Phụ gia chống cháy phosphor ứng dụng trên nền nhựa polyester bất bão hòa

- **Nguyễn Thị Thu Hiền**
- **Phạm Thị Thùy Linh**
- **Hoàng Thị Đông Quỳ**

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 10 tháng 12 năm 2014, nhận đăng ngày 23 tháng 09 năm 2015)

TÓM TẮT

Aluminium hydrogen phosphite (AHP) được tổng hợp và ứng dụng làm phụ gia chống cháy trên nền nhựa polyester bất bão hòa (UP). AHP cùng hợp chất chống cháy triphenyl phosphate (TPP) được thêm vào nhựa UP với mong muốn nâng cao tính chất chống cháy, khả năng chịu nhiệt, và đáp ứng được yêu cầu cũng như phạm vi ứng dụng của vật liệu. Kết quả kiểm tra khả năng chống cháy bằng phương pháp UL 94 cho thấy khả năng chống cháy của vật liệu đã có sự cải thiện đáng kể, cụ thể UL 94HB đạt chuẩn đối với UP khi thêm vào 15 % khối lượng AHP kết hợp 15 % khối lượng TPP, mẫu với 30 % khối lượng AHP cho tốc độ cháy chậm hơn nhiều so với mẫu trắng. Phân tích TGA cho thấy hàm lượng lớp than của các mẫu với sự hiện diện của phụ gia chống cháy tại khoảng nhiệt độ 600 ^oC tăng lên đáng kể, hàm lượng lớp than còn lại của mẫu UP/$TPP_{15}AHP_{15}$ là 14,25 % so với mẫu không có phụ gia (UP) là 0,98 %. Lớp than ngăn không cho các chất dễ cháy và nhiệt thoát ra, bảo vệ vật liệu polymer không bị đốt nóng tiếp tục, giảm quá trình phân hủy nhiệt của polyme, đồng thời hạn chế sự tiếp xúc giữa oxygen và các khí dễ cháy.

Từ khóa: *chất chống cháy phi halogen, nhựa polyester bất bão hòa.*

MỞ ĐẦU

Trong xu thế phát triển của khoa học kĩ thuật ngày một được nâng cao, vật liệu polymer đang dần thay thế cho vật liệu truyền thống. Một trong số vật liệu polymer được sử dụng rộng rãi là ester bất bão hòa với một số tính chất vượt trội như cách điện, bay hơi thấp, đạt được độ bền cơ học, chống ăn mòn tốt và độ trong cao [1-3]. Chúng không chỉ được sử dụng trong các vật dụng gia đình, ngoài trời, đồ dùng nội thất giả đá, giả gỗ mà còn là nguyên liệu trong ngành công nghiệp quan trọng như xây dựng, giao thông vận tải và công nghệ cao. Tuy nhiên, nhựa UP có nhược điểm lớn là tính bắt cháy cao, sinh ra nhiều khói trong quá trình cháy do đó làm hạn chế ứng dụng của chúng trong nhiều lĩnh vực [2-3].

Để cải thiện tính kháng cháy, việc thêm vào phụ gia chống cháy trong quá trình gia công vật liệu là rất cần thiết. Trước đây, các hợp chất chống cháy halogen thường được sử dụng do hiệu quả chống cháy cao [4]. Tuy nhiên, do chúng thường sinh ra các sản phẩm độc hại trong quá trình cháy nên hiện nay đã bị hạn chế sử dụng [5-6]. Thay vào đó, các hợp chất chống cháy phosphor cho thấy hiệu quả chống cháy cao đối với nhiều loại nhựa nền, khá thân thiện với môi trường, đang được nhiều nhà nghiên cứu quan tâm nhằm thay thế các hợp chất halogen truyền thống [6]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành tổng hợp hợp chất chống cháy phosphor AHP và nghiên cứu khả năng chống

cháy của AHP và TPP vào các loại vật liệu trên cơ sở UP nhằm cải thiện và nâng cao khả năng kháng cháy của vật liệu cũng như hạn chế hàm lượng khói và các sản phẩm độc hại đến môi trường.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Nguyên vật liệu

Hóa chất được sử dụng gồm nhựa polyeste bất bão hòa - UP (Đài Loan), chất đóng rắn methyl ethyl keton peroxide - MEKPO (Đài Loan), $Al(NO_3)_3.9H_2O$ (Trung Quốc), H_3PO_3 (Trung Quốc), NaOH (Trung Quốc) và chất chống cháy triphenyl phosphate – TPP (Merck).

Tổng hợp chất chống cháy aluminum hydro-phosphite (AHP)

Quy trình tổng hợp AHP được tham khảo theo quy trình tổng hợp muối $AlPO_4$ đã được thực hiện trước đó [7]. $Al(NO_3)_3.9H_2O$ và nước được cho vào bình cầu, khuấy đến khi $Al(NO_3)_3.9H_2O$ tan hoàn toàn thành dung dịch trong suốt. Cho từ từ dung dịch H_3PO_3 vào bình phản ứng. Hệ phản ứng được thực hiện trong 24 h ở 90 ^oC, kết tủa thu được đem rửa nhiều lần với nước, sau đó đem ly tâm để thu lấy sản phẩm. Cuối cùng, sấy khô sản phẩm ở 80 ^oC đến khi khối lượng không đổi.

Tạo mẫu UP/phụ gia chống cháy

Nhựa UP được khuấy đều ở khoảng 50 – 60 ^oC, sau đó cho phụ gia chống cháy vào và trộn trong vòng 15 phút. Tiếp tục cho nhanh MEKPO, khuấy đều với nhựa trong khoảng 10-15 giây. Nhanh chóng đổ hỗn hợp nhựa vào khuôn thép được phủ lớp wax chống dính. Để nhựa gel hoàn toàn khoảng 50-60 phút ở nhiệt độ phòng. Sau đó, mẫu được đưa vào tủ sấy để ủ nhiệt ở nhiệt độ 60 ^oC trong 14 giờ, tiếp tục ở nhiệt độ 80 ^oC trong 24 giờ [8].

Thiết bị phân tích

Phổ IR được ghi trên máy Bruker nhằm phân tích cấu trúc AHP và khảo sát vai trò của lớp than với sự đóng góp của phụ gia chống cháy phosphor đến khả năng kháng cháy của vật liệu.

Đánh giá khả năng chống cháy của vật liệu theo phương pháp Underwriters Laboratories Tests (UL 94).

UL 94V: mẫu đo theo chuẩn ASTM D635 có kích thước tương ứng là 12,5 – 12,7 – 3,0 mm và phân loại các mức như sau:

Chuẩn UL94 V-0: mẫu tắt trong vòng 10 s và không nhỏ giọt trong quá trình cháy.

Chuẩn UL94 V-1: mẫu tắt trong vòng 30 s và không nhỏ giọt trong quá trình cháy.

Chuẩn UL94 V-2: mẫu tắt trong vòng 30 s vàcho phép nhỏ giọt trong quá trình cháy.

UL 94HB: mẫu đo theo chuẩn ASTM D2863 có kích thước tương ứng là 12,5 – 12,7 – 3,0 mm và được chia làm ba đoạn với kích thước 25-75-25 mm. Mẫu đạt tiêu chuẩn HB nếu:

Không có dấu hiệu của sự cháy sau khi ngừng đốt (>30 s).

Sau khi ngừng đốt mẫu cháy nhưng không vượt quá vạch 25 mm đầu tiên.

Ngọn lửa tắt trong khoảng 25-100 mm.

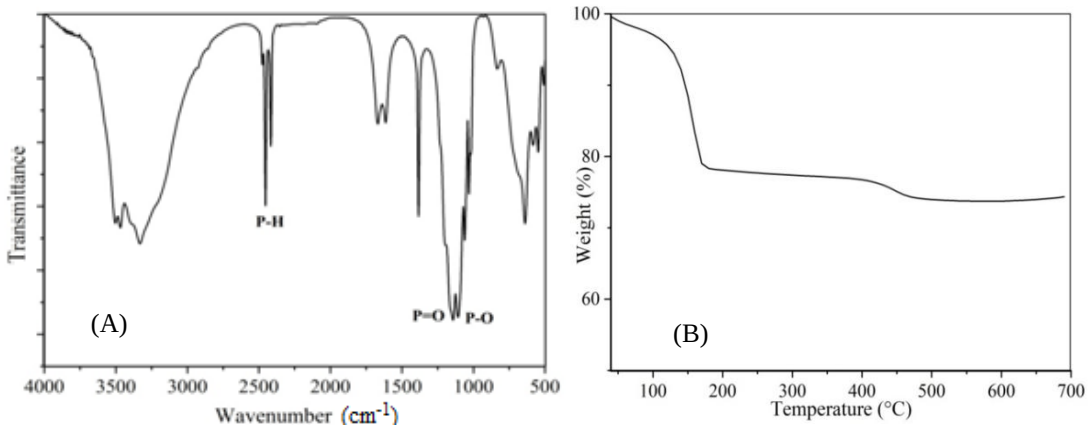
Vận tốc cháy < 40 mm/phút.

Khảo sát độ mất khối lượng và tính ổn định nhiệt bằng phương pháp phân tích nhiệt TGA (Thermogravimetry Analysis) trên thiết bị TGA Q500V20.10 Build 36 với lượng mẫu khoảng 2-10 mg. Mẫu được phân tích ở khoảng nhiệt độ từ 30 – 700 ^oC, tốc độ gia nhiệt 10 ^oC/ phút trong môi trường nitrogen.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả tổng hợp muối aluminum hydro phosphite (AHP)

Aluminum hydro phosphite (AHP) tổng hợp được tiến hành phân tích bằng phổ IR và khảo sát tính chất nhiệt bằng phương pháp phân tích nhiệt vi sai khối lượng TGA. Kết quả phân tích IR và TGA được thể hiện ở Hình 1.



Hình 1. A/ Phổ IR và B/ Giản đồ TGA của AHP

Kết quả phổ IR (Hình 1A) cho thấy sự tồn tại của các dao động đặc trưng của AHP. Mũi dao động tại 1106 cm^{-1} của nhóm P-O, 1142 cm^{-1} của nhóm P=O và mũi 2453 cm^{-1} đặc trưng của nhóm P-H [9]. Hình 1 B cho thấy AHP phân hủy qua một giai đoạn chính, bắt đầu tại 132,64 °C, mất 20,53 % khối lượng và % chất rắn còn lại tại 650 °C là 73,90 %.

Kết quả khảo sát chống cháy

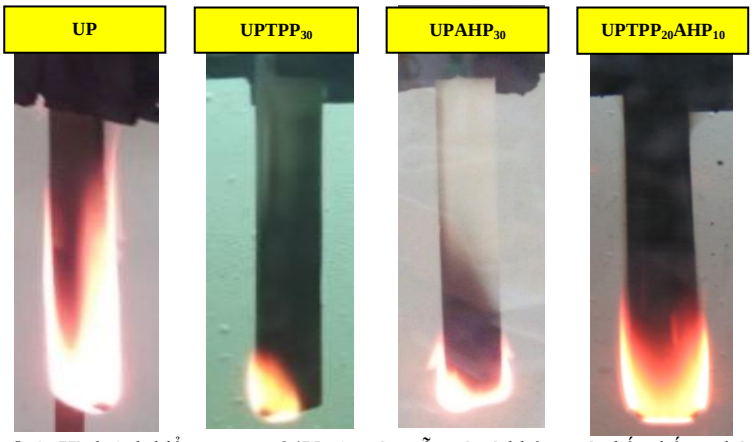
Kết quả khảo sát chống cháy của nhựa UP với các phụ gia TPP và AHP được thể hiện trong Bảng 1, Hình 2 và Hình 3.

Bảng 1. Kết quả khảo sát UL 94 của UP với các phụ gia chống cháy TPP và AHP

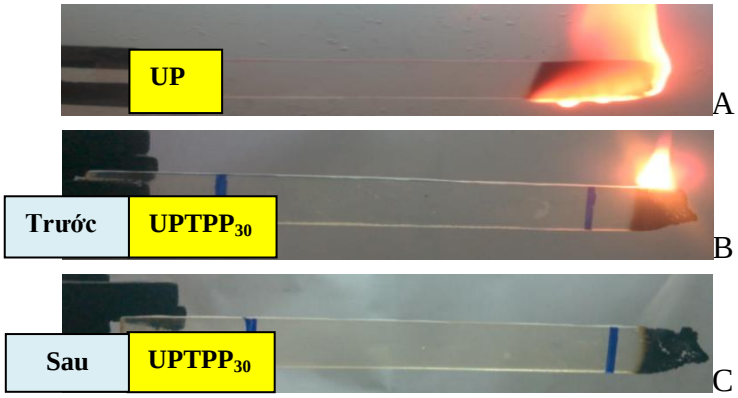
Mẫu	UL-94V			UL-94HB
	Thời gian cháy (s)		Kết quả	
	Lần 1	Lần 2		
UP	>60	-	NR	Không đạt chuẩn HB v=23,0 mm/phút
$UPTPP_{30}$	0	>60		Đạt chuẩn HB
$UPAHP_{30}$	>60	-		Không đạt chuẩn HB v=15,4 mm/phút
$UPTPP_{25}AHP_5$	0	>60		Đạt chuẩn HB
$UPTPP_{20}AHP_{10}$	0	>60		
$UPTPP_{15}AHP_{15}$	>60	-		

NR: không đạt bất kỳ chuẩn nào thuộc UL 94V

Kết quả UL 94 (Bảng 1) cho thấy nhựa UP là loại nhựa dễ cháy, mẫu cháy mạnh và hoàn toàn (Hình 2), không đạt chuẩn nào trong UL-94V cũng như UL-94HB. Kết quả UL-94HB đo được tốc độ cháy của mẫu là 23,0 mm/phút. Khi sử dụng chống cháy TPP với hàm lượng 30 wt% ($UPTPP_{30}$), mẫu tuy vẫn không đạt chuẩn UL 94 V nhưng đã có cải thiện đáng kể khi không bắt cháy ở lần đốt thứ nhất, tuy nhiên sau lần đốt thứ hai mẫu bắt đầu cháy nhưng cháy với ngọn lửa nhỏ, tốc độ cháy chậm (Hình 2). Với UL-94HB, mẫu đạt chuẩn HB, ngọn lửa không lan ra và tắt trong khoảng 25 mm đánh dấu đầu tiên (Hình 3).



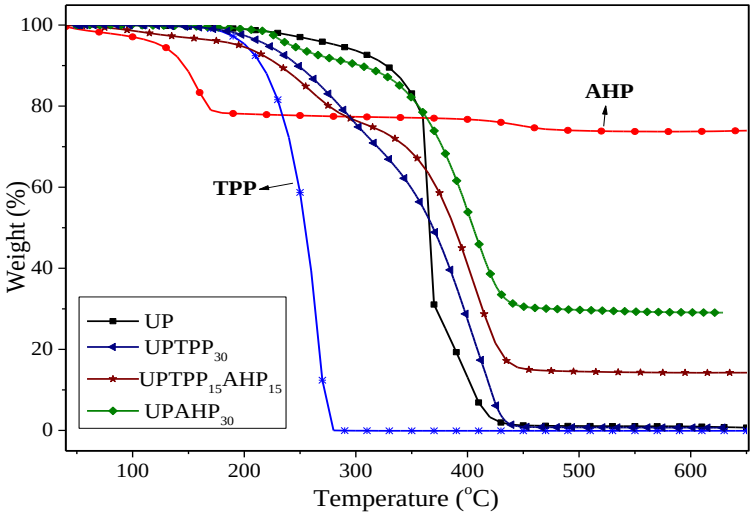
Hình 2. Hình ảnh kiểm tra UL-94V của các mẫu có và không có chất chống cháy.



Hình 3. Hình ảnh UL 94HB của (A) UP và (B, C) $UPTPP_{30}$.

Sử dụng chất chống cháy AHP với cùng hàm lượng như TPP, kết quả cho thấy mẫu không đạt chuẩn UL 94V và UL 94HB, tuy nhiên tốc độ cháy của mẫu giảm từ 23,0 mm/phút (đối với UP) xuống còn 15,4 mm/phút (đối với mẫu $UPAHP_{30}$). Từ kết quả trên cho thấy việc sử dụng TPP với hàm lượng 30 wt% đã cải thiện khả năng chống cháy của vật liệu hiệu quả hơn so với sử dụng phụ gia chống cháy AHP với cùng hàm lượng. Tuy nhiên, TPP ngoài vai trò là chất chống cháy còn thể hiện khả năng hóa dẻo vật liệu. Vì vậy, để giảm tác dụng hóa dẻo của TPP, chúng tôi sử dụng AHP phối hợp với TPP nhằm giảm hàm lượng TPP, ngoài tác dụng tăng tính kháng cháy, còn giúp cải thiện tính chất cơ lý của mẫu. Với các hàm lượng phối trộn giữa AHP và TPP (Bảng 1), kết quả tốt nhất thu được khi kết hợp 10 wt% AHP và 20 wt% TPP, mẫu bắt cháy sau lần đốt thứ hai và cháy với ngọn lửa nhỏ, tuy không đạt chuẩn nào trong UL 94V nhưng đạt chuẩn UL 94HB. Mẫu với hàm lượng 15 wt% AHP và 15 wt% TPP tuy bắt cháy ngay từ lần đốt đầu tiên nhưng vẫn đạt chuẩn UL 94HB.

Cơ chế chống cháy của TPP được biết tới chủ yếu trên pha khí. Dưới tác dụng của nhiệt độ, TPP phân hủy tạo thành các gốc tự do bắt các tâm hoạt động gây ra quá trình cháy và ức chế quá trình cháy xảy ra [6, 10], trong khi AHP hoạt động chủ yếu ở pha rắn theo cơ chế hình thành lớp bảo vệ bền nhiệt bao phủ bề mặt vật liệu bên trong. Vì vậy, việc phối hợp AHP/TPP đã cải thiện đáng kể khả năng chống cháy của vật liệu.



Hình 4. Giản đồ TGA của các mẫu UP, TPP, AHP, $UPTPP_{15}AHP_{15}$, $UPAHP_{30}$ và $UPTPP_{30}$.

Kết quả phân tích nhiệt

Kết quả phân tích nhiệt của UP, phụ gia chống cháy và UP/phụ gia chống cháy được thể hiện trên Hình 4.

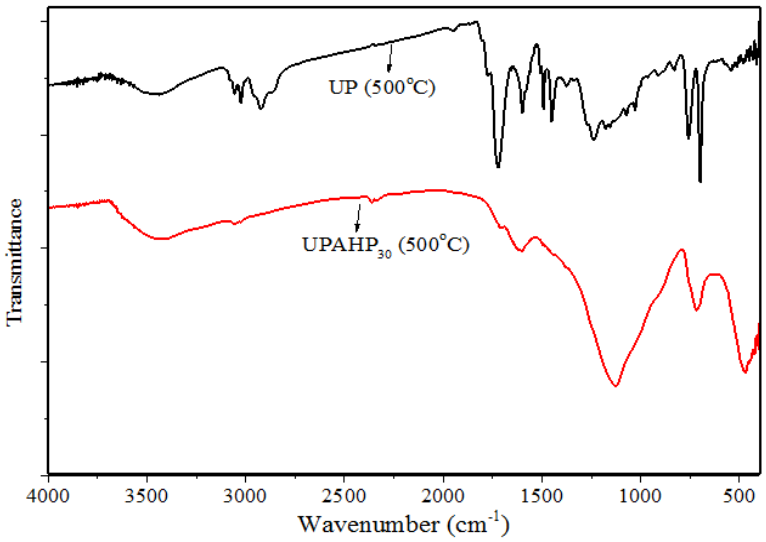
Giản đồ TGA của TPP cho thấy, dưới tác dụng nhiệt, TPP bị phân hủy hoàn toàn với nhiệt bắt đầu ở khoảng 200 °C. Điều này cho thấy TPP hoạt động chủ yếu ở pha khí, kết quả này khá phù hợp với các kết quả chống cháy đã được đề cập ở trên (Bảng 1). So với TPP, AHP có nhiệt độ bắt đầu phân hủy ở khoảng 150 °C và để lại hàm lượng lớp rắn đáng kể (73,90 %) tại 650 °C.

So với UP thì đường cong TGA của các mẫu UP/chất chống cháy có sự thay đổi rõ rệt. Mẫu UP với một bước phân hủy nhiệt, quá trình mất khối lượng chậm ở 244,4 °C, bắt đầu giảm nhanh khối lượng tại 343,4 °C và để lại hàm lượng lớp than là 0,98 % tại 600 °C. Khi có mặt phụ gia chống cháy, các mẫu đều cho thấy sự phân hủy sớm hơn trong giai đoạn đầu, nhưng bắt đầu ở khoảng 380 °C mẫu bền nhiệt hơn nhiều so với mẫu UP không có phụ gia chống cháy. Hàm lượng lớp than còn lại tại 600 °C của $UPTPP_{15}AHP_{15}$ (14,25 %) và mẫu $UPAHP_{30}$ (29,12 %) tăng đáng kể so với UP (0,98 %). Riêng đối với mẫu $UPTPP_{30}$, hàm lượng lớp than còn lại là 0,69 % tại 600 °C, như vậy, TPP không cho thấy có sự đóng góp nào trong sự hình thành lớp char.

Kết quả thu được từ phân tích TGA một lần nữa khẳng định cơ chế chống cháy trên pha khí của TPP, sự đóng góp TPP vào lớp than không đáng kể. Trong khi đó, AHP thúc đẩy sự hình thành lớp than. Lớp than này bền nhiệt, bao phủ bề mặt vật liệu nền UP, ngăn cản sự tiếp xúc của oxy với bề mặt polymer và sự thoát ra của các khí dễ cháy.

Kết quả phân tích IR

Để hiểu thêm cơ chế chống cháy của các phụ gia trên nhựa nền UP, chúng tôi tiến hành phân tích IR lớp than của các mẫu sau khi nung mẫu ở 500 °C. Kết quả phân tích được thể hiện trong Hình 5.



Hình 5. Kết quả IR phân tích lớp than của các mẫu sau khi nung ở 500 °C.

Kết quả IR cho thấy, ngoài những mũi dao động đặc trưng cho UP xuất hiện ở khoảng 1700 cm^{-1} của C=O, 1600 cm^{-1} của C=C thì trên kết quả IR của mẫu $UPAHP_{30}$ còn có thêm các mũi dao động ở khoảng 1100 – 1300 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nhóm P–O và P=O, dao động của nhóm O–H ở khoảng 3500 cm^{-1}. Từ các dữ kiện trên chúng tôi kết luận có sự hình thành của acid phosphoric và các dẫn xuất của hợp chất phosphor (polyphosphate) tạo thành lớp rắn bền nhiệt bao phủ bề mặt vật liệu polymer, giúp cho vật liệu bền nhiệt hơn, ức chế quá trình cháy trên bề mặt làm vật liệu khó cháy hơn. Kết quả này phù hợp với kết quả TGA và UL 94 đã đề cập ở trên.

KẾT LUẬN

Tổng hợp thành công chất chống cháy AHP, là một chất chống cháy phi halogen, thân thiện môi trường và là một trong những hướng nghiên cứu tối ưu nhằm hạn chế và cải thiện tính chất chống cháy của vật liệu polymer, giảm thiểu những thiệt hại to lớn do quá trình cháy gây ra.

Với sự hiện diện của phụ gia chống cháy AHP ở hàm lượng 30 wt% tuy không đạt được chuẩn UL 94V nhưng cũng cho thấy khả năng cải thiện phần nào tính cháy của nhựa, vận tốc cháy của vật liệu giảm và nâng cao tính chất nhiệt của vật liệu.

Kết hợp AHP/TPP với hàm lượng 10 wt% AHP/20 wt% TPP đã cải thiện khả năng chống cháy của vật liệu, mẫu đạt chuẩn UL 94 HB.Với chuẩn UL 94 V, mẫu không bắt cháy ở lần đốt thứ nhất. Tính chất nhiệt của UP/phụ gia chống cháy đã cải thiện rõ rệt so với tính chất nhiệt của UP.UP/AHP và UP/TPP/AHP với tốc độ phân hủy nhiệt chậm hơn tốc độ phân hủy nhiệt của UP và hàm lượng lớp than tăng lên đáng kể. Cơ chế chống cháy của AHP diễn ra theo cơ chế hình thành lớp bảo vệ rắn bền nhiệt bao phủ bề mặt vật liệu UP. Lớp bảo vệ này có tác dụng ngăn cản sự tiếp xúc của oxygen, nhiệt với bề mặt polymer và ngăn cản sự thoát ra của các khí dễ cháy. Tuy nhiên, với nhựa UP, cơ chế chống cháy chủ yếu thể hiện ở pha khí do đó, khi kết hợp với chất chống cháy TPP và AHP cho hiệu quả chống cháy tốt hơn so với chỉ sử dụng AHP.

Lời cảm ơn: *Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh (ĐHQG-HCM) trong khuôn khổ đề tài mã số C2013-18-4. Nhóm tác giả chân thành cảm ơn!*

Flame retardation performances of phosphorus-containing compounds in unsaturated polyester

- **Nguyen Thi Thu Hien**
- **Pham Thi Thuy Linh**
- **Hoang Thi Dong Quy**

University of Science VNU-HCM

ABSTRACT

Aluminium hydrogen phosphite (AHP) was synthesized in order to investigate their flame retarding performances for unsaturated polyester (UP). AHP and triphenyl phosphate (TPP) flame retardants were studied to increase fire resistance and thermal stability of materials. UL 94HB rating is achieved at 15 wt% AHP - 15 wt% TPP loading. Sample with 30 wt% loading of AHP has the burning rate slower than that of neat UP. The incorporation of FR increases the flame retardant properties as well as the amounts of charred residues protecting the mixture from further degradation. This assertion can be accepted when observing that the char yield of UP/FR mixtures at 500-650 ^{o}C is much higher than that of neat UP. The char layer may limit the amount of fuel available and insulate the underlying polymer from the flame and, thus, make further degradation more difficult.

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

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. B.K. Kandola, L. Krishnan, J.R. Ebdon, Blends of unsaturated polyeste and phenolic resins for application as fire-resistant matrices in fibre-reinforced composites: Effects of added flame retardants, *Polymer Degradation and Stability* 106, 129-137 (2014).

[2]. E. Kandare, B.K. Kandola, D. Price, S. Nazare, R.A. Horrocks, Study of the thermal decomposition of flame-retarded unsaturated polyester resins by thermogravimetric analysis and Py-GC/MS, *Polymer Degradation and Stability* 93, 1996–2006 (2008).

[3]. E.F. Shih, Y.T. Wang, R.J. Jeng, K.M. Wei, Expandable graphite systems for phosphorus-containing unsaturated polyesters. I. Enhanced thermal properties and flame retardancy, *Polymer Degradation and Stability* 86, 339-348 (2004).

[4]. D. Hoang, J. Kim, B.N. Jang, Synthesis and performance of cyclic phosphorus-containing flame retardants, *Polymer Degradation and Stability*, 93, 2042–2047 (2008).

[5]. S. Bocchini, G.F. Camino, Retardancy of polymeic materials-chapter 4: Halogen-containing flame retardants, *CRC Press-Taylor & Francis Group*, 75-100 (2010).

[6]. I.V.D. Veen, J. Boer, Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis, *Chemosphere* 88, 1119–1153 (2012).

[7]. T.T.K. Vi, Khảo sát và so sánh khả năng chống cháy của aluminum phosphate trên các loại nhựa nền: UP từ PET tái chế, UPcn, PE và PC, Khóa luận tốt nghiệp, (2010).

[8]. T.C. Viễn, Khảo sát khả năng chống cháy của triphenyl phosphate cho các loại nhựa: UP từ PET tái chế, UP công nghiệp và PP, Khóa luận tốt nghiệp, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM (2010).

[9]. R.A. Nyquist, R.O. Kagel, Handbook of infrared and raman spectra of inorganic compounds and organic, Academic Press (1997).

[10]. S. Levchik, E.A. Weil, Review of recent progress in phosphorus-based flame retardants, *Journal of Fire Science* 24, 345 – 364 (2006).