



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

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

(11)



1-0038416

(51)^{2020.01} D06M 10/00

(13) B

(21) 1-2020-06760

(22) 24/11/2020

(45) 25/01/2024 430

(43) 25/01/2021 394

(73) Đại học Bách khoa Hà Nội (VN)

Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

(72) Vũ Thị Hồng Khanh (VN); Nguyễn Thị Hường (VN).

(54) QUY TRÌNH XỬ LÝ HẠN CHẾ CHÁY BỀN CHO VẢI BÔNG DỆT THOI SỬ
DỤNG PLASMA PHÓNG ĐIỆN RÀO CHẮN ĐIỆN MÔI

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình xử lý hạn chế cháy bền cho vải bông dệt thoi với mục đích vải có khả năng chậm cháy tối thiểu sau 5 chu trình giặt. Quy trình sử dụng tổ hợp hóa chất: MDPA 375 - 405 g/l, DHEU 95 - 100 g/l, chất hoạt động bề mặt (chất ngấm) 5 g/l. Hóa chất được đưa lên vải và tạo liên kết hóa trị bền vững với vải bằng phương pháp ngấm ép-sấy-gia nhiệt. Điểm mới là quy trình đã được bổ sung 2 công đoạn xử lý vải trong môi trường Plasma DBD với công suất 1W/cm² ở áp suất khí quyển, môi trường không khí: lần 1 trước khi vải được ngấm ép hóa chất trong thời gian 30 giây đến 35 giây, lần 2 sau khi vải được ngấm ép hóa chất trong thời gian 75 giây đến 85 giây, điều kiện gia nhiệt: 160 °C - 165 °C trong 90 giây - 100 giây.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến kỹ thuật áp dụng plasma phóng điện rào chắn điện môi (Dielectric barrier discharge – DBD) trong quy trình xử lý hạn chế cháy bền cho vải bông dệt thoi. Áp dụng plasma DBD trong quy trình này với mục đích hỗ trợ quá trình tạo liên kết hóa trị giữa chất chậm cháy và xenluloza bông. Quy trình này sử dụng hóa chất chậm cháy chứa phospho hữu cơ thuộc nhóm N-Metyloldimetyl Phosphonopropioamit (MDPA). Chất chậm cháy này phải tạo được liên kết hóa trị bền vững với xenluloza của vải bông đủ mức cần thiết để vải bông sau xử lý được công nhận là vải chậm cháy (thời gian cháy hoàn toàn (After flame (AF)) ≤ 2 giây hoặc LOI của vải $\geq 25\%$) và liên kết này phải bền vững qua tối thiểu 5 chu trình giặt. Tồn dư formaldehyt của vải sau xử lý phù hợp với tiêu chuẩn OekoTex-100 và tổn thất cơ học của vải trong quá trình xử lý phải nhỏ nhất có thể.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Bông là vật liệu dễ cháy, LOI của bông chỉ đạt $\approx 18.5\%$ (Kilinc, F.S., Handbook of fire-resistant textiles. 2013: Elsevier). Công nghệ xử lý hạn chế cháy cho vật liệu dệt chủ yếu là xử lý hạn chế cháy cho vải bông và bông pha sợi tổng hợp thông dụng. Nhóm chất chậm cháy MDPA là nhóm chất thông dụng nhất được sử dụng để xử lý hạn chế cháy (XLHCC) bền cho vải từ xenluloza do nó có nhóm hydroxyl có thể tạo được liên kết ete với nhóm hydroxyl của xenluloza. Chất chậm cháy MDPA được sử dụng rất nhiều để xử lý chậm cháy cho vải bông. Tuy nhiên để tăng độ bền giặt cho tính HCC của vải người ta thường bổ sung các chất liên kết ngang (LKN). Các chất liên kết ngang đầu tiên được sử dụng để phối hợp với MDPA là nhựa melamin (trimetylolmelamin (TMM)). Trong trường hợp này cần phải sử dụng thêm axit phosphoric làm chất xúc tác. Quy trình xử lý gồm các bước: ngâm ép dung dịch hóa chất-sấy-gia nhiệt. Bản chất kỹ thuật của các phương án này là để phản ứng ete hóa xảy ra tạo được liên kết hóa trị trực tiếp giữa MDPA và xenluloza hoặc thông qua chất liên kết ngang TMM. Để phản ứng xảy ra được, người ta phải sử dụng axit phosphoric làm chất xúc tác và phải gia nhiệt ở nhiệt độ cao hơn $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ thời gian kéo dài 2 - 3 phút. Ưu điểm của phối hợp này là: do TMM là một chất liên kết ngang rất hiệu quả nên tính hạn chế cháy và độ bền tính hạn chế cháy của vải qua các lần giặt cao (Katović, D et. Al. *Fibers Text. East. Eur.* 2012; Yang, Z et al. *Polym. Degrad. Stab.* 2012; Mengal, N et Al. *Carbohydr. Polym.* 2016). Nhưng hạn chế thứ nhất là mức giảm độ bền cơ học do quá trình xử lý hạn chế cháy cao (độ bền xé và độ bền kéo của vải bị giảm sâu) vì sử dụng axit phosphoric và gia nhiệt ở nhiệt độ cao. Nghiên cứu của Poon, C.K (*Fibers Polym.* 2016) đã cho thấy khi sử dụng tổ hợp hóa chất này, nếu gia nhiệt ở $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ với thời gian từ 1 - 3 phút độ bền xé của vải có thể giảm từ 45 - 50%; Tuy nhiên nếu nhiệt độ gia nhiệt ở $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ cũng với thời gian gia nhiệt từ 1 - 3 phút, độ bền xé có thể giảm 50 - 60%. Hạn chế thứ hai là tồn dư formaldehyt trên vải cao khi phối hợp MDPA với TMM, Katović, D et. Al. (*Fibers Text. East. Eur.* 2012) cho thấy vải sau xử lý bằng tổ hợp này có thể có hàm lượng formaldehyt lên đến 500

ppm; Kết quả của Mengal, N et Al. (*Carbohydr. Polym.* 2016) cũng cho thấy tồn dư formaldehyt của vải sau xử lý bằng tổ hợp này lên đến trên 250 ppm.

Để nâng cao độ bền cơ học của vải bông sau xử lý chậm cháy cũng như cải thiện tính chậm cháy của vải bông, Poon, C.K (*Fibers Polym.* 2016) vẫn sử dụng chất chậm cháy MDPA có tên thương mại là Pyrovatex CP New làm chất chậm cháy và TMM là chất liên kết ngang, nhưng đã bổ sung nano TiO_2 để tăng hiệu quả hạn chế cháy và tăng độ bền cơ học của vải sau xử lý. Kết quả cho thấy mức độ giảm độ bền xé của vải đã được cải thiện so với các nghiên cứu không bổ sung TiO_2 . Tuy nhiên nhiệt độ gia nhiệt vẫn cần thiết ở 150 °C và 170 °C và mức độ giảm độ bền xé của vải vẫn cao. Nếu bổ sung 0,4% TiO_2 và gia nhiệt ở 150 °C độ bền xé giảm 50% (từ 28 N xuống 14 N), gia nhiệt ở 170 °C độ bền xé giảm từ 28 N xuống 12 N tới 57%. Tồn dư formaldehyt trên vải không cải thiện được vì vẫn sử dụng TMM là chất liên kết ngang

Để giảm hàm lượng formaldehyt tồn dư trên vải, Katović, D et. Al. (*Fibers Text. East. Eur.* 2012) vẫn sử dụng Pyrovatex CP New là chất chậm cháy, nhưng đã sử dụng axit polycarboxylic (1,2,3,4-butanetetracarboxylic axit (BTCA) axit xitric (CA)) như các chất liên kết ngang không formaldehyt thay thế TMM. Kết quả cho thấy cả 3 phương án đều cho vải chậm cháy bền giặt, mặc dù phương án sử dụng TMM vẫn cho hiệu quả cao nhất sau đó là CA và BTCA. Tuy nhiên vải sử dụng CA làm chất liên kết ngang có hàm lượng tồn dư formaldehyt thấp hơn hẳn vải sử dụng TMM làm chất liên kết ngang (trung ứng là 325 và 550 ppm). Tương tự Mengal, N et Al. (*Carbohydr. Polym.* 2016) cũng đã so sánh hiệu quả sử dụng CA làm chất liên kết ngang với TMM. Kết quả cho thấy, tính chậm cháy của vải sử dụng CA vẫn đảm bảo sau 10 lần giặt, nhưng hàm lượng formaldehyt đã giảm được từ 30 - 70% so với sử dụng TMM. Tuy nhiên, phản ứng este hóa giữa axit polycarboxylic với MDPA và xenluloza cần sử dụng chất xúc tác Sodium hypophosphite (SHP) và xảy ra ở nhiệt độ cao nên các nghiên cứu này đều sử dụng nhiệt độ gia nhiệt ở 180 °C. Phương án này tuy cho phép giảm được hàm lượng formaldehyt tồn dư có thể thủy phân của vải xenluloza được xử lý chậm cháy bằng MDPA, nhưng nhiệt độ gia nhiệt cao ở 180 °C cùng với tính axit của dung dịch ngâm ép đến từ CA và BTCA cũng làm độ bền kéo của vải xenluloza giảm mạnh. Khanh, V.T.H.và Huong, N.T (*Indstria Textila* 2019) cho thấy mặc dù tổ hợp Pyrovatex CP New (500 g/l) và CA (88 g/l) và SHP đảm bảo được tính chậm cháy của vải bông sau 30 chu trình giặt, nhưng cũng đã làm giảm độ bền kéo của vải tới 44% và 52% (nếu bổ sung chitosan). Hơn nữa, các nghiên cứu trên còn cho thấy sử dụng CA làm chất liên kết ngang vải trắng còn bị vàng hóa.

Cùng với mục đích giảm hàm lượng formaldehyt tồn dư có thể thủy phân của vải bông được xử lý chậm cháy bằng MDPA, vải bông sau xử lý là vải chậm cháy bền với $\text{LOI} \geq 25$ sau giặt. Khanh, V.T.H.và Huong, N.T (*Indstria Textila* 2019) vẫn sử dụng Pyrovatex CP New làm chất chậm cháy, nhưng đã sử dụng chất liên kết ngang không formaldehyt thuộc nhóm dihydroxy etylene urea (DHEU)) với tên thương mại Knittex FFRC, không sử dụng chất xúc tác. Như vậy phản ứng giữa MDPA, DHEU và xenluloza cũng là phản ứng este hóa. Để phản ứng este hóa xảy ra giữa DHEU, MDPA và xenluloza trong điều kiện không có chất xúc tác, nhiệt độ gia nhiệt ở 180 °C trong 120 giây. So sánh vải sử dụng chất liên kết ngang CA ở cùng điều kiện gia nhiệt cho thấy chất liên kết ngang CA có hiệu quả hơn hẳn DHEU về mức hấp thu hóa chất chậm cháy dẫn đến tính chậm cháy của vải bông sau xử lý sử dụng CA làm chất liên

kết ngang cao hơn (vải sử dụng CA làm chất liên kết ngang có LOI cao hơn). Tuy nhiên nếu xem xét về độ bền giặt của tính chậm cháy và nhất là mức tổn thất cơ học thì vải xử lý với DHEU (Knittex FFRC) làm chất liên kết ngang lại hơn hẳn vải xử lý với CA. Vải sau xử lý với CA có mức tổn thất độ bền kéo lên tới 44%, trong khi vải xử lý với DHEU (Knittex FFRC) có mức tổn thất độ bền kéo chỉ 27%. Nghiên cứu khác, Huong, N.T.; Khanh. V.T.H (*Texteh 9 International Conference Proceedings 2019*) cũng cho thấy tổ hợp Pyrovatex CP New và Knittex FFRC có thể cho phép vải sau xử lý có tính chậm cháy tới sau 30 chu trình giặt nếu nhiệt độ gia nhiệt ở 180 °C và thời gian gia nhiệt 114 giây, khi đó độ bền kéo của vải cũng có thể bị giảm tới 30%

Các nghiên cứu trên để tạo ra được vải bông chậm cháy bền giặt đều sử dụng chất chậm cháy thuộc nhóm MDPA kết hợp với chất liên kết ngang để polyme hóa chất chậm cháy và tạo được liên kết hóa trị bền vững giữa hóa chất chậm cháy với vải bông. Các phản ứng hóa học giữa xenluloza và chất liên kết ngang, chất chậm cháy là phản ứng ete hóa hoặc phản ứng este hóa xảy ra ở nhiệt độ cao, cần chất xúc tác là axit mạnh nên dẫn đến giảm bền cơ học cho vải bông. Hơn nữa việc sử dụng các chất liên kết ngang có formaldehyt còn làm tăng lượng tồn dư formaldehyt của vải. Các nghiên cứu sử dụng các chất liên kết ngang không formaldehyt đã giúp giảm tồn dư formaldehyt trên vải. *Tuy nhiên, khi sử dụng các chất liên kết ngang này nhiệt độ gia nhiệt phải ở mức cao (180 °C) so với 150-160 °C khi sử dụng TMM vì vậy tổn thất độ bền cơ học vẫn còn cao.*

Trong các nghiên cứu trên, tối ưu hơn cả là nghiên cứu Khanh, V.T.H. và Huong, N.T (*Indstria Textila 2019*) và Huong, N.T.; Khanh. V.T.H (*Texteh 9 International Conference Proceedings 2019*) sử dụng chất liên kết ngang DHEU (Knittex FFRC), phương án này đã hạn chế được vấn đề hàm lượng formaldehyt tồn dư có thể thủy phân trong nước của vải bông chậm cháy bằng cách sử dụng chất liên kết ngang không formaldehyt. Tuy nhiên do không sử dụng chất xúc tác, các nghiên cứu này vẫn phải gia nhiệt ở 180 °C trong thời gian 114-120 giây và tổn thất độ bền kéo của vải bông vẫn lên tới 31%. Như vậy, có thể nói nhiệt độ và thời gian gia nhiệt cao (trên 160 °C) đang là nguyên nhân quan trọng gây tổn thất cơ học cho vải bông chậm cháy. Giảm nhiệt độ và thời gian gia nhiệt nhưng vẫn đảm bảo phản ứng hóa học giữa xenluloza và chất liên kết ngang, chất chậm cháy xảy ra đủ mức cần thiết để vải bông sau xử lý là vải chậm cháy tối thiểu sau 5 chu trình giặt tiêu chuẩn. Để giải quyết vấn đề trên, xử lý bề mặt vật liệu trước khi xử lý chậm cháy để tăng mức hoạt hóa của vải bông, cho phép phản ứng ete hoặc este hóa có thể xảy ra có hiệu quả ở nhiệt độ thấp hơn là một giải pháp được nhiều nhà nghiên cứu triển khai. Trong các phương pháp xử lý bề mặt cho vải, xử lý vải trong môi trường plasma đang được quan tâm bởi nhiều nhà khoa học. Xử lý plasma chỉ gây hiệu ứng trên bề mặt vật liệu ở mức độ nanomet nên được cho là khó có thể gây tổn thương mạnh cho vật liệu, nó đang được coi là kỹ thuật xanh do bản chất quá trình xử lý không tiêu thụ thêm nước và hóa chất. Trên cơ sở này, Huong, N.T.; Khanh. V.T.H.; Thanh N.H.; Duy-Nam P. (*Polymers 2020, 12, 1575; doi:10.3390/polym12071575*) đã sử dụng môi trường plasma DBD với công suất 1W/cm² để hoạt hóa vải bông trong 90 giây trước khi xử lý chậm cháy cho vải sau đó vải bông được xử lý chậm cháy bằng phương pháp ngâm ép -sấy- gia nhiệt sử dụng chất chậm cháy Pyrovatex CP New và chất liên kết ngang Knittex FFRC. Kết quả đã cho thấy rằng khi vải bông được hoạt hóa trước trong 90 giây trong môi trường

plasma thì quá trình gia nhiệt chỉ cần ở 160 °C trong 90 giây đã đủ mức cần thiết để vải bông sau xử lý là vải chậm cháy có LOI>25. So với quy trình không có xử lý bề mặt trước bằng plasma cần gia nhiệt ở 180 °C trong 114 giây. Tuy nhiên, so sánh mức tổn thất độ bền kéo của vải sau xử lý chậm cháy có hoạt hóa plasma DBD 90 giây và vải không xử lý trước bằng plasma nhưng gia nhiệt ở điều kiện khắc nghiệt hơn (180 °C trong 114 giây) cho thấy vải xử lý theo quy trình có ứng dụng plasma DBD lại và gia nhiệt ở 160 °C trong 90 giây lại có mức giảm độ bền kéo cao hơn (35% so với 31%). Nghiên cứu này cũng cho thấy bản thân quá trình xử lý plasma DBD với công suất 1W/cm² để hoạt hóa vải bông trong 90 giây cũng đã làm giảm độ bền kéo của vải tới 27%. Như vậy giảm nhiệt độ và thời gian gia nhiệt rõ ràng cho phép giảm tổn thương cơ học của vải. Nhưng nếu điều kiện xử lý plasma quá khắc nghiệt cũng góp phần làm giảm đáng kể độ bền cơ học của vải. *Như vậy vấn đề tổn thất độ bền cơ học cho vải vẫn là vấn đề tồn tại của quy trình xử lý hoàn tất chậm cháy cho vải bông.*

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là vẫn tạo ra được vải bông trắng chậm cháy bền giặt (vẫn đảm bảo vải chậm cháy sau 5 chu trình giặt) nhưng phải kiểm soát được tồn dư formaldehyt của vải sau xử lý và giảm tối đa tổn thất cơ học của vải bông gây ra do quy trình xử lý chậm cháy.

Để đảm bảo khả năng chậm cháy bền và kiểm soát được tồn dư formaldehyt của vải sau xử lý, sáng chế vẫn sử dụng chất chậm cháy thuộc nhóm MDPA và sử dụng chất liên kết ngang không chứa formaldehyt là một DHEU biến tính. Bản chất của quá trình xử lý chậm cháy này là phản ứng ete hóa giữa chất chậm cháy, chất liên kết ngang và xenluloza-bông hoặc trực tiếp giữa chất chậm cháy và xenluloza-bông để ghép chất chậm cháy lên vải bông trực tiếp hoặc thông qua chất liên kết ngang. Phản ứng này phải diễn ra đủ mức cần thiết để đảm bảo vải bông sau xử lý là vải chậm cháy bền giặt (xem Hình 1).

Trong sáng chế này, vải bông trắng (sau công đoạn tiền xử lý) đã được xử lý trong môi trường plasma DBD trước khi vải được ngâm ép hóa chất. Mục đích của công đoạn này nhằm hoạt hóa xenluloza trước khi tham gia các phản ứng ete hóa giữa chất chậm cháy-chất liên kết ngang-vải bông (xenluloza), nhờ đó mà phản ứng này có thể xảy ra dễ hơn tới mức cho phép giảm điều kiện gia nhiệt xuống 160 °C trong 90 giây (ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ này độ bền cơ học của vải bông giảm nhanh) trong khi vải bông sau xử lý vẫn đảm bảo là vải bông chậm cháy bền giặt: vải có chỉ tiêu AF≤2 giây (sử dụng phương pháp kiểm tra tính cháy của vải theo phương thẳng đứng) hoặc vải có giá trị LOI≥25 % sau tối thiểu 5 chu trình giặt). Chính nhờ việc giảm điều kiện gia nhiệt xuống 160 °C trong 90 giây sẽ cho phép giảm tổn thương cơ học cho vải với điều kiện công đoạn xử lý plasma cũng không gây tổn thương cơ học cho vải.

Các tác giả đã phát hiện ra rằng nếu điều kiện xử lý plasma quá khắc nghiệt (công suất quá lớn hoặc thời gian xử lý plasma quá dài) thì chính công đoạn này cũng có thể gây giảm độ bền cơ học của vải. Khảo sát của nhóm tác giả cho thấy với điều kiện công suất plasma 1W/cm², nếu thời gian hoạt hóa kéo dài tới 90 giây, tổn thất độ bền cơ học có thể tới 27%. Như vậy thời gian hoạt hóa vải trong môi trường plasma DBD chỉ nên sao cho vừa đủ để bề mặt vải bông được hoạt hóa mà chưa tới mức gây nên tổn thất cơ học cho xơ bông. Các khảo sát của nhóm tác giả đã chỉ ra rằng với điều

kiện công suất plasma $1\text{W}/\text{cm}^2$ thì thời gian hoạt hóa vải bông dệt thoi trắng có trọng lượng trong khoảng $150 - 250\text{ g}/\text{m}^2$ chỉ nên ở trong khoảng 30 - 35 giây. Với các điều kiện trên, khi thời gian xử lý plasma trong khoảng 30 - 35 giây, vải bông dệt thoi sau tiền xử lý được hoạt hóa nhưng chưa bị tổn thất độ bền cơ học. Tuy nhiên với điều kiện hoạt hóa như trên thì vải bông chưa đủ mức độ hoạt hóa để phản ứng polyme hóa và ghép chất chậm cháy lên vải bông điển gia ở điều kiện gia nhiệt $160\text{ }^\circ\text{C}$ trong 90 giây đủ mức cần thiết giúp cho vải trở thành vải chậm cháy bền giặt. Để bù đắp thiếu hụt này, nhóm tác giả đã đề xuất bổ sung 1 công đoạn xử lý plasma khác sau khi vải bông đã được ngâm ép và sấy khô. Bản chất công đoạn xử lý plasma lần 2 là thực hiện polyme hóa và ghép một phần chất chậm cháy với xenluloza thông qua chất liên kết ngang. Công đoạn xử lý plasma lần 2 này cũng chỉ kéo dài với thời gian vừa phải sao cho nó cũng chưa vượt quá ngưỡng để có thể gây tổn thương cơ học cho vải bông. Như vậy nếu mục tiêu là tránh tổn thương cơ học cho vải bông thì thời gian xử lý plasma hoạt hóa và plasma polyme hóa không được quá dài, nhưng như vậy, quá trình polyme hóa và ghép chất chậm cháy lên bề mặt vải bông chưa thể đủ mức cần thiết để vải bông sau xử lý trở thành vải chậm cháy. Quá trình này sẽ được hoàn tất trong công đoạn gia nhiệt ở điều kiện thấp $160\text{ }^\circ\text{C}$ trong 90 giây. Do vải bông đã được hoạt hóa trước nên các phản ứng este hóa giữa vải bông với chất chậm cháy và chất liên kết ngang dễ xảy ra hơn và hiệu quả phản ứng cao hơn nên trong sáng chế này lượng hóa chất được sử dụng sẽ được giảm xuống so với các công bố trước cùng sử dụng tổ hợp hóa chất này.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1. Cơ chế liên kết có thể xảy ra của DHEU, MDPA và xenluloza.

Hình 2. Quy trình xử lý hạn chế cháy bền cho vải bông dệt thoi có sử dụng plasma phóng điện rào chắn điện môi (Dielectric barrier discharge – DBD).

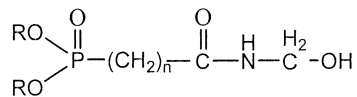
Mô tả chi tiết sáng chế

Vải dệt thoi chất liệu 100% bông (cotton) sau tiền xử lý (giũ hồ, nấu, tẩy trắng sơ bộ).

Vải dệt thoi bông 100% sau tiền xử lý được hiểu là vải bông dệt thoi. Đây là loại vải được làm từ 2 hệ sợi (hệ sợi dọc và hệ sợi ngang) được đan vào nhau bằng phương pháp dệt thoi. Cả sợi dọc và sợi ngang đều được làm 100% từ xơ bông (cotton fiber) và không có bất kỳ 1 tỉ lệ nào từ thành phần xơ dệt khác. Vải sau công đoạn tiền xử lý được hiểu là vải bông sau công đoạn dệt thoi đã được xử lý giặt hồ (nếu có), nấu và tẩy trắng sơ bộ để đảm bảo loại bỏ tạp chất có sẵn trên xơ bông và hồ được đưa lên vải trong quá trình dệt thoi (nếu có). Vải đã được tẩy trắng sơ bộ để loại bỏ chất màu tự nhiên có sẵn trên xơ bông (cotton) và vải có màu trắng đều. Ưu tiên vải có khối lượng trong khoảng: $150\text{-}250\text{ g}/\text{m}^2$.

Chất chậm cháy thuộc nhóm N-metylol dimetyl phosphonopropion amit (MDPA).

Công thức chung: $\text{R-NHCH}_2\text{OH}$



Chất liên kết ngang thuộc nhóm dihydroxy etylen urea (DHEU).

Môi trường plasma phóng điện rào chắn điện môi (Dielectric barrier discharge – DBD): không gian được giới hạn giữa hai bản cực của bộ phát plasma DBD.

Quy trình theo sáng chế là quá trình xử lý hoàn tất chậm chày cho vải bông dệt thoi. Nguyên liệu đầu vào là vải bông (cotton) 100% sau công đoạn tiền xử lý, sản phẩm là vải bông dệt thoi chậm chày màu trắng. Quy trình theo sáng chế được trình bày theo 8 bước như sau (Hình 2):

Bước 1: chuẩn bị nguyên liệu

Vải dệt thoi bông 100% sau tiền xử lý (đã được định nghĩa ở trên). Mẫu vải dệt thoi có chiều dài không giới hạn, chiều ngang tùy theo kích thước của các thiết bị sử dụng (thiết bị tạo môi trường plasma, thiết bị ngâm ép, sấy gia nhiệt ...).

Bước 2: Plasma DBD 1

Bản chất của công đoạn này là hoạt hóa mẫu vải bông bằng môi trường plasma.

Vải bông được xử lý trong môi trường plasma phóng điện rào chắn điện môi (Dielectric barrier discharge – DBD): Vải di chuyển liên tục theo 1 chiều qua khu vực giữa 2 bản cực (môi trường plasma). Thời gian xử lý vải trong môi trường plasma được tính là toàn bộ thời gian vải di chuyển trong khu vực này, nó được tính từ khi 1 điểm bất kỳ của mẫu vải bắt đầu di chuyển đến khu vực giữa 2 bản cực DBD cho tới khi điểm này ra khỏi khu vực giữa 2 bản cực. Bước này được triển khai với các thông số công nghệ sau:

- i. Khoảng cách giữa 2 bản cực 2 - 3 mm (khoảng cách này đảm bảo vải di chuyển dễ dàng giữa 2 bản cực và plasma phát đều trên toàn bộ không gian được coi là môi trường plasma);
- ii. Công suất phát plasma: 1 W/cm² (Công suất phát plasma trên 1 đơn vị diện tích phát plasma (diện tích bề mặt 2 bản cực tính bằng cm²));
- iii. 30 giây ≤ Thời gian xử lý vải trong môi trường plasma ≤ 35 giây;
- iv. Môi trường không khí.

Bước 3: Ngâm ép dung dịch hóa chất

Dung dịch hóa chất được chuẩn bị trước theo đơn công nghệ được trình bày dưới đây. Vải bông dệt thoi sau khi qua công đoạn plasma DBD 1. Vải được nhúng chìm trong dung dịch hóa chất để đảm bảo vải được ngâm hóa chất đều trước khi vải được ép bằng cặp trục ép của thiết bị ngâm ép. Lực ép của cặp trục ép lên vải đã được cài đặt trước sao cho mức ép của vải sau ngâm ép đạt xấp xỉ 80% (mức tăng khối lượng vải sau khi ra khỏi cặp trục ép so với khối lượng vải trước khi ngâm hóa chất).

Đơn công nghệ của dung dịch hóa chất:

MDPA: Hàm lượng: 375 g/l - 405 g/l,

DHEU: Hàm lượng: 95 g/l - 100 g/l,

Chất hoạt động bề mặt (chất ngấm): 5 g/l,

Sử dụng nước cất hoặc nước mềm để đạt được thể tích cần thiết.

Bước 4: Sấy vải sau ngấm ép hóa chất

Vải được sấy khô để làm bay hơi nước và chỉ giữ lại lớp hóa chất trên bề mặt vải. Chế độ sấy thay đổi theo khối lượng vải đảm bảo vải khô đều sau khi sấy. Tuy nhiên, để đảm bảo hiệu quả quá trình sấy, không làm tổn thương đến độ bền cơ học của vải và đảm bảo tính khả thi khi triển khai quy trình trên dây chuyền công nghiệp thì các thông số công nghệ là nhiệt độ sấy và thời gian sấy cần phải được kiểm soát: Nhiệt độ sấy là nhiệt độ của toàn bộ không gian được gọi là khu vực sấy. Thời gian sấy là thời gian mẫu vải chịu đựng trong khu vực sấy. Nếu sử dụng thiết bị sấy liên tục thì thời gian sấy được tính từ khi 1 điểm bất kỳ của mẫu vải bắt đầu di chuyển đến khu vực sấy cho tới khi điểm này ra khỏi khu vực sấy.

Thông số công nghệ của công đoạn sấy:

Nhiệt độ sấy: 100 °C - 125 °C,

Thời gian sấy: 180 giây - 240 giây.

Bước 5: Plasma DBD 2

Bản chất của công đoạn này là sử dụng môi trường Plasma DBD để thúc đẩy các phản ứng polyme hóa chất chậm cháy và ghép chất chậm cháy với xenluloza (Hình 1).

Vải đã ngấm ép hóa chất sau khi sấy khô được xử lý trên thiết bị plasma, vải di chuyển liên tục theo 1 chiều qua khu vực giữa 2 bản cực của bộ phát plasma (môi trường plasma).

Thông số công nghệ của công đoạn:

- Khoảng cách giữa 2 bản cực: 2 - 3 mm (đảm bảo vải di chuyển dễ dàng giữa 2 bản cực và plasma phát đều trên toàn bộ diện tích được coi là môi trường plasma);
- Công suất phát plasma: 1W/cm² (Công suất phát plasma trên 1 đơn vị diện tích phát plasma (diện tích bề mặt 2 bản cực tính bằng cm²));
- 75 giây ≤ Thời gian xử lý vải trong môi trường plasma ≤ 85 giây;
- Môi trường không khí.

Bước 6: Gia nhiệt

Mục đích của công đoạn này là tiếp tục hoàn tất quá trình polyme hóa và ghép chất chậm cháy lên vải bằng tác nhân nhiệt sao cho vải sau xử lý là vải chậm cháy bền giặt (vải có chỉ tiêu AF ≤ 2 giây (sử dụng phương pháp kiểm tra tính cháy của vải theo phương pháp đứng) hoặc vải có giá trị LOI ≥ 25% sau tối thiểu 5 chu trình giặt).

Vải được di chuyển trong không gian được coi là khu vực gia nhiệt (khu vực có nhiệt độ được gọi là nhiệt độ gia nhiệt), thời gian vải ở trong khu vực này được gọi là thời gian gia nhiệt. Nếu sử dụng thiết bị liên tục thì thời gian gia nhiệt được tính từ khi 1 điểm bất kỳ của mẫu vải bắt đầu di chuyển đến khu vực gia nhiệt cho tới khi điểm

này ra khỏi khu vực gia nhiệt. Để đảm bảo quá trình polyme hóa và ghép chất chậm cháy lên vải có thể xảy ra, nhiệt độ gia nhiệt cần $\geq 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ (đây là nhiệt độ có thể hỗ trợ được phản ứng ete hóa giữa MDPA-DHEU-xenluloza). Thời gian gia nhiệt phải đủ dài để ghép đủ chất chậm cháy lên vải cho phép vải sau xử lý là vải chậm cháy bền giặt. Tuy nhiên ở nhiệt độ $\geq 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, độ bền cơ học của vải bông đã bị giảm nhanh, vì vậy, nhiệt độ và thời gian gia nhiệt cần kiểm soát chỉ đủ mức cần thiết để đảm bảo mục tiêu ghép đủ chất chậm cháy lên vải bông. Nếu thời gian quá dài hoặc nhiệt độ cao hơn đều gây thêm tổn thương cơ học không cần thiết cho vải.

Chế độ gia nhiệt: Nhiệt độ: $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $165\text{ }^{\circ}\text{C}$, Thời gian: 90 giây - 100 giây.

Bước 7: Giặt mẫu

Công đoạn này có mục đích để loại bỏ hóa chất còn dư (hóa chất không phản ứng) trên bề mặt vải. Công đoạn này được thực hiện bằng phương pháp giặt tràn liên tục hoặc dưới vòi nước chảy:

- Nhiệt độ nước: môi trường;
- Thời gian giặt ≥ 300 giây.

Bước 8: Sấy hoàn tất

Sau giặt vải được sấy khô hoàn tất, nhiệt độ sấy $\leq 125\text{ }^{\circ}\text{C}$, Thời gian sấy đảm bảo tới khi vải khô.

Sản phẩm

Vải bông màu trắng có khả năng chậm cháy bền sau ít nhất 5 chu trình giặt theo TC ISO 6330 – quy trình 6 (AF ≤ 2 giây hoặc LOI ≥ 25). Vải có hàm lượng tồn dư formaldehyt phù hợp tiêu chuẩn Oekotex-100 (≤ 300 ppm). Tổn thất độ bền kéo của vải do xử lý chậm cháy $\leq 25\%$.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Nguyên liệu hóa chất:

Vải bông dệt thoi sau giữ hồ, nấu, tẩy trắng, với các đặc tính kỹ thuật sau:

Bảng 1: Đặc tính kỹ thuật của vải trước xử lý

Kiểu dệt	Sợi (Tex-chất liệu)		Mật độ sợi (sợi/10 cm)		Khối lượng vải (g/m^2)	Nơi cung cấp
	Dọc	Ngang	Dọc	Ngang		
Vân chéo 3/1	23,8 - cotton 100%	35,8 – cotton 100%	524	238	242	Công ty cổ phần Dệt Nam Định

Quy trình xử lý hạn chế cháy bền cho vải bông dệt thoi có sử dụng plasma phóng điện rào chắn điện môi (Dielectric barrier discharge – DBD):

1. Chuẩn bị mẫu vải có chiều ngang nhỏ hơn 50 cm, chiều dài theo yêu cầu.

2. Hoạt hóa mẫu trong môi trường plasma DBD:

a. Thiết bị tạo plasma DBD

b. Thông số công nghệ:

Khoảng cách phóng điện: 3 mm

Công suất plasma: 1 W/cm^2

Thời gian chịu môi trường plasma: 30 giây

Môi trường: không khí.

3. Ngâm ép hóa chất:

a. Dung dịch ngâm ép:

Chất chậm cháy thuộc nhóm MDPA có tên thương mại Pyrovatex CP New nồng độ sử dụng 397 g/l

DHEU có tên thương mại Knittex FFRC, nồng độ sử dụng 99 g/l

Chất hoạt động bề mặt mục đích sử dụng để tăng khả năng ngâm có tên thương mại là Invadine PBN nồng độ sử dụng 5 g/l

b. Thiết bị: ngâm ép SDL D394A

c. Mức ép: 80%.

4. Sấy:

Chế độ sấy: Nhiệt độ: 110°C , Thời gian: 180 giây

Thiết bị: Thiết bị gia nhiệt SDL D398.

5. Plasma 2:

a. Thiết bị tạo plasma DBD

b. Thông số công nghệ:

Khoảng cách phóng điện: 3 mm

Công suất plasma: 1 W/cm^2

Thời gian chịu môi trường plasma: 79 giây

Môi trường không khí.

6. Gia nhiệt

Chế độ gia nhiệt: Nhiệt độ: 160°C , Thời gian: 90 giây

Thiết bị: Thiết bị gia nhiệt SDL D398.

7. Giặt: Loại bỏ hóa chất chưa phản ứng hết

Giặt dưới vòi nước chảy

Thời gian: 300 giây.

8. Sấy hoàn tất

Chế độ sấy : Nhiệt độ: 110 °C; Thời gian: 180 giây

Thiết bị: Thiết bị gia nhiệt SDL D398.

Sản phẩm: Vải bông chậm cháy màu trắng có các chỉ tiêu chất lượng được trình bày trong Bảng 2.

Trong ví dụ này nghiên cứu đã triển khai song song quy trình theo phương pháp ngấm ép-sấy-gia nhiệt thông thường để so sánh với các chỉ tiêu chất lượng của vải xử lý theo quy trình của sáng chế.

Quy trình xử lý hạn chế cháy bền cho vải bông dệt thoi theo phương pháp ngấm ép-sấy gia nhiệt thông thường:

1. Chuẩn bị mẫu vải có chiều ngang nhỏ hơn 35 cm, chiều dài theo yêu cầu.

2. Ngấm ép hóa chất:

a. Dung dịch ngấm ép:

Pyrovatex CP New: 450 g/l

Knittex FFRC: 108 g/l

Invadine PBN: 5 g/l

b. Thiết bị: ngấm ép SDL D394A

c. Mức ép: 80%.

3. Sấy:

Chế độ sấy: Nhiệt độ: 110 °C, Thời gian: 180 giây

Thiết bị: Thiết bị gia nhiệt SDL D398.

4. Gia nhiệt

Chế độ gia nhiệt: Nhiệt độ: 180 °C, Thời gian: 114 giây

Thiết bị: Thiết bị gia nhiệt SDL D398.

5. Giặt: Loại bỏ hóa chất chưa phản ứng hết

Giặt dưới vòi nước chảy

Thời gian: 300 giây.

6. Sấy hoàn tất

Chế độ sấy: Nhiệt độ: 110 °C, Thời gian: 180 s

Thiết bị: Thiết bị gia nhiệt SDL D398.

Sản phẩm: Vải bông chậm cháy màu trắng có các chỉ tiêu chất lượng được trình bày trong Bảng 2.

Bảng 2: Một số chỉ tiêu chất lượng của vải sau xử lý chậm cháy với quy trình của sáng chế và quy trình truyền thống không áp dụng plasma (thông số công nghệ của cả 2 quy trình đã được nghiên cứu lựa chọn ở điều kiện tối ưu nhất).

Trạng thái mẫu	Chỉ tiêu so sánh	Quy trình xử lý hạn chế cháy (XLHCC)	
		Quy trình iv (Ngâm ép-sấy gia nhiệt truyền thống)	Quy trình iii (có sử dụng plasma phóng điện rào chắn điện môi)
Điều kiện XLHCC	Hàm lượng Pyrovatex CP New (g/l)	450	397
	Hàm lượng Knittex FFRC (g/l)	107	99
	Nhiệt độ gia nhiệt (°C)	180	160
	Thời gian gia nhiệt (giây)	114	90
Vải sau xử lý	Chiều dài than hóa (mm) Kiểm tra theo ASTM 6413-2015	129	128
	Thời gian cháy hoàn toàn	< 2 giây	< 2 giây
	LOI (%) Kiểm tra theo ASTM D2683-97	25.9	26.3
	Hàm lượng P (%) xác định theo phổ EDS của mẫu sử dụng SEM TM4000Plus, Hitachi	1.44	1.71
	Mức giảm độ bền kéo của vải theo hướng dọc (%) (so sánh độ bền kéo của vải trước và sau xử lý được xác định theo ISO13934-1:2013)	28	21
	Hàm lượng Formaldehyt (ppm) xác định theo ISO 14184-1:2011	210	192
	Chiều dài than hóa (mm) Kiểm tra theo ASTM 6413-2015	130	124
Vải sau 5 lần giặt theo ISO	LOI (%) Kiểm tra theo ASTM D2683-97	-	25.9

6330 QT 6	Thời gian cháy hoàn toàn Kiểm tra theo ASTM 6413-2015	< 2 giây	< 2 giây
	Hàm lượng P (%) xác định theo phổ EDS của mẫu sử dụng SEM TM4000Plus, Hitachi	1.59	1.52
Vải Sau 20 lần giặt theo ISO 6330 QT 6	Chiều dài than hóa (mm) Kiểm tra theo ASTM 6413-2015	128	124
	Thời gian cháy hoàn toàn Kiểm tra theo ASTM 6413-2015	< 2 giây	< 2 giây
	Hàm lượng P (%) xác định theo phổ EDS của mẫu sử dụng SEM TM4000Plus, Hitachi	1.38	1.52

Hiệu quả của sáng chế

So sánh giữa quy trình xử lý chậm cháy cho vải bông theo sáng chế và quy trình tối ưu theo phương pháp truyền thống không áp dụng plasma DBD:

- Về hiệu quả HCC của vải: Theo đặc tính cháy cả hai mẫu đều là vải chậm cháy với thời gian cháy hoàn toàn < 2 giây. Các chỉ tiêu LOI của 2 mẫu tương ứng 26.3% và 25.9%, hàm lượng Phospho tương ứng 1.71 và 1.44%;
- Về tổn thất độ bền kéo đã giảm được từ 28% xuống còn 21%;
- Hàm lượng formaldehyt thủy phân của mẫu tương đương;
- Độ bền HCC: Sau 5 lần giặt, thậm chí đến 20 lần giặt cả hai mẫu vẫn có thời gia cháy hoàn toàn (AF < 2 giây) và chiều dài than hóa gần như không thay đổi. Tuy nhiên, hàm lượng P của các mẫu sau 20 lần giặt đã giảm tương ứng còn 1.52 so với 1.38%. Có thể nói sau 20 lần giặt cả hai loại vải vẫn được coi là vải chậm cháy. Tuy nhiên, chỉ tiêu hàm lượng phospho cho thấy vải xử lý với plasma vẫn có khả năng HCC bền giặt cao hơn vải xử lý theo phương pháp truyền thống;
- Về tiêu thụ hóa chất: Quy trình có ứng dụng plasma giảm ~11.8% Pyrovatex CP New, giảm ~7.5% hàm lượng Knittex FFRC;
- Về tiêu thụ năng lượng: Quy trình có ứng dụng plasma giảm được nhiệt độ gia nhiệt từ 180 °C xuống 160 °C, 114 giây xuống 90 giây, nhưng lại tiêu thụ năng lượng 109 giây ở công suất 1W/cm².

Ngoài các lợi ích về kỹ thuật và kinh tế mà giải pháp đã mang lại như đã nói ở trên GPKT còn có ý nghĩa về mặt môi trường do đã giảm được ~11.8% lượng Pyrovatex CP New và giảm ~7.5% hàm lượng Knittex FFRC trong khi vải vẫn có tính chậm cháy tương đương có nghĩa chúng ta đã giảm một lượng hóa chất ra môi trường.

Yêu cầu bảo hộ

1. Quy trình xử lý hạn chế cháy bền cho vải bông dệt thoi có sử dụng plasma phóng điện rào chắn điện môi (plasma DBD) bao gồm các bước:

bước 1: chuẩn bị nguyên liệu: vải dệt thoi bông 100% sau tiền xử lý có trọng lượng trong khoảng 150 - 250 g/m²;

bước 2: plasma DBD 1: vải bông được xử lý trong môi trường plasma phóng điện rào chắn điện môi với các thông số công nghệ sau: khoảng cách giữa 2 bản cực 2 - 3 mm (khoảng cách này đảm bảo vải di chuyển dễ dàng giữa 2 bản cực và plasma phát đều trên toàn bộ không gian được coi là môi trường plasma); công suất phát plasma 1 W/cm² (công suất phát plasma trên 1 đơn vị diện tích phát plasma (diện tích bề mặt 2 bản cực tính bằng cm²)); thời gian xử lý vải trong môi trường plasma từ 30 giây đến 35 giây trong môi trường không khí;

bước 3: ngâm ép dung dịch hóa chất: vải được ngâm ép dung dịch hóa chất mức ép của vải sau ngâm ép đạt xấp xỉ 80%, với thành phần dung dịch hóa chất bao gồm chất chậm cháy thuộc nhóm N-metylol dimetyl phosphonopropion amit với hàm lượng 375 g/l - 405 g/l; chất liên kết ngang dihydroxy etylen urea với hàm lượng 95 g/l - 100 g/l; chất hoạt động bề mặt (chất ngâm) với hàm lượng 5 g/l; sử dụng nước cất hoặc nước mềm để đạt được thể tích cần thiết;

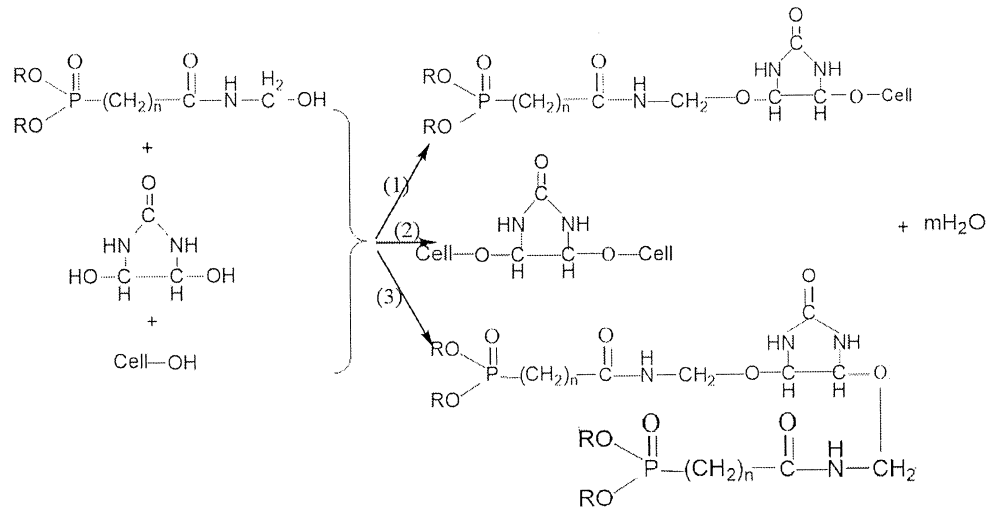
bước 4: sấy vải sau ngâm ép hóa chất ở nhiệt độ sấy từ 100 °C đến 125 °C; thời gian sấy từ 180 giây đến 240 giây;

bước 5: plasma DBD 2: vải đã ngâm ép hóa chất sau khi sấy khô được xử lý trên thiết bị plasma, vải di chuyển liên tục theo 1 chiều qua khu vực giữa 2 bản cực của bộ phát plasma (môi trường plasma) với các thông số công nghệ của công đoạn gồm khoảng cách giữa 2 bản cực 2 - 3 mm (đảm bảo vải di chuyển dễ dàng giữa 2 bản cực và plasma phát đều trên toàn bộ diện tích được coi là môi trường plasma); công suất phát plasma 1 W/cm² (công suất phát plasma trên 1 đơn vị diện tích phát plasma (diện tích bề mặt 2 bản cực tính bằng cm²)); thời gian xử lý vải trong môi trường plasma từ 75 giây đến 85 giây trong môi trường không khí;

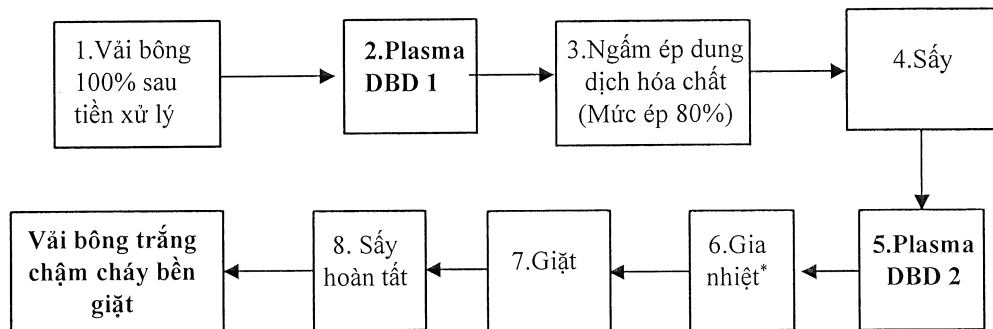
bước 6: gia nhiệt: vải sau xử lý plasma 2 được gia nhiệt với chế độ gia nhiệt ở nhiệt độ 160 °C - 165 °C trong thời gian 90 giây đến 100 giây;

bước 7: Giặt mẫu: công đoạn này được thực hiện bằng phương pháp giặt tràn liên tục hoặc dưới vòi nước chảy trong nhiệt độ thường và thời gian giặt lớn hơn hoặc bằng 300 giây;

bước 8: sấy hoàn tất: sau giặt vải được sấy khô hoàn tất, nhiệt độ sấy ≤ 125 °C, thời gian sấy đảm bảo tới khi vải khô.



Hình 1. Cơ chế liên kết có thể xảy ra của DHEU, MDPA và xenluloza



Hình 2. Quy trình xử lý hạn chế cháy bền cho vải bông dệt thoi có sử dụng plasma phóng điện rào chắn điện môi (Dielectric barrier discharge – DBD)