

Tính chất cơ học và phản ứng với lửa của vật liệu composite trên cơ sở nhựa epoxy sinh học – diatomite

Nguyễn Quốc Bảo^{*1,4,5}, Henri Vahabi², Agustín Rios de Anda¹, Davy-Louis Versace¹, Valérie Langlois¹, Camille Perrot³, Nguyễn Vũ Hiệu^{4,5}, Salah Naili^{4,5}, Estelle Renard¹

¹ Đại học Đông Paris Creteil, CNRS, ICMPE, UMR 7182, 94320 Thiais, Pháp

² Đại học Loirrairie, CentraleSupélec, LMOPS, F-57000 Metz, Pháp

³ MSME, CNRS UMR 8208, Đại học Gustave Eiffel, Đại học Đông Paris Creteil, F-77454 Marne-la-Vallée, Pháp

⁴ Đại học Gustave Eiffel, MSME, F-77454 Marne-la-Vallée, Pháp

⁵ Đại học Đông Paris Creteil, CNRS, MSME, F-94010 Creteil, Pháp

TỪ KHOẢ

Nhựa epoxy sinh học
Resorcinol được epoxy hóa
Trùng hợp cation bằng ánh sáng
Tính chất cơ học
Phản ứng với lửa

TÓM TẮT

Bài báo trình bày kết quả phát triển vật liệu composite mới nguồn gốc tự nhiên trên cơ sở nhựa epoxy resorcinol sinh học – diatomite bằng quy trình xanh hai giai đoạn dựa trên đặc tính “sống” của sự trùng hợp cation. Bao gồm sự khởi đầu phản ứng bằng ánh sáng và sau đó là sự hóa rắn không cần ánh sáng dưới tác dụng nhiệt, quy trình này cho phép thu được các composite epoxy-diatomite dày và không trong suốt mà không cần dùng bất cứ dung môi hay chất hóa rắn gốc amine nguy hại nào. Các ảnh hưởng của hàm lượng diatomite đối với các tính chất cơ học và phản ứng với lửa của những composite này đã được khảo sát. Trên cơ sở đánh giá các tính chất này, composite thu được với diatomite chiếm 40% khối lượng được xem như composite tối ưu. Composite này có mô đun uốn là 3,6 MPa và ứng xử làm chậm cháy đáng chú ý với đỉnh tốc độ tỏa nhiệt (peak of Heat Release Rate - pHRR) 132 W/g và tổng lượng tỏa nhiệt 6 kJ/g ghi nhận được trong phân tích nhiệt lượng kế dòng đốt cháy nhiệt phân (Pyrolysis Combustion Flow Calorimetry - PCFC).

KEYWORDS

Bio-based epoxy resins
Epoxydized resorcinol
Cationic photopolymerization
Mechanical properties
Reaction to fire

ABSTRACT

This paper presents results of development of novel bio-based resorcinol epoxy resin – diatomite composites by a green two-stage process based on the “living” character of the cationic polymerization. This process comprises the photoinitiation and subsequently the thermal dark curing, enabling the obtaining of thick and non-transparent epoxy-diatomite composites without any solvent and harmful amine-based hardeners. The effects of the diatomite content on mechanical and reaction-to-fire properties of such composites have been investigated. Based on the evaluation of these properties, the composite obtained with 40 wt.% diatomite is considered the optimal composite in the present work. Such composite exhibits the enhanced flexural modulus of 3,6 MPa and an outstanding flame retardancy behavior with the peak of heat release rate (pHRR) of 132 W/g and the total heat release of 6 kJ/g in the pyrolysis combustion flow calorimeter (PCFC) analysis.

1. Giới thiệu

Diatomite được hình thành từ các trầm tích giàu silic điôxit dưới dạng các khung xương silic của tảo cát – một tập hợp các loài tảo đơn bào cực nhỏ. Cấu trúc đa dạng và phức tạp của các khung xương silic này là cơ sở cho các tính chất đáng chú ý của diatomite. Trên thế giới, diatomite được sử dụng rộng rãi nhờ vào độ xốp cao (lên tới 90 %), khả năng hấp thụ chất lỏng tuyệt vời, tỷ trọng thấp, không độc hại, trữ lượng lớn và chi phí hợp lý [1–3]. Được điều chỉnh cho nhiều ứng

dụng, diatomite tồn tại ở nhiều dạng khác nhau, bao gồm dạng hạt 0,5 - 3 mm dùng làm chất hấp thụ, dạng bột dùng làm các chất khoáng điền đầy tự nhiên hay dạng bụi dùng trong sản xuất vật liệu cách nhiệt. Diatomite được sử dụng để tạo nên các vật liệu gốm rỗng nhẹ trong xây dựng nhờ vào các tính chất cách nhiệt và khả năng kiểm soát độ ẩm của nó [4–6]. Thông thường, các vật liệu gốm này được sản xuất bằng quá trình nung kết đòi hỏi nhiệt độ cao. Mặc dù trộn diatomite với các phế thải nông nghiệp chẳng hạn như tro của các loại vỏ hạt ở Brazil [7] hay với tourmalin cũng như các phụ gia nung kết [8] giúp làm giảm nhiệt

*Liên hệ tác giả: nqbao.dhxd@gmail.com

Nhận ngày 30/10/2022, sửa xong ngày 04/11/2022, chấp nhận đăng 10/01/2023

Link DOI: <https://doi.org/10.54772/jomc.01.2023.429>

độ nung kết, quá trình này vẫn tiêu tốn rất nhiều năng lượng. Sự phát triển của các composite sử dụng diatomite với vai trò chất điền đầy gốc silic là một lựa chọn khác thay thế cho kỹ thuật nung kết trong việc tạo ra các vật liệu tiên tiến trên cơ sở diatomite mà quá trình chế tạo bớt tiêu tốn năng lượng hơn. Các ví dụ về composite sử dụng diatomite cùng với nhiều loại chất nhựa nền khác nhau như epoxy [9], polyacrylate [10], polyetherimide [11], polyurethane [12], polylactide [13], chitosan [14] hay các loại cao su khác nhau [15] đã cho thấy sự cải thiện về độ ổn định nhiệt và các tính chất cơ học của các composite. Việc sử dụng chất điền đầy gốc silic như diatomite cũng được kỳ vọng làm giảm khả năng cháy cao của nhựa nền sử dụng trong composite. Trên thực tế, các hợp chất silicon có thể được dùng một cách riêng biệt [16, 17] hoặc dùng chung với các chất làm chậm cháy khác chẳng hạn như các chất gốc phot-pho [18–20] để tạo ra khả năng kháng nhiệt và làm chậm cháy đáng chú ý của các composite.

Trong các loại nhựa nền, nhựa epoxy là loại vật liệu được quan tâm trong nhiều lĩnh vực nhờ vào các tính chất cơ học và nhiệt học tuyệt vời cùng với khả năng kháng các tác động hóa học [21, 22]. Các tính chất ưu việt của nhựa epoxy đến từ cấu trúc liên kết chéo và sự có mặt của các vòng thơm trong các mô-nô-me chẳng hạn như diglycidyl ether bisphenol A (DGEBA) dùng cho các sản phẩm nhựa kỹ thuật [23]. Tuy nhiên, việc sản xuất và các ứng dụng của những loại nhựa này đã và đang đối mặt với những vấn đề về môi trường và sức khỏe do sự phụ thuộc vào các nguồn nguyên liệu hóa thạch và sự độc hại của bisphenol A [24–26]. Do đó, tìm ra nguyên liệu đầu vào thay thế cho DGEBA và từ đó phát triển những vật liệu thân thiện môi trường hơn là điều cốt yếu để hướng tới sự phát triển bền vững. Trong một nghiên cứu trước, một loại nhựa epoxy sinh học đã được nhóm nghiên cứu phát triển trên quy mô phòng thí nghiệm từ một loại mô-nô-me thương mại tên là resorcinol diglycidyl ether (RDGE) (Hình 1) thông qua sự trùng hợp cation dưới tác dụng của tia UV [27]. Quá trình này phù hợp với các nguyên tắc của hóa học “xanh” với yêu cầu đơn giản về thiết bị, thời gian chế tạo vật liệu giảm đi, và đặc biệt không sử dụng bất cứ dung môi hay chất hóa rắn gốc amine độc hại nào [28].

Mặc dù việc sử dụng quá trình trùng hợp cation dưới tác dụng của tia UV để chế tạo các composite trên cơ sở nhựa epoxy sinh học diatomite tỏ ra khá hấp dẫn trong việc phát triển các vật liệu tiên tiến đáp ứng các yêu cầu về môi trường, hướng đi này vẫn gặp nhiều trở ngại do những hạn chế trong quá trình chiếu sáng. Trên thực tế, tính cản sáng của diatomite gây trở ngại cho sự thâm nhập của các tia UV vào hỗn hợp hóa học, từ đó ngăn cản sự tạo thành các liên kết chéo trong cấu trúc của nhựa nền epoxy. Một hiện tượng tương tự có thể được nhìn thấy trong tình huống trùng hợp một lượng nhựa lớn, khi mà sự hình thành các liên kết chéo xảy ra đầu tiên ở phần hỗn hợp nhựa nằm gần nguồn chiếu sáng, tạo nên lớp nhựa đục ngăn chặn sự thâm nhập của các tia UV và khiến cho phần còn lại của hỗn hợp không hình thành được các liên kết chéo [27].

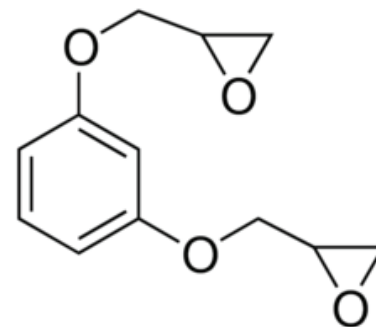
Với mục tiêu tạo ra composite có độ dày đáng kể (> 1mm) và không xuyên sáng bằng phương pháp quang hóa sử dụng RDGE làm

mô-nô-me epoxy và các hạt diatomite làm chất điền đầy, nhóm tác giả đã công bố một nghiên cứu [29] liên quan đến một cách tiếp cận dựa trên các đặc trưng của sự trùng hợp cation của các epoxy. Bài báo hiện giờ trình bày một phần kết quả của nghiên cứu đã công bố này. Một mặt, phản ứng trùng hợp cation này diễn ra với tốc độ khá chậm, đặc biệt trong trường hợp sử dụng các mô-nô-me loại phenyl glycidyl ether với sự có mặt của pha cảm ứng chậm [30]. Mặt khác, các nhóm trung tâm hoạt động được tạo ra trong quá trình trùng hợp cation có vòng đời rất dài. Hai đặc điểm này đem đến cho dạng trùng hợp này đặc tính “sống” [31], cho phép phát triển một quá trình hai giai đoạn để tạo ra composite mong muốn. Như vậy, quá trình trùng hợp có thể được kích hoạt dưới tác dụng của tia UV, sau đó được tiếp tục dưới tác dụng của nhiệt mà không cần bất kì nguồn sáng nào nữa (Hình 2). Ảnh hưởng của hàm lượng diatomite lên tính chất cơ học và phản ứng với lửa của các composite được trình bày trong bài báo này.

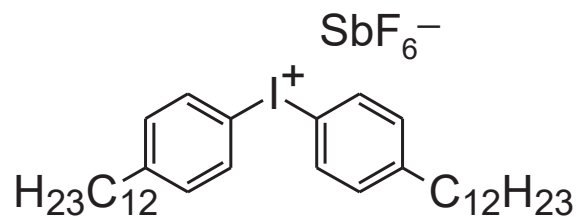
2. Nguyên liệu và công tác thí nghiệm

2.1. Nguyên liệu

Resorcinol diglycidyl ether (RDGE) đã được mua từ công ty Sigma Aldrich. Deuteron-UV1242 (bis (dodecylphenyl) iodonium hexafluoro-antimonate) (Hình 1), từ bây giờ gọi là Iod, đã được cung cấp bởi công ty Deuteron GmbH. Diatomite nung dạng hạt với kích cỡ từ 0,3 đến 0,7 mm và khối lượng thể tích biểu kiến 0,53 g/cm³ đã được mua từ công ty Denios. Tất cả các nguyên liệu này được sử dụng ở trạng thái như lúc tiếp nhận từ bên cung cấp mà không sử dụng bất kỳ quy trình lọc sạch bổ sung nào.



Resorcinol diglycidyl ether (RDGE)



Deuteron-UV1242 (Iod)

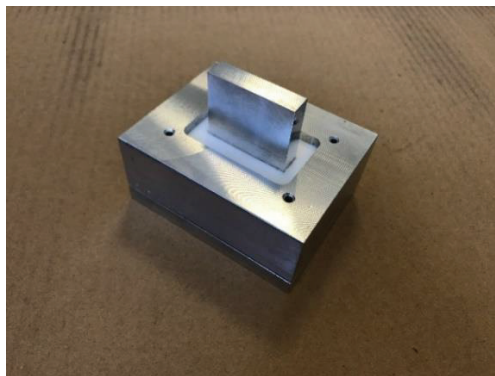
Hình 1. Công thức hóa học của các chất phản ứng.

2.2. Chuẩn bị mẫu composite

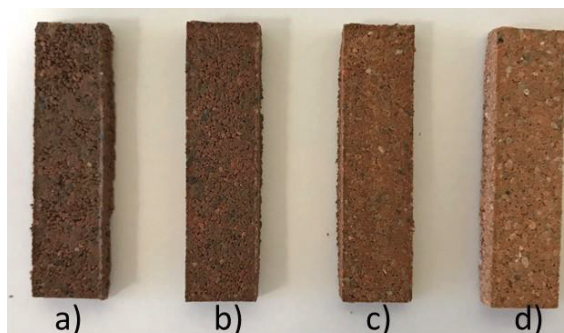
Hỗn hợp gồm RDGE với vai trò mô-nô-me và Iod với vai trò chất kích hoạt nhạy sáng đã được đặt trong tủ đối lưu ở nhiệt độ 90 °C trong 10 phút, sau đó được khuấy cẩn thận để làm hóa lỏng và trộn đều các chất phản ứng. Hỗn hợp lỏng sau đó được khuấy bằng việc sử dụng thanh nam châm quay với tốc độ 7 rpm, đồng thời được chiếu sáng bởi đèn UV ở nhiệt độ phòng và tiếp xúc với không khí. Thiết bị chiếu bức xạ ánh sáng được sử dụng là đèn Hg-Xe Hamamatsu với phạm vi phổ phát bức xạ rộng từ 250 tới 450 nm (Lightning Cure LC8 (L8251), 200 W) được gắn với hệ thống cần điều chỉnh hướng sáng. Cường độ bức xạ của đèn là 22 mW/cm² ở khoảng cách 20,5 cm tính từ nguồn sáng. Giai đoạn chiếu sáng được thực hiện sao cho hỗn hợp vẫn giữ trạng thái lỏng sau thời gian được chiếu sáng.

Để tạo ra composite với diatomite làm chất điền đầy, hỗn hợp (RDGE + Iod) sau khi được kích hoạt bởi tia UV đã được rót vào khuôn và để ở nhiệt độ phòng trong 10 phút để làm tăng độ nhớt của hỗn hợp nhằm hạn chế sự thâm nhập về sau này của hỗn hợp vào các hạt diatomite. Các hạt diatomite sau đó được đổ vào khuôn và được khuấy cẩn thận cùng với hỗn hợp nhựa cho tới khi sự ngấm tẩm bởi nhựa được quan sát thấy (màu của tất cả các hạt diatomite trở nên sẫm do tiếp xúc với hỗn hợp nhựa). Tiếp đó, hỗn hợp nhựa – diatomite được nén trong 1 phút bởi máy nén thủy lực Specac với khả năng cung cấp lực nén tối đa 15 tấn. Hỗn hợp nén sau đó được tách ra khỏi khuôn và đặt trong tủ đối lưu để xử lý nhiệt. Sau các thí nghiệm sơ bộ, bài báo đã sử dụng các thông số sau để tạo ra composite epoxy-diatomite: hỗn hợp RDGE và 3,5 % Iod (so với khối lượng RDGE) được chiếu tia UV trong thời gian 2,5 phút, sau đó hỗn hợp nhựa – diatomite (khối lượng diatomite từ 30 đến 60 % tổng khối lượng hỗn hợp) được nén ở áp suất 3,9 MPa, cuối cùng được xử lý nhiệt ở nhiệt độ 130 °C trong 24 h. Các thông số này đảm bảo rằng quá trình trùng hợp nhựa epoxy diễn ra hoàn toàn.

Bài báo đã sử dụng khuôn hình hộp chữ nhật tự thiết kế với kích thước tiết diện trong 40 × 10 mm² (Hình 3) để chế tạo các mẫu (Hình 4) cho thí nghiệm uốn 3 điểm và thí nghiệm phản ứng với lửa. Chiều cao của khuôn cho phép thu được mẫu vật liệu với chiều dày tối đa 3,5 mm.



Hình 3. Khuôn chế tạo mẫu thí nghiệm.



Hình 4. Hình ảnh các mẫu composite epoxy-diatomite với các tỷ lệ khối lượng diatomite khác nhau. (a) 30 %; (b) 40 %; (c) 50 %; (d) 60 %.



Hình 2. Chế tạo composite epoxy – diatomite thông qua quá trình 2 giai đoạn dưới tác dụng của tia UV và nhiệt.

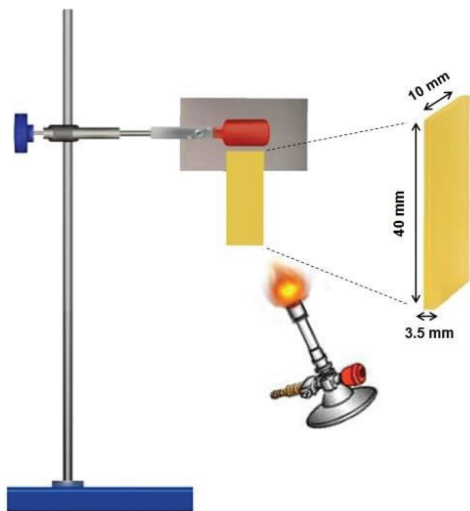
2.3. Kỹ thuật thí nghiệm

Các tính chất chịu uốn của vật liệu đã được xác định thông qua thí nghiệm uốn 3 điểm theo tiêu chuẩn ASTM D790 [32] sử dụng máy Instron 5965 Universal Testing lắp đặt đầu gia tải cho phép tối đa 100 N. Các mẫu với kích thước 40×10×(3±0,5) mm³ được thí nghiệm với tốc độ đầu gia tải là 5 mm/phút. 5 mẫu được thí nghiệm ứng với mỗi trường hợp khối lượng diatomite sử dụng.

Các phân tích quét hiển vi điện tử (Scanning Electron Microscopy - SEM) đã được thực hiện trên kính hiển vi Merlin (công ty Carl Zeiss) sử dụng các cảm biến SE2, BSE và InLens. Trước khi

phân tích, các mẫu thí nghiệm được phủ một lớp hợp kim palladium/platinum dày 4 nm bằng thiết bị tạo lớp phủ Cressington 208 HR.

Ứng xử cháy của vật liệu nghiên cứu đã được khảo sát bằng thiết bị phân tích nhiệt lượng kế dòng đốt cháy nhiệt phân (PCFC) đến từ Fire Testing Technology Company (Vương quốc Anh). Với tốc độ gia nhiệt 1 °C/s, các mẫu nhỏ (2-4 mg) được nhiệt phân trong môi trường khí ni-tơ lên tới nhiệt độ 750 °C. Các khí gây ra bởi quá trình nhiệt phân được thu lại và gửi tới một buồng chứa ô-xy (20 %) có nhiệt độ 900 °C. Lượng ô-xy phản ứng được đo và các thông số cháy được tính toán, dựa theo quan hệ Huggett [33]: 1 kg ô-xy phản ứng tương ứng với 13,1 MJ năng lượng được giải phóng. Các giá trị của đỉnh tốc độ tỏa nhiệt (pHRR), nhiệt độ ứng với pHRR (TpHRR) và tổng nhiệt tỏa ra (Total Heat Release - THR) đã được xác định. Các thí nghiệm đốt theo phương đứng cũng đã được thực hiện với các mẫu có kích thước 40×10×(3±0,5) mm³. Trong các thí nghiệm này, các mẫu đã được dựng đứng và một ngọn lửa đã được tạo ra bởi đầu đốt Bunsen và duy trì trong 3 s hoặc 9 s. Sơ đồ mô tả dạng thí nghiệm cháy này được trình bày trong Hình 5.



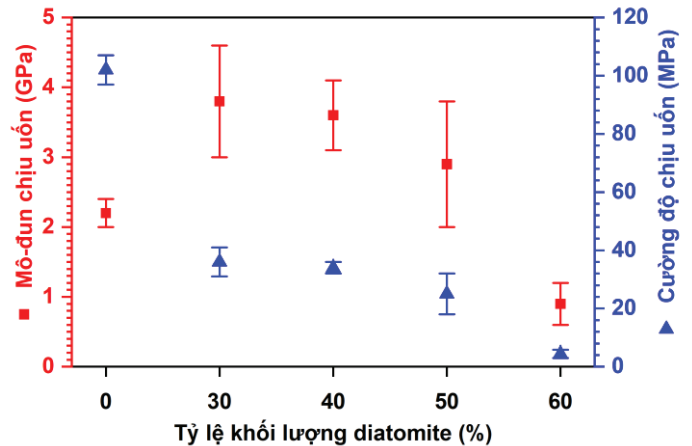
Hình 5. Sơ đồ bố trí thí nghiệm đốt theo phương đứng thực hiện trong nghiên cứu này.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Tính chất chịu uốn

Mô-đun và cường độ chịu uốn của riêng nhựa nền epoxy và của composite epoxy-diatomite với các tỷ lệ khối lượng diatomite khác nhau được thể hiện trong Hình 6. Có thể thấy rằng trong khi mô-đun chịu uốn được cải thiện đối với các composite có hàm lượng diatomite lên tới 50 %, cường độ chịu uốn lại bị giảm sút với tất cả các mẫu composite khi so sánh với cường độ chịu uốn của riêng nhựa nền epoxy. Sự kém đi về cường độ chịu uốn liên quan chủ yếu tới sự xuất hiện các lỗ rỗng trong cấu trúc composite đến từ các hạt diatomite rỗng xốp. Khi tỷ lệ khối lượng diatomite được tăng lên, sự

sụt giảm của cả mô-đun và cường độ chịu uốn được ghi nhận. Xu hướng giảm này chủ yếu do các composite trở nên xốp hơn khi tăng hàm lượng diatomite. Ngoài ra, một nguyên nhân phụ nữa dẫn tới sự sụt giảm các tính chất chịu uốn của các composite là sự tồn tại các khiếm khuyết trong mạng lưới phân tử nhựa gây ra bởi các hạn chế trong sự khuếch tán nhiệt và trong sự phân tán các phân tử phản ứng trong quá trình trùng hợp do sử dụng tỷ lệ lớn diatomite.



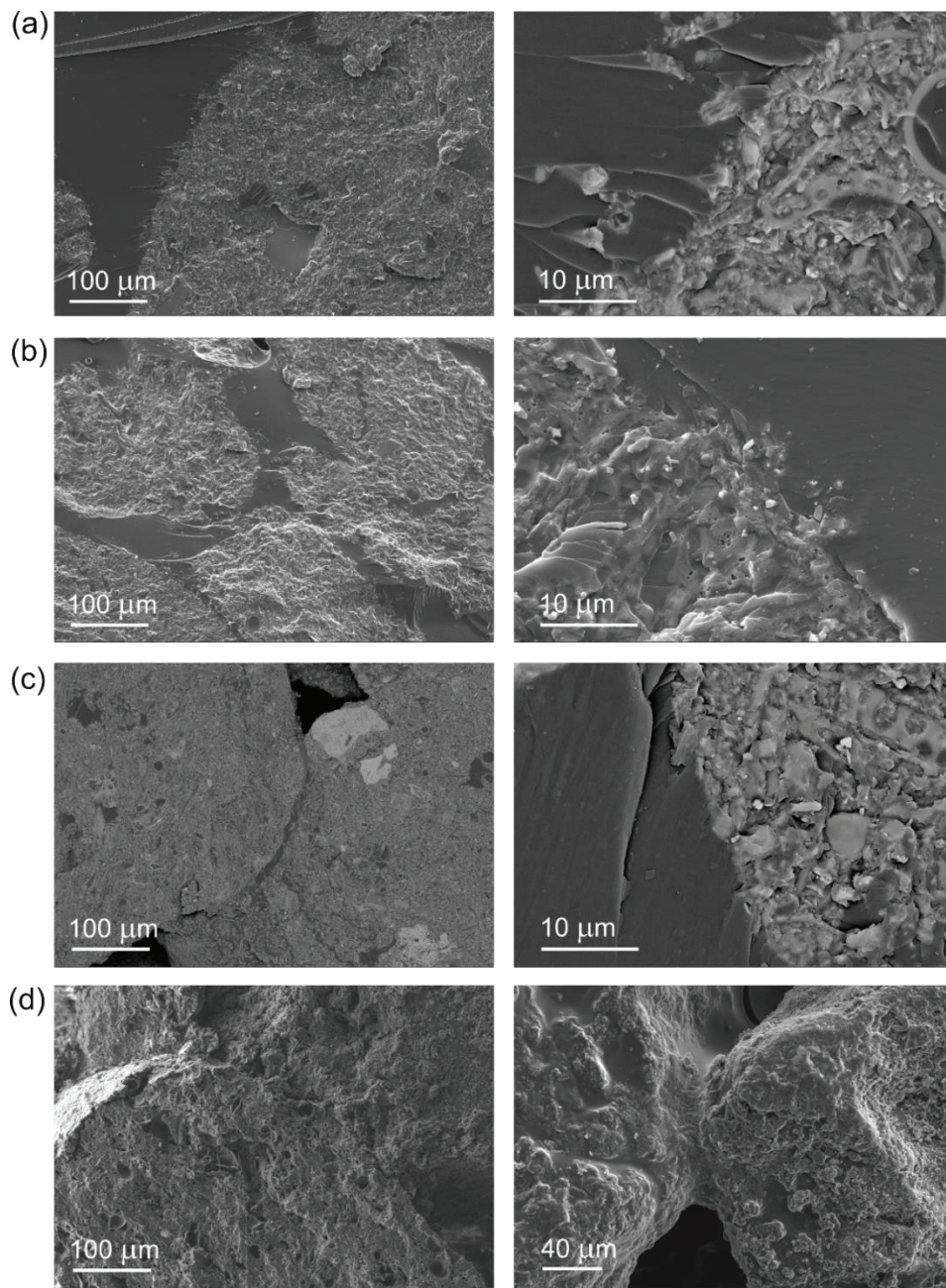
Hình 6. Mô-đun và cường độ chịu uốn của nhựa epoxy và composite epoxy-diatomite với các hàm lượng diatomite khác nhau.

Đặc biệt, việc sử dụng 60 % diatomite dẫn đến sự giảm mạnh các tính chất chịu uốn (giảm 3 lần đối với mô-đun và 7 lần đối với cường độ chịu uốn, so với các tính chất tương ứng của composite sử dụng 50 % diatomite). Hiện tượng này một mặt đến từ sự tăng các lỗ rỗng trong cấu trúc vật liệu composite, mặt khác do sự thay đổi về cơ chế phá hủy như được chỉ ra trong các ảnh SEM tại các tiết diện phá hủy sau thí nghiệm uốn 3 điểm của các composite với tỷ lệ khối lượng diatomite khác nhau thể hiện trong Hình 7. Có thể nhận thấy rằng trong trường hợp sử dụng 30 đến 50 % diatomite, nhựa nền epoxy và các hạt diatomite dính kết tốt với nhau và không quan sát thấy sự tách lớp của hai pha (Hình 7 - a, b, c). Cơ chế phá hủy vật liệu composite trong trường hợp này liên quan tới sự nứt vỡ của các hạt diatomite trong quá trình gia tải. Trong khi đó, một cơ chế phá hủy khác được ghi nhận đối với composite sử dụng 60 % diatomite: sự phá hủy của composite này xảy ra xung quanh các hạt diatomite thay vì sự nứt vỡ của bản thân các hạt đó. Trên thực tế, sử dụng diatomite với tỷ lệ cao làm giảm lượng nhựa nền quanh các hạt diatomite, dẫn tới một dạng cấu trúc mà các hạt diatomite dính với nhau một cách lỏng lẻo (Hình 7d). Dưới tác dụng của tải trọng trong thí nghiệm uốn 3 điểm, các liên kết yếu này giữa các hạt diatomite có xu hướng bị phá vỡ, dẫn tới sự phá hủy của composite với 60 % diatomite.

Một điểm đáng chú ý nữa là các tính chất cơ học của các composite sử dụng 30, 40 và 50 % diatomite không chênh lệch nhiều so với các loại gốm cacbit silicon cấu trúc rỗng [34] cũng như các composite trên cơ sở DGEBA tính năng cao sử dụng melamine, các hạt

nano silica hay các hợp chất gốc phốt-pho với vai trò phụ gia [35]. Đặc biệt, các composite epoxy-diatomite đang đề cập tới cho thấy các tính chất cơ học vượt trội hơn hẳn tính chất cơ học của nhiều loại vật

liệu mút pô-ly-me thương mại chẳng hạn như các loại mút polyurethane [36], polyimide [37] và epoxy [38].



Hình 7. Ảnh SEM tại các tiết diện phá hủy sau thí nghiệm uốn 3 điểm của các composite với tỷ lệ khối lượng diatomite khác nhau. (a) 30 %; (b) 40 %; (c) 50 %; (d) 60 %.

3.2. Phản ứng với lửa

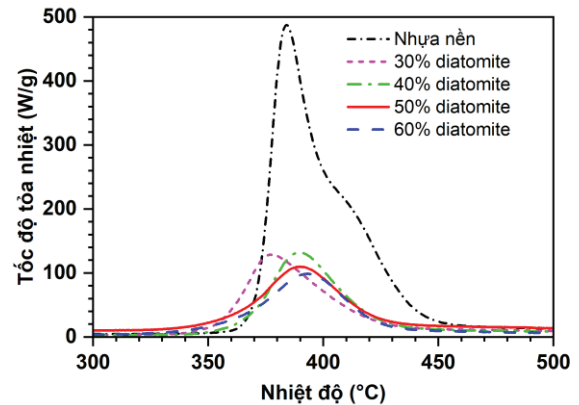
Ứng xử cháy của tất cả các mẫu vật liệu đã được khảo sát thông qua các thí nghiệm nhiệt lượng kế dòng đốt cháy nhiệt phân PCFC [39], theo tiêu chuẩn ASTM D7309 [40]. Vì diatomite là vật liệu không cháy

nên khả năng cháy của nhựa nền epoxy chính là cơ sở cho khả năng cháy tổng thể của các composite trong nghiên cứu này. Các đường cong HRR của nhựa nền và các mẫu composite với các hàm lượng diatomite khác nhau được trình bày trong Hình 8 và các dữ liệu được tổng hợp trong Bảng 1. Từ Hình 8 có thể quan sát thấy rằng tất cả các mẫu vật

liệu nói chung đều thể hiện 1 đỉnh tốc độ tỏa nhiệt pHRR, qua đó cho thấy tính đồng nhất của nhựa nền epoxy. Trong trường hợp đường cong của mẫu nhựa nền, sự tồn tại của một phần đường cong dạng bờ vai xảy ra tại nhiệt độ cao hơn so với nhiệt độ của pHRR chính tương ứng với sự hủy hoại của phần than sót lại được tạo thành từ trước. Đối với mẫu nhựa nền, giá trị đỉnh 487 W/g xảy ra ở 384 °C. Khi có mặt diatomite, đỉnh pHRR dịch chuyển tới mức nhiệt độ cao hơn, ngoại trừ mẫu composite với 30 % diatomite. Sự sụt giảm rõ rệt của pHRR được nhận thấy đối với tất cả các mẫu composite khi so sánh với pHRR của riêng nhựa nền, cụ thể là các giá trị pHRR 129 W/g, 132 W/g, 109 W/g và 97 W/g lần lượt cho các mẫu composite với 30, 40, 50 và 60% diatomite. Các giá trị tổng nhiệt tỏa ra (THR) đã được tính toán bằng cách lấy tích phân các đường cong HRR. Từ Bảng 1 có thể thấy các giá trị THR cũng giảm đáng kể từ 16,2 kJ/g đối với riêng nhựa nền xuống còn 5,7 kJ/g, 6 kJ/g, 5 kJ/g và 4,4 kJ/g lần lượt đối với các mẫu 30, 40, 50 và 60% diatomite. Cả hai chỉ tiêu pHRR và THR nói chung có xu hướng giảm khi hàm lượng diatomite tăng. Từ những giá trị khá gần nhau trong các trường hợp 30 và 40 % diatomite, sự sụt giảm đáng kể của cả pHRR và THR được ghi nhận khi tiếp tục sử dụng hàm lượng diatomite lớn hơn. Sự sụt giảm rõ rệt của pHRR và THR của các mẫu composite so với các chỉ tiêu tương ứng của riêng nhựa nền một phần đến từ việc thành phần dễ cháy (chính là thành phần nhựa nền) của các mẫu composite ít hơn nhiều so với lượng nhựa trong mẫu chỉ có riêng nhựa nền. Mặt khác, sự khuếch tán nhựa nền ở giữa và bên trong các hạt diatomite có tính kháng nhiệt rất cao đã góp phần bảo vệ thành phần nhựa khỏi tác động của ngọn lửa, từ đó làm giảm cả pHRR và THR. So sánh với các pô-ly-me tính năng cao chẳng hạn như poly(ether ether ketone) (PEEK) với pHRR xấp xỉ 200 W/g [41, 42] hay polyimide (PI) với pHRR khoảng 260 W/g [43], rõ ràng là các mẫu composite epoxy-diatomite trong nghiên cứu này đã thể hiện ứng xử làm chậm cháy rất tốt.

Bởi vì PCFC không được xem là một thí nghiệm ngọn lửa thực, cho nên ứng xử với ngọn lửa thực của các mẫu với hàm lượng diatomite khác nhau đã được nghiên cứu thông qua thí nghiệm đốt theo phương đứng (Hình 5). Hai chuỗi thí nghiệm đã được thực hiện. Đối với chuỗi thí nghiệm thứ nhất, ngọn lửa mỗi tạo ra bởi đầu đốt Bunsen đã được duy trì trong 3 s để quan sát sự xuất hiện của một ngọn lửa rõ ràng. Thao tác này được lặp lại trong trường hợp không quan sát thấy ngọn lửa trên mẫu vật liệu. Thí nghiệm cho thấy sự bốc cháy xảy ra dễ dàng hơn đối với mẫu nhựa nền riêng, trong khi đối với tất cả các mẫu composite, thao tác châm lửa bằng đầu đốt Bunsen đã phải được lặp lại nhiều lần để có ngọn lửa trên mỗi mẫu composite. Thậm chí ngay cả khi ngọn lửa xuất hiện, sau khi nguồn lửa mỗi được bỏ đi, ngọn lửa trên mẫu composite lại tắt chỉ sau vài giây trong trường hợp ngọn lửa nhỏ. Tất cả những điều này chỉ ra rằng các composite được nghiên cứu đã thể hiện đặc tính tự ngừng cháy trong trường hợp thời gian đốt lửa mỗi ngắn. Tuy nhiên, khi một ngọn lửa đủ lớn xuất hiện (sau nhiều lần dùng mỗi lửa Bunsen hoặc sau một thời gian châm lửa dài), ngọn lửa đã có xu hướng lan theo bề mặt mẫu vật liệu bằng cách đốt cháy phần nhựa nền, cho thấy

rằng các composite trong trường hợp này không còn thể hiện tính tự ngừng cháy nữa.



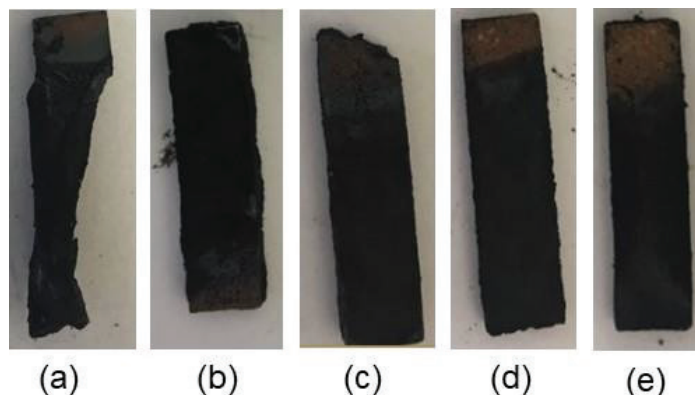
Hình 8. Các đường cong HRR từ thí nghiệm PCFC đối với nhựa nền và các mẫu composite sử dụng 30-60 % diatomite.

Bảng 1. Tổng hợp kết quả thí nghiệm PCFC đối với nhựa nền và các mẫu composite sử dụng 30-60 % diatomite.

Tỷ lệ khối lượng diatomite (%)	pHRR (W/g)	T _{pHRR} (°C)	THR (kJ/g)
0	487	384	16,2
30	129	377	5,7
40	132	390	6
50	109	390	5
60	97	394	4,4

Trong chuỗi thí nghiệm thứ hai, ngọn lửa mỗi Bunsen đã được duy trì trong 9 s để có được ngọn lửa trên mỗi mẫu thí nghiệm. Hình ảnh của các thí nghiệm đốt theo thời gian cháy được trình bày trong Hình 9 để làm rõ ảnh hưởng của diatomite tới khả năng làm chậm cháy. Hình 9 cho thấy rõ ràng kích thước của các ngọn lửa trong quá trình thí nghiệm đối với từng mẫu vật liệu. Khi mẫu nhựa nền bị châm lửa, một ngọn lửa lớn ngay lập tức xuất hiện và tiếp tục cháy duy trì kích thước cho tới khi lửa tắt. Ngọn lửa với chiều cao nhỏ hơn đã được ghi nhận đối với các mẫu composite khi so sánh với chiều cao ngọn lửa trong trường hợp mẫu nhựa nền. Ứng xử tốt nhất xảy ra ở mẫu composite 60 % diatomite với ngọn lửa nhỏ nhất diễn ra trong thời gian ngắn nhất. Cũng đáng chú ý rằng mẫu nhựa nền cho thấy sự co ngót rất lớn trong lúc thí nghiệm, trong khi không có sự co ngót nào được ghi nhận đối với các mẫu composite. Ngoài ra, tất cả các mẫu vật liệu đều không có ứng xử chảy nhỏ giọt và ở cuối thí nghiệm phần vật liệu tàn dư còn rất nhiều (Hình 10). Đặc biệt, phần tàn dư của mẫu nhựa nền khá giòn, trong khi phần tàn dư của các mẫu composite lại có độ dính kết cao – một đặc điểm quan trọng liên quan tới đặc tính kháng lửa [44]. Việc phần tàn dư của các composite có tính dính kết cao chứng minh rằng không phải toàn bộ nhựa nền bị đốt hết. Tính dính kết quan sát thấy ở đây hiển nhiên không phải là

kết quả của việc đốt diatomite mà là đặc tính của tàn dư nhựa sau khi bị đốt. Nếu phần nhựa nền bị đốt hoàn toàn thì tàn dư của nó nhẽ ra phải là phần than giòn thay vì những sản phẩm có tính dính kết. Sự xuất hiện của các sản phẩm dính kết trong trường hợp này đến từ một thực tế là các hạt diatomite nung kết với đặc tính cách nhiệt rất tốt của chúng đã ứng xử như các rào cản nhiệt giúp bảo vệ thành phần nhựa và giảm ảnh hưởng nhiệt của ngọn lửa lên thành phần này, nhất là đối với những phần nhựa ở xa các bề mặt mẫu. Do đó chỉ phần nhựa nằm ở bề mặt hoặc ở gần bề mặt mẫu bị đốt cháy hoàn toàn, trong khi phần nhựa còn lại chuyển sang trạng thái trung gian với đặc tính dính kết. Ngoài ra, sự dính kết của các tàn dư composite cũng trở nên nhiều hơn khi hàm lượng diatomite tăng lên. Rõ ràng, không chỉ đặc tính làm chậm cháy mà cả ứng xử kháng lửa và nhờ đó cả tính toàn vẹn về cấu trúc, khía cạnh liên quan tới các tính chất cơ học của các composite trong lúc cháy, là đặc điểm quan trọng tạo điều kiện cho khả năng ứng dụng các composite epoxy-diatomite trong xây dựng. Dẫu vậy, để có được đặc tính này, cần sử dụng một lượng diatomite phù hợp. Nếu có quá ít diatomite, một phần lớn nhựa nền sẽ tiếp xúc với ngọn lửa và bị đốt cháy hoàn toàn. Ngược lại, nếu dùng quá nhiều diatomite, lượng nhựa nền sẽ không đủ để gắn kết các hạt diatomite sau quá trình cháy.

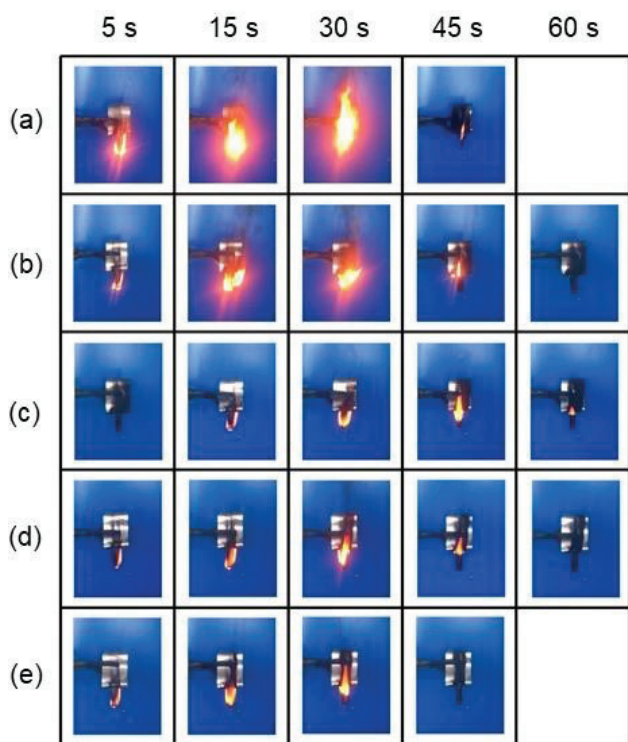


Hình 10. Ảnh của phần tàn dư của nhựa nền và các mẫu composite với hàm lượng diatomite khác nhau sau thí nghiệm đốt theo phương đứng. Ngọn lửa mỗi Bunsen được duy trì trong 9 s. (a) Nhựa nền; (b) 30 % diatomite; (c) 40 % diatomite; (d) 50 % diatomite; (e) 60 % diatomite.

Để xác định được hàm lượng diatomite tối ưu, cần cân nhắc tất cả các tính chất vật liệu mà chúng ta quan tâm. Trong bài báo này, các tính chất cơ học và phản ứng với lửa của các composite là cơ sở để xác định hàm lượng diatomite tối ưu. Bài báo đã chỉ ra rằng sự cải thiện về ứng xử cháy của các composite đi kèm với sự sụt giảm các tính chất chịu uốn của chúng. Tuy nhiên, trong khi các composite với 30 và 40 % diatomite cho thấy tính chất chịu uốn không chênh nhau quá nhiều và đều trội hơn hẳn các composite sử dụng 50 và 60 % diatomite, ứng xử với lửa của các composite sử dụng 30 và 40 % diatomite lại không kém quá nhiều so với ứng xử của hai composite còn lại. Thêm vào đó, trong thí nghiệm đốt theo phương đứng, với ngọn lửa mỗi Bunsen duy trì trong 9 s, có thể thấy kích thước ngọn lửa trong trường hợp đốt cháy composite với 30% diatomite lớn hơn hẳn so với kích thước ngọn lửa khi composite sử dụng 40% diatomite bị đốt. Trên cơ sở cân đối các chỉ tiêu, hàm lượng diatomite 40% được xem là giá trị tối ưu trong bài báo này. Cũng cần chú ý rằng hàm lượng diatomite tối ưu trong phạm vi bài báo này khác với hàm lượng diatomite tối ưu trong nghiên cứu đã công bố [29] của nhóm tác giả bởi vì trong nghiên cứu đó, không chỉ các tính chất cơ học và phản ứng với lửa mà cả tính chất âm học của các composite cũng được xét tới.

4. Kết luận

Bài báo đã trình bày một phần kết quả của một nghiên cứu đã công bố của nhóm tác giả về việc phát triển một loại composite mới trên cơ sở nhựa epoxy resorcinol sinh học và các hạt diatomite. Dựa trên đặc tính “sống” của phản ứng trùng hợp cation, một quá trình hai giai đoạn, gồm giai đoạn kích hoạt bằng tia UV và giai đoạn trùng hợp trong bóng tối dưới tác dụng của nhiệt, đã được thực hiện để tạo ra vật liệu composite epoxy-diatomite. Quá trình này đã cho phép thu được các mẫu composite epoxy sinh học-diatomite dày và không xuyên sáng mà không dùng bất kỳ một loại dung môi hay chất hóa rắn gốc amine nguy hại nào.



Hình 9. Ảnh kỹ thuật số cho thấy ứng xử với lửa trong thí nghiệm đốt theo phương đứng của nhựa nền và các mẫu composite với hàm lượng diatomite khác nhau. Ngọn lửa mỗi Bunsen được duy trì trong 9 s. (a) Nhựa nền; (b) 30 % diatomite; (c) 40 % diatomite; (d) 50 % diatomite; (e) 60 % diatomite.

Ảnh hưởng của hàm lượng diatomite tới tính chất chịu uốn và phản ứng với lửa của vật liệu composite epoxy-diatomite đã được trình bày trong bài báo này. Sử dụng 30-50% diatomite giúp cải thiện mô-đun chịu uốn của vật liệu so với mô-đun chịu uốn của riêng nhựa nền. Tuy nhiên, sự xuất hiện nhiều hơn của các lỗ rỗng trong cấu trúc của composite và sự thay đổi cơ chế phá hủy khi tăng tỷ lệ diatomite lên đã làm suy giảm tính chất cơ học của các composite, đặc biệt là khi hàm lượng diatomite chiếm tới 60 %. Trên thực tế, trong khi sự kết dính tốt giữa nhựa nền epoxy và các hạt diatomite được ghi nhận trong trường hợp các composite sử dụng 30-50 % diatomite thì các liên kết yếu giữa các hạt diatomite lại được quan sát thấy trong trường hợp composite sử dụng 60 % diatomite. Điều này là cơ sở cho hai cơ chế phá hủy khác nhau của vật liệu composite epoxy-diatomite: phá hủy do sự nứt vỡ của các hạt diatomite khi hàm lượng diatomite từ 30-50 %, và phá hủy tại các liên kết yếu giữa các hạt diatomite với nhau khi 60 % diatomite được sử dụng.

Liên quan đến phản ứng của vật liệu với lửa, tính chất làm chậm cháy của các composite epoxy-diatomite đã thể hiện rõ với ứng xử tự ngưng cháy của nó cùng với sự sụt giảm đáng kể của các chỉ tiêu pHRR và THR so với các chỉ tiêu tương ứng của riêng nhựa nền. Thêm vào đó, pHRR và THR có xu hướng giảm khi hàm lượng diatomite tăng lên. Việc các composite không cho thấy sự nhỏ giọt và co ngót trong quá trình thí nghiệm đốt theo phương đứng và còn một lượng lớn phần còn lại của các composite sau thí nghiệm với độ kết dính cao cũng chứng minh ứng xử kháng lửa và tính toàn vẹn về mặt cấu trúc của các composite khi bị cháy. Cả đặc tính làm chậm cháy và đặc tính kháng cháy cùng với tính toàn vẹn cấu trúc đều là những đặc điểm quan trọng cho những ứng dụng tiềm tàng của các composite epoxy-diatomite trong ngành công nghiệp xây dựng. Xem xét sự cân đối giữa các tính chất cơ học và phản ứng với lửa của vật liệu, hàm lượng diatomite 40 % được xem là tối ưu, cho phép tạo ra composite epoxy-diatomite với mô-đun chịu uốn 3,6 MPa, pHRR đạt 132 W/g và THR đạt 6 kJ/g. Composite này có mô-đun chịu uốn được cải thiện so với mô-đun chịu uốn của riêng nhựa nền và có ứng xử làm chậm cháy đáng chú ý khi so sánh với các loại nhựa làm chậm cháy tính năng cao hay được biết tới.

Một nghiên cứu sâu hơn về mối quan hệ giữa các đặc điểm vi cấu trúc và các tính chất hữu hiệu của vật liệu composite epoxy-diatomite cần được tiến hành. Hướng nghiên cứu này sẽ cho phép tối ưu hóa vi cấu trúc của vật liệu epoxy-diatomite nhằm đạt được những tính chất vật liệu như mong muốn.

Tài liệu tham khảo

- [1]. van Garderen N, Clemens FJ, Mezzomo M, et al (2011) Investigation of clay content and sintering temperature on attrition resistance of highly porous diatomite based material. *Applied Clay Science* 52:115–121.
- [2]. Parkinson J, Gordon R (1999) Beyond micromachining: The potential of diatoms. *Trends in Biotechnology* 17:190–196.
- [3]. Akin S, Schembre JM, Bhat SK, Kovscek AR (2000) Spontaneous imbibition characteristics of diatomite. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 25:149–165.
- [4]. Lee S, Ha J-H, Lee J, et al (2020) Preparation and characterization of a low-cost and natural material-based reticulated porous diatomite-kaolin composite. *Applied Sciences* 10:2125.
- [5]. Mateo S, Cuevas M, La Rubia MD, Eliche-Quesada D (2017) Preliminary study of the use of spent diatomaceous earth from the brewing industry in clay matrix bricks. *Advances in Applied Ceramics* 116:77–84.
- [6]. Pimraksa K, Chindaprasirt P (2009) Lightweight bricks made of diatomaceous earth, lime and gypsum. *Ceramics International* 35:471–478.
- [7]. Escalera E, Garcia G, Terán R, et al (2015) The production of porous brick material from diatomaceous earth and Brazil nut shell ash. *Construction and Building Materials* 98:257–264.
- [8]. Zheng S, Bai C, Gao R (2012) Preparation and photocatalytic property of TiO₂ /diatomite-based porous ceramics composite materials. *International Journal of Photoenergy* 2012:1–4.
- [9]. Zeren D, Güden M (2017) The increased compression strength of an epoxy resin with the addition of heat-treated natural nano-structured diatom frustules. *Journal of Composite Materials* 51:1681–1691.
- [10]. Leskovac M, Kovačević V, Lučić S, et al (2002) Composites of Poly(Acrylate) Copolymer filled with diatomaceous earth: morphology and mechanical behaviour. *Materials Research Innovations* 6:206–213.
- [11]. Cacciotti I, Rinaldi M, Fabbrizi J, Nanni F (2019) Innovative polyetherimide and diatomite based composites: influence of the diatomite kind and treatment. *Journal of Materials Research and Technology* 8:1737–1745.
- [12]. Wang J, Zhao D, Liu Z, et al (2020) Effects of biomass diatom frustule on structure and properties of polyurethane elastomer. *Journal of Applied Polymer Science* 137:48452.
- [13]. Dobrosielska M, Przekop R, Sztorch B, et al (2020) Biogenic composite filaments based on polylactide and diatomaceous earth for 3D printing. *Materials* 13:4632.
- [14]. Fu Y, Xu X, Huang Y, et al (2017) Preparation of new diatomite-chitosan composite materials and their adsorption properties and mechanism of Hg(II). *Royal Society Open Science* 4:170829.
- [15]. Wu W, Cong S (2020) Modified diatomite forms in the rubber nanocomposites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 33:659–672.
- [16]. Jin H-Y, Yang Y-Q, Xu L, Hou S-E (2011) Effects of spherical silica on the properties of an epoxy resin system. *Journal of Applied Polymer Science* 121:648–653.
- [17]. Yang P, Ren M, Chen K, et al (2019) Synthesis of a novel silicon-containing epoxy resin and its effect on flame retardancy, thermal, and mechanical properties of thermosetting resins. *Materials Today Communications* 19:186–195.
- [18]. Liu Y-L, Wu C-S, Chiu Y-S, Ho W-H (2003) Preparation, thermal properties, and flame retardance of epoxy-silica hybrid resins. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 41:2354–2367.
- [19]. Gu H, Guo J, He Q, et al (2013) Flame-Retardant Epoxy Resin Nanocomposites Reinforced with Polyaniline-Stabilized Silica Nanoparticles. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52:7718–7728.
- [20]. Zhang C, Wang J, Song S (2019) Preparation of a novel type of flame retardant diatomite and its application in silicone rubber composites. *Advanced Powder Technology* 30:1567–1575.

- [21]. Wang R-M, Zheng S-R, Zheng Y-P (2011) Polymer matrix composites and technology. Woodhead Publishing Limited, UK.
- [22]. Jin F-L, Li X, Park S-J (2015) Synthesis and application of epoxy resins: A review. *J Ind Eng Chem* 29:1–11.
- [23]. Liu Y-L, Hsu C-Y, Wei W-L, Jeng R-J (2003) Preparation and thermal properties of epoxy-silica nanocomposites from nanoscale colloidal silica. *Polymer* 44:5159–5167.
- [24]. Kosbar LL, Gelorme JD, Japp RM, Fotorny WT (2000) Introducing biobased materials into the electronics industry. *Journal of Industrial Ecology* 4:93–105.
- [25]. Pan H (2011) Synthesis of polymers from organic solvent liquefied biomass: A review. *Renewable Sustainable Energy Rev* 15:3454–3463.
- [26]. Nikafshar S, Zabihi O, Hamidi S, et al (2017) A renewable bio-based epoxy resin with improved mechanical performance that can compete with DGEBA. *RSC Advances* 7:8694–8701.
- [27]. Nguyen Q-B, Nguyen N-H, Rios de Anda A, et al (2020) Photocurable bulk epoxy resins based on resorcinol derivative through cationic polymerization. *J Appl Polym Sci* 137:10. <https://doi.org/10.1002/app.49051>
- [28]. Bourne LB, Milner FJM, Alberman KB (1959) Health problems of epoxy resins and amine-curing agents. *Occup Environ Med* 16:81–97. <https://doi.org/10.1136/oem.16.2.81>
- [29]. Nguyen Q-B, Vahabi H, Rios de Anda A, et al (2021) Dual UV-thermal curing of biobased resorcinol epoxy resin-diatomite composites with improved acoustic performance and attractive flame retardancy behavior. *Sus Chem* 2:24–48.
- [30]. Bulut U, Crivello JV (2005) Investigation of the reactivity of epoxide monomers in photoinitiated cationic polymerization. *Macromolecules* 38:3584–3595.
- [31]. Goethals E, Duprez F (2007) Carbocationic polymerizations. *Prog Polym Sci* 32:220–246.
- [32]. (2003) ASTM D790-03: Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials.
- [33]. Huggett C (1980) Estimation of rate of heat release by means of oxygen consumption measurements. *Fire and Materials* 4:61–65.
- [34]. Ali MS, Mohamed Ariff AH, Jaafar CNA, et al (2017) Factors affecting the porosity and mechanical properties of porous ceramic composite materials. In: Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. Elsevier.
- [35]. Bifulco A, Parida D, Salmeia KA, et al (2020) Fire and mechanical properties of DGEBA-based epoxy resin cured with a cycloaliphatic hardener: Combined action of silica, melamine and DOPO-derivative. *Materials & Design* 193:108862.
- [36]. Patel PS, Shepherd DE, Hukins DW (2008) Compressive properties of commercially available polyurethane foams as mechanical models for osteoporotic human cancellous bone. *BMC Musculoskelet Disord* 9.
- [37]. Yang S-Y (2018) Advanced polyimide materials: Synthesis, characterization, and applications. Elsevier, Amsterdam, Netherlands.
- [38]. Butler S, Fotsing ER, Ross A (2019) Acoustic thermoset open-cell foams produced by particulate leaching process. *J Mater Sci* 54:12553–12572.
- [39]. Sonnier R, Vahabi H, Ferry L, Lopez-Cuesta J-M (2012) Pyrolysis-combustion flow calorimetry: A powerful tool to evaluate the flame retardancy of polymers. In: Morgan AB, Wilkie CA, Nelson GL (eds) *Fire and Polymers VI: New Advances in Flame Retardant Chemistry and Science*. American Chemical Society, Washington, DC, pp 361–390.
- [40]. (2020) ASTM D7309-20: Standard test method for determining flammability characteristics of plastics and other solid materials using microscale combustion calorimetry.
- [41]. Lyon RE, Walters RN (2002) A microscale combustion calorimeter. Federal Aviation Administration, Office of Aviation Research Washington, DC, U.S.
- [42]. Wu H, Sulkis M, Driver J, et al (2018) Multi-functional ULTEM™1010 composite filaments for additive manufacturing using Fused Filament Fabrication (FFF). *Additive Manufacturing* 24:298–306.
- [43]. Butnaru I, Bruma M, Gaan S (2017) Phosphine oxide based polyimides: structure–property relationships. *RSC Advances* 7:50508–50518.
- [44]. Scharrel B, Wilkie CA, Camino G (2016) Recommendations on the scientific approach to polymer flame retardancy: Part 1—Scientific terms and methods. *Journal of Fire Sciences* 34:447–467.