

5 种典型有机保温材料的耐火性能 分析及研究

卢明超 李 博 李 涛

(应急管理部天津消防研究所,天津 300382)

摘 要 对 5 种典型有机保温材料的耐火行为及燃烧特性进行研究,并借助锥形量热仪对材料的点燃时间、热释放速率、质量损失速率等性能指标进行相关评价,并分析对比热塑性及热固性材料在燃烧行为中的不同之处,为有机保温材料的性能研究与应用提供基础理论依据,从而得以客观有效地评价不同类型有机保温材料的燃烧特性。

关键词 热固性,热塑性,耐火性能,燃烧行为

Analysis and research on fire resistance of five typical organic insulation materials

Lu Mingchao Li Bo Li Tao

(Tianjin Fire Research Institute of EMD, Tianjin 300382)

Abstract The fire behavior and thermal response of five thermosetting and thermoplastic organic insulation materials were studied. Cone calorimeter was used to test the ignition time, heat release rate, mass loss rate, flue gas yield, CO yield and other indicators. The difference of thermoplastic and thermosetting materials in the combustion behavior and pyrolysis reaction were analyzed and compared, provided a theoretical basis for the study and application of organic insulation materials, and an objective and realistic evaluation of the combustion characteristics of organic insulation materials.

Key words thermoset, thermoplasticity, fire resistance, burning behavior

有机保温材料^[1-2]包括以发泡性聚苯乙烯(EPS)、挤塑性聚苯乙烯(XPS)和石墨聚苯乙烯(SEPS)等^[3-5]为代表的热塑性材料及以聚氨酯(PU)^[6]、酚醛树脂(PF)^[7]为代表的热固性材料,因其导热系数低^[8]、质量较轻、便于施工^[9]、价格相对便宜等优点使其在保温材料应用方面占有主导地位。但有机材料均具有遇火易燃烧的特性^[10-13],阻燃性能远不及无机材料。针对有机保温材料耐火反应及受热行为时,配合使用锥形量热仪,可以在一定程度上更加客观地反映真实火灾及材料受热降解的情况,确保实验数据的可参考性。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

所用保温材料及性能见表 1。

锥形量热仪(PL 型),FTT 公司,见图 1。

表 1 保温材料性能

编号	材料名称	缩写	容重/(kg·m ⁻³)
1	发泡性聚苯乙烯	EPS	17.4
2	石墨聚苯乙烯	SEPS	17.42
3	挤塑性聚苯乙烯	XPS	35.69
4	聚氨酯	PU	58.146
5	酚醛树脂	PF	3.23

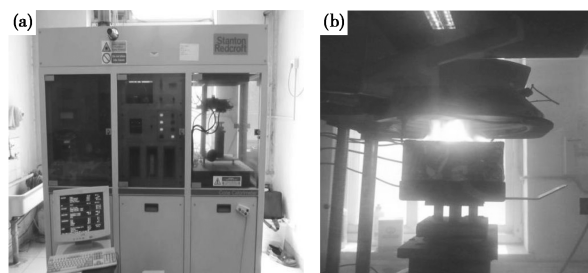


图 1 试样用锥形量热仪示意图

(图 b 为锥体部分放大图)

1.2 实验方法

称取一定量样品(精度 0.001g),用铝箔包封后称重,置于试样安装架上。在使用锥形量热仪前,先检查气体分析仪、样品气路、烟尘过滤器处于正常状态,冷阱、烟气气流速度处于规定值,调节试样安装架与辐射锥表面为 25mm,将辐射锥辐射强度设定为 50kW,进行点火,当样品表面点燃时启动计时按钮,移出点火器,观察实验过程,记录样品燃融化、崩裂等现象,实验持续至 CO 浓度在 2×10^{-6} 以下,此时燃烧已经结束,热固性材料隐燃也结束,然后取出燃烧后的样品,冷却后称取质量。最后进行数据处理,将各时段称取的样品质量、记录的点火时间、样品编号和设定的辐射强度等参数输入计算机中,利用计算机自带程序对结果进行处理。

2 结果与讨论

本实验采用锥形量热仪所得实验数据见表 2。

表 2 5 种典型有机保温材料的锥形量热仪实验数据

试样	EPS	XPS	SEPS	PU	PF
热辐射强度/kW	50	50	50	50	50
点燃时间/s	42	39	28	1	10
平均热释放速率(HRR)					
/s	252.0	156.0	119.0	26.7	30.3
峰值/时间/s	387/ 55	484/ 75	445/ 65	162.3/ 10	58.7/ 20
热释放总量/(MJ·m ⁻²)	33.02	40.49	32.30	29.70	54.60
有效燃烧热/(MJ·kg ⁻¹)	28.08	30.27	30.36	18.80	22.00
质量损失速率(MLR)/ (g·s ⁻¹)	0.079	0.045	0.035	0.012	0.012
CO 产率(COY)/ (kg·kg ⁻¹)	0.068	0.069	0.068	0.289	0.215

2.1 HRR 分析

5 种典型有机保温材料的 HRR 曲线见图 2。

由表 2 和图 2 可知,相比于热塑性材料而言,PU 和 PF 在热辐射强度为 50kW/m² 时,其点燃时间更短,并分别在 10s 和 20s 即达到峰值,但是其 HRR 峰值数据远小于这 3 种热塑性材料,尤其是 PF,其 HRR 峰值仅为 58.7kW/m²,而 XPS 高达 484kW/m²,二者相差 8 倍之多。热固性材料的燃烧时间远大于热塑性材料,导致其平均热释放速率也相对较低。热塑性材料的 HRR 在点燃后迅速增大并达到峰值,之后由于试样的消耗使得可燃性气

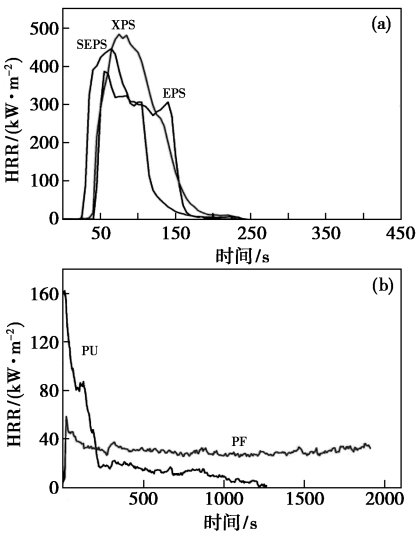


图 2 5 种典型有机保温材料的 HRR 曲线图
[(a)热塑性材料;(b)热固性材料]

体浓度降低,其 HRR 也开始缓慢降低直至为零,曲线整体上呈单峰形式。而热固性材料则是在材料点燃后其 HRR 在很短时间内达到峰值,之后由于可燃性气体浓度的降低直至火焰熄灭,其 HRR 也迅速降低,但是其 HRR 并未达到零值,而是开始发生阴燃^[14],其 HRR 也是保持在一个较低的常数,继续进行燃烧,直至试样被完全燃烧。

2.2 MLR 分析

5 种典型有机保温材料的 MLR 曲线见图 3。

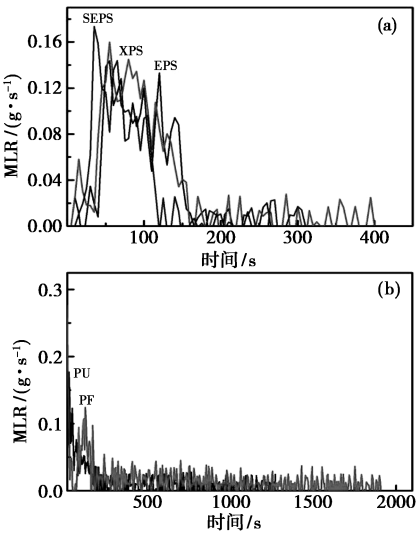


图 3 5 种典型有机保温材料的 MLR 曲线图
[(a)热塑性材料;(b)热固性材料]

由图可见,热塑性材料的 MLR 峰值出现的时间较热固性材料要延后不少。在辐射锥热流的作用下,热塑性材料发生熔融,吸收大量热量,减缓材料的进一步燃烧过程,而热固性材料则是在外部高温

作用下,材料表面迅速发生裂解反应,并剧烈燃烧,从而产生相对较大的 MLR^[15],但是热固性材料在反应过程中,后期会在材料表面产生较厚的炭层^[16],隔离空气中的氧气,抑制材料的进一步燃烧,使得其 MLR 逐渐减缓,在后期阴燃阶段较长时间内 MLR 都在 0.02g/s 附近波动,并且其热反应时间远大于热塑性材料。在平均质量损失速率方面,热固性材料较小,仅为 0.012g/s,而其中热塑性材料至少为 0.035g/s,3 倍于热固性材料的平均质量损失速率,EPS 的平均质量损失速率更是达到了 0.079g/s,是热固性材料的 6 倍之多。

2.3 烟生成速率(SPR)分析

5 种典型有机保温材料的 SPR 曲线见图 4。

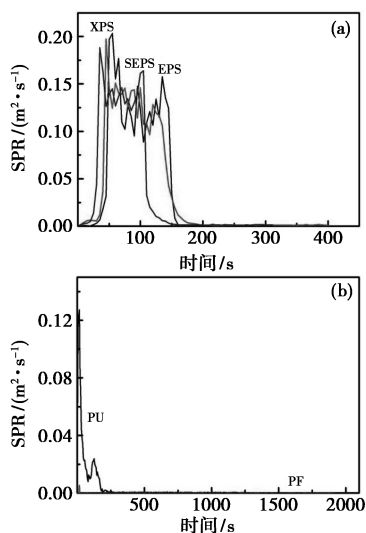


图 4 5 种典型有机保温材料的 SPR 曲线图

[(a)热塑性材料;(b)热固性材料]

由图可见,热塑性材料与热固性材料的 SPR 与 HRR 趋势极其相似,并且试样均是在燃烧过程中有较大的烟气产率,这说明试样燃烧越剧烈,产烟速率越大。相比而言,在反应的中后期,热塑性材料的 SPR 远大于热固性材料,尤其是热固性材料 PF,仅在试样燃烧初期阶段有一个较小的峰值。而热固性材料仅在试样表面产生明火时,才有较大的 SPR,而在试样阴燃阶段,其 SPR 极小,趋近于零。并且 PU 的 SPR 曲线^[17-18]具有双峰,其第二个峰的产生是由于在热辐射强度的持续作用下,PU 内部产生的挥发物成分逐渐增多并被表面炭层阻挡,难以释放出来,最终导致其表面的炭层膨胀并发生破裂,挥发物不断逸出使得 SPR 增加,从而产生另一个烟值峰值。

相比于热塑性材料,可以发现热固性材料的总

产烟量相对而言要小很多,尤其是 PF 的总产烟量仅有 0.02m²/m² 左右。这些均说明相比于热塑性材料,热固性材料具有更小的烟气危害性。

2.4 COY 分析

5 种典型有机保温材料的 COY 曲线见图 5。

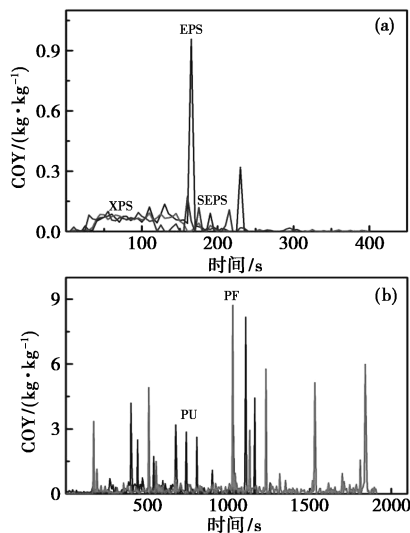


图 5 5 种典型有机保温材料的 COY 曲线图

[(a)热塑性材料;(b)热固性材料]

由图可见,试样在开始燃烧过程中,其 COY 保持在一个常数附近波动,而在试样火焰熄灭后,其 COY 出现几个较为明显的峰值,特别是对于热固性材料而言,在其阴燃阶段,出现了一些 COY 峰值,这是因为在阴燃阶段时,试样不能完全燃烧分解,因而产生较多的 CO 气体^[19]。相对于热塑性材料而言,热固性材料的 COY 则要多出不少,在热辐射强度为 50kW/m² 时,热塑性材料的平均 CO 产率仅为 0.068kg/kg,而热固性材料的平均 CO 产率则达到了 0.2~0.3kg/kg 之间,是其 3 倍之多。

3 结语

我国现有建筑有机保温墙材火灾频发,造成市民巨大的生命及财产损失,而我国在保温材料及相关改进措施方面的研究有待进一步完善,为深入探索材料的燃烧特性,对其中具有代表性的材料的耐火行为及其燃烧性能进行了相当深入的研究。旨在通过对不同类型材料从熔融降解、对火反应到燃烧等一系列特性进行探索,并分析材料的燃烧机理,为保温材料之后的应用及研究提供参考,进一步完善保温材料及保温系统的防火措施设计并提供一定的帮助。

参考文献

- [1] 许志中.有机建筑保温材料发展前景的思考[J].新型建筑材料,2011,15(7):89-91.
- [2] 肖建庄,明晓曦.外墙外保温系统的抗火问题研究[J].城市道路与防洪,2010,12(8):247-251.
- [3] 汤义勇.EPS与XPS板燃烧性能试验研究[J].低温建筑技术,2013,10(3):8-10.
- [4] 舒中俊,徐晓楠.基于锥形量热仪实验的聚合物材料火灾危险评价研究[J].高分子通报,2006,5(2):37-44.
- [5] 亓延军.常用有机外墙外保温系统火灾热性研究[D].合肥:中国科学技术大学,2012.
- [6] 王鸿奎.聚氨酯改性聚异氰脲酸酯泡沫塑料和聚氨酯泡沫塑料的性能比较[J].宇航材料工艺,1995,13(1):45-49.
- [7] 王军晓,刘新民,潘炯玺.酚醛泡沫塑料的研究进展[J].现代塑料加工应用,2004,16(5):54-56.
- [8] 徐峰.建筑保温隔热材料与应用[M].北京:中国建材工业出版社,2007,35-39.
- [9] 张文英,王跃琴.建筑外墙保温工程的火灾隐患与防火对策[J].消防技术与产品信息,2013,11(5):3-7.
- [10] Mhike W, Ferreira I V W, Li J, et al. Flame retarding effect of graphite in rotationally molded polyethylene/graphite composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(7): 1-11.
- [11] Ezinwa J U, Robson L D, Torvi D A, et al. Evaluating models for predicting full-scale fire behaviour of polyurethane foam using cone calorimeter data[J]. Fire Technology, 2014, 50(3): 693-719.
- [12] 焦玲玲.典型建筑有机保温材料热解特性及机理研究[D].合肥:中国科学技术大学,2014.
- [13] 舒中俊,徐晓楠,李响,等.聚合物材料火灾燃烧性能评价[M].北京:化学工业出版社,2007,56-69.
- [14] Werrel M, Deubel J H, Kruger S, et al. The calculation of the heat release rate by oxygen consumption in a controlled-atmosphere cone calorimeter[J]. Fire and Materials, 2014, 38(2): 204-226.
- [15] 于宝刚.用锥形量热仪研究聚氨酯泡沫的阻燃性能[J].中国塑料,2010,24(3):12-16.
- [16] Pitts W M. Applied heat flux distribution and time response effects on cone calorimeter characterization of a commercial flexible polyurethane foam[J]. Fire Technology, 2014, 50(3): 635-672.
- [17] Chattopadhyay D K, Webster D C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes[J]. Progress in Polymer Science, 2009, 34(10): 1068-1133.
- [18] Rossi M, Camino G, Luda M. Characterisation of smoke in expanded polystyrene combustion[J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 74(3): 507-512.
- [19] Guillaume E, Marquis D, Saragoza L. Calibration of flow rate in cone calorimeter tests[J]. Fire and Materials, 2014, 38(2): 194-203.

收稿日期:2018-03-15

福建物构所玻璃陶瓷基可擦写多维度光信息存储介质研究取得进展

人类文明薪火相传,文明的传承依赖于信息的存储。如今,“大数据”时代的到来对信息存储提出了更高的要求,亟需开发新型存储模式。为此,人们提出可在光存储介质中以增加存储维度(如空间维、颜色维、强度维等)的方式来提高存储容量。在这一背景下,电子俘获型材料(又称光激励发光材料)受到研究人员的关注。该特殊的光存储材料受短波光辐照后可将电子束缚在基质深陷阱中,并通过长波光子的激励使束缚电子得以释放,从而实现发光。实际应用时,利用程控紫外/蓝光激光器的开闭实现信息编码,即将激光辐照和非辐照位置分别定义为二进制信息中的“1”和“0”,并利用近红外激光器进行全局扫描(global scanning),实现信息解码,进一步提高信息存储量、信号持久性、可擦写稳定性,降低制备成本等,是发展该新型光信息存储材料面临的关键。

福建物构所中科院功能纳米结构设计与组装重点实验室王元生研究员和林航研究员带领的光功能材料研究团队,采用低温共烧法制备了一种面向多维光信息存储应用的新型电子俘获 $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ 玻璃陶瓷,基于该材料实现了图像、条形码、二维码、二进制数据的紫外光(350nm)写入和近红外光(808nm)读取,并通过激光器功率的改变,使材料的光激励发光强度不同,引入了光信息的强度维度。

研究表明,基质中存在集中分布的深陷阱(深度 1.29eV, 分布 0.16eV)是材料具有优异光激励发光性能和光信号持久性的关键;受益于无机玻璃基体良好的化学稳定性和抗紫外线辐照性能,材料历经激光反复读写,光信号稳定,具有可擦写、低成本、使用寿命长等优点。该工作将推动新型电子俘获发光材料的研发及其在光存储领域的应用。(新型)