

膨胀阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料热降解及燃烧产烟研究*

许冬梅 郝建薇** 刘国胜 谢松明

(北京理工大学材料学院 阻燃材料研究国家专业实验室 北京 100081)

摘要 采用热失重、X-射线光电子能谱分析、氧指数及烟密度测试等方法研究了可膨胀石墨(EG)与聚磷酸铵(APP)复配膨胀阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料(RPUF)的热降解、燃烧性能及产烟行为.在此基础上利用锥形量热仪考察了EG/APP对磷酸三(β -氯异丙基)酯(TCPP)阻燃RPUF体系燃烧性能的影响.研究表明,EG与APP间的相互作用导致了EG/APP体系高温阶段失重速率下降、残炭量显著上升;EG/APP与RPUF之间的成炭作用以APP的化学成炭为主.与RPUF比较,RPUF/EG/APP的氧指数由19.8%提高至35.4%的同时,烟密度没有显著上升.对比EG、APP及EG/APP阻燃RPUF,体系残炭量越高、炭层耐热氧化能力越强,氧指数就越大;残炭表面越致密,产烟量就越少.添加EG/APP可显著降低含卤体系RPUF/TCPP的热释放、烟释放及CO释放速率,体现了EG与APP复合体系物理与化学膨胀结合的优势.

关键词 硬质聚氨酯泡沫, 膨胀阻燃, 热降解, 可膨胀石墨, 聚磷酸铵

硬质聚氨酯泡沫塑料(RPUF)的导热系数在现有泡沫塑料中是最低的,同时具有抗压强度高、粘结性好及易于加工等优点.因而,RPUF在替代传统无机隔热保温材料,用于建筑节能方面具有显著优势^[1].2010年中国用于建筑节能领域的RPUF仅占RPUF市场的23%,而欧美发达国家达到了55%^[2].相对于无机隔热保温材料,RPUF密度低、表面积大、易于燃烧、产烟毒性的问题,以及普遍采用的含卤阻燃RPUF产烟量大的缺点限制了其在建筑节能,尤其是高层建筑上的应用.

以聚磷酸铵(APP)为主的酸源、炭源和气源组成的膨胀阻燃聚合物体系^[3,4]及以可膨胀石墨(EG)为主复配的膨胀阻燃聚合物体系^[5-9]均具有阻燃效果好、低烟、低毒等优点.尤其是后者,多用于RPUF的低烟阻燃.近年,由于RPUF在建筑节能领域应用需求的牵引,阻燃RPUF再度受到国内外工业及学术界的关注,出现了EG分别与含磷阻燃剂^[10-12]、二氧化硅晶须^[13]及甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物^[14]等复配应用于RPUF的研究.

EG多用于膨胀阻燃RPUF是与其作用机理有关.EG是一种石墨层间化合物,主要由天然晶状石墨经化学氧化法或电化学法制得,其中硫酸氧化法在工业界普遍采用,硫酸氧化法制备的硫

酸插层EG应用最为普遍^[15,16].EG受热膨胀是通过硫酸与石墨原子间的氧化还原反应^[17]而产生:



EG膨胀形成的“蠕虫”状残炭会迅速堵塞多孔RPUF的表面,一定程度上阻隔了火焰的传播^[18],因此,EG非常适合于RPUF的阻燃.EG属物理膨胀阻燃机理,受热自身膨胀成炭阻燃.EG虽具有膨胀速度快、膨胀倍率高、阻燃效果好的优点,但其阻燃效率受粒径大小、密度和添加量的影响^[19-21].尤其是“爆米花效应(popcorn effect)”^[22],即松散的“蠕虫”状炭层,在火焰冲击扰动下容易脱落,严重影响着EG阻燃及抑烟作用的发挥.EG与含磷阻燃剂,尤其是与APP复合阻燃RPUF可有效缓解“爆米花效应”.其机理与EG“蠕虫”状炭层被APP热解产物多磷酸粘结有关.

EG与APP阻燃RPUF热降解及作用机理的研究已有报道^[23-25],为了深入有关膨胀阻燃机理的研究及发展适用于RPUF的阻燃抑烟体系,本文对EG、APP、EG/APP热降解及残炭进行分析的同时,研究了RPUF/EG、RPUF/APP及RPUF/EG/APP阻燃体系氧指数、烟密度及残炭之间的关系,考察了EG/APP用于RPUF/TCPP体系的燃烧性能,对EG与APP复合阻燃RPUF的热降

* 2012-08-31 收稿,2012-12-11 修稿.

** 通讯联系人,E-mail:hjw@bit.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12264

解与燃烧性能之间的关系做了较为深入的探讨.

1 实验部分

1.1 原料

聚醚多元醇组合料,磷酸三(β-氯异丙基)酯(TCPP)阻燃聚醚多元醇组合料,二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI),巴斯夫公司;可膨胀石墨(EG),ADT249,石家庄科鹏阻燃材料厂;聚磷酸铵(APP),杭州捷尔思阻燃化工有限公司.

1.2 阻燃 RPUF 试样制备

采用手工一步发泡法,将 45 份的阻燃剂与 80 份聚醚多元醇组合料混合均匀,再与 100 份 MDI 混合搅拌反应,于模具中发泡成型.发泡制得的试样 RPUF 的密度为 33 kg/m³,阻燃 RPUF 的密度为 (72 ± 3) kg/m³.

1.3 测试方法

采用 TG 209F1 型热重分析仪分别在 N₂ 和空气气氛下对样品进行热分析,得到 TG 及 DTG 曲线,升温速率 20 K/min,气体流量 60 mL/min. 使用 PHI QUANTERA-II SXM 能谱仪进行 X-射线光电子能谱分析(XPS),光源 Al Kα(1486.5 eV),功率 25 W,通能 26.0 eV,以 284.8 eV 为污染碳 C1s 定标,扣除荷电效应. 采用 HFTA II 氧指数仪,据 GB/T 2406.2-2009 测试氧指数(LOI). 采用 JCY-2 型烟密度测试仪,据 GB/T 8627-2007 测试最大烟密度及烟密度等级. 试样的残炭形貌由 HITACHI 扫描电子显微镜 TM3000 和数码相机拍摄. 用 FTT 0007 型锥形量热仪(CONE),据 GB/T 16172-2007 测试热释放速率等参数,试样水平放置,辐射照度 50 kW/m².

2 结果与讨论

2.1 EG/APP 的热降解及残炭形貌

图 1 和表 1 给出了 APP、EG 及 EG/APP 复合物的热失重(TG)及微分热失重(DTG)曲线和数据. 从中可看出,APP、EG 均为两个热降解阶段. APP 第一阶段(260 ~ 480 ℃)主要是 NH₃ 和 H₂O 的释放^[26],形成聚磷酸,失重约 17%;第二阶段(525 ~ 800 ℃)主要是聚磷酸降解^[26]生成挥发性磷氧化物 P₂O₅ 等,热失重很快,约 68%. EG 的热失重先于 APP,在 140 ~ 180 ℃ 范围内其表面残留水分挥发,失重约 5%;180 ~ 300 ℃ 为主要热解阶段,失重达 47%,热解为“蠕虫状”产物,该过程对应于 EG 的急剧膨胀阶段,源自插层剂 H₂SO₄, HSO₄⁻ 与石墨碳原子之间的氧化还原反应,释放 CO₂, H₂O 及 SO₂ 等气体所致.

EG/APP 复合物的热降解大致分为两个阶段,EG/APP 的 TG 试验曲线于 223 ℃ 后位于计算曲线之上,说明 EG 与 APP 之间有相互作用及良好的匹配性. 主要表现在 EG 的显著失重过程(180 ~ 300 ℃)与 APP 热解为聚磷酸的过程(260 ~ 480 ℃)有交叠,此时的聚磷酸粘结、渗透在 EG 生成的“蠕虫状”炭层上,导致 500 ℃ 后 APP 热解产物 PO 化合物更多的留在了凝聚相,从而 EG/APP 的第二阶段的热失重速率明显降低,800 ℃ 下的残炭量显著上升,较理论计算值提高了 19%.

图 2 中(a) ~ (e) 给出了空气气氛下马弗炉加热 EG/APP 复合物分别至 260 ℃, 350 ℃, 550 ℃ 和 800 ℃ 与 EG 加热至 800 ℃ 时残余物的 SEM 形貌对比图片. 观察图 2(a) ~ 2(e) 可见,

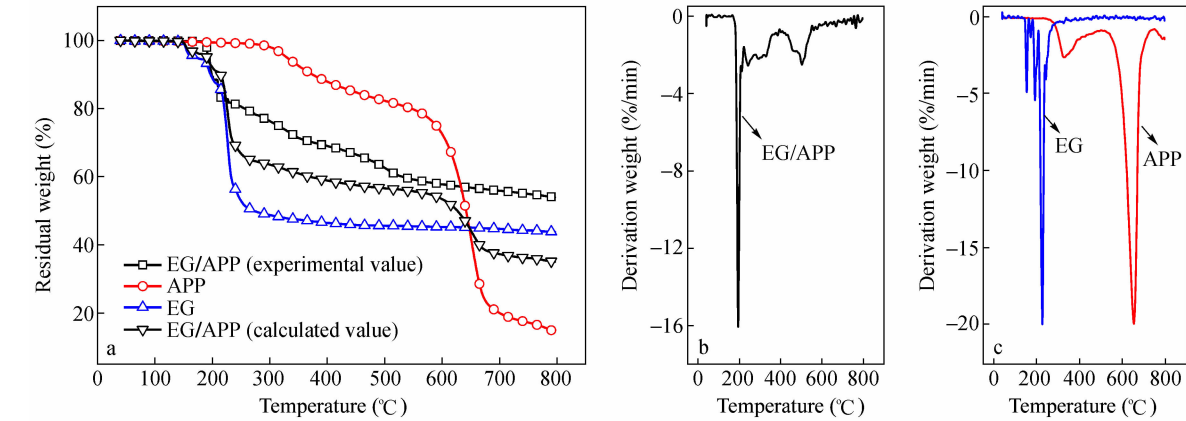


Fig. 1 TG (a) and DTG (b and c) curves of EG, APP and EG/APP composites in N₂

260 ℃ 下 EG 没有完全膨胀,APP 仍为固体状态; 350 ℃ 下 EG 完全膨胀,多磷酸已渗入到 EG 蠕虫状残炭中;550 ℃ 下 EG 蠕虫状残炭上残留有白色 PO 化合物;800 ℃ 下与单纯 EG 产物形貌对比,

EG/APP 复合物残炭相对更为致密. EG/APP 热解残炭微观形貌的表征证实了热失重的研究结果,即 APP 与 EG 间存在的相互作用增强了高温下炭层的致密性与热稳定性.

Table 1 Data of TG and DTG for EG,APP and EG/APP composites in N₂

Sample (mass ratio)	Step	Temperature range (℃)	Weight loss partial (%)	R_{peak}/T_{peak} (% · min ⁻¹ / ℃)	CR_{exp}^a (%) (800 ℃)	CR_{cal}^b (%) (800 ℃)	ΔCR^c (800 ℃)
APP	1	260 ~ 480	17	2. 6/330	14. 5	—	—
	2	525 ~ 800	68	19. 9/650			
EG	1	140 ~ 180	5	4. 7/155	43. 8	—	—
	2	180 ~ 300	47	19. 7/225			
EG/APP (7: 3)	1	160 ~ 400	31	15. 8/195	54. 0	35. 0	19. 0
	2	400 ~ 600	11	2. 5/500			

^a CR_{exp} is the experimental value of char residue; ^b CR_{cal} is the calculated value of char residue; ^c $\Delta CR = CR_{exp} - CR_{cal}$

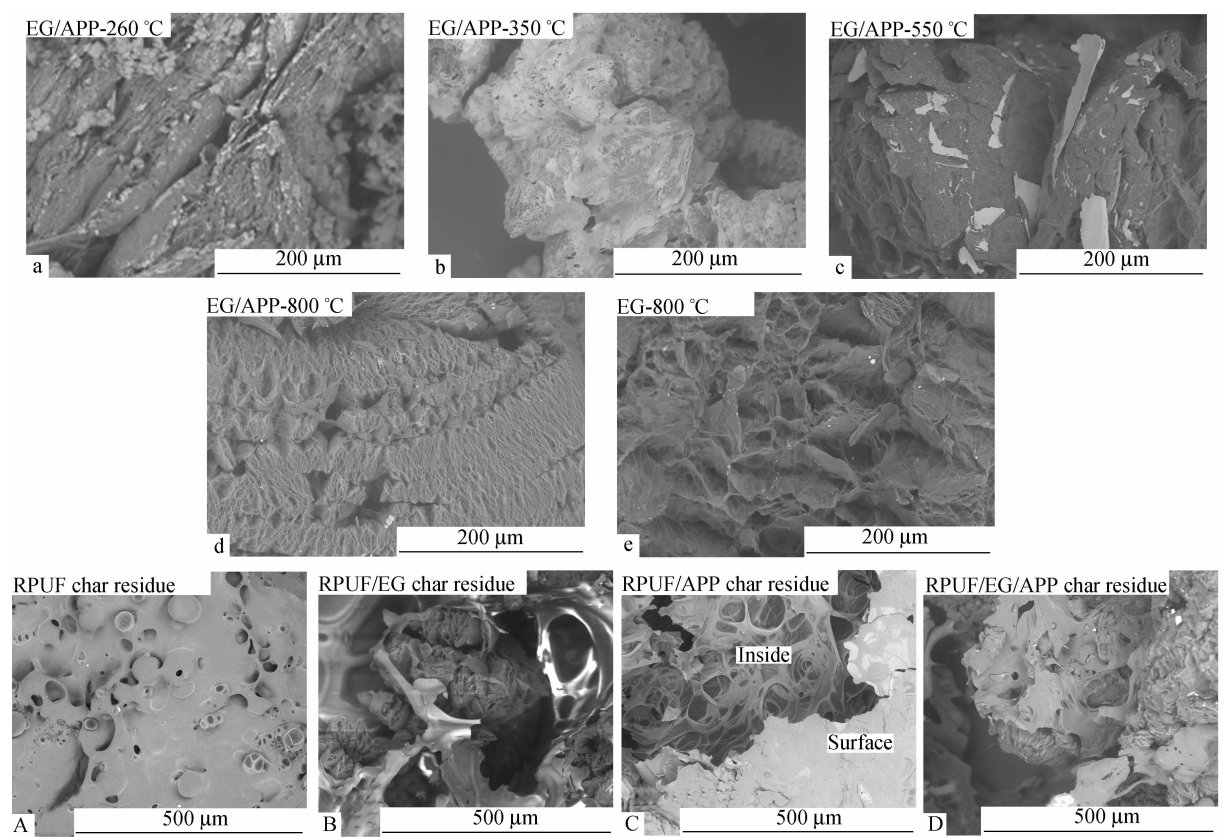


Fig. 2 SEM micrographs of the char samples,including (a) ~ (e) obtained from EG/APP at (a) 260 ℃ , (b) 350 ℃ , (c) 550 ℃ , (d) 800 ℃ and EG at (e) 800 ℃ in a muffle furnace in air and (A) ~ (D) obtained from RPUF and flame retardant RPUF after smoke density test

2.2 RPUF/EG/APP 的热降解

将 EG/APP 复合物添加于 RPUF, 并与 RPUF/EG,RPUF/APP 及 RPUF 进行了热失重对比分析,图 3 及表 2 给出了氮气氛下相应的曲线和数据. 结果表明,添加 EG/APP 后,第一阶段热失重明显减小,第二阶段失重速率显著下降,

800 ℃ 时的残炭量有较大提高. 值得关注的有两点:(1) RPUF/EG/APP 第一热解阶段 (131 ~ 410 ℃) 对应着 RPUF 热解出炭源多元醇,EG 热解产生“蠕虫”残炭及 APP 热解出酸源多磷酸. 多磷酸不仅加快了 RPUF 的解聚^[22],同时也粘结了松散的“蠕虫状”炭层,并使多元醇炭源脱水、交联,形

成了热稳定性更好的膨胀炭层,导致第二热解阶段(410~525 ℃)的失重量与失重速率下降及残炭量的上升;(2)800 ℃残炭量的试验与计算结果的差值 ΔCR 由高到低的顺序为 RPUF/APP >

RPUF/EG/APP>RPUF/EG,意味着 APP 与 RPUF 间的化学成炭作用较 EG 与 RPUF 之间的物理阻隔成炭作用更强,同时也说明 RPUF/EG/APP 体系残炭量的增加主要是 APP 的贡献。

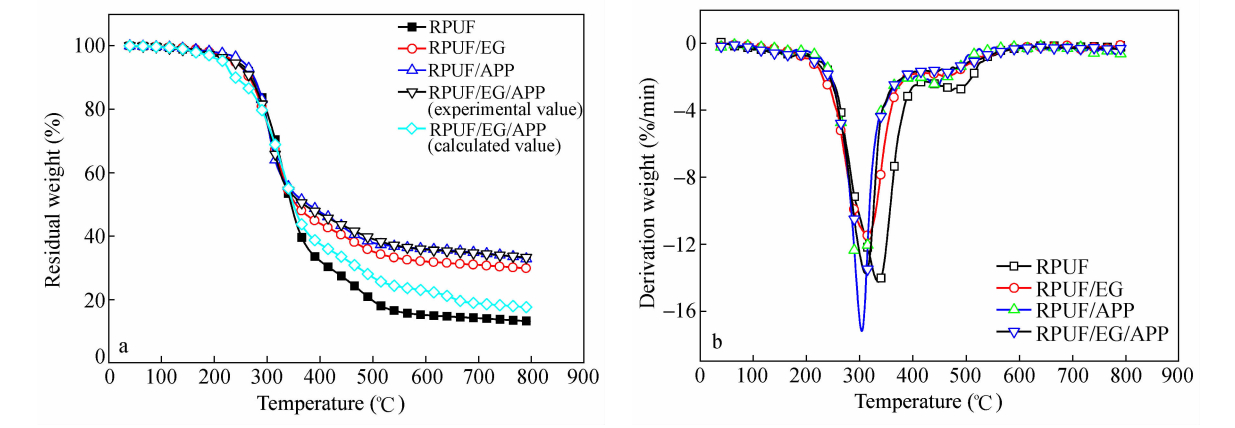


Fig. 3 TG (a) and DTG (b) curves of RPUF,RPUF/EG,RPUF/APP and RPUF/EG/APP composites in N₂

Table 2 Data of TG and DTG for RPUF,RPUF/EG,RPUF/APP and RPUF/EG/APP composites in N₂

Sample (mass ratio)	$T_{5\%}$ ^a (℃)	Step	Temperature range (℃)	Weight loss partial (%)	R_{peak}/T_{peak} (%·min ⁻¹ /℃)	CR_{exp} (%) (800℃)	CR_{cal} (%) (800℃)	ΔCR (800℃)
RPUF	242	1	134~410	70	14.2/334	13.2	—	—
		2	410~580	14	2.7/490			
RPUF/APP (80:20)	254	1	154~410	53	17.1/300	32.7	13.5	19.2
		2	410~580	11	2.5/448			
RPUF/EG (80:20)	238	1	160~410	57	11.4/310	29.9	19.3	10.6
		2	410~580	11	2.0/467			
RPUF/EG/APP (80:14:6)	234	1	131~410	54	13.6/307	33.2	17.6	15.6
		2	410~525	10	1.6/469			

^a $T_{5\%}$ is temperature of 5% weight loss.

图4与表3给出了阻燃RPUF在空气氛下的热失重曲线及数据,与氮气氛下比较,阻燃RPUF的热分解阶段由2段变为3段,显著不同的有两点:(1)各体系第二失重峰对应的温度均有延后,第三阶段的最大热失重速率由小到大的顺序及800 ℃下残炭量由高到低的顺序 RPUF/EG/APP>RPUF/EG>RPUF/APP与LOI(见2.4节表5)由大到小的顺序是一致的;(2)与其他阻燃RPUF相比,RPUF/APP第二分解阶段的失重速率最小,而第三热解阶段的失重速率及失重比例都是最大的,这意味着化学膨胀体系RPUF/APP不及物理与化学膨胀结合体系RPUF/EG/APP残炭的热氧化稳定性好.另外,从氮气与空气气氛下残炭量的变化 ΔCR_{N-A} 来看,氧气的参与导致各体系高温残炭量普遍下降,而RPUF/EG/APP体系的 ΔCR_{N-A} 最小,即耐受热氧化的能力更强。

2.3 阻燃RPUF的XPS分析

X-射线光电子能谱(XPS)主要用于分析样品表面元素的化学状态.对RPUF/APP,RPUF/EG及RPUF/EG/APP体系在空气气氛下550 ℃和800 ℃时残炭进行了XPS表征,根据相关碳材料的XPS分析^[27~30],采用Gaussian-Lorentzian法对Cl_s谱进行了曲线拟合,分解为284.6,285.4,286.2和289.1 eV 4个峰,分别对应于C—C,C=C(石墨炭和类石墨芳烃炭),C—N,C—O,C(O)O基团,同时计算了代表各基团相对含量的分峰面积百分比,结果见表4.炭层中C—C和C=C为相对最稳定的结构,其耐热氧化能力相对最强.因此,残炭中C—C和C=C的含量越高,体系的耐热氧化能力越强.由表4可以看出,温度从550 ℃升至800 ℃时,RPUF/APP残炭中C—C和C=C的相对含量降至52.6%,为3个体系中

最低;而 RPUF/EG 和 RPUF/EG/APP 残炭中 C—C 和 C=C 的相对含量均升高,其中 EG/APP 复合

阻燃 RPUF 体系升至 72.5%,其耐热氧化能力最强. XPS 上述表征结果与热失重分析一致.

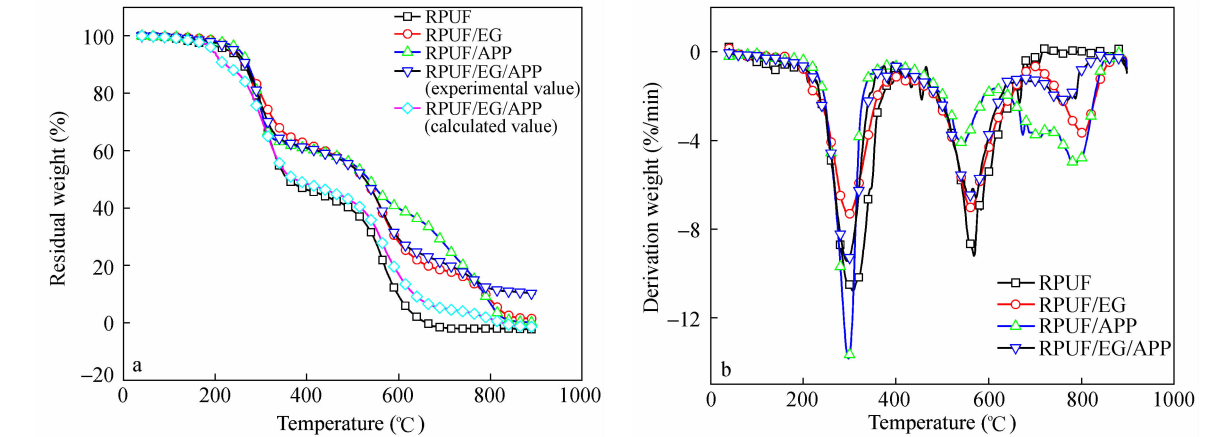


Fig. 4 TG (a) and DTG (b) curves of RPUF,RPUF/EG,RPUF/APP and RPUF/EG/APP composites in air

Table 3 Data of TG and DTG for RPUF,RPUF/EG,RPUF/APP and RPUF/EG/APP composites in air

Sample (mass ratio)	$T_{5\%}$ ($^{\circ}\text{C}$)	Step	Temperature range ($^{\circ}\text{C}$)	Weight loss partial (%)	$R_{\text{peak}}/T_{\text{peak}}$ ($\% \cdot \text{min}^{-1}/^{\circ}\text{C}$)	CR_{exp} (%) (800 $^{\circ}\text{C}$)	$\Delta CR_{\text{N-A}}$ ^a (800 $^{\circ}\text{C}$)
RPUF	228	1	117 ~ 410	54	10.8/307	—	—
		2	410 ~ 720	46	9.2/567		
RPUF/APP (80:20)	253	1	150 ~ 410	40	13.8/297	6.8	25.9
		2	410 ~ 610	21	4.2/545		
		3	610 ~ 900	39	5.1/785		
RPUF/EG (80:20)	240	1	170 ~ 410	38	7.3/297	8.2	21.7
		2	410 ~ 695	47	7.0/561		
		3	695 ~ 900	14	3.7/800		
RPUF/EG/APP (80:14:6)	240	1	144 ~ 410	39	9.4/295	12.0	21.2
		2	410 ~ 663	38	6.5/556		
		3	663 ~ 900	13	2.2/772		

^a $\Delta CR_{\text{N-A}}$ is a CR_{exp} difference value between in N_2 and air.

Table 4 Cls curve-fitting of char residue of flame retardant RPUF at different temperatures

Identification	550 $^{\circ}\text{C}$						800 $^{\circ}\text{C}$					
	RPUF/APP		RPUF/EG		RPUF/EG/APP		RPUF/APP		RPUF/EG		RPUF/EG/APP	
	BE ^a	A ^b	BE	A	BE	A	BE	A	BE	A	BE	A
	(eV)	(%)	(eV)	(%)	(eV)	(%)	(eV)	(%)	(eV)	(%)	(eV)	(%)
C—C, C=C	284.6	65.1	284.6	57.9	284.7	62.8	284.6	52.6	284.6	61.1	284.7	72.5
C—N	285.4	15.9	285.2	28.5	285.4	6.9	285.4	25.1	285.2	38.7	285.3	14.0
C—O	286.2	12.9	286.2	12.9	286.3	27.1	286.2	18.3	286.2	0.2	286.2	13.4
C(O)O	289.1	6.1	289.1	0.7	289.1	3.2	289.1	4.0	289.1	0	289.2	0.1

^aBE-binding energy; ^bA-Peak area percentage

2.4 RPUF/EG/APP 氧指数及烟密度

表 5 给出了 RPUF/EG/APP 等体系的氧指数及烟密度测试结果. 从中可见,添加相同量阻燃剂后,各体系 LOI 均有不同程度的提高,其中 RPUF/EG/APP 的 LOI 最高, RPUF/EG 次之,

RPUF/APP 最小,表明物理与化学膨胀的结合更有利于提高 RPUF 的阻燃性能.

为了消除试样密度对最大烟密度 (MSD) 和烟密度等级 (SDR) 的影响,试样质量除 MSD,SDR 得到了试样单位质量的 MSD 和 SDR,即 MSD_{pm} 和

SDR_{pm} ,用这些参数评价试样的产烟量更能反映内在规律. 由表 5 数据可见,RPUF 的产烟量很低,但达到良好阻燃效果时,产烟量增大. 阻燃 RPUF 的 MSD_{pm} 和 SDR_{pm} 数据由小到大的顺序为: $RPUF/APP < RPUF/EG/APP < RPUF/EG$. 其中 RPUF/APP 体系的产烟量最低,但其 LOI 仅 25.6%,达不到难燃级别. 而 RPUF 加入 EG/APP 复合物后,其产烟量与 RPUF 相当,即提高氧指数的同时,产烟量得到有效控制.

结合图 5 给出的烟密度测试后残炭的数码照片及图 2(A)~2(D)的 SEM 对残炭形貌的微观表征结果,可加深对试样 LOI 及烟密度间关系的理解. RPUF 由于燃烧充分,由图 2 中可见其残炭外表面较为致密,因而产烟量较低. RPUF/APP 残

炭外表面光滑致密(见图 2(C)),内部炭孔小而均匀,因而产烟量较少;但该体系化学膨胀产生的残炭耐热氧化能力不足,因此 LOI(25.6%)并不高. 由图 2(D)可见,RPUF/EG/APP“蠕虫”状残炭外表面致密程度优于 RPUF/EG(见图 2(B)),不及 RPUF/APP,所以其产烟量较 RPUF/EG 低,较 RPUF/APP 高. 由于 RPUF/EG/APP 的残炭以“蠕虫”状炭为主且致密,耐热氧化能力最强,因此其 LOI 相对最高,而 RPUF/EG 的 LOI 次之. 因此,膨胀阻燃 RPUF 体系的 LOI 和产烟量与材料残炭形貌、残炭量及残炭耐热氧化能力有关. 即残炭外表面越致密,产烟量越小;残炭量越高及耐热氧化能力越强,LOI 就越大.

Table 5 Data of LOI and smoke density for RPUF, RPUF/EG, RPUF/APP and RPUF/EG/APP composites

Sample (mass ratio)	LOI (%)	MSD (%)	$MSD_{pm} (\% \cdot g^{-1})$	SDR	$SDR_{pm} (g^{-1})$
RPUF	19.8	35	264	20	151
RPUF/APP (80:20)	25.6	47	167	37	131
RPUF/EG (80:20)	34.1	76	257	49	164
RPUF/EG/APP (80:14:6)	35.4	67	224	47	156

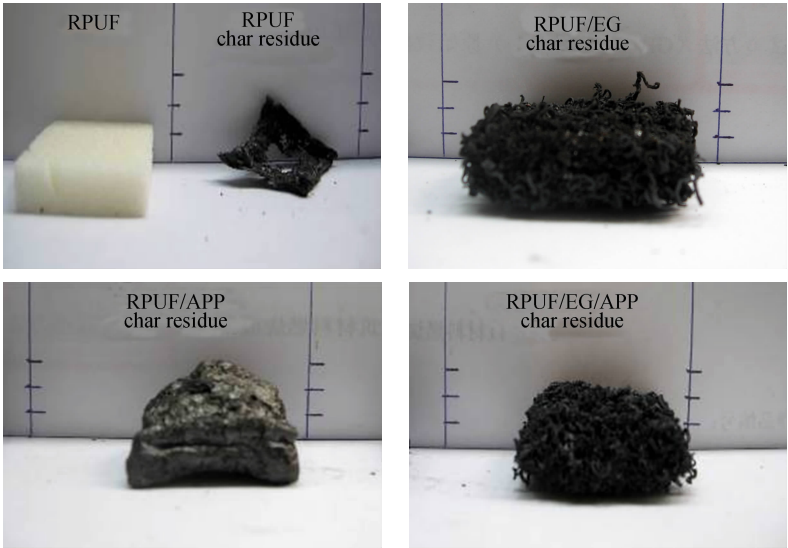


Fig. 5 Digital pictures of char residues of RPUF and flame retardant RPUF from smoke density test

2.5 锥形量热仪燃烧测试

为了进一步说明 EG/APP 物理与化学膨胀结合的优势,将 EG/APP 用于含卤阻燃 RPUF,进行了锥形量热仪(CONE)燃烧性能测试. RPUF/TCPP/EG/APP 与其它相关体系的热释放速率(HRR)、生烟速率(SPR)及 CO 释放速率(PCO)的测试结果见图 6. 与 RPUF 比较,含卤阻燃体系

RPUF/TCPP 的 HRR 峰值(p -HRR)有所下降,但 SPR 及 PCO 显著增大. 与 RPUF/TCPP 相比,RPUF/TCPP/EG/APP 体系的 p -HRR 下降明显,尤其是 SPR 及 PCO 大幅度降低,反映了 EG 与 APP 结合不仅具有阻燃优势,也具有抑制含卤 RPUF 体系燃烧过程烟及 CO 释放的作用.

另外,CONE 测试燃烧性能的几个特点值得

关注. (1) RPUF 的 p -HRR 最高, SPR 最低, PCO 曲线约 170s 后高于其他两个体系,说明未阻燃的 RPUF 在燃烧热释放及产烟毒性方面均有缺陷; (2) RPUF/TCPP/EG/APP 体系的 HRR 基本为一个峰,100 s 后高于 RPUF,150 s 后高于 RPUF/

TCPP,表现的较为平缓. 这与多磷酸粘结“蠕虫”状残炭的阴燃放热有关; (3) RPUF/TCPP/EG/APP 体系的 SPR 及 PCO 约 50 s 后开始显著降低,说明该体系的炭层较为密实,抑制含卤体系产烟及 CO 的能力很强.

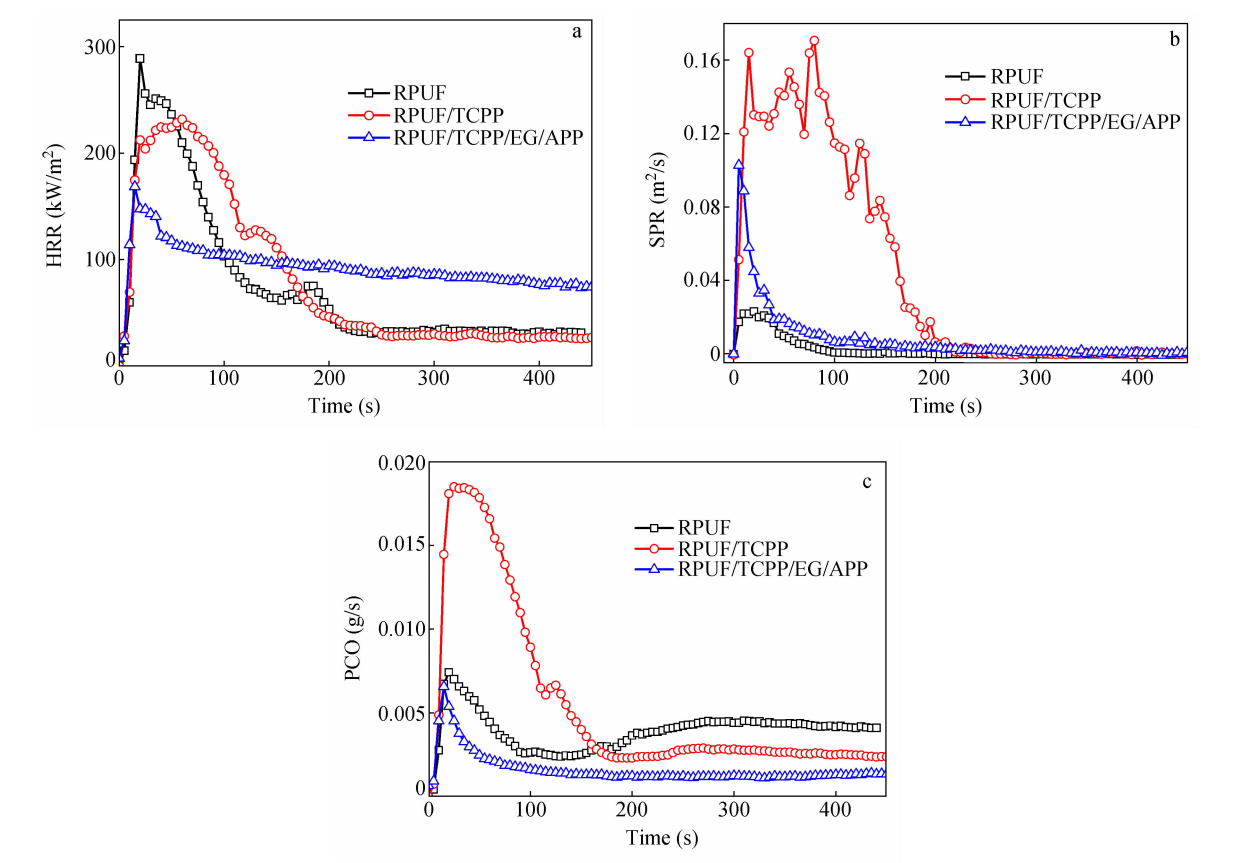


Fig. 6 Curves of heat release rate (a), smoke production rate (b) and the CO production rate (c) of RPUF, RPUF/TCPP and RPUF/TCPP/EG/APP composites
The mass fractions of flame retardant:TCPP = 16% ,EG + APP = 16% ,EG: APP = 7:3

3 结论

相对于 EG 和 APP,EG 与 APP 在热降解过程中的相互作用导致复合体系 EG/APP 热解速率显著下降,残炭量增加,其贡献与 APP 热解产物多磷酸粘结了 EG“蠕虫”状残炭、增加了炭层的阻隔性及更多的 PO 化合物留在凝聚相有关. APP 与 RPUF 间的化学成炭作用较 EG 与 RPUF 之间的物理成炭作用更强,RPUF/EG/APP 体系残炭量的增加主要源于 APP.

RPUF/EG/APP 体系的 LOI 高于 RPUF/EG 和 RPUF/APP,达到了 35.4%;产烟量较 RPUF/

EG 低,较 RPUF/APP 高;其炭层外表面的致密程度较 RPUF/EG 好,但不及 RPUF/APP. 膨胀阻燃 RPUF 体系的燃烧性能与体系残炭量、残炭耐热氧化能力和残炭形貌及致密程度有关. LOI 主要取决于残炭量及残炭耐热氧化能力,产烟量主要取决于残炭形貌及致密程度.

EG/APP 用于 RPUF/TCPP,其 p -HRR 分别较 RPUF,RPUF/TCPP 下降了 41.7% ,27.3% ,SPR 和 PCO 较 RPUF/TCPP 均显著减少,EG 与 APP 复合对含卤阻燃 RPUF 的热释放、产烟及 CO 释放表现了很强的抑制作用,体现了物理与化学膨胀阻燃相结合在阻燃与抑烟效果方面的优势.

REFERENCES

1 Stec A A, Richard Hull T. Energy and Buildings, 2011, 43 (2-3) : 498 ~ 506

2 Yao Jianqi (姚健奇). Polyurethane (聚氨酯), 2011, 104 : 20 ~ 21

3 Mirzazadeha H, Katbaba A A, Hrymak A N. Polym Adv Tech, 2011, 22 : 863 ~ 869

4 Wu Na (吴娜), Yang Rongjie (杨荣杰), Hao Jianwei (郝建薇), Liu Guosheng (刘国胜). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2009, (12) : 1205 ~ 1210

5 Xie R C, Qu B J. Polym Degrad Stabil, 2001, 71 : 375 ~ 380

6 Shi L, Li Z M, Xie B H, Wang J H, Tian C R, Yang M B. Polym Int, 2006, 55 : 862 ~ 871

7 Duquesne S, Le B M, Bourbigot S, Delobel R, Poutch F, Camino G J. Fire Sci, 2000, 18 : 456 ~ 482

8 Modesti M, Lorenzetti A. Polym Degrad Stabil, 2002, 78 : 341 ~ 347

9 Modesti M, Lorenzetti A, Simioni F, Camino G. Polym Degrad Stabil, 2002, 77 : 195 ~ 202

10 Meng X Y, Ye L, Zhang X G, Tang P M, Tang J H, Ji X, Li Z M. J Appl Polym Sci, 2009, 114 : 853 ~ 863

11 Ye L, Meng X Y, Ji X, Tang J H. Polym Degrad Stabil, 2009, 94 : 971 ~ 979

12 Zatorski W, Brzozowski Z K, Kolbrecki A. Polym Degrad Stabil, 2008, 93 : 2071 ~ 2076

13 Bian X C, Tang J H, Li Z M. J Appl Polym Sci, 2008, 110 (6) : 3871 ~ 3879

14 Xiao G Z, Ge L L, Zhang W Q, Tang J H, Ye L, Li Z M. J Appl Polym Sci, 2011, 122 : 932 ~ 941

15 Chen X L, Song K M, Li J H. Carbon, 1996, 34 : 1599 ~ 1600

16 Shen W C, Wen S Z, Cao N Z, Zheng L, Zhou W Y, Liu J, Gu J L. Carbon, 1999, 37 : 351 ~ 353

17 Chattopadhyayl D K, Webster D C. Prog Polym Sci, 2009, 34 : 1068 ~ 1133

18 Duquesne S, Delobel R, Le B M, Camino G. Polym Degrad Stabil, 2002, 77 : 333 ~ 344

19 Modesti M, Lorenzetti A. Polym Degrad Stabil, 2002, 78 : 167 ~ 173

20 Bian X C, Tang J H, Li Z M, Lu Z Y, Lu A. J Appl Polym Sci, 2007, 104 : 3347 ~ 3355

21 Modesti M, Lorenzetti A. Eur Polym J, 2003, 39 : 263 ~ 268

22 Duquesne S, Michel L B, Bourbigot S, Delobel R, Camino G, Eling B, Lindsay C, Roels T, Vezin H. J Appl Polym Sci, 2001, 82 : 3262 ~ 3274

23 Duquesne S, Michel L B, Bourbigot S, Delobel R, Camino G, Eling B, Lindsay C, Roels T, Vezin H. Polym Degrad Stabil, 2001, 74 : 493 ~ 499

24 Thirumal M, Khastgir D, Singha N K, Manjunath B S, Naik Y P. J Appl Polym Sci, 2008, 110 : 2586 ~ 2594

25 Wang Jianqi (王建祺). Halogen-free Flame Retardant Polymer Base and Application (无卤阻燃聚合物基础与应用). 1st ed (第一版). Beijing (北京) : Science Press (科学出版社), 2005. 127 ~ 137

26 Castrovinci A, Camino G, Drevelle C, Duquesne S, Magniez C, Vouters M. Eur Polym J, 2005, 41 (9) : 2023 ~ 2033

27 Wang B B, Hu S, Zhao K M, Lu H D, Song L, Hu Y. Ind Eng Chem Res, 2011, 50 : 11476 ~ 11484

28 Yang Jianguo (杨建国), Wu Chengpei (吴承佩). Journal of Materials Science and Engineering (材料科学与工程学报), 2007, 25 (2) : 294 ~ 300

29 Lee W H, Kim S J, Lee W J, Lee J G, Haddon R C, Reucroft P J. Appl Surf Sci, 2001, 181 (1-2) : 121 ~ 127

30 Moulder J F, Stickle W F, Sobol P E. Handbook of X Ray Photoelectron Spectroscopy. 1st ed. Eden Prairie : Physical Electronics Division, 1993. 216 ~ 217

THERMAL DEGRADATION AND SMOKE PRODUCTION DURING COMBUSTION FOR INTUMESCENT FLAME RETARDANT RIGID POLYURETHANE FOAMS

Dong-mei Xu, Jian-wei Hao, Guo-sheng Liu, Song-ming Xie

(*National Laboratory of Flame Retardant Materials, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081*)

Abstract The thermal degradation behavior and combustion of rigid polyurethane foams (RPUF) with expandable graphite (EG) and ammonium polyphosphate (APP) were investigated by thermal gravimetric analysis (TG), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), limiting oxygen index (LOI) and smoke density test. On this basis, the effect of EG/APP on the combustion of RPUF/tris(β -chloroisopropyl) phosphate (TCPP) composites was studied by CONE calorimeter. The results showed that the interaction between EG and APP led to lower weight loss rate of EG/APP at high temperatures and a significant increase of char residue at 800 °C. The char formation between EG/APP and RPUF could be mainly contributed by APP. Compared with RPUF, the LOI of RPUF/EG/APP increased from 19.8% to 35.4% and the smoke density changed little. Compared with the RPUF/EG, RPUF/APP and RPUF/EG/APP, the more the amount and the higher thermal oxidation resistance of char residue, the higher the LOI is; the more compact of the residue surface, the lower the smoke released is. It was found that the heat release, smoke production rate and CO release rate of RPUF/TCPP were decreased significantly by the addition of EG/APP. The results embodied the advantages of a combination of chemical and physical intumescent flame retardants in the EG/APP system.

Keywords Rigid polyurethane foam, Intumescent flame retardancy, Thermal degradation, Expandable graphite, Ammonium polyphosphate