



基于热化学反应的聚碳酸酯热解模型构建及火灾响应预报方法

李翰 魏鹏 冯振宇

Pyrolysis model construction and fire response prediction method of polycarbonate materials based on thermochemical reaction

LI Han, WEI Peng, FENG Zhenyu

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220000.000000>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20220000.000000

基于热化学反应的聚碳酸酯热解模型构建及火灾响应预报方法



分享本文

李翰^{1,3}, 魏鹏², 冯振宇³

(1. 中国民航大学 民航热灾害防控与应急重点实验室, 天津 300300; 2. 中国民航大学 安全科学与工程学院, 天津 300300;
3. 中国民航大学 科技创新研究院, 天津 300300)

摘要: 为研究火灾环境下的聚合物火灾响应, 考虑瞬态热能传递和热解气体传输过程, 根据热化学反应机制, 从能量和质量两个方面描述聚合物热解和燃烧过程, 建立聚合物热解模型, 提出了火灾响应预报方法。以聚碳酸酯为研究对象, 预测其质量损失和热释放速率, 并探究了 50 kW/m² 单侧热流作用下材料在不同深度位置的热解和炭化规律。结果表明: 该模型能够有效预测聚碳酸酯的质量损失和热释放特性; 不同温升速率和热流密度条件下, 模型计算得到的质量损失率峰值和平均热释放速率数值与实验结果吻合较好, 误差分别低于 6.0% 和 5.0%; 三种热流密度下预测的点火时间与实验的误差分别为 1.2%、8.6% 和 16%; 相较于 50 kW/m² 热流密度下的平均热释放速率, 在 75 kW/m² 和 92 kW/m² 条件下所预测的平均热释放速率分别提高 14.6% 和 27.4%。

关键词: 聚合物材料; 火灾响应; 数值模拟; 热释放速率; 瞬态传热

中图分类号: TQ323.41; TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2024)00-0001-11

Pyrolysis model construction and fire response prediction method of polycarbonate materials based on thermochemical reaction

LI Han^{1,3}, WEI Peng², FENG Zhenyu³

(1. Key Laboratory of Civil Aviation Thermal Hazards Prevention and Emergency Response, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China;; 2. College of Safety Science and Engineering, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China; 3. Science and Technology Innovation Research Institute, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China)

Abstract: In order to study and predict the fire behavior of polymers under unilateral heating conditions, the transient heat transfer and pyrolysis gas transport processes were considered, and the pyrolysis and combustion processes of polymers were described from two aspects of energy and mass according to the thermochemical reaction mechanism, the polymer pyrolysis model was established, and the fire response prediction method was proposed. The mass loss and heat release rate of polycarbonate were predicted, and the pyrolysis and carbonization of the material at different depths under the unilateral heat flow of 50 kW/m² were investigated. The results show that the model can effectively predict the mass loss and heat release characteristics of polycarbonate. Under different temperature rise rate and heat flux, the values of peak mass loss rate and soaking heat release rate calculated by the model agree well with the experimental results, and the errors are lower than 6.0% and 5.0%, respectively. Compared with the average heat release rate at 50kW/m², the predicted average heat release rate at 75 kW/m² and 92 kW/m² is increased by 14.6% and 27.4%, respectively.

收稿日期: 2024-06-06; 修回日期: 2024-08-05; 录用日期: 2024-08-10

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220000.000000>

基金项目: 民航热灾害防控与应急重点实验室开放基金项目 (RZH2023-KF-03)

Key Laboratory of Civil Aviation Thermal Hazards Prevention and Emergency Response (RZH2023-KF-03)

通信作者: 李翰, 博士, 助理研究员, 硕士生导师, 研究方向为复合材料结构防火 E-mail: cauc_lihan@126.com

引用格式: 李翰, 魏鹏, 冯振宇. 基于热化学反应的聚碳酸酯热解模型构建及火灾响应预报方法 [J]. 复合材料学报, 2024, 42(0): 1-11.

LI Han, WEI Peng, FENG Zhenyu. Pyrolysis model construction and fire response prediction method of polycarbonate materials based on thermochemical reaction[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 42(0): 1-11(in Chinese).

Keywords: polymer material; fire response; numerical simulation; heat release rate; heat transfer

随着航空工业的迅速发展, 聚合物材料的应用越来越广泛。聚碳酸酯(PC)以其较强的抗冲击性、高柔韧性和阻燃性等优点被大量使用^[1]。例如, 波音747飞机上使用多达2 500件PC零部件, 单架飞机所使用的聚碳酸酯接近2吨^[2]。此外, 乘客行李箱也大量使用PC材料, 其防火阻燃性能也可能影响客舱安全水平^[3]。虽然PC本身具备一定的阻燃性, 但在工程应用中, 其防火性能尚不能完全满足当前安全标准的要求^[4]。目前, 对于PC可燃性的研究与验证主要依赖于试验。而发展相应的计算分析方法, 对于深入探究聚碳酸酯火灾响应与阻燃性能、确保飞机防火安全, 具有重要意义和发展前景。

聚合物材料的热解是一个复杂的过程, 涉及到传热、传质、化学反应、物质相变、气体扩散等多种物理与化学行为^[5]。固体材料点火和火焰蔓延受凝聚态的热分解影响^[6]。燃烧过程中, 固相中物质发生的变化对整体燃烧起到重要作用, 探究该过程对于理解以及预测聚合物材料的火灾发生和发展至关重要。为了更好的了解材料可燃性, 一些学者致力于建立材料的热解模型用来预测固相物质发生的变化。建立火灾环境下计算模型需要以传热为基础, 其中最早的热响应模型之一是Henderson等^[7]基于复合材料建立的模型, Springer^[8-9]、Gibson^[10]和Mouritz^[11]等对这种热响应建模方法进行改善与扩展。美国国家标准与技术研究所(NIST)建立的FDS^[12]、Lautenberger^[13]的Gpyro以及Stoliarov^[14]的Thermakin等模型结合有限反应速率、瞬态传热和传质过程, 可以模拟和预测材料的热解与燃烧行为。这些模型深入研究聚合物材料的燃烧行为。对于多步平行反应, 需要考虑多组分高阶动力学模型^[15]。Zhang^[16]提出将四阶反应模型应用于复合材料的热解行为研究。Gong^[17]通过建立一维数值模型, 研究表面吸收和深度吸收对于聚合物热解的影响, 其中表面吸收会产生较大的温度梯度, 而深度吸收使温度分布较为均匀。李翰等^[18]基于Henderson的热响应模型, 通过有限差分方法, 研究了玻璃纤维酚醛复合材料内部的热响应规律和碳化过程。Tranchard^[19]建立三维热化学模型, 预测火灾环境下的T700复合材料的热解、热响应和质量损失。大多数数值模型的导热系数、热容和密度等在热

解过程中被认为是恒定的^[20-21]。Li^[22]根据热重分析实验(TGA)和差式扫描量热法, 结合Thermakin模型, 获取非炭化聚合物在热解时的热容、动力学参数和汽化热等参数。丁彦铭^[23]通过将多组分热解气体与气固边界实现耦合, 基于OpenFOAM平台建立multiFireFOAM求解器, 提高火灾数值模拟的精确度。时圣波等^[24]建立热解/传导耦合模型, 探究典型热环境下防热涂层的质量烧蚀率和热响应。Ji^[25]建立基于化学反应的神经网络模型, 实现热重试验中的质量损失预测。Guo等^[26]基于热解层模型, 探究加热速率和压力对于聚合物基复合材料热响应的影响。

可见, 国内外学者对聚合物材料的热解过程及热响应展开了大量研究。然而, 热释放速率(HRR)能够表明材料对热量生成的贡献程度, 是评价材料火灾危险程度的重要参数之一^[27], 相关研究较少。因此, 基于分析计算的聚合物材料HRR数值模拟研究仍需要进一步深入探究。本文以聚碳酸酯材料为研究对象, 基于能量和质量守恒定律, 结合瞬态热能传递、化学性质以及热解气体在固体材料内部的传输, 建立聚合物热解模型, 重点分析聚碳酸酯热解过程中的质量损失情况和火灾环境下的热释放速率, 探讨材料炭化规律。该方法可为聚合物材料阻燃防火适航验证方法提供参考。

1 理论模型与方法

1.1 控制方程

基于能量和质量守恒方程, 从时间和空间上定量描述聚合物材料燃烧过程中的物质变化, 建立一个可以受到外部热量作用的一维计算模型。该模型充分考虑瞬态热能传递、化学性质以及热解气体在固体材料内部传输过程的综合影响。模型中所用大多数参数可通过实验中直接测量固体材料性质获取。当分解产物达到一定质量通量时, 通过改变热流密度来模拟表面点火行为。

热解模型主要由能量守恒方程、质量守恒方程、热传导方程、反应速率方程和非克定律表达式组成^[28-29]。其中, 能量守恒方程中包括热传导、化学反应产生或吸收的热量、气体组分传输、外部源辐射和能量再辐射到环境的损失, 可表示为

$$\sum_{j=1}^N \xi_j C_j \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial q}{\partial x} + \sum_{i=1}^{N_f} \omega_i h_i - \sum_{g=1}^{N_g} J_g \frac{\partial}{\partial x} \left(\int_0^T C_g dT \right) + \alpha_M I \left(1 - \frac{6T^4}{I_s} \right) \quad (1)$$

其中: T 表示温度 (K); t 表示时间 (s); 各参数的下标 i 、 j 和 g 分别代表第 i 个反应、第 j 个组分和第 g 个气体组分的属性参量; N 代表热解过程中材料组分的总个数; N_f 代表热解反应数量; N_g 代表产生的气体组分数目; ξ_j 为第 j 个组分的质量浓度 ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), 代表组分质量分数与密度的乘积; C_j 为第 j 个组分比热容 ($\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$); h 表示反应热 (J/kg); α_M 为辐射吸收系数 (m^2/kg); I_s 为外部热源辐射到材料表面的入射通量 (W/m^2); I 为材料内部的辐射通量 (W/m^2); σ 为斯蒂芬-玻尔兹曼常数, 取 $5.67 \times 10^{-8} (\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$ 。

质量守恒方程表示化学反应中组分的消耗或产生, 以及固体内的气体流动, 可表示为

$$\frac{\partial g_g}{\partial t} = \sum_{i=1}^N \mu_i \omega_i - \frac{\partial J_g}{\partial x} \quad (2)$$

其中: μ 为化学计量系数, 所对应组分为生成物时为正, 所对应组分为反应物时为负。

热传导方程可表示为

$$q = -k \frac{\partial T}{\partial x} \quad (3)$$

其中: q 表示热传导的热通量 (W/m^2); k 表示导热系数 ($\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)。

反应速率方程可表示为

$$\omega_i = A_i \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \xi_i \quad (4)$$

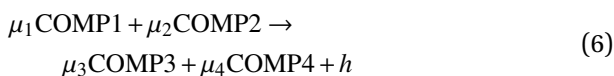
其中: A 表示指前因子 (s^{-1}); E 表示活化能 (J/mol); R 表示理想气体常数, 取 $8.314 (\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K}))$ 。

斐克定律用于计算气体组分的质量通量, 可表示为

$$J_g = -\rho_g \lambda_M \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\xi_g}{\rho_g} \right) \quad (5)$$

其中: J_g 代表气体组分的质量通量; ρ 表示材料密度 ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$); λ_M 为气体传递系数 (m^2/s)。

热解过程中发生的化学反应表示为



其中: COMP1、COMP2、COMP3、COMP4 分别代表反应中的反应物组分 1、反应物组分 2、生成

物组分 3 和生成物组分 4。

1.2 基于热重实验的边界条件

热重实验通过控制温升速率进行加热。模型采用热薄假设, 以实现均匀加热。材料吸收的热流密度由对流系数与物体表面和外部温度之差的乘积来表示, 而材料背部设置为绝热。

初始条件:

$$T(x, 0) = T_1 \quad (7)$$

基于热流密度的材料表面热边界条件为

$$-k \frac{\partial T}{\partial x} = f(t) \quad x = 0, t > 0 \quad (8)$$

材料背部的边界条件为

$$k \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad (9)$$

材料与环境的对流热流定义为

$$f(t) = h(T_s - T_\infty) \quad (10)$$

其中: T_1 为材料初始温度, h 为对流换热系数, T_s 为材料表面温度, T_∞ 为环境温度。

式 (7)~(10) 构成了基于热重实验的热解模型边界条件。式 (10) 中的对流换热系数 h 设定为 $1 \times 10^5 (\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1})$ ^[28], 以确保物体表面温度能够跟随外部温度及时变化。材料初始温度 T_1 为 300 K。环境温度 T_∞ 用线性表达式 $T_\infty = 400 + \beta t$ 来表示^[29], 其中 400 K 代表环境初始温度, 该式用于表征实验以 β 的温升速率对材料进行加热。

1.3 基于锥形量热仪测试的边界条件

与热重实验加热方式不同, 锥形量热仪测试是通过施加恒定热流密度进行持续辐射加热。当材料表面积聚的能量达到一定程度时, 材料将被点燃。在材料被点燃之前, 材料上表面与空气接触的边界条件为

$$f(t) = \varepsilon \dot{q}_{\text{ext}} + h(T_\infty - T_s) - \varepsilon \sigma T_s^4 \quad (11)$$

其中, ε 为材料发射率, \dot{q}_{ext} 为热流密度。式 (7)~(9) 以及式 (11) 构成了材料燃烧前的边界条件。

在该部分的模型计算过程中, 外部施加热流密度保持恒定, 综合考虑热辐射以及对流冷却的影响, 对流系数设定为 $10 \text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ ^[28]。材料背部边界设定为绝热条件, 且气体不可穿透。气体传递系数设置为 $2 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{s}$, 确保从物体内部逸出的气体质量通量始终等于该气体在内部产生的速率, 即传质过程在瞬间完成, 以保证传质对于质量损失和热释放速率没有影响。环境温度 T_∞ 设定为 300 K。

而材料被点燃后，其边界条件发生变化，点火行为将对模型计算产生影响。为了预测点火行为，模型需要设定点火判据，以准确模拟材料燃烧行为。点火判据可基于临界放热速率定义。Lyon 等^[30]研究表明，基于目前的数值计算，各种固体燃烧物的临界放热速率数值约为 $(21\pm 6) \text{ kW/m}^2$ 。Lundström 等^[31]通过多孔燃烧器测量了具有不同燃烧热的气体混合物的临界质量通量，通过实验验证了一系列固体燃烧物的临界放热速率为 $(21\pm 3) \text{ kW/m}^2$ ，其结果也印证了 Lyon 的结论。Stoliarvo 等^[29]将临界热释放速率设为 20 kW/m^2 作为点火的判断条件，这表明燃烧中通过材料表面的气体至少产生 20 kW/m^2 的能量才会在表面引发火焰。综上，本文模型选用 20 kW/m^2 作为临界热释放速率。

材料开始燃烧后，应去除对流冷却效应的影响，并且在材料表面额外施加 15 kW/m^2 的火焰热流密度来模拟火焰效应^[29]。因此，点火后的材料上表面与空气接触的边界条件应为

$$f(t) = \varepsilon(\dot{q}_{\text{ext}} + \dot{q}_{\text{fl}}) - \varepsilon\sigma T_s^4 \quad (12)$$

其中， \dot{q}_{fl} 为火焰热流密度。式(7)~(9)以及式(12)构成了材料燃烧后的模型边界条件。

1.4 模型构建流程与求解方法

式(1)~(5)所构成的非线性偏微分方程组，通过有限差分法进行离散，结合初始条件与边界条件，根据所对应的实验建立其热解模型，实现火灾响应预报。热解模型的构建流程如图1所示。在考虑材料的传热过程为非稳态传热的前提下，需要在时间和空间上分别将物体分割成网格单元和时间间隔。求解思路是将物体细化为有限单元，并采用较小的时间步长计算单元温度和物质浓度的变化。考虑热重实验中使用了热薄假设，模型单元尺寸被设定为 0.01 mm 。而基于锥形量热仪测试的热解模型中，单元尺寸为 0.05 mm 。时间步长均设定为 0.005 s 。热解模型的计算基于 Intel (R) Xeon (R) Platinum 8280 CPU @2.70 GHz 2.69 GHz (2 处理器)，1 TB 内存，操作系统为 Windows 10 x64。

2 算例

以文献[29]中聚碳酸酯的热重实验和锥形量热仪测试作为本文模型的应用对象，并利用文献给出的材料性能参数、热解反应形式以及实验结

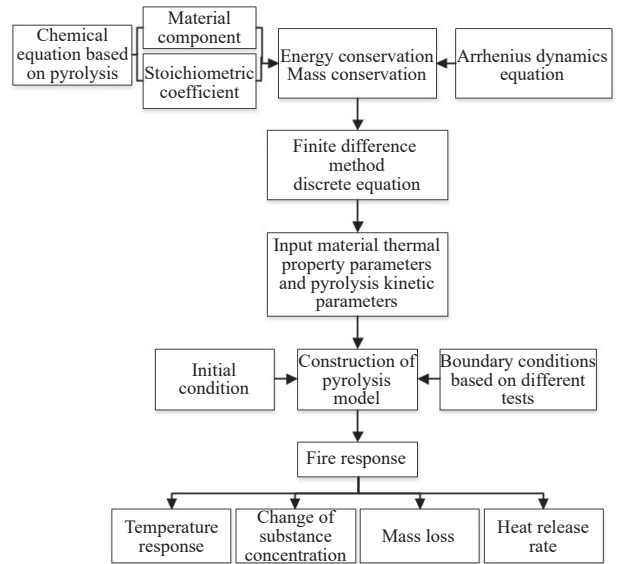
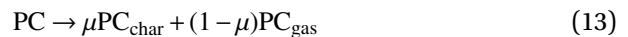


图1 热解模型构建与火灾响应计算流程图

Fig. 1 Pyrolysis model construction and fire response calculation flow chart

果进行热解模型构建、火灾响应分析。

在热重实验中，采用了质量为 $5\sim 10 \text{ mg}$ 的聚碳酸酯块状样品，并以 $3、10$ 和 $30 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的温升速率从 300 K 加热至 1050 K 。通过热重实验所获得的热解动力学参数见表1。根据文献中的实验结果，聚碳酸酯的热解过程可描述为单组分的一级反应，其表达式如下：



其中，PC代表未分解的聚碳酸酯， PC_{char} 代表聚碳酸酯分解产生的炭化物， PC_{gas} 代表分解的气体产物。 μ 代表固态产物的产率，其取值从热重分析数据中获取。

表1 热解反应参数^[29]

Table 1 Pyrolysis reaction parameter^[29]

Parameter	Value
Pre-exponential factor/ s^{-1}	$(1.9\pm 1.1)\times 10^{18}$ $[4.5\times 10^{24}]^*$
Activation energy/ $(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	$(2.95\pm 0.06)\times 10^5$ $[4.01\times 10^5]$
Heat of reaction/ $(\text{J}\cdot\text{kg}^{-1})$	$-(8.3\pm 1.4)\times 10^5$
Stoichiometric coefficients	0.21 ± 0.01
Heat of combustion/ $(\text{J}\cdot\text{kg}^{-1})$	$(2.56\pm 0.13)\times 10^7$

Notes: * is the kinetic parameter obtained by fitting 30 K min^{-1} experiment

在 3 K min^{-1} 和 10 K min^{-1} 的温升速率条件下，使用表1中直接给出的热解动力学参数。然而，当温升速率为 30 K min^{-1} 时，使用表1中方括号内

的热解动力学参数进行求解, 以确保与实验中在高温升速率下样品受热均匀的一致性^[29]。

在锥形量热仪测试中, 分别采用 50、75 和 92 kW/m² 的热流密度对尺寸为 10 mm×10 mm×5.5 mm 的聚碳酸酯板材进行加热, 获取相应的热

释放速率曲线。模型针对不同热流密度下的热释放速率进行数值计算。通过与实验结果对比, 探究热释放速率波动范围、点火时间、热释放速率峰值 (HRR_{peak}) 以及平均热释放速率 (AHRR) 等方面的特征。实验中材料组分的性能参数如表 2 所示。

表 2 材料组分性能参数^[29]

Table 2 Material component performance parameters^[29]

Property	PC value	PC _{char} value	PC _{gas} value
Density/(kg·m ⁻³)	1 180±60	-	-
Specific heat/((J·(kg·K) ⁻¹)	1 900±300	1 720±170	1 000
Thermal conductivity(W·(m·K) ⁻¹)	0.22±0.03	-	-
Reflectivity	0.10±0.05	0.15±0.05	-
Radiation absorption coefficients/(m ² ·kg ⁻¹)	1.5±0.5	100	1.5

Notes: PC—Undecomposed polycarbonate; PC_{char}—Char produced by pyrolysis of polycarbonate; PC_{gas}—Gaseous product of polycarbonate pyrolysis.

2.1 质量损失结果分析

图 2 给出了三种温升速率下的归一化质量损失率 (MLR/ m_0) 和瞬时质量 (m) 与初始试样质量 (m_0) 之比随温度变化的曲线。由图 2(a) 可见, 在 3 K·min⁻¹ 的温升速率下, 本文计算结果与实验结果吻合较好, 模型可有效预测出质量损失率峰值。MLR/ m_0 计算值在 741 K 达到峰值, 为 9.94×10^{-4} , 而实验中在 724 K 达到峰值 1.05×10^{-3} , 二者峰值误差为 5.3%。基于完成 MLR/ m_0 验证后的模型, 计算 m/m_0 曲线, 获得材料热解温度区间为 670~780 K。

图 2(b) 和 2(c) 分别为 10 K·min⁻¹ 和 30 K min⁻¹ 温升速率下的归一化质量与质量损失率随温度的变化曲线。可见, MLR/ m_0 的计算结果与实验数据吻合较好。在这两种温升速率下, 归一化质量损失率的峰值误差分别为 2.4% 和 2.8%。图 2(b) 中模型预测热解开始的温度为 685 K, 而实验值为 699 K, 误差为 2.0%。从 m/m_0 结果中可得, 热解温度区间为 685~798 K。图 2(c) 同样表明了该模型能够准确预测 PC 材料在 30 K min⁻¹ 温升速率条件下的热解温度范围和失重行为。

2.2 热释放速率结果分析

图 3(a) 为 50 kW/m² 热流密度下的热释放速率随时间的变化历程。可见, 本文计算结果与实验结果较为吻合, 相比文献计算值更加接近实验结果。热释放速率随时间推移首先呈现出急剧上升的趋势, 然后逐渐下降, 随后又缓慢上升, 最终热量释放降为零。但实验中在热释放过程结束

时表示为稳定的非零值, 这是由于炭化物存在缓慢的氧化行为^[32]。

本文计算的 HRR 曲线呈现两个峰值, 第一个热释放速率峰值 (HRR_{peak}) 为 370 kW/m², 出现在 106 s, 与实验中的第一个峰值误差较小。该处峰值产生的原因可能为材料在发生点火时, 火焰的出现导致热流密度骤增, 使热释放速率产生急剧增长^[33]。由于该实验置于空气环境下, 瞬时 HRR 的波动较为剧烈, 通常呈现锯齿状。而计算模型通常不考虑热解气体与空气发生的反应, 导致总体放热波形相对均匀, 故在热释放速率峰值对比中存在一定误差。计算的第二个 HRR_{peak} 为 379 kW/m² 发生在 260 s, 与文献计算结果趋势一致, 但更加接近实验中的峰值。而本文计算的平均热释放速率 (AHRR) 为 314 kW/m², AHRR 实验值为 310 kW/m², 二者误差为 1.3%, 进一步验证了本文的热解模型。

根据 1.3 节中定义的点火判据, 本文模型预测的点火时间为 85 s, 实验测得的点火时间为 86 s, 误差为 1.2%。实验和计算二者的热量释放过程持续时间相差 13 s。

图 3(b) 为 75 kW/m² 热流密度作用下, 聚碳酸酯的热释放速率-时间历程。可见, 计算结果与实验数据吻合较好。在 25~65 s 之间, 计算的首个峰值为 435 kW/m², 实验测量值为 420 kW/m², 且二者趋势高度吻合。在 65 s 后, 模型计算的峰值出现滞后现象, 原因可能是未考虑热膨胀影响以及温度逐层传递导致的热量累积释放过程^[32]。在

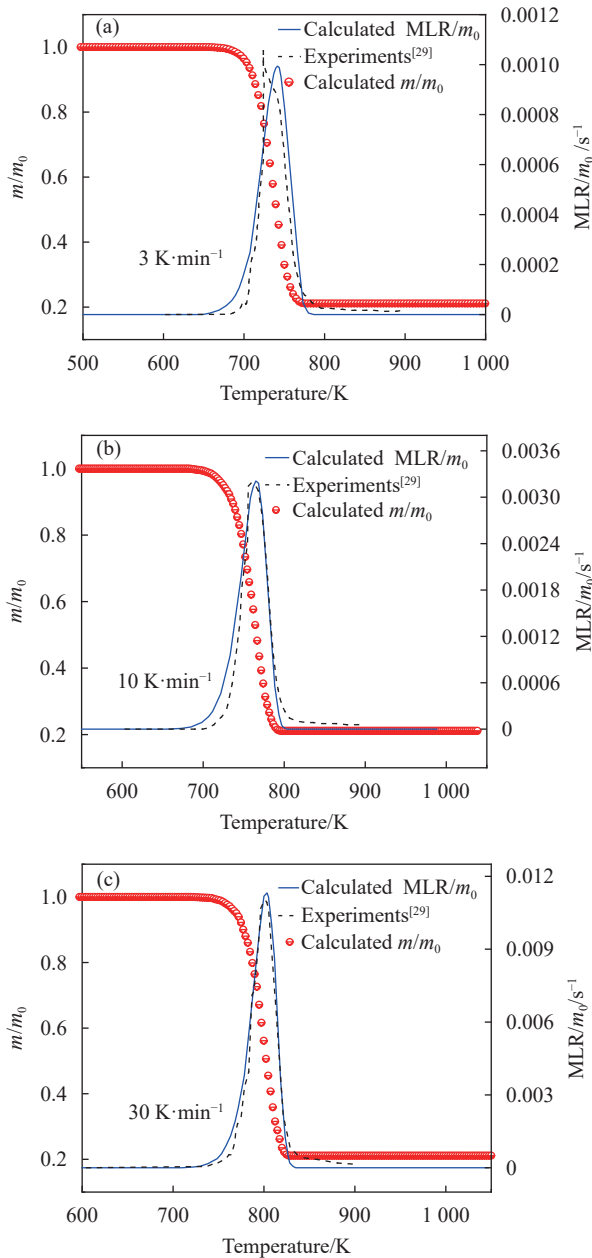


图2 PC材料在不同升温速率条件下模型预测结果与TGA实验结果的对比曲线

Fig. 2 Comparison curve between model prediction results and TGA test results of PC material at different heating rate

270 s后, 随着材料燃烧结束, 无论是模型计算结果还是实验结果, HRR均急剧下降, 二者曲线趋势拟合较好。模型计算的AHRR为 $360 kW/m^2$, 实验值为 $370 kW/m^2$, 误差仅为2.7%。本文预测点火时间为32 s, 实验中观测到的点火时间为35 s, 二者之间的误差为8.6%。

图3(c)为 $92 kW/m^2$ 热流密度下, 聚碳酸酯的热释放速率-时间历程。计算得到的AHRR为 $400 kW/m^2$, 实验所测的AHRR为 $410 kW/m^2$, 误

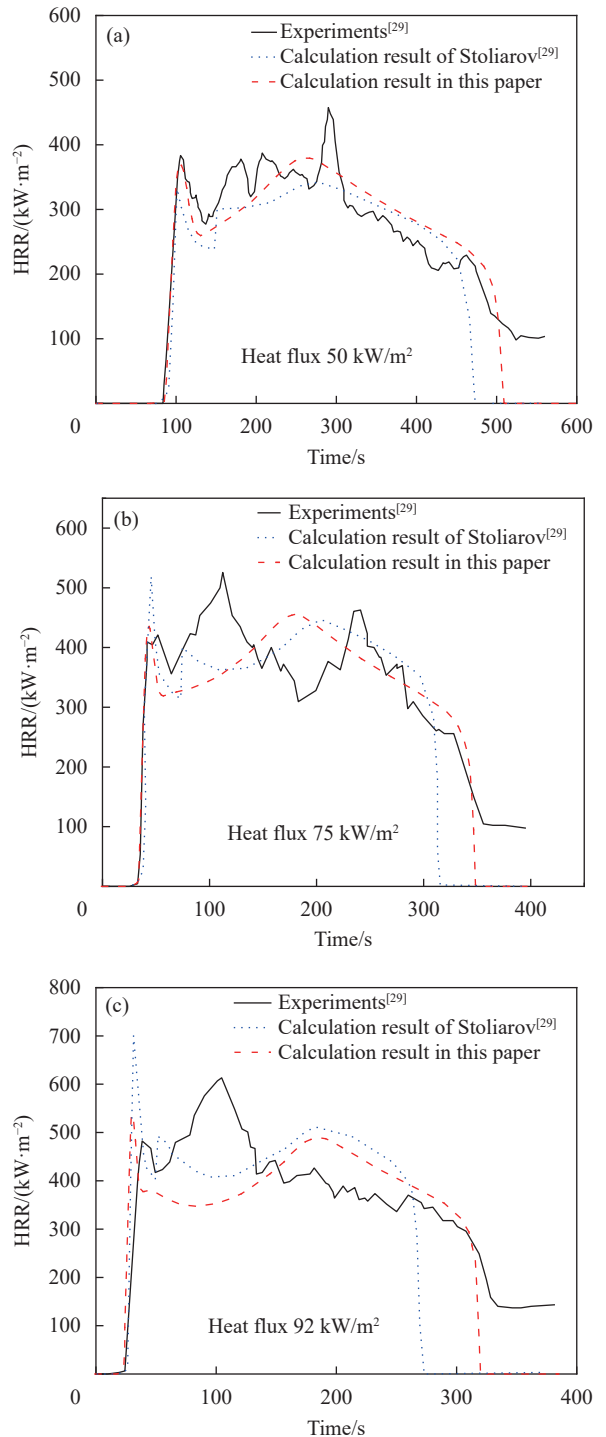


图3 PC材料在不同热流密度下热释放速率曲线的计算与实验对比

Fig. 3 Calculation and experimental comparison of heat release rate curves of PC materials at different heat flux densities

差仅为2.4%, 显示出良好的一致性。模型预测点火在21 s, 实验中的点火时间为25 s, 二者误差为16.0%。这种差异可能主要源于模型中假设气体发生燃烧反应的速率为无限快, 并且材料热导率会随温度变化而发生改变^[34], 在实验中热解气

体的生成、逸出以及燃烧过程需要一定时间, 导致计算所得点火时间提前^[29]。

对比三种热流作用下的热释放速率发现: 随着热流密度增加, 聚碳酸酯的点火时间依次提前, AHRR 和 HRR_{peak} 均相应增加。具体而言, 相较于 50 kW/m^2 的热流密度下, 75 kW/m^2 和 92 kW/m^2 的点火时间分别提前 11 s 和 64 s; AHRR 依次增加 14.6% 和 27.4%; HRR_{peak} 分别增加 22.3% 和 31.9%。这表明热流密度的增加会使聚碳酸酯的火灾危险性增加。

此外, 对比了三种热流密度下的热释放速率计算时间: 在热流密度为 50 kW/m^2 时, 计算用时 15.1 h; 在 75 kW/m^2 时, 计算用时 11.0 h; 在 92 kW/m^2 时, 计算用时 9.6 h。可见, 随着热流密度的增加, 实验中聚碳酸酯的热释放过程逐渐缩短, 计算时间也相应缩短。

2.3 炭化规律分析

图 4(a) 为 50 kW/m^2 热流密度下, 聚碳酸酯的浓度随时间的变化历程。可见, 材料表面在 83 s 时达到热解所需的温度, 开始发生热解反应。由于表面吸收热量较为集中, 联合火焰热通量和材料传热效应的影响, 导致表面温度急剧上升, 使聚碳酸酯浓度突然降低, 134 s 之后材料表层完全炭化。在距离表面 0.055 mm、0.55 mm、1.1 mm、2.75 mm、4.4 mm 和材料底面位置, 由于内部热传导和直接辐射影响, 其温升速率逐渐降低, 导致热解反应时间依次延后, 分别为 86.2 s、94 s、122 s、193 s、234 s 和 245 s。随深度的增加, 聚碳酸酯浓度下降速率减缓, 即炭化过程变慢。但随着加热时间的推移, 聚碳酸酯的热解反应面会沿厚度方向不断推移, 所有位置最终都会转变为炭化物。

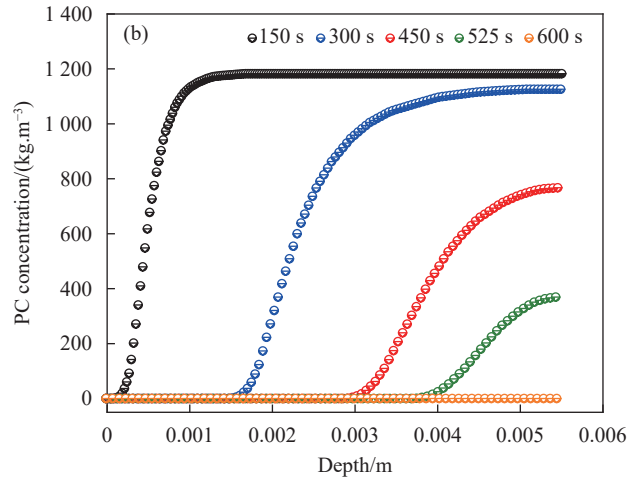
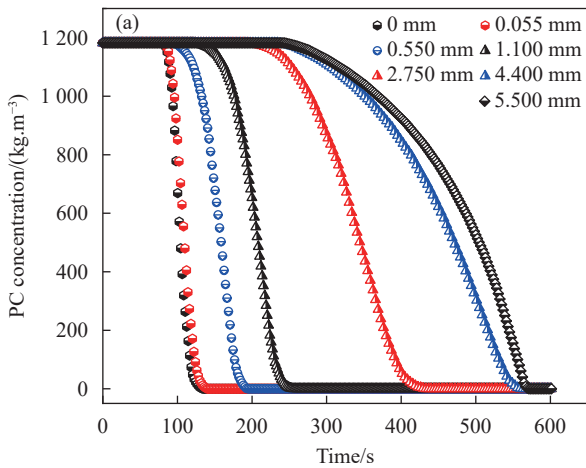


图 4 50 kW/m^2 热流密度条件下 PC 浓度随加热时间及深度的变化规律

Fig. 4 Variation of PC concentration with heating time and depth under 50 kW/m^2 heat flux

图 4(b) 为 50 kW/m^2 热流密度下聚碳酸酯浓度随深度的分布情况。可见, 在 150 s 时, 材料热解区域厚度为 0.12 mm, 占据材料总厚度的 2.2%; 在 300 s 时, 材料热解区域厚度为 1.59 mm, 占据材料总厚度的 28.9%。在其他时刻, 部分材料完全炭化, 形成炭化层, 炭化区域随时间增加而变大, 热解区域也随之扩展^[35]。在 600 s 时, 材料完成热解过程, 其浓度降至零。

图 5 给出了 50 kW/m^2 热流密度下 PC 炭化物的浓度随时间和深度的变化历程。在图 5(a) 中材料上表面在 83 s 时开始发生热解并生成炭化物, 这与图 5(a) 中聚碳酸酯表面浓度突然下降原因相

对应。在热扩散率主导的传热行为下, 不同深度处的材料依次发生炭化, 且随深度的增加, 发生炭化的时间依次延后, 完成炭化时间逐渐增加, 这是由于材料的热解反应会吸收部分热量, 并且反应生成的气体会逸出并带走部分热量, 同时能量的再辐射到环境中会损失部分热量, 进而导致沿厚度方向材料温升速率减小。材料背部表面在 241 s 时开始炭化, 炭化过程持续 328 s, 到 569 s 结束, 这象征着材料整体已完全炭化。

在图 5(b) 中, 炭化物浓度为 0 kg·m^{-3} 表示该处材料未达到热分解的起始温度, 热分解反应尚未启动, 材料仍处于原始状态; 而炭化物浓度为

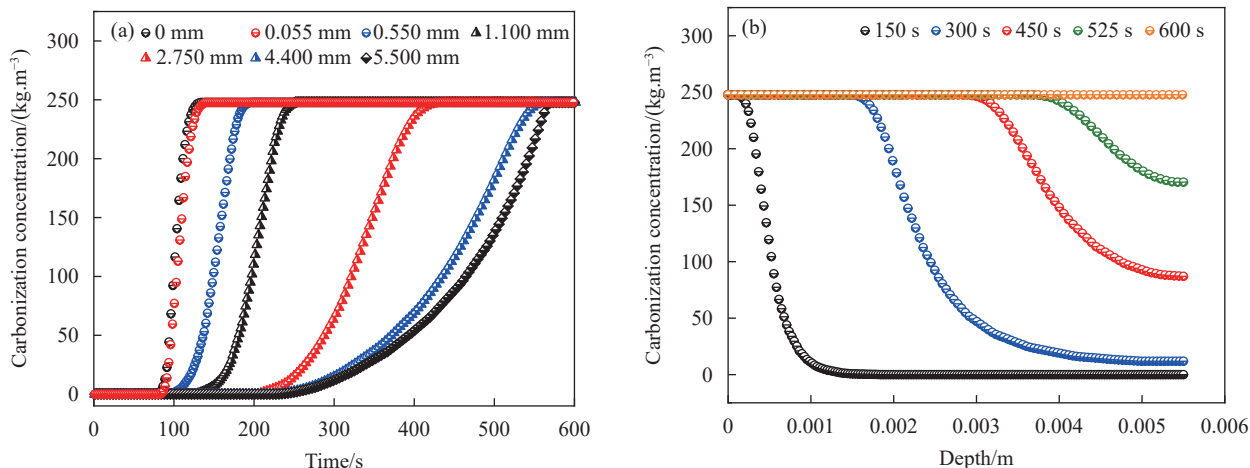


图5 50 kW/m² 热流密度条件下 PC 炭化物浓度随加热时间及深度的变化规律

Fig. 5 Variation of PC carbonized concentration with heating time and depth under 50 kW/m² heat flux

247.8 kg·m⁻³ 时, 表明材料已完全到达热解反应完成所需的温度, 该位置成为炭化区域。在加热时间为 150 s 时, 传入材料内部的热量较少, 此时只有距离表面 0.12 mm 以内的材料逐渐到达热解温度并开始热解。当持续加热至 450 s 时, 传入材料内部的温度有较大的提升, 距离表面 2.9 mm 以内的材料都完成热解。随加热时间增加, 热影响层厚度逐渐增加, 但炭化层厚度增加趋势会减缓。

2.4 热解模型适用性与参数灵敏度分析

本文所构建的热解模型主要用于描述聚碳酸酯材料在火灾环境下的热解和燃烧行为。该模型依据当前实验可验证的边界条件, 其适用的热流密度范围为 10~100 kW/m²。基于实验数据和理论分析, 模型能够实现对热失重行为和热释放速率的预测。但在极端条件下的适用性可能会存在一定局限性。如极高热流密度条件下, 往往针对能够承受数千千瓦每平方米热流密度的特殊烧蚀复合材料。极高热流密度会引发材料表面的剧烈热解和燃烧反应^[36-37], 导致热解速率和热释放速率远超模型的适用范围。同时, 在该种情况下, 材料的非线性热物性参数变化, 也会影响模型的准确性。此外, 模型未考虑材料在热解过程中可能发生的物理形变, 如膨胀、收缩或裂解^[38]。

同时, 针对三种热流密度条件开展参数灵敏度分析。由于局部灵敏度分析仅考虑输入参数均值点附近对输出响应的影响, 其分析存在一定的局限性^[39]。为此, 基于该热解模型, 利用拉丁超立方抽样方法进行 200 次采样, 开展全局灵敏度分析以评估材料参数对热释放速率(HRR)的影响,

所得结果的全局灵敏度 Pareto 图如图 6 所示。

结果表明, 在 50 kW/m² 时, 比热容 C 均展现出对 HRR 最显著的影响, 其灵敏度系数分别为 -33.1% 和 -26.0%, C 的增大会使热释放速率降低。这一结果体现了物质吸热能力的增强对热量释放过程的抑制作用^[40]。在 100 s 时, 活化能 E 对 HRR 的影响次之, 其灵敏度系数为 -21.2%, 同样表现为 E 的增大对 HRR 的抑制作用。而指前因子 A 则呈现出相反的趋势, 其灵敏度系数为 +12.6%。这一差异可以从反应动力学方程式 (4) 中得到佐证, E 的增大会降低反应速率; 而 A 的增大则加速反应速率, 从而体现对动力学反应的促进作用。此外, 对于 100 s 和 150 s 两个时刻, 反应热 h 和 A 对 HRR 的影响表现最低, 表明其在当前条件下对 HRR 的直接调控作用较弱。

当热流密度提升至 75 和 92 kW/m² 时, 燃烧热 HCC_g 对于 HRR 的影响最为显著, 其在 100 s 时刻的全局灵敏度系数分别为 27.2% 和 30.9%, 在 150 s 时刻则分别为 30.7% 和 32.0%。这表明 HCC_g 的增加会显著提升 HRR, 进而加剧材料的火灾危险性。其次, 对于 HRR 产生较大影响的是 C , 其灵敏度系数在两种热流密度下均超过了 25.0%。与 50 kW/m² 时一样, C 的数值增大对于 HRR 起到抑制作用。相比之下, A 的全局灵敏度系数均为最低, 75 kW/m² 时 100 s 和 150 s 分别为 7.8% 和 5.7%, 92 kW/m² 时则分别为 7.8% 和 5.7%, 表明 A 在较高热流密度下对模型的影响最为有限。

进一步分析热流密度从 50 kW/m² 升至 75 kW/m² 和 92 kW/m² 的变化, C 和 HCC_g 作为影

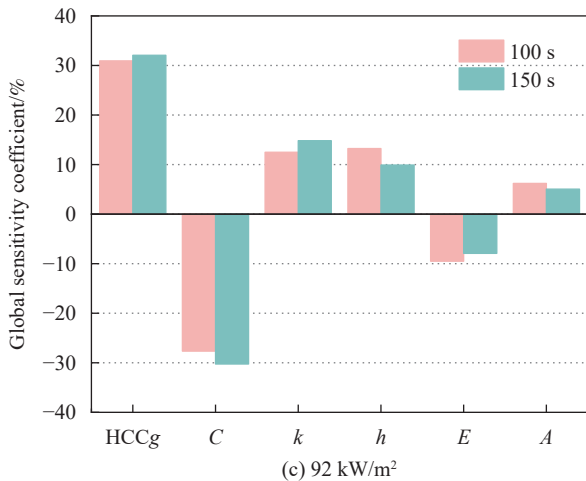
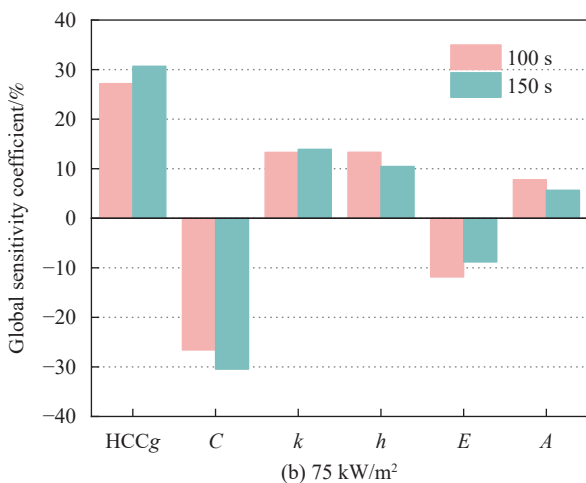
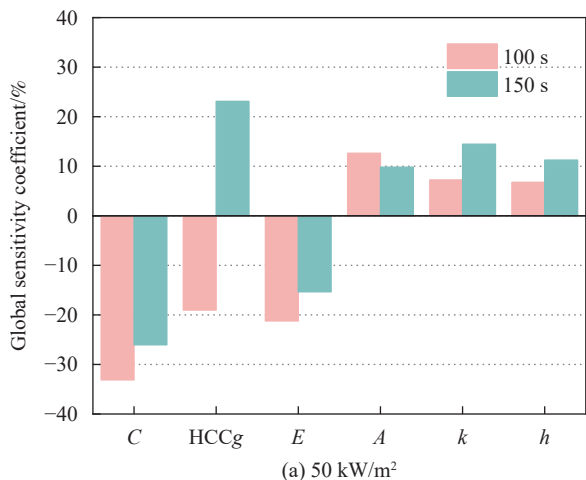


图6 不同热流密度条件下 100 s 和 150 s 时各输入参数对 PC 热释放速率的全局灵敏度分析

Fig. 6 Global sensitivity analysis of each input parameter to PC heat release rate at 100 s and 150 s under different heat flux conditions

响模型的较大因素, 其全局灵敏度系数的相对位置未发生显著变化。然而, 随着热流密度的提升, E 和 A 的全局灵敏度系数显著降低, 表明热流密

度的提升会减弱这两个参数对模型的影响, 使得它们在较大热流密度时成为对模型影响最小的参数之一。

此外, 反应动力学参数、反应热和燃烧热的不确定性对于平均热释放速率和热释放速率峰值是较为敏感的^[29,41]。反应动力学参数存在显著不确定性时, 在模型计算热失重行为中产生了较大的差异, 但对于热释放速率的影响相对较小。这与本文灵敏度研究中所得 A 、 E 对热释放速率影响相对较小的结果是相吻合的。

3 结论

(1) 基于能量守恒方程、质量守恒方程、热传导方程、阿伦尼乌斯反应方程和斐克定律, 建立聚碳酸酯热解模型, 对多个温升速率环境下的质量损失率和单侧不同热流密度作用下的热释放速率分别进行了数值模拟, 预测结果与文献实验结果总体吻合较好, 质量损失率峰值和平均热释放速率结果与文献实验的相对误差分别低于 6.0% 和 5.0%。

(2) 随热流密度的增加, 聚碳酸酯点火时间以及热量释放过程持续时间相应缩短, 平均热释放速率数值随之增加。相较于 50 kW/m^2 热流密度下的平均热释放速率, 75 kW/m^2 和 92 kW/m^2 所预测的平均热释放速率分别提高 14.6% 和 27.4%, 表明热流密度越高, 聚碳酸酯的火灾危险性越大。

(3) 热解反应开始于材料表面, 并沿厚度方向材料内部逐渐推移。随着深度的增加, 材料达到热解反应温度需要的时间越长, 炭化物生成速率减缓; 随着时间的推移, 完成热解反应的材料所占比重增大, 炭化区域逐渐扩大。

(4) 本文采用数值计算方法, 预报了不同热流作用下聚碳酸酯的火灾响应特性, 预报方法具有可行性, 为聚合物材料的防火阻燃适航验证提供了一种有效的分析工具。未来可进一步研究聚合物受热炭化膨胀行为以及材料改性对其火灾响应的影响。

参考文献:

- [1] 王东辉, 刘全义, 李泽锟, 等. 不同热辐射强度下聚碳酸酯的燃烧性能研究 [J]. 塑料科技, 2020, 48(10): 13-16.
WANG Donghui, LIU Quanyi, LI Z ekun, et al. Research on the Combustion Performance of Polycarbonate Under Different Heat Radiation Intensity [J]. Plastics Science and Technology 2020, 48(10): 13-16(in Chinese).

- [2] 史国力, 李复生, 田红兵. 聚碳酸酯在汽车和航空透明材料领域应用的研究进展 [J]. 材料导报, 2006, (S1): 404-407.
SHI Guoli, LI Fusheng, TIAN Hongbing. Advances and Application of Polycarbonate in Auto mobil Windows and Aero Glass. [J] Materials Reports, 2006, (S1): 404-407(in Chinese).
- [3] 刘全义, 朱倩, 史彦龙. 典型航空旅客行李聚碳酸酯板材的燃烧特性 [J]. 塑料工业, 2022, 50(11): 112-117+130.
LIU Quanyi, ZHU Qian, SHI Yanlong. Combustion Characteristics of Polycarbonate for typical Air Passenger Luggage. [J] China Plastics Industry, 2022, 50(11): 112-117+130(in Chinese).
- [4] 单佳丽, 宋荣君, 李斌. 一种新型含硅阻燃剂的制备及在聚碳酸酯中的应用研究 [J]. 塑料科技, 2016, 44(04): 90-94.
SHAN Jiali, SONG Rongjun, LI Bin. Study on Preparation of A Novel Silicon-containing Flame Retardant and Its Application in Polycarbonate. [J]. Plastics Science and Technology, 2016, 44(04): 90-94(in Chinese).
- [5] Sell T, Vyazovkin S, Wight C A. Thermal decomposition kinetics of PBAN-binder and composite solid rocket propellants [J]. *Combustion and flame*, 1999, 119(1-2): 174-181.
- [6] Di Blasi C. Modeling and simulation of combustion processes of charring and non-charring solid fuels [J]. *Progress in energy and combustion science*, 1993, 19(1): 71-104.
- [7] Henderson J B, Wiebelt J A, Tant M R. A model for the thermal response of polymer composite materials with experimental verification [J]. *Journal of composite materials*, 1985, 19(6): 579-595.
- [8] Mcmanus H L N, Springer G S. High temperature thermo-mechanical behavior of carbon-phenolic and carbon-carbon composites, I. analysis [J]. *Journal of Composite Materials*, 1992, 26(2): 206-229.
- [9] Mcmanus H L N, Springer G S. High temperature thermo-mechanical behavior of carbon-phenolic and carbon-carbon composites, II. analysis [J]. *Journal of Composite Materials*, 1992, 26(2): 230-255.
- [10] Gibson A G, Wu Y S, Chandler H W, et al. Model for the thermal performance of thick composite laminates in hydrocarbon fires [J]. *Revue de l'Institute Francais du Petrole*, 1995, 50(1): 69-74.
- [11] Mouritz A P, Feih S, Kandare E, et al. Review of fire structural modelling of polymer composites [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2009, 40(12): 1800-1814.
- [12] McDermott R, McGrattan K, Hostikka S. Fire dynamics simulator (version 5) technical reference guide [J]. NIST Special Publication, 2008, 1018(5): 3-4.
- [13] Lautenberger C, Fernandez-Pello C. Generalized pyrolysis model for combustible solids [J]. *Fire Safety Journal*, 2009, 44(6): 819-839.
- [14] Stoliarov S I, Lyon R E. Thermo-kinetic model of burning for pyrolyzing materials [J]. *Fire Safety Science*, 2008, 9: 1141-1152.
- [15] Gong J, Zhang M. Pyrolysis and autoignition behaviors of oriented strand board under power-law radiation [J]. *Renewable Energy*, 2022, 182: 946-957.
- [16] Zhang Z, Wang C, Huang G, et al. Thermal degradation behaviors and reaction mechanism of carbon fibre-epoxy composite from hydrogen tank by TG-FTIR [J]. *Journal of hazardous materials*, 2018, 357: 73-80.
- [17] Gong J, Chen Y, Jiang J, et al. A numerical study of thermal degradation of polymers: Surface and in-depth absorption [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2016, 106: 1366-1379.
- [18] 李翰, 樊茂华, 冯振宇, 等. 玻璃纤维/酚醛树脂复合材料热响应预报方法 [J]. 复合材料学报, 2019, 36(6): 1457-1463.
LI Han, FAN Maohua, FENG Zhenyu, et al. Forecasting method for thermal response of glass fiber/phenolic resin composites [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2019, 36(6): 1457-1463(in Chinese).
- [19] Tranchard P, Samyn F, Duquesne S, et al. Modelling behaviour of a carbon epoxy composite exposed to fire: part II — comparison with experimental results [J]. *Materials*, 2017, 10(5): 470.
- [20] Whiting P, Dowden J M, Kapadia P D, et al. A one-dimensional mathematical model of laser induced thermal ablation of biological tissue [J]. *Lasers in medical science*, 1992, 7: 357-368.
- [21] Quintiere J, Iqbal N. An approximate integral model for the burning rate of a thermoplastic-like material [J]. *Fire and Materials*, 1994, 18(2): 89-98.
- [22] Li J, Stoliarov S I. Measurement of kinetics and thermodynamics of the thermal degradation for non-charring polymers [J]. *Combustion and Flame*, 2013, 160(7): 1287-1297.
- [23] 丁彦铭, 张雪婷, 杜文州, 等. 基于多组分热解气体的炭化可燃物燃烧模拟 [J]. 中国安全科学学报, 2020, 30(9): 155-163.
DING Yanming, ZHANG Xueting, DU Wenzhou, et al. Simulation of charring solid combustion based on multiple pyrolysis gases [J]. *China Safety Science Journal*, 2020, 30(9): 155-163(in Chinese).
- [24] 时圣波, 张云天, 胡励, 等. 硅橡胶基防热涂层烧蚀机理及热解/传导耦合模型 [J]. 航空动力报, 2023, 38(9): 2049-2061.
SHI Shengbo, ZHANG Yuntian, HU Li, et al. Ablation mechanism and coupling pyrolysis/conduction model of a silicone rubber matrix thermal protection coating [J]. *Journal of Aerospace Power*, 2023, 38(9): 2049-2061(in Chinese).

- [25] Ji W, Richter F, Gollner M J, et al. Autonomous kinetic modeling of biomass pyrolysis using chemical reaction neural networks[J]. *Combustion and Flame*, 2022, 240: 111992.
- [26] Guo J, Huang J, Huang H, et al. Pyrolysis layer model of polymer matrix composites with heating rate and pressure[J]. *Thermal Science and Engineering Progress*, 2022, 28: 101068.
- [27] Babrauskas V, Peacock R D. Heat release rate: the single most important variable in fire hazard[J]. *Fire safety journal*, 1992, 18(3): 255-272.
- [28] Stoliarov S I, Lyon R E. Thermo-kinetic model of burning for pyrolyzing materials[J]. *Fire Safety Science*, 2008, 9: 1141-1152.
- [29] Stoliarov S I, Crowley S, Walters R N, et al. Prediction of the burning rates of charring polymers[J]. *Combustion and Flame*, 2010, 157(11): 2024-2034.
- [30] Lyon R E, Quintiere J G. Criteria for piloted ignition of combustible solids[J]. *Combustion and Flame*, 2007, 151(4): 551-559.
- [31] Lundström F V, Sunderland P B, Quintiere J G, et al. Study of ignition and extinction of small-scale fires in experiments with an emulating gas burner[J]. *Fire safety journal*, 2017, 87: 18-24.
- [32] Snegirev A Y, Talalov V A, Stepanov V V, et al. A new model to predict pyrolysis, ignition and burning of flammable materials in fire tests[J]. *Fire safety journal*, 2013, 59: 132-150.
- [33] Mouritz A P, Gibson A G. Fire properties of polymer composite materials[M]. Springer Science & Business Media, 2007.
- [34] 闵新民, 安继明, 饶宝林, 等. 聚合物基纳米复合材料热导率计算[J]. *武汉理工大学学报*, 2007, (7): 26-29.
YAN Xinmin, AN Jiming, RAO Baolin, et al. Calculation on heat conduction of polymer matrix nano-composites[J]. *Journal of wuhan university of technology*, 2007, (7): 26-29(in Chinese).
- [35] 杨德军, 李旭东. 碳化烧蚀材料内部热响应的数值分析[J]. *化工新型材料*, 2014, 42(2): 139-141.
- YANG Dejun, LI Xudong. Numerical analysis of internal thermal response for carbonized ablation materials[J]. *New Chemical Materials*, 2014, 42(2): 139-141(in Chinese).
- [36] 高家一, 杜涛, 沈颖哲, 等. 低密度烧蚀材料在中高热流环境应用的试验研究和理论预测[J]. *实验流体力学*, 2016, 30(6): 37-42.
GAO Jiayi, DU Tao, SHEN Yingzhe, et al. Predication and wind tunnel experimental verification of thermal protection performance for low density ablative material in medium thermal environment[J]. *Journal of Experiments in Fluid Mechanics*, 2016, 30(6): 37-42(in Chinese).
- [37] 王颖泽, 张小兵, 宋新南. 超急速传热过程中热弹性响应的解析分析[J]. *工程力学*, 2012, 29(11): 313-318.
WANG Yingze, ZHANG Xiaobing, SONG Xinnan. Analytical solution of thermoelastic response in rapid transient heat conduction[J]. *Engineering Mechanics*, 2012, 29(11): 313-318(in Chinese).
- [38] Patel P, Hull T R, Lyon R E, et al. Investigation of the thermal decomposition and flammability of PEEK and its carbon and glass-fibre composites[J]. *Polymer degradation and stability*, 2011, 96(1): 12-22.
- [39] 阮文斌, 吕震宙, 安军, 等. 不确定条件下复合材料结构的全局灵敏度分析[J]. *复合材料学报*, 2014, 31(3): 699-706.
RUAN Wenbin, LYU Zhenzhou, AN Jun, et al. Global sensitivity analysis for composite structures with uncertainties[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2014, 31(3): 699-706(in Chinese).
- [40] Ramroth W T, Krysl P, Asaro R J. Sensitivity and uncertainty analyses for FE thermal model of FRP panel exposed to fire[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2006, 37(7): 1082-1091.
- [41] Stoliarov S I, Safronava N, Lyon R E. The effect of variation in polymer properties on the rate of burning[J]. *Fire and Materials: An International Journal*, 2009, 33(6): 257-271.