

Ảnh hưởng của thử nghiệm gia tốc thời tiết đến đặc trưng tính chất và cấu trúc của vật liệu HDPE/LLDPE/Gypsum biến tính có mặt phụ gia chống cháy

Mai Đức Huynh¹, Nguyễn Tiến Minh¹, Hoàng Ngọc Huynh², Nguyễn Thị Mùa², Nguyễn Quang Minh¹, Nguyễn Thị Thu Trang¹, Bùi Đức Long¹, Trần Thị Mai¹, Nguyễn Hữu Đạt¹, Trần Văn Dũng³, Trần Hữu Trung¹, Nguyễn Vũ Giang^{1*}

¹ Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VAST), Hà Nội, Việt Nam

² Cục Cảnh sát Phòng cháy chữa cháy và Cứu hộ cứu nạn, Hà Nội, Việt Nam

³ Viện Nghiên cứu Cơ khí, Bộ Công thương, Hà Nội, Việt Nam

TỪ KHOẢ

Thạch cao phế thải
phụ gia chống cháy
Ethylene Bis – Stearamide
Polyethylene mật độ cao (HDPE)
Thử nghiệm tăng tốc thời tiết

TÓM TẮT

Thạch cao phế thải (hay còn gọi là gypsum) là sản phẩm phụ của quá trình sản xuất axit photphoric từ quặng apatit. Nó chủ yếu được lưu trữ tại các bãi xử lý của các nhà máy sản xuất, gây ô nhiễm môi trường do hàm lượng axit chưa được xử lý cao. Việc sử dụng thạch cao thải làm chất phụ gia gia cường và chống cháy cho vật liệu polymer composite có tiềm năng ứng dụng làm các sản phẩm như: cáp điện, ống gân xoắn... Trong nghiên cứu này, thạch cao thải được xử lý để loại bỏ tạp chất và axit trước khi biến tính bằng ethylene bis(stearamide) (EBS). Thạch cao biến tính được trộn với polyetylen tỉ trọng cao (HDPE), polyetylen tỉ trọng thấp mạch thẳng (LLDPE) và các chất phụ gia chống cháy trên thiết bị phối trộn Haake PolyLab OS RheoDrive7. Ảnh hưởng của thạch cao biến tính và không biến tính đến các tính chất cơ học, khả năng chống cháy và hình thái cấu trúc của vật liệu polymer được thảo luận trong bài báo này. Ngoài ra, ảnh hưởng gypsum biến tính và không biến tính đến đặc trưng tính chất: cơ học, cấu trúc, độ bền màu, khả năng chống cháy sau khi được thử nghiệm gia tốc thời tiết sẽ được thảo luận chi tiết. Việc ứng dụng thạch cao thải góp phần phát triển các vật liệu chống cháy mới, bền thời tiết nhờ đó có thể đa dạng hóa nguồn tiêu thụ gypsum và giảm ô nhiễm môi trường.

KEYWORDS

Gypsum
Fire-retardant additive
Ethylene bis(stearamide)
High-density polyethylene (HDPE)
Weathering acceleration testing

ABSTRACT

Gypsum is a by-product of the phosphoric acid production process from apatite ore. It is primarily stored in the disposal sites of manufacturing plants, posing environmental pollution due to its high content of untreated acids. Utilizing waste gypsum as a reinforcing and fire-retardant additive for polymer composite materials holds significant potential for applications in both industrial and environmental contexts. In this study, waste gypsum is treated to remove impurities and acids before being modified with ethylene bis(stearamide). The modified gypsum is blended with high-density polyethylene (HDPE), linear low-density polyethylene (LLDPE), and fire retardant additives at various ratios using a twin-screw PolyHaake mixer. The influence of modified and unmodified gypsum on the mechanical properties, fire resistance, and structural morphology of the polymer materials will be discussed. Additionally, the role of modified and unmodified gypsum particles in weathering resistance will be studied through the mechanical properties, fire resistance, and material structure. The application of waste gypsum contributes to the development of new fire-resistant materials, diversifies its consumption sources, and reduces environmental pollution.

1. Giới thiệu

HDPE là một loại nhựa có nhiệt độ bắt cháy tương đối thấp, quá trình cháy tạo ra các thành phần hữu cơ phân tử thấp và sự giải trùng hợp còn tạo hơi, tạo khí. Vì vậy, trong nhiều trường hợp cháy, nhựa HDPE còn đóng vai trò chất dẫn cháy gây thiệt hại cho các công trình sử dụng. Do đó, để cải thiện khả năng chống cháy của sản phẩm, người ta thường sử dụng hai giải pháp để làm chậm cháy hoặc là

chống lại sự cháy. Thứ nhất, bổ sung các phụ gia bền nhiệt để làm tăng khả năng chịu cháy của vật liệu như một số các loại bột độn có tính bền nhiệt cao như bột khoáng, sợi tổng hợp...; Thứ hai, sử dụng các phụ gia chứa nhóm halogen để kim hãm hoặc dập cháy hoàn toàn. Đối với giải pháp này, khi vật liệu hữu cơ bị cháy thì quá trình tạo thành gốc tự do phát triển và có thể suy giảm khi xuất hiện các chất kim hãm và chống cháy giải phóng ra các gốc tự do đặc biệt như Br· và Cl· trong pha khí. Các gốc tự do này có khả năng phản ứng với các gốc

*Liên hệ tác giả: vugiang.lit@gmail.com

Nhận ngày 09/08/2024, sửa xong ngày 23/09/2024, chấp nhận đăng ngày 25/09/2024

Link DOI: <https://doi.org/10.54772/jomc.05.2024.765>

như $H\cdot$ và $OH\cdot$ tạo thành các chất có khả năng phản ứng kém, hoặc các chất trơ [1]. Như vậy, các hợp chất không duy trì khả năng cháy chứa halogen, được đưa vào vật liệu, khi cháy sẽ tạo thành khí bao phủ lên vật liệu cháy giúp ngăn cản sự tiếp xúc của oxy với các điểm cháy. Sự kết hợp giữa những hợp chất vô cơ trên với các hợp chất chống cháy phốt pho, nitơ, halogen sẽ giúp cho khả năng chống cháy tổng hợp được cải thiện và rất hiệu quả cho nhựa. Trước đây, các hợp chất chống cháy halogen thường được sử dụng cho hiệu quả chống cháy cao [2]. Tuy nhiên, nhược điểm của loại vật liệu này là giá thành sản xuất cao và chủ yếu được nhập khẩu, khó chủ động công nghệ trong nước [3-4].

Để giải quyết vấn đề này, việc nghiên cứu thay thế một phần phụ gia chống cháy bằng một số chất độn có tiềm năng được cho là có tính ứng dụng cao. Giải pháp này vừa đảm bảo khả năng chống cháy, tính chất cơ học ổn định của vật liệu nhưng đồng thời cũng đảm bảo tính kinh tế hiện nay. Trong số các chất độn sử dụng hiện nay, thạch cao phế thải (gypsum) được cho có khả năng chống cháy tốt có giá thành cạnh tranh. Thạch cao được biết đến chủ yếu đó là thạch cao tự nhiên, thành phần hóa học chính là canxi sunphat, là hợp chất vô cơ có công thức phân tử là $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Nó là chất rắn, độ cứng loại 3-3,5 trong thang độ cứng Mohr, màu trắng, xám hay hung, không tan trong nước. $CaSO_4$ tồn tại ở dạng muối kết tủa bền, khó tan trong axit loãng, nhưng trong axit đặc độ tan lại tăng lên do có khả năng tạo phức chất. Thạch cao có rất nhiều ứng dụng quan trọng trong đời sống, từ xây dựng cho đến y học, nghệ thuật... Nó đã được sử dụng phổ biến làm chất độn trong nhựa nhiệt dẻo do có các tính chất như: Có độ trắng, độ bền chịu hóa chất, bền chịu nhiệt, có độ cứng,... Đặc biệt là do có tỷ khối lớn nên thạch cao được ứng dụng trong chế tạo vật liệu polyme compozit làm giảm độ co ngót, chịu kéo uốn hay chịu va đập, làm cải thiện độ bóng cho vật liệu [5]. Một loại thạch cao khác gần đây cũng thu hút được sự chú ý của các nhà khoa học trên thế giới đó là gypsum [6]. Đây là sản phẩm phụ của quá trình sản xuất phân lân, công nghệ sản xuất phân lân trong nước theo quy trình trích ly quặng apatit làm giàu với axit sunfuric theo phản ứng hóa học. Trên thế giới, các nghiên cứu sử dụng thạch cao làm chất độn trong nhựa nhiệt dẻo đã được nhiều nhóm tác giả quan tâm [7-10]. Zaki Ajji và các cộng sự đã nghiên cứu chế tạo vật liệu tổ hợp PS/ $CaSO_4$ tinh khiết bằng phương pháp chiếu xạ tia gamma [11]. Một số tính chất vật lý và ảnh hưởng của liều chiếu xạ lên vật liệu PS/ $CaSO_4$ đã được nghiên cứu bao gồm: Cường độ nén, độ cứng, độ bền nhiệt trong oxy hay nitơ và thay đổi khối lượng trong dung dịch nước với các giá trị pH khác nhau. Nhiệt độ chuyển thủy tinh, cường độ nén của PS và PS/ $CaSO_4$ tăng khi tăng liều chiếu xạ đến trạng thái ổn định và nhiệt độ chuyển thủy tinh của PS thấp hơn so với các loại vật liệu PS/ $CaSO_4$. Liều chiếu xạ dường như không ảnh hưởng đến nhiệt độ phân hủy và độ cứng của PS hoặc PS/ $CaSO_4$ và nhiệt độ phân hủy trong môi trường nitơ cao hơn môi trường oxy.

Sittiporn Ngamsurat và cộng sự đã nghiên cứu sử dụng thạch cao và $CaCO_3$ trong cao su tự nhiên [12]. Nhóm tác giả Marius Murariu [13] đã chế tạo thành công hệ vật liệu polylactic axit

(PLA)/thạch cao có sử dụng tác nhân hóa dẻo. Sự có mặt tác nhân hóa dẻo đã cải thiện khả năng gia công, tăng cường độ bền cơ học và khả năng phân tán của thạch cao trên nền PLA. Cũng liên quan đến chất độn thạch cao, tác giả Cong Zhu [14] đã so sánh ảnh hưởng của gypsum đến tính chất của vật liệu trên nền polyvinyl ancol (PVA) và polypropylen (PP). Kết quả nghiên cứu cho thấy, thạch cao đã cải thiện độ cứng và độ bền uốn trên nền PVA tốt hơn so với nền PP. Một nghiên cứu khác của tác giả F. Ramos [15] đã sử dụng thạch cao với các hàm lượng 50 %kl, 60 %kl, và 70 %kl được trộn nóng chảy với HDPE. Kết quả nghiên cứu cho thấy thạch cao đã cải thiện độ bền nhiệt của vật liệu thông qua phân tích TGA (nhiệt độ bắt đầu phân hủy). Đặc biệt với hàm lượng 70 %kl thạch cao lớn đưa vào đã làm cho vật liệu có tốc độ cháy chậm hơn 3 lần so với HDPE. Điều này chứng tỏ thạch cao có thể đóng vai trò làm chất chống cháy cho nhựa HDPE.

Ở trong nước, một số nhóm nghiên cứu đã sử dụng gypsum gia cường cho vật liệu polyme compozit làm một số sản phẩm dân dụng. Nhóm nghiên cứu của GS.TS. Thái Hoàng và cộng sự [16] đã chế tạo vật liệu tổ hợp EVA/LDPE/GS. So với hỗn hợp polyme EVA/LDPE, vật liệu tổ hợp chứa thạch cao biến tính và không biến tính bằng axit stearic có độ bền kéo đứt, độ giãn dài khi đứt nhỏ hơn và mô đun Young lớn hơn. Thạch cao biến tính 4 %kl axit stearic đã cải thiện độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt của hỗn hợp polyme EVA/LDPE so với mẫu không biến tính. Kết quả cho thấy vật liệu HDPE/EVA/thạch cao biến tính cải thiện đáng kể tính dẻo dai, khả năng chịu va đập của vật liệu.

Các kết quả nghiên cứu trên đã cho thấy, thạch cao hoàn toàn có thể thay thế các chất độn truyền thống trong ngành nhựa để chế tạo các sản phẩm dân dụng và kỹ thuật với các tính chất kỹ thuật tương đương và có giá thành cạnh tranh. Tuy nhiên, việc nghiên cứu ảnh hưởng của gypsum đến khả năng chống cháy và độ bền gia tốc thời tiết chưa được nghiên cứu rộng rãi. Do vậy, trong nghiên cứu này, gypsum lấy từ bãi thải nhà máy DAP Đình Vũ, Hải Phòng sẽ được xử lý và biến tính ethylene bis – stearamide (EBS) để cải thiện khả năng phối trộn với nhựa nền. Các mẫu sẽ được thử nghiệm gia tốc thời tiết và đánh giá sự thay đổi về độ bền cơ học, khả năng chống cháy, thay đổi cấu trúc và màu sắc và thảo luận chi tiết trong nghiên cứu này.

2. Thực nghiệm và các phương pháp nghiên cứu

2.1. Hóa chất

Nhựa nền polyetylen tỷ trọng cao (HDPE 80) được sử dụng ở dạng hạt là sản phẩm thương mại của hãng LG (Hàn Quốc), tỷ trọng 0,945 g/cm³, chỉ số chảy 2,5g/10 phút ở nhiệt độ 190°C và tải trọng 2,16 kg.

Nhựa polyetylen mạch thẳng tỉ trọng thấp (LLDPE), chỉ số chảy 2g/10 phút ở nhiệt độ 190°C và tải trọng 2,16 kg được cung cấp từ công ty Honam (Hàn Quốc).

Thạch cao phế thải (gypsum) được lấy từ bãi thải tại công ty DAP Vinachem, Khu công nghiệp Đình Vũ, Hải Phòng, Việt Nam.

Ethylene bis stearamide (EBS) dạng siêu mịn là sản phẩm thương mại của Công ty Merck, độ tinh khiết 99,8 %.

Phụ gia chống cháy:

+ Decabromodiphenyl etan (DBDPE) là dạng bột màu trắng với hàm lượng brom > 81-82 %, khối lượng riêng 3,25 g/cm³, kích thước hạt ≤ 2.5 μm được cung cấp bởi Công ty Hóa chất Mega Việt Nam.

+ Kẽm borat (ZB) có dạng bột mịn màu trắng, có khối lượng riêng 2,77 kg/m³ có hàm lượng ZnO = 45 %, B₂O₃ = 34 %, H₂O = 20 % được đặt hàng từ công ty hóa chất Mega Việt Nam.

2.2. Xử lý và biến tính gypsum

Xử lý gypsum: gysum, từ nhà máy DAP Đình Vũ, được sàng lọc để loại bỏ các tạp chất. Tiếp theo, rửa sạch gypsum phế thải bằng nước nhiều lần và trung hòa axit dư bằng dung dịch nước vôi trong đến pH trung tính. Sau đó, lọc, rửa gypsum và sấy khô trong 12 giờ ở nhiệt độ 110°C. Sau khi sấy khô, gypsum được nghiền nhỏ và lọc qua sàng có kích thước 0,0125 mm thu được hạt Ogyp.

Biến tính hạt gypsum bằng EBS: tiến hành phối trộn hạt gyp ban đầu (Ogyp) với 4 % EBS (so với khối lượng gypsum) trong thiết bị trộn nóng chảy tại 170°C trong 15 phút, sau đó lấy hỗn hợp ra và rửa trong thiết bị Soxlet bằng hỗn hợp etanol:nước = 1:1 theo tỉ lệ khối lượng để loại bỏ EBS dư. Sấy gypsum biến tính ở 80°C trong tủ sấy chân không đến khối lượng không đổi và thu được hạt gypsum biến tính (Egyp).

2.3. Chế tạo vật liệu polyme composit HDPE/LLDPE/gypsum có phụ gia chống cháy

Ban đầu, hạt nhựa HDPE/LLDPE, gypsum và phụ gia chống cháy (chiếm 10%kl tổng) được cân theo tỉ lệ như Bảng 1 và đảm bảo hệ số điền đầy đối với buồng trộn là 0,8. Sau đó hỗn hợp này được phối trộn cơ học để phân tán các thành phần nguyên liệu đồng đều, trước khi đưa vào thiết bị trộn nóng chảy Haake PolyLab OS RheoDrive 7 với điều kiện gia công như sau: nhiệt độ trộn là 180°C, thời gian trộn là 5 phút, tốc độ trục quay 50 vòng/phút. Mẫu lấy ra ở trạng thái nóng chảy được đưa vào thiết bị ép Toyoseiki để ép thành tấm phẳng với chế độ ép như sau: nhiệt độ ép là 210 °C, áp suất ép là 5 MPa, thời gian ép là 3 phút. Mẫu sau khi chế tạo được bảo quản ở nhiệt độ phòng trong ít nhất 24 giờ trước khi đánh giá các tính chất khác.

2.4. Các phương pháp nghiên cứu

2.4.1. Độ bền kéo

Độ bền kéo của mẫu được thực hiện trên thiết bị đa năng Zwick Z2.5 (CHLB Đức) ở nhiệt độ phòng với tốc độ kéo 50 mm/phút, theo tiêu chuẩn ASTM D638 tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm

Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VAST). Mỗi loại mẫu được xác định 5 lần để lấy giá trị trung bình.

Bảng 1. Thành phần các chất trong mẫu nghiên cứu.

TT	Mẫu	Hàm lượng HDPE/LLPE (70/30) (%kl)	Phụ gia chống cháy (%kl)	Ogyp (%kl)	Egyp (%kl)
1	HDLL	100	10	-	-
2	HDLL10	90	10	-	-
3	HDLL10-6	84	10	6	-
4	HDLL10-6BT	84	10	-	6
5	HDLL10-8	82	10	8	-
6	HDLL10-8BT	82	10	-	8
7	HDLL10-10	80	10	10	-
8	HDLL10-10BT	80	10	-	10
9	HDLL10-12	78	10	12	-
10	HDLL10-12BT	78	10	-	12

2.4.2. Độ cứng

Độ cứng của vật liệu được đo trên thiết bị Durometer (Đức), shore D theo tiêu chuẩn ASTM D785-08. Mỗi mẫu được đo 5 lần để lấy giá trị trung bình.

2.4.3. Tính chất lưu biến nóng chảy

Thí nghiệm được tiến hành trên máy đo lưu biến trạng thái nóng chảy Thermo scientific (Mỹ) model Haake PolyLab OS RheoDrive 7, buồng trộn kín, sử dụng 2 trục cánh trộn loại Roller theo tiêu chuẩn ASTM D 2538, tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.4.4. Thử nghiệm gia tốc thời tiết

Thử nghiệm oxy hóa quang nhiệt ẩm được thực hiện trong thiết bị UV-CON NC-327-2 (Mỹ) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Chế độ thử nghiệm theo tiêu chuẩn ASTM G154, với mỗi chu kỳ thử nghiệm là 12 giờ gồm 8 giờ chiếu xạ tia UVB (bước sóng 310 nm) ở nhiệt độ 60 °C và 4 giờ ngưng hơi nước cất ở nhiệt độ 45°C. Các mẫu sau khi thử nghiệm được lấy ra và giữ ổn định ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ trước khi xác định tính chất cơ lý.

2.4.5. Phân tích phổ hồng ngoại FT-IR

Ghi phổ FT-IR được thực hiện trên máy hồng ngoại Nicolet IS10, Thermo Scientific (Mỹ), tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam với các điều kiện sau: chế độ phân xạ, độ phân giải 4 cm^{-1} , mỗi mẫu được quét 32 lần trong giải bước sóng từ $4000\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$.

Chỉ số cacbonyl (CI) được tính theo công thức:

$$CI = \frac{I_{1723}}{I_{2915}}$$

I_{1723} : Độ hấp thụ ở bước sóng 1723 cm^{-1}

I_{2915} : Độ hấp thụ ở bước sóng 2915 cm^{-1}

Trong đó, pic tại 1723 cm^{-1} đặc trưng cho sự hấp thụ bởi nhóm cacbonyl, còn pic tại 2915 cm^{-1} được chọn làm pic chuẩn.

2.4.6. Phân tích hình thái cấu trúc SEM

Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) được sử dụng để đánh giá sự thay đổi hình thái cấu trúc bề mặt của các mẫu polyme compozit trước và sau khi thử nghiệm gia tốc thời tiết. Thử nghiệm được tiến hành trên Kính hiển vi điện tử quét (SEM) JMS-6510LV hãng Jeol – Nhật Bản, độ phóng đại cực đại 2000, 3000, 10000,... tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.4.7. Phương pháp phân tích sự thay đổi màu sắc

Sự thay đổi màu sắc của các mẫu polyme compozit được thực hiện trên thiết bị so màu PCM, Pantone (Trung Quốc) theo tiêu chuẩn ASTM D2244. Mỗi được đo lặp lại 5 lần và lấy giá trị trung bình.

2.4.8. Phương pháp thử khả năng chống cháy

Khả năng chống cháy của các mẫu được đánh giá theo tiêu chuẩn UL-94 (Underwriters Laboratories Inc) của Mỹ (phương pháp xác định thời gian cháy theo phương nằm ngang 94-HB, Horizontal Burning). Quá trình này được tiến hành trên thiết bị thử nghiệm cháy tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Theo tiêu chuẩn UL - 94, một vật liệu được phân loại HB khi thỏa mãn một trong những điều kiện sau:

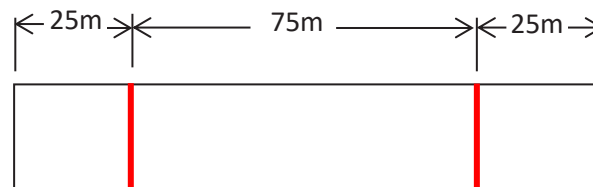
- Tốc độ cháy không vượt quá 40 mm/phút trong vùng 75 mm và có bề dày từ $3,0 - 13\text{ mm}$.
- Tốc độ cháy không vượt quá 75 mm/phút trong vùng 75 mm và có bề dày nhỏ hơn $3,0\text{ mm}$.
- Ngừng cháy trước vạch 100 mm .

Mẫu kiểm tra được cắt với chiều dài 125 mm , chiều rộng 13 mm , bề dày 3 mm và được đánh dấu vạch theo tiêu chuẩn 94HB như Hình 1.

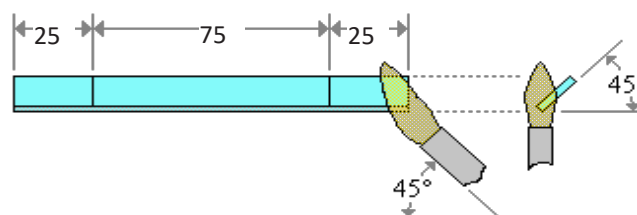
Mẫu kiểm tra được đưa vào thiết bị thử nghiệm cháy theo phương nằm ngang như Hình 2.

Sau khi chuẩn bị mẫu như tiêu chuẩn 94HB, tiến hành xác định thời gian cháy của mẫu như sau:

Gắn mẫu nghiên cứu vào bộ kẹp của thiết bị đo, đưa ngọn lửa vào để đốt cháy mẫu (khoảng 30 giây) sau đó tách ngọn lửa khỏi mẫu. Theo dõi mẫu cháy bắt đầu đến vạch thứ nhất thì bấm đồng hồ tính thời gian cho đến khi mẫu bắt đầu cháy đến vạch thứ 2 thì ngừng. Như vậy, chiều dài từ vạch thứ nhất đến vạch thứ 2 là 75 mm . Từ khoảng thời gian đo được tương ứng với chiều dài 75 mm tính tốc độ cháy của mẫu.



Hình 1. Mẫu được cắt và đánh dấu theo tiêu chuẩn 94HB.

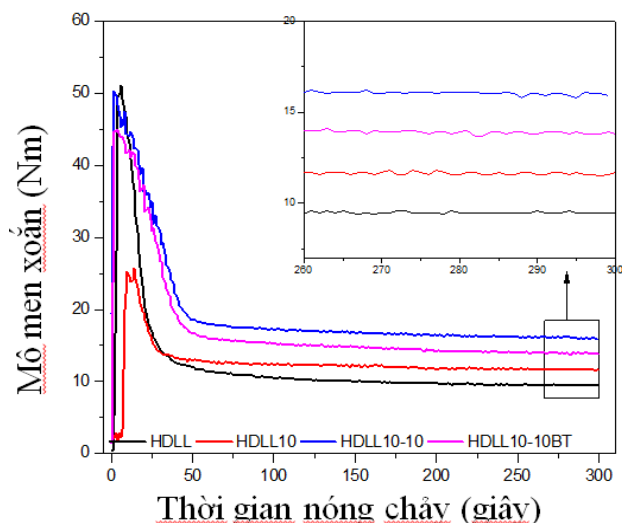


Hình 2. Mẫu được đặt nằm ngang theo tiêu chuẩn 94HB.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Lưu biến nóng chảy

Giản đồ mô men xoắn nóng chảy của các mẫu HDLL10, HDLL10 và các mẫu compozit với hàm lượng 10% gypsum không biến tính và biến tính được so sánh trên hình 3. Sự thay đổi mô men xoắn của các mẫu theo xu hướng giống nhau. Giá trị mô men xoắn đạt cực đại ngay sau khi hỗn hợp nguyên liệu được cấp và đóng buồng trộn. Dưới tác dụng của nhiệt, hỗn hợp nhựa nền chảy mềm làm mô men xoắn giảm dần và dần ổn định trong khoảng từ giây thứ 260 đến giây thứ 300. Điều đó chứng tỏ hỗn hợp nóng chảy hoàn toàn và trở nên đồng nhất. Sự khác biệt giá trị mô men xoắn cân bằng đã được thể hiện rõ khi sử dụng các phụ gia khác nhau và hàm lượng khác nhau. Mẫu HDLL có giá trị mô men xoắn cân bằng thấp nhất với giá trị xấp xỉ $9,5\text{ Nm}$. Mô men xoắn cân bằng tăng dần khi kết hợp với phụ gia chống cháy và hỗn hợp phụ gia chống cháy với gypsum. Kết quả do hàm lượng chất độn thay thế một phần nhựa nền làm tăng ma sát và độ nhớt của hỗn hợp vật liệu. Khi sử dụng gypsum được biến tính với EBS, mô men xoắn giảm nhẹ so với mẫu sử dụng gypsum không biến tính. Điều này có được là nhờ EBS đóng vai trò làm chất bôi trơn, giảm ma sát sinh ra giữa các thành phần. Như vậy, khi sử dụng EBS giúp quá trình gia công vật liệu HDPE/LLDPE/gypsum/phụ gia chống cháy trở nên dễ dàng hơn.



Hình 3. Giảm mô men xoắn nóng chảy của các mẫu.

3.2. Đánh giá sự thay đổi độ bền cơ học tại các thời gian thử nghiệm gia tốc thời tiết khác nhau.

Mô đun Young, độ bền kéo đứt, độ giãn dài khi đứt và độ cứng của các mẫu HDLL, HDLL10, HDLL10-10 và HDLL10-10BT được trình bày trong Bảng 2. Mẫu HDLL ban đầu có độ bền kéo đứt là 33,3 MPa. Khi bổ sung 10%kl chống cháy, độ bền kéo đứt 28,4 MPa. Độ bền kéo

đứt tiếp tục giảm khi sử dụng hỗn hợp phụ gia chống cháy và gypsum (với tỉ lệ 10:10 %kl) và đạt giá trị là 20,6 MPa. Mẫu sử dụng biến tính có sự tăng nhẹ lên 21,2 MPa cao hơn so với chưa biến tính, nhờ khả năng phân tán và gia cường tốt hơn. Độ giãn dài khi đứt cho thấy xu hướng giảm tương tự khi có mặt phụ gia chống cháy và gypsum. Trong khi đó, mô đun đàn hồi và độ cứng tăng nhẹ theo hàm lượng chất độn đưa vào. Điều này là do sự thay thế của chất độn có độ cứng cao hơn so với nhựa nền.

Khi thử nghiệm gia tốc thời tiết, độ bền cơ học của các mẫu có xu hướng giảm với các tốc độ khác nhau. Trong đó, mẫu HDLL cho thấy sự suy giảm nhanh hơn với độ bền kéo đứt còn 21,51 MPa sau 14 ngày giảm 35,5%. Đặc biệt độ giãn dài khi đứt giảm đến 85,62%. Mẫu có chứa 10%kl chống cháy và 10%kl gypsum có khả năng hạn chế sự suy giảm cơ học tốt nhất. Theo đó, mẫu HDLL10-10 và HDLL10-10BT có độ bền kéo đứt giảm thấp nhất với giá trị lần lượt là 8,7% và 2,3%, tương ứng sau 14 ngày. Điều này có thể là do vai trò gypsum giúp che chắn và ngăn chặn sự phân hủy của nhựa nền, đặc biệt là mẫu có gypsum biến tính nhờ khả năng phân tán tốt hơn. Tương tự, mô đun đàn hồi và độ cứng của các mẫu này cũng có sự suy giảm ít so với các mẫu còn lại. Các kết quả này chứng tỏ rằng, gypsum có thể cải thiện tính chất cơ học cho nhựa nền HDPE/LLDPE và ngăn chặn tốt sự suy giảm dưới tác động tia UV.

Bảng 2. Tính chất cơ lý của các mẫu HDLL-CC kết hợp gypsum biến tính ban đầu.

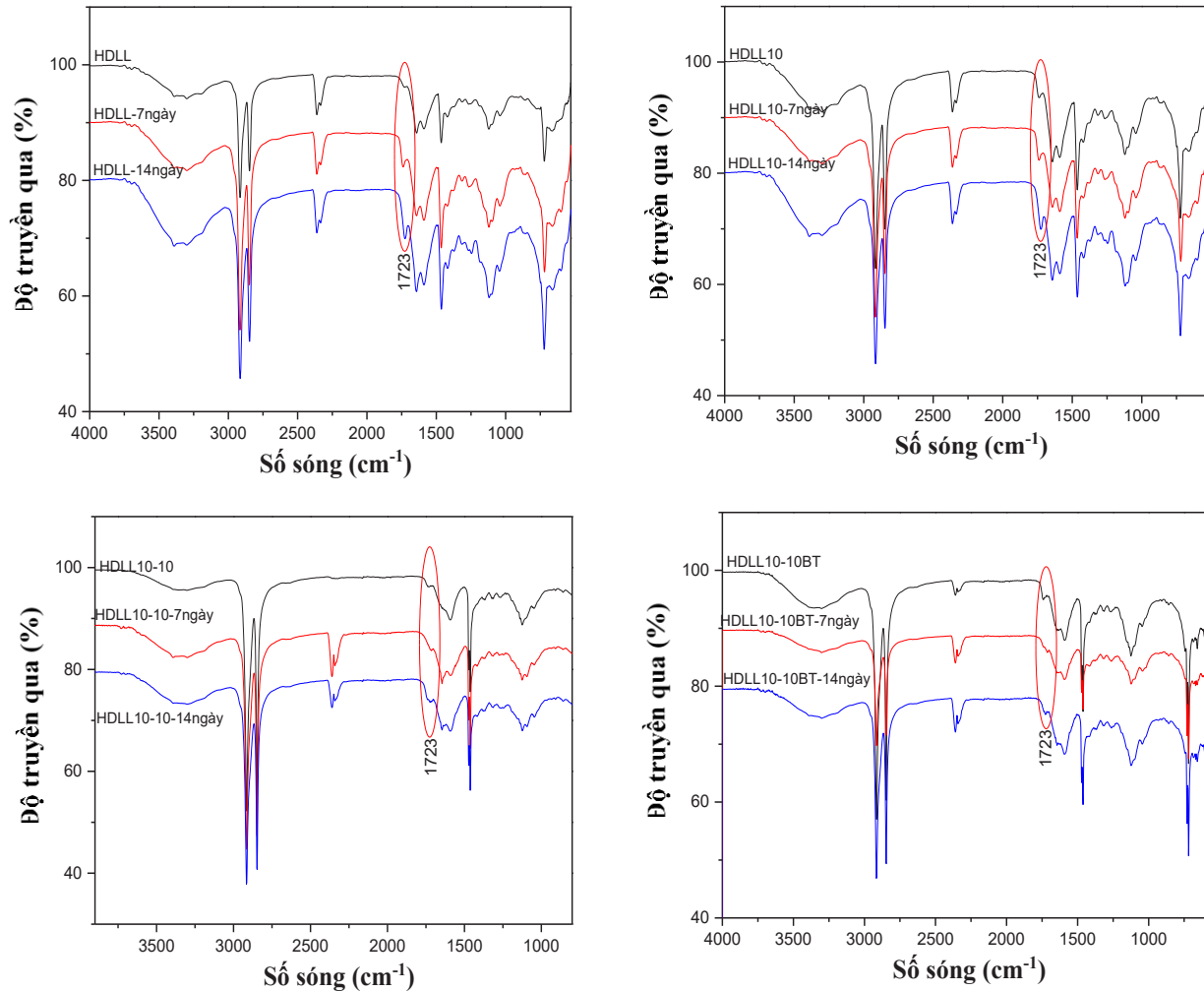
TT	Tên mẫu	Mô đun đàn hồi (MPa)			Độ bền kéo đứt RB (MPa)			Độ giãn dài khi đứt (%)			Độ cứng (shore D)		
		0	7	14	0	7	14	0	7	14	0	7	14
1	HDLL	435,7	254,3	271,8	33,3	23,1	21,51	938,3	698,4	134,9	44,0	40,0	37,0
2	HDLL10	489,5	272,1	241,9	28,4	21,2	18,7	818,4	636,4	228,7	46,0	40,0	39,0
3	HDLL10-10	587,2	497,6	271,7	20,6	20,0	18,8	362,6	299,5	131,7	47,0	45,0	43,0
4	HDLL10-10BT	585,7	501,7	281,4	21,2	20,9	20,7	393,7	363,7	141,7	50,0	46,0	44,0

3.3. Đánh giá sự thay đổi cấu trúc bằng phổ FTIR theo thời gian thử nghiệm gia tốc thời tiết khác nhau.

Hình 4 trình bày phổ IR của các mẫu HDLL, HDLL10, HDLL10-10 và HDLL10-10BT tại các thời điểm thử nghiệm gia tốc thời tiết khác nhau. Phổ của các mẫu này chỉ ra các đặc trưng của polyetylen với các pic cho nhóm CH no trong PE tại 2915 và 2847 cm^{-1} (dao động hóa trị), 1461 cm^{-1} (dao động biến dạng) và 729 cm^{-1} (dao động ngoài mặt phẳng). Các dao động của gypsum xuất hiện trong các mẫu HDLL10-10 và HDLL10-10BT với các số sóng tại 3300-3600 cm^{-1} và 1635 cm^{-1} đặc trưng cho các dao động hóa trị và biến dạng của nước trong gypsum, trong khi các dao động tại 1124 cm^{-1} là dao động của nhóm SO_4^{2-} , số sóng 500-600 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của các oxit kim loại có trong gypsum.

Dưới tác động của các điều kiện thử nghiệm gia tốc bao gồm: tia UV, nhiệt độ thử nghiệm và hơi ẩm, nhựa nền bị cắt mạch và tạo

thành các nhóm chức cacbonyl ($\text{C}=\text{O}$) [17]. Do vậy, đánh giá chỉ số CI sẽ phản ánh được khả năng bị oxy hóa quang, mức độ phân hủy từ đó có thể dự đoán được suy giảm tính chất. Quan sát trên hình 2 cho thấy, các mẫu đều có cường độ pic đặc trưng của nhóm $\text{C}=\text{O}$ tại 1723 cm^{-1} có xu hướng tăng dần theo thời gian thử nghiệm với các tốc độ khác nhau. Sự thay đổi được định lượng thông qua chỉ số CI của các mẫu trên bảng 2. Mẫu HDLL có chỉ số CI có giá trị và sự biến đổi mạnh nhất từ 0,031 lên 0,139 sau 14 ngày thử nghiệm, tăng gần 348%. Khi có mặt DBDPE, chỉ số CI đã tăng chậm hơn đáng kể chỉ còn 101%. Sự kết hợp của DBDPE với gypsum có và không biến tính giúp mẫu composit có độ bền chống oxy ổn định hơn đáng kể. Sau 14 ngày, sự thay đổi chỉ số CI được ghi nhận đối với mẫu HDLL10-10 và HDLL10-10BT lần lượt là 76 và 8. Sự khác biệt chủ yếu của 2 mẫu do sự phân tán đồng đều hơn của gypsum biến tính đã che chắn và bảo vệ nền HDPE/LLDPE tốt hơn.



Hình 4. Phổ hồng ngoại của các mẫu HDLL, HDLL10, HDLL10-10 và HDLL10-10BT tại các thời điểm thử nghiệm gia tốc thời tiết khác nhau 0 ngày, 7 ngày và 14 ngày.

Bảng 3. Chỉ số CI của các mẫu HDLL, HDLL10, HDLL10-10 và HDLL10-10BT tại các thời điểm thử nghiệm gia tốc khác nhau 0 ngày, 7 ngày và 14 ngày.

Tên mẫu	0 ngày		7 ngày		14 ngày	
	CI	% thay đổi	CI	% thay đổi	CI	% thay đổi
HDLL	0,031	0	0,094	202	0,139	348
HDLL10	0,069	0	0,094	36	0,139	101
HDLL10-10	0,017	0	0,022	29	0,030	76
HDLL10-10BT	0,038	0	0,039	3	0,041	8

3.4. Tính chất cháy

Khả năng cháy của các mẫu composite HDPE/LLDPE/gypsum/phụ gia chống cháy đã được thể hiện trong bảng 4. Mẫu HDLL có tốc độ cháy đạt giá trị là 25 mm/phút, đạt tiêu chuẩn cháy HB theo UL94. Khi có mặt 10 % phụ gia chống cháy, mẫu HDLL10 cháy có hiện tượng nhỏ giọt và tắt cháy sau 215,78 giây, đạt loại V2 theo tiêu chuẩn UL 94. Sự có mặt của gypsum giúp cải thiện thời gian tắt cháy của mẫu đối với cả mẫu biến tính và không biến tính. Theo đó,

HDLL10-10 có thời gian tắt là 190,4 giây đạt mức chống cháy V2 mà không xuất hiện nhỏ giọt, như vậy thời gian cháy giảm 25 giây so với mẫu HDLL10. Vai trò của gypsum đã được thể hiện nhờ sự giải phóng nước trong gypsum trong giai đoạn đầu, cũng như độ bền nhiệt của CaSO₄ giúp làm chậm quá trình gây cháy và sự xâm nhập của các tác nhân gây cháy vào trong mẫu. Ở hàm lượng chống cháy và gypsum đủ lớn tạo ra hiệu ứng liên hợp giúp cải thiện khả năng chống cháy của vật liệu trở nên tốt hơn [16]. Sự hiện diện của gypsum biến tính cũng cải thiện khả năng chống cháy của hỗn hợp HDLL với thời gian cháy

chỉ còn là 173,63 giây, rút ngắn được 42 giây so với mẫu HDLL10. Điều này có được là do tương tác giữa các pha đã cải thiện dẫn tới sự phân tán gypsum tốt hơn trong nhựa nền, hình thành lớp bền nhiệt làm chậm sự phân hủy của hỗn hợp polyme, do đó cải thiện hơn nữa khả năng ức chế ngọn lửa của hệ thống hỗn hợp.

Quan sát sự khả năng chống cháy của các mẫu sau khi thử nghiệm gia tốc thời tiết cho thấy có xu hướng thay đổi trái ngược nhau. Các mẫu HDLL không có phụ gia chống cháy có tốc độ cháy tăng lên từ 25 mm/phút lên 40 mm/phút có thể là do quá trình phân hủy mạch của HDPE và LLDPE dưới tác động của tia UV dẫn tới khả năng bắt cháy sớm hơn. Trong khi các mẫu có phụ gia chống cháy có thời gian cháy giảm dần. Kết quả này có thể do DBDPE có khả năng phân hủy thành các gốc tự do, hoặc tạo thành các phân tử lượng thấp hơn, nhờ đó có thể kích hoạt khả năng chống cháy ở nhiệt độ thấp hơn. Điều này giúp ngăn chặn khả năng cháy của vật liệu. Bên cạnh đó, sự phân tán đồng đều của gypsum biến tính giúp giảm sự phân hủy của các polyme, nhờ đó cải thiện hiệu quả chống cháy. Kết quả là mẫu compozit HDLL10-10 BT có thời gian cháy đạt giá trị thấp nhất là 125,7 giây. Tuy nhiên, kết quả này mới chỉ đánh giá thời gian tắt cháy của các mẫu với 14 ngày thử nghiệm gia tốc quang nhiệt ẩm, ảnh hưởng của phụ gia chống cháy và gypsum với các thời gian thử nghiệm dài hơn là cần thiết với các nghiên cứu sâu hơn.

Bảng 4. Khả năng chống cháy của các mẫu HDLL, HDLL10, HDLL10-10 và HDLL10-10BT với các thời gian thử nghiệm khác nhau

TT	Mẫu	Thời gian cháy (s) 6 lần đốt		
		Ban đầu	5 ngày	14 ngày
1	HDLL*	25,1	33,5	40,2
2	HDLL10**	215,8	210,6	201,0
3	HDLL10-10**	190,4	271,2	133,9
4	HDLL10-10BT**	173,6	253,1	125,7

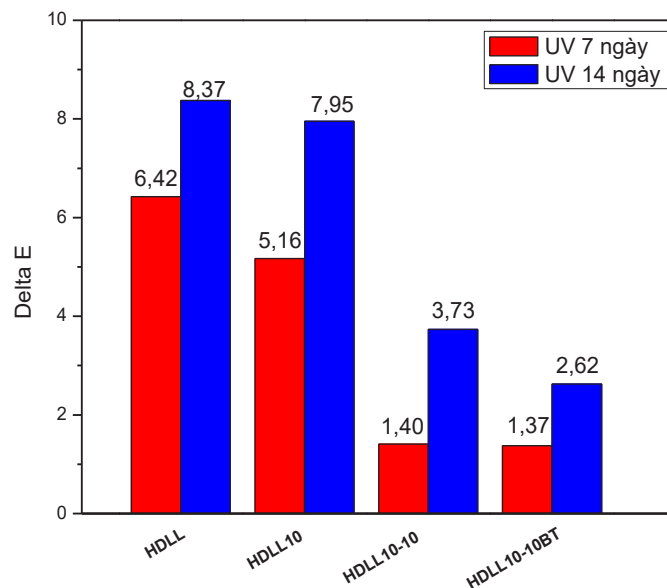
* đo theo phương pháp cháy ngang theo UL94

** đo theo phương pháp cháy đứng theo UL94

3.5. Sự thay đổi màu sắc của mẫu theo thời gian thử nghiệm gia tốc thời tiết khác nhau

Sự thay đổi màu sắc của vật liệu chủ yếu do sự thay đổi cường độ hoặc do các nhóm chức mang màu mới xuất hiện. Đối với các mẫu polyme compozit sử dụng phụ gia chống cháy và gypsum, sự thay đổi màu chủ yếu gây ra bởi quá trình oxy hóa polyme dẫn tới sự hình thành các nhóm chức C=O. Từ đồ thị hình 5 cho thấy, sự thay đổi màu sắc tăng dần theo thời gian thử nghiệm. Các mẫu sau 14 ngày thử nghiệm thay đổi rõ hơn so với các mẫu 7 ngày. Xu hướng này có sự tương đồng với kết quả thay đổi chỉ số CI. Trong đó mẫu HDLL thay đổi rõ nhất với độ lệch màu sau 14 ngày ghi nhận là 8,37 so với chính nó tại thời điểm ban đầu. Trong khi mẫu HDLL10-10BT ghi

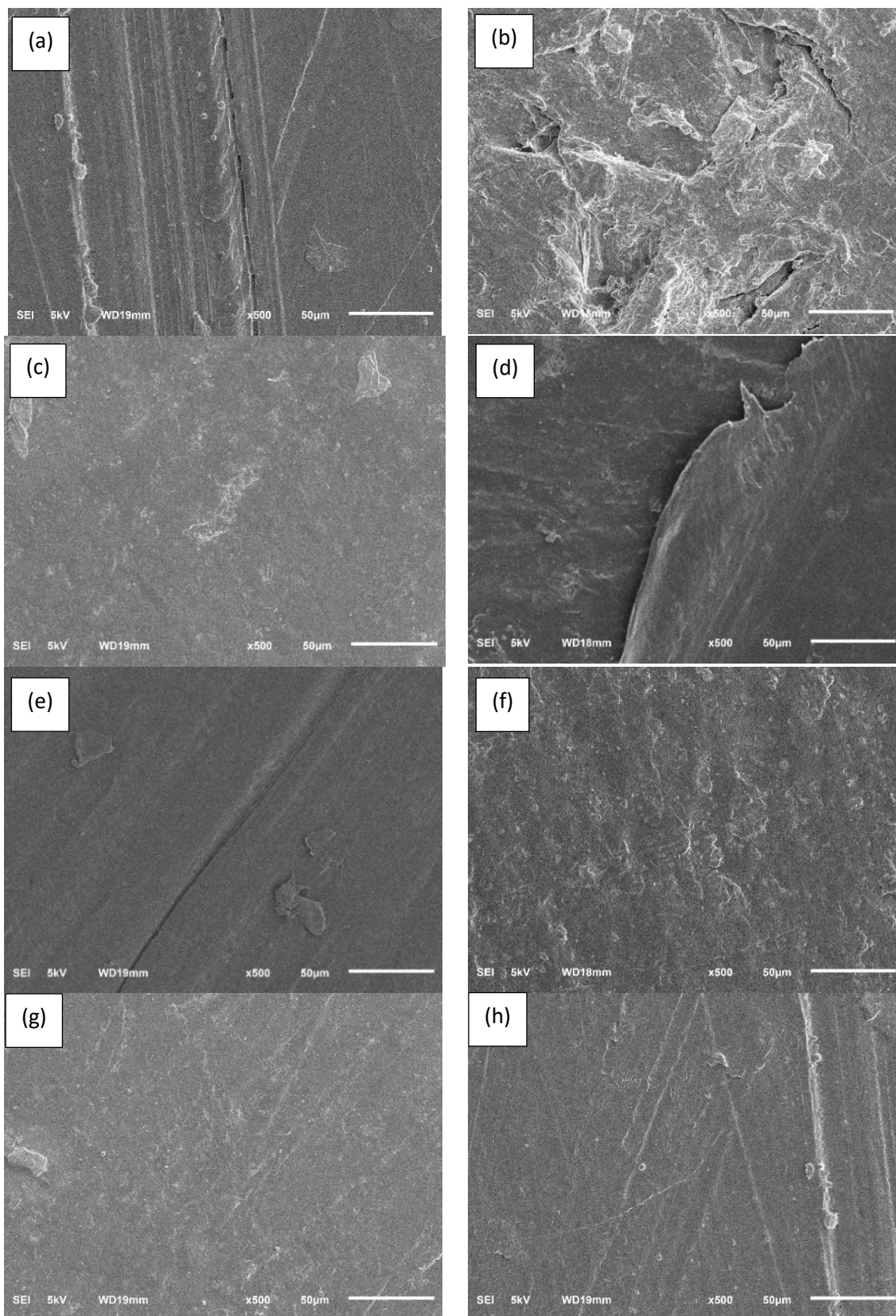
nhận sự thay đổi thấp nhất với độ lệch màu 2,62 gần như khó nhận sự thay đổi này khi quan sát bằng mắt thường. Như vậy, gypsum giúp bảo vệ và giữ màu sắc của vật liệu ổn định hơn trong điều kiện thử nghiệm gia tốc thời tiết.



Hình 5. Sự thay đổi màu sắc (ΔE) của các mẫu HDLL, HDLL10, HDLL10-10 và HDLL10-10BT tại các thời điểm thử nghiệm khác nhau.

3.6. Sự thay đổi hình thái cấu trúc trước và sau khi thử nghiệm

Hình 6 trình bày ảnh cấu trúc bề mặt của các mẫu HDLL, HDLL10, HDLL10-10 và HDLL10-10BT ban đầu và sau 14 ngày thử nghiệm. Nhìn chung, các mẫu ban đầu đều có bề mặt bằng phẳng, nhẵn và ít khuyết tật. Tuy nhiên, sau khi thử nghiệm gia tốc thời tiết, trên bề mặt các mẫu xuất hiện nhiều khuyết tật với các mức độ khác nhau. Trên hình 6(b) là ảnh cấu trúc bề mặt của mẫu HDLL với những vết gãy lớn và sâu bên trong cấu trúc của nhựa nền. Đây là kết quả tác động của tia UV gây ra sự oxy hóa quang cấu trúc HDPE hình thành nên các vết gãy lớn. Điều này gây ra sự suy giảm tính chất cơ học, làm tăng chỉ số CI và màu sắc. Trong khi đó, mẫu HDLL10 cũng xuất hiện vết nứt sâu trên bề mặt mẫu nhưng với mật độ ít hơn. Điều này cũng phản ánh khả năng chống UV và oxy hóa quang của DBDPE với mức độ thấp. Khi sử dụng gypsum, nhờ khả năng che chắn tốt đã ngăn sự phân hủy, oxy hóa quang nhiệt, nhờ đó bề mặt của các mẫu HDLL10-10 và HDLL10-10BT trước và sau khi thử nghiệm oxy hóa nhiệt (hình 6(e), (f), (g), (h)) hầu như không xuất hiện khuyết tật. Kết quả này phản ánh sự bền vững của cấu trúc dưới ảnh hưởng của tia UV làm cho tính chất cơ học sự ổn định cấu trúc của vật liệu được đảm bảo. Tác giả Trần Hữu Trung [18] cũng cho rằng, sự có mặt của gypsum có thể cải thiện độ bền màu sắc và tuổi thọ cho nhựa nền HDPE. Như vậy, vật liệu khi được sử dụng ngoài môi trường tự nhiên, có độ bền và tuổi thọ lâu hơn.



Hình 6. Ảnh SEM bề mặt của các mẫu (a, b) HDLL, (c, d) HDLL10, (e, f) HDLL10-10 và (g, h) HDLL10-10BT với độ phóng đại 500 tại thời điểm ban đầu và sau 14 ngày thử nghiệm gia tốc thời tiết.

4. Kết luận

Từ các kết quả nghiên cứu cho thấy, EBS giúp quá trình gia công vật liệu HDPE/LLDPE/gypsum/phụ gia chống cháy trở nên dễ dàng hơn. Các mẫu sử dụng gypsum và gypsum biến tính không những có thể cải thiện tính chất cơ học cho nhựa nền HDPE/LLDPE mà còn ngăn chặn tốt sự suy giảm dưới tác động tia UV. Sự cải thiện lớn nhất về độ bền kéo và độ bền uốn đã đạt được tại 10%kl của gypsum biến tính. Sự kết hợp của DBDPE với gypsum có và không biến tính giúp mẫu compozit có độ bền chống oxy ổn định hơn đáng kể. Sau 14 ngày, sự thay đổi chỉ số CI được ghi nhận đối với mẫu HDLL10-10 và HDLL10-10BT lần lượt là 76 và 8. Sự khác biệt trên được giải thích do sự phân tán đồng đều hơn của gypsum biến tính trong nhựa nền làm tăng khả năng che chắn và bảo vệ nền HDPE/LLDPE tốt hơn. Mẫu compozit HDLL10-10 BT có thời gian cháy đạt giá trị thấp nhất là 125,7 giây. Mẫu HDLL10-10BT ghi nhận sự thay đổi màu sắc thấp nhất với độ lệch màu 2,62, khó nhận ra sự thay đổi này khi quan sát bằng mắt thường. Như vậy, gypsum giúp bảo vệ và giữ màu sắc của vật liệu ổn định hơn trong điều kiện thử nghiệm gia tốc thời tiết, giúp vật liệu có độ bền và tuổi thọ cao hơn khi được sử dụng ngoài môi trường tự nhiên.

Lời cảm ơn

Nhóm tác giả chân thành cảm ơn Bộ Công an đã cấp kinh phí thực hiện đề tài “Nghiên cứu chế tạo vật liệu polyme compozit từ HDPE và thạch cao phế thải biến tính, ứng dụng chế tạo ống nhựa xoắn đạt tiêu chuẩn chống cháy Việt Nam”, mã số BCN.2022.C07.01.

Tài liệu tham khảo

- [1]. Thái Hoàng, Nguyễn Thúy Chinh: *Sách chuyên khảo nâng cao khả năng kim hãm và chống cháy polymer nhiệt dẻo bằng các phụ gia kích thước nano và micro*.
- [2]. B.K. Kandola, L. Krishnan, J.R. Ebdon, Blends of unsaturated polyeste and phenolic resins for application as fire-resistant matrices in fibre-reinforced composites: Effects of added flame retardants, *Polymer Degradation and Stability* 106, 129-137 (2014).
- [3]. S. Bocchini, G.F. Camino, Retardancy of polymeic materials-chapter 4: Halogencontaining flame retardants, *CRC PressTaylor & Francis Group*, 75-100 (2010).
- [4]. I.V.D. Veen, J. Boer, Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis, *Chemosphere* 88, 1119-1153 (2012).
- [5]. Nguyễn Vũ Giang, Đỗ Quang Trung, Trần Hữu Trung, Mai Đức Huynh, Nguyễn Quang Minh, “Nghiên cứu tính chất cơ lý và cấu trúc của vật liệu compozit nhựa nền polypropylene và thạch cao”, *Tap chí Hóa học*, T52 (1), 101-106, 2014.
- [6]. Nguyen Vu Giang and Myung Yul Kim (2006), Ảnh hưởng của lớp phủ ngoài axit stearic lên màng lọc chất thải – thạch cao trong hỗn hợp PVC/thạch cao phế thải, *Hội nghị khoa học lần thứ 20, ĐHBK Hà Nội*, số 12. 237-241.
- [7]. A. Vimmrova, M. Keppert, L. Svoboda, R. Cerny, Lightweight thạch cao composites: design strategies for multi-functionality, *Cem. Concr. Compos.* 33 (2011) 84-89.
- [8]. A.A. Khalil, A. Tawfik, A.A. Hegazy, M.F. El-Shahat, Effect of some waste additives on the physical and mechanical properties of thạch cao plaster composites, *Constr. Build. Mater.* 68 (2014) 580-586.
- [9]. N.F. Medina, M.M. Barbero-Barrera, Mechanical and physical enhancement of thạch cao composites through a synergic work of polypropylene fiber and recycled isostatic graphite filler, *Constr. Build. Mater.* 131 (2017) 165-177.
- [10]. N.F. Medina, M.M. Barbero-Barrera, R. Bustamante, Improvement of the properties of thạch cao-based composites with recycled isostatic graphite powder from the milling production of molds for Electrical Discharge Machining (EDM) used as a new filler, *Constr. Build. Mater.* 107 (2016) 17-27.
- [11]. Jan F. Rabek (1989), Experimental Methods in polymer Chemistry, *John wiley & sons*, NewYork.
- [12]. Sittiporn Ngamsurat, et al. (2011), Curing characteristics of natural rubber filled with thạch cao, *Energy Procedia*, 8, 452-458.
- [13]. Marius Muariu, Lei Bonnaud, Paint Yoann, Gaelle Fontaine, Serge Bourbigot, Pholippe Dubois (2010), New trends in polylactide (PLA)-based materials: “Green” PLA- Calcium sulfate (nano) composites tailored with Flame retardant propeties. *Polymer Degradation and Stability* Volume 95, Issue3, pages 374-381.
- [14]. Cong Zhu, Jianxin Zhang, Jiahui Peng, Wenxiang Cao, Jiangsen Liu (2018), Physical and mechanical properties of thạch cao-based composites reinforced with PVA and PP fibers, *Construction and Building Materials*, Pages 695-705.
- [15]. T. Ramos, L.C. Mendes (2014), Recycled high-density polyethylene/thạch cao composites: evaluation of the microscopic, thermal, flammability, and mechanical properties, Vol.7, No. 2, 199-208.
- [16]. Báo cáo tổng kết đề tài cấp Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam giai đoạn 2008-2009 (2009), “Nghiên cứu chế tạo vật liệu compozit từ một số nhựa nhiệt dẻo (PE, PP, EVA)/tro bay nhà máy nhiệt điện và ứng dụng làm một số sản phẩm dân dụng”, Hà Nội.
- [17]. M. Muasher, M. Sain, “The efficacy of photostabilizers on the color change of wood filled plastic composites”, *Polymer Degradation and Stability*: Part 91 (2006), 1156-1165.
- [18]. Tran Huu Trung, Mai Duc Huynh, Tran Thi Mai, Nguyen Huu Dat, Nguyen Thi Dieu Linh, Nguyen Thi Thu Trang, Thai Hoang, Nguyen Vu Giang, “Study on UV resistance of high density polyethylene composite using waste gypsum”, *Journal of Catalysis and Adsorption*, vol. 10 (1S) (2021), 153-157.