

Phụ gia chống cháy phi halogen ứng dụng vào vật liệu composite PVC-bột gỗ

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

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài gửi ngày 06 tháng 03 năm 2015, nhận đăng ngày 20 tháng 10 năm 2015)

TÓM TẮT

Nhằm mục đích nâng cao khả năng chống cháy, tăng khả năng chịu nhiệt và mở rộng phạm vi ứng dụng của vật liệu composite, chúng tôi tiến hành khảo sát khả năng chống cháy của hợp chất chống cháy phi halogen trên nền composite PVC-bột gỗ (PVC-BG). Hiệu quả của phụ gia chống cháy diammonium hydrogen phosphate (DAP) trên nền composite đã được đánh giá bằng phương pháp UL-94, LOI, và phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng TGA. Với hàm

Từ khóa: DAP, Composite PVC-BG, Vật liệu composite chống cháy.

lượng DAP thêm vào 1,5 wt% đã cải thiện đáng kể khả năng chống cháy của vật liệu, mẫu đạt chuẩn tối ưu UL94 V-0 và giá trị LOI đạt 23 %. Kết quả TGA cho thấy có sự tương tác giữa DAP và PVC-BG tạo thành các lớp rắn cấu trúc mạng bền nhiệt bao phủ bề mặt vật liệu, nâng cao tính chất nhiệt của vật liệu ở vùng nhiệt độ lớn hơn 400 °C. Tính chất cơ lý cũng được khảo sát để đánh giá ảnh hưởng của chất chống cháy lên đặc tính cơ lý của vật liệu.

MỞ ĐẦU

Ngày nay, các sản phẩm composite nhựa – gỗ có ứng dụng rộng rãi trong cuộc sống, đặc biệt là trong kiến trúc và trang trí nội thất do bởi các tính năng vượt trội như chống thấm, chống mối mọt, có độ bền cao, có tính thẩm mỹ, và tận dụng được nguồn nguyên liệu gỗ phế thải [1].

Polyvinyl chloride (PVC) là một trong những loại nhựa phổ biến được sử dụng trong composite nhựa – gỗ. Mặc dù PVC có chứa hàm lượng clor cao nên có khả năng chống cháy tốt, nhưng với hàm lượng bột gỗ thêm vào khá cao thì khả năng kháng cháy của composite PVC-BG giảm rõ rệt [2]. Chính vì vậy, vấn đề chống cháy cho

composite PVC-BG vẫn đang là mối quan tâm hàng đầu cho các nhà sản xuất trên thị trường.

Trước đây các hợp chất chống cháy chứa halogen thường được sử dụng rộng rãi do chúng có hiệu quả cao trong việc làm giảm khả năng bắt cháy của polymer ở hàm lượng thấp và đặc biệt là giá thành rẻ. Tuy nhiên, hiện nay các hợp chất chống cháy chứa halogen đã bị hạn chế sử dụng do bản thân chúng sinh ra nhiều chất độc hại, ảnh hưởng nghiêm trọng tới con người và môi trường [3-4]. Do đó, các nhà nghiên cứu đang dần dần thay thế chúng bằng những hợp chất chống cháy phi halogen, cụ thể là các hợp chất chống cháy chứa phosphor, các hợp chất chứa nitrogen, và hợp chất hydroxyde kim loại.

Diamonium hydrogen phosphate (DAP) là một trong những hợp chất chống cháy phi halogen cho hiệu quả chống cháy tốt, thân thiện với môi trường và đặc biệt là ít sinh ra khói và khí độc trong quá trình cháy. Do đó trong nghiên cứu này chúng tôi đã sử dụng hợp chất chống cháy phi halogen DAP nhằm khảo sát hiệu quả cải thiện tính kháng cháy cho nhựa nền composite PVC-BG.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Hóa chất

Polyvinyl chloride (PVC) SG660 (Việt Nam), Bột gỗ Hardwood 35E (Ý), Polymethyl methacrylate (PMMA) (Hàn Quốc), Diammonium hydrogen phosphate (DAP), Aminosilane, PE wax, stearic acid, và chất ổn định nhiệt (Trung Quốc).

Thiết bị và phương pháp phân tích

Đánh giá khả năng chống cháy của vật liệu theo phương pháp Underwriters Laboratories Tests (UL - 94), theo tiêu chuẩn ASTM D635 như sau:

- Chuẩn UL94 V-0: mẫu tắt trong vòng 10 s cho mỗi lần đốt, thời gian cháy và phát sáng ≤ 30 s, tổng thời gian cháy cho 5 mẫu sau hai lần đốt ≤ 50 s. Mẫu không nhỏ giọt trong quá trình cháy.
- Chuẩn UL94 V-1: mẫu tắt trong vòng 30 s sau mỗi lần đốt, thời gian cháy và phát sáng ≤ 60 s, tổng thời gian cháy cho 5 mẫu sau hai lần đốt ≤ 250 s. Mẫu không nhỏ giọt trong quá trình cháy.

- Chuẩn UL94 V-2: tương tự như chuẩn UL94 V-1, tuy nhiên cho phép mẫu nhỏ giọt trong quá trình cháy.

Khảo sát độ bền nhiệt và độ mất khối lượng bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng TGA (TGA Q500 V20.10 Build 36). Mẫu được đo trong khoảng nhiệt độ 30 – 700 °C, tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút trong môi trường không khí.

Khảo sát tính chất cơ lý của vật liệu thông qua máy đo uốn Universal Tensile Testing Machine, Comotech – Đà Loan.

Chế tạo composite PVC-BG/DAP

Bột gỗ sau khi được xử lý nước nóng, sấy khô hoàn toàn đem tiến hành biến tính với aminosilan và phụ gia chống cháy DAP bằng phương pháp phun, sau đó sấy khô, đem trộn với nhựa nền PVC và các loại phụ gia hỗ trợ gia công trong máy trộn kín Haake ở 170 °C, tốc độ trục quay 60 vòng/phút trong khoảng thời gian 5-7 phút. Sau khi trộn sản phẩm được lấy ra và chuyển qua máy ép có gia nhiệt để tạo thành các tấm composite có bề dày 3 mm, nhiệt độ ép là 180 °C và thời gian ép là 10 phút.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Khả năng chống cháy của hợp chất chống cháy DAP trên nền PVC-BG

PVC là một loại vật liệu được biết đến với khả năng tự chống cháy tốt do bởi hàm lượng clo cao [2]. Tuy nhiên composite PVC – BG với hàm lượng BG lớn hơn 50 wt%, khả năng bắt cháy của vật liệu tăng lên, vật liệu bắt cháy và cháy hoàn toàn.

Bảng 1. Kết quả UL - 94V của các mẫu PVC-BG và PVC-BG/DAP.

Mẫu	Thời gian cháy (s)		UL - 94V	LOI (%)
	Lần 1	Lần 2		
PVC-BG	15	Cháy	NC	23
PVC-BG/DAP ₁	8	3	V-1	
PVC-BG/DAP _{1,5}	4	2	V-0	24
PVC-BG/DAP _{2,5}	0	0	V-0	

NC: không đánh giá được theo chuẩn UL94 (không đạt chuẩn UL94)

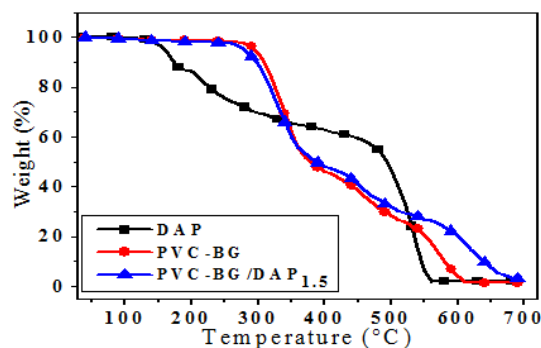
Từ kết quả ở Bảng 1 có thể thấy rằng mẫu composite PVC-BG với hàm lượng bột gỗ là 60 wt% không đạt chuẩn UL - 94V, mẫu cháy hoàn toàn ở lần đốt thứ 2. Với sự hiện diện của hợp chất chống cháy DAP thêm vào mẫu composite với các hàm lượng khác nhau từ 1 – 2,5 wt% đã cải thiện rõ rệt khả năng chống cháy của composite. Mẫu PVC-BG/DAP₁ đạt chuẩn UL94 V-1, tiếp tục tăng hàm lượng DAP lên 1,5 – 2,5 wt%, mẫu có khả năng chống cháy tối ưu đạt chuẩn UL94 V-0. Trong quá trình cháy, DAP sinh ra khí NH₃ và H₂O có tác dụng pha loãng các sản phẩm sinh ra trong quá trình cháy của composite. Ngoài ra DAP còn góp phần tạo lớp than tro (lớp rắn) trên bề mặt polymer ngăn cản sự tiếp xúc của oxygen với bề mặt vật liệu, từ đó tạo thành một lớp bền nhiệt bao phủ bề mặt vật liệu ngăn không cho các sản phẩm dễ cháy thoát ra ngoài [5-6].

Giá trị LOI là hàm lượng oxygen thấp nhất đủ để duy trì sự cháy của mẫu. PVC là một loại vật liệu được biết đến với khả năng chống cháy tốt. Tuy nhiên khi kết hợp pha gia cường bột gỗ với nhựa nền PVC, khả năng chống cháy giảm (LOI = 23 %). Với sự có mặt của phụ gia chống cháy DAP ở hàm lượng khá thấp (1,5 wt%), giá

trị LOI của mẫu composite tăng nhẹ (LOI = 24 %). Từ các kết quả trên cho thấy việc sử dụng phụ gia chống cháy DAP đã cải thiện đáng kể khả năng chống cháy trên nền composite PVC-BG.

Kết quả phân tích nhiệt TGA của các mẫu composite PVC/BG và PVC-BG/DAP

Để khảo sát tính chất nhiệt của vật liệu, chúng tôi tiến hành phân tích nhiệt trọng lượng TGA với khối lượng mẫu 2 – 10 mg trong điều kiện không khí, khoảng nhiệt độ khảo sát từ 30 – 700 °C với tốc độ gia nhiệt 10 °C/ phút.



Hình 1. Giản đồ TGA của các mẫu DAP, PVC-BG và PVC-BG/DAP_{1,5}.

Bảng 2. Kết quả phân tích TGA của các mẫu DAP, PVC/BG và PVC/BG/DAP_{1,5}.

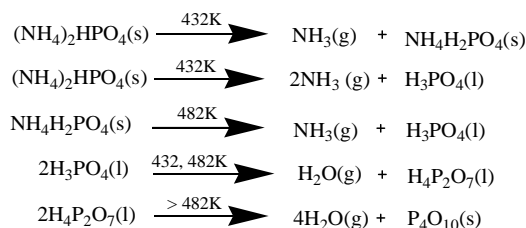
Mẫu	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T ₃ (°C)	Lượng chất rắn còn lại ở 600 °C (%)
DAP	153 – 329	406 – 554		2,0
PVC-BG	294 – 400	408 – 513	525 – 613	3,9
PVC-BG/DAP _{1,5}	282 – 400	408 – 538	544 – 675	20,1

T₁, T₂, T₃ lần lượt là khoảng nhiệt độ phân hủy của giai đoạn thứ nhất, giai đoạn thứ hai, và giai đoạn thứ ba.

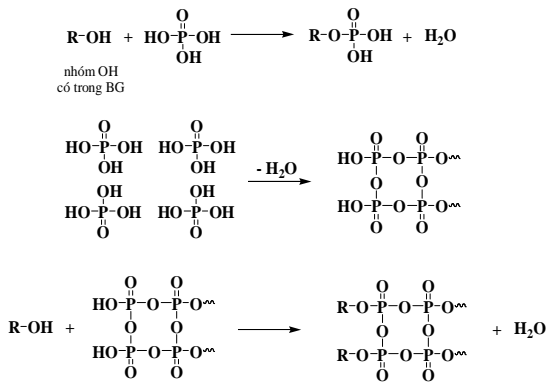
Thông qua giản đồ TGA (Hình 1) và các giá trị được trình bày ở Bảng 2, mẫu composite PVC-BG có ba giai đoạn phân hủy nhiệt chính: giai đoạn thứ nhất quá trình phân hủy nhiệt xảy ra ở khoảng 294 – 400 °C tương ứng với sự phân hủy của các thành phần trong gỗ là hemicellulose, cellulose, và một phần lignin [7]. Ngoài ra khối lượng thất thoát trong gian đoạn này cũng do sự khử HCl của nhựa nền PVC, cùng với sự cắt đứt mạch polymer. Giai đoạn thứ hai xảy ra trong khoảng nhiệt độ từ 408 – 513 °C và giai đoạn thứ ba ở 525 – 613 °C, đây là hai giai đoạn giảm cấp mạch polymer và sự phân hủy nhiệt phần còn lại của lignin.

Mẫu PVC-BG/DAP_{1,5} cũng có ba giai đoạn phân hủy nhiệt chính: ở giai đoạn đầu quá trình phân hủy nhiệt xảy ra ở khoảng 282 – 400 °C. Trong giai đoạn đầu có nhiệt độ bắt đầu phân hủy thấp hơn so với giai đoạn đầu của mẫu composite không chứa hợp chất chống cháy là do quá trình phân hủy nhiệt của chất chống cháy DAP, ở giai đoạn này cũng có sự phân hủy của những thành phần trong bột gỗ là cellulose, hemicellulose và lignin, đồng thời cũng là quá trình giảm cấp mạch PVC và khử khí HCl. Hai giai đoạn kế tiếp là hai giai đoạn phân hủy mạch carbon và phân hủy nhiệt của lignin. Phụ gia chống cháy DAP thêm vào đã cải thiện được phần nào độ bền nhiệt của

mẫu composite ở khoảng nhiệt độ lớn hơn 400 °C. DAP hoạt động theo cơ chế hóa học và vật lý. Dưới tác dụng của nhiệt độ, DAP phân hủy nhiệt cho ra sản phẩm NH₃ và H₂O, tạo hiệu ứng pha loãng và hình thành lớp rắn P₄O₁₀ trên bề mặt polymer ngăn chặn nhiệt, oxygen tiếp xúc với bên trong vật liệu đồng thời ngăn cản sự thoát ra của các sản phẩm cháy và ngăn không cho bề mặt polymer tiếp tục bị đốt nóng. Quá trình phân hủy nhiệt của DAP bao gồm các phản ứng sau [5]:



Hàm lượng chất rắn ở 600 °C tăng từ 3,9 % (PVC-BG) lên 20,1 % (PVC-BG/DAP_{1,5}) cho thấy DAP đã đóng góp hình thành lớp than tạo thành lớp bảo vệ bao quanh bề mặt vật liệu, làm tăng thêm độ bền nhiệt cho nhựa nền. Trong suốt quá trình phân hủy nhiệt, DAP phân hủy tạo ra phosphoric acid và polyphosphoric acid phản ứng với các nhóm OH của bột gỗ tạo thành lớp tro rắn có cấu trúc mạng lưới bền nhiệt ức chế quá trình cháy trên bề mặt của vật liệu [7]:



lớp than rắn có cấu trúc mạng bền nhiệt bao phủ trên bề mặt vật liệu

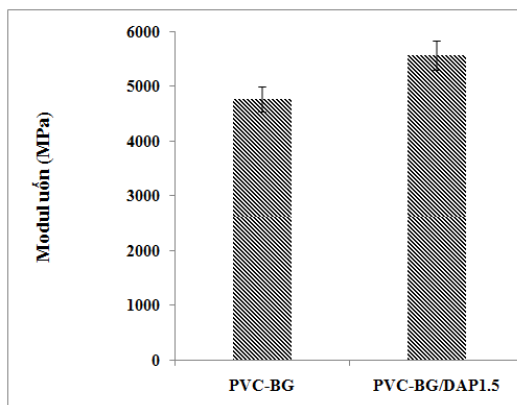
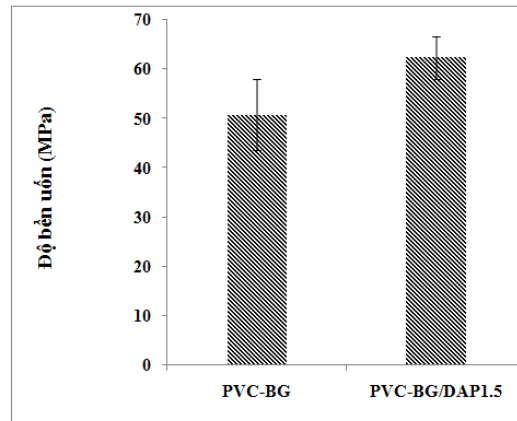
Hình 2. Sự tương tác giữa BG – DAP và quá trình tạo lớp than rắn cấu trúc mạng bền nhiệt

Kết quả khảo sát tính chất cơ lý của PVC-BG và PVC-BG/DAP

Kết quả từ Hình 3 và Bảng 3 cho thấy khi phối trộn phụ gia chống cháy DAP vào composite PVC-BG cho giá trị modul uốn và độ bền của vật liệu tăng. Kết quả này khá thú vị vì theo như một số nghiên cứu trước, thông thường khi phối trộn các hợp chất chống cháy vào mẫu composite thì tính chất cơ lý giảm [7-9]. Điều này có thể do hàm lượng chất chống cháy DAP được sử dụng ở hàm lượng thấp (1,5 wt%) nên không làm giảm các tính chất cơ lý của vật liệu. Ngoài ra, trong quá trình xử lý bột gỗ với phụ gia chống cháy DAP và trong quá trình gia công chế tạo mẫu composite PVC-BG/DAP đã xảy ra sự tương tác giữa BG và các dẫn xuất của phosphoric acid trong DAP (Hình 2) tạo thành sự tương hợp tốt giữa PVC-BG và chất chống cháy DAP, và vì vậy làm tăng các tính chất cơ lý của vật liệu.

Bảng 3. Kết quả đo uốn của PVC-BG và PVC-BG/DAP.

Mẫu	Modul uốn (MPa)	Độ bền uốn (MPa)
PVC-BG	4768,93 ± 222,91	50,71 ± 7,22
PVC-BG/DAP _{1,5}	5572,86 ± 266,25	62,43 ± 4,32



Hình 3. Tính chất cơ lý của composite PVC-BG và PVC-BG/DAP_{1,5}.

KẾT LUẬN

DAP được phối trộn vào composite PVC-BG với hàm lượng 1,5 wt% đã cải thiện đáng kể khả năng chống cháy của vật liệu. Kết quả kiểm tra UL94V đạt mức tối ưu V-0, giá trị LOI đạt 23 %. Chất chống cháy DAP hoạt động ở cả hai cơ chế hóa học và vật lý. Dưới tác dụng của nhiệt độ, DAP phân hủy cho ra NH₃ và H₂O có tác dụng pha loãng các sản phẩm sinh ra trong quá trình cháy, làm giảm nhiệt độ vùng cháy. Ngoài ra, DAP còn góp phần tạo thành lớp than rắn bền nhiệt trên bề mặt vật liệu ngăn không cho các chất dễ cháy và nhiệt thoát ra, hạn chế sự tiếp xúc của oxygen và nhiệt với vật liệu. Các kết quả TGA cũng cho thấy có sự tương tác giữa DAP và PVC-BG tạo thành các lớp rắn cấu trúc mạng bền nhiệt bao phủ bề mặt vật liệu, nâng cao tính chất

hiệu quả của vật liệu ở vùng nhiệt độ lớn hơn 400 °C. Việc phối trộn phụ gia chống cháy DAP vào composite cho kết quả tính chất cơ lý của mẫu không giảm mà còn được nâng cao.

Với các kết quả đạt được như trên đã giúp cải thiện hiệu quả khả năng chống cháy mà không làm giảm tính chất cơ lý của vật liệu, mở rộng hơn nữa phạm vi ứng dụng của composite PVC-BG 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, vì vậy đã góp phần giảm những tổn thất về kinh tế cho xã hội.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ phát triển khoa học và công nghệ quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số “104.02-2013.12”. Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn.

Flame retardation performances of non-halogen flame retardant applied to composite PVC-wood flour

- **PhamThi Thuy Linh**
- **Nguyen Thi Thu Hien**
- **Hoang Thi Dong Quy**
University of Science, VNU-HCM

ABSTRACT

In order to improve the fire performance of composite materials, halogen-free flame retardant (diamonium hydrogen phosphate-DAP) was studied in an attempt to obtain UL-94 ratings for composite PVC-wood flour (PVC-WF). The fire behaviors and thermal stability properties were evaluated using UL-94 vertical test, LOI test and thermogravimetric analysis (TGA). The UL-94 test results show that V-0 rating is achieved at 1.5 wt% of DAP loading. The incorporation of halogene-free flame retardant (FR) increases the flame retardant

Key words: halogen-free 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 residual of PVC-WF/DAP mixture at 600 °C is much higher than that of neat PVC-WF. The char layer may limit the amount of fuel available and insulate the underlying composite material from the flame and, thus, inhibit further degradation. This FR is a promising candidate that could replace the halogen-based flame retardant.

PVC-WF composite, Diamonium hydrogen phosphate.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. C. Clemons, Wood-plastic composites in the United States: the interfacing of two industries, *Forest Products Journal*, 52, 6, 10-18 (2002).
- [2]. X.Y. Bai, Q.W. Wang, S.J. Sui, C.S. Zhang, The effects of wood-flour on combustion and thermal degradation behaviors of PVC in wood-flour/poly(vinyl chloride) composites, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91, 34 – 39 (2011).
- [3]. S. Bocchini, G. Camino, Fire retardancy of polymeric materials – Chapter 4: Halogen – containing flame retardants, *CRC Press – Taylor & Francis Group*, 75 –100 (2010).
- [4]. S.Y. Lu, I. Hamerton, Recent developments in the chemistry of halogen – free flame retardant polymers: Nitrogen containing flame retardants, *Progress in Polymer Science*, 27, 1661–1712 (2002).
- [5]. C. Branca, C.D. Blasi, Semi-global mechanisms for the oxidation of diammonium phosphate impregnated wood, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91, 97 – 104 (2011).
- [6]. C. Branca, C.D. Blasi, Oxidation characteristics of chars generated from wood impregnated with $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, *Thermochimica Acta*, 456, 120 – 127 (2007).
- [7]. Y. Arao, S. Nakamura, Y. Tomita, K. Takakuwa, T. Umemura, T. Tanaka, Improvement on fire retardancy of wood flour/polypropylene composites using various fire retardants, *Polymer Degradation and Stability*, 100, 79-85 (2014).
- [8]. N.P.G. Suardana, M.S. Ku, J.K. Lim, Effects of diammonium phosphate on the flammability and mechanical properties of bio-composites, *Materials and Design*, 32, 1990–1999 (2011).
- [9]. Y. Fang, Q. Wang, C. Guo, Y. Song, P.A. Cooper, Effect of zinc borate and wood flour on thermal degradation and fire retardancy of polyvinyl chloride (PVC) composites, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 100, 230–236 (2013).
- [10]. M.B. Abu Bakar, Z.A. Mohd Ishak, R. Mat Taib, H.D. Rozman, S. Mohamad Jani, Flammability and mechanical properties of wood flour-filled polypropylene composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 116, 5, 2714-2722 (2010).