

CHẾ TẠO VÀ ĐÁNH GIÁ TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU NANOCOMPOZIT CHỐNG CHÁY TRÊN NỀN POLYVINYL CLORUA

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF FLAME RETARDANT NANOCOMPOSITE
BASED ON POLYVINYL CHLORIDE

Trương Công Doanh¹, Vũ Minh Tân¹,
Hồ Thị Oanh², Hắc Thị Nhung², Hoàng Mai Hà^{2,*}

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, vật liệu nanocompozit chống cháy trên nền polyvinyl clorua (PVC) đã được chế tạo thành công bằng phương pháp trộn kín trên cơ sở phối trộn PVC với các phụ gia chống cháy là nhôm hydroxit (ATH), kẽm borat (ZB) và nanoclay. Ảnh hưởng của phụ gia chống cháy đến cấu trúc, tính chất cơ lý và khả năng chống cháy của vật liệu PVC nanocompozit đã được khảo sát. Kết quả khi đưa vào nền polyme PVC với hàm lượng 5% ATH, 5% ZB và 1,5% nanoclay thì vật liệu PVC nanocompozit cho khả năng chống cháy cao (giá trị LOI đạt 31,2%) và tổng thời gian cháy (t_1+t_2) chỉ 1,2s. Các tính chất cơ lý như mô đun đàn hồi, độ bền kéo đứt và độ dãn dài khi đứt của vật liệu đạt kết quả tốt, các giá trị lần lượt là 34,5MPa, 27,1MPa và 295,0%.

Từ khóa: PVC, nanocompozit, ATH, ZB, nanoclay, chống cháy.

ABSTRACT

In this study, flame retardant polyvinyl chloride (PVC) nanocomposites were prepared successfully by melt blending in the internal mixer of PVC and conventional fire retardants (aluminum hydroxide (ATH), zinc borate (ZB), and nanoclay). The effect of flame retardant on the structure, mechanical, and fire-resistant properties of PVC nanocomposites were investigated. The results showed that in the nanocomposite with 1.5 wt% nanoclay, 5 wt% ATH, and 5 wt% ZB, limiting oxygen index (LOI) reaches 31.2%, UL-94 V-0 rating was obtained (total time of burn was 1.2 seconds). Moreover, mechanical properties of PVC nanocomposite such as modulus of elasticity, tensile strength, and elongation at break achieved good results, respectively 34.5MPa, 27.1MPa, and 295.0%.

Keywords: PVC, nanocompozit, ATH, ZB, nanoclay, flame-retardant.

¹Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

²Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

*Email: hoangmaiha@ich.vast.vn

Ngày nhận bài: 20/02/2021

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 05/4/2021

Ngày chấp nhận đăng: 25/4/2021

1. MỞ ĐẦU

Polyvinyl clorua (PVC) là một trong những vật liệu được tổng hợp nhân tạo sớm nhất và có lịch sử dài nhất trong sản xuất công nghiệp [1]. Đây là một polyme thương mại rất

quan trọng và được ứng dụng để chế tạo nhiều loại sản phẩm khác nhau [2]. Với hàm lượng clo cao (chiếm 57% trọng lượng) nên PVC có khả năng chống cháy tốt [3]. Tuy nhiên, các vật liệu PVC compozit ứng dụng trong thực tế hầu hết đều được bổ sung một lượng lớn các chất hóa dẻo để dễ gia công, sự có mặt của các chất hóa dẻo đã làm giảm khả năng chống cháy của PVC [4]. Ngoài ra, độ ổn định nhiệt thấp, dễ bị oxy hóa nhiệt dưới tác động của nhiệt độ cao và ánh sáng tử ngoại nên khả năng ứng dụng của PVC cũng bị hạn chế [5]. Do đó, các nhà khoa học trong nước và trên thế giới đã và đang nghiên cứu chế tạo hệ vật liệu PVC khắc phục các nhược điểm trên nhằm nâng cao hơn nữa tiềm năng ứng dụng của PVC. Hiện nay, vật liệu PVC nanocompozit là loại vật liệu mới có những tính năng cơ lý, kỹ thuật cao, khả năng bền nhiệt và chống cháy tốt, có tính chất che chắn (barie) tốt [6]. Vật liệu PVC nanocompozit gồm pha nền là PVC và pha gia cường là các vật liệu chống cháy vô cơ có kích thước nano mét. Vật liệu lai hữu cơ - vô cơ này hứa hẹn tạo ra một hệ vật liệu mới đầy triển vọng làm sản phẩm chống cháy ứng dụng trong các ngành công nghiệp xây dựng. Hệ vật liệu tích hợp một cách tổng thể các lợi thế của polyme hữu cơ và vật liệu vô cơ.

Trong số những vật liệu chống cháy vô cơ điển hình thì nhôm hydroxit (ATH) và kẽm borat (ZB) là những hợp chất chống cháy phi halogen được lựa chọn sử dụng nhiều và rộng rãi nhất bởi giá thành thấp, phổ biến, không độc hại và có tính tương hợp tốt với các pha nền polyme [7]. Các công trình nghiên cứu mới đây về vật liệu chống cháy PVC compozit cho thấy sự có mặt của ATH hay ZB trong quá trình cháy đã hạn chế phát sinh ra chất khí độc hại gây ăn mòn, giảm lượng khói và cho khả năng chống cháy tốt [8]. Tuy nhiên, các tính chất cơ lý của vật liệu PVC compozit bị suy giảm do phụ gia vô cơ phân bố không đồng đều trong nền polyme hữu cơ. Trong khi đó, nanoclay (đã biến tính) được biết đến là một phụ gia vô cơ chống cháy rất tốt. Các lớp phyllosilicat có thể mở rộng, thậm chí bóc tách bởi các phân tử hữu cơ trong điều kiện thích hợp [9]. Hơn nữa, chỉ một lượng nhỏ nanoclay đưa vào nền polyme có thể nâng cao tính chất cơ lý, khả năng bền nhiệt, khả năng chống

cháy cho vật liệu [10, 11]. Nanoclay biến tính khá thân thiện với môi trường và giá thành rẻ hơn nhiều so với các phụ gia nano khác.

Trong nghiên cứu này, để nâng cao đồng thời các tính chất cơ lý và khả năng chống cháy cho vật liệu PVC, vật liệu PVC nanocompozit đã được chế tạo bằng phương pháp trộn kín trên cơ sở phối trộn polyme hữu cơ nền là PVC với các phụ gia chống cháy vô cơ là ATH, ZB và nanoclay.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên vật liệu và hóa chất

Nhựa polyvinyl clorua (PVC, Nhật Bản) mác TH-1600, dạng bột màu trắng, hằng số Ficken KF = 62 - 63. Chất ổn định bao gồm magie stearat và kẽm stearat là những chất bột màu trắng, xuất xứ Sigma - Đức. Chất hóa dẻo dioctyl phtalat (DOP, Hàn Quốc), tỷ trọng 0,986g/cm³. Nhôm hydroxit (ATH), kẽm borat (ZB) là các sản phẩm bột mịn, xuất xứ Mỹ. Nanoclay được chế tạo khoáng sét tự nhiên montmorilonit (Việt Nam) biến tính với dimethyl dioctadecyl ammonium chloride (xuất xứ Mỹ) có khoảng cách lớp d₀₀₁ = 31,5Å.

2.2. Tổng hợp vật liệu

2.2.1. Hóa dẻo và ổn định PVC

Bột PVC nguyên sinh cùng chất hóa dẻo DOP (30% so với khối lượng bột PVC) và chất ổn định nhiệt (1,5% magie stearat và 1,5% kẽm stearat - so với khối lượng bột PVC) trong bảng 1 được trộn đều, sau đó ủ nhiệt ở 85°C trong tủ sấy có không khí tự nhiên đối lưu. Sau thời gian 3 giờ, tổ hợp PVC/DOP thu được ở dạng bột khô và tơi.

2.2.2. Chế tạo vật liệu nanocompozit chống cháy trên nền PVC

2.2.2.1. Chế tạo các mẫu PVC composit

Các mẫu PVC composit (từ mẫu PVC0 đến mẫu PVC7 trong bảng 1) được chế tạo theo các bước: Trước tiên, hỗn hợp PVC thu được ở mục 2.2.1 cùng các phụ gia chống cháy vô cơ là ATH và ZB (bảng 1) được trộn sơ bộ trong máy nghiền Pulverisette 6 để thu được bột mịn và tơi. Sau đó, hỗn hợp bột này được nạp vào buồng trộn của thiết bị trộn kín Haake (Đức) đã gia nhiệt đến 170°C, tốc độ quay của roto là 60 vòng/phút. Dưới tác động quay của roto và nhiệt cung cấp cho buồng trộn, các nguyên liệu được trộn đều và chuyển sang dạng chảy nhớt. Sau 4 phút trộn nóng chảy, hỗn hợp nhựa được lấy ra khỏi buồng trộn và nhanh chóng được ép phẳng trên máy thủy lực TOYOSEIKI (Nhật Bản) ở nhiệt độ 195°C trong 3 phút, với lực ép 10 - 12MPa, sau đó các mẫu được để nguội tự nhiên.

Trước khi xác định các tính chất và hình thái cấu trúc thì cần lưu trữ, để mẫu ổn định tự nhiên trong môi trường phòng thí nghiệm sau ít nhất 24 giờ.

2.2.2.2. Chế tạo các mẫu PVC nanocompozit

Phụ gia nanoclay với hàm lượng khác nhau được phối trộn cùng PVC composit để tạo nanocompozit. Các mẫu vật liệu PVC nanocompozit (từ mẫu PVC8 đến mẫu PVC12 trong bảng 1) thực hiện quy trình chế tạo tương tự như quy

trình tổng hợp các composit PVC ở mục 2.2.2.1. Thành phần phối liệu của các mẫu được thể hiện trong bảng 1.

Bảng 1. Thành phần phối liệu của các vật liệu composit và nanocompozit trên nền PVC

Kí hiệu mẫu	Mẫu	PVC (g)	Magie stearate (g)	Kẽm stearate (g)	DOP (g)	ATH (g)	ZB (g)	Nano clay (g)
PVC0	PVC	52,68	0,78	0,78	15,8	0	0	0
PVC1	5ATH/PVC	51,06	0,76	0,76	15,32	3,57	0	0
PVC2	10ATH/PVC	49,38	0,74	0,74	14,81	7,3	0	0
PVC3	15ATH/PVC	47,64	0,72	0,72	14,29	11,18	0	0
PVC4	5ZB/PVC	51,21	0,77	0,77	15,36	0	3,59	0
PVC5	10ZB/PVC	49,66	0,75	0,75	14,9	0	7,34	0
PVC6	15ZB/PVC	48,07	0,72	0,72	14,42	0	11,28	0
PVC7	5ATH/5ZB/PVC	49,54	0,74	0,74	14,86	3,66	3,66	0
PVC8	0,5n-clay/5ATH/5ZB/PVC	43,47	0,65	0,65	13,05	3,23	3,23	0,32
PVC9	1n-clay/5ATH/5ZB/PVC	43,29	0,65	0,65	12,99	3,23	3,23	0,65
PVC10	1,5n-clay/5ATH/5ZB/PVC	43,11	0,65	0,65	12,93	3,24	3,24	0,97
PVC11	2n-clay/5ATH/5ZB/PVC	42,94	0,64	0,64	12,88	3,24	3,24	1,3
PVC12	2,5n-clay/5ATH/5ZB/PVC	42,76	0,64	0,64	12,83	3,25	3,25	1,62

2.3. Các phương pháp đặc trưng vật liệu

2.3.1. Phương pháp xác định tính chất cơ lý

Các tính chất cơ lý của vật liệu bao gồm: độ bền kéo đứt, độ giãn dài khi đứt và mô đun đàn hồi được đo theo tiêu chuẩn ASTM D638 trên máy GOTECH AI-7000M (Đài Loan), tốc độ kéo 50mm/phút ở nhiệt độ phòng tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Mỗi loại mẫu được đo 3 lần để lấy giá trị trung bình.

2.3.2. Xác định khả năng chống cháy theo phương pháp UL-94V

Khả năng chống cháy của các vật liệu tổ hợp composit và nano composit trên nền PVC được đánh giá bằng phương pháp UL94-V (Vertical Burning Test) là phương pháp thử nghiệm khả năng chống cháy của vật liệu khi thử nghiệm với ngọn lửa theo phương thẳng đứng. Phương pháp này được áp dụng dựa theo tiêu chuẩn ASTM D 3801 tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Các mẫu kiểm tra khả năng chống cháy được chuẩn bị theo kích thước: 125 x 13 x 3mm³. Sau đó, mẫu thí nghiệm được đốt bởi một ngọn lửa mỗi cháy sau 10 giây bằng khí metan và xác định thời gian cháy t₁, nếu có sự tự tắt cháy thì tiếp tục mỗi cháy 10 giây và ghi lại thời gian cháy t₂. Mỗi lần mỗi lửa xong, ngọn lửa được dịch ra xa mẫu 130cm. Sau khi tắt cháy lần hai, có thể mẫu còn tàn than dư, thời gian được ghi là t₃. Điều kiện, tiêu chuẩn đánh

giá khả năng chống cháy theo UL94-V với 3 mức chống cháy của polyme là V-0 (khả năng chống cháy tốt nhất), V-1 (khả năng chống cháy khá) và V-2 (khả năng chống cháy trung bình).

2.3.3. Xác định khả năng chống cháy theo phương pháp LOI

Chỉ số oxy giới hạn (Limited oxygen index - LOI) là hàm lượng % thể tích oxy thấp nhất đủ để duy trì sự cháy của vật liệu. Phương pháp này được xác định dựa trên tiêu chuẩn ASTM D 2863-97 với kích thước mẫu là 130 x 10 x 3mm³. Chỉ số LOI của các mẫu được xác định trên thiết bị Yasuda 214 tại Đại học Bách khoa Hà Nội.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của phụ gia chống cháy vô cơ đến các tính chất của vật liệu composit chống cháy trên nền PVC

3.1.1. Ảnh hưởng của các phụ gia chống cháy vô cơ đến tính chất cơ lý của các mẫu vật liệu PVC composit

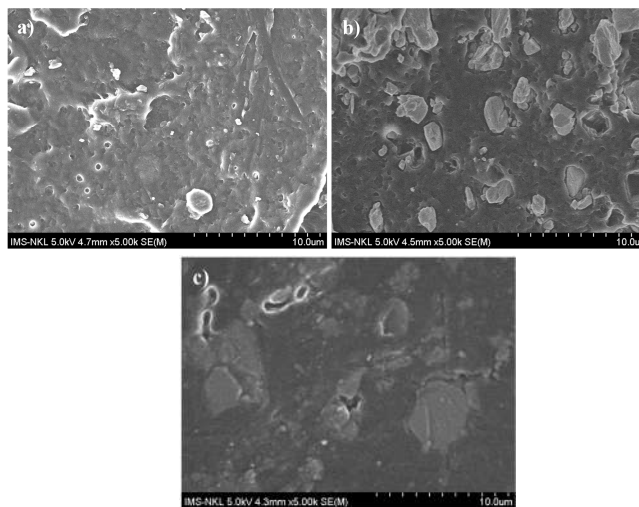
Tính chất của vật liệu PVC composit không chỉ phụ thuộc vào các yếu tố như bản chất vật liệu, phụ gia sử dụng, điều kiện phối trộn và công nghệ gia công mà còn phụ thuộc rất nhiều vào hàm lượng chất gia cường. Trong nghiên cứu này, các thành phần khác cũng như điều kiện công nghệ được cố định, chỉ khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng các phụ gia chống cháy vô cơ tới tính chất cơ học của vật liệu. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của các chất gia cường chống cháy vô cơ (ATH và ZB) tới tính chất cơ lý của vật liệu được thể hiện trong bảng 2.

Bảng 2. Tính chất cơ lý của các mẫu vật liệu composit PVC

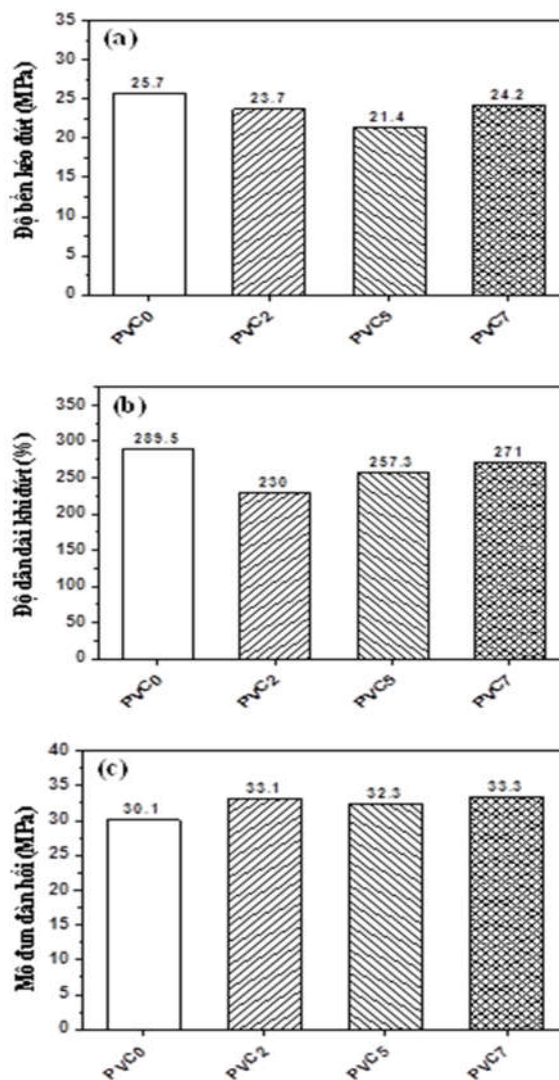
STT	Kí hiệu mẫu	Mẫu	Độ bền kéo đứt (MPa)	Độ giãn dài khi đứt (%)	Mô đun đàn hồi (MPa)
1	PVC0	PVC	25,7	289,5	30,1
2	PVC1	5ATH/PVC	24,8	260,6	32,7
3	PVC2	10ATH/PVC	23,7	230,0	33,1
4	PVC3	15ATH/PVC	22,5	205,1	33,6
5	PVC4	5ZB/PVC	23,5	274,1	32,0
6	PVC5	10ZB/PVC	21,4	257,3	32,3
7	PVC6	15ZB/PVC	19,2	240,0	33,0
8	PVC7	5ATH/5ZB/PVC	24,2	271,0	33,3

Nhìn chung sự có mặt của các phụ gia chống cháy như ATH và ZB trong vật liệu PVC composit đều gây ra sự suy giảm các tính chất cơ lý như độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt của hỗn hợp PVC. Hàm lượng thích hợp của các vật liệu chống cháy khi đưa vào nền polyme tối đa là 10%, bởi khi tăng hàm lượng của chúng lên 15% thì cơ tính của hỗn hợp PVC suy giảm rõ rệt. Nguyên nhân dẫn tới sự suy giảm trên là do lực liên kết yếu giữa chất độn vô cơ và nền polyme hữu cơ. Hơn nữa, hàm lượng và kích thước hạt lớn của các phụ gia chống cháy làm cho khả năng phân tán của chúng trong nền polyme không được đồng đều, có xu hướng dễ kết tập. Riêng mô đun đàn hồi của vật liệu vẫn

trong xu thế tăng dần là do ATH và ZB là các chất độn cứng và có kích cỡ micromet.



Hình 1. Ảnh SEM của PVC (a), composit ATH/PVC (b) và composit ZB/PVC (c)



Hình 2. Biểu đồ so sánh tính chất cơ lý của một số mẫu vật liệu PVC composit (a) Độ bền kéo đứt; (b) Độ giãn dài khi đứt; (c) Mô đun đàn hồi

Bảng 2 cũng cho thấy mức độ ảnh hưởng của mỗi chất chống cháy tới cơ tính của hỗn hợp PVC là khác nhau. Việc bổ sung một thành phần ATH cho kết quả độ bền kéo đứt giảm nhẹ hơn so với vật liệu PVC compozit có chứa thành phần ZB. Chẳng hạn như, độ bền kéo đứt của compozit 10ATH/PVC là 23,7MPa, tương ứng giảm 7,78% so với độ bền kéo của hỗn hợp PVC ban đầu (25,7MPa). Trong khi đó, sự suy giảm của độ bền kéo đứt 10ZB/PVC compozit (21,4MPa) lên tới 16,73% so với hỗn hợp PVC ban đầu. Đối với tính chất độ dẫn dài khi đứt thì sự có mặt của ZB trong sản phẩm compozit cho kết quả sự suy giảm thấp hơn so với compozit chứa ATH. Cụ thể, nếu như độ dẫn dài khi đứt của mẫu compozit 10ZB/PVC giảm so với ban đầu là 11,12% thì sự suy giảm này đối với mẫu compozit 10ATH/PVC là 20,55%. Kết quả cơ tính cho thấy mỗi vật liệu chống cháy đều có những tính chất ưu việt riêng. Một số báo cáo cũng đã chứng minh rằng, sự kết hợp giữa các vật liệu chống cháy vô cơ cho sản phẩm tổ hợp có tác dụng hạn chế sự suy giảm tính chất cơ lý tốt hơn so với việc sử dụng từng vật liệu riêng rẽ [12]. Thật vậy, sự có mặt đồng thời của 5% ATH và 5% ZB trong mẫu PVC7 cho kết quả các tính chất cơ lý tốt hơn so với các mẫu vật liệu PVC compozit chứa một thành phần chất chống cháy. Sự ưu việt này được thể hiện trong hình 2.

3.1.2. Ảnh hưởng của các phụ gia chống cháy vô cơ tới tính chất chống cháy của vật liệu PVC compozit

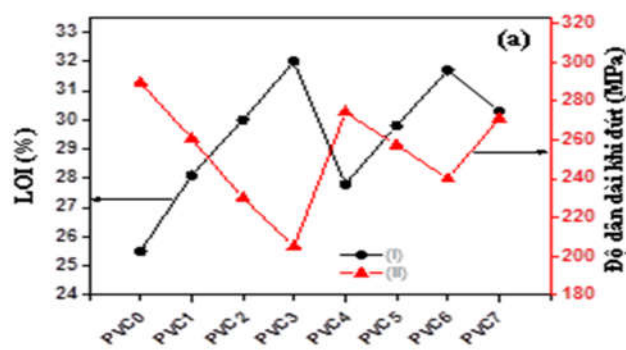
Để tăng khả năng chống cháy và giảm lượng khí HCl thoát ra của hỗn hợp PVC chứa chất hóa dẻo, các vật liệu chống cháy vô cơ như ATH và ZB đã được bổ sung trong quá trình chế tạo PVC compozit. Khả năng chống cháy của các mẫu vật liệu được đánh giá bằng giá trị LOI (chỉ số oxy giới hạn) và tổng thời gian cháy t_1+t_2 (s) cho mỗi mẫu sau các lần đốt mẫu theo chỉ tiêu UL94-V. Kết quả tính chất chống cháy của các mẫu vật liệu PVC compozit được thể hiện trong bảng 3.

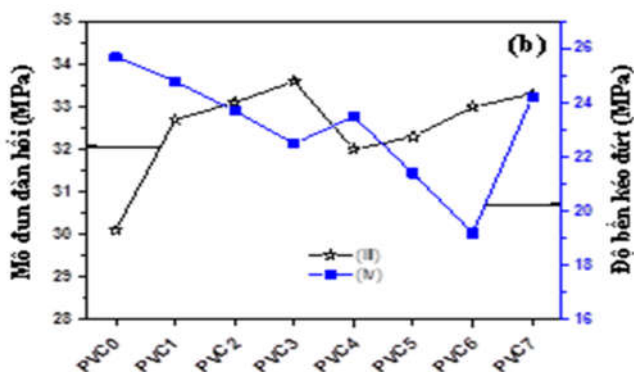
Bảng 3. Kết quả kiểm tra tính chất chống cháy của các mẫu PVC compozit

TT	Kí hiệu mẫu	Mẫu	Tổng thời gian cháy t_1+t_2 (s)	Đánh giá theo UL94-V	LOI (%)	Ghi chú
1	PVC0	PVC	7,5	V-0	25,5	Không có giọt cháy rơi xuống, rất nhiều khói
2	PVC1	5ATH/PVC	3,5	V-0	28,1	Không có giọt cháy rơi xuống, không có tàn than cháy dư, khói ít hơn
3	PVC2	10ATH/PVC	1,9	V-0	30,0	Không có giọt cháy rơi xuống, không có tàn than cháy dư, ít khói
4	PVC3	15ATH/PVC	0,5	V-0	32,0	Không có giọt cháy rơi xuống, không có tàn than cháy dư, ít khói
5	PVC4	5ZB/PVC	3,8	V-0	27,8	Không có giọt cháy rơi xuống, không có tàn than cháy dư, giảm khói

6	PVC5	10ZB/PVC	2,1	V-0	29,8	Không có giọt cháy rơi xuống, không có tàn than cháy dư, ít khói
7	PVC6	15ZB/PVC	0,7	V-0	31,7	Không có giọt cháy rơi xuống, không có tàn than cháy dư, ít khói
8	PVC7	5ATH/5ZB /PVC	1,7	V-0	30,3	Không có giọt cháy rơi xuống, không có tàn than cháy dư, rất ít khói

Kết quả thử nghiệm cháy cho thấy tất cả các mẫu đều tự tắt cháy sau cả hai lần mỗi lửa, không có tàn than cháy dư, không có giọt cháy rơi xuống, do đó thời gian cháy t_3 được bỏ qua. Đối với mẫu PVC0 ban đầu khi chưa có mặt phụ gia chống cháy thì tổng thời gian cháy (t_1+t_2) là 7,5s và có nhiều khói thoát ra từ quá trình cháy. Các mẫu compozit PVC1 đến PVC7 (có chứa chất độn vô cơ) cho kết quả tổng thời gian cháy (t_1+t_2) ngắn hơn nhiều so với hỗn hợp PVC ban đầu và lượng khói thoát ra cũng rất ít. Trong đó, mẫu compozit PVC7 (mẫu vật liệu có chứa đồng thời cả ATH và ZB) có tổng thời gian cháy (t_1+t_2) chỉ 1,7s. Việc đánh giá chỉ số LOI của các loại compozit PVC cho kết quả tương đồng với đánh giá khả năng chống cháy của chúng theo UL-94V. Có nghĩa là giá trị LOI của compozit PVC cũng đạt kết quả cao hơn so với giá trị LOI của hỗn hợp PVC ban đầu. Giá trị LOI của mẫu PVC7 đạt 30,3% cao hơn các compozit chứa một thành phần chất chống cháy (PVC2 và PVC5) và cao hơn hẳn giá trị LOI của hỗn hợp PVC ban đầu tới 18,82%. Ngoài ra, kết quả đo chỉ số oxy giới hạn cũng cho thấy không có sự chênh lệch nhiều trong giá trị LOI giữa hai compozit chứa ATH hoặc ZB ở cùng hàm lượng. Như vậy có thể thấy rằng, bổ sung đồng thời ATH và ZB- là các hợp chất vô cơ, không cháy, có khả năng hấp thụ nhiệt sẽ góp phần giảm khả năng cháy của tổ hợp PVC chứa chất hóa dẻo. Cơ chế chống cháy của chúng là khi tiếp xúc với nguồn nhiệt, ATH phân hủy thu nhiệt làm chậm quá trình nhiệt phân và giảm tốc độ cháy của polyme nền. Trong khi đó, vật liệu ZB ($2ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O$) sẽ giải phóng lượng nước kết tinh và hình thành một lớp phủ giống như thủy tinh (glasslike). Lượng nước kết tinh được giải phóng ra sẽ giúp pha loãng nồng độ oxy và các thành phần khí dễ cháy khác. Lớp phủ thủy tinh đóng vai trò là một cách cách nhiệt tốt, bảo vệ PVC khỏi nhiệt độ và oxy, đồng thời giảm lượng khí thoát ra từ sự phân hủy polyme.





Hình 3. Tính chất của các mẫu vật liệu PVC compozit

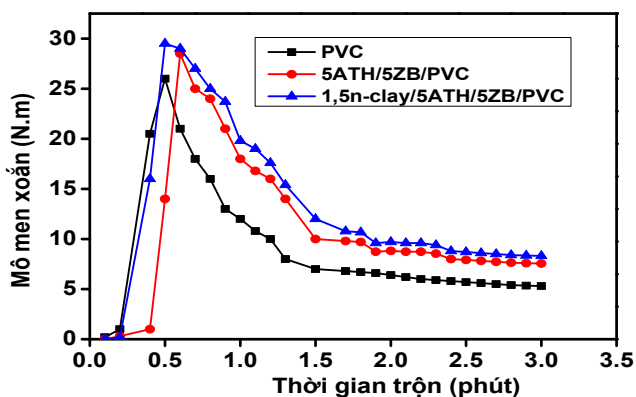
- (a) Mỗi tương quan giữa chỉ số oxy giới hạn LOI (i) và độ giãn dài khi đứt (ii),
- (b) Mỗi tương quan giữa mô đun đàn hồi (iii) và độ bền kéo đứt (iv)

Như vậy, kết quả khảo sát tính chất cơ lý và khả năng chống cháy của các mẫu vật liệu PVC compozit chỉ ra rằng, compozit PVC có tỉ lệ thành phần phụ gia chống cháy là 5% ATH + 5% ZB cho kết quả đạt cả hai tiêu chí: Vật liệu vừa có tính chất cơ lý tốt vừa cho khả năng chống cháy cao (hình 3). Do vậy, compozit này tiếp tục được dùng để nghiên cứu chế tạo vật liệu nanocompozit trên nền PVC.

3.2. Kết quả nghiên cứu chế tạo và đánh giá tính chất của vật liệu nanocompozit chống cháy trên nền PVC

3.2.1. Kết quả nghiên cứu chế tạo vật liệu nanocompozit chống cháy trên nền PVC

Khả năng chảy nhớt của vật liệu được phản ánh bởi sự thay đổi mômen xoắn trong quá trình trộn hợp nóng chảy hỗn hợp PVC và các vật liệu chống cháy. Sự biến đổi mômen xoắn của các mẫu vật liệu trên nền PVC được thể hiện trong hình 4.

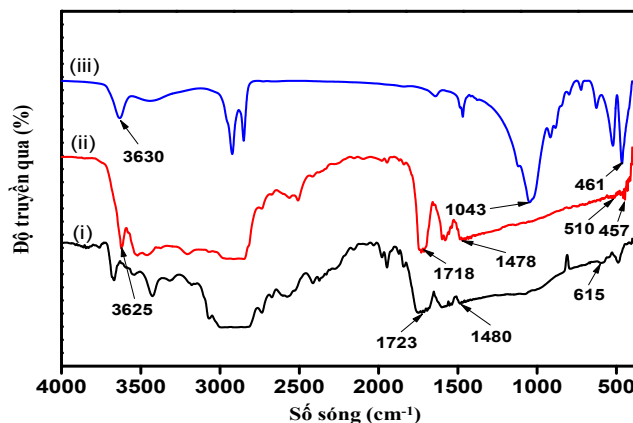


Hình 4. Giảm độ mômen xoắn của các mẫu vật liệu trên nền PVC

Kết quả cho thấy, sau khi nạp hỗn hợp PVC vào buồng trộn thì mômen xoắn của vật liệu giảm theo thời gian trộn do PVC bị mềm và nóng chảy. Khi có mặt thêm các chất độn vô cơ là ATH, ZB và nanoclay thì mômen xoắn của compozit PVC7 (5ATH/5ZB/PVC) và nanocompozit PVC10 (1,5n-clay/5ATH/5ZB/PVC) tăng lên so với mômen xoắn của hỗn hợp PVC ban đầu. Có nghĩa là hỗn hợp PVC khó chảy nhớt hơn khi thêm các vật liệu chống cháy vô cơ. Cụ thể, trong quá trình trộn kín, ở nhiệt độ nóng chảy của PVC, các

hợp chất vô cơ vẫn còn ở trạng thái rắn nên làm tăng ma sát nội của vật liệu PVC dẫn tới tăng mômen xoắn của hệ.

Mẫu vật liệu PVC nanocompozit sau khi chế tạo cũng được phân tích cấu trúc bằng phổ FT-IR, kết quả thu được như trên hình 5.



Hình 5. Phổ FT-IR của các mẫu vật liệu

- (i) PVC; (ii) 1,5n-clay/5ATH/5ZB/PVC; (iii) nanoclay

Một số pic đặc trưng của nanoclay như: pic hấp thụ ở tần số 461cm⁻¹ đặc trưng cho dao động biến dạng góc của liên kết Si-O-Si, pic 1043cm⁻¹ đặc trưng cho liên kết Si-O và pic ở 3630 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm O-H tự do đều xuất hiện trên phổ FT-IR của PVC nanocompozit. Tuy nhiên, các pic này không thực sự rõ nét bởi hàm lượng nanoclay chứa trong mẫu nanocompozit ít hơn nhiều so với hàm lượng hỗn hợp PVC. Ngược lại thì các pic đặc trưng của PVC như: pic ở 1480cm⁻¹ đặc trưng cho dao động CH₂-Cl, pic ở 615cm⁻¹ đặc trưng cho dao động C-Cl và pic hấp thụ ở 1723cm⁻¹ đặc trưng C=O của DOP thể hiện một cách rõ nét trên phổ hồng ngoại của mẫu vật liệu nanocompozit. Bên cạnh đó, phổ FT-IR của PVC nanocompozit cũng cho thấy sự có mặt hai phụ gia chống cháy ATH và ZB, cụ thể pic hấp thụ ở tần số 510cm⁻¹ đặc trưng cho liên kết Al-O và pic hấp thụ ở tần số 457cm⁻¹ đặc trưng cho liên kết Zn-O.

3.2.2. Đánh giá khả năng chống cháy của vật liệu nanocompozit trên nền PVC

Khả năng chống cháy của các vật liệu PVC nano compozit có chứa hàm lượng phụ gia nanoclay khác nhau đã được khảo sát. Kết quả kiểm tra tính chất chống cháy của nanocompozit theo UL94-V cho thấy các mẫu đều đạt V-0 và tổng thời gian cháy cũng rất ngắn (bảng 4). Đồng thời, các vật liệu nanocompozit này đạt chỉ số LOI cao hơn so với mẫu compozit PVC và hỗn hợp PVC ban đầu. Cụ thể, giá trị LOI của các mẫu nanocompozit 1,5n-clay/5ATH/5ZB/PVC và 2n-clay/5ATH/5ZB/PVC lần lượt là 31,2% và 31,4%, tăng so với compozit PVC (LOI = 30,3%) và hỗn hợp PVC ban đầu (LOI = 25,5%). Nanoclay đã đóng vai trò là một chất chống cháy hoạt động pha rắn. Sự tương tác tốt của clay với PVC hình thành cấu trúc nano bóc tách có khả năng che chắn, hấp thụ nhiệt cho đại phân tử PVC, hạn chế sự thâm nhập của oxy không khí vào bên trong vật liệu. Do

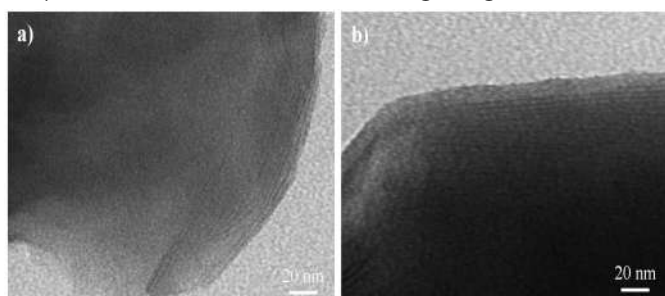
đó, nanoclay và các chất chống cháy ATH, ZB đã thể hiện hiệu quả hiệp đồng trong sự cải thiện khả năng chống cháy của hỗn hợp PVC chứa chất hóa dẻo.

Bảng 4. Kết quả kiểm tra tính chất chống cháy của các mẫu vật liệu nanocompozit trên nền PVC

STT	Kí hiệu mẫu	Mẫu	Tổng thời gian cháy t_1+t_2 (s)	Đánh giá theo UL94-V	LOI (%)	Ghi chú
1	PVC0	PVC	7,5	V-0	25,5	Không có giọt cháy rơi xuống, rất nhiều khói
2	PVC7	5ATH/5ZB/PVC	1,7	V-0	30,3	Không có giọt cháy rơi xuống, không có tàn than cháy dư, rất ít khói
3	PVC8	0,5n-clay/5ATH/5ZB/PVC	1,5	V-0	30,5	Không có giọt cháy rơi xuống, không có tàn than cháy dư, khói ngắn, ít khói
4	PVC9	1n-clay/5ATH/5ZB/PVC	1,3	V-0	30,8	Không có giọt cháy rơi xuống, không có tàn than cháy dư, khói ngắn, ít khói
5	PVC10	1,5n-clay/5ATH/5ZB/PVC	1,2	V-0	31,2	Không có giọt cháy rơi xuống, không có tàn than cháy dư, rất ít khói
6	PVC11	2n-clay/5ATH/5ZB/PVC	1,0	V-0	31,4	Không có giọt cháy rơi xuống, không có tàn than cháy dư, khói ngắn, ít khói
7	PVC12	2,5n-clay/5ATH/5ZB/PVC	0,8	V-0	31,5	Không có giọt cháy rơi xuống, không có tàn than cháy dư, khói ngắn, ít khói

3.2.3. Tính chất cơ lý của vật liệu nanocompozit chống cháy trên nền PVC

Các tính chất cơ lý như mô đun đàn hồi, độ bền kéo đứt và độ dẫn dài khi đứt của các vật liệu nanocompozit chống cháy trên nền PVC được thể hiện trong bảng 5.



Hình 6. Ảnh TEM của các mẫu nanocompozit chứa 1,5% clay (a) và chứa 2,5% clay (b)

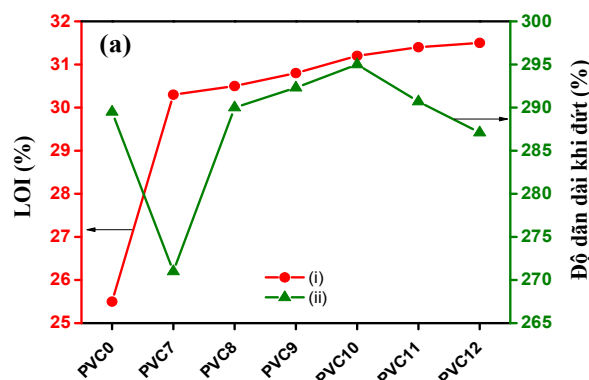
Sự có mặt của phụ gia nanoclay khi đưa vào nền PVC composit đã cải thiện đáng kể các tính chất cơ lý của vật liệu. Hàm lượng nanoclay trong khoảng từ 1% đến 1,5% cho kết quả mô đun đàn hồi, độ bền đứt và độ dẫn dài khi đứt của vật liệu nanocompozit tăng dần và đạt cực đại ở hàm lượng nanoclay 1,5%.

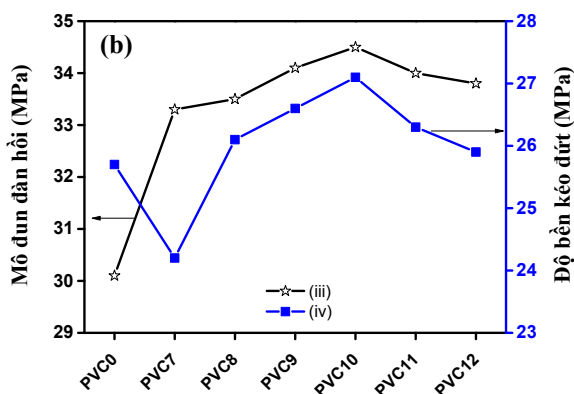
Khi hàm lượng nanoclay tăng hơn 1,5% thì các tính chất cơ lý của PVC nanocompozit giảm. Điều này có nghĩa là, khi đưa lượng nhỏ nanoclay (từ 1 đến 1,5%), trong điều kiện gia công, các lớp clay đã bị bóc tách, phân tán tương đối đồng đều trong nền PVC. Khi hàm lượng nanoclay trong hỗn hợp PVC lớn hơn 1,5% thì một số hạt nanoclay không phân tán được ở kích thước nano, dẫn tới lực liên kết giữa pha nền và phụ gia nano yếu đi, từ đó các tính chất cơ lý của vật liệu giảm xuống.

Bảng 5. Tính chất cơ lý của vật liệu nanocompozit chống cháy trên nền PVC

STT	Kí hiệu mẫu	Mẫu	Độ bền kéo đứt (MPa)	Độ dẫn dài khi đứt (%)	Mô đun đàn hồi (MPa)
1	PVC0	PVC	25,7	289,5	30,1
2	PVC7	5ATH/5ZB/PVC	24,2	271,0	33,3
3	PVC8	0,5n-clay/5ATH/5ZB/PVC	26,1	290,0	33,5
4	PVC9	1n-clay/5ATH/5ZB/PVC	26,6	292,3	34,1
5	PVC10	1,5n-clay/5ATH/5ZB/PVC	27,1	295,0	34,5
6	PVC11	2n-clay/5ATH/5ZB/PVC	26,3	290,7	34,0
7	PVC12	2,5n-clay/5ATH/5ZB/PVC	25,9	287,1	33,8

Từ kết quả khảo sát hàm lượng phụ gia nano tới các tính chất của vật liệu PVC nanocompozit thấy rằng hàm lượng nanoclay thích hợp khi đưa vào composit PVC là 1,5% (hình 7). Tại hàm lượng này, vật liệu 1,5n-clay/5ATH/5ZB/PVC không những cho kết quả khả năng chống cháy cao mà các giá trị cơ tính của vật liệu được cải thiện đáng kể so với hỗn hợp PVC ban đầu và PVC composit.





Hình 7. So sánh tính chất cơ lý và khả năng chống cháy của các mẫu PVC, PVC composít và PVC nanocomposít

- (a) Mối tương quan giữa chỉ số oxy giới hạn LOI (i) và độ giãn dài khi đứt (ii);
- (b) Mối tương quan giữa mô đun đàn hồi (iii) và độ bền kéo đứt (iv)

4. KẾT LUẬN

Đã xây dựng thành công công thức chế tạo vật liệu nanocomposít chống cháy trên nền PVC. Các tỷ lệ hàm lượng thành phần phối trộn tối ưu được lựa chọn là (1,5% nanoclay + 5% ATH + 5% ZB + 66,5% PVC + 1% magie stearate + 1% kẽm stearate + 20% DOP). Vật liệu nanocomposít 1,5n-clay/5ATH/5ZB/PVC có mô đun đàn hồi, độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt rất tốt, các giá trị lần lượt là 34,5MPa, 27,1MPa và 295,0%. Đồng thời, vật liệu PVC nanocomposít này cho khả năng chống cháy cao với giá trị LOI đạt 31,2% và tổng thời gian cháy ($t_1 + t_2$) chỉ 1,2s.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam theo đề tài mã số "TĐPCCC.04/21-23"

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Feldman Dorel, 2014. *Poly (vinyl chloride) Nanocomposites*. Journal of Macromolecular Science, Part A, 51(8), 659–667.

[2]. S. Moulay, 2010. *Chemical modification of poly (vinyl chloride)-Still on the run*. Progress in Polymer Science 35(3), 303–331.

[3]. Jia Puyou, Hu Lihong, Feng Guodong, Bo Caiying, Zhang Meng, Zhou Yonghong, 2017. *PVC materials without migration obtained by chemical modification of azide-functionalized PVC and triethyl citrate plasticizer*. Materials Chemistry and Physics, 190, 25–30.

[4]. A.A. Basfar, 2002. *Flame retardancy of radiation cross-linked poly (vinyl chloride) (PVC) used as an insulating material for wire and cable*. Polym. Degrad. Stabil. 77, 221-226.

[5]. Kiyoshi Endo, 2002. *Synthesis and Structure of Poly (vinyl chloride)*. Prog. Polym. Sci. 27, 2021-2050.

[6]. Pan Ye-Tang, Trempont Cédric, Wang De-Yi, 2016. *Hierarchical nanoporous silica doped with tin as novel multifunctional hybrid material to flexible poly (vinyl chloride) with greatly improved flame retardancy and mechanical properties*. Chemical Engineering Journal, 295, 451–460.

[7]. G. Chai, G. Zhu, S. Gao, J. Zhou, Y. Gao, Y. Wang, 2019. *On improving flame retardant and smoke suppression efficiency of epoxy resin doped with aluminum tri-hydroxide*. Adv. Compos. Lett. 28, 1-12.

[8]. Ayşe Çetin, S.Gamze Erzenin, F. Burcu Alp, 2019. *Various Combinations of Flame Retardants for Poly (vinyl chloride)*. Open Chem., 17, 980-987.

[9]. Dao The Minh, 2006. *Nghien cuu che tao vat lieu nanocomposít tren co so polyme nhiet deo (PE, PVC) va nano- clay de lam cap dien ben thoi tiet va kho chay*. Science and technology topics, Vietnam Academy of Science and Technology.

[10]. A.R. Horrocks, 2008. *6 - Nanocomposites II: Potential applications for nanocomposite-based flame-retardant systems*. Advances in Fire Retardant Materials, 124-158.

[11]. Jayrajsinh S, Gauri Shankar D, Agrawal YK, Lateef Bakre D, 2017. *Montmorillonite nanoclay as a multifaceted drug-delivery carrier: A review*. Journal of Drug Delivery Science and Technology, 39, 200-209.

[12]. Zuhair Ameer, Diyar Habbeeb, 2016. *Production Nanoparticles by Chemical Precipitation for Use as Flame Retardant of PVC*. Australian Journal of Basic and Applied Sciences, 10(15), 167-176.

AUTHORS INFORMATION

Truong Cong Doanh¹, Vu Minh Tan¹, Ho Thi Oanh²,
Hac Thi Nhung², Hoang Mai Ha²

¹Hanoi University of Industry

²Institute of Chemistry, Vietnam Academy of Science and Technology