

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.08.018

不同阻燃剂阻燃聚丙烯的火灾危险性分析

付钧泽¹, 姜红¹, 孙振文²

(1. 中国人民公安大学侦查学院, 北京 100038; 2. 公安部物证鉴定中心, 北京 100038)

摘要: 采用垂直燃烧法和锥形量热法研究了添加四种不同类型阻燃剂的聚丙烯 (PP) 试样的阻燃性能和燃烧行为, 提出了火势增长指数、放热指数、发烟指数和毒气生成速率指数 4 个评价试样火灾危险性的指标, 根据每个指标对不同试样的火灾危险性进行了评价。结果表明, 四种阻燃试样的热释放速率都有所降低, 但只有氮系阻燃试样降低了比消光面积, 同时溴系和无机磷阻燃试样提高了一氧化碳释放速率, 试样在 4 个不同指标的逐项评价下排序也不尽相同。通过熵权法对指标赋权, 建立了综合评价火灾危险性的新方法。研究发现, 毒气生成速率指数在各指标中所起作用最大, 火势增长指数所起作用最小, 四种阻燃 PP 试样火灾危险性排序由小到大为氮系阻燃 PP < 膨胀阻燃 PP < 纯 PP < 无机磷阻燃 PP < 溴系阻燃 PP, 该结果可为火灾的防治和阻燃材料燃烧性能研究提供借鉴。

关键词: 阻燃聚丙烯; 燃烧性能; 锥形量热仪; 火灾危险性; 熵权法

中图分类号: TQ322.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)08-0105-08

Fire Risk Analysis of Polypropylene Materials with Different Flame Retardants

Fu Junze¹, Jiang Hong¹, Sun Zhenwen²

(1. Institute of Criminal Investigation, People's Public Security University of China, Beijing 100038, China;

2. Institute of Forensic Science, Ministry of Public Security, Beijing 100038, China)

Abstract: The flame retardancy and combustion behaviors of polypropylene (PP) samples with four different types of flame retardants were studied by vertical combustion method and cone calorimetry method. Four fire risk indexes, i.e. fire growth index, heat release index, smoke index and poison gas generation rate index, were proposed to evaluate the fire risk of the samples, according to each index, the fire risk of different samples was evaluated. The results show that the heat release rates of the four flame retardant samples are decreased, however, the specific extinction area of the nitrogen flame retardant sample only decreases, and the release rate of carbon monoxide increases in bromine and inorganic phosphorus flame retardant samples. The order of the samples is not the same under the evaluating item by item for the four different indexes. A new method for comprehensive evaluation of fire risk was established by entropy weight method. The results show that the poison gas generation rate index plays the most important role in all indexes, and the fire growth index plays the least role. The order of fire risk of the four flame retardant PP samples from small to large is nitrogen flame retardant PP < intumescent flame retardant PP < pure PP < inorganic phosphorus flame retardant PP < bromine flame retardant PP. The results can provide reference for fire prevention and combustion performance research of flame retardant materials.

Keywords: flame retardant polypropylene; combustion performance; cone calorimeter; fire risk; entropy weight method

聚丙烯 (PP) 是以丙烯为主要原料聚合而成的聚合物, 应用广泛, 但其极限氧指数 (LOI) 只有 18% 左右, 属于极易燃烧的材料^[1]。

PP 在火灾中极易燃烧并同时伴有熔滴, 这会导致火灾的进一步扩大, 工业生产中使用最广泛的阻

燃方法是向聚合物中加入阻燃剂从而达到阻燃目的, 所以了解阻燃处理后材料的燃烧特性和火灾危险性至关重要。评估燃烧性能的传统方法包括 LOI 法^[2]、垂直燃烧法^[3] 和 NBS 烟箱法等^[4], 但这些方法表征指标较为单一, 不能全面反映材料的燃烧性

基金项目: 中国工程院咨询研究项目 (2020-XY-28), 公安部科技强警基础工作专项项目 (2020GABJC17)

通信作者: 孙振文, 博士, 副研究员, 主要研究方向为微量物证检验及爆炸、纵火案件现场勘查工作

收稿日期: 2021-06-08

引用格式: 付钧泽, 姜红, 孙振文. 不同阻燃剂阻燃聚丙烯的火灾危险性分析 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(8): 105-112.

Fu Junze, Jiang Hong, Sun Zhenwen. Fire risk analysis of polypropylene materials with different flame retardants[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(8): 105-112.

能。锥形量热仪是1982年美国国家科学技术研究所(NIST)的V. Babrauskas等研制的新一代聚合物材料燃烧测定仪,实验条件与实际火情接近,可更科学地表征材料燃烧的真实过程^[5]。刘术敬等^[6]选择锥形量热仪对常见几种锂离子电池电解液溶剂的燃烧特性进行了探讨。段嘉豪等^[7]运用锥形量热仪对汽车上常用的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS), PP-聚氯乙烯(PVC), PVC革-无纺毡和无纺布-PVC等材料的火灾危险性进行了表征。Li Lijun等^[8]通过锥形量热仪对不同阻燃聚氨酯刚性泡沫的燃烧性能进行了测试,结合层次分析法评估其火灾风险。

目前,对阻燃聚合物燃烧性能的研究主要是独立分析材料的某几个燃烧参数,对不同阻燃体系聚合物火灾危险性的综合分析和横向系统研究较少。笔者选取了工业产品和建筑材料大规模应用的4类工业级阻燃剂——溴系阻燃剂、膨胀阻燃剂、无机磷系阻燃剂和氮系阻燃剂^[9]共8种阻燃剂,对PP进行阻燃处理,首先通过垂直燃烧试验测试了各阻燃PP的阻燃等级,然后采用锥形量热仪对PP试样的热释放速率(HRR)、总释放热(THR)、比消光面积(SEA)和CO释放速率等燃烧行为的单项指标进行分析,并提出了4个评价火灾危险性的单项指标,最后结合熵权法对各项指标赋予权重,建立了一种综合评价阻燃PP材料火灾危险性的新方法,以期消防工作和火灾的防控提供科学依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: K7760H,中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司;

八溴醚(TBAB): HT-107,山东泰星新材料股份有限公司;

十溴二苯乙烷(DBDPE): HT-106,山东泰星新材料股份有限公司;

六溴环十二烷(HBCD): 山东泰星新材料股份有限公司;

三氧化二锑(Sb_2O_3): HT-105,山东泰星新材料股份有限公司;

聚磷酸铵(APP): HT-208,山东泰星新材料股份有限公司;

聚三聚氰胺磷酸盐(MPP): 浙江旭森非卤消防阻燃剂有限公司;

季戊四醇(PER): 浙江旭森非卤消防阻燃剂有

限公司;

微胶囊红磷(MRP): 含有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,东莞市宏泰基阻燃材料有限公司;

次磷酸铝(ALHP): HT-220,山东泰星新材料股份有限公司;

三聚氰胺氰尿酸盐(MCA): 湖北永阔科技有限公司。

1.2 主要仪器与设备

高速混合机: SHR-100A型,东莞明远机械设备有限公司;

双辊塑炼机: 160型,江都真威试验机械有限公司;

平板硫化机: SU-70B型,常州苏研科技有限公司;

垂直燃烧仪: HVUL-2型,美国ATLAS公司;

锥形量热仪: FTT0007型,英国FTT公司。

1.3 试样制备

将干燥处理的PP与阻燃剂按表1配方配制。参考阻燃剂使用说明,同时综合考虑阻燃效果与加工性能,试样中阻燃剂的总质量分数均为30%。首先将PP和各阻燃剂在高速混合机中混合均匀,然后在双辊温度为180℃的塑炼机上加入混合物料,待其熔融包辊后混炼10 min,于180℃在平板硫化机热压10 min,再于20℃下冷压5 min,制成标准试样。表1中,PP1, PP2和PP3为溴系阻燃PP, PP4和PP5为膨胀阻燃PP, PP6和PP7为无机磷阻燃PP, PP8为氮系阻燃PP。

表1 阻燃PP各组分质量分数

组分	试样编号								%
	PP0	PP1	PP2	PP3	PP4	PP5	PP6	PP7	PP8
PP	100	70	70	70	70	70	70	70	70
TBAB		22.5							
DBDPE			22.5						
HBCD				22.5					
Sb_2O_3		7.5	7.5	7.5					
APP					18				
MPP						18			
PER					12	12			
MRP							30		
ALHP								30	
MCA									30

1.4 性能测试与表征

垂直燃烧试验依据UL 94-2009进行,试样尺寸为100 mm×13 mm×4 mm。

锥形量热仪试验依据ISO 5560-1-1997进行,试样尺寸为100 mm×100 mm×3 mm,能量为50 kW,温度为790℃,相对湿度为55%。

2 结果与讨论

2.1 阻燃 PP 的垂直燃烧测试结果分析

表 2 为各阻燃 PP 试样的垂直燃烧测试结果。由表 2 可知,纯 PP 无法获得垂直燃烧测试结果,溴系和无机磷系阻燃剂处理后的 PP 试样的阻燃等级全部达到了 V-0 级,所有试样中只有 PP5 和 PP8 未达到 UL 94 的最高阻燃等级。

表 2 阻燃 PP 试样的垂直燃烧测试结果

试样编号	UL 94 阻燃等级
PP0	
PP1	V-0
PP2	V-0
PP3	V-0
PP4	V-0
PP5	V-1
PP6	V-0
PP7	V-0
PP8	V-2

2.2 阻燃 PP 的锥形量热仪测试结果分析

(1) HRR 分析。

图 1 是 PP0~PP8 的 HRR 曲线,表 3 为 PP0~PP8 的 HRR 特征参数。由图 1 和表 3 可知,纯 PP (PP0) 的 HRR 在较短的时间内达到峰值,说明 PP0 的燃烧时间较短,在强制点燃后很短的时间 HRR 就达到最大值。

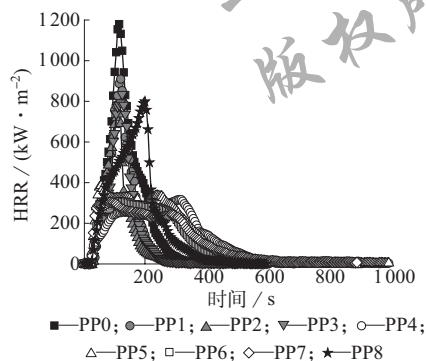


图 1 PP0~PP8 的 HRR 曲线

表 3 PP0~PP8 的 HRR 特征参数

试样编号	TTI/s	pkHRR/(kW·m ⁻²)	t _{pkHRR} /s
PP0	24	1179.61	115
PP1	31	909.18	120
PP2	25	760.51	110
PP3	33	830.26	125
PP4	20	316.77	315
PP5	17	388.85	55
PP6	22	308.81	120
PP7	20	303.61	80
PP8	20	801.07	200

溴系阻燃体系的 PP1~PP3 的 HRR 峰型与 PP0 相似,都为单峰型。与 PP0 相比,PP1~PP3 的 HRR 峰值(pkHRR)有所降低,但降幅不大。由于

溴系阻燃剂受热分解后释放出的 Br 自由基在气相中发挥了阻燃作用,抑制聚合物的分解,故 PP1~PP3 的点燃时间(TTI)长于 PP0。但当辐射的能量达到一定水平时,聚合物会被强制点燃,溴系阻燃剂的气相阻燃作用被削弱,导致聚合物发生轰燃,所以和其它阻燃体系的 PP 试样相比,PP1~PP3 的 pkHRR 相对较高。就 pkHRR 而言,由大到小排序为 PP1>PP3>PP2,而溴含量的排序大小也为 PP2>PP3>PP1,可认为 pkHRR 可能与溴系阻燃剂中主要发挥阻燃作用的溴含量有关。

膨胀阻燃体系的 PP4 和 PP5 的 HRR 曲线呈现典型的双峰特点, pkHRR 相较于 PP0 的降幅在 66% 以上,同时避免了短时间内集中的热释放,这是由于 APP 和 MPP 生成的焦磷酸使 PER 炭化形成炭层,在凝聚相发挥了阻燃作用。但是 PP4 和 PP5 的 TTI 较 PP0 大幅缩短,这可能是由于膨胀阻燃体系气相阻燃作用较小,且分解产生的磷酸类物质也会促进聚合物分解^[10]。PP5 的 HRR 曲线在 PP4 之上,且 TTI 更短,阻燃效果较 PP4 稍差,这也与 2.1 的结果吻合。

无机磷阻燃体系 PP6 和 PP7 的 HRR 曲线与膨胀阻燃体系类似,同时其 pkHRR 在四种阻燃体系中最底,降幅在 74% 以上,说明无机磷系阻燃剂在降低 PP 燃烧热量释放方面效果最好,这是因为 MRP 和 ALHP 同时在气相和凝聚相中发挥了作用^[11-12]。PP6 和 PP7 的 TTI 同样较短,可能是因为无机磷系阻燃剂作为无机填料破坏了 PP 试样表面的规整性,导致提前点燃。

氮系阻燃体系 PP8 的 HRR 曲线与 PP0 同为单峰型,但对应的温度范围较宽, pkHRR 较 PP0 降低不多,但是达到 pkHRR 的时间(t_{pkHRR})较 PP0 延后较多,这说明氮系阻燃剂发挥了气相阻燃作用。受热分解时, MCA 会释放出大量 NH₃ 等难燃气体覆盖在试样表面,进而降低 pkHRR 并推迟到达 pkHRR 的时间。但观察 PP8 的 TTI 发现仍较 PP0 提前,这可能是由于 MCA 分解温度较高^[13],在受热辐射初期无法大量释放难燃气体,难以影响可燃气体的浓度。

(2) THR 分析。

图 2 和表 4 是 PP0~PP8 的 THR 曲线和相关数据。由图 2 和表 4 可以看出, PP0 较快达到了 THR 曲线的峰值;PP1~PP3 的 THR 明显低于 PP0,且 THR 曲线较 PP0 更加平缓,达到极值的时间提

前,这说明溴系阻燃剂抑制了PP燃烧的热释放,并且缩短了燃烧放热的时间,PP2的THR远低于PP1和PP3;PP4和PP5曲线明显放缓,THR降低,这是因为试样表面形成了膨胀的炭层,隔绝了氧气和炭层内外的热交换,大幅延缓了燃烧的进程;PP6和PP7的曲线形状基本重合,两者抑制PP热释放的性能相似。PP8的THR与PP0基本上相同,氮系阻燃剂并没有起到抑制热释放的作用,只是推迟了热量在短时间内释放。

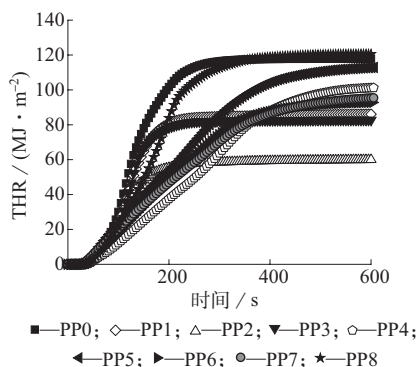


图2 PP0~PP8的THR曲线

表4 PP0~PP8在不同时间的THR MJ/m^2

样品编号	THR ₂₀₀	THR ₄₀₀	THR ₆₀₀
PP0	101.65	117.70	117.92
PP1	80.76	85.25	86.06
PP2	55.90	59.82	60.44
PP3	77.85	81.96	82.17
PP4	37.69	88.04	101.32
PP5	54.37	104.40	112.80
PP6	47.44	87.54	92.83
PP7	46.76	86.35	95.36
PP8	84.04	118.94	120.69

注: THR₂₀₀ 为试验开始至 200 s 的 THR, 同理 THR₄₀₀ 和 THR₆₀₀。

(3) SEA 分析。

图3~图6和表5是PP试样的SEA曲线和相关数据,SEA反映的是损失单位质量材料所生成的烟,它虽不直接表征生烟量的多少,但可反映材料是否充分燃烧,也间接反映出材料抑制燃烧发烟的能力。

由图3和表5可以看出,PP0在360 s内SEA平均值为 $612.16 \text{ m}^2/\text{kg}$,在225 s达到峰值(pkSEA) $2456.97 \text{ m}^2/\text{kg}$;PP1~PP3在360 s内SEA的平均值是PP0的两倍左右,且PP2和PP3达到pkSEA的时间(t_{ps})较PP0提前,说明溴系阻燃剂可在气相中捕捉活性游离的自由基,使可燃气体在气相中的燃烧不充分,导致烟气的大量生成。

由图4和表5可以看出,PP4和PP5在燃烧前期的SEA数据与PP0差异不大,在500 s后PP0

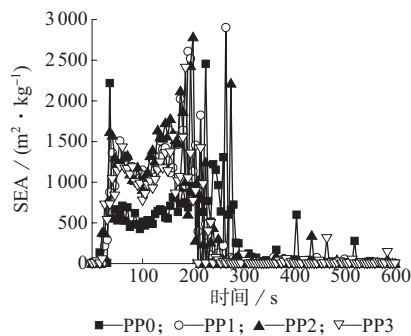


图3 PP0~PP3的SEA曲线

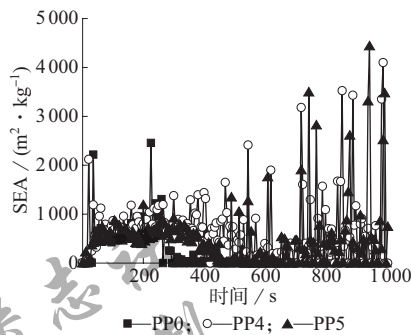


图4 PP0, PP4~PP5的SEA曲线

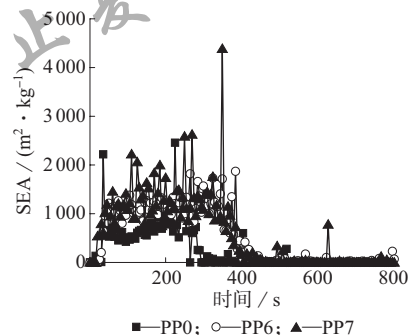


图5 PP0, PP6~PP7的SEA曲线

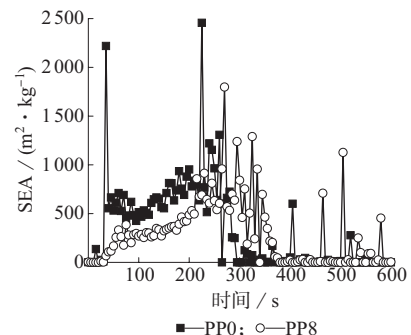


图6 PP0和PP8的SEA曲线

燃烧殆尽,而PP4和PP5的SEA却逐渐增大,在990 s和945 s出现极大值,这说明燃烧前期膨胀阻燃体系还没有形成致密的膨胀炭层,试样燃烧较为充分,损失单位质量试样生成的烟气较少,但随着炭层逐渐形成,将残余的聚合物与外界隔开,试样不充分燃烧甚至阴燃,产烟量大增导致SEA增大。

由图5和表5可以看出,PP6和PP7的SEA在

表 5 PP0~PP8 的 SEA 数据

试样编号	SEA/(m ² ·kg ⁻¹)				t_{ps}/s
	av ₆₀	av ₁₈₀	av ₃₆₀	pkSEA	
PP0	543.86	591.37	612.16	2456.97	225
PP1	1176.99	1190.15	1177.94	2902.08	265
PP2	1211.48	1235.18	1218.67	2785.45	200
PP3	1075.19	1031.44	1025.09	2406.17	185
PP4	616.21	695.03	749.96	4099.10	990
PP5	486.16	538.93	580.01	3937.15	945
PP6	974.81	1066.81	1106.93	1870.10	385
PP7	899.04	1130.49	1150.64	4385.96	350
PP8	208.27	306.56	384.27	1798.01	270

注: av₆₀, av₁₈₀ 和 av₃₆₀ 分别为试验开始 60, 180, 360 s 内 SEA 的平均值。

360 s 内的平均值介于溴系阻燃体系和膨胀阻燃体系之间,说明无机磷系阻燃剂在燃烧前期发挥了一定的气相阻燃作用,同时阻燃剂生成的磷酸类物质在试样表面起到了覆盖作用,所以两者的 t_{ps} 较 PP0 大幅推迟。与膨胀阻燃体系对比可发现,无机磷阻燃体系更早停止了烟气的释放,这可能是因为 PP6 和 PP7 的残炭更加致密,且内部无阴燃现象,所以 PP6 和 PP7 较早结束了发烟及燃烧过程。

由图 6 和表 5 可以看出, PP8 在各阶段的 SEA 平均值及 pkSEA 均低于 PP0,且 t_{ps} 较 PP0 也有推迟, PP8 虽然阻燃性能一般,但是抑制试样燃烧发烟的性能却在四种阻燃体系中最佳。

(4) CO 释放速率分析。

聚合物在燃烧过程中放热的同时也会产生大量有毒有害气体,CO 是造成火场中人员伤亡的重要因素^[14]。图 7 和表 6 是 PP0~PP8 的 CO 释放速率曲线及数据。

由图 7 和表 6 可以看出, PP0 的 CO 释放速率在 115 s 达到峰值(pkCO) 0.0089 g/s; PP1~PP3 的 CO 释放速率远大于其它试样,是 PP0 的 6 倍以上,且 CO 释放速率曲线峰型尖锐,达到 pkCO 的时间(t_{pc})较 PP0 提前,说明 CO 在很短的时间内大幅增加,这可能和 PP 试样在气相中燃烧不充分有关; PP4 和 PP5 的曲线表明膨胀阻燃体系的 CO 释放速率在所有试样中最低, pkCO 较 PP0 降低 50% 以上,同时 CO 释放时间范围大幅延长, t_{pc} 推后,无明显 CO 释放峰; PP6 和 PP7 的 CO 释放速率曲线均高于 PP0,两者的 pkCO 是 PP0 的 2 倍左右,总体上对于试样 CO 的释放具有促进作用; PP8 的 CO 释放速率曲线与 PP0 类似,但其 pkCO 较 PP0 降低约 44%,且 t_{pc} 推迟 85 s,证明氮系阻燃剂对于 CO 释放具有抑制作用。

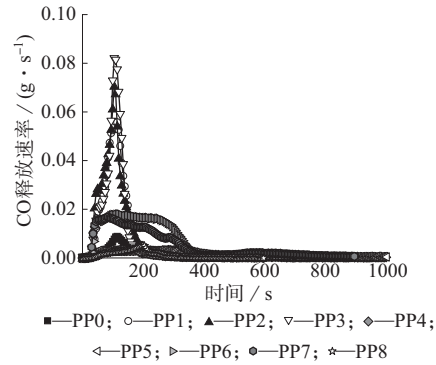


图 7 PP0~PP8 的 CO 释放速率曲线

表 6 PP0~PP8 试样的 CO 释放速率

试样编号	CO 释放速率/(g·s ⁻¹)				t_{pc}/s
	CO ₆₀	CO ₁₈₀	CO ₃₆₀	pkCO	
PP0	0.0023	0.0031	0.0001	0.0089	115
PP1	0.0209	0.0056	0.0001	0.0559	110
PP2	0.0279	0.0073	0.0002	0.0707	105
PP3	0.0210	0.0029	0.0002	0.0818	105
PP4	0.0022	0.0034	0.0027	0.0034	205
PP5	0.0029	0.0027	0.0012	0.0032	260
PP6	0.0159	0.0168	0.0033	0.0180	125
PP7	0.0157	0.0127	0.0021	0.0168	85
PP8	0.0014	0.0042	0.0005	0.0053	200

注: CO₆₀, CO₁₈₀ 和 CO₃₆₀ 分别为试验开始 60, 180, 360 s 时的 CO 释放速率。

2.3 阻燃 PP 的火灾危险性分析

(1) PP 试样的燃烧特性指数。

现有研究可知,火灾的危害主要由材料燃烧热效应和烟气两方面因素构成。笔者采用火势增长指数(FGI)和发热指数(THRI_{7 min})表征 PP 试样的热危险性,发烟指数(TSPI_{7 min})和毒气生成速率指数(ToxPI_{7 min})表征 PP 试样的烟气危险性。4 个燃烧特性指数定义如下。

FGI 为试样的 pkHRR 与 t_{ph} 的比值,表达式如式(1)所示。

$$FGI = \text{pkHRR} / t_{ph} \quad (1)$$

THRI_{7 min} 为试验前 7 min 内 THR 的对数值,表达式如式(2)所示。

$$\text{THRI}_{7 \min} = \lg(\text{THR}) \quad (2)$$

TSPI_{7 min} 为试验前 7 min 内总发烟量(TSP)的对数,表达式如式(3)所示。

$$\text{TSPI}_{7 \min} = \lg(\text{TSP} \times 100) \quad (3)$$

聚合物在燃烧过程中产生的 CO 是烟气中主要的毒性气体,故以试验前 7 min 内 CO 释放速率平均值(R_{COa})的对数近似表示 ToxPI_{7 min},表达式如式(4)所示。

$$\text{ToxPI}_{7 \min} = \lg(R_{COa} \times 1000) \quad (4)$$

需要注意的是,4 个燃烧特性指数中的后 3 个

指数选用的是 7 min 作为时间点,这是由于发生建筑火灾时火场人员的安全允许疏散时间为 5~7 min^[15]。这段时间材料的燃烧性能对人员安全的影响最大。

(2) PP 试样单项燃烧特性指数评价。

通过锥形量热仪获取的各 PP 试样的 pkHRR 和 t_{PH} 见表 3, 试验前 7 min 内的 THR, TSP, R_{COa} 以及 4 个燃烧特性指数见表 7。

表 7 PP0~PP8 试验前 7 min 内的 THR, TSP, R_{COa} 及燃烧特性指数

试样 编号	THR/ (MJ·m ⁻²)	TSP/ m ²	$R_{\text{COa}}/(\text{g} \cdot \text{s}^{-2})$	FGI	THRI _{7 min}	TSPI _{7 min}	ToxPI _{7 min}
PP0	117.75	14.72	0.002 1	10.257	2.071	3.168	0.322
PP1	85.33	34.57	0.010 7	7.577	1.931	3.539	1.029
PP2	59.90	39.42	0.012 0	6.914	1.777	3.596	1.079
PP3	81.99	31.56	0.011 5	6.642	1.914	3.499	1.061
PP4	90.80	16.74	0.002 6	1.006	1.958	3.224	0.415
PP5	106.26	14.76	0.002 2	7.070	2.026	3.169	0.342
PP6	88.73	25.72	0.011 3	2.573	1.948	3.410	1.053
PP7	88.12	24.72	0.008 9	3.795	1.945	3.393	0.949
PP8	119.31	11.48	0.001 6	4.005	2.077	3.060	0.204

根据表 7 的结果,可分别比较 PP0~PP8 各个单项燃烧特性指数反映的火灾危险性高低情况。按照 FGI 由大到小排序为 PP0>PP1>PP5>PP2>PP3>PP8>PP7>PP6>PP4; 按照 THRI_{7 min} 由大到小排序为 PP8>PP0>PP5>PP4>PP6>PP7>PP1>PP3>PP2; 按照 TSPI_{7 min} 由大到小排序为 PP2>PP1>PP3>PP6>PP7>PP4>PP5>PP0>PP8; 按照 ToxPI_{7 min} 由大到小排序为 PP2>PP3>PP6>PP1>PP7>PP4>PP5>PP0>PP8。由以上结果可知,各个 PP 试样的 FGI 和 ToxPI_{7 min} 相差较大,不同试样之间区分明显,而 THRI_{7 min} 和 TSPI_{7 min} 相差较小。并且各 PP 试样在不同评价体系下的排序也不尽相同,很难对试样的火灾危险性做出综合评价。

(3) PP 试样燃烧特性综合评价。

由于 4 个燃烧特性指数又分别反映的是不同性质的危险,所以不能将试样的 4 个燃烧特性指数简单相加来综合评价试样的火灾危险性。它们之间的差异很难进行定量比较,为此笔者引入熵权法来综合评价试样的火灾危险性。

目前,关于火灾危险性评价的方法有层次分析法^[16]、模糊综合评价法^[17]、神经网络法^[18]等,但这些方法受到人为主观因素影响较大,且需要大量数据作为支撑。而熵权法是一种客观赋权的方法,其客观性较高,所以逐渐被用来评价火灾危险性^[19]。熵权法通过指标包含信息量的多少确定权重,可以更好反映指标间的相互关系。熵权法是一种客观的

赋权方法^[20],在评估火灾危险性方面,若指标的变异程度越大,则信息熵越小,代表提供的信息量就越多,所以在评价中所起的作用越大。因此,可通过计算各个指标的变异程度得出其信息熵,利用信息熵计算各个指标的熵权,进而确定各指标权重。步骤如下^[21]所示。

①数据标准化。假设给定了 k 个指标 $X_1, X_2, \dots, X_k$, 其中 n 个样品的第 i 个指标的集合为 $X_i = \{x_1, x_2, \dots, x_n\}$, 其中 $x_1, x_2, \dots, x_n$ 为每个样品第 i 个指标的值。对各个数据进行标准化处理,处理后的数据记为 $Y_1, Y_2, \dots, Y_k$, 则:

$$Y_{ij} = \frac{x_{ij} - \max(x_i)}{\max(x_i) - \min(x_i)} \quad (5)$$

式(5)中, $i=1, 2, \dots, k$; $j=1, 2, \dots, n$, 下同。

②求指标信息熵 E_i 。数据的信息熵求解公式为:

$$E_i = -\ln(k)^{-1} \sum_{j=1}^k p_{ij} \ln p_{ij} \quad (6)$$

其中 $p_{ij} = \frac{Y_{ij}}{\sum_{j=1}^k Y_{ij}}$, 若 $p_{ij}=0$, 则 $\lim_{p_{ij} \rightarrow 0} p_{ij} \ln p_{ij} = 0$ 。

③确定指标权重 W_i 。通过信息熵计算各指标的权重:

$$W_i = \frac{1 - E_i}{k - \sum E_i} \quad (7)$$

④计算综合得分 Z_j 。最终各个试样的综合得分为:

$$Z_j = \sum_{i=1}^k Y_{ij} W_i \quad (8)$$

依据上述方法,计算得到的各个燃烧特性指数的信息熵和权重见表 8, 各 PP 试样的综合得分见表 9。由表 8 可知,4 个指标的权重排序由大到小为 ToxPI_{7 min}>THRI_{7 min}>TSPI_{7 min}>FGI, 数据显示

表 8 燃烧特性指数的信息熵和权重

参数	FGI	THRI _{7 min}	TSPI _{7 min}	ToxPI _{7 min}
E_i	0.905	0.849	0.865	0.734
W_i	0.147	0.233	0.209	0.411

表 9 PP0~PP8 的综合得分

试样编号	$Y_{ij} W_j$				Z_j
	FGI	THRI _{7 min}	TSPI _{7 min}	ToxPI _{7 min}	
PP0	0.000 0	0.001 3	0.038 8	0.095 6	0.135 7
PP1	0.009 3	0.032 5	0.005 2	0.006 3	0.053 2
PP2	0.011 6	0.066 8	0.000 0	0.000 0	0.078 3
PP3	0.012 5	0.036 3	0.008 8	0.002 3	0.059 9
PP4	0.032 0	0.026 5	0.033 7	0.083 8	0.176 0
PP5	0.011 0	0.011 4	0.038 7	0.093 0	0.154 1
PP6	0.026 6	0.028 7	0.016 9	0.003 3	0.075 4
PP7	0.022 4	0.029 4	0.018 4	0.016 4	0.086 6
PP8	0.021 6	0.000 0	0.048 6	0.110 5	0.180 7

ToxPI_{7 min} 在各指标中所起作用最大, FGI 所起作用最小。由表 9 可知, 各 PP 试样的综合得分排序由大到小为 PP8>PP4>PP5>PP0>PP7>PP2>PP6>PP3>PP1, 基本上表现为氮系阻燃 PP> 膨胀阻燃 PP> 纯 PP> 无机磷阻燃 PP> 溴系阻燃 PP, 火灾危险性排序与之相反, 氮系阻燃 PP 综合得分最高, 火灾危险性最小, 溴系阻燃 PP 综合得分最低, 火灾危险性最大。此结果和 2.1 中垂直燃烧测试结果差距较大, 这说明在评价火灾危险性时, 要综合考虑各方面的因素, 而不应只考虑阻燃性能的高低。在某些情况下, 材料产生的毒性气体比阻燃性能对火场人员安全的影响更大。氮系阻燃 PP 阻燃性能较差, 但能降低烟气和毒性气体的产生, 综合火灾危险性反而最低。溴系和无机磷阻燃 PP 虽然具有优良的阻燃性能, 但同时会产生大量的烟气及有毒气体, 对火场人员造成伤害, 故其综合火灾危险性较高。这也提示阻燃剂厂商在研发溴系和无机磷阻燃剂时需要对其进行抑烟和减毒处理, 氮系阻燃剂则可与其它阻燃体系复配使用以提高其阻燃效果。

3 结论

利用锥形量热仪对 4 种阻燃 PP 体系的燃烧性能和火灾危险性进行了分析, 并提出了综合评估火灾危险性的新方法。

(1) 从 HRR, THR, SEA, CO 释放速率等锥形量热仪表征参数的角度对不同 PP 试样的燃烧性能进行了分析, 总结了各类阻燃试样的燃烧特性与规律。

(2) 提出了 4 个燃烧特性指数, 并对 9 个 PP 试样的单项燃烧特性指数进行了排序, 其中 FGI 和 ToxPI_{7 min} 的区分效果明显, 而 THRI_{7 min} 和 TSPI_{7 min} 的区分效果较差。在不同评价体系下, 各试样排序也有较大差异, 无法通过单项燃烧特性指数判断试样的火灾危险性。

(3) 采用熵权法建立的材料综合火灾危险性评价模型显示, 各 PP 试样的综合得分排序为 PP8>PP4>PP5>PP0>PP7>PP2>PP6>PP3>PP1, 阻燃性能较好的溴系和无机磷系阻燃体系得分反而较低, 因此, 在设计阻燃材料时, 应重点关注烟气与毒性气体两项指标。本研究可为阻燃材料的选用和消防工作中材料火灾危险性的评价提供参考。

参考文献

[1] 陈宝书, 廖力, 赵天宝, 等. 有机蒙脱土与膨胀阻燃剂协同阻燃聚丙烯[J]. 化工新材料, 2018, 46(11):187-190.

Chen Baoshu, Liao Li, Zhao Tianbao, et al. Synergistic effect of organic montmorillonite with flame retardant on polypropylene[J]. New Chemical Materials, 2018, 46(11):187-190.

[2] Morimoto T, Mori T, Enomoto S. Ignition properties of polymers evaluated from ignition temperature and ignition limiting oxygen index[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 22(7):1 911-1 918.

[3] Morgan A B, Bundy M. Cone calorimeter analysis of UL-94 V-rated plastics[J]. Fire & Materials, 2010, 31(4):257-283.

[4] 尹作栋, 欧育湘, 赵毅, 等. 塑料燃烧时生烟性的测定[J]. 工程塑料应用, 2007, 35(8):45-48.

Yin Zuodong, Ou Yuxiang, Zhao Yi, et al. Measurements of smoke generation during plastics combustion[J]. Engineering Plastics Application, 2007, 35(8):45-48.

[5] 王庆国, 张军, 张峰. 锥形量热仪的工作原理及应用[J]. 现代科学仪器, 2003(6):36-39.

Wang Qingguo, Zhang Jun, Zhang Feng. The principle and application of the cone calorimeter[J]. Modern Scientific Instruments, 2003(6):36-39.

[6] 刘木敬, 朱鹏, 汪东东, 等. 基于锥形量热仪的锂离子电池电解液火灾危险性研究[J]. 消防科学与技术, 2020, 39(10):1 459-1 461.

Liu Shujing, Zhu Peng, Wang Dongdong, et al. Fire risk analysis of lithium ion battery based on cone calorimeter[J]. Fire Science and Technology, 2020, 39(10):1 459-1 461.

[7] 段嘉豪, 杨玲, 史聪灵, 等. 汽车用聚合物材料火灾燃烧特性研究[J]. 中国安全生产科学技术, 2020, 16(5):150-154.

Duan Jiahao, Yang Ling, Shi Congling, et al. Study on fire combustion characteristics of polymer materials for automobiles[J]. Journal of Safety Science and Technology, 2020, 16(5):150-154.

[8] Li Lijun, Li Feng, Zhang Zejiang. Fire risk assessment of fire retardant polyurethane thermal insulation materials for exterior walls of buildings based on analytical hierarchy process[J]. Advanced Materials Research, 2013, 785-786:191-198.

[9] 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.

Zhang Jun, Ji Kuijiang, Xia Yanzi. Polymer combustion and flame retardant technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.

[10] 管西龙. 常用化学阻燃剂对 PP 和 HIPS 点燃特性影响的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2009.

Guan Xilong. Study on the influence of Commonly used chemical flame retardants on ignitability of polypropylene and high impact polystyrene[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2009.

[11] 吴勇, 姜文彪, 汪礼苗, 等. 包覆红磷阻燃剂的研究和应用[J]. 消防科学与技术, 2000(2):47-48, 2.

Wu Yong, Jiang Wenbiao, Wang Limiao, et al. Study and application of wrapped up phosphorus fire retardant[J]. Fire Science and Technology, 2000(2):47-48, 2.

- [12] 周福龙,唐敏,苏淑倩,等. 联枯 / 次磷酸铝 / MHB 对聚丙烯的阻燃机理 [J]. 现代塑料加工应用, 2020, 32(5): 14-17.
Zhou Fulong, Tang Min, Su Shuqian, et al. Flame retardant mechanism of bicumyl / aluminium hypophosphite/melamine hydrobromide in polypropylene[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2020, 32(5): 14-17.
- [13] 吴朝亮. 三聚氰胺尿酸盐 / 氢氧化镁对聚酰胺 6 热降解行为的影响及阻燃性能研究 [D]. 湘潭: 湘潭大学, 2011.
Wu Chaoliang. Effect of melamine urate / magnesium hydroxide on thermal degradation behavior and flame retardancy of polyamide 6[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2011.
- [14] 赵江平,冯文兴,武来喜. 建筑火灾烟气中 CO 迁移规律的 FDS 模拟 [J]. 中国安全科学学报, 2008, 18(6): 16-20.
Zhao Jiangping, Feng Wenxing, Wu Laixi. Numerical simulation on the spreading rule of CO in building fire by FDS[J]. China Safety Science Journal, 2008, 18(6): 16-20.
- [15] 于福海,建筑防火设计原理 [M]. 北京: 中国人民公安大学出版社, 1998: 172-173.
Yu Fuhai. Principles of building fire protection design[M]. Beijing: PHCPPSU, 1998: 172-173.
- [16] Chen Juanjuan, Fang Zheng, Wang Junheng, et al. Research on building fire risk assessment based on analytic hierarchy process (AHP)[C]//2014 7th International Conference on Intelligent Computation Technology and Automation. New York: IEEE, 2014: 505-508.
- [17] 伍爱友,肖国清,蔡康旭. 基于模糊识别的建筑物火灾危险性评价方法 [J]. 中国安全科学学报, 2004, 14(5): 72-75.
Wu Aiyu, Xiao Guoqing, Cai Kangxu. Method of fuzzy recognition in risk assessment of building fire[J]. China Safety Science Journal, 2004, 14(5): 72-75.
- [18] 孙宁. 基于 BP 神经网络的高层建筑火灾危险性评估方法研究 [D]. 西安: 西安科技大学, 2006.
Sun Ning. Research on fire risk assessment of high-rise building based on BP neural network[D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2006.
- [19] Liu Fang, Zhao Shengzhong, Weng Miao Cheng, et al. Fire risk assessment for large-scale commercial buildings based on structure entropy weight method[J]. Safety Science, 2017, 94: 26-40.
- [20] Yi Xiuqin, Zhu Xiaotong. Application of entropy weight coefficient method to the evaluation of the profitability of listed firms[C]//2010 International Conference on Computer Application and System Modeling (ICCSAM 2010). New York: IEEE, 2010: V5-108-V5-110.
- [21] 王丽. 集成 AHP / 熵权法的煤矿工业广场火灾风险评估方法研究 [J]. 煤炭工程, 2018, 50(8): 177-180.
Wang Li. AHP and entropy method-based study on fire risk assessment of coal mine industrial site[J]. Coal Engineering, 2018, 50(8): 177-180.

欢迎订阅 2022 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明订阅期刊 / 光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国合成树脂供销协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届全国期刊奖等多项国家、省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2022 年定价 20 元 / 期, 全年 240 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存, 如需订阅, 请联系杂志社。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊, 荣获多项省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2022 年定价 20 元 / 期, 全年 240 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存, 如需订阅, 请联系杂志社。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 杂志社已将《工程塑料应用》自创刊号 (1973 年) 至 2020 年底共 48 卷 374 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售; 同时也将《化学分析计量》自创刊号 (1992 年) 至 2020 年底

共 29 卷 142 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 550 元; 《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 250 元。

邮局汇款:

收款地址: 济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位: 《工程塑料应用》杂志社

邮编: 250031

电话: (0531)85878223 85878057 85878278

传真: (0531)85947355

银行汇款:

户 名: 山东非金属材料研究所

开户银行: 中国工商银行济南市经十一路支行

账 号: 1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>