

# 聚甲基丙烯酸甲酯等温燃烧反应的动力学研究\*

曾文茹<sup>a</sup>, 李疏芬<sup>a\*\*</sup>, 周允基<sup>b</sup>

(a. 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026; b. 香港理工大学屋宇设备工程学系, 香港)

**摘要:** 使用锥形量热仪研究了3 mm厚、100 × 100 mm<sup>2</sup>的透明聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)板在不同温度下的燃烧反应, 采用化学动力学法拟合了PMMA燃烧过程中质量损失率 $a$ 与时间 $t$ 的单方程速率模型. 结果显示, 在PMMA燃烧过程中, 质量损失速率受产物的解吸附和扩散过程控制. PMMA在584 ~ 800°C燃烧时, 合适的反应动力学方程为 $[-\ln(1-a)]^{1/4} = Ae^{-E/RT}t$ , 其中指前因子 $A$ 约等于 $0.1239 \text{ s}^{-1}$ , 平均表观活化能 $E$ 约为22.81 kJ/mol, 并与温度的变化基本无关, 计算结果与实验数据吻合较好.

**关键词:** 聚甲基丙烯酸甲酯; 燃烧反应; 动力学

中图分类号: O643 文献标识码: A

## The Kinetic Study of PMMA Isothermal Combustion\*

Zeng Wenru<sup>a</sup>, Li Shufen<sup>a\*\*</sup>, Chow W K<sup>b</sup>

(a. Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026;

b. Department of Building Services Engineering, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong)

**Abstract** The burning behavior of 3 mm-thick transparent PMMA slabs (100 × 100 mm<sup>2</sup>) at different temperatures was studied by using a cone calorimeter. The single equation rate model of mass loss rate  $a$  and time  $t$  was simulated by using a chemical kinetic method. The result implied that in the process of PMMA burning, the mass loss rate may be controlled by the desorption and diffusion of products. The fitting result suggested that for PMMA burning in the temperature range of 584 ~ 800°C, the  $a$  vs.  $t$  relationship can be described by using the equation as  $[-\ln(1-a)]^{1/4} = Ae^{-E/RT}t$ , thereinto, the average activation energy  $E$  and the frequency factor  $A$  are about 22.81 kJ/mol and  $0.1239 \text{ s}^{-1}$ , respectively. The simulation result is almost consistent with the experiment data.

**Key words** PMMA, Combustion, Kinetic

### 1 引言

采用化学动力学法研究物质的燃烧现象, 建立相应的动力学方程在燃烧化学中占据着重要的地位, 它是通过研究燃烧反应的机理来确定燃烧反应的速度以及各种因素(浓度、温度等)对燃烧速度的影响, 从而揭示燃烧现象的本质, 使人们能更有效地去控制化学反应速度. 这一点在煤的高温热解及燃烧模型的研究中得到了广泛的应用<sup>[1]</sup>.

对聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)而言, 除了其形状、尺寸等因素会对其燃烧性质产生影响外, 在受热条件下, 体系中会发生复杂的化学反应, 这些因素使得其燃烧模型的研究相当困难, 目前仅能对一些简单的宏观变量, 如燃烧速率、点火时间等进行模拟<sup>[2-5]</sup>, 采用的方法一般为计算流体力学法, 所建立的模型方程非常复杂, 而且计算量很大. 锥形量热仪被广泛地用于测量燃烧物质的热释放速率, 另外还可用于测量有效燃烧热、质量损失率、点燃时间、

\* 香港理工大学策略性学术发展领域高密度都市先进建筑科技基金资助(1-A038).

\*\* 通讯联系人, E-mail: lsf@ustc.edu.cn 收稿日期: 2002-04-18; 修回日期: 2002-10-18.

烟气以及有毒气体的含量等<sup>[6]</sup>. 本工作使用锥形量热仪研究了 3 mm 厚、100 × 100 mm<sup>2</sup> 的透明 PMMA 板在等温条件下的燃烧反应, 采用化学动力学法拟合了 PMMA 燃烧过程中质量损失率  $a$  与时间  $t$  的单方程速率模型.

## 2 实 验

### 2.1 样品制备

透明 PMMA 样品板(本体自由基聚合)由 Polymer Laboratories(Thermal Sciences Division)提供.

### 2.2 锥形量热仪实验

使用 Polymer Laboratories (Thermal Sciences Division) 产的锥形量热仪(ISO5660)记录 PMMA 在空气中燃烧时样品质量  $m$  随时间  $t$  的变化曲线. 将 3 mm 厚、100 × 100 mm<sup>2</sup> PMMA 样品板放置于样品台上, 样品四周和底部用锡纸包裹防止加热熔化后液滴下落. 样品置于加热锥的中心位置之下 25 mm 处. 当加热锥达到预定辐射热流时启动数据采集系统. 每次实验前, 需对仪器进行校正. 在实验中, 不同的辐射热流所对应的温度值如表 1 所示.

表 1 不同热辐射流所对应的温度

Table 1 Relationship between the operation temperature and the input heat flux

Radiant heat flux/(kW/m <sup>2</sup> )	Temperature/°C
20	584
25	634
30	674
50	800

## 3 结果与讨论

### 3.1 反应机理函数 $g(a)$ 的拟合

在等温条件下, 样品在燃烧前本身有一个快速升温过程, 在燃烧中, 由于热效应的产生, 反应温度会有一定程度的波动, 这些因素使得 PMMA 的燃烧反应非常复杂, 因此, 需作简化处理. 在我们以往的研究中发现<sup>[7,8]</sup>, 由于 PMMA 解聚及分解反应是一个较强的吸热过程, 因此, PMMA 总包燃烧反应的热效应并不十分显著. 基于以上原因, 我们忽略了 PMMA 在等温燃烧过程中的温度波动, 而把它视作一个固相反应, 由此便可以借鉴等温动力学的处理方法. 对等温固相反应, 其反应速率可表示为:

$$\frac{da}{dt} = Ae^{-E/RT}f(a) \quad (1)$$

$f(a)$  为微分形式的反应机理函数, 上式转换可得:

$$\frac{da}{f(a)} = Ae^{-E/RT}dt \quad (2)$$

两边积分:

$$\int_0^a \frac{da}{f(a)} = \int_0^t Ae^{-E/RT}dt \quad (3)$$

设  $\int_0^a \frac{da}{f(a)} = g(a)$ , 得到:

$$g(a) = Ae^{-E/RT}t \quad (4)$$

其中  $g(a)$  为积分形式的反应机理函数. 对式(4)而言, 求得指前因子  $A$  和活化能  $E$  的值以及  $g(a)$  的表达形式, 就可以建立  $a \sim t$  的关系式.

对一个等温的固相化学反应来说,  $g(a)$  的求解可以采用等温模型拟合法, 它最初由 Letort 等人提出<sup>[9]</sup>, 并用于均相反应的研究, 后来被广泛地应用于复杂体系固相反应研究<sup>[10,11]</sup>. 它是先设计出一系列的标准曲线, 然后根据微分热重数据来判别固体热分解所遵循的反应形式, 即  $g(a)$ . 其方法如下:

对一个固定的  $a$  值, 如  $a = 0.9$  (4)式可写作:

$$g(0.9) = Ae^{-E/RT_{0.9}}t_{0.9} \quad (5)$$

从(4)和(5)式可得:

$$\frac{g(a)}{g(0.9)} = \frac{Ae^{-E/RT}t}{Ae^{-E/RT_{0.9}}t_{0.9}} \quad (6)$$

对于等温固相反应来说, 假定指前因子  $A$  和活化能  $E$  随反应的进行保持不变, 上式可得:

$$\frac{g(a)}{g(0.9)} = \frac{t}{t_{0.9}} \quad (7)$$

根据(7)式, 取一系列的  $a$  值, 作  $a \sim t/t_{0.9}$  的标准曲线, 这些曲线既与动力学参数无关, 又与升温速率无关, 只与反应函数  $g(a)$  有关. 作不同反应函数  $g(a)$  的  $a \sim t/t_{0.9}$  曲线, 然后与实验曲线对比, 最为吻合的即为该反应所遵循的反应函数. 常采用的微分和积分形式的动力学函数  $f(a)$  和  $g(a)$  列于表 2<sup>[12]</sup>, 它们是根据几何因素和扩散因素或两者的结合推导出来的. 由于聚合物的燃烧反应非常复杂, 难以用一个清晰的物理和化学过程来描述它, 在此仅是从宏观角度建立宏观的动力学模型.

在锥形量热仪实验中, 不同热辐射流下 PMMA 燃烧时的质量损失率  $a$  与时间  $t$  的关系见图 1.

图 2 示出了 PMMA 在不同温度下燃烧时的  $a \sim t/t_{0.9}$  曲线, 由表 2 中 15 个机理函数计算得到的  $a \sim t/t_{0.9}$  理论曲线也一并列上. 由图 2 可见, 当温度从

表 2 固相分解反应机理函数

Table 2 Classification of kinetic mechanisms of solid degradation

No.	Function	Reaction model	$f(a)$	$g(a)$
1	Mampel power law		$4a^{3/4}$	$a^{1/4}$
2	Mampel power law		$3a^{2/3}$	$a^{1/3}$
3	Mampel power law		$2a^{1/2}$	$a^{1/2}$
4	Mampel power law		1	$a$
5	Parabola law	One-dimensional diffusion	$1/(2a)$	$a^2$
6	Valensi	Two-dimensional diffusion	$[-\ln(1-a)]^{-1}$	$a + (1-a)\ln(1-a)^2$
7	Ginstling-Broushstein	Three-dimensional diffusion	$3/2[(1-a)^{-1/3} - 1]$	$(1-2a/3) - (1-a)^{2/3}$
8	Avrami-Erofeev	$n = 2$	$2(1-a) [-\ln(1-a)]^{1/2}$	$[-\ln(1-a)]^{1/2}$
9	Avrami-Erofeev	$n = 3$	$3(1-a) [-\ln(1-a)]^{2/3}$	$[-\ln(1-a)]^{1/3}$
10	Avrami-Erofeev	$n = 4$	$4(1-a) [-\ln(1-a)]^{3/4}$	$[-\ln(1-a)]^{1/4}$
11	Phase boundary reaction	Contraction cylinder	$2(1-a)^{1/2}$	$1 - (1-a)^{1/2}$
12	Phase boundary reaction	Contracting sphere	$3 - (1-a)^{2/3}$	$1 - (1-a)^{1/3}$
13	Chemical reaction	$n = 1$	$1 - a$	$-\ln(1-a)$
14	Chemical reaction	$n = 1.5$	$(1-a)^{3/2}$	$2[(1-a)^{-1/2} - 1]$
15	Chemical reaction	$n = 2$	$(1-a)^2$	$(1-a)^{-1} - 1$

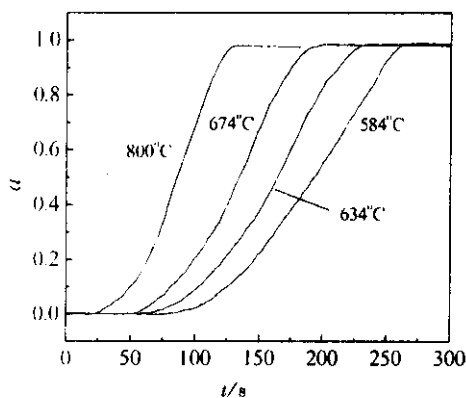


图 1 PMMA 在不同温度下燃烧时  $a \sim t$  曲线  
Fig. 1 The  $a \sim t$  curves of PMMA combustion at different temperatures in the air

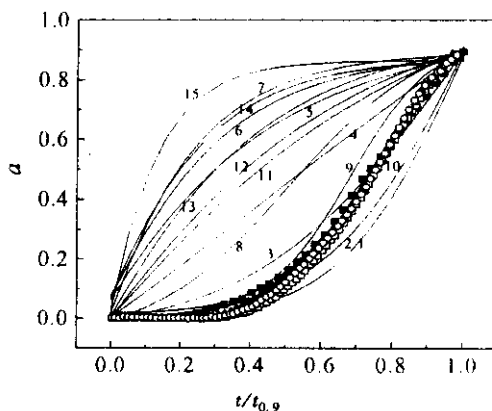


图 2 PMMA 在不同温度下燃烧时  $a \sim t/t_{0.9}$  曲线  
■ 584 °C , ▲ 634 °C , ◇ 674 °C , □ 800 °C  
Fig. 2 The  $a \sim t/t_{0.9}$  curves of PMMA combustion at different temperatures in the air

584°C 增至 800°C 时, PMMA 燃烧时的  $a \sim t/t_{0.9}$  曲线与表 2 中 10 号函数的  $a \sim t/t_{0.9}$  曲线最为吻合, 表明对 PMMA 的燃烧反应来说, 合适的  $g(a)$  形式为  $[-\ln(1-a)]^{1/4}$ 。

### 3.2 动力学参数 $E$ 和 $A$ 的求解

由式 (2) 和 (6) 可得:

$$g(a) = k(T)t \quad (8)$$

将一系列不同的  $a$  和  $t$  值(由图 1 获得)代入(8)式(其中  $g(a) = [-\ln(1-a)]^{1/4}$ ), 作  $g(a) \sim t$  的曲线图, 通过线性回归可求得斜率  $k(T)$ 。然后根据

式(2), 两边取对数, 得:

$$\ln k(T) = \ln A - E/RT \quad (9)$$

假定指前因子  $A$  和平均表观活化能  $E$  不随温度发生变化, 对(9)式而言, 作不同温度下  $\ln k(T) \sim 1/T$  的曲线, 通过斜率和截距可分别求得  $A$  和  $E$ 。

表 3 为 PMMA 在不同温度下(584、634、674、800°C)燃烧反应的速率常数  $k(T)$ , 由线性相关系数  $r$  可以看出, 其线性关系非常好。

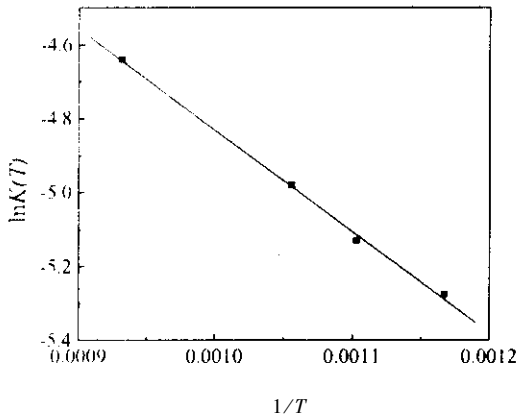
图 3 为 PMMA 在不同温度下燃烧反应的  $\ln k \sim$

表3 PMMA在不同温度燃烧反应的速率常数 $k(T)$ Table 3 The  $k(T)$  of PMMA combustion at different temperatures

$T/^\circ\text{C}$	$k(T)/\text{s}^{-1}$	$r$
584	0.00511	0.9988
634	0.00591	0.9983
674	0.00687	0.9986
800	0.00965	0.9992

$1/T$ 的曲线,由图中曲线经线性回归后根据其截距和斜率分别算得 $\ln A$ 为 $-2.0880$ ,活化能 $E$ 为 $22.81$  kJ/mol,线性相关系数 $r$ 为 $0.9981$ 。由此可以得出,PMMA燃烧时( $584 \sim 800^\circ\text{C}$ ),其质量损失率 $a$ 和时间 $t$ 之间的动力学方程式为:

$$[-\ln(1-a)]^{1/4} = 0.1239e^{-2743.28/T}t \quad (10)$$

图3 PMMA在不同温度燃烧反应的 $\ln k(T) \sim 1/T$ 曲线Fig. 3 The  $\ln k(T) \sim 1/T$  curves of PMMA combustion at different temperatures

从上述结果可看出,所求得的活化能 $E$ 值较低,与产物解吸附以及扩散过程活化能值相当<sup>[12]</sup>。这表明在此温度范围内,PMMA燃烧时的质量损失速率主要受产物解吸附以及扩散过程所控制。另外,从图3可以看出, $\ln k \sim 1/T$ 的曲线线性相关系数还是相当好的,表明此时 $E$ 与 $T$ 基本无关。

为了直观地了解所得到的动力学方程是否合理,我们根据式(10)计算了PMMA在不同温度下燃烧时 $a$ 与 $t$ 的关系曲线,并与燃烧反应的实验数据进行了比较,结果示于图4。由图可见,理论计算与实验结果基本吻合,表明所用动力学方程可以正确描述PMMA在 $584 \sim 800^\circ\text{C}$ 燃烧的 $a$ 与 $t$ 的关系。

## 参 考 文 献

[1] Fu Weibiao (傅维镡), Zhang Yongkang (张永康),

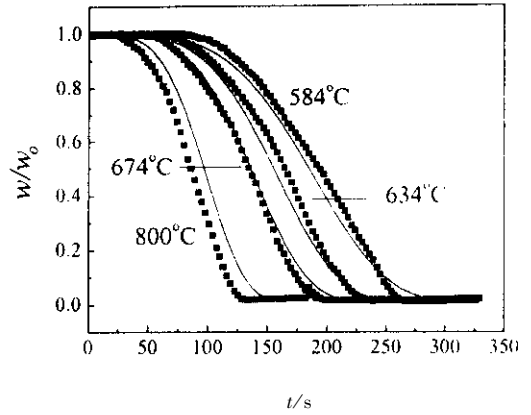


图4 计算结果与实验数据的比较

■: 实验, —: 计算,  $W$  为样品的余重,  $W_0$  为样品初始质量

Fig. 4 Comparison between calculated results with experiment data

■: Experiment,  $W$ : Residual weight of sample,  
—: Calculation,  $W_0$ : Initial weight of sample.

Wang Anqing (王安清). Combustion (燃烧学), Beijing (北京): Higher Education Press (高等教育出版社), 1988.

- [2] Di Blasi C, Crescitelli S, Russo G, Cinque G. *Combust. Flame*, 1991, **83**: 333
- [3] Han C Y, Baek S W. *Combust. Sci. Technol.*, 1995, **109**: 309
- [4] Quintiere J G, NIST-4840, National Institute of Standards and Technology, June 1992.
- [5] Rhodes B T, Quintiere J G. *Fire Safety J.*, 1996, **26**: 221
- [6] Babrauskas V, Grayson S J. *Heat Release in Fire*, Elsevier Applied Science, 1992.
- [7] Zeng Wenru (曾文茹), Li Shufen (李疏芬), Chow W K (周允基). *J. Fuel Chem. Technol.* (燃料化学学报), 2002, **30**: 151
- [8] Zeng Wenru (曾文茹), Li Shufen (李疏芬), Chow W K (周允基). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2003, **16**: 64
- [9] Letort M J. *Chim. Phys.*, 1937, **34**: 206
- [10] Brown M E, Dollimore D, Galwey A K, Reactions in the Solid State. *Comprehensive Chemical Kinetics*, Elsevier: Amsterdam, 1980. Vol 22
- [11] Vyazovkin S, Dollimore D. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1996, **36**: 42
- [12] Shi Qizhen (史启祯), Zhao Fengqi (赵凤起), Yan Haike (阎海科), Hu Rongzu (胡荣祖). *Thermal Analysis Kinetics and Thermodynamics* (热分析动力学与热动力学), Xi'an (西安): Sciences and Technology of Shanxi Press (陕西科学技术出版社), 2001.
- [13] Arisawa H, Brill T B. *Combust. Flame*, 1997, **109**: 415