

Nghiên cứu khả năng chống cháy của vật liệu composite PVC-BG sử dụng triphenyl-phosphate

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

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 20 tháng 03 năm 2015, nhận đăng ngày 14 tháng 04 năm 2016)

TÓM TẮT

Nhằm cải thiện và nâng cao tính chống cháy, tăng khả năng chịu nhiệt, đáp ứng được các yêu cầu và phạm vi sử dụng của vật liệu composite, mục tiêu của nghiên cứu này là khảo sát khả năng chống cháy của hợp chất chống cháy phi halogen ứng dụng vào các loại vật liệu composite polyvinyl chloride-bột gỗ. Hiệu quả của phụ gia chống cháy triphenylphosphate (TPP) đã được khảo sát thông qua phương pháp UL-94, LOI và phương pháp phân tích nhiệt TGA. Với hàm lượng TPP thêm vào 2,5 wt% đã cải thiện đáng

kể khả năng chống cháy của composite, mẫu đạt chuẩn UL 94V-0 và giá trị LOI 25 %. Để có thể hiểu rõ hơn về quá trình phân hủy nhiệt của vật liệu cũng như đánh giá hiệu quả của hợp chất chống cháy TPP, lượng dư lớp than rắn còn lại sau khi nung ở 550 °C được phân tích bằng phương pháp FTIR. Modul uốn và độ bền uốn cũng được khảo sát nhằm đánh giá ảnh hưởng của phụ gia chống cháy lên đặc tính cơ lý của vật liệu.

Từ khóa: TPP, Composite PVC-BG, vật liệu composite chống cháy

MỞ ĐẦU

Ngày nay, composite nhựa - gỗ có rất nhiều ứng dụng rộng rãi trên thị trường, nó được ứng dụng trong các công trình ngoài trời như ván sàn, lan can, hàng rào, tấm chắn, ghế công viên, khung cửa sổ, hoặc có thể dùng trong trang trí nội - ngoại thất bởi các tính năng ưu việt như vật liệu nhựa - gỗ thân thiện với môi trường, tận dụng được nguồn nguyên liệu phế phẩm, và tốn ít chi phí bảo trì hơn so với các loại vật liệu composite khác [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 chlorine cao nên có khả năng chống cháy tốt, tuy

nhien vật liệu composite PVC-BG có khả năng kháng cháy thấp do bởi hàm lượng bột gỗ thêm vào khá lớn [2]. Chính vì vậy, hiện nay vấn đề chống cháy cho composite (PVC-bột gỗ) vẫn đang là mối quan tâm của các nhà sản xuất trên thị trường.

Nhằm tìm ra hướng khắc phục và cải thiện tính chống cháy của vật liệu, một phương pháp phổ biến từ trước đến nay là sử dụng các hợp chất chống cháy halogen [3-5]. Các hợp chất này đem lại kết quả tối ưu, giá thành rẻ, tuy nhiên nó gây ảnh hưởng tiêu cực đến môi trường và đã bị cấm sử dụng ở các nước phát triển. Do đó hiện nay các hợp chất chống cháy phi halogen được các

tác giả đã và đang quan tâm nghiên cứu do trong quá trình cháy chúng không sinh ra các sản phẩm gây ăn mòn, ít khói và các loại khí độc hại, cho hiệu quả chống cháy tốt. Trong nghiên cứu này, phụ gia chống cháy phi halogen TPP được sử dụng nhằm khảo sát ảnh hưởng khả năng chống cháy của chất chống cháy trên 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), triphenyl phosphate (TPP) (Merck), dung dịch aminosilane (Trung Quốc), 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 – Đài Loan.

Chế tạo composite PVC-BG/TPP

Bột gỗ sau khi được xử lý nước nóng, sấy khô hoàn toàn được tiến hành biến tính với aminosilan và phụ gia chống cháy TPP bằng phương pháp phun, sau đó sấy khô và 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 TPP trên nền PVC-BG

PVC là một loại vật liệu được biết đến với khả năng tự chống cháy tốt do bởi hàm lượng chlorine 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/TPP

Mẫu	Thời gian cháy (s)		UL – 94V	LOI (%)
	Lần 1	Lần 2		
PVC-BG	15	Cháy	NC	23
PVC-BG/TPP _{1,5}	11	3	V-1	
PVC-BG/TPP _{2,0}	9	3	V-1	
PVC-BG/TPP _{2,5}	3	2	V-0	25

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

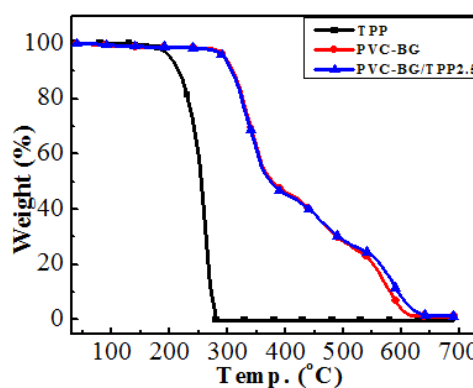
Kết quả ở Bảng 1 cho thấy mẫu composite PVC-BG với hàm lượng bột gỗ là 60 wt % không đạt chuẩn UL - 94V, mẫu cháy hoàn toàn ở lần đốt thứ 2. Khi có sự hiện diện của hợp chất chống cháy TPP với hàm lượng 1,5 – 2,5 wt % đã làm cải thiện đáng kể tính chống cháy của mẫu composite PVC-BG. Ở Bảng 1 cho thấy mẫu PVC-BG/TPP_{1,5} và PVC-BG/TPP₂ đạt UL94 V-1. Khi tiếp tục tăng hàm lượng TPP đến 2,5 wt %, mẫu đạt chuẩn tối ưu UL94 V-0. Dưới tác dụng của nhiệt độ, TPP sẽ phân hủy tạo các gốc tự do PO[•], PO₂[•] và có khả năng bắt các gốc tự do H[•], OH[•] sinh ra trong quá trình cháy, từ đó làm giảm số lượng tâm hoạt động có ảnh hưởng lên quá trình phát triển sự cháy của vật liệu. Phụ gia chống cháy TPP không thúc đẩy tăng cường hàm lượng lớp than rắn còn lại sau quá trình phân hủy nhiệt. TPP hoạt động chống cháy chủ yếu trên pha khí, tuy nhiên TPP cũng đóng góp phần nào vào cơ chế hoạt động ở pha rắn, trong suốt quá trình phân hủy nhiệt. TPP có thể tạo thành một lớp rắn mỏng bảo vệ bao phủ bề mặt vật liệu và chính lớp bảo vệ này đóng vai trò ngăn cản sự thoát ra của các sản phẩm sinh ra trong quá trình phân hủy nhựa và ngăn cản sự khuếch tán của oxygen vào bên trong vùng cháy [6-7]. Như vậy, hàm lượng TPP tối ưu để trộn vào composite PVC-BG nhằm nâng cao hiệu quả chống cháy cho vật liệu composite là 2,5 wt %.

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 tự chống

cháy tốt. Tuy nhiên khi kết hợp pha gia cường bột gỗ với nhựa nền PVC, tính chất chống cháy của vật liệu giảm một cách đáng kể (LOI = 23 %). Sự có mặt của phụ gia chống cháy TPP vào nhựa nền với hàm lượng khá thấp 2,5 wt %, giá trị LOI của mẫu composite tăng (LOI = 25 %). Từ kết quả UL94 và LOI cho thấy rằng TPP là hợp chất chống cháy hiệu quả cho vật liệu composite PVC-BG. Sự phối hợp phụ gia chống cháy sẽ cải thiện đáng kể khả năng chống cháy cho nhựa nền.

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

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



Hình 1. Giản đồ TGA của các mẫu TPP, PVC-BG và PVC-BG/TPP_{2,5}

Bảng 2. Kết quả phân tích TGA của các mẫu TPP, PVC-BG và PVC-BG/TPP_{2,5}

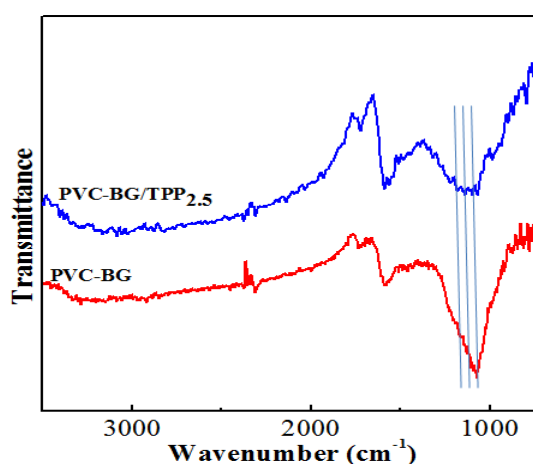
Mẫu	T ₁ (°C)/Độ mất khối lượng (%)	T ₂ (°C) / Độ mất khối lượng (%)	T ₃ (°C) / Độ mất khối lượng (%)	Lượng chất rắn còn lại tại 600 °C (%)
TPP	200 – 275/100	-	-	0,0
PVC-BG	294 – 400/55,0	408 – 533/21,5	533 – 613/22,6	3,9
PVC-BG/TPP _{2,5}	296 – 400/54,0	408 – 550/23,4	550 – 638/21,0	8,5

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.

Quá trình phân hủy nhiệt của bột gỗ xảy ra theo thứ tự như sau: hemicellulose [200–300 °C], cellulose [300–400 °C] và lignin [200–900 °C] [8]. Quá trình phân hủy nhiệt của PVC trong môi trường nitrogen chủ yếu xảy ra theo 2 giai đoạn chính. Giai đoạn 1 với quá trình khử HCl trong khoảng nhiệt độ 230–386 °C và giai đoạn 2 là quá trình phân hủy nhiệt mạch carbon của PVC ở khoảng nhiệt độ 386–538 °C [9-10]. Theo giản đồ TGA (Hình 1) và các giá trị đạt 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. Sự giảm khối lượng đột ngột trong giai đoạn một tương ứng với sự phân hủy của các thành phần trong gỗ là cellulose, hemicellulose và lignin. Ngoài ra khối lượng thất thoát trong giai đoạn này cũng do sự khử HCl của nhựa nền PVC kết hợp cùng với sự cắt đứt mạch polymer và quá trình tạo thành lớp than. Giai đoạn thứ hai xảy ra trong khoảng nhiệt độ từ 408–533 °C và giai đoạn thứ ba ở 533–613 °C, đây là hai giai đoạn giảm cấp mạch polymer và sự phân hủy nhiệt của lignin.

Đường cong TGA của mẫu PVC-BG/TPP_{2,5} tương tự giản đồ TGA của mẫu PVC-BG. Sự hiện diện của TPP với hàm lượng thấp 2,5 wt% không làm thay đổi đáng kể quá trình phân hủy nhiệt của nhựa nền. Dưới tác dụng của nhiệt độ, TPP sẽ phân hủy hoàn toàn và không để lại hàm lượng tro sau 300 °C. Cơ chế chống cháy của TPP hoạt động chủ yếu xảy ra ở pha khí. Lớp than rắn còn lại sau khi nung mẫu composite PVC-BG và PVC-BG/TPP_{2,5} ở nhiệt độ 550 °C

được phân tích IR và kết quả thể hiện ở Hình 2. So với phổ IR của PVC-BG, phổ IR của PVC-BG/TPP_{2,5} có xuất hiện thêm các mũi đặc trưng của nhóm P=O (1213–1144 cm⁻¹) và nhóm P-O (1098–1062 cm⁻¹). Điều này cho thấy lượng tro còn lại sau khi nung tại 550 °C có sự tồn tại của các hợp chất phosphor. Trong quá trình phân hủy nhiệt, TPP có thể hình thành các sản phẩm là phosphoric acid và các dẫn xuất polyphosphoric acid tạo ra cấu trúc mạng bền nhiệt bao phủ bề mặt vật liệu, ngăn cản lượng nhiệt và các chất khí dễ cháy thoát ra ngoài.



Hình 2. Phổ IR của lớp than rắn sau khi nung mẫu composite PVC-BG và PVC-BG/TPP_{2,5} ở nhiệt độ 550 °C

Khảo sát tính chất cơ lý (modul uốn và độ bền uốn) của các mẫu PVC-BG và PVC-BG/TPP_{2,5}

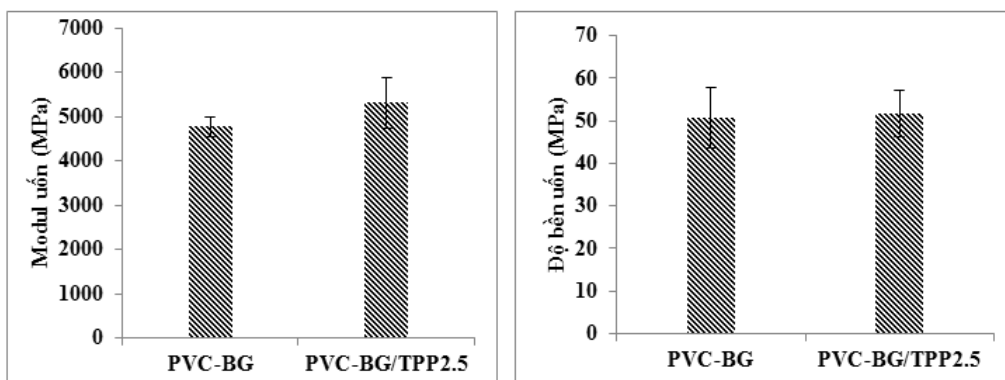
Kết quả từ Bảng 3 và Hình 3 cho thấy khi phối trộn phụ gia chống cháy TPP, modul uốn và độ bền uốn của các mẫu tăng nhẹ.

Bảng 3. Kết quả đo uốn của các mẫu PVC-BG và PVC-BG/TPP.

Mẫu	Modul uốn (MPa)	Độ bền uốn (MPa)
PVC-BG	4768,93 ± 222,91	50,71 ± 7,22
PVC-BG/TPP _{2,5}	5308,49 ± 572,03	51,63 ± 5,39

TPP ngoài vai trò là phụ gia chống cháy còn đóng vai trò hóa dẻo cho vật liệu. PVC là một loại nhựa cứng khó gia công, do đó với sự hiện diện của chất hóa dẻo ở hàm lượng khá thấp giúp cho quá trình gia công PVC-BG dễ dàng hơn, tạo điều kiện cho các thành phần của mẫu composite tương hợp tốt nên độ bền uốn và modul uốn của vật liệu tăng. Ngoài ra trong quá trình gia công

composite, TPP có thể tạo ra các sản phẩm là các dẫn xuất của phosphoric acid có khả năng tương tác với các nhóm $-OH$ của bột gỗ cũng góp phần cải thiện sự tương hợp giữa các thành phần của composite PVC-BG/TPP, và vì vậy sự có mặt của phụ gia chống cháy đã phần nào giúp nâng cao các giá trị độ bền uốn và modul uốn của composite.



Hình 3. Modul uốn và độ bền uốn của composite PVC-BG và PVC-BG/TPP_{2,5}

KẾT LUẬN

Phụ gia chống cháy TPP đạt hiệu quả chống cháy cao ở hàm lượng thấp (2,5 wt%) khi thêm vào composite PVC-BG. Mẫu đạt chuẩn UL94 V-0 và giá trị LOI đạt 25 %. Cơ chế chống cháy của TPP chủ yếu diễn ra ở pha khí, dưới tác dụng của nhiệt độ TPP phân hủy tạo thành các gốc tự do $PO^{\bullet}$, $PO_2^{\bullet}$ và có khả năng bắt các gốc tự do $H^{\bullet}$, $OH^{\bullet}$ sinh ra trong quá trình cháy của polymer tạo thành các chất ít hoạt động hơn, từ đó làm giảm lượng chất khí dễ cháy, ngăn chặn quá trình tỏa nhiệt và làm quá trình cháy của polymer bị dập tắt.

Sự có mặt của chất chống cháy TPP với hàm lượng 2,5 wt % trong composite đã nâng cao tính chất cơ lý vật liệu (độ bền uốn và modul uốn). Với các kết quả đã đạt được như trên cho thấy phụ gia chống cháy TPP đã cải thiện đáng kể khả năng chống cháy của vật liệu, giảm thiểu ảnh hưởng đến môi trường và các nguy cơ đe dọa tính mạng con người cũng như mở rộng phạm vi ứng dụng của vật liệu composite nhựa-gỗ.

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.

Fire retardancy of wood plastic composite using triphenylphosphate

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

University of Science, VNU-HCM

ABSTRACT

Wood - plastic composites (WPCs) represent a growing class of materials used in the residential construction industry and the furniture industry. However, WPCs are extremely flammable materials. There is a need to improve the flame resistance of the wood-flour/poly(vinyl chloride) composite (WF-PVC). The effect of triphenylphosphate (TPP) on flammable, thermal and mechanical properties of the studied composite was determined. V-0 rating is achieved at 2.5 wt % loading of TPP and the LOI value is

25. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA) results reveal that the presence of TPP generates an amount of volatiles which are radical capturing species and actively quench the flame. In comparison with WPC, the modulus and strength values of WF-PVC/TPP increase by 10.2 % and 1.8 %, respectively. The above results show that the flame retardancy of WF-PVC could be enhanced remarkably by using TPP flame retardant.

Key words: halogen-free flame retardant, PVC-WF composite, triphenyl phosphate

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. G. Bai, C. Guo, L. Li, Synergistic effect of intumescent flame retardant and expandable graphite on mechanical and flame-retardant properties of wood flour-polypropylene composites, *Construction and Building Materials*, 50, 148–153 (2014).
- [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]. Y.S. Zhao, K. Wang, F. Zhu, P. Xue, M. Jia, Properties of poly(vinyl chloride) /wood flour/montmorillonite composites: Effects of coupling agents and layered silicate, *Polymer Degradation and Stability*, 91, 2874–2883 (2006).
- [6]. Z.H. Fang, Z.Q. Liang, L. Juan, T. Kang, Synergistic effect between expandable graphite and ammonium polyphosphate on flame retarded polylactide, *Polymer Degradation and Stability*, 96, 183–189 (2010).
- [7]. D.Y. Wang, L. Yun, Y.Z. Wang, P. Artilles, T.R. Hull, D. Price, Fire retardancy of a reactively extruded intumescent flame retardant polyethylene system enhanced by

- metal chelates, *Polymer Degradation and Stability*, 92, 1592–8 (2007).
- [8]. 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).
- [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]. G. Saini, V. Choudhary, R. Bhardwaj, A.K. Narul, Study on PVC Composites Containing Eugenia jambolana Wood Flour, *Journal of Applied Polymer Science*, 107, 4, 2171–2179 (2007).