

引用格式: 邹斌, 褚夫凯, 李家峻, 等. 阻燃材料火灾危害评估方法研究进展[J]. 中国材料进展, 2024, 43(8): 704-713.
ZOU B, CHU F K, LI J J, *et al.* Research Progress on Fire Hazard Assessment Methods for Flame-Retardant Materials[J]. Materials China, 2024, 43(8): 704-713.

特约专栏

阻燃材料火灾危害评估方法研究进展

邹斌^{1,2}, 褚夫凯¹, 李家峻¹, 宋磊¹, 胡源¹

(1. 中国科学技术大学 火灾科学国家重点实验室, 安徽 合肥 230026)

(2. 中国安全生产科学研究院, 北京 100012)

摘要: 阻燃材料火灾危害评估是预防、管理和控制可燃聚合物材料火灾隐患的基础, 同时也是选择适当阻燃体系并评价阻燃剂对聚合物综合影响的关键环节。从燃烧产物的角度分析了材料燃烧的特征, 凝练出评估体系的热解行为、热量和 CO₂ 释放、烟和毒性气体释放 3 个层面的准则。重点综述了单一维度材料火灾危害评估方法的研究进展, 研究表明, 需要集合火灾场景等才能获得具有逻辑意义的材料综合火灾危险评价。展望了阻燃材料的发展方向, 阐释了材料火灾安全性评价的多属性决策过程的本质。讨论本质危害性权重分析过程并归纳了其发展趋势, 即通过层次网络分析取代层次分析衡量元素之间更复杂的相互依赖关系和反馈, 以减少传统方法的弱点和错误。进一步通过研究案例总结了材料火灾危害指标波动性和相关性的客观权重维度, 并强调了指标数据的纯样归一化预处理方法对获得可解释性权重的重要作用。纳什均衡对权重的融合兼顾了主客观权重分析的优点, 该体系有助于全面认知材料火灾危害的系统性和整体性特征。

关键词: 阻燃材料; 火灾危害评估; 波动性; 相关性; 层次网络分析; CRITIC

中图分类号: TQ322; O69 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2024)08-0704-10

Research Progress on Fire Hazard Assessment Methods for Flame-Retardant Materials

ZOU Bin^{1,2}, CHU Fukai¹, LI Jiajun¹, SONG Lei¹, HU Yuan¹

(1. State Key Laboratory of Fire Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(2. China Academy of Safety Science and Technology, Beijing 100012, China)

Abstract: Fire hazard assessment of flame-retardant materials is fundamental for preventing, managing, and controlling potential fire risks of typical combustible polymer materials. It also serves as a crucial step in selecting appropriate flame-retardant systems and evaluating the comprehensive impact of flame retardants on polymers. This paper analyzes material combustion characteristics from the perspective of combustion products, obtains three assessing aspects for the assessment system: pyrolysis behavior, heat and CO₂ release, and smoke and toxic gas emissions. The study firstly reviews the research progress of un-dimensional methods for material fire hazard assessment, emphasizing the need to integrate various factors, such as fire scenarios, to obtain logically meaningful assessments of material fire hazards. The future direction of flame-retardant materials is discussed, elucidating the essential nature of the multi-attributed decision-making process in material fire safety assessment. In considering the weighting process of intrinsic hazards, a trend is identified that analytic network process (ANP) favors over traditional analytic hierarchy process (AHP) due to its ability to capture more complex interdependencies and feedback between elements. The study further summarizes the variability and correlation of material fire hazard indicators through objective weighting dimensions, highlighting the significant role of pure sample normalization pre-

processing method in obtaining interpretable weights. Nash fusion of weights is introduced to reconcile the advantages of both subjective and objective weights, contributing to a comprehensive understanding of the systemic and holistic nature of material fire hazards.

Key words: flame-retardant materials; fire hazard assessment; variability; correlation; analytic network process; CRITIC

收稿日期: 2024-03-26 修回日期: 2024-07-31

基金项目: 国家自然科学基金重大项目(51991352); 国家自然科学基金青年项目(22205229)

第一作者: 邹斌, 男, 1995 年生, 博士

通讯作者: 胡源, 男, 1965 年生, 教授, 博士生导师,

Email: yuanhu@ustc.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202403021

1 前言

作为火灾三角形中最关键的因素,可燃物的特性在本质上决定了发生火灾后果的严重程度^[1]。阻燃处理是预防、管理和控制典型可燃聚合物材料火灾隐患的最常用和最有效的策略。评价阻燃剂对聚合物综合火灾危害的影响对建立阻燃聚合物的结构-性能关系、选择适当的阻燃体系并评价阻燃剂对聚合物的综合影响至关重要。因此,材料及其阻燃体系的火灾危害评估在确保公共安全方面的重要性怎么强调都不为过。然而,火灾是一种物质、动量、能量和化学组分在复杂多变环境条件下相互作用的多维度、多相、多尺度、非常、非线性、非平衡性的动力学过程^[2]。火灾的孕育、发生和发展包含着湍流流动、相变、传热传质和复杂化学反应等物理化学作用。与此同时,材料火灾行为具有显著差异性,不同结构和组成的聚合物材料在火灾中发生分解、燃烧的机理各异,对于火灾发展的贡献大小也各不相同^[2]。材料在真实火灾中的行为与多种因素有关,而要模拟真实火灾条件来测定材料的火灾安全性则非常困难。当前对材料火灾危险性的评价以测试可燃物的防火性能为基础。然而,对于典型的磷系阻燃体系,火灾危险性指标并不呈现出单一方向的优化或劣化,而是兼而有之。如何集成这些单独的测试指标从而全面和科学地评估材料火灾危险性是当前面临的重大挑战^[3]。

为了评估材料在真实场景下的火灾危险性,当前已经发展了很多测定材料燃烧性能的标准,如氧指数(limiting oxygen index, LOI)、垂直燃烧等级(UL-94)、NBS烟箱等。但愈来愈多的事实证明,这些实验结果在实际火灾中的可靠性较差,依赖这些标准设计的材料只能在实验设定条件下达到一定的防火级别。同时,引入的阻燃剂会影响材料的火灾行为表现,多样的阻燃剂种类、差异化的性质和梯度的添加量等对阻燃复合材料的综合性能的影响是不同的甚至相反的。此外,材料在火灾中的危险性具有多方面的表现(热危害和非热危害),但这些测试标准获得的往往是材料独立的一些火灾性能表现。例如,LOI测试仅获得材料维持燃烧的最低氧浓度,该方法具有简单、易于操作、材料需求少和重现性好等优点。LOI测试主要针对新型阻燃织物和塑料的研发,但该测试不被认为能够用于火灾危险性评估。美国材料试验协会标准规定:“此测试不应用于描述或评估材料、产品或系统在实际火灾条件下的火灾危险”^[4]。UL-94等级衡量的是材料在小尺度火焰下的燃烧传播情况。同时,Babrauskas^[5]的研究工作认为各种通过本生灯类型测试测量的点火时间延迟对火灾发展和降低危险性的作用很小。

材料火灾危险性评价本质上是一个多属性决策过程。其难点主要体现在以下方面,一是影响材料燃烧的因素众多,难以筛选并凝练出影响材料火灾安全性的主要因素,从而阐明众多因素的主次关系,区分主要指标和次要指标,这为构建能够全面和真实反映材料火灾危险性的评估体系带来挑战;二是材料的火灾安全性是一个由多个层次组成的复杂系统,其可以分为由上而下的多个子系统,这需要客观地评判各参数对火灾安全性的影响程度;三是合理确定各参数对上层指标的影响程度,这需要从实验数据出发,并结合大量的现有研究成果和火灾事故案例厘清各指标间的内在关系,确定其影响程度;四是各子系统的指标之间具有耦合影响。鉴于此,构建一种能够全面、系统、科学地反映材料燃烧火灾安全性的评估方法是当前面临的重要挑战。

2 材料火灾危害因素

火灾是一种剧烈的燃烧现象,材料热解后释放出大量的可燃性气体供给燃烧,产生大量的热量、烟和有毒气体。因此,材料的火灾危险性评估主要考虑热解特性、热量及CO₂危害、烟危害和气体毒性等几个方面。

2.1 热解特性

在火灾中,材料受到外部热源辐射的作用,热解生成碳氢化合物和芳香族化合物等易燃气体^[6]。随后,可燃气体的浓度增加并在合适的温度下点燃。最后,大量的热量反馈至样品并促进热解,产生大量的易燃气体,进一步供应燃烧。因此,聚合物的热解过程决定了火焰的燃料供应,对燃烧速率具有重要影响。通过TGA可以获得聚合物材料的详细热解过程,从而描述其热解行为。除了近表面区域外,聚合物的吸热分解反应是在氧气很少或不存在的条件下发生,因此选择材料在氮气下的热失重行为作为特征数据。

2.2 热量与CO₂释放

作为火势发展蔓延的内在驱动力,热释放速率的定义为材料的质量损失率乘以其单位面积的有效燃烧热。聚合物燃烧释放的热量由有机成分分解产生的可燃成分燃烧产生的热量决定。Tewarson^[7]给出了燃烧热的定义,但理论燃烧热 Δh_c 难以准确测量,因为材料在真实的火灾中通常是不完全燃烧的。Wichman^[4]提出了一种依据耗氧原理的简洁、精确计算热释放的方法,其基本的工作原理是:对于各种碳氢化合物燃料,每消耗单位质量氧气产生的燃烧热几乎稳定在13.1 kJ/g。

聚合物的其他性质也可能影响热释放速率,包括复合材料分解时表面发射率的变化、热通量和氧含量的变化等^[8]。Patel等^[9]对热解过程进行数值建模确定了聚合

物材料的物理和化学性质对热释放的影响,统计聚合物典型参数的变化范围作为输入值。如表 1 所示,聚合物材料的物理性质(密度、热导率、热容、热惯性、反射率和吸收系数等)主要影响燃烧热量的释放进程,而对热释放速率峰值(peak of heat release rate, PHRR)的影响程度

较小。聚合物材料的化学性质(分解热、热解温度和燃烧热)则对 PHRR 具有显著影响。综上,在众多反映火灾特性的参数中,热释放被普遍认为是影响材料火灾危险性的最重要一项。

表 1 聚合物材料理化性质对热量释放的影响^[9]

Table 1 Effects of physicochemical properties of polymer materials on heat release^[9]

Physicochemical properties	Time to ignition, t_{ig}	PHRR	Time to PHRR, t_{PHRR}
Density, ρ	Increase with ρ increasing	Basically unchanged	Decrease with ρ increasing
Thermal conductivity, K	Increase with K increasing	Basically unchanged	Decrease with K increasing
Heat capacity, C	Increase with C increasing	Basically unchanged	Increase with C increasing
Thermal inertia	Increase with thermal inertia increasing	Basically unchanged	Increase with thermal inertia increasing
Reflectivity, r	Increase with r increasing	Decrease with r increasing	Increase with r increasing
Absorption coefficient, α	Decrease with α increasing	Increase with α increasing	Increase with α increasing
Decomposition heat, h_{dec}	Basically unchanged	Decrease with h_{dec} increasing	Increase with h_{dec} increasing
Pyrolysis temperature, T_p	Decrease with T_p increasing	Decrease with T_p increasing	Increase with T_p increasing
Combustion heat, h_c	Basically unchanged	Increase with h_c increasing	Basically unchanged

作为火灾的关键参数,先前的研究讨论了热释放在火灾中的重要性。从火灾发展顺序的角度来看,局部点火是火灾的起始阶段,由此产生的热量释放达到足以维持火灾的强度,进一步产生烟气和有毒气体。此外,热量释放数据是预测实际火灾规模和进行火灾危险分析所必需的。总之,热量是火灾典型的能量释放形式,被认为是预测火灾危险的最佳测试指标。作为伴随热量释放的完全燃烧产物,CO₂ 具有类似于热量的释放速率和总释放量规律。从影响后果角度出发,CO₂ 仅表现为对可燃气体的稀释和窒息危害,其本质危害的重要性较小。此外,从统计学上分析,CO₂ 与热量释放呈现出类似的规律和数据特征,能够作为热量释放规律的有效印证和补充。因此,将 CO₂ 纳入热量危害准则层。

2.3 烟气与 CO 释放

聚合物基体的热分解及燃烧产生大量的多环芳烃^[6],其在气相中会凝聚形成小于 2 μm 的细小颗粒,以烟的形式释放。烟雾“富含固体”的性质导致高的消光性,在火灾中会降低能见度,使试图逃离火灾的人员迷失方向,从而阻碍人员逃生。CO 是所有碳氢化合物燃烧产生的最普遍和最典型性的共同产物,被认为是火灾产生的最重要的单一有毒气体^[4]。在不含氯或氮等元素的体系中,CO 通常被认为是火灾烟气中最重要甚至唯一具有毒理学意义的气体。

3 单一维度的材料火灾危险性评价研究

燃烧气体是火灾中的重要产物。Morimoto 等^[10]研究了各种聚合物,如聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、尼龙 66、聚氨酯(PU)和聚丙烯酰胺(PAM)在 700~800 $^{\circ}\text{C}$ 的氮气和空气下的热解产物。主要的气态烃类产物为 CH₄、C₂H₆ 和 C₂H₂。所有含氮聚合物在 N₂ 气氛下均产生氰化氢(HCN)。尼龙 66 和 PAM 燃烧产生氨气,而 N₂ 气氛下除 PU 外的所有聚合物均会产生氨气。含硫化物物的气态产物包含 SO₂。研究表明:低温热解或降解下的产物分子量较高,一般称为挥发性产物,其在随后的过程中被引燃发生燃烧,而高温热解产物的分子量则显著降低。此外,Michal 等^[11]使用 GC-MS 研究了 PE 和 PP 在空气中的热氧化,PE 的热解产物主要包括醛类(48.2%)、烯烃(25%)、石蜡(11.9%)和酮类(2.8%),而 PP 的主要热解产物则为甲基烷基酮(57.4%)。他们认为,PE 和 PP 的燃烧和热解不会产生大量的有毒化合物,尽管确实出现了少量的有毒气体,例如 PE 的丙烯酸,PP 的巴豆醛。值得注意的是,他们没有测量 CO。

对于任何聚合物,燃烧产物中 CO 的产生具有典型性,这是因为即使最简单的碳氢化合物 CH₄ 燃烧,其高温气相燃烧仍然是分多步的,其中重要的中间体是 CO。

Wichman 等^[4]的研究认为中间体 CO 的生成反应基本上是无限制的, 然而 CO 氧化为最终产物 CO₂ 的反应则是缓慢的。有研究将最简单的 CH₄ 高温氧化分为更复杂的三步或四步, 但都认为 CO 氧化为 CO₂ 是限制反应速率的关键步骤, CO 的产率仅取决于燃烧条件而不是聚合物类型。一方面, 相对较低的温度下发生材料的阴燃和初始热降解, 较高的温度对应于明火和气相燃烧, CO 在各种温度区间的热氧化过程中均有释放。较低温度下的热分解是材料发展到燃烧的必经阶段, 被认为是低水平的、很大程度上未被发现的火灾, 因此在这一温度范围内的时间尺度通常较长。在长时间的低温热降解或阴燃过程中, 大多数碳氢化合物依然会释放气态挥发物和有毒物质, 木材基纤维素材料在约 300 °C 时的分解会释放出 CO。由于低温下的反应速率缓慢, CO 通常会长时间释放。另一方面, 高温范围内的明火和气相燃烧与人类可感知的火灾联系更为密切。Brauman^[12]在 10 L/min 的横向空气气流中辐射加热 PP、混合聚酯和 PS 样条, 结果表明: CO 释放随着烟雾的增加而增加, 并且阻燃剂 Sb₂O₃ 的引入虽然降低了 CO₂ 释放, 但导致了 CO 的增加。Michal 等^[11]的研究表明: 影响 CO 释放最重要的因素之一是氧含量; 真实火灾从开始到结束的温度变化范围很大, 而聚合物材料燃烧的中间产物 CO 释放随温度的升高而降低, 但当反应温度进一步升高时, CO 的释放并不会迅速消失。

Morikawa^[13]采用小规模测试研究了许多聚合物的分解产物的毒性, 如 PE、PP、PMMA、尼龙-6、PAN、PU、铁杉木和云杉木等的。在毒性、缺氧和热量这 3 种火灾危险威胁中, 毒性被认为是最重要的威胁, 其次是热量和缺氧。将燃烧、热解和热氧化副产物同 Marhold 构建的危险指数、冲击暴露的临界浓度以及生理危险(例如刺激、恶心、麻醉作用)比较可以评估产物的毒理学危害。Michal 根据 Marhold 的研究比较得出^[11], PP 燃烧副产物的实际危险程度特性表包含了 55 种燃烧副产物, 并采用了以下权重标度值: HCN、H₂S=9; CO=8; COCl₂=7; Cl₂=5; 环氧乙烷、二硫化碳=4; SO₂=3; NH₃=2; 甲烷=1。此外, 在标准 ISO 19706-2011 中将 CO/CO₂ 作为判断燃烧状态的关键指标, 这意味着 CO 作为不完全燃烧的产物能够反映材料的燃烧状态。Stec 等^[14]比较了阻燃玻纤增强聚碳酸酯(PC)在通风良好、通风不足和大规模火灾下燃烧产物的有效剂量分数, CO 的贡献稳定在约 80%。PC 本身及该研究构建的固磷阻燃体系并未引入含氮、硫、氯等能够显著增加烟气复杂性和毒性的组分, 因此 CO 能够作为反映该体系燃烧气体毒性的关键产物。飞机、高铁等受限空间的火灾发展往往非常迅速, 必须

考虑 CO 的毒性作用这一重要因素, 因为在封闭的空间中, 被困者可能会遭受长时间的暴露。据统计, CO 中毒大约引起了 2/3 的火灾相关死亡^[15]。此外, CO₂ 也是燃烧的主要气体产物之一。相比之下, CO₂ 相对无毒。

阻燃剂对材料热危害和非热危害的影响各不相同, 有些阻燃剂能够同时降低热危害和非热危害, 而有些则表现为降低热释放但增加非热危害。Herpol^[16]的研究认为, 即使一些材料在阻燃剂处理后表现出更好的耐燃性(毒性增强), 但似乎很难说明总体趋势。Babrauskas 等的研究工作^[17]强调了火灾的物理特征, 例如建筑物场景、烟雾产生率、烟雾扩散排出情况(例如来自窗户)和受困人群的特征对火灾危险性的影响。只有这些因素都得到了恰当和全面考虑时, 综合得出的火灾危险才具有逻辑意义。当前的研究方法仅基于材料燃烧参数危害性单一比较或仅着眼于火灾危害本身, 缺失了对材料火灾危险性关键信息的考虑, 具有较高的主观性。

4 多维度权重融合的材料火灾危害评估

多属性决策方法根据确定权重过程的不同可分为主观赋权法和客观赋权法。从利用信息的特征分析, 多属性决策综合评价方法一般需要利用数据的 3 类信息, 分别是样本数据大小的物理含义、相关性和波动性^[1, 18, 19]。主观赋权法根据“取决于专业知识”的语句对样本数据大小的物理含义进行判断, 体现的是指标自身属性的重要性^[1]。获得的指标重要性独立于属性(指标)取值而不受其影响, 这能够充分利用指标数据对样本进行评估。主观权重在有效凝聚群体共识的同时也导致了较大的专家主观性, 专家的组成、认知和经验对评价结果造成了很大影响。客观赋权法依据(考虑)数据的波动性或(和)相关性特征^[18, 19], 完全利用指标数据自身的数值确定待评价指标的重要性, 能够有效反映该指标对于评估样本的区分度。这也导致某一指标的权重受到样本数值的影响较大, 对于不同的样本数量及其组合往往会获得不同的权重。其稳定性弱于主观权重, 且一般不能直接反映属性自身的重要性。作为支持科学决策的前提, 已经发展了众多的多属性决策方法, 并在工程学、管理学和商业等领域得到了广泛的应用。典型的多属性决策方法包括层次分析法(analytic hierarchy process, AHP)、层次网络分析法(analytic network process, ANP)、德尔菲法、TOPSIS 法、信息量权重法、熵值法、CRITIC 权重法等^[20]。考虑具体问题时, 需要在对决策问题特征和属性分析的基础上, 选择恰当的评价方法。当前难点在于, 如何确定待评价问题需要考虑的指标特征维度, 并建立决策问题与评价方法间的联系, 从而赋予指标权重可解

释性。为了从不同角度全面、系统地评估材料火灾的危害,在此从样本数据大小的物理含义、相关性和波动性 3 类信息分析危害指标各维度的特征。

4.1 基于本质危害性的材料火灾危害评估

针对数据大小的物理含义,可选择的方法包括 AHP、ANP、优序图法、TOPSIS、RSR 秩和比等。自从被系统阐释以来,AHP 法一直是使用最广泛的方法之一,几乎在所有与决策相关的应用中都有使用。AHP 法提供了一种将主观判断转化为客观度量的有效方法,已经被初步应用于材料火灾危害性的评价。何腾飞等^[21]利用 AHP 法综合了 PU、PP 和 PC 的锥形量热仪测试数据,结果认为 PC 的火灾危险性最低,PP 次之,PU 最高。考

虑到阻燃剂对材料燃烧性能正反两方面的作用,Mu 等^[3]构建了基于 AHP 法的材料燃烧危险性评价模型(图 1),研究了磺酸盐系(PC-S0.1)、聚四氟乙烯抗滴落剂(PC-PTFE)和硅系(PC-Si3)阻燃聚碳酸酯的火灾危险性。最终结果表明,样品的火灾危险性排序为 PC-0>PC-S0.1>PC-PTFE>PC-Si3(图 2)。AHP 法是分层的、自上而下的决策模型结构,需要假设指标间是相互独立的,这是使用 AHP 法作为分析工具的重要前提。几乎在所有已发表的使用 AHP 法进行评估的例子中,都假设了这一原则是成立的。若某些指标实际上相互影响,就会导致一系列问题,避免这一问题的关键在于利用多属性效用理论概念界定每个子系统的关系及边界。

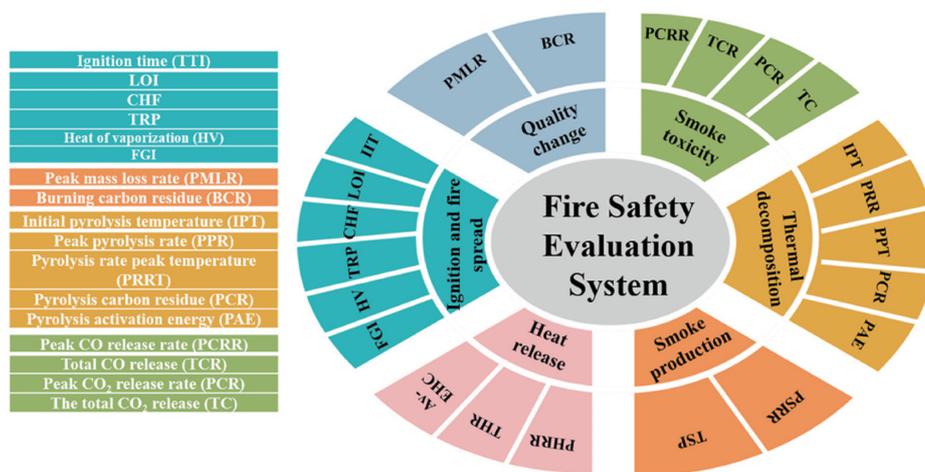


图 1 基于层次分析法(AHP)的阻燃 PC 综合安全评价体系^[3]

Fig. 1 Comprehensive safety evaluation system for flame-retardant polycarbonate based on AHP method^[3]

对于材料火灾危险性评价,其关键是阐明材料燃烧火灾危害性指标间的本质内在关系。Mouritz 等^[8]的研究表明,烟雾产生速率、CO 产量、CO₂ 产量、质量损失率和总质量损失随热释放量线性增加。这充分说明材料火灾危害性指标间是相互影响的,即具有内在的相互联系。因此,AHP 并不能体现和处理这些特征之间的相关性(耦合关系和相互影响)。作为 AHP 的改进方法,ANP 技术是 AHP 的一种更通用形式。ANP 在网络方法的背景下开发,旨在考虑指标之间的关系,允许层次结构中元素之间更复杂的相互依赖关系和反馈,能够有效减少传统 AHP 法的弱点和错误^[22]。ANP 有助于厘清指标之间的关系网络,从而产生更可靠的结果。此外,决策者能够观察子系统间的相互依赖关系,并通过集群和网络结构评估可靠性。因此,ANP 提供了一种有效的材料火灾指标的本质危害性的综合评估方法。

与传统的 AHP 相比,ANP 的一大进步是考虑了各指标间的相互作用和相互影响。Zou 等^[1]构建了基于 ANP

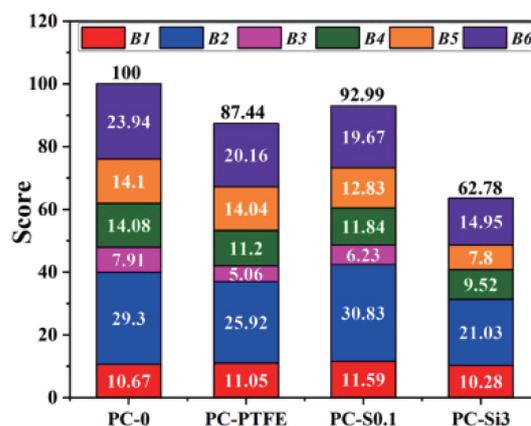


图 2 对阻燃 PC 的综合安全评价结果^[3]

Fig. 2 Comprehensive safety evaluation result of flame retardant polycarbonate^[3]

的材料燃烧火灾危害的指标评估体系(图 3)。以往仅依据经验建立指标间的联系,这容易导致对指标间关系的遗漏或过多考虑。在该研究中,为了客观考虑方案层的

相互影响，以 Pearson 相关分析的相关系数大于 0.5 和 p 值小于 0.05 为标准建立众多因素的相互影响关系。传统 0~1 归一化和纯样归一化方法处理数据时相关关系分别为 42 和 44 对，各指标间的相关性热力图分别如图 4a 和 4b 所示。基于各因素间的耦合关系，建立的 ANP 评价体系如图 3 所示。根据主要指标的特征或属性对各因素进行分类，将类似的因素归入同一准则层。以准则层作为

桥梁建立目标层和方案层的联系，从而构建出了能够全面和真实反映材料火灾危险性的评估体系。

相关因素间的相互比较是获得比较矩阵的主要步骤。为了克服 ANP 成对比较时的专家主观性，该研究提出了一种客观比较方法以获得具有普遍性和应用可扩展性的指标权重。分析方案层的重要性时，专家并不直接给出比较矩阵，而是只给出每个指标因子的绝对重要性比较

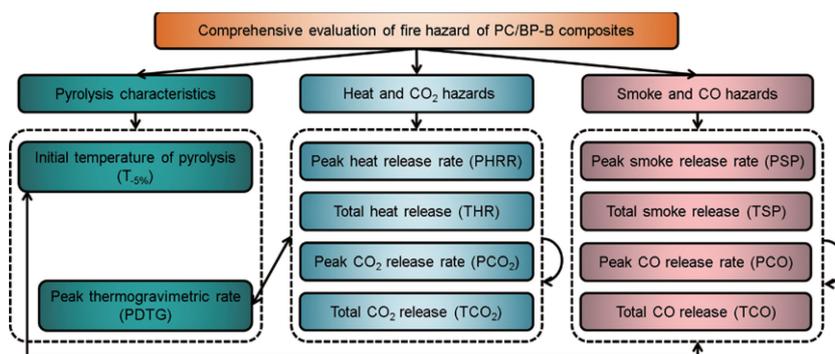


图 3 材料火灾危险性 ANP 评估体系^[1]

Fig. 3 Hierarchical analytic network process (ANP) system of indicator for material fire risk assessment^[1]

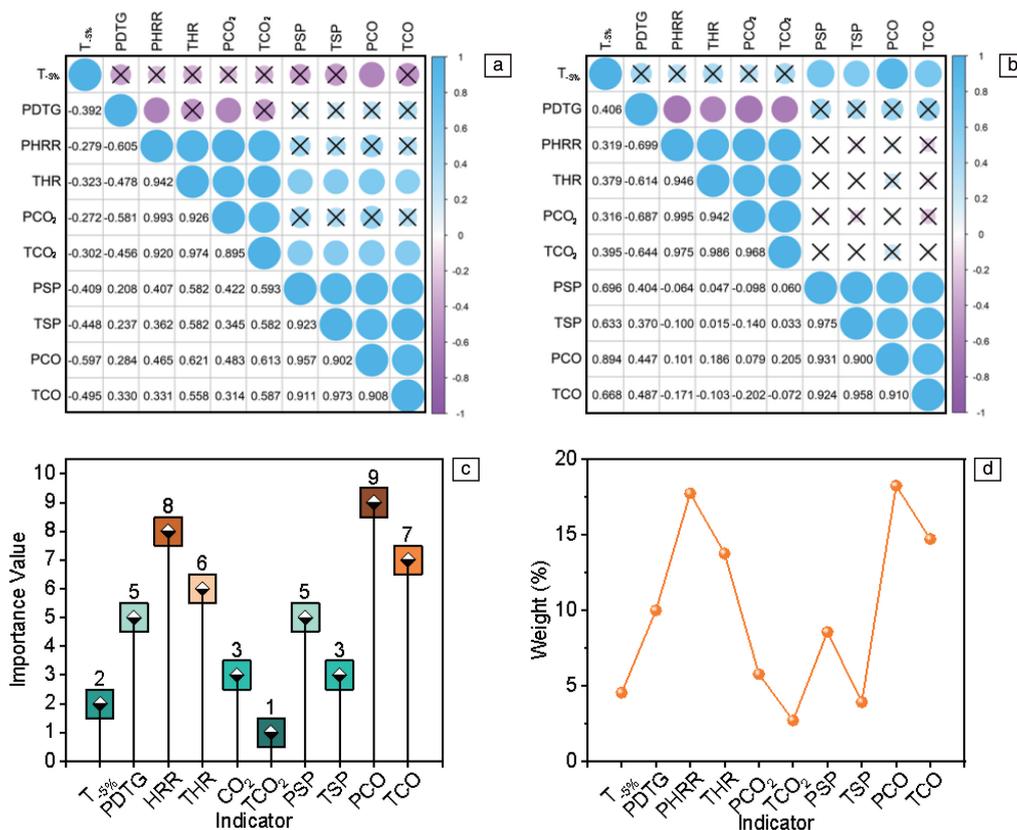


图 4 ANP 权重的计算过程^[1]：通过传统的 0~1 归一化 (a) 和纯样归一化 (b) 方法处理数据获得的指标间相关性热力图；(c) 预先设置的各指标的重要性比较标度值；(d) 获得的每个指标的 ANP 权重

Fig. 4 Calculation process of ANP weight method^[1]：heatmaps of the correlations between different indicators through normalization methods of traditional 0~1 (a) and pure sample (b), (c) pre-setting of importance comparison values for indicators, (d) obtained ANP weights for each indicator

标度值。从这一角度考虑, 该研究的比较中设定认为燃烧特性参数释放速率峰值对火灾危险性的影响可能大于释放总量。采用 1~9 量表对指标重要性进行标记, 该表基于“刺激—反映”理论推导, 且有效性被大量的案例和理论推导验证。最终各指标的重要性比较标度值如图 4c 所示。

在进行方案层间相互比较时, 将其重要性比较标度值做差求绝对值+1 后(若为负数, 则为差值绝对值+1 的倒数)填入比较矩阵的相应位置构建比较矩阵。通过演算判断比较矩阵的一致性。求解比较矩阵时利用特征根法获得排序向量, 依次得到排序矩阵, 计算得到未加权矩阵。经过一致性演算后得到各准则层指标权重。将未加权矩阵乘以准则层权重得到加权矩阵。对加权矩阵进行极限运算能够得到极限矩阵, 矩阵各列的数据则为相应指标的权重, 利用 ANP 法得到的各指标的权重分布如图 4d 所示。图中显示完全依靠数据客观性的权重排序为: $PCO > PHRR > TCO > THR > PDTG > PSP > PCO_2 > T_{-5\%} > TSP > TCO_2$, 这与图 4c 中的比较标度值表现出了良好的一致性。这些结果表明, ANP 法有助于凝聚公众和科学家的共同认知得到相匹配的指标权重, 这充分反映了燃烧指标本质危害性对材料火灾危险性影响的重要程度。

4.2 基于波动性和相关性的权重特征

当前的研究方法仅基于燃烧特性指标危害性比较高分子材料的火灾危险性^[23], 缺失了对材料火灾危险性关键信息的考虑^[3]。首先, 不同燃烧特性指标的数据变化程度各不相同, 高分子材料通常引入的阻燃剂对不同指标的影响程度也是不同的, 这将显著影响材料燃烧特性指标的波动性特征^[24]。其次, 燃烧特性的指标间具有相互影响关系, 其强度具有差异性并受到阻燃剂处理的影响, 这能够通过材料燃烧指标间的相关性反映。总之, 燃烧特性指标的数据波动性和相关性能够有效反映并提取材料火灾危险性的关键客观特征^[20]。作为客观赋权法的有效方法, CRITIC 权重法统筹燃烧数据的波动性和相关性确定特性指标的权重^[24], 这为考虑客观权重提供了靶向性的解决方案。同时, 客观权重法完全基于指标的统计特征, 有助于弱化 ANP 的主观性。选择适当方法的关键在于建立决策问题与评估体系间的内在逻辑联系, 从而赋予评估方法权重可解释性。

作者团队设计并制备了 PC/BP-B 复合材料。随后构建了 CRITIC 评估体系, 测试评估了 PC 及其复合材料的火安全性能(如图 5 所示)^[1]。

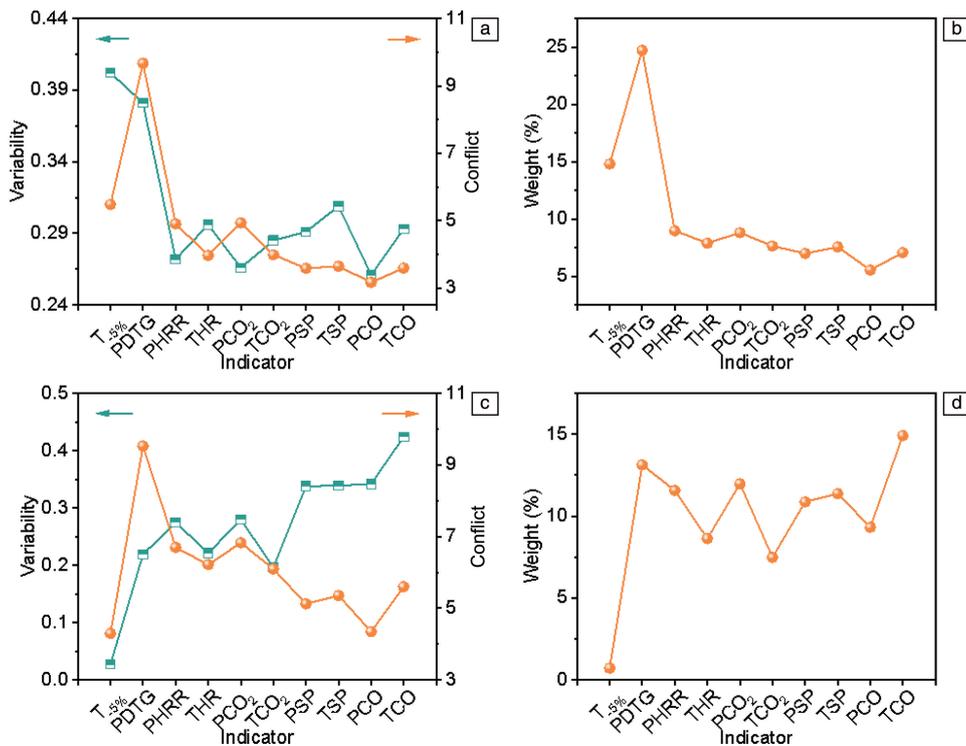


图 5 CRITIC 权重分析结果^[1]: 采用传统的 0~1 归一化方法预处理数据得到的指标变异性和冲突性(a) 以及指标的权重(b), 采用纯样归一化方法预处理数据得到的指标变异性和冲突性(c) 以及指标的权重(d)

Fig. 5 Calculation results of CRITIC^[1]: variability and conflict (a) and weight (b) of indicators after the traditional 0~1 normalization, variability and conflict (c) and weight (d) of indicators after pure sample normalization

对指标数据进行传统 0~1 归一化和逆向化的 CRITIC 计算结果如图 5a 和 5b 所示，纯样归一化和倒数逆向化的计算结果如图 5c 和 5d 所示。可以看到，2 种数据预处理方法获得的指标变异性结果呈现出了大体相反的趋势。传统的 0~1 归一化方法颠倒了指标的变异性规律，而本文新提出的纯样归一化数据预处理过程能够有效提取数据的波动特征。

PDTG 指标具有最高冲突性，这突出了 PDTG 对各指标最高的影响力。传统 0~1 归一化和纯样归一化数据预处理得到的指标 $T_{-5\%}$ 的冲突性分别排序在第二位和第十位，这也显示出了 2 种数据预处理方式导致的差异。除 $T_{-5\%}$ 外，2 种数据预处理方法下其他指标冲突性排序非常类似。但具体的数值，除了 PDTG，其余的指标均为纯样归一化大于传统 0~1 归一化，表明纯样归一化方法对冲突性具有更高的敏感性。综上，该研究提出的纯样归一化数据预处理方法更能提炼材料燃烧指标数据的波动性特征并对相关性关系具有更高的敏感性。传统的 0~1 归一化方法颠倒了指标的波动性规律且对相关性关系不敏感，这导致了对指标权重的错估，且权重对大部分指标的区分度非常微弱。

将指标的变异性数值和冲突性数值相乘后得到指标的信息量，某一指标的信息量与所有指标的信息量之和的比

即为该指标的权重(图 5d)。由于最高的变异性，指标 TCO 获得了最高的权重 14.92%。最高的冲突性促使 PDTG 的权重为第二高(13.13%)，这突出了热解速率对燃烧至关重要的影响。指标 PCO_2 和 PHRR 的权重分别为 11.98% 和 11.57%，THR 和 TCO_2 的权重分别为 8.63% 和 7.48%， CO_2 是 PC/BP-B 复合材料燃烧时伴随热量释放的气体产物，因此热量和 CO_2 释放峰值和总量具有接近的数值和排序。这些结果表明，CRITIC 权重法依据指标数据的内在属性，有效反映了各特性指标的统计规律。

4.3 主客观结合的 ANP-CRITIC 融合权重评估案例

ANP 依据现有的大量文献报道、专家和知识工作者的知识积累和工作经验，比较了相互影响的燃烧特性指标间的相互重要性从而得出各指标的权重，这充分凝聚了群体对各因素危害对火灾危险性影响的共识。然而，主观权重忽视了指标间的相互影响关系和阻燃处理降低不同指标的难易程度，数据波动性和相关性分析能够有效提取指标的这些特征。CRITIC 权重法能够有效提取燃烧特性指标数据的内在属性特征，有效反映了各因素的统计规律。然而，CRITIC 权重法会忽略决策问题本身实际情况，导致部分结果与现实不符合。将综合权重与 PC/BP-B 复合材料体系的燃烧参数相结合，能够有效定量评估 PC/BP-B 复合材料体系的火灾危险性变化(图 6)^[1]。

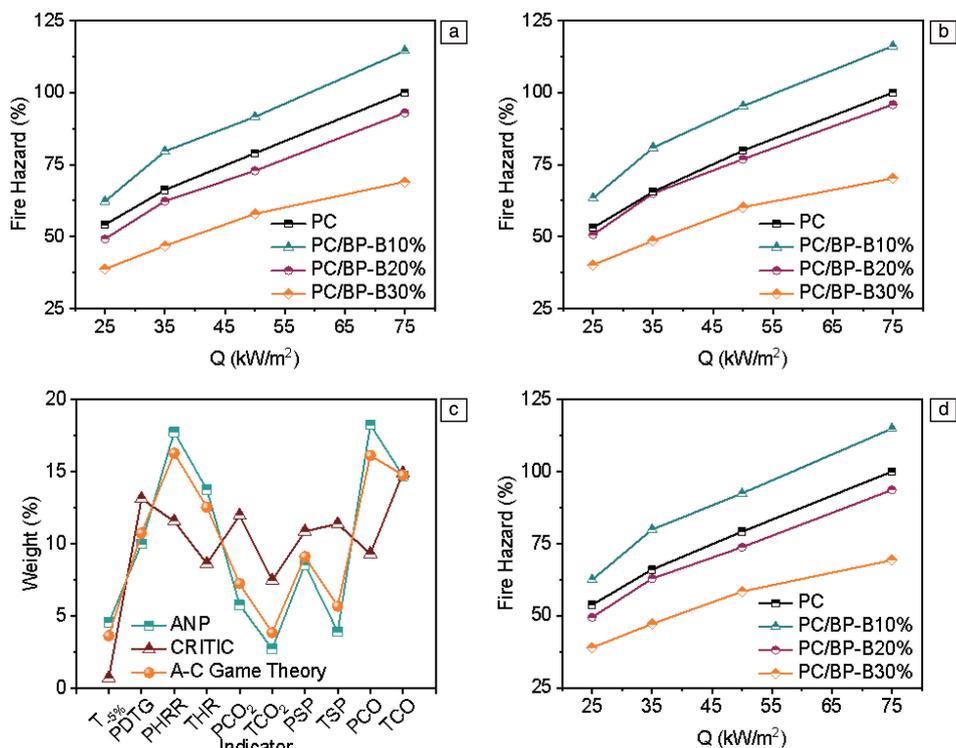


图 6 采用不同方法的不同阻燃剂添加量和热辐射功率下 PC 复合材料火灾危险性定量评估结果^[1]：(a) ANP 法，(b) CRITIC 法，(c) 使用博弈论对 ANP 和 CRITIC 权重进行融合，(d) 融合权重评估结果

Fig. 6 Quantitative assessment of PC composites fire hazard with different flame retardant content and thermal radiation power by different methods^[1]：(a) ANP method, (b) CRITIC method, (c) the integration of ANP and CRITIC weights using game theory, (d) A-C weighting method

对主客观方法权重的集成过程涉及对主客观权重间共识的强化和冲突的平衡。博弈论是平衡多个理性决策者的决策间冲突与合作的数学建模,能够有效找到问题决策的最优解。尽管每个决策都是独立做出的,但在所有决策者共识与妥协的共同作用下存在一种状态,即当其他决策者不改变选择的情况下,任意决策者不会从改变选择中获得增量收益,即也没有改变选择的动力。这些选择的集合可以最大程度地提高所有参与者期待的效用回报,此时的状态被称为纳什均衡。

利用博弈论将 ANP 与 CRITIC 权重融合后(图 6c),得出 PHRR、PCO、TCO 和 THR 是最重要的 4 个指标,这结合了 2 种权重方法的优点。且 CO 危害高于热危害,这凸显了 CO 危害和热危害的重要作用。这些现象证明了融合权重避免了 CRITIC 法低估热解特性和高估 CO₂ 危害的缺点。总之,主客观结合的权重处理过程更为合理。

PC/BP-B 复合材料的火灾危害值随着热辐射功率的升高而增加。综合评估后,PC 及其复合材料火灾危险性的排序为 PC/BP-B10%>PC>PC/BP-B20%>PC/BP-B30%(图 6d)。其中 PC/BP-B10%的火灾危险性高于纯 PC 样品,而样品 PC/BP-B20%和 PC/BP-B30%则在纯 PC 的基础上明显降低。这是样品热解特性、热危害与非热危害综合作用的结果。PC/BP-B10%火灾危险性高于纯 PC 凸显了热解特性和烟气危害准则层指标对综合火灾危害的重要作用,有效提取出了热解准则层和烟气危害准则层指标的劣化增加了火灾危害的特征。与传统的仅考虑单一指标的火灾危险性评估方法相比,主客观结合的综合权重法体现出了各指标对 PC 复合材料火灾危险性的综合作用。因此,在阻燃材料设计过程中需要综合考虑以对各指标产生综合作用,进而达到协同降低综合火灾危险性的目标。因此该研究有助于全面认知材料火灾危害研究的系统性和整体性,强调了阻燃剂的设计及选择需要从系统角度出发综合考虑对复合材料各方面阻燃性能的影响。

4.4 高火灾安全性材料的机器学习预测、合成的展望

本文分析了材料的热解行为、燃烧热量、烟和毒性气体等指标间的相互关系,在本质危险性基础上,进一步凝练出指标的相关性和波动性的客观维度。提出指标数据纯样归一化和相关性分析的方法赋予了权重可解释性和科学性;阐明了样本大小和特征对权重演变趋势的影响规律;揭示了多维度权重融合步骤对权重的影响机制。通过多维度比较协同固磷阻燃材料的火灾危险性差异,开发了能够适应于不同场景的材料火灾危险性综合评估理论和方法。以此为基础,可以进一步利用机器学习算法,揭示材料体系化学结构、元素组成对阻燃性质

的主控因素及其作用机制,建立结构、组成与性质间的因果关系。例如, Xiao 等^[25]以聚合物的结构为基础,通过 2 种随机森林算法对聚合物的基团摩尔能量进行了建模和计算,设计出了具有低的燃烧热量和烟气释放、低的介电常数、高的机械强度的 PC。Wang 等^[26]最近构建了一种能基于真实燃烧产物数据库的高火灾安全性聚合物筛选模型。材料火灾危险性的定量多维评估有助于客观认知材料的火灾危险性,指导阻燃材料设计并管理其火灾风险,推动阻燃材料设计从经验试错等模式向基于大数据机器学习的科学预测及合成的新范式转变。

5 结 语

阻燃材料火灾危害评估是预防、管理和控制典型可燃聚合物材料火灾隐患的基础,同时也是选择适当阻燃体系并评价阻燃剂对聚合物综合影响的关键环节。本文从燃烧产物的角度分析了材料火灾危险性的特征,分析了单一维度的材料火灾危害评估方法的研究进展,阐释了材料火灾安全性评价的多属性决策过程的本质,展望了阻燃材料的发展方向,凝练出未来的发展方向为:需要集合火灾场景等才能获得具有逻辑意义的材料综合火灾危险性评价结果。在考虑本质危险性权重的过程中归纳了其发展趋势,即通过网络层次分析法取代层次分析法衡量元素之间更复杂的相互依赖关系和反馈,以减少传统方法的弱点和错误。进一步通过研究案例总结了材料火灾危害指标数据的相关性和波动性的客观权重维度,并强调了指标数据的纯样归一化预处理方法对获得可解释性权重的重要作用。纳什均衡理论对权重的融合有助于兼顾主客观权重的优点,该体系有助于全面认知材料火灾危害研究的系统性和整体性。以上研究得到以下主要结论。

(1) 从燃烧产物的角度分析了材料火灾危险性的特征,凝练出评估体系热解行为、热量和 CO₂ 释放、烟和毒性气体 3 个层面的准则。其中,热量释放和烟气毒性是被广泛关注的两类指标。

(2) 仅基于材料燃烧参数危险性的单一比较或仅着眼于火灾危害本身,缺失了对材料火灾危险性关键信息的考虑,具有较高的主观性。

(3) 基于对材料火灾危害特征和属性的分析,进一步丰富了权重的来源维度,即:燃烧特性的指标间具有相互影响关系,其强度具有差异性并受到阻燃剂处理的影响,这能够通过材料燃烧指标间的相关性反映,捕获相关性的权重方法包括独立性权重、灰色关联法和 CRITIC 等。此外,不同燃烧特性指标的数据变化程度各不相同,高分子材料通常引入的阻燃剂对不同指标的影

响程度也是不同的, 这将显著影响材料燃烧指标数据的波动性特征。

(4) 为了全面、客观反映材料的火灾危害, 未来的研究更应关注: 由高分子材料和阻燃剂类别引起的多种属性; 由热解特征、燃烧热量、CO₂、烟气、CO 组成的多层次属性; 由描述各指标的释放峰值、释放总量引入的多维度属性等。

(5) 衡量材料火灾危害评估所用权重的合理性应以全面客观反映各指标的特征为标准, 选择适当方法的关键在于建立决策问题与评估体系间的内在逻辑联系, 从而赋予评估方法权重可解释性, 达到全面认知材料火灾危害的系统性和整体性的目标。对阻燃材料研发的启示为: 阻燃剂的设计及选择需要从系统角度出发, 综合考虑对复合材料各方面性能的综合影响。

参考文献 References

- [1] ZOU B, WANG X, LI J J, *et al.* Process Safety and Environmental Protection[J], 2023, 180: 935-944.
- [2] NOVOZHILOV V. Progress in Energy and Combustion Science[J], 2001, 27(6): 611-666.
- [3] MU X W, JIN Z Y, CHU F K, *et al.* Composites Part B: Engineering[J], 2022, 238: 109873.
- [4] WICHMAN I S. Progress in Energy and Combustion Science[J], 2003, 29(3): 247-299.
- [5] BABRAUSKAS V, PEACOCK R D. Fire Safety Journal[J], 1992, 18(3): 255-272.
- [6] LEVCHIK S V, WEIL E D. Polymer International[J], 2004, 53: 1585-1610.
- [7] TEWARSON A. Fire and Materials[J], 1980, 4(4): 185-191.
- [8] MOURITZ A P, MATHYS Z, GIBSON A G. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing[J], 2006, 37(7): 1040-1054.
- [9] PATEL P, HULL T R, STEC A A, *et al.* Polymers for Advanced Technologies[J], 2011, 22(7): 1100-1107.
- [10] MORIMOTO T, TAKEYAMA K I, KONISHI F. Journal of Applied Polymer Science[J], 1976, 20(7): 1967-1976.
- [11] MICHAL J, MITERA J, TARDON S. Fire and Materials[J], 1976, 1(4): 160-168.
- [12] BRAUMAN S K. Journal of Applied Toxicology[J], 1979, 6(4): 228-237.
- [13] MORIKAWA T. Fire and Materials[J], 1988, 12(2): 43-49.
- [14] STEC A, HULL R. Fire Toxicity[M]. Woodhead Publishing, 2010.
- [15] MOWRER F W, BRANNIGAN V. Carbon Monoxide Toxicity[M]. CRC Press, 2000: 513-532.
- [16] HERPOL C. Fire and Materials[J], 1983, 7(4): 193-201.
- [17] BABRAUSKAS V, LEVIN B C, GANN R. Fire Journal[J], 1987, 81(2): 22.
- [18] SADORSKY P. Economic Modelling[J], 2014, 38: 609-618.
- [19] JALILIBAL Z, AMIRI A, CASTAGLIOLA P, *et al.* Computers & Industrial Engineering[J], 2021, 161: 107600.
- [20] ALEMI-ARDAKANI M, MILANI A S, YANNAKOPOULOS S, *et al.* Expert Systems with Applications[J], 2016, 46: 426-438.
- [21] 何腾飞, 王文和, 米红甫, 等. 工业安全与环保[J], 2018, 44(10): 5-8.
- [22] HE T F, WANG W H, MI H P, *et al.* Industrial Safety and Environmental Protection[J], 2018, 44(10): 5-8.
- [23] KHEYBARI S, REZAIE F M, FARAZMAND H. Applied Mathematics and Computation[J], 2020, 367: 124780.
- [24] PARALIKAS A N, LYGEROS A I. Process Safety and Environmental Protection[J], 2005, 83(2): 122-134.
- [25] PARAMANIK A R, SARKAR S, SARKAR B. Computers & Industrial Engineering[J], 2022, 169: 108138.
- [26] XIAO X X, BAI T Y, ZHANG Q, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2024, 484: 149565.
- [27] WANG R, FU T, YANG Y J, *et al.* Research[J], 2024, 7: 0406.

(编辑 惠 琼)