

Nghiên cứu hình thái, cấu trúc và tính chất của vật liệu ammonium polyphosphate được bao bọc bởi nhựa urea-melamine-formaldehyde và khả năng ứng dụng chế tạo composite chống cháy trên nền nhựa polypropylene

Nguyễn Thị Nhiệm¹, Đoàn Thị Hải¹, Hắc Thị Nhung¹, Hoàng Mai Hà^{1,2}, Nguyễn Văn Tuyền^{1,2}, Ngô Quốc Anh^{1,2}, Trần Quang Vinh^{1,2*}

¹Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

²Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 14/8/2023; ngày chuyển phản biện 17/8/2023; ngày nhận phản biện 11/9/2023; ngày chấp nhận đăng 16/9/2023

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, ammonium polyphosphate (APP) được nghiên cứu biến tính bằng phương pháp bọc với urea-melamine-formaldehyde (UMF) và ứng dụng làm chất độn chống cháy cho nhựa polypropylene (PP). APP đã được bọc thành công bằng UMF với hình thái thay đổi rõ rệt từ các khối đa diện APP 5-10 μm trở thành các hạt APP-UMF dạng khối cầu 0,5-1 μm . Vật liệu PP composite sử dụng 30% APP-UMF đạt mức V-0 (theo phương pháp UL-94V) và chỉ số ôxy tới hạn (LOI) đạt trên 27%, trở thành vật liệu có khả năng tự dập tắt lửa. Không những thế, với sự kết hợp APP-UMF (22,5%) và chất tạo than dipentaerythritol (DPER, 7,5%), vật liệu PP composite tạo thành có chỉ số LOI lên tới 34,57%. Kết quả phân tích nhiệt trọng lượng TG-DTG cho thấy, vật liệu PP composite sử dụng APP-UMF kết hợp với DPER có độ bền nhiệt tốt hơn và lượng chất rắn còn lại lớn hơn so với vật liệu PP composite sử dụng APP không biến tính. Tính chất cơ lý thể hiện qua độ bền kéo và độ giãn dài khi đứt của các vật liệu composite có sử dụng chất chống cháy đều giảm so với nhựa PP ban đầu, đặc biệt là khả năng đàn hồi, thể hiện qua thông số độ giãn dài khi đứt.

Từ khóa: ammonium polyphosphate, composite chống cháy, polypropylene, urea-melamine-formaldehyde.

Chỉ số phân loại: 1.4, 2.4, 2.5

Study of the morphology, structure, and properties of ammonium polyphosphate materials encapsulated by urea-melamine-formaldehyde resin, and the potential for manufacturing fire-resistant polypropylene composites

Thi Nham Nguyen¹, Thi Hai Doan¹, Thi Nhung Hac¹, Mai Ha Hoang^{1,2}, Van Tuyen Nguyen^{1,2}, Quoc Anh Ngo^{1,2}, Quang Vinh Tran^{1,2*}

¹Institute of Chemistry, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

²Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

Received 14 August 2023; revised 11 September 2023; accepted 16 September 2023

Abstract:

In this study, ammonium polyphosphate (APP) has been functionalised through encapsulation with urea-melamine-formaldehyde (UMF) resin, imparting fire-resistant properties to enhance the flame retardancy of polypropylene (PP) plastic. The results revealed that the successful encapsulation of APP with UMF resulted in a significant morphological transformation from large polyhedral APP particles (5-10 micrometers) to small spherical APP-UMF particles (0.5-1 micrometer). A PP composite material comprising 30% APP-UMF achieved a V-0 rating (according to the UL-94 method) and a limiting oxygen index (LOI) value exceeding 27%, indicating self-extinguishing capabilities. Furthermore, by incorporating APP-UMF (22.5%) and dipentaerythritol (DPER, 7.5%), the LOI of the PP composite material reached a remarkably high value of 34.57%. The thermogravimetric analysis revealed that the PP composite incorporating the APP-UMF fire-retardant system in combination with DPER exhibited superior thermal stability and a significantly higher residue content compared to the composite with unmodified APP. The mechanical properties, as demonstrated through tensile strength and elongation at break, of composite materials using flame retardants show a decrease compared to the original PP plastic, particularly in terms of elasticity, as indicated by the elongation at break measurement.

Keywords: ammonium polyphosphate, fire-resistant composite, polypropylene, urea-melamine-formaldehyde.

Classification numbers: 1.4, 2.4, 2.5

*Tác giả liên hệ: Email: vinh79@gmail.com

1. Đặt vấn đề

APP là một chất độn chống cháy thương mại có công thức $[\text{NH}_4\text{PO}_3]_n(\text{OH})_2$. Đây là một trong các chất chống cháy chứa photpho được sử dụng để thay thế các chất chống cháy chứa halogen đang dần bị cấm sử dụng do những tác hại gây ra đối với môi trường và sức khỏe con người. APP thường được sử dụng trong một số loại nhựa nhiệt dẻo như polypropylene, polyethylene, polystyrene, polymethyl methacrylate, polyethylene terephthalate hay nhựa nhiệt rắn như epoxy, polyurethane [1-5]. Để tăng hiệu quả sử dụng, vật liệu APP được nghiên cứu giúp tăng khả năng phân tán và tương hợp tốt với nền polyme bằng phương pháp biến tính với một số tác nhân như 3-amino-propyltrimethoxysilane, glycidyl methacrylate, butyl methacrylate, melamine-formaldehyde, polyurethane... [6-10]. Các kết quả đều cho thấy, so với APP ban đầu, APP biến tính với các tác nhân nêu trên có thể được phân tán tốt trong nền polyme và có độ hòa tan trong nước thấp hơn. Vật liệu polyme được chế tạo sử dụng APP biến tính có khả năng chống cháy cao hơn so với sử dụng APP không biến tính.

Urea-formaldehyde và melamine-formaldehyde là những vật liệu thường được sử dụng để biến tính, bọc các vật liệu khác, như photpho đỏ hay nhựa epoxy [11, 12] và urea-formaldehyde được chứng minh rất hữu ích trong việc tạo ra lớp than bảo vệ polyme trong quá trình cháy [13]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng phương pháp biến tính bao bọc vật liệu APP sử dụng vật liệu UMF tạo ra vật liệu có cấu trúc lõi-vỏ (APP-UMF) và sử dụng kết hợp với phụ gia dipentaerythritol tạo thành hệ chống cháy để chế tạo vật liệu nhựa PP có khả năng chống cháy. Các mẫu vật liệu được đặc trưng hình thái cấu trúc và tính chất bền nhiệt, chống cháy bằng các phương pháp phổ hồng ngoại, kính hiển vi điện tử quét, phân tích nhiệt, phương pháp đo LOI và phương pháp UL-94.

2. Nguyên vật liệu và phương pháp thực nghiệm

2.1. Nguyên vật liệu

Nhựa polypropylene (1102K, ShenHua Chemical, Trung Quốc); Ammonium polyphosphate (Chanfeng chem, Trung Quốc); melamine ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich, Mỹ); ethanol ($\geq 97\%$, Guangdong Guanghua Sci-Tech Co., Ltd, Trung Quốc); Acid acetic ($\geq 95\%$, Sigma-Aldrich, Mỹ); Na_2CO_3 ($\geq 99,5\%$, Sigma-Aldrich, Mỹ); Ure ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich, Mỹ); Formaldehyde (36,5-38%, Sigma-Aldrich, Mỹ); Dipentaerythritol (technical grade, Sigma-Aldrich, Mỹ).

2.2. Chế tạo vật liệu ammonium polyphosphate-urea-melamine-formaldehyde

Vật liệu APP-UMF được chế tạo bằng phương pháp insitu polyme hóa hai giai đoạn. Giai đoạn 1 chế tạo dung dịch chứa chất tiền polyme (prepolymer): Hòa tan lần lượt

10 g urea và 10 g melamine trong 50 ml dung dịch pha sẵn chứa nước cất và formaldehyde (với tỷ lệ mol là 3:1). Bổ sung thêm dung dịch Na_2CO_3 10% vào hỗn hợp trên đến khi dung dịch đạt giá trị pH trong khoảng 8-9. Tiếp tục khuấy và gia nhiệt ở 80°C trong 1 giờ thu được dung dịch chứa chất tiền polyme UMF.

Giai đoạn hai chế tạo vật liệu APP biến tính với UMF: Cho 40 g APP vào 100 ml ethanol, khuấy từ 15 phút, sau đó rung siêu âm 70°C trong 20 phút thu được hỗn hợp A. Nhỏ từ từ dung dịch UMF đã chuẩn bị ở trên vào hỗn hợp A, bổ sung thêm acid acetic đến khi pH dung dịch nằm trong khoảng 4-5 thu được dung dịch B. Đun hồi lưu có khuấy dung dịch B thu được trong 3 giờ ở nhiệt độ 80°C để thực hiện quá trình biến tính APP với UMF. Kết thúc quá trình xử lý thủy nhiệt, chất rắn được thu lại bằng cách lọc, rửa nhiều lần bằng nước cất và sấy chân không trong 6 giờ ở 40°C , thu được sản phẩm là APP-UMF.

2.3. Chế tạo vật liệu nhựa polypropylene có khả năng chống cháy bằng phương pháp trộn nóng chảy

Trước khi trộn, tất cả các vật liệu được sấy khô trong tủ sấy chân không ở 80°C trong 12 giờ. 50 g nhựa PP được đun nóng chảy trong 15 phút đầu tiên với tốc độ 50 vòng/phút ở 180°C trong máy trộn kín Brabender. Vật liệu APP-UMF với các hàm lượng khác nhau và DPER được thêm vào nhựa PP đã nóng chảy và tiếp tục trộn trong 4 phút.

Các mẫu thu được sau quá trình trộn nóng chảy được chuyển sang khuôn ép nóng trong máy đúc Brabender và được làm nóng ở 190°C , sau đó được ép ở áp lực 10 MPa trong 10 phút và làm nguội đến nhiệt độ phòng trong khi duy trì áp lực để thu được tấm composite.

2.4. Các phương pháp đặc trưng vật liệu

Vật liệu được đặc trưng các tính chất bằng các phương pháp như: kính hiển vi điện tử quét (SEM, Hitachi S-4800, Nhật Bản), phổ hấp thụ hồng ngoại (FT-IR, Nicolet IMPACT-410, Canada, ở nhiệt độ phòng, số sóng $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$), phân tích nhiệt (TG-DTG, Labsys TG, SETARAM, Pháp, được thực hiện trong khoảng nhiệt độ $0\text{-}800^\circ\text{C}$ dưới dòng khí argon và tốc độ nâng nhiệt là $10^\circ\text{C}/\text{phút}$).

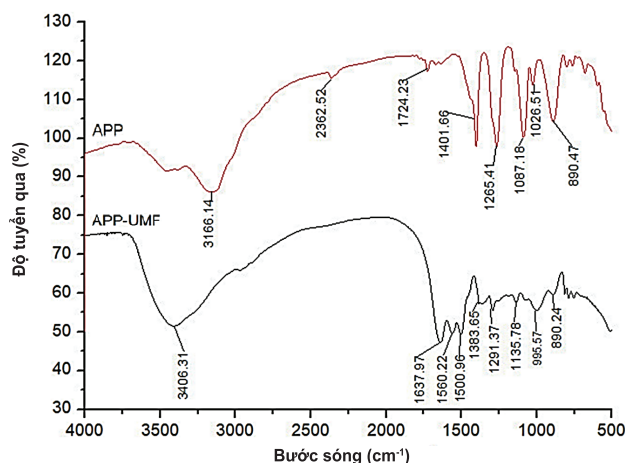
Khả năng chống cháy của các mẫu vật liệu được đánh giá bằng phương pháp UL-94-V được thực hiện theo ASTM D 3801-96 trên thiết bị đo cháy Atlas Electric HVUL-94 (Atlas Electric Devices Co. Ltd, Mỹ) và phân tích LOI trên thiết bị JF-3 (Jiangning Analytical Instrument Factory, Trung Quốc) theo tiêu chuẩn GB/T 10707-2008 với độ dày của tấm composite là 3,4 mm.

Tính chất cơ lý độ bền kéo của các mẫu vật liệu được đánh giá sử dụng phương pháp thử theo ISO 527 trên thiết bị thử nghiệm cơ lý vật liệu đa năng AGX-50kNVD, SHIMADZU, Nhật Bản.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Kết quả đặc trưng vật liệu ammonium polyphosphate-urea-melamine-formaldehyde

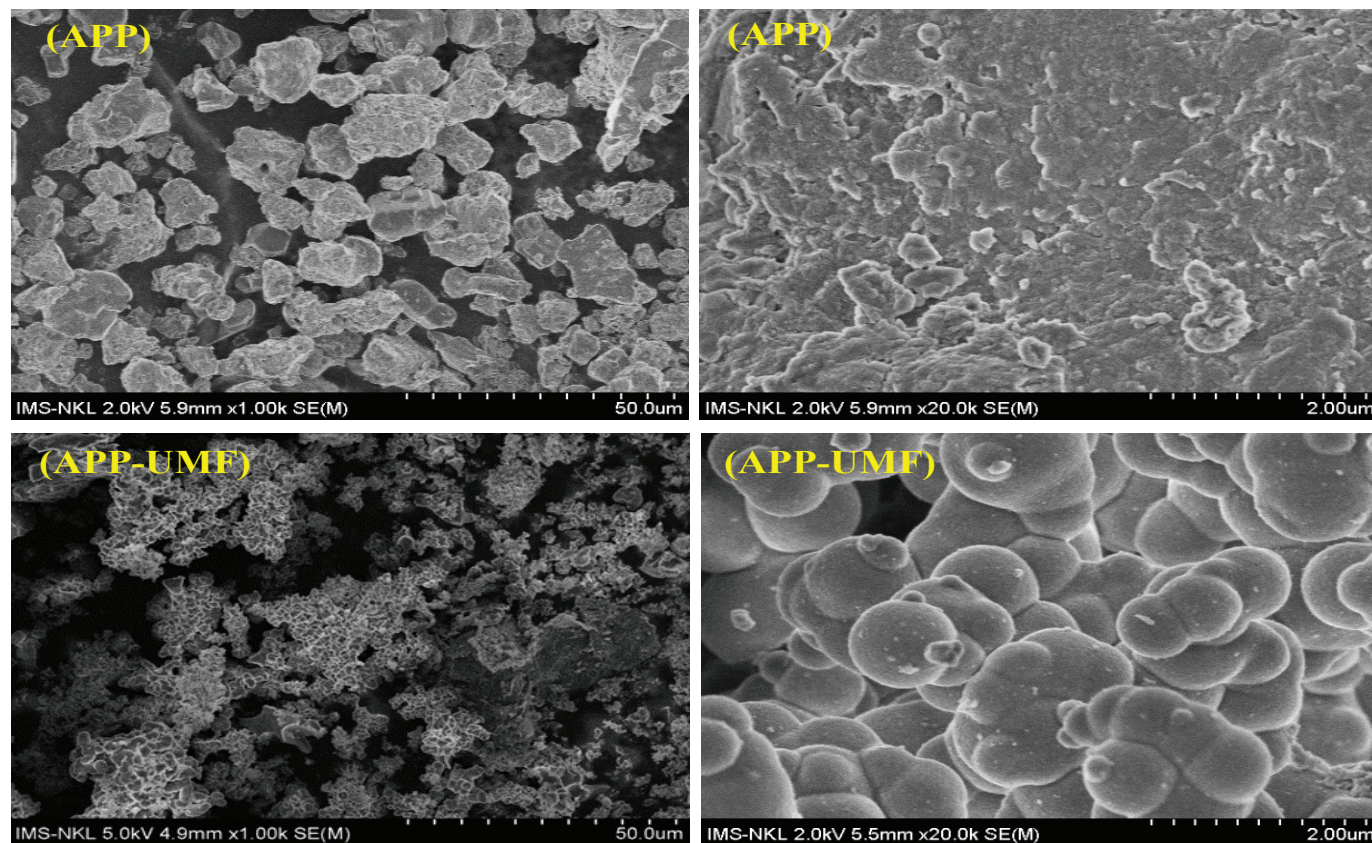
Phổ FT-IR của mẫu APP và APP-UMF được đưa ra trong hình 1. Các peak đặc trưng của APP tại các số sóng bao gồm 3166 cm^{-1} (N-H), $1265,41\text{ cm}^{-1}$ (P=O), $1087,18\text{ cm}^{-1}$ (dao động đối xứng P-O), $890,47\text{ cm}^{-1}$ (dao động không



Hình 1. Phổ FT-IR của vật liệu ammonium polyphosphate và ammonium polyphosphate-urea-melamine-formaldehyde.

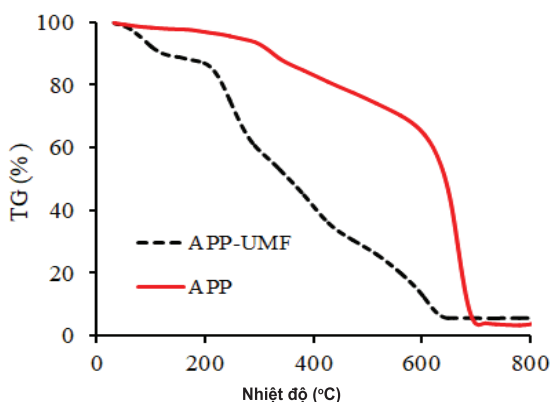
đối xứng P-O) và $1026,51\text{ cm}^{-1}$ (dao động đối xứng của PO_2 và PO_3) [14]. Đối với phổ FT-IR của mẫu APP-UMF, các peak chính đặc trưng cho APP bị thay đổi khá nhiều về vị trí và có cường độ thấp hơn rất nhiều, tương ứng là các peak ở số sóng $1291,27\text{ cm}^{-1}$ (P=O); $1135,78\text{ cm}^{-1}$ (dao động đối xứng P-O); $890,24\text{ cm}^{-1}$ (dao động không đối xứng P-O) và $995,57\text{ cm}^{-1}$ (dao động đối xứng của PO_2 và PO_3). Đây có thể là kết quả của hiện tượng các hạt APP bị bọc kín bởi UMF làm thay đổi các peak đặc trưng của APP. Ngoài ra, Phổ FT-IR của APP-UMF còn có các peak đặc trưng cho melamine và urea. Peak ở số sóng 1560 cm^{-1} là dao động của liên kết C=C trong vòng thơm của melamine [14, 15], và peak ở số sóng $1637,97\text{ cm}^{-1}$ là dao động của liên kết C=O trong urea [14, 15]. Kết quả này cho thấy sự có mặt của UMF trên vật liệu APP-UMF.

Hình 2 thể hiện ảnh SEM của vật liệu APP thương mại và vật liệu APP đã được biến tính bằng bọc với UMF. Có thể quan sát được rằng, các hạt APP thương mại là các khối đa diện với kích thước không đồng đều từ 5-20 micromet. Việc biến tính bằng hợp chất UMF ảnh hưởng lớn tới hình thái học và bề mặt của vật liệu. Vật liệu APP-UMF có hình thái biến đổi rõ rệt, xuất hiện dưới dạng các hạt nhỏ dạng cầu có bề mặt nhẵn mịn dính kết với nhau, kích thước khá đồng đều khoảng 0,5-1,0 micromet. Các hạt dạng hình cầu nhỏ này chính là các hạt APP-UMF với lớp vỏ UMF bao bọc các hạt APP. Ngoài ra, kết quả ảnh SEM cũng cho thấy, các khối đa



Hình 2. Ảnh SEM của vật liệu ammonium polyphosphate và ammonium polyphosphate-urea-melamine-formaldehyde.

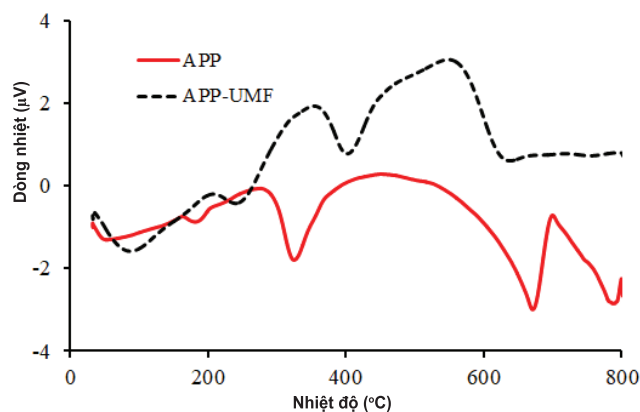
diện APP có kích thước lớn này ban đầu có thể là tập hợp của các hạt nhỏ kết tụ với nhau tạo thành. Quá trình biến tính làm phá vỡ các khối đa diện, tạo thành các hạt nhỏ và được bao bọc bởi UMF trong quá trình biến tính, tạo thành vật liệu APP-UMF có cấu trúc lõi-vỏ. Các kết quả SEM kết hợp với FT-IR đã chứng tỏ rằng APP được biến tính thành công bằng phương pháp bọc với UMF.



Hình 3. Đường TG của vật liệu ammonium polyphosphate và ammonium polyphosphate-urea-melamine-formaldehyde.

Giản đồ phân tích nhiệt TG-DTG của APP và APP-UMF được chỉ ra trên hình 3 và 4. Quan sát đường TG và DTG của mẫu cho thấy APP gần như không giảm khối lượng trong khoảng nhiệt độ 30-200°C. Tuy nhiên, đường cong DTG vẫn cho thấy sự xuất hiện peak thu nhiệt nhỏ ở 184,61°C. Giá trị nhiệt độ này đồng thời cũng là nhiệt độ nóng chảy của APP. Do vậy, peak này được hình thành bởi quá trình thu nhiệt nóng chảy của APP. Theo báo cáo trong các nghiên cứu đã thực hiện thì quá trình phân hủy nhiệt của APP gồm hai giai đoạn [16, 17]. Giai đoạn 1 là quá trình phân hủy APP trong khoảng nhiệt độ 200-500°C giải phóng NH_3 , H_2O , tạo thành acid polyphosphoric dẫn đến sự giảm 24,65% khối lượng. Giai đoạn này thể hiện đỉnh thu nhiệt trên đường cong DTG ở nhiệt độ 324,65°C. Sự phân hủy này còn dẫn đến hình thành cấu trúc mạng lưới liên kết không gian ba chiều P-O-P giúp bền nhiệt tốt hơn [18]. Quá trình thứ hai diễn ra trong khoảng 500-700°C, đây là quá trình phân hủy nhiệt chính của APP kèm theo sự sụt giảm khối lượng lên tới 71,66% và đỉnh peak thu nhiệt ở 670,52°C. Sự sụt giảm khối lượng lớn này là do quá trình phân hủy acid poly phosphoric tạo thành axit poly metaphosphoric, trong khi đó acid metaphosphoric dễ dàng bay hơi. Phần còn lại là cấu trúc mạng lưới liên kết chéo không gian ba chiều P-O-P sẽ bị phân hủy nhiệt tạo thành lớp bột than P, đây chính là lớp bột than có tác dụng cách ly không bắt cháy để bảo vệ vật liệu composite khỏi nguồn nhiệt.

Giản đồ phân tích nhiệt của APP biến tính với UMF (APP-UMF) khác với giản đồ phân tích nhiệt của APP. Ngoài hai peak thu nhiệt chính 403,7 và 635,9°C (tương ứng với hai quá trình phân hủy nhiệt của APP) còn có sự xuất hiện hai peak thu nhiệt nhỏ ở 88,06 và 247,52°C (hình 4). Sự xuất hiện của UMF làm cho quá trình phân hủy nhiệt



Hình 4. Đường DTG của vật liệu ammonium polyphosphate và ammonium polyphosphate-urea-melamine-formaldehyde.

của APP ở giai đoạn thứ nhất xảy ra chậm hơn thể hiện ở peak thu nhiệt ở 403,7°C (so với APP không biến tính là 324,65°C). Bên cạnh đó, quan sát trên hình 3 có thể thấy tốc độ phân hủy nhiệt của APP-UMF ở giai đoạn đầu xảy ra nhanh hơn so với mẫu APP không biến tính (trong khoảng trước 500°C), nhưng từ 500°C trở đi thì quá trình này xảy ra chậm hơn. Kết thúc quá trình phân hủy nhiệt thì lượng cặn còn lại của hai mẫu là khá giống nhau.

Từ các phân tích trên cho thấy, vật liệu APP-UMF có sự sụt giảm khối lượng xảy ra sớm và với tốc độ nhanh hơn. Điều này dẫn đến khả năng sớm tạo ra lớp than ở nhiệt độ thấp, bảo vệ được vật liệu khi nhiệt độ tăng lên. Ngoài ra việc phân hủy ở nhiệt độ thấp giúp sớm tạo ra các tác nhân diệt gốc tự do như NH_3 hay tác nhân làm loãng nồng độ oxi như NH_3 và H_2O . Đây chính là kết quả của sự tương tác giữa APP và UMF.

3.2. Kết quả tính chất nhiệt của vật liệu composite

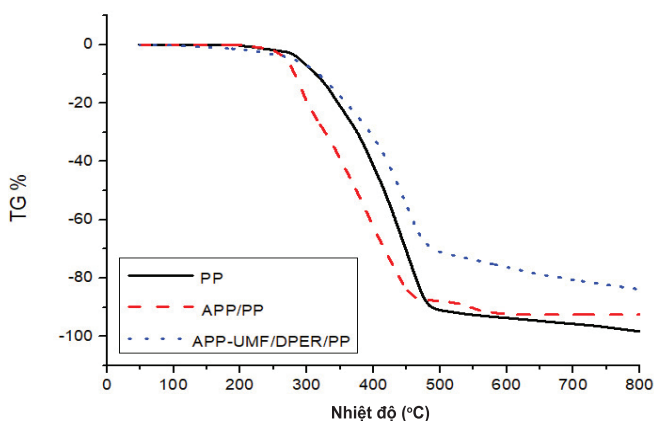
Bảng 1. Kết quả đánh giá khả năng chống cháy của các mẫu vật liệu trên nền nhựa polypropylene.

Thứ tự	Mẫu	Thành phần các chất (%)				UL-94	LOI (%)
		PP	APP	APP-UMF	DPER		
1	PP	100	0	0	0	NR	NR
2	APP/PP	70	30,0			NR	19,00
3	APP-UMF/PP	70		30,0		V-0	27,23
4	APP-UMF/DPER/PP	70		22,5	7,5	V-0	34,57

NR: no rating (không đánh giá được).

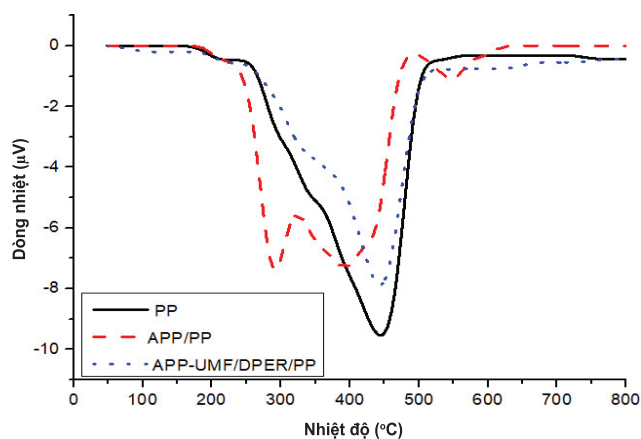
Kết quả đánh giá khả năng chống cháy của các mẫu vật liệu PP composite chế tạo được bằng phương pháp đo LOI và UL-94 được trình bày ở bảng 1. Vật liệu nhựa PP khi chưa thêm chất chống cháy hoàn toàn không có khả năng chống cháy. Sau khi thêm chất chống cháy APP và APP-UMF khả năng chống cháy của vật liệu tăng lên rõ rệt. Kết quả cho thấy, khả năng cải thiện khả năng chống cháy đối với vật liệu PP composite của chất chống cháy APP-UMF tốt hơn rất nhiều so với APP không biến tính. Với việc sử

dùng APP-UMF, vật liệu PP composite thu được đạt mức chống cháy V-0 (mức chống cháy cao nhất theo phương pháp UL-94) và giá trị LOI đạt 27,23%, đạt mức vật liệu có khả năng tự dập cháy (chỉ số LOI bằng 27% là giá trị cần thiết để vật liệu có khả năng tự dập tắt [19, 20]).



Hình 5. Đường TG của vật liệu polypropylene, ammonium polyphosphate/polypropylene, ammonium polyphosphate-UMF/DPER/polypropylene.

Các đường cong TG và DTG của nhựa PP nguyên chất và vật liệu vật liệu PP composite có khả năng chống cháy được thể hiện trong hình 5 và hình 6. Có thể thấy rõ rằng, PP nguyên chất bắt đầu phân hủy ở khoảng 200°C và gần như phân hủy hoàn toàn ở 500°C. Giá trị T_{max} của quá trình là 444,67°C, như quan sát trong hình 6. Vật liệu APP/PP cho khả năng phân hủy ở nhiệt độ thấp sớm hơn. Quá trình phân hủy tách thành 3 giai đoạn, tương ứng với các giá trị T_{max} lần lượt là 287,24°C (phân hủy APP), 385,76°C (phân hủy composite) và 542,36°C (phân hủy than), tương tự như đối với quá trình phân hủy nhiệt của vật liệu PP composite sử dụng APP biến tính với melamine formaldehyde (MF) phối hợp với pentaerythritol (PER) [15].



Hình 6. Đường DTG của vật liệu polypropylene, ammonium polyphosphate/polypropylene, ammonium polyphosphate-UMF/DPER/polypropylene.

So với vật liệu composite APP/PP, quá trình phân hủy của vật liệu composite APP-UMF/DPER/PP diễn ra ở nhiệt độ rất sớm dưới 200°C. Khi nhiệt độ tăng trên 200°C, đường cong TG của vật liệu APP-UMF/DPER/PP cũng được mở rộng về phía nhiệt độ cao hơn và chỉ có quá trình phân hủy một giai đoạn như nhựa PP nguyên chất. Lượng than còn lại ở 800°C của vật liệu APP-UMF/DPER/PP là 14,71%, cao hơn nhiều so với của vật liệu APP/PP và PP chỉ lần lượt là 7,43 và 0,07% (bảng 2) cho thấy khả năng bền nhiệt tốt hơn rất nhiều của vật liệu APP-UMF/DPER/PP so với các vật liệu còn lại. Kết quả này có thể cho phép đưa ra nhận xét hệ chất chống cháy APP-UMF, chất phụ gia DPER và nhựa PP đã tạo thành một liên kết thống nhất, các thành phần chất chống cháy, phụ gia được phân tán đều trên nhựa nền PP.

Bảng 2. Lượng chất rắn còn lại tính toán từ kết quả TG-DTG của các vật liệu.

Thứ tự	Mẫu	Chất rắn còn lại (% khối lượng)
1	PP	0,07
2	APP/PP	7,43
3	APP-UMF/DPER/PP	14,71

DPER là chất phụ gia giúp tăng nhanh quá trình cacbon hóa theo nhiệt độ tạo thành lớp than bảo vệ polyme nền. Trong nghiên cứu này, để cải thiện cao hơn nữa khả năng chống cháy của vật liệu PP composite, DPER đã được thêm vào vật liệu nhựa PP composite cùng với chất chống cháy APP-UMF, tạo thành hệ chất chống cháy phòng nổ hoàn thiện bao gồm 3 thành phần: chất phòng nổ (APP), chất thổi tạo khí (UMF) và chất than hóa (DPER). Ngoài ra, thành phần UMF cũng có khả năng làm tăng nhanh quá trình than hóa do tác dụng của UF [13]. Kết quả thu được cho thấy, khả năng chống cháy của vật liệu APP-UMF/DPER/PP tăng đáng kể so với APP-UMF/PP, với giá trị LOI tăng từ 27,23% lên giá trị rất cao 34,57%.

3.3. Kết quả độ bền kéo của vật liệu composite

Các chất chống cháy APP-UMF và DPER đưa lên nhựa PP đã làm tăng đáng kể khả năng chống cháy của vật liệu composite thu được. Tuy nhiên, tính chất cơ lý của các vật liệu composite thu được đều đã bị giảm so với nhựa PP ban đầu, thể hiện qua thông số tính chất cơ lý độ bền kéo (ứng suất kéo) và độ giãn dài khi đứt của các mẫu composite thu được so với nhựa PP ban đầu được đưa ra trong bảng 3.

Bảng 3. Tính chất cơ lý (độ bền kéo, độ giãn dài khi đứt) của các vật liệu.

Thứ tự	Mẫu	Độ bền kéo (Mpa)	Độ giãn dài khi đứt (%)
1	PP	35,15	65,26
2	APP/PP	23,63	29,29
3	APP-UMF/PP	25,12	35,13
4	APP-UMF/DPER/PP	32,81	14,85

APP được biến tính với UMF làm tăng khả năng tương hợp và phân tán của vật liệu APP-UMF trên PP so với APP không biến tính. Kết quả cho thấy, không những khả năng chống cháy của vật liệu composite trên nền PP sử dụng APP-UMF (mẫu APP-UMF/PP) tốt hơn so với sử dụng APP không biến tính (mẫu APP-UMF/PP) (bảng 1), mà các thông số độ bền kéo và độ giãn dài khi đứt cũng tăng lên (bảng 3). Độ bền kéo tăng từ 23,63 lên 25,12 Mpa, độ giãn dài khi đứt tăng từ 29,29 lên 35,13%. Tuy nhiên, các tính chất cơ lý này của các mẫu composite thấp hơn đáng kể so với của nhựa PP ban đầu, đặc biệt là độ giãn dài khi đứt.

Hơn thế nữa, khi thay thế một phần (7,5%) APP-UMF bằng DPER (mẫu APP-UMF/DPER/PP), thông số độ bền kéo tiếp tục được cải thiện, đạt 32,81 Mpa, gần đạt ngưỡng độ bền kéo của nhựa PP ban đầu (35,15 Mpa). Tuy nhiên, thông số độ giãn dài khi đứt của mẫu APP-UMF/DPER/PP chỉ đạt 14,85%, tiếp tục giảm sâu hơn nữa so với mẫu không có DPER (APP-UMF/PP; 35,13%). Kết quả này cho thấy việc bổ sung DPER mặc dù giúp vật liệu APP-UMF/DPER/PP tăng khả năng chống cháy lên đáng kể (bảng 1) và có thể đã làm tăng khả năng tương tác giữa các thành phần trong vật liệu composite (tăng độ bền kéo) nhưng lại làm cho vật liệu bị giảm đi nhiều tính dẻo dai, khả năng kéo dãn so với nhựa PP ban đầu.

4. Kết luận

Vật liệu APP biến tính bằng phương pháp bọc với UMF và vật liệu composite APP-UMF/PP và APP-UMF/DPER/PP có khả năng chống cháy đã được nghiên cứu chế tạo thành công. Quá trình biến tính APP với UMF đã làm thay đổi hoàn toàn hình thái cấu trúc của vật liệu APP, tạo thành chất chống cháy có khả năng tương hợp tốt hơn với nhựa polyme nền thể hiện qua khả năng chống cháy của các vật liệu composite trên cơ sở nhựa nền PP đã chế tạo được. Vật liệu composite APP-UMF/PP và APP-UMF/DPER/PP có khả năng chống cháy tốt hơn rất nhiều so với nhựa nền PP và vật liệu sử dụng phụ gia chưa biến tính là APP. Tất cả các mẫu composite sử dụng UMF-APP và DPER đều có khả năng tự dập tắt lửa với mức V-0 theo phương pháp UL-94 và chỉ số LOI đạt cao hơn 27%. Tuy nhiên, tính chất cơ lý độ bền kéo và độ giãn dài khi đứt của các vật liệu composite đều giảm đáng kể so với vật liệu nhựa PP ban đầu, đặc biệt là độ giãn dài khi đứt. Mặc dù vậy, việc biến tính APP với UMF đã làm tăng khả năng phân tán, tương hợp của vật liệu APP-UMF trên nền PP, giúp cải thiện hơn tính chất cơ lý của vật liệu composite thu được (APP-UMF/PP) so với vật liệu APP/PP sử dụng vật liệu APP không biến tính.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam thông qua đề tài mã số TĐPCCC.04/21-23. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Z.B. Shao, C. Deng, Y. Tan, et al. (2014), "Ammonium polyphosphate chemically-modified with ethanolamine as an efficient intumescent flame retardant for polypropylene", *J. Mater. Chem. A*, **2**, pp.13955-13965, DOI: 10.1039/C4TA02778G.
- [2] M. Pan, C. Mei, G. Li, et al. (2014), "Ammonium polyphosphate improving physicochemical properties of rice straw-high density polyethylene composites", *Trans. of The Chin. Soc. Agric. Eng.*, **30**(16), pp.328-333.
- [3] D. Yang, Q.Q. Cao, X.H. Huang, et al. (2014), "Influence of morphology on the flame retardancy of polystyrene/nylon-6/ammonium polyphosphate/clay blends", *Journal Indexing and Metrics*, **26**(5), pp.507-516, DOI: 10.1177/0954008314520789.
- [4] H. Ding, K. Huang, S. Li, et al. (2017), "Flame retardancy and thermal degradation of halogen-free flame-retardant biobased polyurethane composites based on ammonium polyphosphate and aluminium hypophosphite", *Polymer Testing*, **62**, pp.325-334, DOI: 10.1016/j.polymertesting.2017.07.017.
- [5] J. Long, B. Liang, Z. Wang (2020), "Enhanced mechanical properties of APP flame-retardant epoxy resin by phosphorus-modified graphene oxide", *Macromol. Eng.*, **49**, pp.91-100, DOI: 10.1080/14658011.2019.1710067.
- [6] H. Lin, H. Yan, B. Liu, et al. (2011), "The influence of KH-550 on properties of ammonium polyphosphate and polypropylene flame retardant composites", *Polym. Degrad. Stab.*, **96**(7), pp.1382-1388, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.03.016.
- [7] J.C. Liu, M.J. Xu, T. Lai, et al. (2015), "Effect of surface-modified ammonium polyphosphate with KH550 and silicon resin on the flame retardancy, water resistance, mechanical and thermal properties of intumescent flame retardant polypropylene", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54**(40), pp.9733-9741, DOI: 10.1021/acs.iecr.5b01670.
- [8] Q. Tang, B. Wang, G. Tang, et al. (2014), "Preparation of microcapsulated ammonium polyphosphate, pentaerythritol with glycidyl methacrylate, butyl methacrylate and their synergistic flame-retardancy for ethylene vinyl acetate copolymer", *Polym. Adv. Technol.*, **25**(1), pp.73-82, DOI: 10.1002/pat.3207.
- [9] D. Saihi, I. Vroman, S. Giraud, et al. (2005), "Microencapsulation of ammonium phosphate with a polyurethane shell. Part I: Coacervation technique", *React. Funct. Polym.*, **64**(3), pp.127-138, DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2005.05.004.
- [10] D. Saihi, I. Vroman, S. Giraud, et al. (2006), "Microencapsulation of ammonium phosphate with a polyurethane shell. Part II: Interfacial polymerization technique", *React. Funct. Polym.*, **66**(10), pp.1118-1125, DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2006.02.001.
- [11] Q. Wu, J. Lu, B. Qu (2003), "Preparation and characterization of microcapsulated red phosphorus and its flame-retardant mechanism in halogen-free flame retardant polyolefins", *Polym. Int.*, **52**(8), pp.1326-1331, DOI: 10.1002/pi.1115.
- [12] L. Yuan, G. Liang, J. Xie, et al. (2006), "Preparation and characterization of poly(urea-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins", *Polym.*, **47**(15), pp.5338-5349, DOI: 10.1016/j.polymer.2006.05.051.
- [13] B. Garba, A.N. Eboatu, F.W. Abdulrahman (1996), "Effect of dimethylol urea as a flame retardant formulation on some cellulosic fabric materials", *Fire Mater.*, **20**(3), pp.155-157, DOI: 10.1002/(SICI)1099-1018(199605)20:3<155::AID-FAM557>3.0.CO;2-R.
- [14] N.H. Dinh, T.T. Da (1999), *Application of Some Spectroscopic Methods to Study Molecular Structure*, Education Publishing House, 352pp (in Vietnamese).
- [15] K. Wu, Z.A. Wang, H.J. Liang (2007), "Microencapsulation of ammonium polyphosphate: Preparation, characterization, and its flame retardance in polypropylene", *Polym. Composites*, **29**(8), pp.854-860, DOI: 10.1002/pc.20459.
- [16] A.S. Marwa, A.H. Adly, A.S. Alaa (2014), "Synthesis and characterization of nanosized ammonium polyphosphate", *Canadian J. Appl. Sci.*, **3**(4), pp.94-99.
- [17] J.W. Gu, G.C. Zhang, S.L. Dong, et al. (2007), "Study on preparation and fire-retardant mechanism analysis of intumescent flame-retardant coatings", *Surf. Coat. Technol.*, **201**(18), pp.7835-7841, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2007.03.020.
- [18] Q. Wu, B.J. Qu (2001), "Synergistic effects of silicotungstic acid on intumescent flame-retardant polypropylene", *Polym. Degrad. Stab.*, **74**(2), pp.255-261, DOI: 10.1016/S0141-3910(01)00155-0.
- [19] M. Easson, B. Condon, M.Y. Tarver (2011), "Cyanuric chloride derivatives for cotton textile treatment-synthesis, analysis, and flammability testing", *AATCC Review*, **11**(6), pp.60-66.
- [20] B. Scharfel (2010), *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, 2nd Edn. Boca Raton, FL: CRC Press, 853pp.