http://pmse.scu.edu.cn

2种聚烯烃的水平流淌燃烧行为及熔体流变性

王 勇，周奥辉，李亚萍，段 蕾，孙诗洋
（武汉科技大学 资源与环境工程学院，湖北 武汉 430081）

摘要：聚合物熔融燃烧时会产生大量流滴熔体，严重影响燃烧行为和火灾危害，但是多数研究集中于垂直燃烧模式，仅少量研究探讨了几种生胶的水平燃烧行为。文中测定了聚乙烯和聚丙烯水平燃烧时的熔体流淌面积和质量损失速率，通过设计的锥形量热仪样品盒收集了水平流淌熔体并表征其熔融温度和剪切黏度。研究发现，与熔体流动受限相比，聚乙烯和聚丙烯的水平流淌燃烧面积增大约10倍，最大燃烧速率增加超过1倍。在50 kW/m^{2}热辐射作用下，聚乙烯和聚丙烯在临近着火时就出现熔体流淌现象，且水平燃烧流淌熔体分别占到试样初始质量的58%和42%，与垂直燃烧滴落熔体质量占比相近，流淌熔体的熔融温度比原聚合物低6.2 ℃，黏流活化能比原聚合物分别减小34.4%和29.9%。

关键词：锥形量热仪; 熔体流淌; 流变; 聚乙烯; 聚丙烯
中图分类号：TQ325.1 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）06-0092-07

火灾中很多聚合物材料存在熔融现象[1]和熔体流滴行为[2~4]，其对燃烧过程有很大影响，如流滴熔体可能形成池火[5]，并与聚合物壁面火交互作用，加速火蔓延并控制火势[6, 7]。但目前多数研究集中于垂直燃烧模式。例如，悬挂货物大型燃烧试验中池火燃料来源于聚合物的表面熔融流动和整体软化导致的结构性坍塌[8]，UL94垂直燃烧测试中聚酰胺、聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）等形成小尺寸熔滴，聚苯乙烯、聚碳酸酯、PMMA等产生较大尺寸滴落物[9, 10]。仅少量研究关注水平燃烧模式，如锥形量热仪水平燃烧时PE和PP显著熔融，前期质量损失速率（MLR）较低但后期MLR达到很高的峰值[11]，熔融不显著的PMMA则MLR曲线较平稳，聚氨酯软泡因熔融而收缩坍塌并形成双峰型热释放速率曲线[12]。但锥形量热仪标准测试因样品受到铝箔盒限制而不能分析熔体流动对燃烧行为的影响。谢启源等[13]设计了T型槽以容纳PE和PP板垂直燃烧滴落熔体，池火在槽内流淌最大距离表明PE的池火流动性高于PP的。笔者[14~16]设计了容许熔体流淌的钢丝网样品盒，研究发现橡胶生胶熔体的水平流淌可将MLR峰值提高55%~300%，而PE和PP的水平流淌燃烧行为尚待研究。

熔体水平流淌影响燃烧行为的根源在于熔体面积的扩展，其与流淌熔体的量和熔体流动性有关。已有研究发现流滴熔体的量较大。火灾环境中流滴熔体质量占聚合物质量的比例，PE、PP、尼龙6、聚碳酸酯等热塑性聚合物为44%~80%[17, 18]，聚氨酯泡沫达到70%~90%[19]。墙面装饰材料80%可能成为池火燃料[8]。UL94垂直燃烧标准测试中，PS和PMMA样品质量的19%和40.7%因气化或燃烧而损失掉，其余均因熔体滴落而损失[10]。但是，这些研究中样品受热面均处于垂直状况，而水平状况下的流淌熔体的量极少报道。关于熔体流动性，BR，SBR和NBR的水平流淌熔体在室温时为固态；天然橡胶和三元乙

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0103
收稿日期：2023-07-24
基金项目：国家自然科学基金资助项目（51306097）；湖北省教育厅科学研究计划指导性项目（B2021012）；山东省自然科学基金资助项目（ZR2019MEE114）
通讯联系人：王勇，主要从事聚合物燃烧特性与阻燃研究，E-mail: wangyong79@wust.edu.cn

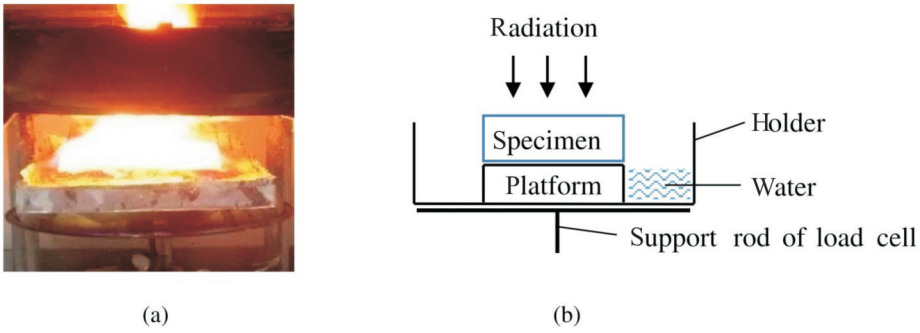


Fig. 1 Photo and diagram of specimen holder for collection of melts (a: digital photo; b: structure diagram)

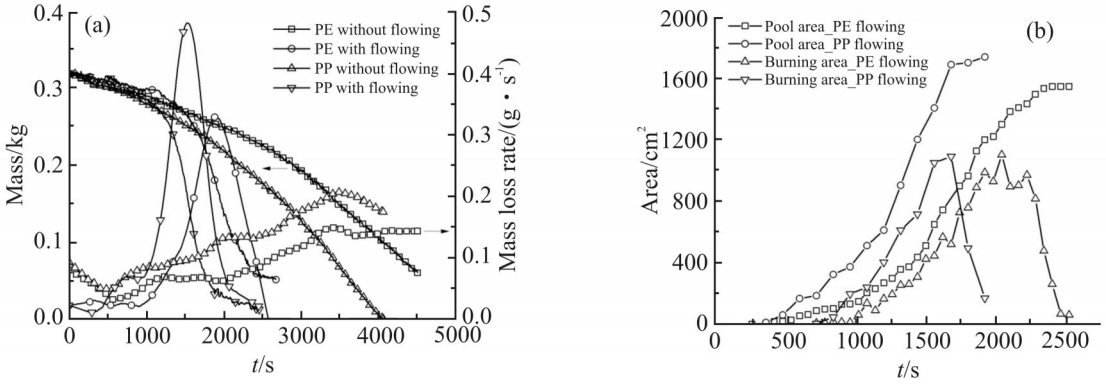


Fig. 2 Mass loss rate and pool area varying with time (a: mass and mass loss rate curves; b: pool area and burning area)

丙胶的水平流淌熔体室温时即为液态,旋转黏度低于100 Pa·s,100 ℃时旋转黏度低于1 Pa·s[16]。从室温升高到700 K,PP的黏度会下降7个数量级[20]。燃烧过程中成炭聚合物的黏度在热解温度时达到最低,约1 Pa·s,非炭化热塑性聚合物的黏度在热解温度时可低于0.1 Pa·s[21]。

本文针对应用广泛且熔融显著的PE和PP材料,研究其熔体水平流淌燃烧时的质量损失速率和池火面积等行为,对比分析其与橡胶材料和垂直模式的燃烧行为的异同,并设计新的锥形量热仪测试样品盒,观察水平燃烧测试中聚合物的熔融现象,收集流淌熔体,确定流淌熔体的量并表征其流变性,从而分析其水平流淌燃烧行为的影响因素。

1　实验部分

1.1　主要原料

PE:型号LDPE 18D,大庆石化;PP:型号EPS30R,齐鲁石化;HIPS:型号PH88HT,镇江奇美公司;PMMA:济南腾达亚克力板材有限公司。

1.2　水平流淌燃烧实验

采用文献[15]中的实验装置,即采用2种样品盒:一种由钢丝网制成,聚合物熔体可以从样品盒的网状结构中流出;另一种用厚铝箔制成,熔体被限制在铝箔盒内不能向外流动,以此对比研究熔体流淌对燃烧行为的影响。样品盒尺寸均为100 mm×100 mm×50 mm,样品质量均为320 g,铺地材料为钢板。

1.3　水平燃烧流淌熔体收集及性质表征

为收集锥形量热仪水平燃烧时的流淌熔体,设计如Fig.1所示的样品盒。样品盒尺寸为130 mm×130 mm×25 mm,内部盛放10 mm深的水,盒内中心位置放置1个100 mm×100 mm×12 mm的样品支撑平台。平台上放置尺寸为100 mm×100 mm×10 mm样品,样品为粒料在80 ℃干燥24 h后经模压制成。在50 kW/m^{2}热辐射作用下,平台上的样品熔融流淌进入水中而被冷却熄灭。实验过程中未观察到水面上漂浮熔体的燃烧现象。燃烧结束后将水中的熔体收集起来并置于80 ℃烘箱中干燥,降至室温后称取收集熔体的质量,之后将其粉碎,通过耐驰公司Kinexus Rosand RH2000毛细管流变仪测试其剪切黏度。对于结晶性聚合物PE和PP,称取约1 g的熔体样品,通过赛特拉

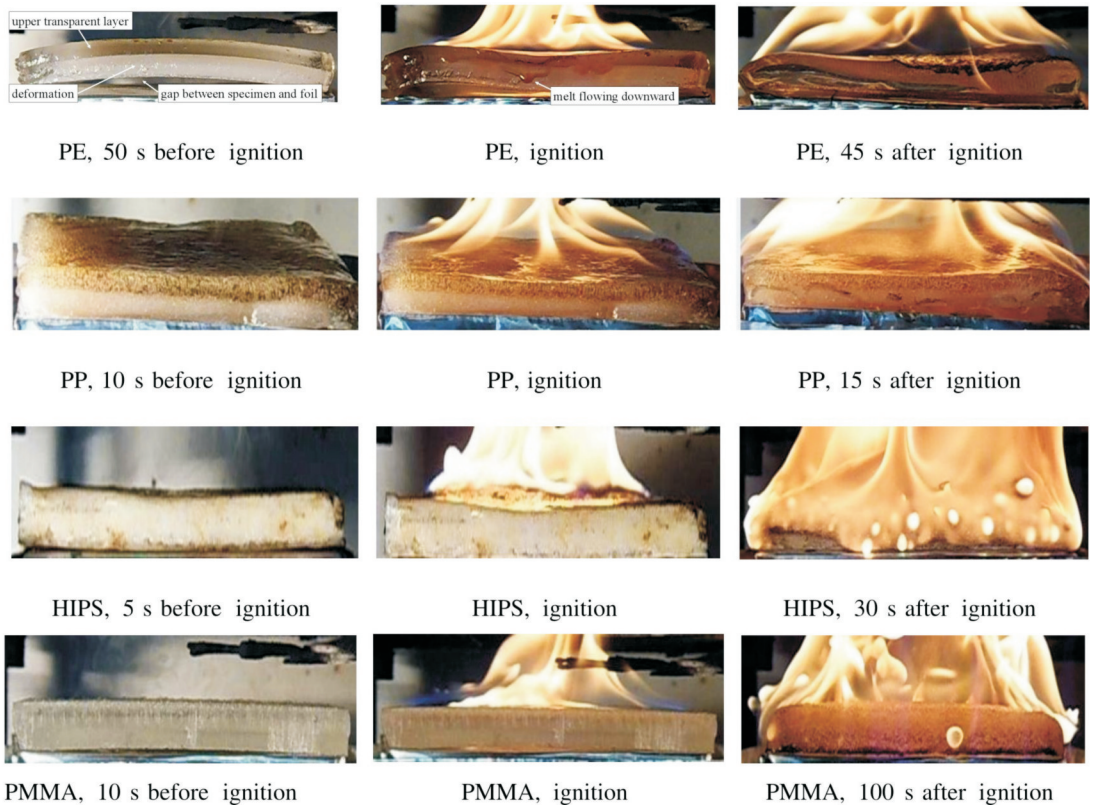


Fig. 3 Photos of thermoplastics at radiation heat flux

姆公司的C80微量量热仪测定其室温到280 ℃之间的热流曲线，升温速率为2 K/min。

2 结果与讨论

2.1 水平流淌燃烧行为

如Fig.2所示，PE不流淌、PE流淌、PP不流淌、PP流淌时的MLR均值分别为0.06 g/s，0.10 g/s，0.08 g/s和0.13 g/s，MLR峰值分别为0.15 g/s，0.33 g/s，0.21 g/s和0.48 g/s，即熔体流淌时的最大燃烧速率比限制流淌时增加超过100%。熔体受样品盒限制时，最大液池面积和燃烧面积均固定为100 cm^2，熔体流淌导致液池面积达到PE的1546 cm^2和PP的1738 cm^2，最大燃烧面积则扩展到PE的1102 cm^2和PP的1092 cm^2，比不流淌时扩展了约10倍，燃烧面积的扩展倍数大于生胶的75%~473%[16]。而且，PE和PP的燃烧面积扩展倍数大于燃烧速率增加倍数，可能与熔体被铺地材料冷却有关[14]。

2.2 锥形量热仪水平燃烧流淌现象及熔体质量

如Fig.3所示，PE和PP样品在点燃前因上表面受热膨胀的热应力而严重凸起变形，上层因为结晶的物理熔融而变透明；临近着火时可观察到一些透明的熔滴向下流淌，紧接着导致向下火蔓延；燃烧时火焰基本为一个整体。作为对比，HIPS和PMMA则几乎无熔体流淌现象，在样品四周表面向下火蔓延过程中并不是先观察到流动熔体而后观察到火焰，而是火焰覆盖后该区域熔体缓慢坍塌。着火前PMMA在表层内形成了一些气泡，燃烧时HIPS和PMMA会从整体火焰中迸发出一些小火苗。

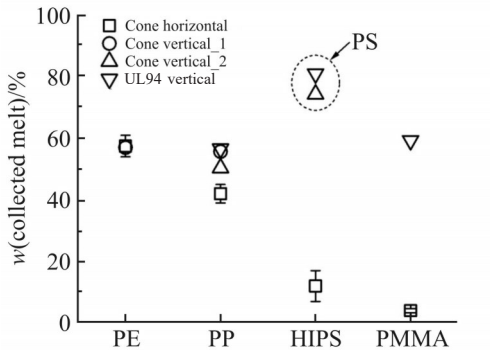


Fig. 4 Ratio of collected melt to initial specimen mass (Cone vertical_1 at 50 kW/m^2[17], Cone vertical_2 at 46 kW/m^2[22], UL94 vertical[10])

所收集熔体质量与试样初始质量的比值见Fig.4。锥形量热仪水平燃烧模式中，PE和PP的流淌

熔体分别占到了试样初始质量的58%和42%,且与锥形量热仪垂直燃烧模式和UL94垂直燃烧测试中的流淌熔体量相差不大。但是,水平燃烧模式中仅有约10% 的HIPS和约4%的PMMA发生坍塌流动,与垂直燃烧模式中的流滴熔体占比相差分别超过了60%和55%。因此,对于随机裂解为主的PE和PP[8],发生表面熔体流动,流淌熔体的量受燃烧样品放置方式的影响不大,而对于解聚反应为裂解机理的HIPS和PMMA,形成整体软化坍塌,收集熔体的量受样品放置方式的影响较大。

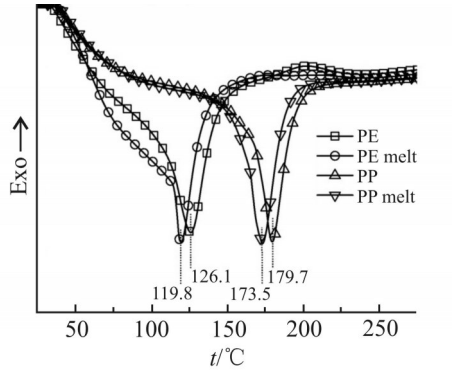


Fig. 5 Heat flow curves for crystalline polymers and their melts

2.3　流淌熔体的熔融温度及流变性

Fig.5所示为热流曲线,若以最低点对应温度代表熔融温度,则PE和PP的流淌熔体的熔融温度比原聚合物低6.2~6.3℃,熔融热效应则与原聚合物相近。如Fig.6所示,流淌熔体的剪切黏度远低于其聚合物,即使处于190~240 ℃的较高温度PE和PP的剪切黏度也可达到10^2 Pa·s的量级,而收集熔体在较低温度时剪切黏度均小于10 Pa·s。已知流变学方程[23]

$$1/\eta = 1/\eta_0 + (c/\eta)\,\gamma^{2/3} \quad (1)$$

$$\ln\eta_0 = E_\eta/RT + \ln K \quad (2)$$

式中:c——非牛顿流体Cross系数;η_0——零切黏度,Pa·s;γ——剪切速率,1/s;E_η——黏流活化能,kJ/mol; R——气体常数,8.314;T——温度,K;K——材料常数。先以$1/\eta$对$\gamma^{2/3}$作图得η_0,而后以$\ln\eta_0$对$1/T$作图得PE和PP的E_η分别为32.43 kJ/mol和38.71 kJ/mol,其收集熔体的E_η分别减小至21.26 kJ/mol和27.14 kJ/mol。

基于黏流活化能,可以推算的高温黏度见Fig.7。由图可知,相同温度时PE的黏度比其流淌熔体的高2个数量级。已知低于临界分子量时,零切黏度是重均分子量的线性函数;高于临界分子量时,零

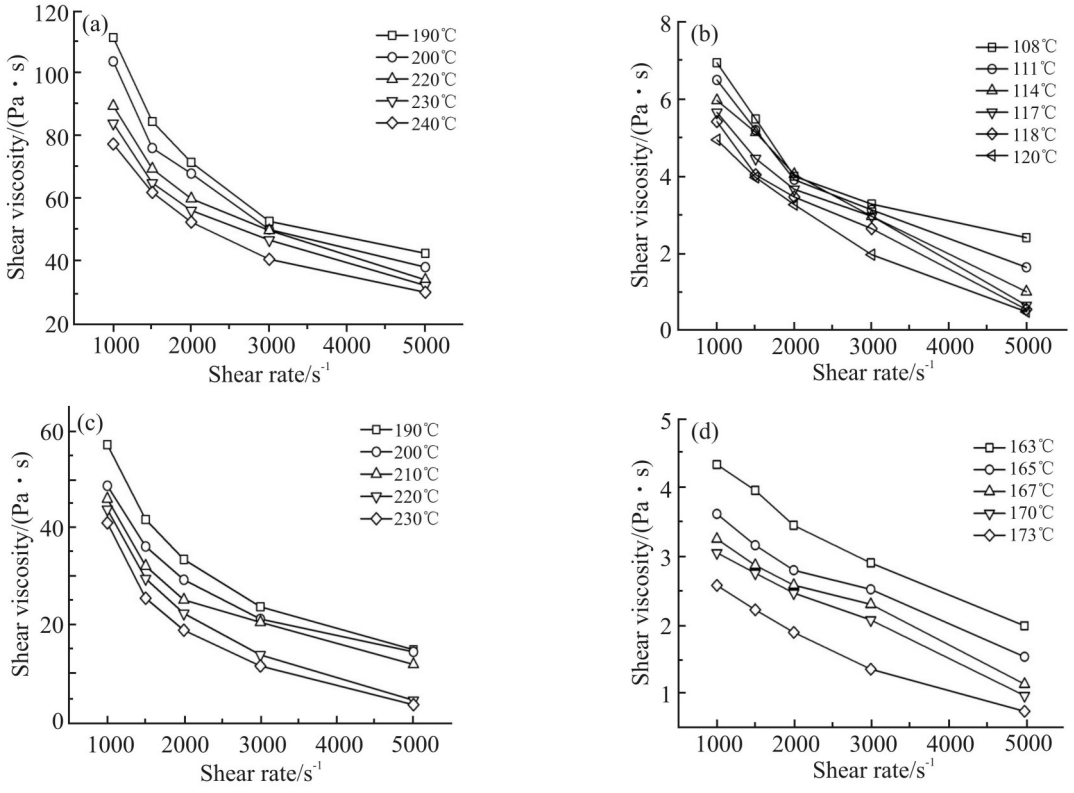


Fig. 6 Shear viscosity of collected flowing melt for PE and PP (a, b, c and d correspond to PE, PE melt, PP and PP melt, respectively)

切黏度与重均分子量的3.4次方保持线性关系[24]，由此表明PE流淌熔体的相对分子质量可能比PE的低1~2个数量级。而且，PE黏度也大于PP的，但PE流淌熔体黏度等于或略小于PP流淌熔体的。图中对比了文献[22]报道的PP702N产品及其不同热辐射强度作用下滴落熔体的黏度，所推算的流淌熔体黏度介于 30 kW/m² 和40 kW/m² 热辐射作用下PP702N滴落熔体黏度之间，也表明燃烧过程中PP的熔体黏度受水平或垂直放置模式的影响较小。已知多数材料在熔融前已发生热解，滴落熔体温度可临近热解温度[25, 26]。在多数聚合物热解温度区间350~400℃，流淌熔体的黏度约为1 Pa·s, 与室温下油漆的黏度相当。

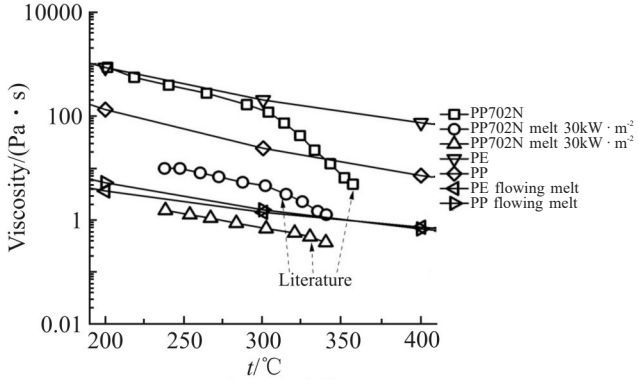


Fig. 7 Viscosities calculated from E_η and reported in literature[22]

3 结论

（1）与熔体流淌受限时相比，熔体可流淌时PE和PP的水平燃烧面积增大约10倍，最大燃烧速率增加超过1倍，评价聚合物火灾性能的方法和标准中应考虑熔体流淌场景。

（2）在50 kW/m² 热辐射作用下，PE和PP在着火前可观察到熔滴流淌现象，水平燃烧流淌熔体分别占到试样初始质量的58%和42%，与垂直燃烧滴落熔体质量占比相近。而HIPS和PMMA的水平燃烧流动熔体量大大低于垂直燃烧滴落熔体量。表明针对不同结构或裂解机理的聚合物，评价其流淌火灾性能的侧重点略有区别。

（3）PE和PP的流淌熔体的熔融温度比原聚合物低6.2~6.3 ℃，近热解温度时的黏度低至约1 Pa·s，黏流活化能由原聚合物的32.43 kJ/mol和38.71 kJ/mol分别减小至21.26 kJ/mol和27.14 kJ/mol，意味着火灾中相对分子质量等聚合物结构和熔体性质发生了本质改变，在聚合物火灾行为预测模型中应考虑相关因素。

参考文献：

[1] 王勇, 李凌云, 程广森. 燃烧条件下聚合物熔体流滴行为研究现状及思考[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(10): 184-190.
Wang Y, Li L Y, Cheng G S. Advances of melting and dripping behaviors of polymers during burning[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(10): 184-190.

[2] Marti J, Schartel B, Oñate E. Simulation of the burning and dripping cables in fire using the particle finite element method[J]. Journal of Fire Sciences, 2022, 40: 3-25.

[3] Singh S, Nakamura Y. A numerical study of dripping on the ignitability of a vertically oriented thermoplastic material locally heated by an irradiation source[J]. Fire Technology, 2022, 58: 75-105.

[4] Wang Y, Duan L, Zhou A, *et al*. Simulated effects of main properties and heat flux on first dripping behaviors of polymers impinged by small flames[J]. Fire Safety Journal, 2024, 144: 104115.

[5] Sun P, Huang X, Xu C. Flashpoint and burning of thin molten plastic pool above hot boundary[J]. Applied Thermal Engineering, 2022, 215: 118931.

[6] Xie Q Y, Gong T, Huang X Y. Fire zone diagram of flame-retardant cables: ignition and upward flame spread[J]. Fire Technology, 2021, 57: 2643-2659.

[7] Zhou Y, Xu B, Zhang X, *et al*. A comparative study on horizontal flame spread behaviors of thermoplastic polymers with different melt flow indexes under external radiation[J]. Thermal Science and Engineering Progress, 2022, 35: 101463.

[8] Sherratt J. The effect of thermoplastic melt flow behaviour on the dynamics of fire growth[D]. Edinburg: University of Edinburg, 2001.

[9] Wang Y, Jow J, Su K, *et al*. Dripping behavior of burning polymers under UL94 vertical test conditions[J]. Journal of Fire

Sciences, 2012, 30: 477-501.

[10] Kandola B K, Price D, Milnes G J, *et al.* Development of a novel experimental technique for quantitative study of melt dripping of themoplastic polymers[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98: 52-63.

[11] Zhang J, Wang Y, Lu X, *et al*. Study on melting behavior of polymers during burning[C]. Beijing：Fire Safety Science - Proceedings of the 8th International Symposium, 2005: 637-646.

[12] Wang Y, Kang W, Chen C, *et al.* Combustion behaviour and dominant shrinkage mechanism of flexible polyurethane foam in the cone calorimeter test[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 365: 395-404.

[13] Xie Q, Zhang H, Ye R. Experimental study on melting and flowing behavior of thermoplastics combustion based on a new setup with a T-shape trough[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166: 1321-1325.

[14] 傅应才, 王勇, 张峰. 4种铺地材料对丁苯胶生胶熔融流淌燃烧行为的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(12): 109-114.

Fu Y C, Wang Y, Zhang F. Influences of four flooring materials on running fire behaviors of styrene-butadiene rubber melts[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(12): 109-114.

[15] 王勇, 张筱毓, 陈超, 等. 熔体流淌条件对橡胶生胶燃烧行为的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(11): 44-48.

Wang Y, Zhang X Y, Chen C, *et al.* Influences of flowing melt on combustion behaviors of rubbers[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(11):44-48.

[16] Wang Y, Zhang X, Fu Y, *et al*. Fire performances of unvulcanized rubbers and influences of horizontal flowing melts[J]. Polymer Testing, 2020, 91: 106760.

[17] Zhang J, 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.

[18] Kobayashi Y, Huang X Y, Nakaya S, *et al*. Flame spread over horizontal and vertical wires: the role of dripping and core[J]. Fire Safety Journal, 2017, 91: 112-122.

[19] Pau D S W, Fleischmann C M, Delichatsios M A. Apparatus for investigating the burning and dripping of vertically oriented polyurethane foams[J]. Fire and Materials, 2020, 44: 211-229.

[20] Marti J, De La Vega J, Wang D Y, *et al*. Numerical simulation of flame retardant polymers using a combined eulerian-lagrangian finite element formulation[J]. Applied Sciences, 2021, 11: 5952.

[21] Diniz A T S, Schartel B. The effects of property variation on the dripping behaviour of polymers during UL94 test simulated by particle finite element method[J]. e-Polymers, 2024, 24: 20230194.

[22] Ohlemiller T J, Shields J R. Aspects of the fire behavior of thermoplastic materials[R]. Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology, 2008.

[23] Osswald T, Rudolph N. 3-Generalized Newtonian fluid (GNF) models[M]//Osswald T, Rudolph N. Polymer rheology. Hanser: Crossref, 2015: 59-99.

[24] Krevelen D W, Nijenhuis K T. Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions[M]. 4th ed. Netherlands: Elsevier, 2009.

[25] Kandola B K, Ndiaye M, Price D. Quantification of polymer degradation during melt dripping of thermoplastic polymers[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 106: 16-25.

[26] Diniz A T S, Marti J M, Schartel B. High heat resistance can be deceiving: dripping behavior of polyamide 4.6 in fire[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2023, 308: 2300091.

Horizontal Melt-Flow Burning Behavior of Two Polyolefins and Rheology of Flowing Melt

Yong Wang, Aohui Zhou, Yaping Li, Lei Duan, Shiyang Sun

（*College of Resource and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China*）

ABSTRACT: During combustion of molten polymers, lots of polymer melts significantly affect combustion behavior and fire hazards. However, most studies focused on the vertical configuration. This study measured the melt flow area and mass loss rate during horizontal combustion of polyethylene and polypropylene, and collected the horizontal flowing melt through a designed specimen holder of cone calorimeter. The melting temperature and shear viscosity of melt were characterized. Compared to restricted melt flow condition, under the horizontal melt flow condition the burning area of polyethylene and polypropylene increases by about 10 times, and the maximum mass loss rate increases by more than one time. Under 50 kW/m^2 thermal radiation, polyethylene and polypropylene generate flowing melts before ignition, and the horizontal flowing melt accounts for 58% and 42% of the initial specimen mass, respectively, which is similar to the vertical combustion configuration. The melting temperature of the flowing melt is 6.2 ℃ lower than that of the original polymer. For polyethylene and polypropylene, the viscous flow activation energy of melt is 34.4% and 29.9% less than that of original polymer, respectively.

Keywords: cone calorimeter; melt flow; rheology; polyethylene; polypropylene