

PHỤ GIA CHỐNG CHÁY PHI HALOGEN ỨNG DỤNG VÀO CÁC LOẠI VẬT LIỆU POLYME CHỐNG CHÁY TRÊN CƠ SỞ POLYESTE KHÔNG NO

Hoàng Thị Đông Quỳ, Phạm Huỳnh Trâm Anh, Thiêm Trí Viễn, Nguyễn Ngọc Như Hương,
Trịnh Thị Kim Vy

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 05 tháng 06 năm 2012, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 05 tháng 01 năm 2013)

TÓM TẮT: Nhằm cải thiện và nâng cao tính chất chống cháy, tăng khả năng chịu nhiệt, đồng thời hạn chế những tổn thất to lớn về kinh tế, gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến môi trường và sự sống của con người, mục tiêu của nghiên cứu này là khảo sát khả năng chống cháy của hợp chất chống cháy photpho ứng dụng vào các loại vật liệu polyme trên cơ sở Polyeste không no (UP). Kết quả UL 94 đạt được chuẩn V-1 với hàm lượng phụ gia chống cháy triphenyl phosphate (TPP) thêm vào khoảng 25% khối lượng. Phân tích từ các kết quả UL 94, TGA cho thấy chất chống cháy photpho trong nghiên cứu này hoạt động ở cả hai pha: rắn và khí. Như vậy kết quả nghiên cứu đã cho thấy chất chống cháy photpho cải thiện hiệu quả khả năng chống cháy của vật liệu nhằm mở rộng phạm vi ứng dụng ở các môi trường dễ cháy.

Từ khóa: Vật liệu Polyme-compozit-nanocompozit chống cháy, TPP, UP, UP chống cháy.

MỞ ĐẦU

Vật liệu polyme nói chung và vật liệu trên cơ sở polyeste bất bão hòa (UP) nói riêng là những loại vật liệu được sử dụng hằng ngày trong các vật dụng gia đình, ngoài trời, đồ dùng nội thất giá đá, giá gỗ, và là nguyên liệu chính trong ngành công nghiệp nhựa cho đến các trang thiết bị ứng dụng trong nhiều ngành công nghiệp quan trọng như ngành xây dựng, giao thông vận tải, và công nghệ cao.

Tuy nhiên, nhược điểm lớn nhất của các loại vật liệu polyme đó là rất dễ bắt cháy và khả năng chịu nhiệt thấp. Chúng là những loại nhựa có tính bắt cháy cao và cháy rất dữ dội do trong thành phần chứa những chất rất dễ cháy, sinh ra nhiều khói và khí độc [1,2].

Để tìm ra những hướng khắc phục và cải thiện tính chống cháy của vật liệu, một phương pháp phổ biến từ trước đến nay đó là sử dụng các hợp chất chống cháy halogen [3,4]. Hợp chất chống cháy cổ điển halogen đem lại kết quả tối ưu, giá thành rẻ, tuy nhiên nó gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến môi trường và đã bị cấm sử dụng ở các nước phát triển. Vì vậy, việc tìm ra phụ gia chống cháy thay thế cho hợp chất chống cháy halogen được rất nhiều nhà khoa học quan tâm, và hợp chất chống cháy photpho hữu cơ là một trong những nghiên cứu đang hứa hẹn mang lại những kết quả tốt nhất nhằm khắc phục những nhược điểm trên và nâng cao phạm vi ứng dụng của các loại vật liệu polyme [5-8].

Triphenyl photphat (TPP) là một trong những phụ gia chống cháy phi halogen được sử dụng khá phổ biến cho các loại vật liệu polyme như ABS, PC, polyeste nhiệt dẻo, PP, và PE [9-13]. Tuy nhiên chưa có nhiều công bố việc sử dụng TPP cho các loại vật liệu trên cơ sở UP. Và chủ yếu các tác giả sử dụng hợp chất chống cháy halogen hoặc các chất chống cháy vô cơ nhằm giảm thải lượng khói sinh ra trong quá trình cháy [15]. Vì vậy trong nghiên cứu này nhóm tác giả sử dụng phụ gia chống cháy phi halogen TPP ứng dụng vào các loại vật liệu trên cơ sở UP nhằm cải thiện và nâng cao khả năng chống cháy của vật liệu, hạn chế tác hại đến môi trường.

VẬT LIỆU – PHƯƠNG PHÁP

Hóa chất

Triphenyl photphat (TPP) (Merck). UP công nghiệp (UPcn) (Đài Loan), Etylen Glycol (EG) (Trung Quốc), Anhydric Maleic (AM) (Trung Quốc), Styren (Trung Quốc), Butanox (Trung Quốc), PET phế thải, Styren (Trung Quốc), UP tái chế (UPtc) (tổng hợp tại phòng thí nghiệm tổng hợp Polyme, Khoa Khoa Học Vật Liệu, ĐH Khoa Học Tự Nhiên, TPHCM).

Tổng hợp UP tái chế

Vỏ chai PET được xử lý sơ bộ, cắt nhỏ, sấy khô, và đem thực hiện phản ứng glycol giải với EG trong 2 giờ, tiếp tục cho AM vào hệ và phản ứng kéo dài trong vòng 4 giờ. Styrene được thêm vào hỗn hợp phản ứng và khuấy trong khoảng 10 phút, cho nhanh butanox vào, hỗn hợp được trộn đều trong 10-15 giây, và nhanh chóng đổ hỗn hợp phản ứng vào khuôn.

Sau khi hỗn hợp được đóng rắn ta thu được sản phẩm UPtc.

Thiết bị và phương pháp phân tích

Đánh giá khả năng chống cháy của vật liệu bằng phương pháp thử Underwriters Laboratories Vertical (UL 94V). Mẫu được tạo theo kích thước 127-12,7-3,2 mm, và đánh giá theo chuẩn ASTM D635, sử dụng butan làm nhiên liệu đốt.

Khảo sát độ bền nhiệt và độ mất khối lượng bằng phương pháp phân tích nhiệt TGA, thiết bị TGA Q500 V20.10 Build 36, mẫu được đo ở khoảng nhiệt độ từ 25 – 700°C, tốc độ gia nhiệt là 20°C/phút trong môi trường khí nitơ.

KẾT QUẢ - THẢO LUẬN

Kết quả UL94

Kết quả UL94 của UPcn, UPcn/TPP, UPtc, và UPtc/TPP được trình bày trong bảng 1. Từ các số liệu ta thấy, tất cả các mẫu UPcn đều cháy, ngay cả mẫu UPcn4 có hàm lượng TPP cao (25%) cũng không mang lại kết quả chống cháy tốt. Trong khi đó, kết quả UL 94 của UPtc cải thiện được phần nào khả năng chống cháy của nhựa. Mẫu UPtc chưa có chất chống cháy (UPtc1) không đạt chuẩn UL94, mẫu cháy hoàn toàn trong lần đốt đầu tiên. Khi có sự hiện diện của chất chống cháy, kết quả chống cháy có sự cải thiện rõ rệt. Cụ thể với hàm lượng TPP 20%, mẫu tuy vẫn không đạt chuẩn UL94 nhưng thời gian cháy của mẫu có cải thiện (mẫu cháy trong vòng 86 giây rồi tắt trong lần đốt đầu tiên) và với hàm lượng TPP 25%, khả năng chống cháy đạt chuẩn UL94 V-1. Hình 1 cho thấy sự khác biệt khi cháy của hai mẫu UPtc1 và UPtc4. Mẫu UPtc1 cháy dữ

đội lan gần hết mẫu, trong khi đó, mẫu UPtc4 cháy chậm với ngọn lửa nhỏ. Qua đó ta thấy

hiệu quả của chất chống cháy đã được phát huy.

Bảng 1. Kết quả UL94 của UPcn, UPcn/TPP, UPtc, và UPtc/TPP

Mẫu	Kết quả UL94	Mẫu	Kết quả UL94
UPcn1(0%TPP)	cháy	UPtc1(0%TPP)	cháy
UPcn2(15% TPP)	cháy	UPtc2(15% TPP)	cháy
UPcn3(20% TPP)	cháy	UPtc3(20% TPP)	cháy (86s)
UPcn4(25% TPP)	cháy	UPtc4(25% TPP)	V-1



a. UPtc1

b. UPtc4

Hình 1. Ảnh kiểm tra UL94

Từ kết quả UL94 của UP công nghiệp và UP tái chế, ta thấy TPP là chất chống cháy thích hợp cho nhựa UP tái chế với khả năng chống cháy tốt, dù chưa đạt tiêu chuẩn cao nhất. Sự khác biệt trên có thể là do sự khác biệt về các tính chất của 2 loại nhựa trong đó sự khác nhau về mật độ khâu mạng vốn là một trong các yếu tố ảnh hưởng trực tiếp đến tính chất nhiệt và khả năng chống cháy của vật liệu. Như vậy, UP tái chế với chất chống cháy photpho đã cải thiện rõ rệt khả năng chống cháy và với hàm lượng TPP là 25% đã cho kết quả chống cháy tốt nhất.

Kết quả phân tích nhiệt của UPtc và UPtc/TPP

Dựa vào các kết quả chống cháy (Bảng 1), chúng ta thấy rằng với sự hiện diện của TPP đã cải thiện đáng kể khả năng chống cháy của UPtc, và để hiểu rõ thêm, chúng tôi tiến hành khảo sát độ bền nhiệt của các mẫu UPtc, và UPtc/TPP.

Hình 2 là giản đồ phân tích nhiệt của UPtc1, UPtc2 và UPtc4, Bảng 2 là số liệu cụ thể về kết quả phân tích nhiệt. Từ kết quả TGA cho thấy, khi trộn chất chống cháy vào nhựa UPtc, quá trình phân hủy nhiệt có sự thay đổi. Với mẫu

UPtc1, quá trình phân hủy nhiệt xảy ra theo một bước chính. Trong khi đó, khi trộn TPP vào nhựa tương ứng với 2 mẫu UPtc2 và UPtc4, quá trình phân hủy nhiệt xảy ra theo 2 bước rõ rệt. Trong đó, bước phân hủy 1 là sự phân hủy nhiệt của TPP[14], bước 2 là đặc trưng cho sự phân hủy nhiệt của UPtc.

Như chúng ta đã biết, dưới quá trình phân hủy nhiệt, TPP bị phân hủy nhiệt hoàn toàn và cơ chế chống cháy của TPP hoạt động chủ yếu ở pha khí, vì vậy sử dụng TPP làm phụ gia chống cháy đối với UP khá phù hợp. Lượng chất rắn còn lại sau quá trình phân hủy nhiệt tại 700⁰C rất ít, UPtc1 sau khi phân hủy nhiệt, lượng chất rắn còn lại là 8,7 %. Khi trộn TPP vào nhựa, lượng chất rắn còn lại tương ứng là 7,3 % đối với UPtc2 và 8,1 % đối với UPtc4. Kết quả cho thấy có sự tương tác giữa TPP và UPtc hoặc quá trình khâu mạng đã ảnh hưởng đến hàm lượng rắn còn lại. Sau quá trình phân hủy nhiệt hàm lượng rắn không tăng hoặc có tăng với hàm lượng không đáng kể (theo lý thuyết lượng rắn còn lại khoảng 7.4% đối với UPtc2, và 6,5% đối với UPtc4).

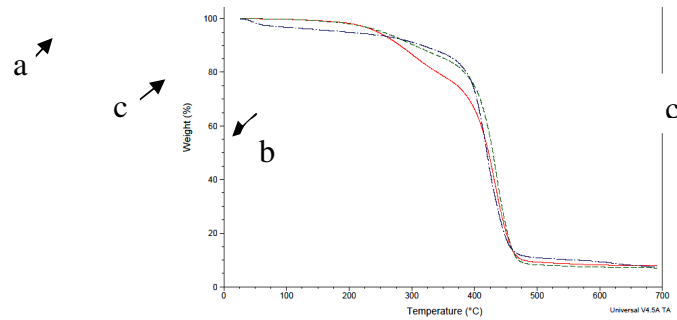
Như vậy, sự hiện diện của TPP trong nhựa UPtc không thúc đẩy lượng chất rắn tăng lên. Tuy nhiên, với những kết quả đã đề cập ở mục 3.1 và sự quan sát quá trình cháy và hình thái của mẫu trong và sau quá trình cháy cho thấy rằng UPtc/ TPP tạo thành lớp than trong suốt quá trình phân hủy nhiệt. Điều này chứng tỏ cơ chế chống cháy có sự đóng góp của pha rắn. Ngoài ra, kết quả phân tích nhiệt TGA trong hình 2 cũng cho thấy rằng, bước phân hủy nhiệt đầu tiên là quá trình phân hủy của chất chống cháy TPP tạo thành những sản phẩm đóng góp vào quá trình hình thành lớp than trên bề mặt vật liệu giúp che chắn nhiệt và ngọn lửa tiếp tục lan truyền vào sâu bên trong vật liệu hoặc quá trình phân hủy nhiệt TPP đã tạo ra những gốc tự do ức chế quá trình cháy [12-14]. Tuy nhiên, để có thể kết luận một cách chính xác cơ chế chống cháy hoạt động trong pha rắn hay pha khí, cần phải nghiên cứu thêm để có các kết quả từ các phương pháp phân tích khác mới có thể khẳng định chắc chắn vấn đề trên.

Bảng 2. Kết quả phân tích nhiệt của UPtc và UPtc/ TPP

	UPtc1	UPtc2	UPtc4
T1 (⁰ C)	300	200	200
T2 (⁰ C)		390	385
Chất rắn còn lại (%)	8,7	7,3	8,1

T1: Nhiệt độ bắt đầu xảy ra sự phân hủy nhiệt bước 1.

T2: Nhiệt độ bắt đầu xảy ra sự phân hủy nhiệt bước 2.



Hình 2. Kết quả phân tích nhiệt của a: UPtc1, b: UPtc2, c: UPtc4

KẾT LUẬN

TPP được phối trộn vào UPen với hàm lượng 15-20% khối lượng không mang lại hiệu quả chống cháy tốt. Các mẫu khảo sát đều cháy, không có mẫu nào đạt chuẩn UL94. Trong khi đó, UPtc khi trộn với TPP, hiệu quả chống cháy đã phần nào được cải thiện. Quá trình phân hủy nhiệt của TPP đã đóng góp vào quá trình tạo thành lớp than trên bề mặt nhựa, đóng vai trò ngăn chặn sự tỏa nhiệt và ngăn cản ngọn lửa tiếp tục lan truyền hoặc tạo ra các gốc tự do bắt các tâm hoạt động sinh ra trong quá trình cháy, nhiệt lượng cung cấp cho quá trình cháy giảm, quá trình cháy sẽ bị dập tắt. Mẫu UPtc/TPP đạt được kết quả chống cháy UL94 V-1 với hàm lượng 25% TPP thêm vào.

Với các kết quả đạt được như trên sẽ giúp cải thiện hiệu quả khả năng chống cháy và làm tăng hơn nữa phạm vi ứng dụng của các loại vật liệu ở các môi trường dễ cháy. Điều này cũng góp phần bảo vệ môi trường và giảm thiểu những thảm họa do các quá trình cháy gây ra và vì vậy đã góp phần giảm những tổn thất về kinh tế cho xã hội.

Tuy nhiên kết quả trên chưa đạt chuẩn tối ưu UL 94 V-0, vì vậy cần có những nghiên cứu về những yếu tố ảnh hưởng đến khả năng chống cháy của UP, cụ thể là các yếu tố như độ khâu mạng, thành phần UP, thời gian, hàm lượng và tác nhân đóng rắn, tất cả các yếu tố trên đều ảnh hưởng trực tiếp đến khả năng chống cháy của vật liệu UP.

**FLAME RETARDATION PERFORMANCES OF HALOGEN-FREE FLAME
RETARDANT WHEN APPLIED TO UNSATURATED POLYESTER**

**Hoang Thi Dong Quy, Hoang Ngoc Cuong, Pham Huynh Tram Anh, Thiem Tri Vien, Nguyen
Ngoc Nhu Huong, Trinh Thi Kim Vy**
University of Science, VNU-HCM

ABSTRACT: *In order to improve fire performance of polymeric materials, phosphorus flame retardants (FRs) were studied in an attempt to obtain UL-94 ratings for materials based on unsaturated polyester. The fire behaviors and thermal stability properties were evaluated using UL-94 vertical test and thermogravimetric analysis (TGA). The UL-94 test results show that V-1 rating is achieved. TGA and UL-94 results concluded that phosphorus FRs employed in this study works on both vapor phase and condensed phase, but the vapour phase is dominant mode of action. These suggested that the addition of FRs probably does affect on the char layer formed during combustion behavior and increase the flame retardant properties in the case of condensed phase mode of action. The efficiency of flame retardant of phosphorus also highly depends upon the phosphorus moieties generated during the decomposition which further converted to radical capturing species, and consequently quenching the flame in the case of gas phase mode of action. These FRs can be promising candidates that replace the halogen-based.*

Keywords: *Flame retardants materials, unsaturated polyester flame-retardant, non-halogen flame retardants.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. R. Horrocks, D. Price. Fire retardant materials - Chapter 1. *Woodhead Publishing Limited, Abington, Cambridge, England, (2001).*
- [2]. J. Brossas. Fire Retardance in Polymers: An Introductory Lecture. *Polym. Degrad. Stab.*, 23, 313-325 (1989).
- [3]. Shui-Yu L, Ian H, Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers. *Prog. Polyme. Sci.* 27, 1661–1712 (2002).
- [4]. D. Hoang, J. Kim, Synthesis and applications of bicyclic phosphorus flame retardants. *Polym. Degrad. Stab.* 93, 36 – 42(2008).

- [5]. G. Sabyasachi, S. Gang, Effect of phosphorus flame retardants on thermo-oxidative decomposition of cotton. *Polym. Degrad. Stab.* 92, 968-974(2007).
- [6]. D. Hoang, J. Kim, B.N. Jang, Synthesis and performance of cyclic phosphorus-containing flame retardants. *Polym Degrad Stab.* 93, 2042-2047(2008).
- [7]. S.V. Levchik, E.D. Weil, Flame retardancy of thermoplastic polyesters. *Polym Int.*, 54, 11, (2005).
- [8]. S.V. Levchik, E.D. Weil, Overview of recent developments in the flame retardancy of polycarbonates, *Polym Int.* 54, 981, (2005).
- [9]. A.I. Balabanovich, G.F. Levchik, S.V. Levchik, J. Engelmann, A Review of Recent Progress in Phosphorus-based Flame Retardants. *J Fire Sci.* 20, 71, (2002).
- [10]. B.N. Jang, C.A. Wilkie, The effects of triphenylphosphate and recorcinol bis (diphenylphosphate) on the thermal degradation of polycarbonate in air. *Thermochimica Acta*, 433, 1, (2005).
- [11]. Y. Ji, J. Kim, J. Bae, Flame-retardant ABS resins from novel phenyl isocyanate blocked novolac phenols and triphenyl phosphate. *J Appl Polym Sci.* 102, 721, (2006).
- [12]. P.A. Atkinson, P.J. Haines, Skinner GA. Inorganic tin compounds as fame retardants and smoke suppressants for polyester thermosets. *Thermochimica Acta*, 360, 29, (2000).