

**NGHIÊN CỨU THAY THẾ BỘT ĐÁ BẰNG THẠCH CAO PHẾ THẢI
ĐỂ CHẾ TẠO VẬT LIỆU POLYME COMPOZIT CHỐNG CHÁY TRÊN NỀN
POLYETYLEN TỈ TRỌNG CAO/COPOLYME ETYLEN VINYL AXETAT (HDPE/EVA)**

Đến tòa soạn 05-03-2021

**Mai Đức Huỳnh, Nguyễn Hữu Đạt, Nguyễn Thị Diệu Linh, Trần Hữu Trung,
Trần Thị Mai, Nguyễn Thị Thu Trang, Nguyễn Vũ Giang**

Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Lê Đức Hạnh

Công ty TNHH MTV Hóa chất 21, Tổng cục Công nghiệp Quốc phòng, BQP

Nguyễn Vũ Giang

Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

SUMMARY

**THE SUBSTITUTION OF CALCIUM CARBONATE POWDER BY WASTE GYPSUM
TO PREPARE FLAME RETARDANT POLYMER COMPOSITES BASED
ON HDPE/EVA BLEND**

In this study, waste gypsum (WGS) and CaCO_3 powder were used as the fillers for the high density polyethylene/copolymer ethylene vinyl acetate (HDPE/EVA) polymer blend. To improve the fire resistance, the additives including zinc borate and decabromodiphenyl ethane were added to the HDPE/EVA/WGS and HDPE/EVA/ CaCO_3 composites. Their processability, mechanical properties, fire resistance and thermal stability were compared and discussed. The processing data showed that there is no significant difference in the torque behaviors between HDPE/EVA/WGS and HDPE/EVA/ CaCO_3 composites. It proves that WGS can process easily as CaCO_3 powder. By adding WGS, the flame resistance of HDPE/EVA/WGS composites was fireproof grade V2 according UL94 standard. On the contrary, CaCO_3 particles did not effectively improve the fire resistance of the material. The tensile characteristics and hardness (shore D) of HDPE/EVA/ CaCO_3 composites were higher than that of HDPE/EVA/WGS composites. Thermal gravimetric analysis (TGA) showed that onset degradation temperature of HDPE/EVA/WGS (10%) composite was lower than that of HDPE/EVA/ CaCO_3 (10%) composite; however, its maximum rate decomposition temperature (T_{max}) was higher. Scanning electron microscopy (SEM) images showed WGS and CaCO_3 particles dispersed regularly in polymer matrix that demonstrated the good adhesion of the both with the matrix. The obtained results confirmed that CaCO_3 powder could be substituted by WGS to prepare the flame retardant composites.

Key words: Gypsum, CaCO_3 powder, polymer composites, flame resistance, flame retardant.

1. GIỚI THIỆU

Bột đá là nguyên liệu không thể thiếu trong ngành công nghiệp chế tạo các sản phẩm từ nhựa nhờ khả năng cải thiện tính chất cơ học, độ bóng, màu sắc, cũng như nâng cao khối

lượng riêng và giảm giá thành cho sản phẩm [1-2]. Mỗi năm trên thế giới lượng bột đá được tiêu thụ lên tới hơn 10 triệu tấn, chủ yếu được khai thác từ các mỏ đá tự nhiên [2]. Tuy nhiên khai thác đá tự nhiên nói chung và bột đá nói

riêng gây ảnh hưởng rất lớn đến môi trường và khả năng phục hồi hệ sinh thái tại các mỏ khai thác. Nghiên cứu sử dụng các bã thải công nghiệp thay thế một phần bột đá trong một số sản phẩm đặc thù đang nhận được sự quan tâm của các nhà nghiên cứu trong và ngoài nước.

Thạch cao phế thải (TCPT) là sản phẩm phụ của quá trình sản xuất phân đạm từ quặng apatit. TCPT có thành phần chính 75 % là $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, H_2O ; H_2SO_4 ; P_2O_5 ; SiO_2 ; Al_2O_3 . Với hàm lượng axit tồn dư lớn, nên TCPT có nguy cơ gây ô nhiễm môi trường, nguồn nước xung quanh các bãi chứa [3-5]. Tuy nhiên, với các ưu điểm của thạch cao như độ bền nhiệt cao, khả năng chống cháy, chịu mài mòn và bền thời tiết, các nghiên cứu sử dụng thạch cao làm phụ gia cho xi măng, bê tông, gạch xây dựng, nhựa, cao su.... [6]. Trong đó, nhiều nghiên cứu trong và ngoài nước đã sử dụng thạch cao để cải thiện tính chất cơ học, tính chất nhiệt cho nhựa nhiệt dẻo: nhựa polyetylen (PE), polypropylene (PP), polyvinyl clorua... [7-9] Trên thế giới, Marius Murariu và các cộng sự [10] đã chế tạo thành công hệ vật liệu polylactic axit (PLA)/thạch cao có sử dụng tác nhân hóa dẻo. Sự có mặt của tác nhân hóa dẻo đã cải thiện khả năng gia công, tăng cường độ bền cơ học và khả năng phân tán của thạch cao trên nền PLA. Một nghiên cứu khác của tác giả F. Ramos [11] đã sử dụng thạch cao với các hàm lượng 50, 60 và 70% được trộn với HDPE nóng chảy. Kết quả nghiên cứu cho thấy thạch cao đã cải thiện độ bền nhiệt của vật liệu thông qua phân tích nhiệt trọng lượng TGA (nhiệt độ bắt đầu phân hủy). Đặc biệt, với hàm lượng 70 % thạch cao đưa vào đã làm cho vật liệu có tốc độ cháy chậm hơn 3 lần so với HDPE. Điều này chứng tỏ thạch cao có thể đóng vai trò làm chất chống cháy cho nhựa HDPE.

Ở trong nước, nhóm nghiên cứu của Thái Hoàng và cộng sự [12] đã sử dụng thạch cao phế thải làm chất độn cho vật liệu blend LDPE/EVA. So với hỗn hợp blend ban đầu, vật liệu tổ hợp chứa thạch cao có và không biến tính axit stearic có độ bền kéo đứt, độ dẫn dài khi đứt nhỏ hơn và mô đun Young lớn hơn. Thạch cao biến tính 4 % axit

stearic đã cải thiện độ bền kéo đứt và độ dẫn dài khi đứt của hỗn hợp polyme LDPE/EVA so với thạch cao không biến tính. Một nghiên cứu khác của Nguyễn Vũ Giang và cộng sự [13] cũng đã sử dụng thạch cao biến tính bằng chất hoạt động bề mặt natri dodecyl sunfat (SDS) để tăng cường khả năng phân tán và tương hợp của thạch cao với nền nhựa polyetylen ti trọng cao (HDPE). Kết quả cho thấy vật liệu composit HDPE/ CaSO_4 biến tính SDS cải thiện đáng kể độ bền kéo đứt so với nhựa HDPE ban đầu từ 30,35 MPa lên 35 MPa; tính dẫn điện tăng được cải thiện. Điều đó khẳng định sự phân tán tốt của hạt CaSO_4 trong nền polyme và khẳng định hiệu quả gia cường. Ngoài ra, khảo sát độ bền lão hóa của vật liệu cũng chứng minh tính chịu nhiệt của vật liệu đã được cải thiện. Trong nghiên cứu gần đây, Trần Hữu Trung và các cộng sự [14] đã sử dụng TCPT biến tính với ethylene bis stearamide (EBS) kết hợp với phụ gia chống cháy ammonium polyphosphat (APP) và kẽm borat (ZB) để cải thiện khả năng tắt cháy của blend HDPE/EVA. Kết quả là vật liệu thu được có khả năng tắt cháy đạt V2 theo tiêu chuẩn UL94. Hàm lượng TCPT góp phần làm giảm lượng phụ gia chống cháy đưa vào mà vẫn đảm bảo hiệu quả và tính chất cơ học cho vật liệu. Tuy nhiên, hiện nay vẫn chưa có nhiều nghiên cứu đánh giá khả năng thay thế bột đá bằng TCPT để chế tạo vật liệu composit có khả năng chống cháy. Nghiên cứu này sẽ làm rõ khả năng gia công, tính chất cơ học, tính chất nhiệt và khả năng chống cháy của vật liệu composit HDPE/EVA/TCPT và HDPE/EVA/bột đá. Trên cơ sở kết quả thu được sẽ làm tiền đề để ứng dụng vật liệu này sản xuất các sản phẩm công nghiệp đòi hỏi khả năng chống cháy tốt như: vỏ cáp điện, thảm lót sàn, cáp ngầm viễn thông....

2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất

Nhựa nền polyethylene ti trọng cao (HDPE) dạng hạt, có khối lượng riêng $0,956 \text{ g/cm}^3$, được sản xuất bởi công ty ExxonMobil, Saudi Arabia. Copolyme etylen-vinyl axetat (EVA) có hàm lượng 18% EVA khối lượng riêng $0,86 \text{ g/cm}^3$ công ty Honam (Hàn

Quốc). Hạt thạch cao phế thải được cung cấp bởi công ty DAP Vinachem Việt Nam, Hải Phòng, đã được xử lý nghiền qua sàng 0,125 mm và được phủ lớp ethylene bis stearamide (EBS). Bột đá có kích thước hạt từ 0,1 đến 1 µm được tráng phủ axit stearic của công ty TNHH Phát Triển Khoáng Sản Đông Dương. Phụ gia chống cháy: kẽm borat, decabromodiphenyl etan (DBDPE) được mua từ công ty hóa chất Mega Việt Nam.

2.2. Chế tạo mẫu

2.2.1. Chế tạo vật liệu polyme-compozit HDPE/EVA/TCPT

Vật liệu polyme compozit được chế tạo theo phương pháp phối trộn nóng chảy trên thiết bị trộn kín Haake Rheomix 610 (CHLB Đức), hỗn hợp nhựa nền HDPE/EVA (tỉ lệ theo %

khối lượng nhựa là 95/5), phụ gia chống cháy kẽm borat và DBDPE có tỉ lệ thành phần (3:7), TCPT hoặc bột đá được phối trộn sơ bộ theo thành phần Bảng 1 trước khi chế tạo mẫu. Khối lượng mẫu được tính toán để đảm bảo hệ số điền đầy trong buồng trộn là 0,75. Các mẫu được chế tạo theo điều kiện như sau: nhiệt độ phối trộn 175 °C, thời gian trộn 5 phút, tốc độ trục quay 60 vòng/phút. Tiếp theo, vật liệu ở trạng thái nóng chảy được chuyển sang máy ép định hình tạo tấm phẳng trên thiết bị ép nhiệt Toyoseky (Nhật Bản) ở 190 °C trong 3 phút, áp suất ép 5 MPa. Sau đó, mẫu được làm nguội bằng không khí xuống nhiệt độ phòng, tháo khuôn và bảo quản trong 48 giờ trước khi xác định các tính chất.

Bảng 1 Tóm tắt thành phần vật liệu compozit, kí hiệu mẫu ở các hàm lượng thạch cao và thạch cao biến tính khác nhau

Kí hiệu mẫu	Hàm lượng HDPE/EVA(95/5) (%)	Phụ gia chống cháy (%)	TCPT (%)	CaCO ₃ (%)
HDPE/EVA	100 (95/5)	10	-	-
HDPE/EVA/TCPT5	85	10	5	-
HDPE/EVA/TCPT10	80	10	10	-
HDPE/EVA/TCPT15	75	10	15	-
HDPE/EVA/CaCO ₃ 5	85	10	-	5
HDPE/EVA/CaCO ₃ 10	80	10	-	10
HDPE/EVA/CaCO ₃ 15	75	10	-	15

2.3. Thiết bị và phương pháp đo

Tính chất lưu biến ở trạng thái nóng chảy được thực hiện trên thiết bị Rheomix 610 của hãng Haake (CHLB Đức), buồng trộn kín, sử dụng 2 trục cánh trộn loại Roller theo tiêu chuẩn ASTM D 2538, tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Độ bền kéo của mẫu compozit được thực hiện trên thiết bị Zwick Z2.5 (CHLB Đức) tại nhiệt độ phòng với tốc độ kéo 25 mm/phút, theo tiêu chuẩn ASTM D638 tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới. Mỗi loại mẫu được đo 5 lần để lấy giá trị trung bình.

Độ bền nhiệt của mẫu được thực hiện trên thiết bị phân tích nhiệt trọng lượng TGA 209F, Netzsch – Đức tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút, môi

trường không khí, từ nhiệt độ 25 – 600 °C tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới.

Hình thái cấu trúc của vật liệu được xác định trên thiết bị hiển vi điện tử quét (SEM) S-4500 của hãng Hitachi, Nhật Bản với độ phóng đại 50-500.000 lần tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

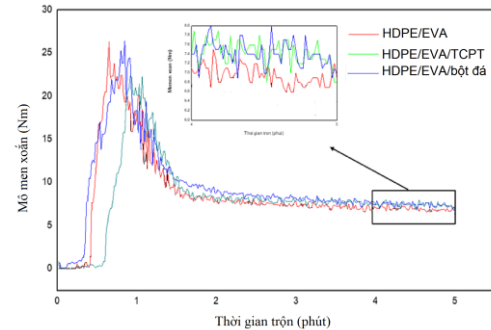
Độ cứng của vật liệu được đo trên thiết bị Durometer (Đức), shore D theo tiêu chuẩn ASTM D785-08. Mỗi mẫu được đo 5 lần để lấy giá trị trung bình. Phép đo được thực hiện tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới.

Khả năng chống cháy của vật liệu được đánh giá theo tiêu chuẩn UL-94 (Underwriters Laboratories Inc) của Mỹ theo phương pháp xác

định thời gian tắt cháy với phương thẳng đứng 94-VB, Vertical Burning. Trong đó, mẫu đạt cấp chống cháy V2 khi có tổng thời gian tắt cháy lần 1 và lần 2 ($t_1 + t_2$) của 5 mẫu thử không vượt quá 250 giây. Phép đo này được tiến hành trên thiết bị thử nghiệm cháy tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát lưu biến trạng thái nóng chảy của vật liệu compozit



Hình 1. Giảm độ momen xoắn theo thời gian của mẫu HDEA (không có phụ gia), HDPE/EVA (có phụ gia), HDPE/EVA/TCPT và HDPE/EVA/bột đá tại cùng 10 %.

Sự thay đổi momen xoắn của vật liệu theo thời gian trộn của các mẫu được thể hiện trên hình 1. Một trong những ưu điểm của thiết bị trộn nội Haake là có thể xác định được momen xoắn tức thời của trục vít được ghi lại theo thời gian, thông số này có liên quan đến ma sát nội của “dòng chảy” vật liệu trong buồng trộn. Ban đầu các nguyên liệu được nạp vào buồng trộn, sau khi đóng buồng trộn, momen xoắn của trục quay là lớn nhất do ma sát lớn giữa các hạt nguyên liệu ở trạng thái rắn. Khi các nguyên liệu nhận được nhiệt từ buồng trộn và ma sát từ roto, polyme mềm dần và nóng chảy, quá trình này làm cho momen xoắn giảm dần và đạt giá

trị khá ổn định khi polyme nóng chảy hoàn toàn. Momen xoắn ổn định đặc trưng cho độ nhớt chảy tương đối của dòng polyme nóng chảy. Khi sử dụng chất độn, momen xoắn tăng do ma sát của vật liệu lên trục trộn tăng.

Bảng 2. Momen xoắn cân bằng của mẫu compozit tại các hàm lượng độn khác nhau

Hàm lượng độn (%)	Hàm lượng phụ gia chống cháy (%)	Momen xoắn cân bằng (Nm)	
		TCPT	Bột đá
0	10	6,95	
5	10	7,19	6,9
10	10	7,43	7,41
15	10	7,64	7,19

Bảng 2 thể hiện momen xoắn cân bằng của vật liệu được tính trong khoảng từ phút thứ 4 đến phút thứ 5 tại các hàm lượng TCPT và bột đá khác nhau. Từ bảng số liệu cho thấy, các mẫu sử dụng TCPT có momen xoắn cân bằng cao hơn so với bột đá. Chẳng hạn, tại hàm lượng TCPT 10 %, mẫu có momen xoắn cân bằng là 7,64 Nm, trong khi mẫu sử dụng bột đá có giá trị thấp hơn và đạt giá trị là 7,19 Nm. Sự khác biệt này liên quan đến cấu trúc bột đá và TCPT. TCPT có cấu trúc dạng que, trong khi bột đá với dạng hình cầu vì vậy mà ma sát với trục nhỏ hơn TCPT. Tuy nhiên sự khác nhau giữa momen xoắn của mẫu sử dụng TCPT và bột đá là không đáng kể. Điều này cho thấy, nếu thay thế bột đá bằng TCPT không ảnh hưởng nhiều đến khả năng gia công của vật liệu.

3.2. Kết quả khảo sát khả năng chống cháy của vật liệu polyme-compozit có TCPT và bột đá tại các hàm lượng khác nhau.

Bảng 3. Ảnh hưởng của hàm lượng TCPT, bột đá đến tổng thời gian tắt cháy ($t_1 + t_2$) theo tiêu chuẩn cháy đứng UL 94-VB

Hàm lượng độn (%)	Mẫu HDPE/EVA/TCPT		Mẫu HDPE/EVA/bột đá	
	Tổng thời gian tắt cháy (s)	Cấp chống cháy	Tổng thời gian tắt cháy (s)	Cấp chống cháy
0	661	Có nhỏ giọt, không đạt V2	661	Có nhỏ giọt, không đạt V2
5	204	Không nhỏ giọt, đạt V2	535	Có nhỏ giọt, không đạt V2
10	193	Không nhỏ giọt, đạt V2	482	Có nhỏ giọt, không đạt V2
15	108	Không nhỏ giọt, đạt V2	431	Có nhỏ giọt, không đạt V2

Để đánh giá ảnh hưởng của hàm lượng TCPT và bột đá tới khả năng chống cháy của vật liệu, các mẫu composit HDPE/EVA/TCPT và HDPE/EVA/bột đá được đo theo phương pháp cháy đứng UL-94 các kết quả được trình bày trên Bảng 3. Với hàm lượng 10 % phụ gia chống cháy mẫu HDPE/EVA ban đầu có tổng thời gian tắt cháy là 661 giây, không đạt tiêu chuẩn V2. Khi bổ sung TCPT, tổng thời gian tắt cháy (t_1+t_2) của các mẫu composit có xu hướng giảm mạnh từ 661 giây xuống còn 108 giây tại với lượng TCPT sử dụng là 15 %, các mẫu này đều đạt tiêu chuẩn tắt cháy V2. Kết quả này là phù hợp với nghiên cứu [14] khi thời gian tắt cháy giảm nhanh khi tăng hàm lượng TCPT. Trong khi đó, các mẫu sử dụng bột đá có tổng thời gian tắt cháy giảm dần theo hàm lượng bột đá đưa vào, nhưng các giá trị này đều lớn hơn 250 giây, không đạt tiêu chuẩn tắt cháy V2. Điều đó có nghĩa các mẫu

này có khả năng tự tắt cháy kém hơn mẫu sử dụng TCPT. Kết quả này có thể là do, trong cấu trúc của TCPT đều có mặt nước kết tinh, làm giảm nhiệt năng của quá trình phản ứng cháy (theo cơ chế làm suy giảm nhiệt lượng của vật liệu). Tuy vậy, điều quan trọng nhất dẫn tới khả năng tự tắt cháy tốt là do tính bền nhiệt của TCPT (nhiệt độ phân hủy TCPT > 1200 °C), kết hợp với kẽm borat và DBDPE để tạo thành lớp xi bền nhiệt bao quanh lớp nhựa nền, ngăn chặn sự xâm nhập của oxy vào bên trong vật liệu. Do vậy hiệu quả tự tắt cháy của TCPT tốt hơn so với bột đá, đồng thời giúp tiết kiệm hàm lượng phụ gia chống cháy đưa vào mà vẫn đảm bảo khả năng tắt cháy theo tiêu chuẩn V2. Điều này có ý nghĩa khi sử dụng TCPT làm chất độn thay thế bột đá, trong các vật liệu composit đòi hỏi khả năng kháng cháy cao như vỏ cáp điện, ống nhựa...

3.3. Tính chất cơ học của vật liệu composit

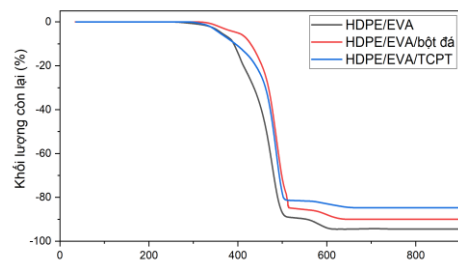
Bảng 4. Tính chất cơ học của các mẫu composit HDPE/EVA/TCPT và HDPE/EVA/bột đá

Hàm lượng độn (%)	Độ bền kéo đứt (MPa)		Độ giãn dài khi đứt (%)		Mô đun đàn hồi (MPa)		Độ cứng (shore D)	
	TCPT	Bột đá	TCPT	Bột đá	TCPT	Bột đá	TCPT	Bột đá
0	24,7	24,7	260,7	260,7	1526,1	1526,1	60,0	60,0
5	21,5	21,9	18,7	41,0	1349,7	1391,7	63,1	64,3
10	22,6	23,7	17,6	29,5	1502,8	1599,4	63,8	64,6
15	20,5	20,6	5,4	50,5	1624,6	1690,5	64,3	65,8

Ảnh hưởng của hàm lượng TCPT, bột đá đến tính chất cơ học của vật liệu composit được thể hiện trong Bảng 4. Kết quả cho thấy, độ bền kéo đứt có xu hướng giảm từ 24,7 xuống còn 20,5 MPa khi hàm lượng TCPT tăng từ 0 đến 15 %. Các mẫu composit sử dụng bột đá cũng có xu hướng tương tự nhưng giảm chậm hơn tại các hàm lượng nhỏ (< 10%), tuy nhiên độ bền kéo đứt giảm nhanh khi hàm lượng bột đá tăng lên 15 %, tương đương với các mẫu TCPT tại cùng hàm lượng. Tương tự, độ giãn dài khi đứt cũng chỉ ra sự suy giảm nhanh tại các hàm lượng chất độn lớn. Các mẫu composit sử dụng bột đá có giá trị lớn hơn so với mẫu sử dụng TCPT. Điều này có thể là do bột đá với cấu trúc hình cầu, kích thước đồng đều có khả năng phân tán tốt hơn trong nền polyme so với TCPT, nhờ đó hạn chế khả năng suy giảm độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt so với bột đá. Trong khi đó, mô đun đàn hồi và độ cứng

của vật liệu đều được cải thiện khi có mặt TCPT và bột đá, do sự thay thế nhựa nền có độ mềm dẻo bằng chất độn có độ cứng cao hơn.

3.4. Tính chất nhiệt của các mẫu composit



Hình 2. Phân tích nhiệt TGA của các mẫu

HDPE/EVA, HDPE/EVA/TCPT và

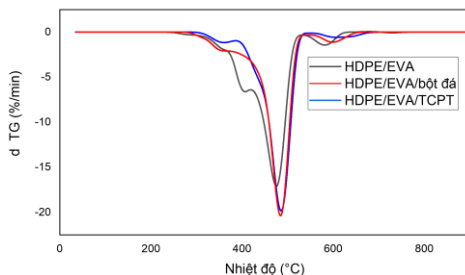
HDPE/EVA/bột đá với lượng chất độn 10 %.

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng mất khối lượng của mẫu nhựa nền HDPE/EVA và

các compozit có sử dụng TCPT và bột đá được trình bày trên Hình 3. Sự phân hủy nhiệt của các mẫu compozit và mẫu nhựa nền HDPE/EVA có mặt phụ gia chống cháy trải qua ba giai đoạn. Giai đoạn 1, từ nhiệt độ phòng đến 400 °C sự mất khối lượng đạt xấp xỉ 10 %, chủ yếu do bay hơi nước tự do, phân hủy một phần của EVA ở khoảng 350 °C và các thành phần dễ phân hủy do sự có mặt của phụ gia chống cháy[15]. Đối với mẫu compozit sử dụng TCPT, sự mất khối lượng trong giai đoạn này lớn và xảy ra sớm hơn các mẫu khác, do sự mất nước kết tinh có trong TCPT. Bên cạnh đó, sự mất khối lượng trong giai đoạn này có sự góp phần của quá trình phân hủy phụ gia chống cháy kẽm borat và DPDPE xảy ra trong khoảng từ 400 – 425 °C.

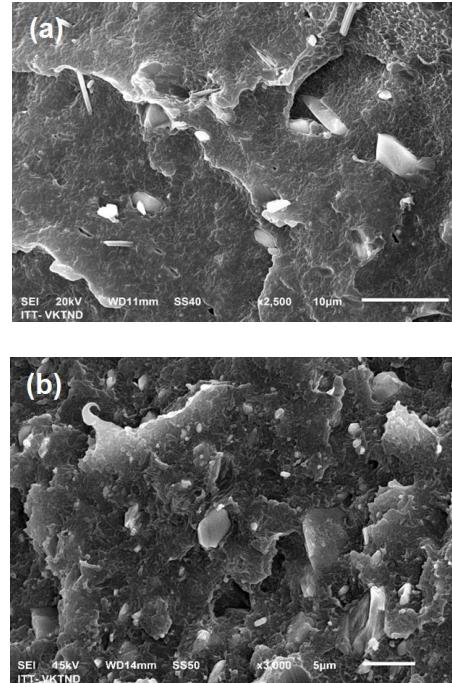
Trong giai đoạn 2, sự mất khối lượng chủ yếu do sự phân hủy của nhựa HDPE và EVA trong khoảng nhiệt độ từ 400 đến 550 °C. Trong đó mẫu HDPE/EVA khối lượng mất nhiều nhất do có hàm lượng nhựa EVA và HDPE cao hơn hai mẫu compozit sử dụng TCPT và bột đá. Trong giai đoạn 1 và giai đoạn 2, tổng khối lượng phân hủy của mẫu ADHE đạt giá trị là 84,26 %. Trong khi các mẫu HDPE/EVA/TCPT và HDPE/EVA/bột đá thấp hơn, lần lượt là 81,52 và 80,23 %.

Trong giai đoạn 3, sự mất khối lượng xảy ra trong khoảng từ 550 đến 700 °C chủ yếu do sự hóa than của mẫu nhựa nền, trong khi TCPT và bột đá không bị ảnh hưởng bởi nhiệt. Từ giản đồ DTG trên Hình 3 cho thấy, sự có mặt của TCPT giúp cải thiện nhiệt độ phân hủy cực đại của mẫu so với mẫu sử dụng bột đá do sự bền nhiệt hơn, đã che chắn và hạn chế sự mất khối lượng của nhựa nền HDPE/EVA.



Hình 3. Giản đồ DTG của các mẫu HDPE/EVA, HDPE/EVA/TCPT và HDPE/EVA/bột đá với lượng chất độn 10%

3.5. Hình thái cấu trúc vật liệu compozit



Hình 4. Ảnh SEM của các mẫu vật liệu compozit (a) HDPE/EVA/TCPT và (b) HDPE/EVA/TCPT có chứa 10% bột độn.

Hình 4 thể hiện bề mặt phá vỡ cấu trúc vật liệu được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM). Từ hình 4(a) cho thấy bề mặt phá vỡ của vật liệu compozit HDPE/EVA/TCPT được cấu tạo gồm hai pha chủ yếu với màu sắc tương phản khá rõ nét. Trong đó, pha nền là nhựa nền HDPE/EVA được quan sát với màu xám bao quanh. Pha phân tán là các hạt vô cơ bao gồm TCPT, kẽm borat với màu trắng hơn tương phản với nhựa nền. Trong đó, TCPT với cấu trúc tinh thể dạng que có bề rộng hạt từ 3-5 µm được phân tán khá đồng đều trên nền nhựa nhờ bề mặt hạt được xử lý bởi EBS để cải thiện khả năng phân tán. Các hạt kẽm borat với màu sẫm hơn có kích thước nhỏ hơn từ 1 – 3 µm được phân bố xen kẽ với hạt TCPT.

Hình 4(b) cho thấy các hạt bột đá với dạng hình cầu có kích thước khoảng < 1 µm được phân bố đồng đều trên nền nhựa HDPE/EVA. Nhờ kích thước nhỏ hơn và khả năng phân tán tốt hơn nên bột đá có khả năng gia cường tính chất cơ học cho nhựa nền tốt hơn, nhờ đó độ bền kéo đứt, độ giãn dài khi đứt, modun đàn hồi của các mẫu này cao hơn sử dụng TCPT thấp hơn các mẫu sử dụng bột đá.

4. KẾT LUẬN

Vật liệu polyme compozit trên nền nhựa HDPE/EVA, TCPT hoặc bột đá tại các hàm lượng 5, 10, 15 % có mặt phụ gia chống cháy đã được chế tạo bằng phương pháp trộn nóng chảy và ép khuôn. Phân tích momen xoắn ở trạng thái nóng chảy của vật liệu cho thấy TCPT không làm thay đổi nhiều mô men xoắn của vật liệu so với bột đá. Khả năng chống cháy của vật liệu được cải thiện đáng kể khi có mặt TCPT, nhờ đó giảm hàm lượng phụ gia chống cháy đưa vào mà vẫn đảm bảo cấp độ cháy V2 (UL94). Giá trị độ bền cơ học của các mẫu HDPE/EVA/TCPT đều thấp hơn so với mẫu HDPE/EVA/bột đá tại cùng hàm lượng. Tại hàm lượng độn 10 %, mẫu HDPE/EVA/TCPT có độ bền kéo đứt, mô đun đàn hồi và độ cứng lần lượt đạt các giá trị 22,6; 1502,8 và 63,8 MPa, thấp hơn không đáng kể so với mẫu HDPE/EVA/bột đá với các giá trị lần lượt đạt 23,7; 1599,4 và 64,6 MPa. Phân tích tính chất nhiệt cho thấy, các mẫu HDPE/EVA/TCPT có nhiệt độ mất khối lượng cực đại và hàm lượng tro còn lại cao hơn so với mẫu HDPE/EVA/bột đá, góp phần cải thiện độ bền nhiệt của vật liệu. Qua phân tích hình thái cấu trúc, các hạt TCPT và bột đá đều phân tán đồng đều trên nền nhựa nhờ bề mặt của chúng đã được xử lý để cải thiện khả năng tương hợp với nhựa nền. Việc nghiên cứu thay thế bột đá bằng TCPT có thể thực hiện trong lĩnh vực kỹ thuật yêu cầu vật liệu có khả năng chống cháy và đảm bảo tính kinh tế.

Lời cảm ơn: Cảm ơn Sở Khoa học và Công nghệ Thành phố Hồ Chí Minh đã tài trợ cho nghiên cứu này theo hợp đồng số 83/2019/HĐ-QPTKHCN.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Post, W., Kuijpers, L.J.; Zijlstra, M.; van der Zee, M.; Molenveld, K. Effect of Mineral Fillers on the Mechanical Properties of Commercially Available Biodegradable Polymers, *Polymers* (2021), 13, 394. <https://doi.org/10.3390/polym13030394>.
2. Rothon, R., & Paynter, C. Calcium Carbonate Fillers. *Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series*, (2017) 149–160. doi:10.1007/978-3-319-28117-9_35.
3. H.Hoan, V.Hòa, Hoàng Chiên, Nước thải tại Cty DAP (Hải Phòng) gây chết cá của dân, *Báo Lao động* (2013).
4. Hiệp hội Phân bón quốc tế (IFA), Triển vọng thị trường phân bón thế giới thời kỳ 2013-2017, *Tạp chí CN Hoá chất*, số 9 (2013).

5. Hoàng Vân, Tình hình cung ứng phân bón trên thế giới trong những năm qua - Dự báo triển vọng trung hạn, *Tạp chí CN Hoá chất*, (2010) số 4.
6. Nguyen Vu Giang, A study of polymer composite based on poly(vinyl chloride) and waste-gypsum fillers, PhD. Thesis, Sunchon National University, Korea (2005).
7. Ramos, F. J. H. T. V., & Mendes, L. C. Recycled high-density polyethylene/gypsum composites: evaluation of the microscopic, thermal, flammability, and mechanical properties. *Green Chemistry Letters and Reviews*, (2014) 7(2), 199–208. doi:10.1080/17518253.2014.924591
8. Saujanya, C., & Radhakrishnan, S. *Journal of Materials Science*, (2000) 35(9), 2319–2323. doi:10.1023/a:1004707816705
9. Nguyen Vu Giang, Thai Hoang, Myung Yul Kim, Surface modification of waste-gypsum fillers in PVC/waste-gypsum composites, Fourteenth international conference on composites/nano engineering, Colorado, USA, (2006) July 2-8, 467-468.
10. Murariu M, Ferreira ADS, DEgée P, Alexandre M, Dubois P, Polyamide compositions. Part 1: effect of filler content and size on mechanical properties of PLA/calcium sulfate composites. *Polymer* (2007) 48:2613-2618.
11. T. Ramos, L.C. Mendes, Recycled high-density polyethylene/gypsum composites: evaluation of the microscopic, thermal, flammability, and mechanical properties, (2014) Vol.7, No. 2, 199-208.
12. Thái Hoàng, Nguyễn Vũ Giang, Nguyễn Thúy Chinh, Nguyễn Thị Thu Trang, Trần Hữu Trung, Mai Đức Huỳnh, Vũ Mạnh Tuấn, Nghiên cứu chế tạo và khảo sát một số tính chất của vật liệu tổ hợp EVA/LDPE/gypsum, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, (2013) T. 51(5A) 327-333.
13. Nguyễn Vũ Giang, Trần Hữu Trung, Mai Đức Huỳnh, Khương Việt Hà, Tổng hợp và biến tính canxi sunfat ứng dụng trong vật liệu compozit, *Tạp chí hóa học*, (2012) T. 50(5B) 204-209.
14. Tran Huu Trung, Mai Duc Huynh, Do Van Cong, Nguyen Vu Giang, Properties of composite based on high density polyethylene/ethylene vinyl acetate blend and a novel organic modified waste gypsum, *Vietnam Journal of Science and Technology*, (2018) Vol 56, No 3B, pp. 87-95.
15. Marin, M.L, Jimenez, A., Lopez, J., Vilaplana, J., Thermal degradation of ethylene (Vynyla cetate). *Journal of thermal analysis*, (1996) 47, 247 -258.