

# Testing the Efficiency of Flame Retardant Treated Upholstery PUR Foams Using the Progressive Analytical Methods

## Testovanie účinnosti retardačne ošetrených čalúnnických PUR pien s využitím progresívnych analytických metód

Emília Orémusová<sup>\*1</sup>, Andrea Majlingová<sup>1</sup>, Danica Kačíková<sup>1</sup>, Martina Hudáková<sup>2</sup>, Katarína Dritomská<sup>2</sup>, Qiang Xu<sup>3</sup> and Cong Jin<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Department of Fire Protection, Faculty of Wood Sciences and Technology, Technical University in Zvolen, T.G. Masaryka 24, 960 01 Zvolen, Slovakia, e-mail: [oremusova@tuzvo.sk](mailto:oremusova@tuzvo.sk); [majlingova@tuzvo.sk](mailto:majlingova@tuzvo.sk); [kacikova@tuzvo.sk](mailto:kacikova@tuzvo.sk)

<sup>2</sup> Fire and Research Institute of the Ministry of Interior of the Slovak Republic, Rožňavská 11, 831 04 Bratislava, Slovakia, e-mail: [martina.hudakova@minv.sk](mailto:martina.hudakova@minv.sk); [katarina.dritomska@minv.sk](mailto:katarina.dritomska@minv.sk)

<sup>3</sup> School of Mechanical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, 200 Xiao Ling Wei, 210014 Nanjing, P.R. China, e-mail: [xuqiang@njust.edu.cn](mailto:xuqiang@njust.edu.cn)

<sup>4</sup> School of Computer of Computer Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, 200 Xiao Ling Wei, 210014 Nanjing, P.R. China, e-mail: [jincong603@163.com](mailto:jincong603@163.com)

\* Corresponding author: [oremusova@tuzvo.sk](mailto:oremusova@tuzvo.sk)

*Original scientific paper*

*Received: October 18, 2019; Accepted: December 02, 2019; Published: December 31, 2019*

### Abstract

To test the fire and thermal properties of PUR foams several standardized and progressive analytical methods are deployed. In this paper, there are introduced the methods, procedures and results used to determine the thermal properties of selected types of flame retardant treated and untreated upholstery foams. To study the fire and thermal properties of PUR foams, we used the thermal analysis methods – thermogravimetry (TG/DTG) and differential scanning calorimetry (DSC), according to STN EN ISO 11358, STN EN ISO 11357-1 and cone calorimetry method according to ISO 5660. According to the thermal analyses and cone calorimetry results, we can state that the most fire hazardous seems to be the non-treated foam V 4010, followed by N 5063, VF 6020, KF 5560 and DEFLAMO KF 4545.

**Keywords:** Cone calorimetry; Differential scanning calorimetry; PUR foam; Thermal analysis

### 1 Introduction

Combustible insulation materials, such as the commonly used wood and wood-based materials, foams of polyurethane (PU/PUR), polystyrene (PS) and polyisocyanurate (PIR); and constitutes represent potential fire hazards for life and health of residents. Their flammability and fire risk have drawn increasing attention from both scientific and industrial communities. For

### 1 Úvod

Horľavé izolačné materiály, ako napríklad bežne používané drevo a materiály na báze dreva, peny z polyuretánu (PU / PUR), polystyrénu (PS) a polyizokyanurátu (PIR); a predstavujú potenciálne nebezpečenstvo požiaru a ohrozenia života a zdravia obyvateľov. Ich horľavosť a riziko požiaru pútajú čoraz väčšiu pozornosť vedeckých aj priemyselných komunit. Pokiaľ ide o požiare v stavbách, posteľná bielizeň a čalúnený

the residence fire, bedding and upholstered furniture are the first item ignited in roughly 19% of fatal fires [1]. In a white paper launched at the EU parliament in 2014, entitled “Europe is playing with fire”, Fire Safe Europe called on the European Commission to act to improve fire safety in buildings [2].

Recent trends in flame retardancy of polyurethane foams (PUR) and, in general of polymers, have been deeply influenced by regulation requirements and by the concept of "sustainable development" which implies that the fire retardants should present a low impact on human health and environment during the whole life cycle of the polymer; it concerns then also the toxicity and the density of smoke developed during burning of the materials. Therefore, the reduction of the amounts of brominated compounds used in flame retardancy formulations is one of the main aims of the research in this field, although this reduction is not very easy because of their very high effectiveness [3].

To test the fire and thermal properties of PUR foams several standardized and progressive analytical methods are deployed. In this paper, there are introduced the methods, procedures and results used to determine the thermal properties of selected types of flame retardant treated and untreated upholstery foams. To determine the thermal properties of the PUR foams the TG/DTG, DSC and CC calorimetry analyses were provided.

## 2 Material and Methods

The objective of the experiment was to study the differences in fire and thermal properties of selected retardant treated and untreated upholstery PUR foams and to assess the fire risk based on the thermal analysis and cone calorimetry results.

Among the PUR foams tested belonged soft foam types KF 5560 (PUR1), DEFLAMO KF 4545 (PUR 2) - with reduced flammability, high-elastic V 4010 (PUR3), high-elastic VF 6020 (PUR4) with reduced flammability and standard N 5063 (PUR5).

To study the fire and thermal properties of PUR foams, we used the thermal analysis methods – thermogravimetry (TG/DTG) and differential scanning calorimetry (DSC), according to STN EN ISO 11358 [4] and STN EN ISO analyses were provided.

nábytok sú prvými položkami zapálenými pri zhruba 19% smrteľných požiarov [1]. V Bielej knihe publikovanej v parlamente EÚ v roku 2014 s názvom „Európa sa hrá s ohňom“ vyzvala spoločnosť Fire Safe Europe Európsku Komisiu, aby prijala opatrenia na zlepšenie požiarnej bezpečnosti v budovách [2].

Najnovšie trendy v oblasti retardácie horenia polyuretánových pien (PUR) a vo všeobecnosti polymérov boli hlboko ovplyvnené regulačnými požiadavkami a konceptom „trvalo udržateľného rozvoja“, ktorý znamená, že retardéry horenia by mali mať malý vplyv na ľudské zdravie a životné prostredie. počas celého životného cyklu polyméru; týka sa to tiež toxicity a hustoty dymu vznikajúceho pri horení materiálov. Z tohto dôvodu je zníženie množstva brómovaných zlúčenín použitých vo látkach spomaľujúcich horenie jedným z hlavných cieľov výskumu v tejto oblasti, hoci toto zníženie nie je veľmi jednoduché dosiahnuť z dôvodu ich veľmi vysokej účinnosti [3].

Na testovanie požiarnej a termických vlastností PUR pien sa používa niekoľko štandardizovaných a progresívnych analytických metód. V tomto článku sú predstavené metódy, postupy a výsledky použité na určenie termických vlastností vybraných typov penových - retardérom horenia upravených a neupravených čalúnnických materiálov. Na stanovenie termických vlastností PUR pien boli aplikované vybrané kalorimetrické analýzy TG/DTG, DSC a CC.

## 2 Materiál a Metódy

Cieľom experimentu bolo študovať rozdiely v požiarnej a termických vlastnostiach vybraných retardérom horenia ošetrovaných a neošetrovaných čalúnnických PUR pien a vyhodnotiť požiarne riziko na základe výsledkov termickej analýzy a výsledkov z kónického kalorimetra.

Medzi testované PUR peny patrili typy mäkkej peny KF 5560 (PUR1), DEFLAMO KF 4545 (PUR 2) - so zníženou horľavosťou, vysokoelastická V 4010 (PUR3), vysokoelastická VF 6020 (PUR4) so zníženou horľavosťou a štandardná N 5063 (PUR5).

Na štúdium požiarnej a termických vlastností PUR pien sme použili metódy termickej analýzy - termogravimetria (TG/DTG) a diferenciálnej skenovacej kalorimetrie (DSC), podľa STN EN ISO 11358 [4] a STN EN ISO 11357-1 [5],

### 3 Results and discussion

Applying the thermogravimetric method (TG/DTG), we have obtained important data on the course of thermal degradation of each sample tested. The resulting values for the PUR foams are introduced in Table 1.

a metóda kónického kalorimetra podľa ISO 5660 [6].

### 3 Výsledky a diskusia

Použitím termogravimetrickej metódy (TG/DTG) sme získali dôležité údaje o priebehu termickej degradácie každej testovanej vzorky. Výsledné hodnoty pre PUR peny sú uvedené v tabuľke 1.

**Table 1.** Summarized thermogravimetry analyses results

**Tabuľka 1.** Sumarizované výsledky termických analýz

Sample /Vzorka	$T_I$ (°C)	$T_{MAX}$ (°C)	$T_F$ (°C)	$T_F - T_I$ (°C)	CR C600 (%)
PUR1	100	323	671	571	1.14
PUR2	110	304	620	510	0.30
PUR3	133	323	694	561	0.46
PUR4	119	334	570	451	0.35
PUR5	100	272	694	594	0.25
Average /Priemer	$112 \pm 14$	$311 \pm 24$	$650 \pm 54$	$537 \pm 57$	$0.50 \pm 0.37$

\* Note/Poznámka:  $T_I$  – initial temperature/počiatková teplota;  $T_{MAX}$  – temperature at which mass loss peak was achieved/teplota, pri ktorej bol zaznamenaný najvyšší úbytok hmoty;  $T_F$  – final temperature/konečná teplota; CR – carbon residue/uhlíkový zvyšok.

According to the results achieved, we can state that the initial thermal degradation process was initiated at temperature of 113 °C. At this temperature, the TG curves begin to point out a slight mass loss. The maximum mass loss occurred in the second stage of thermal degradation process, except the PUR4 and PUR5 samples. In the case of PUR 4 sample, it was found in the third stage and in the case of PUR5 sample already in the first stage of thermal degradation process. The temperatures at which the maximum mass loss was achieved were close or within the temperature range of 304 – 334 °C, except the PUR5 sample, where the maximum mass loss was achieved at temperature of 272 °C.

In the DSC analysis of the PUR foams samples, we obtained quantitative results on the course of their thermal degradation process. Those results, i.e. comparison of initial and final temperatures, enthalpy change values, and the amount of heat released values are introduced in Table 2.

Na základe dosiahnutých výsledkov môžeme konštatovať, že proces termickej degradácie bol započatý pri teplote 113 °C. Pri tejto teplote krivky TG začínajú poukazovať na mierny úbytok hmotnosti. Maximálny úbytok hmotnosti nastal v druhej fáze procesu termickej degradácie, s výnimkou vzoriek PUR4 a PUR5. V prípade vzorky PUR 4 sa zistil v tretej etape a v prípade vzorky PUR5 už v prvej etape procesu termickej degradácie. Teploty, pri ktorých sa dosiahol maximálny úbytok hmotnosti, boli blízko alebo v teplotnom rozmedzí 304 - 334 °C, s výnimkou vzorky PUR5, kde sa maximálny úbytok na hmotnosti bol dosiahnutý pri teplote 272 °C.

Z DSC analýzy vzoriek PUR pien sme získali kvantitatívne výsledky v priebehu procesu ich termickej degradácie. Tieto výsledky, t. j. porovnanie počiatkovej a konečnej teploty, hodnoty zmeny entalpie a hodnoty uvoľneného tepla, sú uvedené v tabuľke 2.

**Table 2.** Summarized DSC analyses results

Tabuľka 2. Sumarizované výsledky DSC analýz

Sample /Vzorka	$T_I$ (°C)	$T_F$ (°C)	$T_{MAX}$ (°C)	Heat released /Uvoľnené teplo (J·g <sup>-1</sup> )	Enthalpy change peak/Najvyššia hodnota zmeny entalpie 1 (J·g <sup>-1</sup> )	Enthalpy change peak/Najvyššia hodnota zmeny entalpie 2 (J·g <sup>-1</sup> )
PUR1	254	595	349	6,515	3,315	3,199
PUR2	259	595	592	6,538	3,179	3,359
PUR3	243	595	343	5,696	3,878	1,818
PUR4	214	595	380	7,393	4,070	3,323
PUR5	244	595	322	7,299	4,200	3,099
Average /Priemer	243 ± 17	595	397 ± 110	6,688 ± 691	3,728 ± 457	2,860 ± 700

From the results is clear that the initial temperatures of the samples were comparable. The PUR1 and PUR2 samples showed the existence of a retardation treatment because the samples had a higher initial temperature. The reason of only one value of final temperatures for all samples was the fact that thermal degradation process was not completed since the maximum temperature of the measuring apparatus was reached during the testing. The DEFLAMO retardant treated (PUR2 sample) released the highest amount of heat at temperature of nearly 600 °C. The lowest amount of heat was released by the PUR3 sample.

From the cone calorimetry we obtained the information on ignition time, peak heat release rate, peak heat release rate time, the effective combustion heat (EHC) and the total heat released (THR). All the PUR foam samples were ignited at lower incident heat fluxes. All of them showed two-stage course of thermal degradation process, which was also described by Pitts (2014) [7], Ezinwa et al. [8], Lefebvre et al. [9] and Xu et al. [10]. The summarized cone calorimetry results are introduced in Table 3.

Z výsledkov je zrejme, že počiatočné teploty vzoriek boli porovnateľné. Vzorky PUR1 a PUR2 preukázali existenciu retardačnej úpravy, pretože vzorky mali vyššiu počiatočnú teplotu. Dôvodom iba jednej hodnoty konečných teplôt pre všetky vzorky bola skutočnosť, že proces tepelnej degradácie nebol dokončený, pretože maximálna teplota meracieho prístroja bola dosiahnutá počas skúšky.

Retardérom horenia upravená vzorka DEFLAMO (vzorka PUR2) uvoľňovala najvyššie množstvo tepla pri teplote takmer 600 °C. Najnižšie množstvo tepla bolo uvoľnené zo vzorky PUR3.

Z výsledkov kónického kalorimetra sme získali informácie o čase vznietenia, maximálnej rýchlosti uvoľňovania tepla, maximálnej dobe uvoľnenia tepla, účinnom spaľovacom teple (EHC) a celkovom uvoľnenom teple (THR). Všetky vzorky PUR peny boli zapálené pri nižších zápalných tepelných tokoch. Všetky vykazovali dvojstupňový priebeh procesu termickej degradácie, ktorý opísali aj Pitts (2014) [7], Ezinwa a kol. [8], Lefebvre a kol. [9] a Xu a kol. [10]. Sumarizované výsledky kónickej kalorimetrie sú uvedené v tabuľke 3.

**Table 3.** Summarized cone calorimetry results**Tabuľka 3.** Sumarizované výsledky kónickej kalorimetrie

Sample /Vzorka	Weight /Hmotnosť (g)	Time/Čas (s)	EHC (MJ·kg <sup>-1</sup> )	Peak /Najvyššia hodnota HRR (kW·m <sup>-2</sup> )	Peak HRR time /Čas dosiahnu- tia najvyššej hodnoty HRR	THR (MJ·m <sup>-2</sup> )
PUR1	8.00	20-37	28.50	390.01	165	24.10
PUR2	15.50	5-57	24.50	363.90	270	39.79
PUR3	14.70	4-163	28.60	683.07	130	51.13
PUR4	11.00	19-176	25.50	417.29	140.00	32.80
PUR5	7.90	5-123	31.90	417.49	105.00	27.02
Average /Priemer	11.42 ± 3.59	–	27.80 ± 2.92	454.35 ± 129.80	162.00 ± 64.10	35.00 ± 3.59

According to data introduced in Table 3, we can state that the longest time to ignition showed the samples PUR1 and PUR4. Both were treated by flame retardant. We expected similar behaviour by sample PUR2, which was also treated with flame retardant but it had comparable time to ignition values like the non-treated PUR foam samples. The maximum value of HRR was recorded by the PUR 5 sample, representing the normal type of PUR foam without any flame-retardant treatment. The lowest value of HRR was recorded by PUR2 sample, which also reached its HRR peak latest (after 270 s).

From the THR point of view, we can state that the maximum amount of heat released the PUR3 (V 4010) sample.

#### 4 Conclusions

According to the thermal analyses and cone calorimetry (time to ignition, HRR peak and THR) results, we can state that the most fire hazardous seems to be the non-treated PUR foam PUR3 (V 4010), followed by PUR5 (N 5063), PUR4 (VF 6020), PUR1 (KF 5560) and PUR2 (DEFLAMO KF 4545).

#### Acknowledgments

This work was supported by the Slovak Research and Development Agency, based on the Agreements no. APVV-17-0005 (50%) and APVV SK-CN-2017-0018 (50%).

Podľa údajov uvedených v tabuľke 3 môžeme konštatovať, že najdlhší čas do zapálenia preukázali vzorky PUR1 a PUR4. Obe boli upravené retardérom horenia. Podobné správanie sme očakávali i v prípade vzorky PUR2, ktorá bola tiež upravená retardérom horenia, ale táto mala porovnateľné hodnoty času do zapálenia so vzorkami retardérom horenia neuravenej PUR peny. Maximálna hodnota HRR bola zaznamenaná pri vzorke PUR 5, ktorá predstavuje normálny typ PUR peny bez akejkoľvek úpravy retardérom horenia. Najnižšia hodnota HRR bola zaznamenaná pri vzorke PUR2, ktorá tiež dosiahla najvyššiu hodnotu HRR najneskôr (po 270 s). Z hľadiska THR môžeme konštatovať, že maximálne množstvo tepla uvoľňovala vzorka PUR3 (V 4010).

#### 4 Záver

Vychádzajúc z výsledkov termickej analýzy a kónickej kalorimetrie (čas do zapálenia, najvyššia hodnota HRR a THR) môžeme konštatovať, že najviac nebezpečnou z hľadiska vzniku požiaru sa zdá byť retardérom horenia neupravená vzorka PUR3 peny PUR3 (V 4010), nasledovaná PUR5 (N 5063), PUR4 (VF 6020), PUR1 (KF 5560) a PUR2 pena (DEFLAMO KF 4545).

#### Podakovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy

č. APVV-17-0005 (50 %) a APVV SK-CN-2017-0018 (50%).

### References / Literatúra

- [1] Pitts, WM.: Applied heat flux distribution and time response effects on cone calorimeter characterization of a commercial flexible polyurethane foam, *Fire Technol.*, 2014, 50, pp. 635-672.
- [2] Fire Safe Europe-White paper, 2014. Available online: [www.firesafeeurope.eu](http://www.firesafeeurope.eu).
- [3] Modesti, M., Lorenzetti, A.: Recent trends in flame retardancy of polyurethane foams, *Flame Retardants: Functions, Properties and Safety*, 2010, pp. 185-218.
- [4] STN EN ISO 11358-1: 2015. *Plastics - Thermogravimetry (TG) of polymers - Part 1: General principles (ISO 11358-1:2014)*
- [5] STN EN ISO 11357-1: 2017. *Plastics - Differential scanning calorimetry (DSC) - Part 1: General principles (ISO 11357-1:2016)*.
- [6] ISO 5660-1:2015 *Reaction-to-fire tests - Heat release, smoke production and mass loss rate - Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method) and smoke production rate (dynamic measurement)*
- [7] Pitts, WM.: Applied heat flux distribution and time response effects on cone calorimeter characterization of a commercial flexible polyurethane foam, *Fire Technol.*, 2014, 50, pp. 633-634.
- [8] Ezinwa, JU., Robson, LD., Obach, MR. et al.: Evaluating models for predicting full-scale fire behavior of polyurethane foam using cone calorimeter data. *Fire Teechnol.*, 2014, 50, pp. 693-719.
- [9] Lefebvre, J., Bastin, B., Le Bras, M. et al.: Flame spread of flexible polyurethane foam: comprehensive study, *Polym. Test.*, 2004, 23, pp. 281-290.
- [10] Xu, Q., Jin, C., Majlingova, A. et al.: Evaluate the flammability of a PU foam with double-scale analysis, *J Therm Anal Calorim.*, 2019, 135(6), pp. 3329-3337.