$
PMMA-25	165	0.1154	675	0.2027			0.0002	
PMMA-50	70	0.1803	390	0.3485			0.0005	
PMMA-75	50	0.2580	265	0.4946			0.0011	
PA6-25	430	0.0487	735	0.0736	1145	0.1589	0.0001	0.0002
PA6-50	100	0.0548	410	0.1320	580	0.3278	0.0002	0.0012
PA6-75	45	0.0973	125	0.1223	315	0.4835	0.0003	0.0019

2.2 分子量变化

根据一定温度下溶剂和不同稀释比例的溶液的流出时间,按照下式计算出各种浓度下溶液的相对黏度 η_r ,

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad (1)$$

其中, t, t_0 分别为溶液和溶剂的平均流出时间。

由于 η_r 与浓度 C 具有如下线性关系:

$$\ln \frac{\eta_r}{C} = [\eta] - \beta[\eta]^2 C \quad (2)$$

将 $\ln \eta_r / C$ 对 C 作图,并外推到 $C \rightarrow 0$ (无限稀释),其截距即是特性黏数 $[\eta]$ ^[18]。由于一定温度下聚合物溶液的特性黏度只与聚合物的分子量 (M) 有关,可根据经验公式 $[\eta]=kM^\alpha$,求出聚合物的相对分子量,计算中所用参数列于表 2,其中 k 为系数, α 为指数,均为常量。计算得到的不同燃烧时刻样品表层分子量列于表 3。将表 3 中数据作图得图 6 和图 7。

由图 6 可知,25 kW/m² 热流条件下 PMMA 表层样品的分子量近乎线性下降,到约 150 s 的点燃时刻其分子量已从 270 万下降到约 200 万。50 kW/m² 热流条件下 PMMA 在 50 s 点燃时其表层分子量已下降至 170 万,点燃前的分子量下降速率明显快于点燃后的,点燃后分子量也是几乎线性地下降。由图 7 也可以发现, PA6 在 100 秒点燃之前分子量迅速下降,之后分子量下降速率减缓,这可能是由于弱键首先断裂并引发着火。此外, PMMA 的分子量下降速率大于 PA6 的,这可能是 PMMA 早期燃烧速率即 MLR 高于 PA6 的原因。PA6 原样的分子量较低,因而容易形成可流动熔体; PMMA 原样的分子量较大,裂解后的分子量仍然较大,50 kW/m² 热

流条件下 400 s 时分子量仍高达 21 万,故燃烧时熔体并未流动。

表 2 分子量计算所用参数

聚合物种类	溶剂	温度/℃	$K/(ml \cdot g^{-1})$	α	$M/\times 10^4$
PMMA	苯	25	4.68×10^{-3}	0.77	7~630
PA6	85% 甲酸	25	22.6×10^{-3}	0.82	0.7~12

表 3 不同燃烧时刻表层聚合物的分子量

样品种类	平均流出时间/s	$M/\times 10^4$
溶剂	苯	102.27
	85% 甲酸	187.23
PMMA-25	燃烧 0 s 取样	151.01
	燃烧 100 s 取样	143.58
	燃烧 200 s 取样	151.42
	燃烧 300 s 取样	137.05
	燃烧 400 s 取样	133.16
	燃烧 500 s 取样	125.91
PMMA-50	燃烧 0 s 取样	151.01
	燃烧 50 s 取样	145.46
	燃烧 100 s 取样	143.06
	燃烧 200 s 取样	152.98
	燃烧 300 s 取样	131.1
	燃烧 400 s 取样	114.92
PA6-50	燃烧 0 s 取样	249.12
	燃烧 50 s 取样	245.26
	燃烧 100 s 取样	242.56
	燃烧 200 s 取样	241.52
	燃烧 300 s 取样	239.78
	燃烧 400 s 取样	236.84

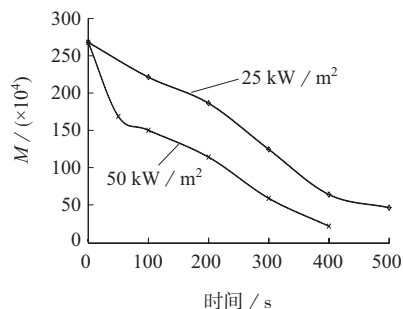


图 6 不同热流强度下、不同燃烧时刻表层 PMMA 的分子量

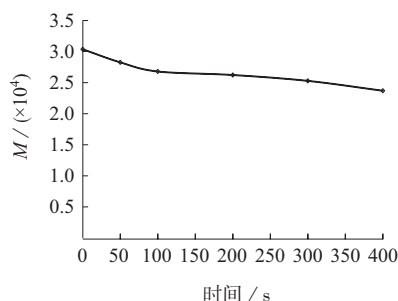


图7 50 kW/m²热流条件下不同燃烧时刻表层PA6的分子量

3 结论

(1) PMMA的分子量较高,燃烧过程中虽熔融但熔体不流动,MLR仅一个增长阶段;PA6的分子量较低,会出现熔体流动现象,其MLR和HRR分为两个阶段,第二阶段的MLR高于第一阶段并与PMMA的相当。

(2) 辐射热流作用下PMMA和PA6表层凝聚相的分子量迅速下降,外部热流强度越高分子量下降越快,且点燃之前下降较快,点燃后近乎线性下降。PMMA的分子量下降速率高于PA6,这可能是PMMA的MLR高于PA6的原因。

参考文献

- [1] 张军,纪奎江,夏延致. 聚合物燃烧与阻燃技术[M]. 北京:化学工业出版社,2005:35-50.
- [2] Zhang Jun, Ji Kuijiang, Xia Yanzhi. Polymer combustion and flame retarding technique[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2005:35-50.
- [3] Ohlemiller T J, Shields J R. Aspects of the fire behavior of thermoplastic materials[R]. Gaithersburg, MD, USA: National Institute of Standard and Technology,2008.
- [4] Wang Yong, Zhang Feng, Chen Xilei, et al. Burning and dripping behaviors of polymers under the UL94 vertical burning test conditions[J]. Fire and Materials 2010, 34(4):203-215.
- [5] Wang Yong, Jow Jinder, Su Kenny, et al. Dripping behavior of burning polymers under UL94 vertical test conditions[J]. Journal of Fire Sciences,2012,30(6):477-501.
- [6] 师华,熊家锦,肖利鹏. 有机膨胀型防火涂料垂流的成因及对策研究[J]. 消防技术与产品信息,2003(6):46-47.
- [7] Shi Hua, Xiong Jiabin, Xiao Lipeng. Formation and prevention of sagging and flowing of organic intumescent coating[J]. Courses and Fire Technique and Products Information,2003(6):46-47.
- [8] 蔡爽,周昱,孟成铭,等. 抗滴落剂对阻燃聚丙烯性能的影响[J]. 工程塑料应用,2010,38(9):6-8.
- [9] Cai Shuang, Zhou Yu, Meng Chengming, et al. Influences of anti-dripping agents on performance of flame retarded polypropylene[J]. Engineering Plastics Application,2010,38(9):6-8.
- [10] Li S, Yuan H, Yu T, et al. Flame-retardancy and anti-dripping effects of intumescent flame retardant incorporating montmorillonite on poly(lactic acid)[J]. Polymers for Advanced Technologies,2009, 20(12):1114-1120.
- [11] Wang Xuegui, Cheng Xudong, Li Liming, et al. Effect of ignition condition on typical polymer's melt flow flammability[J]. Journal of Hazardous Materials,2011,190(1-3):766-771.
- [12] Kandola B K, Price D, Milnes G J, et al. Development of a novel experimental technique for quantitative study of melt dripping of thermoplastic polymers[J]. Polymer Degradation and Stability,2013, 98(1):52-63.
- [13] Wang Yong, Zhang Jun. Thermal stabilities of drops of burning thermoplastics under the UL 94 vertical test conditions[J]. Journal of Hazardous Materials,2013,246-247:103-109.
- [14] Zhang Jun, Shields T J, Silcock G W H. Fire hazard assessment of polypropylene wall linings subjected to small ignition sources[J]. Journal of Fire Sciences,1996,14:67-84.
- [15] Zhang Jun, Shields T J, Silcock G W H. Effect of melting behavior on upward flame spread of thermoplastics[J]. Fire and Materials, 1997,21:1-6.
- [16] 徐亮,陶李华,黄永远,等. 热塑性材料的流动燃烧火灾行为[J]. 燃烧科学与技术,2010,16(2):187-191.
- [17] Xu Liang, Tao Lihua, Huang Yongyuan, et al. Melting flow burning fire performance of thermoplastic materials[J]. Journal of Combustion Science and Technology,2010,16(2):187-191.
- [18] Ohlemiller T J, Shields J R, Butler K M, et al. Exploring the role of polymer melt viscosity in melt flow and flammability behavior[C] // Proceedings of New Developments and Key Market Trends in Flame Retardancy. Lancaster, PA: Fire Retardant Chemicals Association,2000:1-28.
- [19] Butler K M, Ohlemiller T J, Linteris G T. A progress report on numerical modeling of experimental polymer melt flow behavior[C] // Proceedings of 10th International Interflam Conference. London, England: Interscience Communications Ltd., 2004: 937-948.
- [20] Sherratt J. The effect of thermoplastic melt flow behaviour on the dynamics of fire growth[D]. Edinburgh:The University of Edinburgh,2001.
- [21] Zhang Jun, Wang Yong, Lu Xiaodong, et al. Study on melting behavior of polymers during burning[C] // Proceedings of the 8th International Symposium.USA: Hughes Associates,2005: 637-646.
- [22] 过梅丽,赵得禄. 高分子物理[M]. 北京:北京航空航天大学出版社,2005:306.
- [23] Guo Meili, Zhao Delu. Polymer physics[M]. Beijing: Beihang University Press,2005:306.