



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ**

(11)



2-0002849

(51)⁷ **D06M 13/00; C09K 21/02; C09K 21/14**

(13) **Y**

(21) 2-2019-00593

(22) 25/12/2019

(45) 25/03/2022 408

(43) 25/02/2020 383A

(73) Viện Hóa Sinh Biển - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VN)
Nhà A23, số 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, thành phố Hà
Nội

(72) Nguyễn Phương Thảo (VN); Nguyễn Hoài Nam (VN); Nguyễn Văn Thanh (VN);
Nguyễn Xuân Cường (VN); Nguyễn Văn Chiến (VN); Nguyễn Quốc Trung (VN);
Võ An Quân (VN).

(54) **QUY TRÌNH CHẾ TẠO MÀNG KEO TANNIN - CHITOSAN - NANOCCLAY TRÊN VẢI
ĐỀ CHỐNG CHÁY**

(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình chế tạo màng trên vải trong môi trường nước có chứa keo tanin (chiết xuất từ cây Dà quánh (*Ceriops decandra*)) - chitosan - nanoclay để cải thiện khả năng chống cháy của vải mà không chứa các thành phần hóa chất độc hại như bo, phospho, clo... để trong quá trình phân hủy nhiệt sẽ không sinh khí độc hại thứ cấp. Cụ thể hơn, giải pháp này đề cập đến các công đoạn chuẩn bị các hợp phần nguyên liệu bằng bốn công đoạn riêng biệt. Sau bốn công đoạn này, các hợp phần nguyên liệu tạo màng tráng phủ được sử dụng cho hai phương pháp khác nhau là tạo màng hỗn hợp nhiều lần tráng trên vải và tạo màng từng lớp với đa lớp được lắp ghép. Trong cả hai phương pháp tạo màng trên thì hợp phần có chứa keo tanin (chiết xuất từ cây Dà quánh) làm nhiệm vụ chính là liên kết màng chống cháy với nền vải đồng thời tạo liên kết ngang khóa mạch chitosan chống hiện tượng rửa ẩm (hay tái hòa tan trong nước).

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích này đề cập đến quy trình chế tạo màng trên vải trong môi trường nước có chứa keo tanin (chiết xuất từ cây Dà quánh (*Ceriops decandra*)) - chitosan - nanoclay để cải thiện khả năng chống cháy của vải mà không chứa các thành phần hóa chất độc hại như bo, phospho, clo... để trong quá trình phân hủy nhiệt sẽ không sinh khí độc hại thứ cấp.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Dịch keo thực vật được chiết xuất từ cây Dà quánh (gồm lá, gỗ, vỏ cây và rễ). Để duy trì tuổi thọ của các dụng cụ đánh cá làm từ các vật liệu cotton hay các loại sợi tổng hợp, vốn chỉ kéo dài được vài tháng, ngư dân đã thuộc lưới bằng chất nhuộm từ vỏ cây rừng ngập mặn. Hàm lượng tannin trong chất nhuộm lưới khác nhau tùy theo loài cây và tùy địa phương. Vỏ của cây Đưng (*Rhizophora mucronata*) và Dà quánh (*Ceriops decandra*) được xếp hạng cao nhất với hàm lượng tannin khoảng 29%.

Chitosan (một dẫn xuất của chitin - vật liệu hữu cơ phổ biến thứ hai trong tự nhiên sau cellulose) thông thường là một polysaccharide mạch thẳng được cấu tạo từ các D-glucosamin (đơn vị đã deacetyl hóa) và N-acetyl-D-Glucosamin (đơn vị chứa nhóm acetyl) liên kết tại vị trí β -(1-4). Chitosan thân thiện với môi trường, không độc hại, phân hủy sinh học và có khả năng kháng khuẩn. Chitosan đã được chứng minh là có thể được hòa tan và dẫn điện do cấu trúc phân tử mang điện tích dương tại các nhóm $-NH_x$ (x từ 1 đến 3) phân bố dọc phân tử. Chitosan có nhiệt độ nóng chảy từ 309 đến 311 độ C; khi phân hủy nhiệt trong môi trường có oxi thì bị than hóa mà không cháy hình thành ngọn lửa.

Nanoclay là sản phẩm tinh chế từ bentonit với tên gọi “Montmorillonite - MMT”. Sản phẩm cuối sau chế biến thường được sử dụng dạng nanoclay Na-MMT có cấu trúc dạng tấm với kích thước trung bình khoảng $200 \div 300$ nm. MMT có khả năng cách nhiệt; nhiệt phân hủy MMT trong môi trường có oxi của rất cao (> 100 độ C).

Các giải pháp liên quan đến việc cải thiện khả năng chống cháy của vải như: WO 2009011944A2 trong đó thảm sợi bao gồm các bộ phận nano chitosan (các sợi chitosan có thể có đường kính trung bình khoảng 50 đến 125 nanomet, và tốt hơn nữa là khoảng 55 đến khoảng 110 nanomet) liên quan đến việc áp dụng chất lỏng

tích điện để hình thành các đặc tính mong muốn cho một ứng dụng mong muốn. Nó liên quan đến một điện áp cao được áp dụng cho dung dịch polymer hòa tan hoặc chảy lỏng (Electrospinning). Khi điện tích đạt đến điểm ngưỡng, dòng dung dịch sẽ phát triển ở đầu nguồn dưới dạng hình nón Taylor. Theo công bố khác, US 2008/0171823 A1 đã hướng đến một chất phụ gia chống cháy bao gồm các ống nano carbon có đặc tính chống cháy. Phụ gia chống cháy của công bố này bao gồm khoảng 25% trọng lượng của ống nanocarbon, còn lại là các phụ gia trong đó có chitosan được liên kết ngang với các polyme khác như PVA, PHEMA... . Trong US20150073071A1 đã mô tả lớp phủ chống cháy bao gồm poly (dopamin) và tris (hydroxymetyl) aminometan) hoặc amoniac khí. Thành phần lớp phủ có thể bao gồm ít nhất một thành phần bổ sung được chọn từ nhóm bao gồm melamin, đất sét anion (nanoclay dạng Na-MT), hợp chất chứa phospho, hợp chất chứa amin như chitosan, aluminosilicat, oxit silic và các kết hợp của chúng. Cũng cung cấp các phương pháp để hình thành các thành phần lớp phủ chống cháy và các phương pháp để tăng cường các đặc tính chống cháy của chất nền. Trong CN104072633A cung cấp các phương pháp để hình thành các thành phần lớp phủ chống cháy trong đó có sử dụng chitosan, nanoclay nhưng sử dụng phụ gia có chứa có chứa phospho làm tác nhân liên kết ngang và hỗ trợ chịu cháy. WO2008005936A2 mô tả một vật liệu không dệt chống cháy và quy trình sản xuất trên nền ma trận sợi cellulose có một phần nhỏ chitosan nhưng sử dụng $B_4O_7^{3-}$, PO_4^{3-} ... làm tác nhân liên kết ngang và phụ gia chống cháy.

Các công trình công bố khác cho lớp phủ chống cháy trên vải trên cơ sở chitosan-nanoclay cũng đã mô tả dạng hỗn hợp (Neves, M., Hashemi Zadeh Haghighi, S.J., Yoshino, T., Uemura, K., et al., *Development and Characterization of Chitosan-Nanoclay Composite Films for Enhanced Gas Barrier and Mechanical Properties*. Vol. 2. 2016. 1-7) hay lắp ghép từng lớp (Li Zhong-Fang, Zhang Chuan-Jie, Cui Li, Zhu Ping, Yan Chao, Liu Yun (2017), *Fire retardant and thermal degradation properties of cotton fabrics based on APTES and sodium phytate through layer-by-layer assembly*, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 123, 216-223) giữa chitosan (mang điện tích dương) và nanoclay (Na-MMT mang điện tích âm) với các tỉ lệ thành phần và điều kiện tráng phủ khác nhau; nhưng màng hình thành có một số nhược điểm là màng sau khi khô trở nên cứng, có khả năng tái hòa tan trong nước và rửa ẩm, khi gia công tạo hình dễ bị bong tróc khỏi nền vải...

Như vậy, các phương pháp được nêu trên hoặc phải tiêu tốn năng lượng để

nâng nhiệt chảy và tráng phủ hoặc phải sử dụng hóa chất chứa bo, phospho, clo... mà trong quá trình phân hủy nhiệt dễ sinh khí độc hại thứ cấp; hoặc không hóa dẻo và khóa mạch được màng chitosan để tránh hiện tượng rửa ẩm hay tái hòa tan.

Thành phần keo tannin từ cây Đà quánh (là các polyphenol tự nhiên có hoạt tính liên kết mạnh với protein và các phân tử sinh học khác như polysaccharides và lipid. Sự gắn kết của tannin với những phân tử này là do sự liên kết hydro và / hoặc tương tác kỵ nước, ngoài sự tương tác tĩnh điện. Trong một số trường hợp, liên kết cộng hóa trị cũng là thuộc tính tương tác với protein) sử dụng trong giải pháp trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Thành phần hóa học của keo tannin từ cây Đà quánh chiết xuất trong hệ dung môi khác nhau (%)

Thành phần hóa học	Ethanol + nước sạch	Nước sạch
Phenolic	25,82	26,70
Flavonoit	21,29	24,72
Saponin	6,01	10,23
Alkaloids	18,09	15,17
Tannin	28,79	23,17

Thành phần khoáng của nanoclay Na-MMT sau chế biến từ nguồn bentonit của Di Linh – Lâm Đồng – Việt Nam được trình bày trong bảng 2.

Bảng 2: Thành phần khoáng của nanoclay Di Linh – Lâm Đồng (Na-MMT).

Thành phần	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaCO ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O (Na ₂ O)	TiO ₂	MnO	MgO	Khác
% Wt	24,468	61,629	0,111	9,253	1,368	0,924	0,034	2.193	≤0,02

Cho đến nay, đã có nhiều giải pháp để chống cháy cho vải và quy trình sản xuất trên nền ma trận sợi cellulose hoặc các sợi tổng hợp có chứa chitosan và khoáng sét dạng nanoclay để sử dụng một cách hiệu quả nhưng vẫn (hoạt ít) sử dụng hóa chất kèm theo thiết bị cũng như yêu cầu điều kiện vận hành. Do đó, việc tìm kiếm giải pháp và xây dựng quy trình công nghệ chế tạo màng tráng phủ chống cháy trên vải từ nguồn nguyên liệu thiên nhiên, thân thiện môi trường (ổn định cấu trúc, khả năng bám dính và có độ bền nhiệt) góp phần sử dụng hợp lý tài nguyên khoáng sản

để thay thế vật liệu nhập ngoại là một nhu cầu cấp thiết trong lĩnh vực này.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Mục đích của giải pháp hữu ích là đề xuất quy trình chế tạo màng trên vải trong môi trường nước có chứa keo tanin(chiết xuất từ cây Dà quánh (*Ceriops decandra*)) - chitosan - nanoclay để cải thiện khả năng chống cháy của vải mà không chứa các thành phần hóa chất độc hại.

Để đạt được các mục đích đó, giải pháp hữu ích đề xuất thành phần tạo màng chống cháy trên vải và quy trình áp dụng mà trong đó, điểm khác biệt của quy trình này với các quy trình trước đó là:

Sử dụng keo tannin từ cây Dà quánh để: i) tạo liên kết tốt cho lớp phủ chống cháy chitosan-nanoclay trên nền vải. ii) khóa mạch chitosan (tạo liên kết ngang) để xử lý hiện tượng rửa ẩm (hay tái hòa tan) trong môi trường nước. Khi đó, quá trình hình thành màng tạo thành một ma trận sợi liên kết xen kẽ lớp nanoclay được tiến hành một cách hiệu quả và được cải thiện hơn so với những đề xuất trước đó (giảm hẳn khả năng tái hòa tan của chitosan, dễ dàng hóa dẻo màng bằng glycol hay collagen...). Quy trình được xây dựng dựa trên bản chất và thành phần keo tannin từ cây Dà quánh, chitosan và Na-MMT đã phân tích và được trình bày trong bảng 1.

Cụ thể, quy trình chế tạo màng keo tanin thực vật – chitosan – nanoclay trên vải để chống cháy theo giải pháp hữu ích bao gồm các bước sau:

(i) chuẩn bị dịch keo thực vật bằng cách chiết suất keo từ cây Dà quánh; sau đó được cô đặc bằng cách cô trong nồi cách thủy được duy trì ở nhiệt độ 45 °C cho đến khi thu được dịch đặc đen nâu;

(ii) chuẩn bị hệ dịch huyền phù nanoclay Na-Montmorillonit (Na-MMT) bằng cách phân tán lượng Na-MMT trong dung dịch nước và khuấy liên tục.

(iii) chuẩn bị dịch chitosan bằng cách hòa tan chitosan trong dung dịch có chứa 1% axit axetic và phụ gia hóa dẻo và chất làm ổn định cho đến khi chitosan được hòa tan hoàn toàn;

(iv) chuẩn bị dung dịch phủ tatin thực vật – chitosan – nanoclay bằng cách trộn dịch keo thực vật, dịch huyền phù nanoclay và dịch chitosan thu được ở trên với nhau;

(v) chuẩn bị nền vải bằng cách ngâm vải nền trong dung dịch $\text{NaOH} + \text{NaHCO}_3$

(1;1) 2% khối lượng ở 90 độ C trong 2 giờ, để loại bỏ lớp hồ vải, sau đó, rửa sạch và sấy khô vải ở 70-80°C trong 2 giờ; và

(vi) tráng phủ vải đã được chuẩn bị từ bước (v) nêu trên với dung dịch phủ tanin thực vật –chitosan – nanoclay thu được từ bước (iv) nêu trên, sau đó làm khô vải để thu được vải được tráng phủ tanin thực vật –chitosan – nanoclay có khả năng chống cháy.

Các ưu điểm của giải pháp hữu ích gồm:

a) Không sử dụng các hóa chất có chứa các hợp chất của bo, phospho, clo... để tạo liên kết ngang ổn định chitosan và liên kết tốt lớp phủ với nền vải. Hệ lớp phủ này có thể tráng phủ trực tiếp một lần hay nhiều lần tùy mục đích sử dụng. Không cần sử dụng các nguồn năng lượng và các thiết bị phức tạp để gia nhiệt.

b) Các hợp chất của keo thực vật /chitosan/ Na-MMT sau tráng phủ có thể được loại bỏ phần dư thừa. Phần dư thừa này dạng bùn dễ dàng phân hủy sinh học hoàn toàn tạo mùn tốt cho đất mà không cần xử lý môi trường;

c) Toàn bộ các hợp chất trong hệ lớp phủ đều có nguồn gốc tự nhiên; không độc hại trong toàn bộ quá trình gia công tráng phủ. Đây là hướng phát triển phù hợp với xu hướng công nghệ hóa học xanh đang được thế giới quan tâm.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Sau đây giải pháp hữu ích sẽ được mô tả chi tiết có dựa vào các hình vẽ, trong đó:

Hình 1. Sơ đồ tổng quát quy trình chuẩn bị nguyên liệu chế tạo lớp phủ chống cháy trên vải.

Hình 2. Sơ đồ công nghệ chế tạo lớp phủ chống cháy phương pháp hỗn hợp.

Hình 3: Sơ đồ công nghệ chế tạo lớp phủ chống cháy phương pháp lắp ghép từng lớp.

Hình 4. Một số hình ảnh hình thái học của lớp phủ chống cháy.

Hình 5. Giải đồ phân tích nhiệt TGA của hệ lớp phủ chống cháy hỗn hợp

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Giải pháp hữu ích được xây dựng dựa trên nền tảng công nghệ và hóa học xanh (nguyên liệu có nguồn gốc hoàn toàn tự nhiên) trong đó phương pháp không sử dụng hóa chất độc hại hay bay hơi để đảm bảo độ sạch cao và chất lượng của sản phẩm mục tiêu, và do đó có thể dễ dàng điều chỉnh các thông số của quá trình để tách và làm sạch sản phẩm dễ dàng.

Như được thể hiện trên hình 1, quy trình chuẩn bị các hợp phần nguyên liệu từ nguồn gốc tự nhiên thu được theo giải pháp hữu ích bao gồm bốn công đoạn chính sau:

- Công đoạn chuẩn bị keo thực vật (**K1**): dịch keo thực vật được chiết xuất từ cây Đà quánh (gồm lá, gỗ, vỏ cây và rễ); sau đó được cô đặc bằng cách cô trong nồi cách thủy được duy trì ở nhiệt độ 45 °C cho đến khi thu được dịch đặc đen nâu (tổng lượng tanine khoảng 40 ÷ 45 g/l) và chúng được giữ trong bình chứa kín và làm lạnh ở 2 ÷ 4°C cho đến khi sử dụng (trong vòng 06 tháng);

- Công đoạn chuẩn bị dung dịch chitosan (CS): theo tỷ lệ nhất định trong dung dịch nước chứa axit axetic 1% (đạt pH 5-6,5). Sau đó được bổ sung hỗn hợp 1;1 glycol-collagen (0,1-0,3 % khối lượng dung dịch CS)

- Công đoạn chuẩn bị hệ dịch huyền phù nanoclay Na-MMT theo tỷ lệ nhất định phân tán hoàn toàn trong dung dịch nước (pH 6,5-7)

- Công đoạn chuẩn bị nền vải: nền vải được chia làm 3 loại là vải cotton; vải phacotton; vải sợi 100 % PE. Trong giải pháp hữu ích này sử dụng nền vải cotton được ngâm trong dung dịch NaOH +NaHCO₃ (1;1) 2% khối lượng ở 90 độ C trong 2 giờ, để loại bỏ lớp hồ vải, sau đó, rửa sạch và sấy khô vải ở 70-80oC trong 2 giờ.

Sau bốn công đoạn này, các hợp phần nguyên liệu tạo màng tráng phủ được sử dụng cho hai phương pháp khác nhau là tạo màng hỗn hợp và tạo màng từng lớp. Sau đây, từng công đoạn của quy trình theo giải pháp hữu ích sẽ được mô tả một cách chi tiết trên hình 2 và 3.

Sơ đồ hình 2 thể hiện công đoạn tạo màng bằng phương pháp hỗn hợp:

Các công đoạn gồm tạo hỗn hợp Na-MMT/ CS từ các hợp phần riêng rẽ được chuẩn bị từ công đoạn 1 và 2 (sơ đồ hình 1) để tạo thành hệ nanoclay Na-MMT biến tính CS (đã được tính toán dựa trên dung lượng trao đổi ion của Na-MMT và tỉ phần Na-MMT/ CS được khảo sát cho thử nghiệm cháy cho khả năng kháng cháy tốt nhất đồng thời màng đạt độ che phủ và độ dẻo dai nhất). Sau công đoạn này, sản phẩm thu được là nanoclay Na-MMT biến tính CS có thể sử dụng ngay dạng phân tán trong dung dịch hoặc sấy loại nước (100 độ C) để thu dạng bột khô bảo quản. Khi cần sử dụng, ta chỉ cần phân tán lại trong dung dịch nước theo hàm lượng mong muốn.

Keo tanin(ký hiệu K1 - được chuẩn bị từ công đoạn 3 trong sơ đồ hình 1) được lấy theo tỉ lệ % khối lượng (tính theo hàm rắn) so với chitosan với tỉ lệ hợp phần tanin

(dạng axit tanic, ganic, và gelatin...) đã được tính toán phù hợp sử dụng để tạo liên kết chéo CS tùy thuộc yêu cầu dẻo hóa và độ thông khí.

Sau đó, dung dịch keo thực vật được bổ sung vào hệ hỗn hợp Na-MMT/ CS đã biến tính ở trên và toàn bộ hệ được phân tán và gia nhiệt đến nhiệt độ nhất định. Sau khi hệ ổn định thì vải nền (đã chuẩn bị từ công đoạn 4 trong sơ đồ hình 1) được đưa vào tẩm phủ trong hệ (chiều dày lớp màng tùy thuộc số lần tẩm tráng).

Sơ đồ hình 3 mô tả công đoạn tạo màng bằng phương pháp lắp ghép từng lớp:

Các công đoạn gồm tạo dung dịch chứa chitosan; dung dịch chứa Na-MMT và dung dịch chứa keo thực vật từ các hợp phần riêng rẽ được chuẩn bị từ công đoạn theo sơ đồ hình 1 (các hệ dung dịch có thành phần như công đoạn tạo màng bằng phương pháp hỗn hợp).

Các hợp phần được thao tác tuần tự, riêng rẽ để lắp ghép từng lớp chitosan/Na-MMT trong điều kiện nhiệt độ và thời gian xác định. Mỗi lần lắp ghép yêu cầu bề mặt phải ráo nước.

Điểm mấu chốt trong quy trình này là dung dịch keo thực vật (đã chuẩn bị từ công đoạn 4 trong sơ đồ hình 1) được đưa vào tẩm nền vải ngay từ đầu và được tẩm lại khi số lần lắp ghép đạt yêu cầu (chiều dày lớp màng tùy thuộc số lần tẩm tráng) để khóa mạch toàn bộ chitosan.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Nguyên liệu được sử dụng thực nghiệm thực hiện theo giải pháp là dịch keo thực vật được chiết xuất từ cây Dà quánh, chitosan được phẩm, nanoclay Na-MMT (nguồn gốc tại Việt Nam). Trên cơ sở xác định được thành phần các thành phần hợp chất được trình bày trong bảng 1. Quy trình chế tạo màng keo tanin- chitosan -nanoclay trên vải để chống cháy thu được bằng quy trình này được tiến hành theo ví dụ thực hiện mô tả dưới đây cho hai phương pháp đã đề cập ở trên:

Ví dụ 1: Quy trình tạo màng bằng phương pháp hỗn hợp

Chuẩn bị nguyên liệu (tính theo % hàm rắn với: Keo/CS là 25%; Na-MMT: (CS+ Keo) là 20%; phụ gia hóa dẻo/ CS là 0,1 %).

+ Nanoclay (Na-MMT) 05 g/ 100 ml (ký hiệu **D1**) được phân tán trong dung dịch nước ở 30 độ C sau 3 giờ được khuấy liên tục 100 vng/ phút.

+ Chitosan (CS) 20g sau khi được hòa tan trong 900 ml dung dịch chứa 1% axit acetic (ký hiệu **D2**) tại 30 độ C sau 4 giờ được khuấy liên tục thì dung dịch có pH 5,7.

+ Lượng chất hóa dẻo và ổn định (**D3**) gồm: glycol-collagen 2 g.

+ Dung dịch keo thực vật (**K1**) được chuẩn bị 200 ml (từ dung dịch 25g/l).

+ Mẫu vải 40 dm²: sử dụng vải cotton ($\approx 160 \text{ g/m}^2$).

Hệ dung dịch 1: Tiến hành trộn hai phần dung dịch (**D1** và **D2**) và gia nhiệt, giữ ổn định tại khoảng nhiệt độ 50 – 60 độ C sau 2 giờ được khuấy liên tục 100 vòng/phút. Sau đó tiến hành bổ xung chất hóa dẻo và ổn định (**D3**) giữ ổn định điều kiện làm việc trong 02 giờ.

Hệ dung dịch 2: Dung dịch keo thực vật (**K1**) tại khoảng nhiệt độ 50 – 60 độ C.

Tiến hành: Vải được nhúng ngập trong dung dịch keo thực vật (**K1**) tại khoảng nhiệt độ 50 – 60 độ C sau 0,4 giờ sau đó vắt hết nước trở lại hệ 1 (hệ 1 còn khoảng 15 ml). Vải được chuyển qua hệ 1 tiếp tục giữ ổn định điều kiện làm việc trong 0,5 giờ. Sau đó vải đã hút bám hệ 1 được chuyển trở lại hệ 2 trong thời gian 02 giờ (giữ nguyên nhiệt độ, không khuấy). sau đó được vắt ráo, để khô tự nhiên hoặc sấy trong vùng nhiệt độ ≤ 40 độ C (sau 48 giờ màng hình thành trên vải khô). Khối lượng tăng thêm so với vải ban đầu $\approx 0,25\text{g/dm}^2$ cho mỗi lần tráng phủ (Hình ảnh sản phẩm được thể hiện trong hình 4).

Ví dụ 2: Quy trình tạo màng bằng phương pháp lắp ghép từng lớp

Chuẩn bị nguyên liệu (như ví dụ 1):

+ Nanoclay (Na-MMT) 25 g/ 1000 ml (**D1**) được phân tán trong dung dịch nước ở 30 độ C sau 3 giờ được khuấy liên tục 100 vòng/ phút.

+ Chitosan (CS) 10 g sau khi được hòa tan trong 900 ml dung dịch chứa 1% axit acetic (**D2**) tại 30 độ C sau 4 giờ được khuấy liên tục thì dung dịch có pH 5,7.

+ Lượng chất hóa dẻo và ổn định (**D3**) gồm: glycol-collagen 1 g.

+ Dung dịch keo thực vật (**K1**) được chuẩn bị 500 ml (từ 200 ml dung dịch gốc 25g/l).

+ Mẫu vải 40 dm²: sử dụng vải cotton ($\approx 160 \text{ g/m}^2$)..

Hệ dung dịch 1: Nanoclay Na-MMT (**D1**) được phân tán trong dung dịch nước ở 30 độ C sau 3 giờ được khuấy liên tục 100 vòng/ phút.

Hệ dung dịch 2: Dung dịch CS (**D2**) được hóa dẻo bằng cách bổ sung **D3** và gia nhiệt, giữ ổn định tại khoảng nhiệt độ 50 – 60 độ C sau 2 giờ được khuấy liên tục 100 vòng/ phút.

Hệ dung dịch 3: Dung dịch keo thực vật (**K1**) gia nhiệt, giữ ổn định tại khoảng nhiệt độ 90 – 100 độ C khuấy liên tục trong quá trình làm việc.

Trong quy trình này, vải để chống cháy được chuẩn bị dựa trên cotton 100 % thông qua việc lắp ráp từng lớp một.

Tiến hành:

Tạo nền vải được nhúng ngập trong dung dịch keo thực vật (**K1** – hệ dung dịch 3) lần đầu tiên tại khoảng nhiệt độ 90 ÷ 100 độ C sau 0,4 giờ sau đó vắt hết nước trở lại hệ K1, sau đó ngâm vào nước sạch ở nhiệt độ thường trạng thái tĩnh 1 giờ.

Vải sau ngâm nước sạch được vắt kiệt nước chuẩn bị cho việc lắp ráp từng lớp một được chuyển qua hệ dung dịch 2 tiếp tục giữ ổn định điều kiện làm việc (vải thấm đều - 5 phút). Sau khi vải đã hút bám hệ 2 được treo vắt sơ bộ, sấy nhẹ (40 độ C - ráo bề mặt) sau đó chuyển sang hệ 1 để lắp ráp lớp 2 (vải thấm đều - 5 phút). Sau khi vải đã hút bám hệ 1 được vắt sơ bộ, sấy nhẹ (40 độ C - ráo bề mặt) kết thúc một vòng cho một lớp kép. Tùy yêu cầu kỹ thuật mà lắp lại vòng lặp trên để đạt số lượng lớp kép mong muốn.

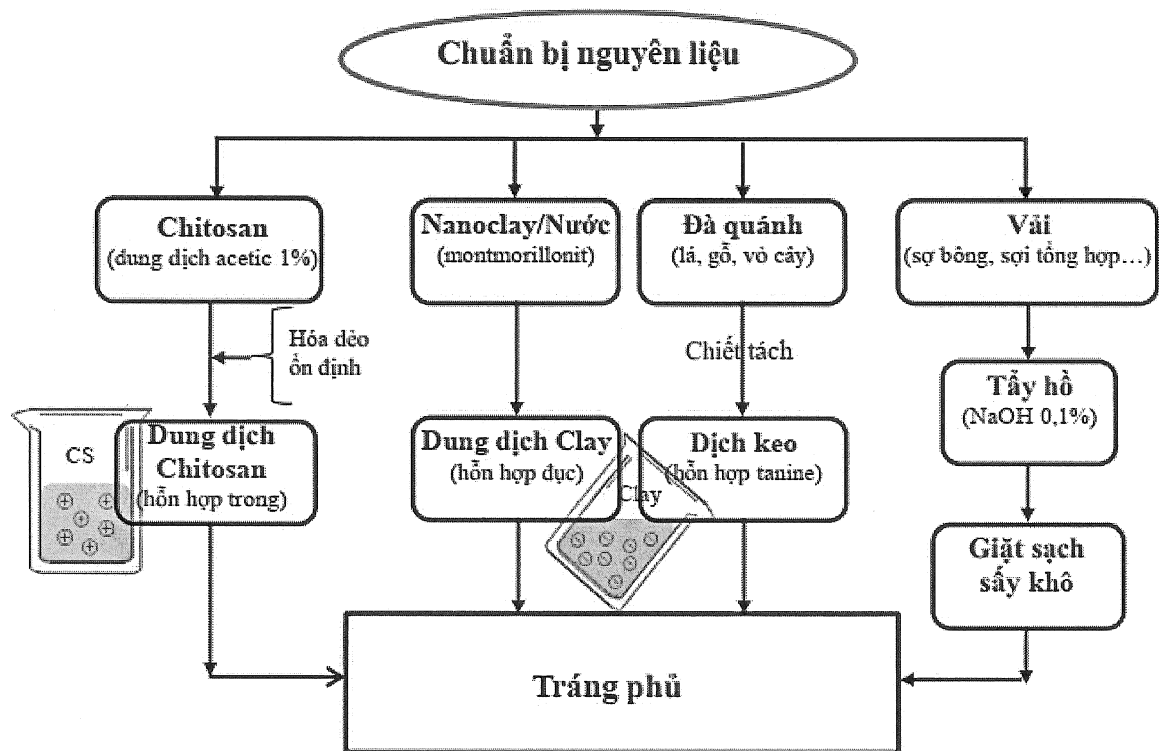
Sau khi kết thúc số lớp kép trên, để khô tự nhiên hoặc sấy trong vùng nhiệt độ ≤ 40 độ C (sau 48 giờ màng hình thành trên vải khô). Hoàn thiện sản phẩm, bằng cách tiến hành nhúng mẫu vải trên vào hệ dung dịch 3 (**K1**) cho vải thấm đều trong khoảng 5 phút) để tiến hành khóa lớp cho toàn hệ (hình thành liên kết CS-Keo-Bent).

Bảng 3: Kết quả thử nghiệm đốt dọc cho mẫu tạo màng hỗn hợp và từng lớp.

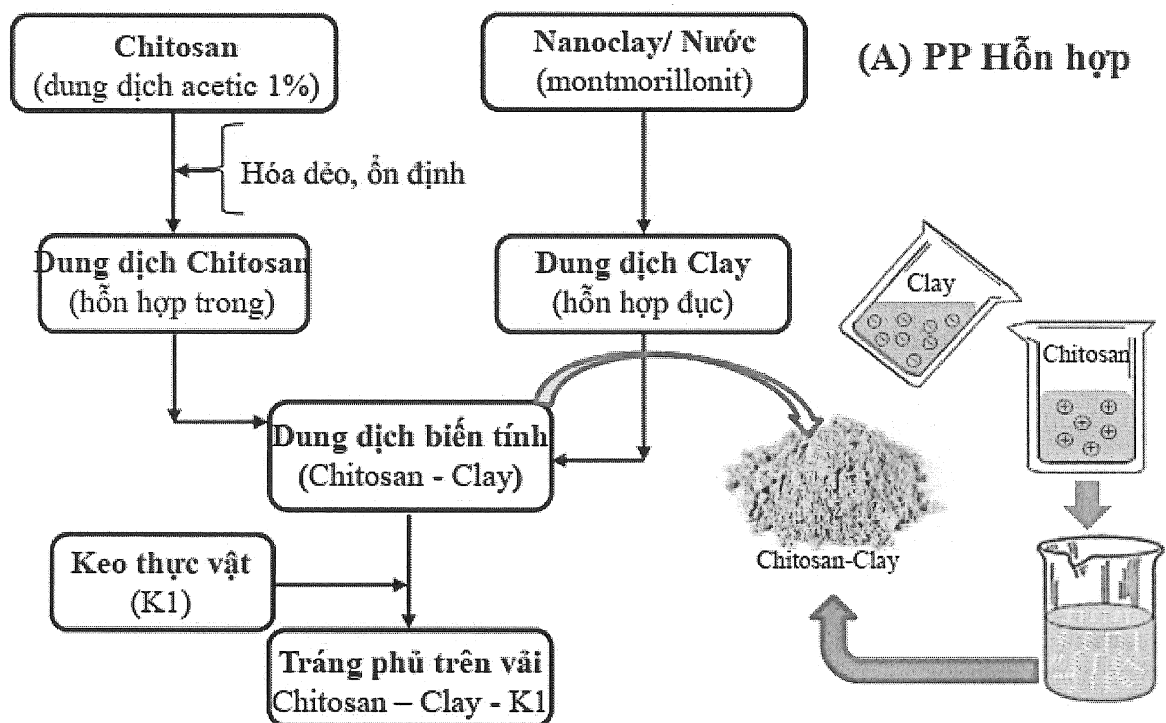
TT	Loại mẫu	Chiều dày trung bình, mm	Thời gian cháy, s	Kết quả
			(T ₁ -T ₂)	UL 94: 2001 ASTM: 4804
0	Vải nền (100% cotton)	0,06	1,8	cháy hết
			14,9	không đạt
1	01 lần phủ PP hỗn hợp	0,11	3	cháy hết
			12,4	không đạt
	01 lớp PP từng lớp	0,17	3	Cháy gần hết
			11,6	không đạt
2	02 lần phủ PP hỗn hợp	0,21	1,9	đạt
			7,3	không khói
				dài hồng 26 mm
	02 lớp PP từng lớp	0,24	1,7	đạt
			6,0	không khói
				dài hồng 20mm
3	03 lần phủ PP hỗn hợp	0,31	1,3	đạt
			2,2	không khói
				dài hồng 12 mm
	03 lớp PP từng lớp	0,34	1,4	đạt
			2,6	không khói
				dài hồng 9,8 mm
4	04 lần phủ PP hỗn hợp	0,4	1,9	đạt
			2,3	không khói
				dài hồng 3,7 mm
	04 lớp PP từng lớp	0,42	1,8	đạt
			2,1	không khói
				dài hồng 3,2 mm

YÊU CẦU BẢO HỘ

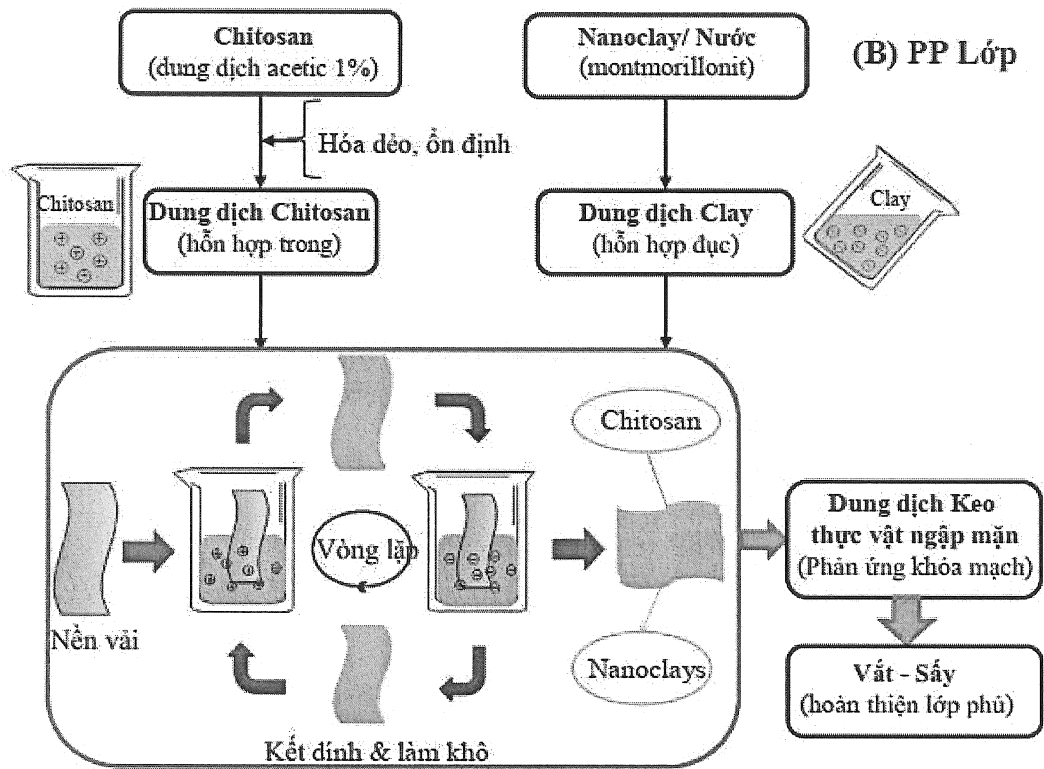
1. Quy trình chế tạo màng keo tanin – chitosan – nanoclay trên vải để chống cháy bao gồm các bước:
 - (i) chuẩn bị hệ dịch huyền phù nanoclay Na-Montmorillonit (D1) bằng cách phân tán Na-Montmorillonit trong nước và khuấy liên tục;
 - (ii) chuẩn bị dịch chitosan (D2) bằng cách hòa tan chitosan trong dung dịch có chứa axit axetic 1% và phụ gia hóa dẻo và chất làm ổn định cho đến khi chitosan được hòa tan hoàn toàn;
 - (iii) chuẩn bị hệ dung dịch 1 bằng cách trộn hai phần dung dịch (D1 và D2) và gia nhiệt, giữ ổn định tại nhiệt độ khoảng 50-60°C và khuấy liên tục;
 - (iv) chuẩn bị hệ dung dịch 2 là dung dịch keo tanin thực vật (K1) từ cây Dà quánh (*Ceriops decandra*); sau đó cô đặc dịch keo thực vật trong nồi cách thủy được duy trì ở nhiệt độ 45°C cho đến khi thu được dung dịch keo tanin thực vật (K1) đặc màu đen nâu;
 - (v) chuẩn bị nền vải bằng cách ngâm vải nền trong dung dịch NaOH + NaHCO₃ (1:1) 2% khối lượng ở 90°C trong 2 giờ để loại bỏ lớp hồ vải, sau đó, rửa sạch và sấy khô vải ở 70-80°C trong 2 giờ;
 - (vi) nhúng ngập vải trong hệ dung dịch 2 tại khoảng nhiệt độ 50-60°C sau 0,4 giờ sau đó vắt hết nước;
 - (vii) chuyển vải qua hệ dung dịch 1, giữ ổn định trong 0,5 giờ để vải hút bám hệ dung dịch 1;
 - (viii) chuyển vải trở lại hệ dung dịch 2 trong thời gian 2 giờ, giữ nguyên nhiệt độ, không khuấy để vải hút bám hệ dung dịch 2;
 - (ix) vắt ráo và để khô tự nhiên hoặc sấy trong vùng nhiệt độ $\leq 40^{\circ}\text{C}$;
 - (x) lặp lại các bước (vi) đến (ix) ít nhất là thêm 1 lần nữa thu được vải được tráng phủ tanin thực vật – chitosan – nanoclay có khả năng chống cháy.



Hình 1. Sơ đồ tổng quát quy trình chuẩn bị nguyên liệu chế tạo lớp phủ chống cháy trên vải.



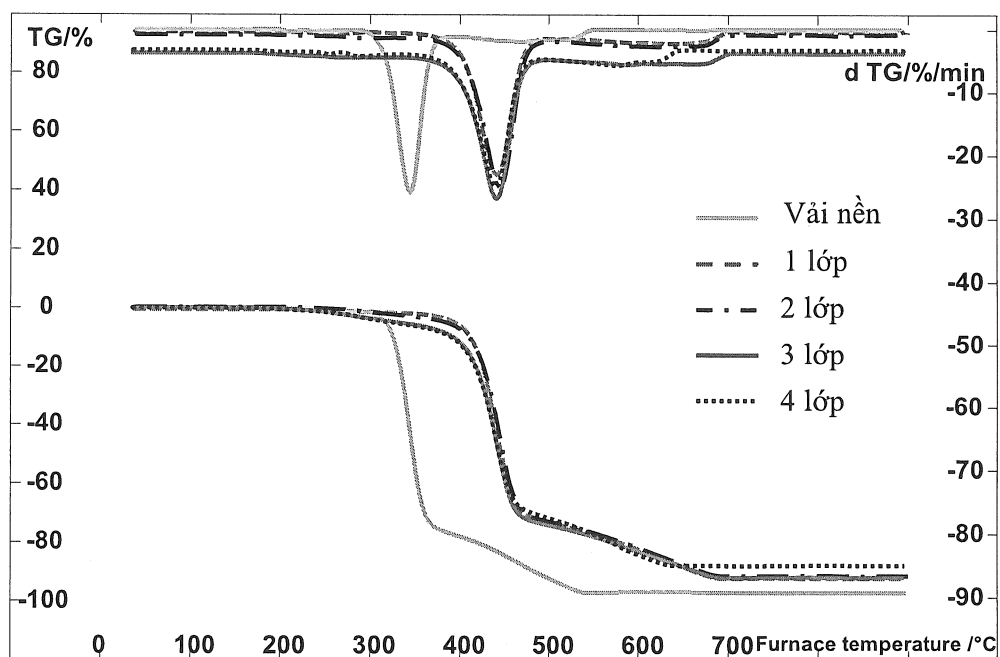
Hình 2. Sơ đồ công nghệ chế tạo hệ lớp phủ chống cháy hỗn hợp.



Hình 3: Sơ đồ công nghệ chế tạo lớp phủ chống cháy hệ lắp ghép từng lớp.



Hình 4. Một số hình ảnh hình thái học của lớp phủ chống cháy trên vải.



Hình 6: Giảm đồ phân tích nhiệt TGA của hệ lớp phủ chống cháy hỗn hợp.

Hình 5: Giảm đồ phân tích nhiệt TGA của hệ lớp phủ chống cháy lắp ghép từng lớp.