

基于 TG-FTIR 与 XPS 的硬质聚氨酯泡沫/膨胀石墨 复合材料阻燃机理研究

刘秀玉, 张冰, 张浩, 杜晓燕, 唐刚*

安徽工业大学建筑工程学院, 安徽 马鞍山 243032

摘要 采用热重-傅里叶红外光谱(TG-FTIR)研究硬质聚氨酯泡沫(RPUF)和硬质聚氨酯泡沫/膨胀石墨复合材料(RPUF/EG)燃烧过程中气相产物生成及变化规律,采用扫描电子显微镜(SEM)和X射线光电子能谱仪(XPS)研究其炭渣的微观形貌、元素组成及键合状态,结合阻燃性能测试阐明RPUF/EG复合材料阻燃机理。SEM分析表明RPUF/EG复合材料燃烧后炭渣中存在大量“蠕虫状”结构。TG-FTIR分析表明RPUF/EG复合材料热解分为两个阶段,第一个阶段对应于聚氨酯分子链硬段的降解,第二个阶段对应于聚氨酯分子链软段的降解,降解产物有异氰酸酯化合物、胺类化合物、碳氢化合物、芳香族化合物、CO、CO₂以及酯类化合物,RPUF/EG硬段降解产物强度高于RPUF的降解。XPS分析表明RPUF炭渣中C、N和O元素含量分别为77.63%,10.30%和12.07%,RPUF/EG30炭渣三种元素含量分别为82.18%,9.18%和8.35%。在此基础上,通过对C元素的分峰拟合发现RPUF炭渣中C—C/C—H,C—O/C—N和C=O/C=N含量分别为51.38%,38.89%和9.73%,RPUF/EG30炭渣中三种结构含量分别为53.99%,37.62%和8.39%,说明膨胀石墨的加入有利于聚氨酯分子链中C元素形成稳定石墨碳结构,从而有利于形成致密炭层;通过对N元素的分峰拟合发现RPUF炭渣中—NH—和—N=结构含量分别为49.06%和50.94%,RPUF/EG30炭渣中—NH—和—N=结构含量分别为43.96%和56.04%,说明膨胀石墨的加入有利于聚氨酯分子链中N元素形成稳定芳杂环结构,从而形成致密炭层;通过对O元素的分峰拟合发现RPUF炭渣中=O,—O—和O₂/H₂O三种结构含量分别为19.30%,16.72%和63.98%,RPUF/EG炭渣中三种结构含量分别为25.57%,36.60%和37.83%,进一步说明RPUF/EG炭渣致密性明显提高。综合TG-FTIR,XPS和SEM分析,结合阻燃性能测试可以得出RPUF/EG复合材料阻燃机制:膨胀石墨粒子在燃烧过程中膨胀形成“蠕虫状”结构,其释放的酸性气体促进了聚氨酯分子链硬段的降解,并且促进聚氨酯分子链中C和N等元素形成致密炭层,上述致密炭层与“蠕虫状”结构一起覆盖在燃烧区域表面,有效抑制燃烧区域物质以及能量的输运,从而达到阻燃目的。以上研究为揭示膨胀石墨阻燃机理,拓展其在相关领域的使用提供了实验基础和理论依据。

关键词 光谱学分析; TG-FTIR; XPS; 聚氨酯硬泡; 阻燃机理

中图分类号: TQ328.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)05-1626-08

引言

硬质聚氨酯泡沫作为一种新型聚合物材料,具有良好的保温性能,由于其施工方便、保温性能和耐腐蚀性优异,在建筑保温领域获得广泛应用^[1-2]。但是,由于聚氨酯泡沫的有机材质,存在极易燃烧的缺点,并在燃烧过程中伴随着大

量有毒烟气的释放,造成了极大的火灾隐患,严重制约了硬质聚氨酯泡沫在建筑保温领域的使用,因此有必要对硬质聚氨酯泡沫进行阻燃处理^[3]。

目前,硬质聚氨酯泡沫的阻燃处理方法主要有本质型阻燃和添加型阻燃。本质型阻燃主要通过多元醇分子中引入阻燃元素,从而使得制备的聚氨酯硬泡具有阻燃性能。Zhang等以蓖麻油为原料,通过与磷酸二乙酯反应合成阻燃

收稿日期: 2019-03-21, 修订日期: 2019-08-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(51403004)资助

作者简介: 刘秀玉,女,1976年生,安徽工业大学建筑工程学院副教授 e-mail: cristalliu@163.com

* 通讯联系人 e-mail: gangtang@mail.ustc.edu.cn

多元醇,在此基础上制备本质阻燃硬质聚氨酯泡沫。研究发现当磷含量为 3% 时,硬质聚氨酯泡沫极限氧指数达到 24.3 vol%^[4]。添加型阻燃是通过在发泡过程中将阻燃剂以物理添加的方式加入到聚氨酯硬泡中,使得其获得阻燃性能。常用于硬质聚氨酯泡沫的阻燃剂有金属氢氧化物、红磷、聚磷酸铵、磷酸酯类等。Thirumal 等将氢氧化铝和三磷酸酯复配用于硬质聚氨酯泡沫阻燃,发现当两者添加量分别为 100 份和 20 份时,聚氨酯硬泡极限氧指数高达 29.5 vol%^[5]。Luo 等将 PVA-三聚氰胺-甲醛树脂微胶囊化聚磷酸铵用于硬质聚氨酯泡沫阻燃,发现微胶囊化聚磷酸铵耐水性明显提高,聚氨酯泡沫在 60 °C 条件下处理 36 h 极限氧指数达到 25.0 vol%,并通过 UL-94 V-0 级别^[6]。

膨胀石墨作为一种膨胀型阻燃剂,由于其卓越的阻燃性能以及抑烟特性广泛应用于聚丙烯、EVA 树脂的阻燃。Zheng 等将膨胀石墨与膨胀型阻燃剂复合用于聚丙烯阻燃,研究发现膨胀石墨和膨胀型阻燃剂添加量分别为 10 Wt% 和 20 Wt% 时,聚丙烯复合材料极限氧指数达到 33.2 vol% 并通过 UL-94 V0 级别^[7]。Ye 等制备聚甲基丙烯酸甲酯微胶囊化膨胀石墨(pEG-PMMA),可以明显提高膨胀石墨与硬质聚氨酯泡沫基体相容性,10 Wt% pEG-PMMA 使得硬质聚氨酯泡沫复合材料极限氧指数达到 26.5 vol%^[8]。

目前,有关膨胀石墨对于硬质聚氨酯泡沫阻燃研究,主要侧重于阻燃效果的测试,对于阻燃机理研究相对较少。基于此,采用极限氧指数、UL-94 垂直燃烧测试研究硬质聚氨酯泡沫膨胀石墨复合材料阻燃性能,并采用热重-傅里叶红外光谱联用(TG-FTIR)以及 X 射线光电子能谱(XPS)等波谱分析技术,结合扫描电镜(SEM)系统研究硬质聚氨酯泡沫/膨胀石墨复合材料(RPUF/EG)阻燃机理,以上研究为揭示膨胀石墨阻燃机制,拓展其在阻燃领域的应用提供理论基础和实验依据。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

聚醚多元醇(LY-4110),工业级,江苏绿源新材料科技有限公司;三乙二胺溶液(A33),工业级,江苏绿源新材料科技有限公司;多亚甲基多苯基多异氰酸酯(PM-200),工业级,万华化学集团有限公司;硅油泡沫稳定剂(AK-8805),工业级,济宁恒泰化工有限公司;三乙醇胺(TEOA),化学纯,国药集团化学试剂有限公司;二月桂酸二丁基锡(LC),化学纯,空气化工有限公司;可膨胀石墨(EG),80 目,青岛岩海碳材料有限公司;蒸馏水,实验室自制。

1.2 仪器

JJ-1 型电动搅拌器(江苏大中仪器厂),101-1AB 型电热鼓风干燥箱(天津泰斯特仪器有限公司),HC-2 型氧指数仪(江宁分析仪器厂),CFZ-2 型水平垂直燃烧测定仪(江宁分析仪器厂),TGA Q5000 热分析仪(美国 TA 公司),Nicolet 6700 傅里叶红外光谱(美国 Thermo Scientific 公司),K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(美国 Thermo Scientific 公司),JSM-6490LV 型扫描电子显微镜(日本电子株式会社)。

1.3 方法

1.3.1 样品制备

按照表 1 所示,将聚醚多元醇、蒸馏水、三乙二胺、硅油、三乙醇胺、二月桂酸二丁基锡以及膨胀石墨一次性加入 1 000 mL 塑料烧杯中,机械搅拌 3~5 min 至均匀,将既定配比的多亚甲基多苯基多异氰酸酯(PAPI)快速加入到烧杯中,搅拌 10 s 至发泡,将得到的混合物快速倒入准备好的模具中自然发泡,得到 RPUF/EG 复合材料。制备好的泡沫在 80 °C 条件下熟化 5 h,冷却至室温保存 24 h 进行相关测试。

表 1 RPUF 以及 RPUF/EG 复合材料组成

Table 1 Compositions of RPUF and RPUF/EG composites

样品	LY4110/g	PM-200/g	LC/g	AK-8805/g	A33/g	Water/g	TEA/g	EG/g
RPUF	100	150	0.5	2	1	2	3	0
RPUF/EG5	100	150	0.5	2	1	2	3	5
RPUF/EG10	100	150	0.5	2	1	2	3	10
RPUF/EG15	100	150	0.5	2	1	2	3	15
RPUF/EG20	100	150	0.5	2	1	2	3	20
RPUF/EG25	100	150	0.5	2	1	2	3	25
RPUF/EG30	100	150	0.5	2	1	2	3	30

1.3.2 样品表征

极限氧指数测试:采用极限氧指数仪依据 ASTM-D2863 标准测试 RPUF 以及 RPUF/EG 复合材料极限氧指数,样品尺寸为 127 mm×10 mm×10 mm;

垂直燃烧测试:采用水平垂直燃烧测定仪依据 ASTM-D3801-2010 标准测试 RPUF 以及 RPUF/EG 复合材料垂直燃烧级别,样品尺寸为 127 mm×13 mm×10 mm;

热重-红外光谱测试:采用热重分析仪与红外光谱用气

体传送管连接,5~10 mg 样品在氮气氛围下以 20 °C·min⁻¹ 由室温加热至 800 °C,采用红外光谱实时分析样品在热解过程中产生的气体成分;

扫描电镜:将样品在马弗炉中 600 °C 下煅烧 10 min 获得炭渣,采用扫描电子显微镜对炭渣微观形貌进行分析;

元素分析:将样品在马弗炉中 600 °C 下加热 10 min 获得炭渣,采用 X 射线光电子能谱仪对炭渣元素组成进行分析,并采用 XPS PEAK41 软件研究炭渣中主要元素 C, N, O 结

合状态。

2 结果与讨论

2.1 阻燃性能测试

表 2 为 RPUF 以及 RPUF/EG 复合材料阻燃测试结果, 由表可见, RPUF 极限氧指数为 18.8 vol%, 垂直燃烧级别为无级别, 说明硬质聚氨酯泡沫可燃性极强, 当添加 5 份 EG 后, RPUF/EG5 极限氧指数上升至 20.3 vol%, 阻燃级别迅速上升至 V1 级别; 随着 EG 添加量的增加, RPUF/EG 复合材料的极限氧指数迅速上升, 垂直燃烧测试中第一次燃烧时间迅速下降。当 EG 添加量为 30 份时, RPUF/EG30 极限氧指数上升至 25.2 vol%, 垂直燃烧级别接近 V0 级。阻燃测试表明, 膨胀石墨可以明显提高硬质聚氨酯泡沫的阻燃性能。

2.2 炭渣形貌分析

图 1 为 RPUF 和 RPUF/EG30 炭渣扫描电镜照片。图 1(a) 为 RPUF 低倍率扫描电镜照片, 可见其燃烧后形成炭渣较薄, 上面有较多碎片分布, 图 1(b) 为 RPUF 高倍率下扫描电镜照片, 可见炭渣表面明显的撕裂现象, 这主要是由于硬质聚氨酯泡沫虽然具有一定的成炭性, 但是其形成的炭渣强度较弱, 在燃烧过程中强烈以及形成的裂解气体冲击下发生

破碎。图 1(c) 为 RPUF/EG30 炭渣扫描电镜照片, 可见炭渣上覆盖大量“蠕虫状”炭层; 图 1(d) 为 RPUF/EG30 高倍率扫描电镜, 可见膨胀石墨“蠕虫状”结构穿插在泡孔之间, 其体积发生明显膨胀, 纵向为大量片层结构堆叠, 片层结构之间有大量封闭或半封闭空间。

表 2 RPUF 和 RPUF/EG 复合材料 LOI 以及 UL-94 测试结果

Table 2 Results of LOI and UL-94 test for RPUF and RPUF/EG composites

样品	LOI /vol%	UL-94 10.0 mm bar		
		$t_1/t_2^a/s$	滴落	级别
RPUF	18.8	28.2/0	Y	NR ^b
RPUF/EG5	20.3	20.5/0	N	V-1
RPUF/EG10	21.2	17.8/0	N	V-1
RPUF/EG15	22.3	15.2/0	N	V-1
RPUF/EG20	23.4	13.9/0	N	V-1
RPUF/EG25	24.6	12.5/0	N	V-1
RPUF/EG30	25.2	10.6/0	N	V-1

Note: ^a t_1 and t_2 , average combustion times after the first and the second applications of the flame; ^b NR, not rated

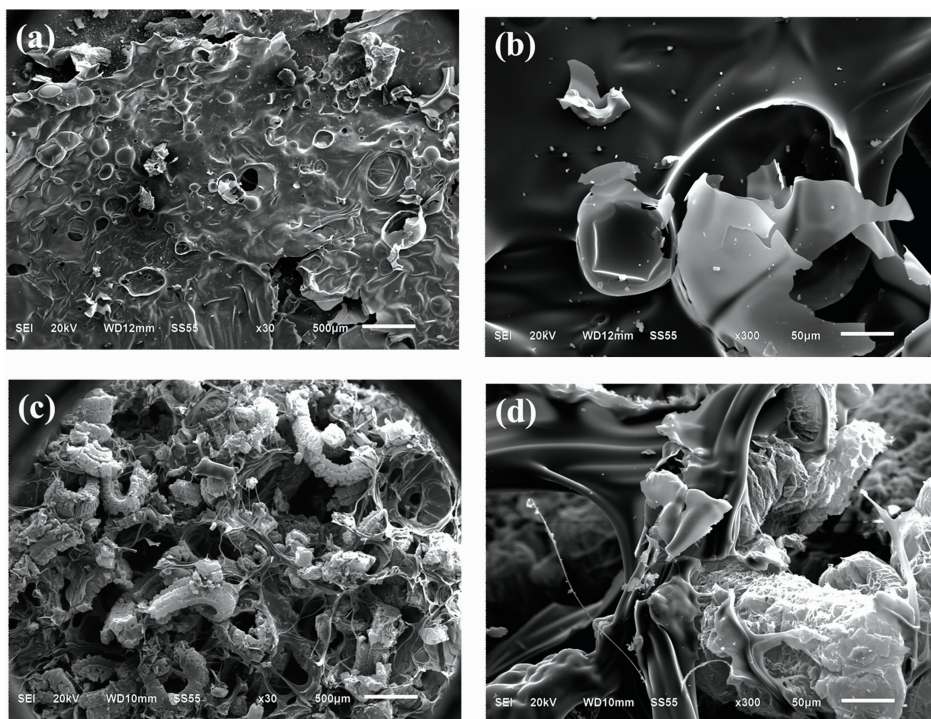


图 1 RPUF 以及 RPUF/EG30 炭渣扫描电镜照片

(a, b): RPUF; (c, d): RPUF/EG30

Fig. 1 SEM images of char residue for RPUF and RPUF/EG30

(a, b): RPUF; (c, d): RPUF/EG30

2.3 热重-傅里叶红外光谱联用(TG-FTIR)分析

采用 TG-FTIR 对比研究 RPUF 以及 RPUF/EG30 热解过程中的气相产物, 以揭示其阻燃机理。图 2 为 RPUF 和

RPUF/EG30 氮气条件下 TG-FTIR 测试的 3D 图谱, 可见其降解特征峰主要分布在 3 700 ~ 3 800, 3 300 ~ 3 400, 2 200 ~ 2 400, 1 700 ~ 1 800, 1 500 ~ 1 600 和 1 100 ~ 1 300

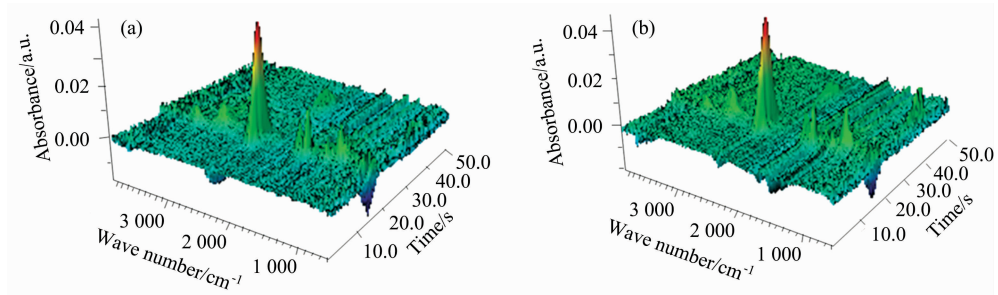


图 2 RPUF (a)和 RPUF/EG30 (b)热解气相产物的 3D TG-FTIR 光谱

Fig. 2 3D TG-FTIR spectra of gas products in degradation process for RPUF (a) and RPUF/EG30 (b)

cm⁻¹几个波数区间。

图 3 为 RPUF 和 RPUF/EG30 在最大热失重速率时的红外光谱, 3 730 cm⁻¹ 对应于氨基甲酸酯中 N—H 键伸缩振动^[9], 3 370 cm⁻¹ 对应于裂解产生的水分子的 O—H 伸缩振动, 2 290 cm⁻¹ 为裂解产生的异氰酸酯化合物中—NCO 基团特征峰, 2 360 cm⁻¹ 为裂解产生的 CO₂ 特征峰, 1 730 cm⁻¹ 为羰基化合物的特征峰, 1 510 cm⁻¹ 为芳香族化合物特征峰, 1 260 和 1 110 cm⁻¹ 为酯类化合物特征峰^[10]。RPUF 以及 RPUF/EG30 中都出现上述产物特征峰, 说明膨胀石墨作为一种添加型阻燃剂, 并未改变聚氨酯分子链裂解历程。

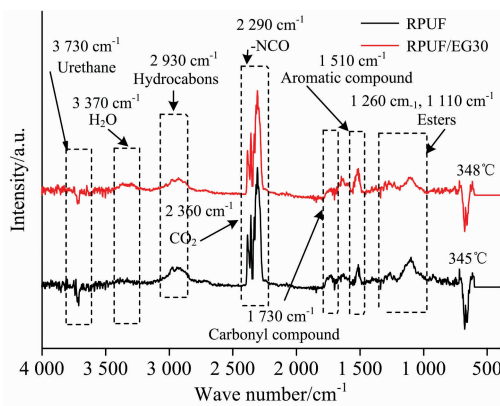


图 3 RPUF 和 RPUF/EG30 最大热失重速率裂解产物红外光谱

Fig. 3 FTIR spectra of pyrolysis products at maximum decomposition rate for RPUF and RPUF/EG30

图 4(a) 为 RPUF 和 RPUF/EG30 总的裂解产物释放强度曲线(Gram-Schmidt 曲线)。可见硬质聚氨酯泡沫的热解分为两个阶段, 第一个阶段对应于聚氨酯分子链硬段的降解, 降解产物主要为异氰酸酯化合物、胺类化合物、直链碳氢化合物、CO₂ 以及酯类化合物^[11], 第二个阶段对应于聚氨酯分子链软段的降解^[12]。由图 4(a) 可见, RPUF/EG30 第一阶段裂解产物的强度明显高于 RPUF, 第二阶段裂解产物的强度明显低于 RPUF, 这主要是在第一阶段中, 膨胀石墨中含有大量酸性物质(H₂SO₄, HNO₃), 在燃烧过程中分解产生大量酸性气体使得膨胀石墨迅速膨胀形成“蠕虫状”结构, 同时酸性气体促进了聚氨酯分子链第一阶段的硬段降解; 而进入高温阶段后, 膨胀石墨形成的“蠕虫状”结构作为微反应

器, 促进第二阶段聚氨酯分子链软段裂解产物在其中反应, 使得部分裂解产物滞留在凝聚相成炭, 进入气相的裂解产物明显减少^[13]。图 4(b)和(c)分别为 RPUF 和 RPUF/EG30 热解生成的碳氢化合物以及 CO₂ 强度随时间变化曲线, 可见碳氢化合物和 CO₂ 释放区间在 750~1 250 s 区间, 属于第一阶段产物, RPUF/EG30 这两种产物强度皆强于 RPUF。图 4(d) 为 RPUF 和 RPUF/EG30 热解产生 CO 强度随时间变化曲线, 可见 CO 释放区间主要在 2 000~2 500 s 区间, 属于第二阶段产物, RPUF/EG30 生成的 CO 强度明显弱于 RPUF。上述现象与 Gram-Schmidt 曲线结果高度一致。

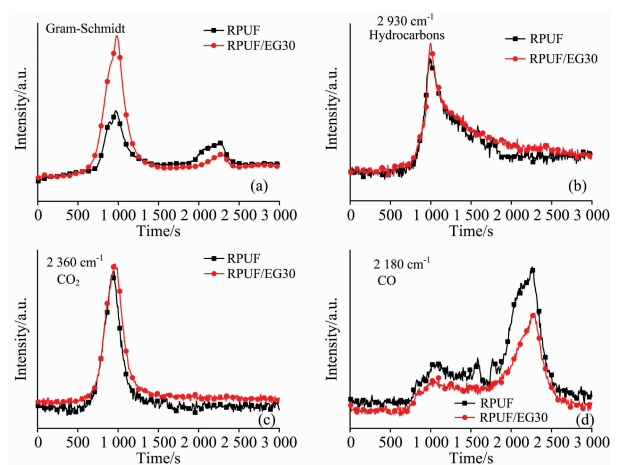


图 4 RPUF 以及 RPUF/EG30 裂解产物强度随时间变化曲线 (a): Gram-Schmidt 曲线; (b): 碳氢化合物强度曲线; (c): CO₂ 曲线; (d): CO 曲线

Fig. 4 Intensity of decomposition products for RPUF and RPUF/EG30 vs. time

(a): Gram-Schmidt spectra; (b): Hydrocarbons spectra; (c): CO₂ spectra; (d): CO spectra

2.4 X 射线光电子能谱(XPS)分析

图 5 为 RPUF 以及 RPUF/EG30 燃烧后形成炭渣 XPS 测试结果。可见, 硬质聚氨酯泡沫燃烧后炭渣中主要含有 C, O 和 N 三种元素, 其含量分别为 77.63%, 12.07% 和 10.30%。RPUF/EG30 燃烧后炭渣中 C, O 和 N 三种元素含量分别为 82.18%, 8.35% 和 9.18%, 可见其 C 元素含量有明显提高, O 元素含量有明显降低。除此以外, RPUF/EG30 中还有少量的 Si 和 S 元素, 含量分别为 0.22% 和 0.07%,

上述两种元素主要来源于膨胀石墨。

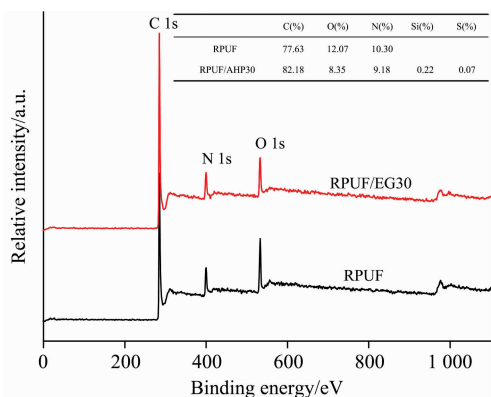


图 5 RPUF 以及 RPUF/EG30 炭渣 XPS 光谱

Fig. 5 XPS spectra of char residue for RPUF and RPUF/EG30

为了进一步研究炭渣中主要元素的键合状态,采用 XPS PEAK41 软件对炭渣中主要元素 C, N 和 O 进行分峰拟合。图 6 为 RPUF 和 RPUF/EG30 炭渣 C(1s)分峰拟合图谱,284.7 eV 为炭渣中以 C—C 或 C—H 键存在的 C 元素,对应于炭渣中的石墨碳结构;285.5 eV 为炭渣中以 C—O 或 C—N 键形式存在的 C,这主要对应于炭层表面酯、醚、醇、酚等结构;287.4 eV 为炭渣中以 C=O 或 C=N 形式存在的 C,主要对应于炭渣表面以羰基、羧酸(盐)、酯基、芳杂环化合物形式存在的 C^[14]。表 3 为 RPUF 和 RPUF/EG30 炭渣中不同结构 C 元素含量,其中 RPUF 炭渣中 C—C/C—H, C—O/C—N, C=O/C=N 结构存在的 C 含量分别为 51.38%, 38.89% 和 9.73%, 而 RPUF/EG30 中三种结构的 C 含量分别为 53.99%, 37.62% 和 8.39%, 说明膨胀石墨的加入使得其 C—C/C—H 结构的 C 含量有所上升,从而使得炭渣更加规整致密。

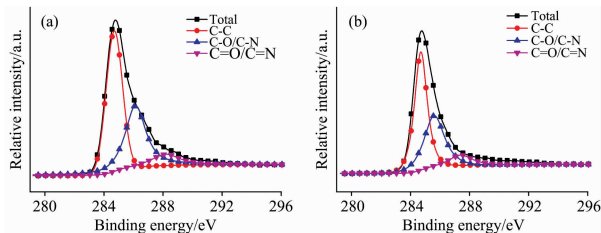


图 6 RPUF 和 RPUF/EG30 炭层的 C(1s)光谱

(a): RPUF 炭渣; (b): RPUF/EG30 炭渣

Fig. 6 C(1s) spectra of char residue for RPUF and RPUF/EG30

(a): Char residue of RPUF; (b): Char residue of RPUF/EG30

表 3 RPUF 以及 RPUF/EG30 炭渣中 C 元素键合形式含量

Table 3 Bonding state content of C element in char residue for RPUF and RPUF/EG30

样品	C—C/C—H	C—O/C—N	C=O/C=N
	284.7 eV	285.5 eV	287.4 eV
RPUF	51.38	38.89	9.73
RPUF/EG30	53.99	37.62	8.39

图 7 为 RPUF 和 RPUF/EG30 炭渣中 N(1s)分峰拟合图谱,其中 398.8 eV 对应于以酰胺以及胺类化合物中以—NH—结构存在的 N,400.5 eV 对应于芳杂环化合物中以—N= 结构存在的 N。表 4 是 RPUF 和 RPUF/EG30 中 N 元素键合形式相对含量,RPUF 炭渣中以—NH—和—N= 结构含量分别为 49.06% 和 50.94%, 而 RPUF/EG30 炭渣中—N= 结构含量上升至 56.04%, 说明膨胀石墨的加入有利于 N 元素形成芳杂环结构,而上述结构有利于形成致密炭层,从而抑制燃烧区域物质及能量的运输,达到阻燃目的。

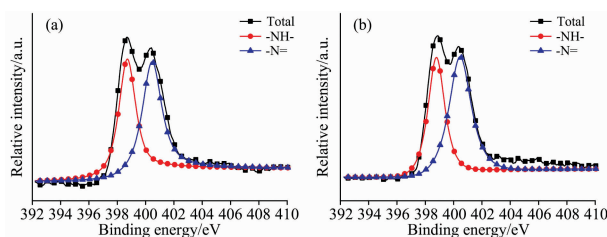


图 7 RPUF 和 RPUF/EG30 炭层的 N(1s)光谱

(a): RPUF 炭渣; (b): RPUF/EG30 炭渣

Fig. 7 N(1s) spectra of char residue for RPUF and RPUF/EG30

(a): Char residue of RPUF; (b): Char residue of RPUF/EG30

表 4 RPUF 以及 RPUF/EG30 炭渣中 N 元素键合形式含量

Table 4 Bonding state content of N element in char residue for RPUF and RPUF/EG30

样品	—NH—	—N=
	398.8 eV	400.5 eV
RPUF	49.06	50.94
RPUF/EG30	43.96	56.04

图 8 为 RPUF 和 RPUF/EG30 炭渣 O(1s)分峰拟合图谱,其中 531.3 eV 对应于炭渣中以羰基、酮基、羧酸(盐)、酯基等形式存在的 =O 结构,532.5 eV 对应于炭渣中以醇、醚、酚等形式存在—O—结构,533.2 eV 对应于以吸附氧(O₂)和自由水(H₂O)形式存在的 O 元素。表 5 是 RPUF 和 RPUF/EG30 炭渣中 O 元素键合形式相对含量,RPUF 炭渣中 =O, —O—, O₂/H₂O 三种结构含量分别为 19.30%, 16.72% 和 63.98%, 可见 RPUF 炭渣中大部分 O 是以吸附氧和自由水的形式存在的,这主要是由于 RPUF 炭

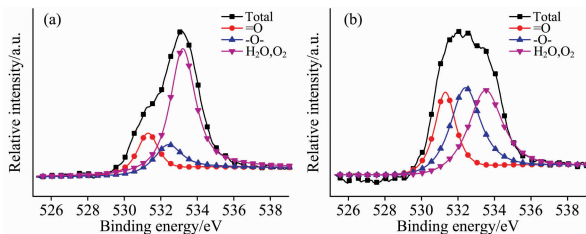


图 8 RPUF 和 RPUF/EG30 炭层的 O(1s)光谱

(a): RPUF 炭渣; (b): RPUF/EG30 炭渣

Fig. 8 O(1s) spectra of char residue for RPUF and RPUF/EG30

(a): Char residue of RPUF; (b): Char residue of RPUF/EG30

渣较为疏松,其多孔结构有利于吸附空气中的氧气和水分; RPUF/EG30 炭渣中三种结构含量分别为 25.57%, 36.60% 和 37.83%,说明 RPUF/EG30 中炭渣中以 O_2/H_2O 存在的 O 元素含量明显下降, $=O$ 和 $-O-$ 形式存在的 O 元素含量明显上升,进一步说明炭渣致密性明显提高,使得 RPUF/EG30 炭渣中 O 元素键合状态明显改变。

表 5 RPUF 以及 RPUF/EG30 炭渣中 O 元素键合形式含量
Table 5 Bonding state content of O element in char residue for RPUF and RPUF/EG30

样品	$=O$	$-O-$	O_2/H_2O
	531.5 eV	532.6 eV	533.7 eV
RPUF	19.30	16.72	63.98
RPUF/EG30	25.57	36.60	37.83

2.5 RPUF/EG 复合材料阻燃机理分析

通过 TG-FTIR, XPS 以及 SEM 分析,可以得出 RPUF/EG 复合材料阻燃机制。如图 8 所示: RPUF/EG 复合材料中膨胀石墨颗粒内部的硫酸、硝酸等酸性物质燃烧过程中发生分解释放大量酸性气体,这些酸性气体一方面促进硬质聚氨酯泡沫硬段的降解,使得其第一阶段降解产物释放量明显增加,同时使得膨胀石墨颗粒发生膨胀,形成“蠕虫状”结构。同时,膨胀石墨可以促进硬质聚氨酯泡沫中 C 和 N 等元素以芳香环或芳杂环形式形成致密炭层,这些致密炭层与“蠕虫状”结构一起覆盖在燃烧区域表面,有效抑制燃烧区域物质以及能量的输运,从而达到阻燃目的。此外,膨胀石墨形成的“蠕虫状”结构中的封闭空间作为“微反应器”有利于聚氨酯分子链软段降解产物(CO 等)之间的相互反应,使得其滞留在凝聚相成炭,有效降低聚氨酯分子降解后期的有毒烟生成,提高 RPUF/EG 复合材料火灾安全性。

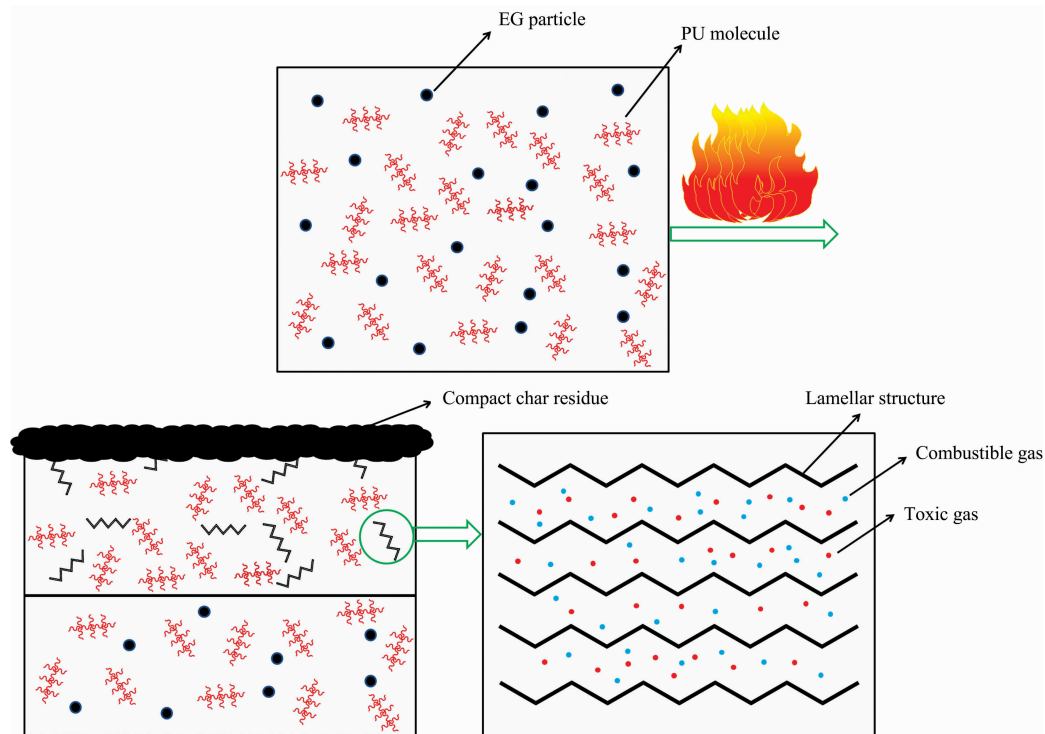


图 9 RPUF/EG 复合材料阻燃机理

Fig. 9 Flame retardant mechanism of RPUF/EG composites

3 结论

采用热重-傅里叶红外光谱联用(TG-FTIR)研究 RPUF/EG 复合材料燃烧过程中气相产物种类及其在时间尺度上的变化规律,采用 X 射线光电子能谱(XPS)以及扫描电子显微镜(SEM)研究 RPUF/EG 复合材料凝聚相产物的微观形貌、元素组成及结合状态,揭示 RPUF/EG 复合材料阻燃机理。

(1)膨胀石墨的加入明显提高 RPUF/EG 复合材料的阻燃性能,当 EG 添加量为 30 份时,其极限氧指数达到 25.2 vol%,垂直燃烧达到 UL-94 V1 级别。

(2)RPUF/EG 复合材料燃烧过程分为两个历程,分别对应于聚氨酯分子链硬段和软段的降解,主要降解产物为异氰酸酯、胺类化合物、碳氢化合物、 CO_2 、CO、芳香族化合物、酯类等,膨胀石墨促进硬质聚氨酯泡沫硬段的降解,但是可以明显抑制软段降解产物 CO 等有毒气体的释放。

(3)RPUF/EG 复合材料燃烧后形成的炭渣主要含 C, N, O 三种元素,膨胀石墨的加入明显促进 C 元素形成稳定石墨碳结构,同时促进 N 元素形成稳定芳杂环结构,从而有利于形成致密炭层,致密炭层与膨胀石墨形成的“蠕虫状”结构一起覆盖在燃烧区域有效抑制燃烧区域物质及能量的输运,从而达到阻燃目的。

References

- [1] Yuan Z S, Mahmood N, Schmidt J, et al. *Green Chemistry*, 2016, 18(8): 2385.
- [2] Pauzi N N P N, Majid R A, Dzulkifli M H, et al. *Composites Part B: Engineering*, 2014, 67: 521.
- [3] Liu L, Wang Z Z. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 219: 318.
- [4] Zhang L Q, Zhang M, Hu L H, et al. *Industrial Crops and Products*, 2014, 52: 380.
- [5] Thirumal M, Singha N K, Khastgir D, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 116(4): 2260.
- [6] Luo F B, Wu K, Lu M G, et al. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 120(2): 1327.
- [7] Zheng Z H, Liu Y, Zhang L, et al. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(12): 5857.
- [8] Ye L, Meng X Y, Ji X, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94(6): 971.
- [9] Wang P S, Chiu W Y, Chen L W, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 1999, 66(3): 307.
- [10] Yuan Y, Yu B, Shi Y Q, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, 112: 142.
- [11] Yuan Y, Ma C, Shi Y Q, et al. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 211: 42.
- [12] Modesti M, Lorenzetti A, Besco S, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93(12): 2166.
- [13] Tang G, Zhang R, Wang X, et al. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 2013, 50(2): 255.
- [14] ZHANG Xin, HE An-qi, KANG Ting-guo, et al(张 昕, 贺安琪, 康廷国, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2014, 34(9): 2346.

Research of Flame Retardant Mechanism for RPUF/EG Composites Based on TG-FTIR and XPS

LIU Xiu-yu, ZHANG Bing, ZHANG Hao, DU Xiao-yan, TANG Gang*

School of Architecture and Civil Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, China

Abstract This work aims to research rigid polyurethane foam (RPUF) and rigid polyurethane foam/expanded graphite composites (RPUF/EG). Thermogravimetric analysis-Fourier transform infrared spectrophotometer (TG-FTIR) was applied to investigate generation and change law of gaseous phase products in combustion process. Scanning electron microscope (SEM) and X-ray photoelectron spectrometer (XPS) were used to investigate micro-morphology, elemental composition and bonding state of the char residue, which combined to flame retardant tests to discover flame retardant mechanism of RPUF/EG composites. SEM analysis revealed the existence of a lot of wormlike structure in char residue of RPUF/EG composites. TG-FTIR revealed that RPUF/EG composites presented two stages in decomposition process; the first one corresponded to decomposition of hard segment of polyurethane molecular chain, while the second one corresponded to decomposition of soft segment of polyurethane molecular chain. The pyrolysis products of RPUF and RPUF/EG composites included isocyanate compound, amine compound, hydrocarbons, aromatic compounds, CO, CO₂ and esters, and RPUF/EG presented higher intensity of decomposition products for hard segment compared with RPUF. XPS revealed that char residue of RPUF contained C of 77.63%, N of 10.30%, O of 12.07%, while char residue of RPUF/EG30 contained C of 82.18%, N of 9.18%, O of 8.35%. Furthermore, peak fitting for bonding state of C element showed that C—C/C—H, C—O/C—N and C=O/C=N structure in char residue of RPUF were 51.38%, 38.89% and 9.73%, while those in char residue of RPUF/EG30 were 53.99%, 37.62% and 8.39%, indicating EG promote C element in polyurethane molecular chain to form stable graphite carbon structure, which was beneficial to form compact char layer. Peak fitting for bonding state of N element showed that —NH— and —N= structure in char residue of RPUF were 49.06% and 50.94%, while those in char residue of RPUF/EG30 were 43.96% and 56.04%, indicating EG promote N element in polyurethane molecular chain to form stable aromatic heterocyclic structure, which was also beneficial to form compact char layer. Peak fitting for binding state of O element showed that =O, —O— and O₂/H₂O structure in char residue of RPUF were 19.30%, 16.72% and 63.98%, while those in char residue of RPUF/EG30 were 25.57%, 36.60% and 37.83%, indicating that the significant enhancement of compactness for the char residue of RPUF/EG composites. Based on TG-FTIR, XPS, SEM and flame retardant tests, flame retardant mechanism can be obtained as follows: EG particles expanded to form wormlike structure and released acid gas, which promoted the degradation of hard segment of polyurethane molecular chain. At the same time, EG promoted C and N element in polyurethane molecular chain to form compact char layer, which combined with wormlike structure to cover on the surface of combustion area, significantly inhibited mass and heat transmission,

thus achieving the purpose of flame retardancy. The above researches provided experimental and theoretical basis for discovering flame retardant mechanism of EG and expanding further application in relative fields.

Keywords Spectroscopy analysis; TG-FTIR; XPS; Rigid polyurethane foam; Flame retardant mechanism

(Received Mar. 21, 2019; accepted Aug. 5, 2019)

* Corresponding author