http://pmse.scu.edu.cn

不同分子量高密度聚乙烯水平燃烧过程中的熔体流动性和热解特性

王 勇, 李 慧, 谢嬿璇, 孙诗洋, 王 洁
(武汉科技大学 资源与环境工程学院,湖北 武汉 430081)

摘要:聚乙烯(PE)燃烧时会产生流滴熔体,加剧火灾危害。目前多数研究集中于垂直燃烧模式中的熔体流滴行为分析,针对水平燃烧模式的流淌燃烧研究不足,且没有涉及相对分子质量等影响熔体流动性的关键因素。文中针对初始相对分子质量分别为 10 万、500 万和 900 万的聚乙烯样品 PE10,PE500 和 PE900,收集了其水平燃烧产生的流滴熔体并测试了其旋转黏度,通过热重实验研究了聚乙烯及其熔体的热稳定性和热解动力学参数。研究表明,热辐射强度从 25 kW/m^2 增加到 50 kW/m^2 时,聚乙烯的熔体流滴率从 0.67 减小至 0.58,但同一热辐射强度下不同相对分子质量 PE 的熔体流滴率相差不超过 0.02。随初始相对分子质量的增加,流滴熔体的旋转黏度、黏流活化能、热解温度和热解活化能均增加。同一温度时,PE900 流滴熔体的旋转黏度约为 PE10 流滴熔体黏度的 2 倍。流滴熔体的热稳定性低于原样,但 3 种聚乙烯及其流滴熔体之间存在热解动力学补偿效应,且流滴熔体之间的热解动力学参数的差异明显小于原样的。

关键词:聚乙烯;水平燃烧;流滴熔体;流动性;热解
中图分类号:TQ325.1$^+$2 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-7555(2025)12-0087-08

聚乙烯(PE)因力学性能、加工性能、热稳定性和耐化学性表现优异而被广泛应用,但其火灾危害性较大[1,2],燃烧放热量大,特别是其燃烧过程中的熔融流滴现象会加剧火灾的复杂性和危害性[3,4]。已有不少研究聚焦于垂直燃烧模式中的聚合物熔体流滴行为及火蔓延行为。熔体流滴行为主要通过熔滴质量/尺寸分布、滴落时间/频率等参数进行表征[5~7]。Yu 等[8]分析了流滴行为对垂直燃烧测试等级的影响。Singh 等[9]研究了流滴熔体对材料着火的影响。He 等[10]探讨了熔体流滴对火蔓延的影响。针对水平燃烧模式中聚合物熔体流淌燃烧和火蔓延方面的研究相对较少。Xie 等[11]对几种不同的热塑性聚合物在燃烧过程中出现的流动现象进行了研究,对比了不同聚合物的火灾危险性。He 和 Zhou 等[2,10]发现熔体流动是影响水平火蔓延的重要因素。Wang 等[12]发现,5 种未硫化橡胶的熔体水平流淌可将燃烧质量损失速率峰值提高 55%~300%,且燃烧熔体的交联密度增大,旋转黏度显著降低。王勇等[13]的研究表明,聚乙烯和聚丙烯的熔体水平流淌可导致燃烧面积增大约 10 倍,最大燃烧速率增加超过 1 倍,其原因是聚合物质量的 42%~58% 会发生流滴,且与原聚合物相比,流淌熔体的剪切黏度至少低 1 个量级,黏流活化能减小 29.9%~34.4%。

在流滴熔体的热解特性方面,Wang 等[14]发现,PMMA,PS,PP 和 PE 等聚合物的滴落熔体的初始分解温度和热解反应活化能低于原聚合物,但 EVA 及 PE/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、PP/PMMA 共混体系的滴落熔体主要由热稳定性较高的链段或成分构成。Kandola 等[15]对聚合物及其熔滴进行了热重实验,并根据特征温度时的质量损失率量化评估熔滴

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0230
收稿日期: 2024-12-10
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52476127); 湖北省教育厅科学研究计划指导性项目(B2021012)
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

的热解程度,其中氮气气氛热重实验结果表明,聚丙烯滴落熔体的热解程度高达 49%。Wang 等[16]测得氮气气氛下 PU 软泡存在 2 个热失重峰,而其燃烧熔体仅存在第 2 个热失重峰且峰值温度升高。由此可知,流滴熔体的热解特性不同于原聚合物。

由于熔体流动性是影响流滴熔体量和流淌燃烧面积的重要因素,热解是聚合物燃烧的关键过程,而相对分子质量是决定聚合物熔体流动性的关键参数且与材料热稳定性密切相关。因此,本文以几种不同相对分子质量的聚乙烯为研究对象,通过收集熔体的质量和旋转黏度测试等方式,表征 PE 在模拟火灾热辐射作用下的熔体流动性,并通过热重实验研究 PE 及其熔体的热稳定性和热解动力学参数,从而探讨初始相对分子质量对 PE 燃烧熔体的流动性和热解特性的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

Tab.1 列举了本文所用的不同相对分子质量高密度 PE 样品的编号、型号、产地及熔体流动指数(MFI)。

Tab. 1 Materials used in this study

Sample	Average molecular weight×10^{-4}	Trademark	Manufacture	MFI/(g·(10 min)$^{-1}$)
PE10	10	5000S	SinopecDaqing Petrochemical Company	1.1
PE500	500	YH-9304	Yuhong High Tech Materials Company	0.5
PE900	900	GUR 4150	Tecona Corporation, USA	<0.1

1.2 锥形量热仪燃烧条件下 PE 流滴熔体的收集及表征

采用王勇等[16]设计的方法,在一个尺寸为 220 mm×180 mm×35 mm 的铝盒内倒入深约 20 mm 的蒸馏水,在铝盒中心位置尺寸为 100 mm×100 mm×25 mm 的平台上放置尺寸为 100 mm×100 mm×10 mm 的 PE 样品。在 25 kW/m^2 和 35 kW/m^2 2 种热辐射强度作用下,PE 样品燃烧熔融流淌进水中冷却凝固,观察样品燃烧及熔融行为并收集水中的凝固熔体,将其放入 80 ℃的电热鼓风干燥箱中保持 24 h,降至室温后称量熔体质量,按式(1)计算熔体流滴率

$$D=\frac{m}{m_0} \tag{1}$$

式中:D——熔体流滴率;m——收集熔体质量,g;m_0——试样原始质量,g。将收集的流滴熔体凝固样品进行粉碎,通过上海微图仪器有限公司 WT-4000 型专业精密恒温工作台测定各流滴熔体凝固样品的熔融温度,继而使用上海平轩科学仪器公司 NDJ-5S 型旋转黏度计测定流滴熔体样品高于熔融温度时的旋转黏度。称取约(5±1) mg 的流滴熔体样品,通过德国耐驰公司 STA 2500Regulus 型热重分析仪测定其从室温到 600 ℃之间的热失重曲线,设定氮气气氛,升温速率分别为 10 ℃/min,15 ℃/min 和 20 ℃/min。

2 结果与讨论

2.1 PE 燃烧熔融现象和熔体收集

以 PE500 为例,燃烧过程中的熔融流淌现象示于 Fig.1。由图可知,样品点燃后出现流滴熔体,而点

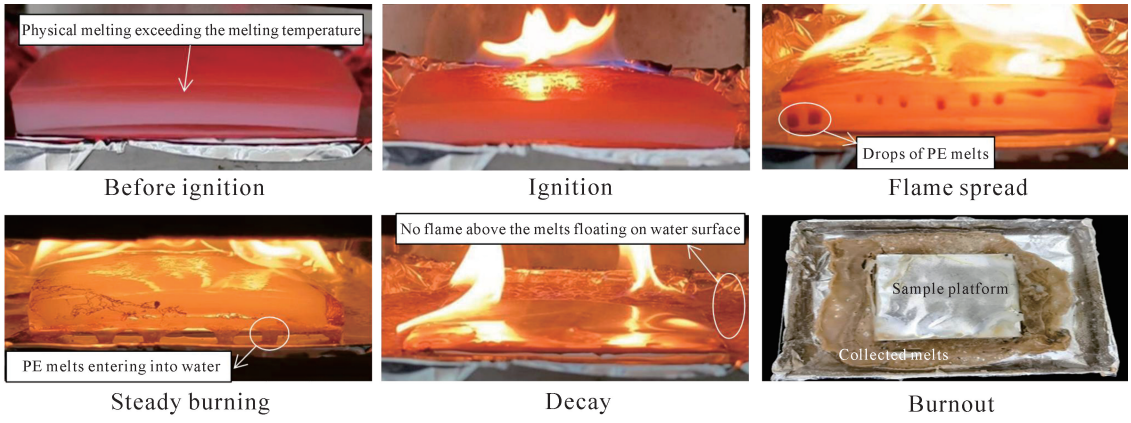


Fig. 1 Digital photos of burning/melting phenomena of PE500 at 25 kW/m^2

燃是材料热分解产生可燃气体产物的结果,由此表明,流滴熔体是热分解反应的中间产物。燃烧过程中聚乙烯流滴熔体会向样品平台四周扩散,在水面上冷却凝固,水面上始终无燃烧火焰,表明所收集的流滴熔体没有进一步热解气化。

Fig.2 为 PE 熔体流滴率随热辐射强度的变化曲线,其中 PE-1 为文献数据[13]。由图可知,25 kW/m^2 热辐射强度下熔体流滴率达到 0.66,随热辐射强度增大,熔体流滴率近乎线性减小,其原因有 2 个方面:一是高热辐射强度导致样品表层温度梯度大、熔体层薄;二是热辐射强度越高,燃烧速率越快,较快的燃烧速率导致熔体气化前的流动时间缩短,燃烧消耗的聚合物增多,未气化的流滴熔体减少。此外,同一热辐射强度下不同相对分子质量 PE 的熔体流滴率较为接近,相差不超过 0.02,说明初始相对分子质量对熔体流滴率的影响明显小于热辐射强度对熔体流滴率的影响,其原因是 PE 的主导热解机理为随机裂解。理想情况下,若随机裂解从分子链中间断裂,随机裂解将导致相对分子质量随裂解次数(n)以 0.5^n 的速率下降,虽然 PE900 的初始相对分子质量较大,但经过 1 次和 7 次随机裂解后其相对分子质量就会分别与 PE500 和 PE10 的初始相对分子质量相近,经过 16 次随机裂解后其相对分子质量接近可直接气化燃烧的正庚烷。

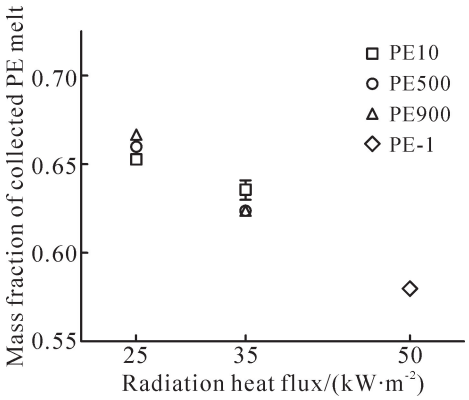


Fig. 2　Mass fraction of collected PE melt (PE-1 comes from the literature[13])

2.2　流滴熔体的熔融温度和旋转黏度

Fig.3 为 PE 熔体粉末在不同温度的数码照片。由图可知,随着温度的升高,熔体凝固样品粉末从 398 K 开始逐渐变成半透明,温度高于 408 K 时成为完全透明液体,且不同相对分子质量 PE 熔体的熔融温度范围比较接近。为此,旋转黏度测试的起始温度设为 413 K。

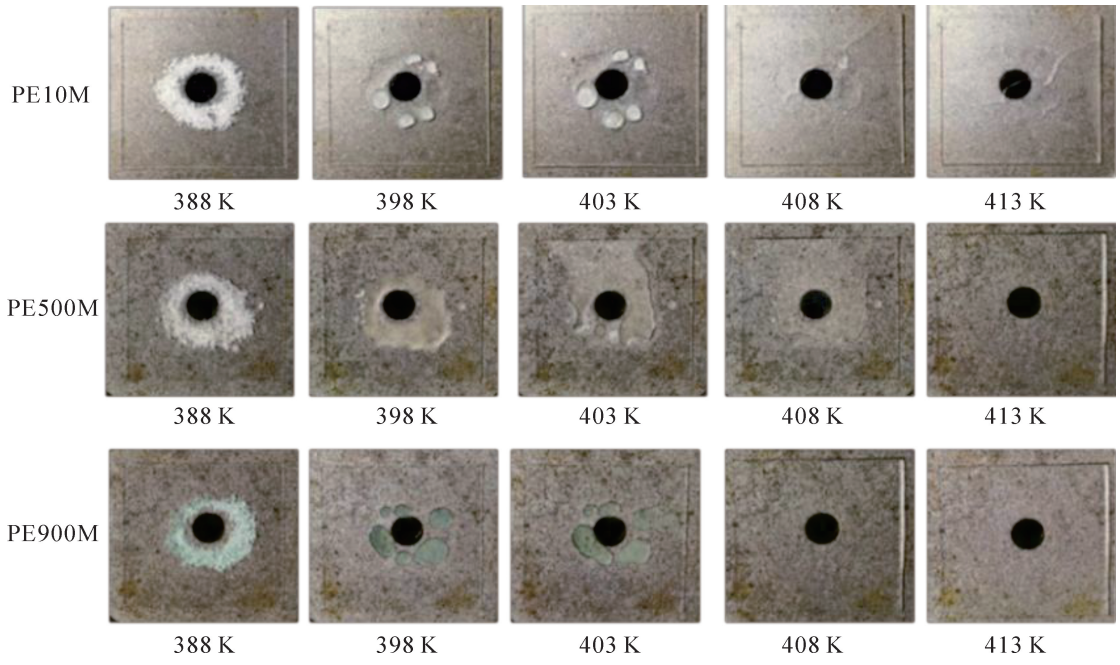


Fig. 3　Digital photos of PE melt powder at different temperatures

Fig.4(a)为不同相对分子质量 PE 熔体的旋转黏度随温度变化的曲线。由图可知,PE 熔体的旋转黏度随温度的上升呈指数下降趋势,且相同温度时 PE 流滴熔体旋转黏度排序为 PE10M < PE500M < PE900M,PE900M 的旋转黏度约为 PE10M 的 2 倍,即随 PE 初始相对分子质量的增大,其相应流滴熔体的流动性减小。Fig.4(b)为 3 种初始相对分子质量 PE 的流滴熔体的黏流活化能,其计算依据为 Arrhenius 公式[17]

$$\lg \eta = \lg \eta_0 + (E_\eta / R)\frac{1}{T} \tag{2}$$

式中:η——旋转黏度,Pa·s;η_0——参考温度下的黏度,Pa·s;E_η——黏流活化能,J/mol;R——理想气体常数,J/(mol·K);T——温度,K。以 lg η 对 1/T 线性拟合,由拟合直线的斜率得到黏流活化能。由图可知,PE 熔体的黏流活化能排序为 PE900M > PE500M>PE10M,即随 PE 初始相对分子质量增大,其流滴熔体的黏流活化能增大,意味着高分子量 PE 的流滴熔体黏度对温度变化更敏感,高温时其旋转黏度骤降。其中,PE10M 的旋转黏度黏流活化能为 23.36 kJ/mol,与文献中 PE 燃烧流淌熔体的剪切黏度黏流活化能 21.26 kJ/mol 较为接近[13]。

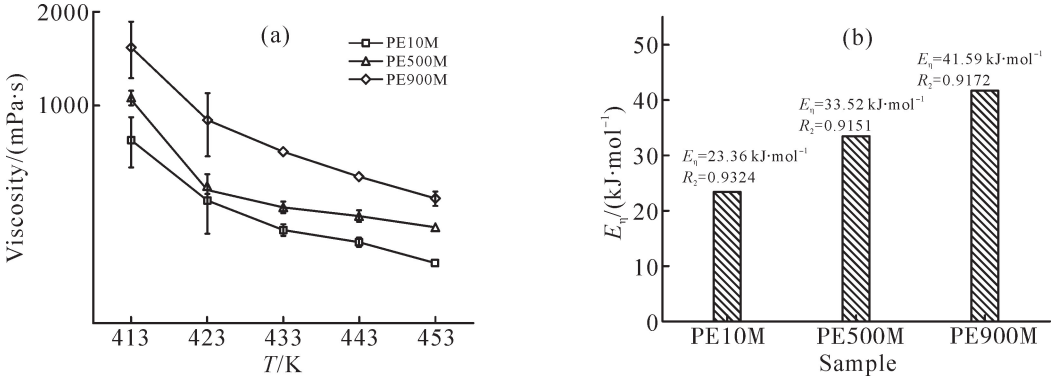


Fig. 4 (a) Rotational viscosity and (b) E_η of collected flowing melt for PE

2.3 不同相对分子质量 PE 及其流滴熔体的热解特性

Fig.5 为 10 ℃/min 升温速率下不同相对分子质量 PE 及其熔体的 TGA 和 DTG 曲线。由图可知,6 个样品的 TGA 曲线均只存在 1 个热失重阶段,对应的 DTG 曲线只出现 1 个峰值。随着相对分子质量增大,原样或熔体的 TGA(或 DTG)曲线向高温方向移动,这与 Sherratt [18] 总结的聚丙烯相对分子质量越大热稳定性越高的结论一致。此外,3 个不同相对分子质量的 PE 原样的 TGA(或 DTG)曲线间隔较大,3 个熔体样品的 TGA(或 DTG)曲线之间的间隔明显减小,表明不同相对分子质量 PE 的热解性质差异在燃烧过程中逐步减小。

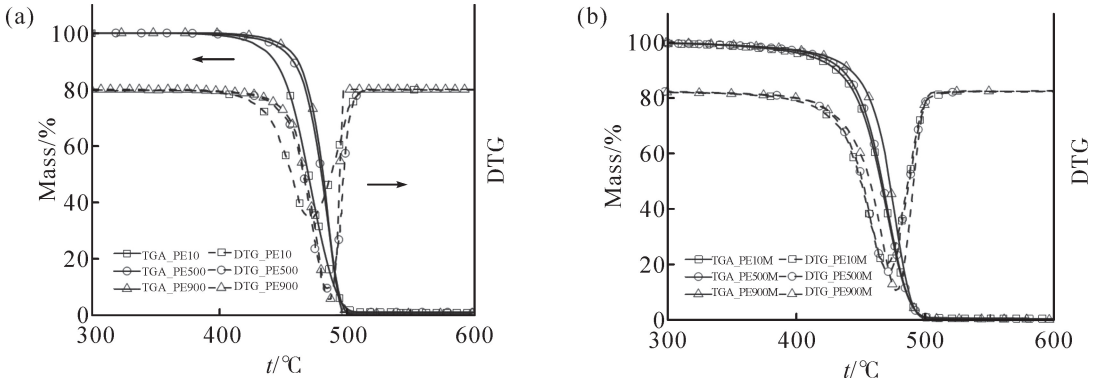


Fig. 5 TGA and DTG curves of (a) PE samples and (b) their melts at a heating rate of 10 ℃/min

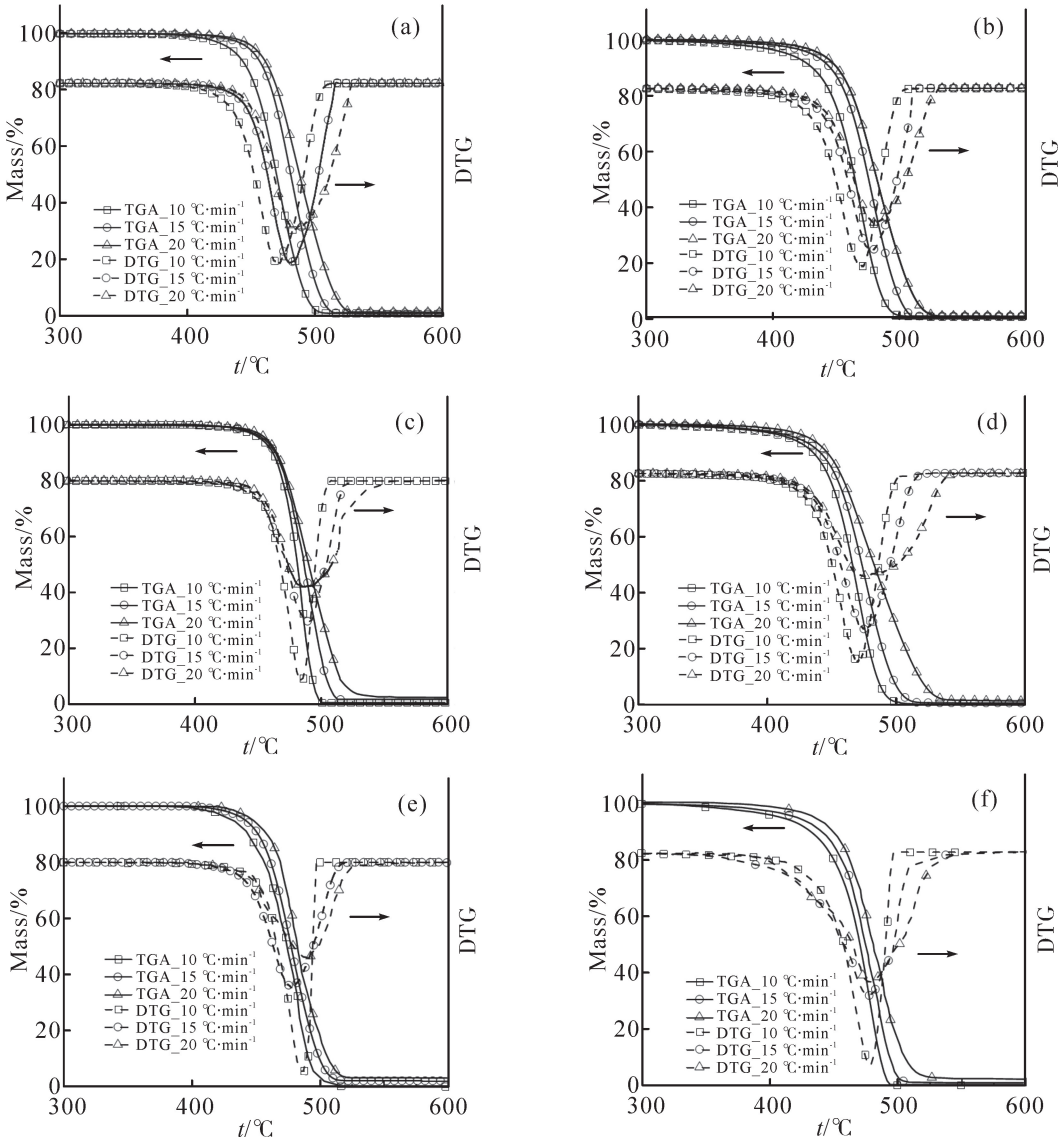


Fig. 6　TGA and DTG curves of PE samples and their melts at different heating rates: (a) PE10; (b) PE10M; (c) PE500; (d) PE500M; (e) PE900; (f) PE900M

Fig.6 为不同升温速率(β)下 PE 及其流滴熔体的 TGA 和 DTG 曲线,各样品的热解特征参数见 Tab.2。由表可知,PE 原样及其流滴熔体的初始分解温度($T_{d,onset}$)和峰值质量损失温度(T_p)均随原样相对分子质量的增加而增大,说明初始相对分子质量大的样品及其流滴熔体的热稳定性更好。流滴熔体的 $T_{d,onset}$ 和 T_p 均小于各自原样的 $T_{d,onset}$ 和 T_p,即聚乙烯材料产生熔融行为之后热稳定性下降。

Tab.2 也列出了由 Kissinger 法计算的不同相对分子质量 PE 及其流滴熔体的热解动力学参数。所用 Kissinger 法方程如式(3)所示[19]

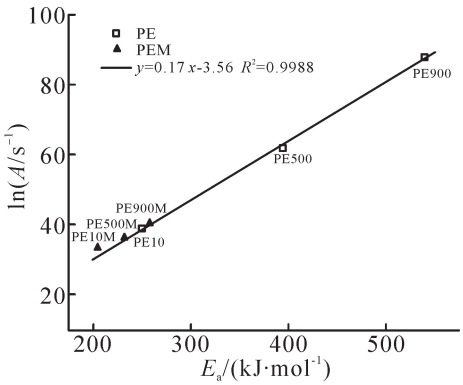


Fig. 7　Relationship between ln A and E_a of PE samples and their melts

$$\ln\frac{\beta}{T_P^2}=-\frac{E_a}{RT_P}+\ln\frac{AR}{E_a} \quad (3)$$

式中：E_a——热解反应活化能，kJ/mol；A——指前因子，s^{-1}。通过 $\ln(\beta/T_P^2)$对$(-1/T_P)$线性拟合得到直线，根据直线的斜率和截距分别得到 E_a 和 A。由表可知，PE 原样及其流滴熔体的 E_a 均随初始相对分子质量的增大而增大，且对比 PE 原样与熔体可以发现，流滴熔体的 E_a 低于原样的。此外，根据 Tab.2 中的动力学数据绘成 Fig.7，由图可知，不同相对分子质量的 PE 及其流滴熔体的 $\ln A$ 与 E_a 呈线性关系，表明存在动力学补偿效应，且等反应速率温度为 708 K，等反应速率常数为 2.84×10^{-2} s^{-1}。而且，3 个 PE 样品的流滴熔体的热解动力学之间的差异明显小于原样的。

Tab. 2 Typical decomposition temperatures and kinetics for PE samples and their melts

Sample	β/(℃·min^{-1})	$T_{d,onset}$/℃	T_P/℃	E_a/(kJ·mol^{-1})	A/s^{-1}	R^2
PE10	10	432	471	203.95	3.28×10^{14}	0.9991
	15	442	480			
	20	449	486			
PE10M	10	409	467	249.02	9.53×10^{16}	0.9994
	15	422	476			
	20	432	484			
PE500	10	446	485	393.63	8.76×10^{26}	0.9998
	15	447	486			
	20	451	487			
PE500M	10	417	470	231.94	7.06×10^{15}	0.9982
	15	429	476			
	20	436	482			
PE900	10	451	487	539.10	1.47×10^{38}	0.9946
	15	454	493			
	20	456	498			
PE900M	10	421	471	257.57	3.71×10^{17}	0.9993
	15	429	480			
	20	434	485			

3 结论

(1)PE 水平燃烧时的熔体流滴率随热辐射强度的增大而减小，在相同热辐射强度下，不同相对分子质量 PE 的熔体流滴率相差不大，初始相对分子质量对 PE 熔体流滴率影响小于热辐射强度，表明控制火势是比选用低熔体流动性材料更好的降低熔体池火风险的方法。

(2) PE 流滴熔体的旋转黏度、黏流活化能、$T_{d,onset}$、T_p 和 E_a 均随原样初始相对分子质量的增加而增大，但 PE 初始相对分子质量从 10 万增加到 900 万，其流滴熔体的旋转黏度仅增加约 1 倍，不同相对分子质量 PE 的流滴熔体之间热解动力学参数的差

异也明显小于原样的,表明火灾高温条件下,PE 的随机裂解机理是影响其结构与性能的关键因素。

参考文献:

[1] Hao W, Wang M, Zhou F, *et al*. A review on nanocellulose as a lightweight filler of polyolefincomposites[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 243: 116466.

[2] 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 externalradiation[J]. Thermal Science and Engineering Progress, 2022, 35: 101463.

[3] 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.

[4] Sun P, Lin S, Huang X. Ignition of thin fuel by thermoplastic drips: an experimental study for the dripping ignitiontheory[J]. Fire Safety Journal, 2020, 115: 103006.

[5] Zhang M, Li M, Wang Y, *et al*. Experimental study of thermal shrinkage and melt dripping properties of expanded polystyrene under various heatfluxes[J]. Journal of Building Engineering, 2022, 60: 105179.

[6] Seah D G J, Dasari A. Understanding the influence of melt dripping on UL94 test response in a PA11 system[J]. Polymer Testing, 2023, 118: 107893.

[7] Wang Y, Duan L, Zhou A H, *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.

[8] Yu Y M, Xi L D, Yao M H, *et al*. Governing effects of melt viscosity on fire performances of polylactide and its fire-retardant systems[J]. iScience, 2022, 25: 12.

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

[10] He H, Zhang Q, Shi L, *et al*. Experimental study on the thermoplastic dripping and flame spread behaviors of energized electrical wire under reduced atmosphericpressure[J]. Polymers, 2021, 13: 346.

[11] Xie Q, Tu R, Wang N, *et al*. Experimental study on flowing burning behaviors of a pool fire with dripping of melted thermoplastics[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 267: 48-5.

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

[13] 王勇, 周奥辉, 李亚萍, 等. 2 种聚烯烃的水平流淌燃烧行为及熔体流变性[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(6): 92-98.
Wang Y, Zhou A H, Li Y P, *et al*. Horizontal flow combustion behavior and melt rheology of twopolyolefins[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(6): 92-98.

[14] Wang Y, Zhang J. Thermal stabilities of drops of burning thermoplastics under the UL94 vertical testconditions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 246-247: 103-09.

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

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

[17] 安百强, 聂海英, 黄志萍. 支化 GAP 分子结构与流变性能表征研究[J]. 固体火箭技术, 2021, 44(1): 52-57.
An B Q, Nie H Y, Huang Z P. Characterization of molecular structure and rheology of branchedGAP[J]. Solid Rocket Technology, 2021, 44(1): 52-57.

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

[19] 罗越峰, 温桦浩, 廖正福. 注塑级聚乳酸热分解动力学分析[J]. 包装工程, 2024, 45(7): 45-52.
Luo Y F, Wen H H, Liao Z F. Thermal decomposition kinetics analysis of injection grade polylactic acid[J]. Packaging Engineering, 2024, 45(7): 45-52.

Melt Flowability and Pyrolysis Characteristics of High-Density Polyethylene with Different Molecular Weight During Combustion

Yong Wang, Hui Li, Zhaoxuan Xie, Shiyang Sun, Jie Wang

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

ABSTRACT: During the combustion of polyethylene, lots of melts significantly increase fire hazards. However, most studies have focused on the dripping behavior in vertical combustion mode. The research on the melt flowing behavior in horizontal combustion mode is insufficient and the key factors affecting melt flowability such as molecular weight are not involved. In this paper, three polyethylene samples PE10, PE500 and PE900, respectively corresponding to the average molecular weight of 10×10^4, 50×10^4 and 900×10^4, were studied. The flowing melts were collected from the horizontal combustion measurements and their rotational viscosity was tested. The thermal stability and pyrolysis kinetic parameters were analyzed by TGA. When the radiation heat flux increases from 25 kW/m^2 to 50 kW/m^2, the mass fraction of collected melt decreases from 0.67 to 0.58. At the same radiation heat flux, the difference among mass fractions of collected melt is less than 0.02. With the increase of initial molecular weight, the rotational viscosity, viscous flow activation energy, decomposition temperature and decomposition activation energy of collected melts increase. The rotational viscosity of PE900 melt is about twice that of PE10 melt at the same temperature. The thermal stability of melt is lower than that of the original PE sample. There is a thermal decomposition kinetics compensation effect among the three samples and their melts. The difference in thermal decomposition kinetics parameters among the melts is significantly less than that among the samples.

Keywords: polyethylene; horizontal combustion; flowing melt; flowability; pyrolysis