



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

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

(11)



1-0048679

(51)⁷ C08L 75/00; C08L 75/04

(13) B

(21) 1-2019-04521

(22) 15/08/2019

(45) 25/07/2025 448

(43) 25/10/2019 379A

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

(72) Hoàng Mai Hà (VN); Hắc Thị Nhung (VN); Hồ Thị Oanh (VN); Nguyễn Thị Hạnh (VN); Nguyễn Văn Tuyên (VN).

(54) QUY TRÌNH SẢN XUẤT NANOCOMPOSIT BA THÀNH PHẦN TRÊN NỀN
POLYURETAN CÓ KHẢ NĂNG CHỐNG CHÁY

(21) 1-2019-04521

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất composit ba thành phần có khả năng chống cháy gồm polyuretan (PU) – nanoclay (khoáng sét nano) – chất chống cháy phi-halogen bao gồm các công đoạn: trộn nanoclay hữu cơ và các chất chống cháy với polyol và chất trợ nở theo tỷ lệ khối lượng so với tổng lượng của hệ nanocomposit như sau: nanoclay hữu cơ từ 2 đến 5%, chất chống cháy từ 5 đến 25%; ở với tốc độ 300 vòng/ phút trong vòng 30 phút cho tới khi thu được hỗn hợp đồng nhất. Sau đó, 4,4'-diphenylmetan diisoxyanat (MDI) với tỷ lệ MDI/ polyol 1,4 g/g được cho nhanh vào hỗn hợp trên và khuấy với tốc độ 2000 vòng/ phút trong 10 giây. Tiếp đó, hỗn hợp được nhanh chóng đổ ra khuôn và để bột nở tự do. Sau khi quá trình nở kết thúc thu được các nanocomposit ba thành phần dạng bột cứng có khả năng chống cháy.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất vật liệu mới, cụ thể là quy trình sản xuất vật liệu nanocomposit ba thành phần có khả năng chống cháy: nanoclay (khoáng sét nano) - chất chống cháy phi-halogen - polyuretan.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Polyuretan (PU) là một loại polyme được tổng hợp từ quá trình trùng hợp giữa hai thành phần chính là các phân tử polyol và isoxyanat. Hiện nay, PU là một trong những loại vật liệu phổ biến và được nghiên cứu rộng rãi nhất trên thế giới. Những vật liệu này kết hợp độ bền và độ dẻo dai của kim loại, với tính đàn hồi của cao su, khiến cho chúng phù hợp để thay thế kim loại, nhựa và cao su trong một số sản phẩm kỹ thuật. Chúng được sử dụng rộng rãi trong các ứng dụng y sinh, xây dựng, tự động hóa, dệt may và trong một số ngành khác do tính chất vượt trội của chúng về độ cứng, độ giãn dài, độ bền và mô đun. Dựa vào tính chất, các polyuretan có thể được phân loại thành các nhóm như bọt xốp PU cứng, mềm, PU nhiệt nhựa dẻo, PU ion hóa. Trong đó, bọt PU là một trong những sản phẩm trên cơ sở PU nổi bật nhất và được sử dụng trên toàn cầu với số lượng đáng kể. Theo dự báo ước tính đến năm 2020, sản lượng bọt cứng PU chiếm khoảng 50% sản lượng bọt tiêu thụ trên toàn thế giới. Bọt cứng PU được sử dụng phổ biến như là một vật liệu cách âm cách nhiệt trong công nghiệp xây dựng và điện lạnh do độ dẫn nhiệt thấp, nhẹ, độ bền nén cao và khả năng bám dính tuyệt vời của chúng với các vật liệu khác như bê tông, nhôm, tôn ... Tuy nhiên, bọt PU là một vật liệu rất dễ cháy và giải phóng các khí gây ô nhiễm trong quá trình cháy, do đó, hạn chế các ứng dụng của chúng.

Phương pháp đơn giản và hiệu quả nhất để cải thiện tính chất chống cháy của bọt PU là thêm các phụ gia chống cháy vào polyme nền. Trong số các phụ gia chống cháy thì các hợp chất halogen là phụ gia chống cháy hiệu quả nhất. Tuy

nhiên, các chất chống cháy chứa halogen độc, khó phân hủy và gây tích tụ sinh học trong động vật và thực vật. Hơn nữa, các hợp chất halogen khi cháy giải phóng ra nhiều khói và các khí độc hại gây ăn mòn thiết bị và ảnh hưởng nghiêm trọng tới môi trường và sức khỏe con người. Do các yêu cầu về bảo vệ môi trường ngày càng nghiêm ngặt nên các phụ gia chống cháy chứa halogen đã bị cấm ở hầu hết các quốc gia phát triển và một số quốc gia đang phát triển. Do vậy, việc tìm ra một hệ chất chống cháy hiệu quả cao và thân thiện với môi trường cho bột PU là thực sự cần thiết.

Hiện nay, các chất chống cháy phi-halogen như các hợp chất chứa nitơ, photpho, các hydrat kim loại, các chất chống cháy trương phòng và các vật liệu cấu trúc nano đang thu hút rất nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học vì chúng an toàn hơn so với các phụ gia chống cháy chứa halogen. Bằng sáng chế số US 7943679 B2 (De Vos, 17/5/2011) đã đề cập đến việc sử dụng hàng loạt các phụ gia chống cháy như các hợp chất photphat vô cơ hoặc hữu cơ, các chất chống cháy vô cơ (photpho đỏ, nhôm hydroxit, antimon trioxit ...) và các chất độn (talc, clay, silica...) hoặc các hỗn hợp của chúng. Tương tự, trong hai bằng sáng chế khác có số US 2014/0066532 A1 và US 9522973 B2, Combs và cộng sự bộc lộ việc sử dụng hàng loạt các chất chống cháy dạng rắn như amoni polyphosphat, melamin và dẫn xuất của nó, borat, nhôm hydroxit, magie hydroxit, silicat, graphit, hạt nanoclay và các chất chống cháy dạng lỏng như các hợp chất photpho hữu cơ và các hợp chất silicon để sản xuất tấm lợp và tường cách nhiệt dựa trên bột polyuretan và polyisoxyanat cứng. Tuy nhiên, thành phần, tỷ lệ, cũng như những tác động của các phụ gia chống cháy đến các tính chất của vật liệu bột như khả năng chống cháy, cơ tính, tính chất cách nhiệt... không được nghiên cứu cụ thể trong cả ba tài liệu kể trên.

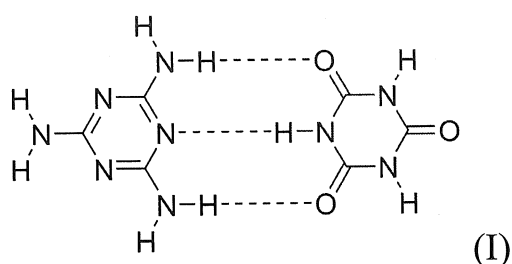
Graphit giãn nở nhiệt (EG) là một chất chống cháy trương phòng điển hình, được sử dụng rộng rãi trong polyuretan. Graphit là một tinh thể được tạo thành từ các lớp carbon được sắp xếp theo cấu trúc lục giác. Trong các lớp, các nguyên tử carbon có các orbital lai hóa sp^2 và mỗi nguyên tử carbon liên kết với ba nguyên tử

lân cận trong cùng mặt phẳng với góc liên kết 120° và độ dài liên kết là 0,142 nm. Các lớp như vậy gọi là graphen và khoảng cách giữa các lớp graphen là 0,335 nm. Liên kết giữa các lớp là các liên kết van der Waals yếu, cho phép các lớp than chì dễ dàng tách ra hoặc trượt qua nhau. Các nguyên tử trong mặt phẳng được liên kết với nhau bởi liên kết cộng hóa trị, với ba trên bốn electron tham gia vào liên kết này. Electron thứ tư di chuyển tự do trong mặt phẳng, khiến cho graphite có tính dẫn điện, dẫn nhiệt.

M. Modesti (Polymer Degradation and Stability, 77, 195–202, 2002; Polymer Degradation and Stability, 78, 341–347, 2002), Lei Shi (Polymer-Plastics Technology and Engineering, 44, 1323–1337, 2005) đã chứng minh hiệu quả chống cháy của EG trên bột polyuretan. Các tác giả chỉ ra rằng chỉ số LOI tăng tuyến tính với sự tăng của hàm lượng EG và tốc độ giải phóng nhiệt của composit EG/ PU thấp hơn so với PU nguyên chất. Bian và cộng sự (Journal of Applied Polymer Science, 104, 3347–3355, 2007) đã nghiên cứu sự ảnh hưởng của EG lên tính chất chống cháy của các vật liệu bột cứng PU với tỷ trọng khác nhau ($0,065 \text{ g/cm}^3$ và $0,510 \text{ g/cm}^3$). Họ đã tìm thấy rằng hiệu quả chống cháy của bột có tỷ trọng cao tốt hơn bột có tỷ trọng thấp ở cùng hàm lượng EG. Lei Shi (Polym. Int., 55, 862–871, 2006), M. Thirumal (Journal of Applied Polymer Science, 110, 2586–2594, 2008) và Pablo Acuña (Polymers, 11, 168, 2019) cũng đã khảo sát sự ảnh hưởng của các kích thước hạt khác nhau của EG lên tính chất chống cháy của bột PU. Các tác giả đã kết luận rằng các tính chất chống cháy như chỉ số oxy giới hạn (LOI) và hiệu suất tạo than của bột PU được cải thiện nhiều hơn khi sử dụng EG có kích thước lớn. Tuy nhiên, nhược điểm lớn của việc sử dụng EG làm chất chống cháy cho bột PU là làm giảm cơ tính của bột PU, cụ thể là độ bền nén (M. Modesti, Polymer Degradation and Stability, 77, 195–202, 2002 và Polymer Degradation and Stability, 78, 341–347, 2002; M. Thirumal, Journal of Applied Polymer Science, 110, 2586–2594, 2008; và Pablo Acuña, Polymers, 11, 168, 2019), đặc biệt là các hạt EG có kích thước lớn. Ngoài ra, sự có mặt của EG trong PU còn làm tăng độ dẫn nhiệt của bột PU (M. Modesti, Polymer Degradation and Stability, 78, 341–347, 2002; M. Thirumal,

Journal of Applied Polymer Science, 110, 2586–2594, 2008), đây là nhược điểm không mong muốn nhất của bột PU được ứng dụng làm vật liệu cách âm, cách nhiệt.

Hợp chất nitơ là một nhóm chất chống cháy nhỏ nhưng đã được ứng dụng nhanh chóng nhờ sự thân thiện với môi trường của chúng. Ưu điểm nổi bật của nhóm chất chống cháy này là độc tính thấp và phát thải ít khói trong quá trình cháy hơn so với các chất chống cháy halogen. Trong các chất chống cháy chứa nitơ, các muối của melamin là được sử dụng phổ biến nhất, đặc biệt là melamin xyanurat. Melamin xyanurat (MC) là một chất chống cháy thuộc nhóm chất chống cháy chứa nitơ. MC thường được biết đến là muối axit của melamin – xyanuric hay phức của giữa melamin và axit xyanuric, là một phức chất dạng tinh thể được tạo thành từ hỗn hợp của melamin và axit xyanuric theo tỷ lệ 1:1. Phức này được tạo thành do các liên kết hydro tạo thành mạng lưới liên kết hai chiều. Công thức phân tử của MC là $C_3H_6N_6 \cdot C_3H_3N_3O_3$ và tương ứng với công thức cấu tạo (I):



Melamin xyanurat là chất chống cháy hoạt động theo cơ chế phân hủy thu nhiệt ở nhiệt độ trên 310°C dẫn đến sự bay hơi của các khí không cháy (amoniac) và sự hình thành của các polyme ngưng tụ như melam, melem, melom, tạo thành lớp than trên bề mặt vật liệu. Phản ứng phân hủy thu nhiệt làm mát vật liệu nền, các khí không cháy giúp pha loãng nồng độ oxy của không khí xung quanh. Ngoài ra, lớp than trên bề mặt vật liệu hoạt động như một rào cản vật lý bảo vệ vật liệu bên dưới. Hiệu quả chống cháy của melamin xyanurat đối với bột PU đã được M. Modesti (Polymer Degradation and Stability, 78, 341–347, 2002), M. Thirumal (Polymer Degradation and Stability, 95, 1138–1145, 2010) và M. Barikani (Cellular Polymers, 29, 343–357, 2010) báo cáo. Tuy nhiên, các tác giả cũng đã chỉ ra rằng sự có mặt của MC là nguyên nhân gây ra sự suy giảm độ bền nén của bột PU.

Các chất chống cháy khác nhau thường được kết hợp với nhau để cải thiện các tính chất chống cháy cũng như giảm thiểu các nhược điểm của các chất chống cháy riêng lẻ. Nanoclay đã được chứng minh là một chất gia cường hiệu quả cho các polyme nhờ vào những tính chất độc đáo của chúng. Hơn thế nữa, nanoclay cũng được biết đến như một vật liệu có khả năng chống cháy cho nhiều loại polyme. Trong sáng chế này, nanoclay đã được kết hợp với các chất chống cháy như EG, MC trên nền polyuretan để loại bỏ những nhược điểm của các chất chống cháy EG và MC.

Giữa các loại clay (khoáng sét) khác nhau, montmorillonite (MMT) được sử dụng phổ biến nhất trong tổng hợp polyme nanocomposit. Montmorillonite được chú ý đặc biệt trong nhóm smectite do khả năng giãn nở giữa các lớp silicat của MMT nhờ cấu trúc đặc biệt của nó. Các lớp silicat của MMT là mặt phẳng, cứng, có độ dày khoảng 1nm với tỷ lệ khung hình cao và diện tích bề mặt hoạt động lớn ($700\text{-}800\text{ m}^2/\text{g}$). Các lớp này xếp chồng song song với nhau và liên kết với nhau bằng lực van der Waals. Tổng độ dày của lớp đơn và lớp xen kẽ được gọi là khoảng cách cơ bản và có giá trị là $9,2\text{-}9,8\text{ \AA}$. Tổng số lượng các cation được hấp thụ (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} và Mg^{2+}) trong lớp xen kẽ của các lớp silicat ở giá trị $\text{PH} = 7$ được gọi là khả năng trao đổi cation (CEC) của khoáng sét. Nó được đo bằng đơn vị $\text{mol}/100\text{ g}$ lớp silicat (hoặc MMT). Giá trị CEC càng cao thì khả năng hydrat hóa, trương nở và phân tán càng mạnh.

Năm 2014, Gao và cộng sự (Polymer Degradation and Stability, 101, 92-101, 2014) đã nghiên cứu ảnh hưởng hiệp đồng của graphit giãn nở nhiệt (EG), diethyl etylphosphonat (DEEP) và hydroxit lớp kép biến tính hữu cơ/nanoclay hữu cơ đến khả năng chống cháy và động thái cháy của bột polyuretan – polyisocyanurat. Tài liệu đã bộc lộ việc sử dụng ba thành phần chất chống cháy bao gồm EG, DEEP và nanoclay hữu cơ hoặc hydroxit lớp kép được biến tính hữu cơ. Nhóm tác giả đã chỉ ra rằng việc sử dụng EG/DEEP không chỉ nâng cao khả năng chống cháy của bột polyuretan mà còn cải thiện độ bền nén của bột polyuretan. Tuy nhiên, tài liệu này cũng chỉ ra rằng sự có mặt của clay làm tăng độ dẫn nhiệt (giảm khả năng cách

nhật) của bột polyuretan. Kết quả này trái ngược với những công bố trước đó (Zhen Zhu, US 2006/0135636 A1) và kết quả nghiên cứu gần đây của chúng tôi. Gần đây, nhóm tác giả sáng chế cũng đã công bố nghiên cứu sự ảnh hưởng của clay (khoáng sét) hữu cơ đến tính chất chống cháy và tính cách nhiệt của graphit có thể giãn nở nhiệt (EG)/ bột polyuretan (Journal of Chemistry, được công bố ngày 17/6/2019). Chúng tôi đã tổng hợp bột cứng PU bằng phương pháp nở tự do một bước với các chất độn Cloisite 20A và EG. Các kết quả nghiên cứu cũng cho thấy khả năng chống cháy của bột PU được cải thiện đáng kể khi thêm phụ gia chống cháy EG. Giá trị LOI của bột PU lên tới 30,5% khi trộn 20% khối lượng EG. Tuy nhiên, các kết quả kiểm tra cơ tính và độ dẫn nhiệt vật liệu tổng hợp được chỉ ra rằng sự có mặt của EG làm giảm độ bền nén và tính cách nhiệt của bột PU. Trong công bố này, chúng tôi đã chứng minh rằng sự có mặt của nanoclay hữu cơ có thể cải thiện các tính chất như độ bền nén, tính cách nhiệt và khả năng chống cháy của composit EG/ polyuretan. Việc sử dụng nanoclay với hàm lượng thấp, EG có khả năng chống cháy cao với giá thành rẻ và phương pháp chế tạo đơn giản, có thể thực hiện ở quy mô lớn, thậm chí là quy mô công nghiệp.

Ngoài ra, chúng tôi cũng đã công bố nghiên cứu sự ảnh hưởng của sự kết hợp của nanoclay hữu cơ và melamin xyanurat (MC) trên tính chất chống cháy và cơ tính của bột polyuretan (Vietnam J. Chem., 57, 368-374, được công bố ngày 24/6/2019). Các composit MC/ PU và nanocomposit clay/ MC/ PU cũng được tổng hợp theo phương pháp nở tự do một bước và được nghiên cứu các tính chất chống cháy và tính chất cơ lý. Kết quả đo cháy đúng UL94-V thể hiện rằng composit PU chứa 15% khối lượng MC đạt phân loại V0. Vì vậy, MC là phụ gia chống cháy hiệu quả đối với bột PU. Tuy nhiên, sự có mặt của MC trong PU đã làm giảm độ bền nén của bột. Do vậy, chúng tôi đã sử dụng nanoclay hữu cơ với chức năng vừa như một phụ gia chống cháy, vừa như một chất gia cường cho nền composit MC/ PU. Chất chống cháy MC cũng là một vật liệu chống cháy phi-halogen thân thiện với môi trường và con người, ít tạo ra các khói độc hại và ăn mòn hơn so với các hợp chất chứa halogen.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất quy trình sản xuất vật liệu polyme nanocomposit gồm ba thành phần nanoclay (khoáng sét nano) – chất chống cháy phi-halogen – polyuretan có khả năng chống cháy tốt, độ bền cơ học cao và độ dẫn nhiệt thấp nhằm ứng dụng trong chế tạo các vật liệu cách âm, cách nhiệt trong xây dựng.

Để đạt được mục đích nêu trên, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất vật liệu polyme nanocomposit gồm ba thành phần trên cơ sở chất nền là polyuretan được bổ sung các phụ gia chống cháy phi-halogen bao gồm: graphit giãn nở nhiệt (EG), melamin xyanurat (MC) và được gia cường bởi nanoclay để tạo ra một loại vật liệu polyme phức hợp ba thành phần gồm clay/ EG/ PU và clay/ MC/ PU.

Theo phương án thứ nhất, sáng chế cập đến quy trình sản xuất nanocomposit ba thành phần nanoclay hữu cơ (khoáng sét nano hữu cơ) – graphit giãn nở nhiệt (EG) – polyuretan (PU) theo phương pháp nở tự do một bước bao gồm các công đoạn sau:

- (i) trộn nanoclay hữu cơ và EG sau khi sấy khô với hỗn hợp gồm polyol và chất trợ nở xyclopentan với tỷ lệ theo khối lượng như sau:
 - chất trợ nở xyclopentan với lượng từ 9% đến 13,5% khối lượng so với tổng lượng polyol, chất trợ nở này được trộn vào polyol trước khi trộn các thành phần khác; thu được hệ polyol và chất trợ nở với lượng từ 33,33% đến 41,67% khối lượng so với tổng lượng nanocomposit;
 - nanoclay hữu cơ được biến tính bằng muối amoni hữu cơ với lượng từ 2% đến 5% khối lượng so với tổng lượng nanocomposit;
 - EG với lượng nằm trong khoảng từ 5% đến 20% khối lượng so với tổng lượng nanocomposit;
- (ii) khuấy hỗn hợp thu được ở bước (i) với tốc độ 300 vòng/ phút trong vòng 30 phút cho tới khi thu được hỗn hợp đồng nhất;

(iii) bổ sung nhanh hợp chất 4,4'-diphenylmetan diisoxyanat (MDI), với lượng khoảng 46,67% đến 58,33% khối lượng so với tổng lượng nanocomposit, vào hỗn hợp thu được ở bước (ii) và khuấy với tốc độ 2000 vòng/ phút trong 10 giây;

(iv) đổ nhanh hỗn hợp thu được trong bước (iii) ra khuôn và để bột nở tự do, thu được nanocomposit clay/ EG/ PU ở dạng bột cứng.

Theo phương án của sáng chế, sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất nanocomposit ba thành phần nanoclay hữu cơ (khoáng sét nano hữu cơ) – melamin xyanurat (MC) – polyuretan (PU) theo phương pháp nở tự do một bước bao gồm các công đoạn sau:

(i) trộn nanoclay hữu cơ và MC sau khi sấy khô với hỗn hợp polyol và chất trợ nở với tỷ lệ theo khối lượng như sau:

- chất trợ nở xyclopentan với lượng nằm trong khoảng từ 9% đến 13,5% khối lượng so với tổng lượng polyol, chất trợ nở này được trộn vào polyol trước khi trộn các thành phần khác; thu được hệ polyol và chất trợ nở với lượng nằm trong khoảng từ 30,4% đến 41,7% khối lượng so với tổng lượng nanocomposit;
- nanoclay hữu cơ với lượng nằm trong khoảng từ 2% đến 5% khối lượng so với tổng lượng nanocomposit;
- MC với lượng nằm trong khoảng từ 5% đến 25% khối lượng so với tổng lượng nanocomposit;

(ii) khuấy hỗn hợp thu được ở bước (i) với tốc độ 300 vòng/ phút trong vòng 30 phút cho tới khi thu được hỗn hợp đồng nhất;

(iii) bổ sung nhanh hợp chất 4,4'-diphenylmetan diisoxyanat (MDI), với lượng nằm trong khoảng từ 46,67% đến 58,33% khối lượng so với tổng lượng nanocomposit, vào hỗn hợp thu được ở bước (ii) và khuấy với tốc độ 2000 vòng/ phút trong 10 giây;

(iv) đổ nhanh hỗn hợp thu được trong bước (iii) ra khuôn và để bột nở tự do, thu được nanocomposit clay/ MC/ PU dạng bột cứng.

Theo phương án khác của sáng chế, trong các quy trình bất kỳ nêu trên lượng nanoclay hữu cơ tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2 đến 3% khối lượng so với tổng lượng nanocomposit, lượng EG nằm trong khoảng từ 10 đến 20% khối lượng so với tổng lượng nanocomposit, lượng MC nằm trong khoảng từ 15 đến 25% khối lượng so với tổng lượng nanocomposit.

Theo phương án khác nữa của sáng chế, trong các quy trình bất kỳ nêu trên polyol được sử dụng là hỗn hợp các polyol polyete.

Hiệu quả của sáng chế

- Mặc dù graphit giãn nở nhiệt và melamin xyanurat có khả năng chống cháy cao, ít tạo ra khói độc và ăn mòn, thân thiện với môi trường và giá thành rẻ hơn rất nhiều so với các chất chống cháy halogen. Tuy nhiên, cho đến nay, việc sử dụng EG và MC như một chất chống cháy cho bột polyuretan chỉ dừng lại ở mức nghiên cứu, chưa được áp dụng trong thương mại do những nhược điểm mà chúng tạo ra như làm giảm độ bền cơ tính và khả năng cách nhiệt của bột PU. Sáng chế này đề xuất quy trình có thể cải thiện những nhược điểm của vật liệu composit EG/ PU và MC/ PU đã biết bằng cách kết hợp với nanoclay hữu cơ chỉ với hàm lượng thấp nhưng có thể khắc phục được những nhược điểm của vật liệu composit đã biết.
- Do sử dụng nanoclay hữu cơ với hàm lượng từ 2-3% khối lượng, không chỉ các tính chất như độ bền nén và tính chất cách nhiệt của các composit EG/ PU hoặc MC/ PU được cải thiện rõ rệt mà khả năng chống cháy của các composit này cũng được nâng cao.
- Quy trình sản xuất nanocomposit PU sử dụng các chất độn EG, MC và nanoclay theo sáng chế là phương pháp đơn giản, dễ thực hiện và có thể tạo ra sản phẩm bột PU chống cháy với các tính chất cơ lý tốt, giá thành rẻ và thân thiện với môi trường. Đặc biệt, nanocomposit nanoclay/ EG/ PU còn là một sản phẩm có tiềm năng thương mại hóa cao.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Sáng chế sẽ được trình bày cụ thể và được hiểu rõ ràng hơn qua việc mô tả chi tiết sáng chế cùng với các hình vẽ minh họa kèm theo, trong đó:

Hình 1 là ảnh SEM của composit EG/ PU trước (a), sau khi cháy (b) và ảnh phóng đại tương ứng của chúng (a') và (b');

Hình 2 là hình thể hiện giá trị LOI và tính chất cơ-lý của bột PU khi sử dụng các chất độn nanoclay và EG;

Hình 3 thể hiện sự ảnh hưởng của hàm lượng MC đến giá trị LOI và độ bền nén của bột PU;

Hình 4 là giản đồ XRD của clay và nanocomposit clay/ PU (a) và ảnh TEM của nanocomposit clay/ PU (b);

Hình 5 mô tả quy trình chế tạo nanocomposit ba thành phần trên nền PU;

Hình 6 là hình biểu thị sự ảnh hưởng của nanoclay đến giá trị LOI của các composit MC/ PU;

Hình 7 là hình diễn tả ảnh hưởng của nanoclay đến độ bền nén của các composit MC/ PU;

Hình 8 là hình biểu diễn cơ chế chống cháy của nanoclay trên nền polyme PU.

Mô tả chi tiết sáng chế

Vật liệu nanocomposit chống cháy theo sáng chế bao gồm:

- (a) Polyuretan;
- (b) Chất chống cháy phi – halogen như graphit giãn nở nhiệt (EG) và melamin xyanurat (MC);
- (c) Nanoclay đã được biến tính bằng muối amoni hữu cơ.

- Polyuretan (PU):

Trong sáng chế này, bột cứng PU có thể được sản xuất bằng phương pháp nổ tự do một bước như đã được đề xuất bởi Singh và cộng sự (US 9,527,976 B2, 2016) với hệ phản ứng bao gồm các polyol và isoxyanat với sự có mặt của chất trợ nổ.

Theo sáng chế này, polyol có thể được lựa chọn từ các hệ các polyol polypropylene glycol hoặc polyol polyete;

Như đã được sử dụng trong suốt sáng chế này, isoxyanat được dùng là 4,4'-diphenylmetan diisoxyanat (MDI) với tỷ lệ MDI/ polyol là 1,4 g/g;

Chất trợ nở thích hợp cho ứng dụng này là xyclopentan với hàm lượng khoảng 9% – 13,5% khối lượng polyol tùy thuộc vào ứng dụng của bột PU và hàm lượng thích hợp nhất là 9,5% - 12% để sản xuất bột PU ứng dụng trong xây dựng như làm gạch mát hoặc panel chống nóng.

- *Graphit giãn nở nhiệt (EG):*

Trong sáng chế này, graphit giãn nở nhiệt (EG), có cấu tạo từ các lớp graphene với sự xen kẽ giữa các lớp là axit sulfuric, được sử dụng như chất chống cháy trương phồng cho nền PU. Do lực liên kết giữa các lớp graphen là lực liên kết yếu van der Waals nên khi EG tiếp xúc với nhiệt độ cao khoảng 300°C các liên kết này dễ dàng bị phá vỡ tạo thành một khối than lớn có kích thước gấp 100-300 lần kích thước của EG ban đầu dưới sự bay hơi nhanh của các chất xen kẽ. Khối than này che phủ trên bề mặt composit và bảo vệ vật liệu bằng cách ngăn cản quá trình truyền nhiệt và sự khuếch tán oxy vào vật liệu polyme nền chưa cháy bên dưới và sự bay hơi của các khí phân hủy dễ cháy ra môi trường bên ngoài. Do đó, hạn chế quá trình cháy tiếp tục diễn ra (hình 1).

Tính chất chống cháy của composit EG/ PU:

Tính chất chống cháy của các composit EG/ PU được đánh giá thông qua các phương pháp đo cháy ngang (Horizontal burning test-UL94-HB), cháy đứng (Vertical burning test-UL94-V) và giá trị LOI (Limiting oxygen index test) và các kết quả được thể hiện trong bảng 1 và hình 2.

Bảng 1. Tính chất chống cháy và tính chất cơ, lý của bột PU chứa EG và nanoclay

Mẫu	Hàm lượng EG (%)	Hàm lượng clay (%)	Đánh giá theo UL94-HB	Đánh giá theo UL94-V	LOI (%)	Độ bền nén ở 10% (MPa)	Độ dẫn nhiệt (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
PU0	0	0	Không đạt	Không đạt	20,2	0,2464	0,028
PU1	5	0	HB	Không đạt	23,7	0,2421	0,036
PU2	10	0	HB	V0	25,9	0,2367	0,047

PU3	15	0	HB	V0	28,1	0,2313	0,053
PU4	15	2,5	HB	V0	28,5	0,2485	0,048
PU5	15	5	HB	V0	28,7	0,2536	0,041
PU6	17,5	0	HB	V0	29,2	0,2284	0,055
PU7	17,5	2,5	HB	V0	29,4	0,2426	0,05
PU8	20	0	HB	V0	30,5	0,2217	0,058

Nhận xét: Khi kết hợp EG vào nền polyme PU, tính chất chống cháy của bột PU cải thiện một cách đáng kể. Composit EG/ PU đạt phân loại V0 theo phương pháp đo cháy đứng khi chỉ bổ sung 10% EG vào nền polyme PU. Giá trị LOI của bột PU tăng mạnh từ 20,2% (PU nguyên chất) lên đến 30,5% với composit chứa 20% EG. Vậy trong sáng chế này, hàm lượng EG thích hợp để đảm bảo khả năng chống cháy là từ 10 – 20% và phụ thuộc vào mức độ yêu cầu chống cháy của các ứng dụng để sử dụng hàm lượng EG thích hợp nhất.

Ảnh hưởng của hàm lượng EG lên cơ tính của bột PU:

Cơ tính của EG/ PU composit được đánh giá thông qua độ bền nén của các composit và kết quả được thể hiện trong bảng 1 và hình 2. Sự có mặt của EG đã làm giảm độ bền nén của composit EG/ PU. Cụ thể, độ bền nén của bột PU giảm từ 0,2464 MPa xuống 0,2313 MPa khi thêm 15% EG vào PU. Hàm lượng EG càng tăng thì độ bền nén của composit EG/ PU càng giảm. Điều này có thể là do kích thước micro của các tấm EG gây ra sự tương hợp kém giữa EG và nền PU. Hơn nữa, kích thước lớn của EG tạo ra cấu trúc lỗ xốp không đồng nhất của bột PU, do đó, ảnh hưởng đến sự ổn định cơ học của cấu trúc lỗ xốp.

Độ dẫn nhiệt của composit EG/ PU

Độ dẫn nhiệt của composit EG/ PU được thể hiện trong bảng 1 và hình 2. Rõ ràng rằng khi thêm chất độn EG vào bột PU đã làm tăng đáng kể độ dẫn nhiệt của vật liệu composit PU. Cụ thể, việc thêm 15% EG làm tăng độ dẫn nhiệt của bột PU thêm ~ 90%. Nếu hàm lượng của EG là 20%, độ dẫn nhiệt của composit tăng lên

0,058 W.m⁻¹.K⁻¹, gấp đôi so với PU nguyên chất. Điều này là do, trong các mặt phẳng của EG tồn tại các electron di chuyển tự do dẫn đến tính dẫn nhiệt tốt của EG. Vì vậy, khi trộn EG vào nền polyme PU làm tăng tốc độ truyền nhiệt của vật liệu. Đây là tính chất không mong muốn của các vật liệu cách nhiệt.

- *Melamin xyanurat (MC):*

Trong sáng chế này, melamin xyanurat được sử dụng làm vật liệu chống cháy cho polyme polyuretan.

Tính chất chống cháy của các composit MC/ PU:

Tính chất chống cháy của các composit MC/ PU được đánh giá thông qua các phương pháp đo cháy ngang (Horizontal burning test-UL94-HB), cháy đứng (Vertical burning test-UL94-V) và giá trị LOI (Limiting oxygen index test) và các kết quả được thể hiện trong bảng 2 và hình 3.

Từ bảng 2 và hình 3 có thể thấy, tính chất chống cháy của bột PU được cải thiện đáng kể khi sử dụng phụ gia chống cháy melamin xyanurat. Composit MC/PU đạt phân loại cháy ngang HB khi chỉ chứa 5% MC và đạt phân loại V0 với kiểm tra cháy đứng khi thêm 15% MC. Giá trị LOI của composit MC/ PU tăng dần khi hàm lượng chất độn MC tăng dần và hàm lượng MC thích hợp sử dụng để chế tạo composit chống cháy MC/ PU là từ 15-25%.

Tuy nhiên, so sánh sự thay đổi giá trị LOI của composit EG/ PU và MC/ PU có thể thấy rằng khi thêm cùng một lượng phụ gia chống cháy vào nền polyme PU thì giá trị LOI của hệ composit khi sử dụng EG tăng nhiều hơn so với MC. Từ đó có thể rút ra kết luận rằng đối với bột cứng PU thì khả năng chống cháy của EG là hiệu quả hơn so với MC. Điều này là do khả năng tạo ra lớp than lớn của EG trên bề mặt vật liệu khi tiếp xúc với nguồn nhiệt dẫn đến khả năng chống cháy vượt trội của EG.

Bảng 2. Tính chất chống cháy và tính chất cơ, lý của bột PU chứa MC và nanoclay

Mẫu	Hàm lượng MC (%)	Hàm lượng clay (%)	Đánh giá theo UL94-HB	Đánh giá theo UL94-V	LOI (%)	Độ bền nén ở 10% (MPa)
PUF1	0	0	Không đạt	Không đạt	18,4	0,2498

PUF2	5	0	HB	Không đạt	19,1	0,2407
PUF3	10	0	HB	Không đạt	20,4	0,2312
PUF4	15	0	HB	V0	22,1	0,2241
PUF5	20	0	HB	V0	23,2	0,2115
PUF6	25	0	HB	V0	24,1	0,2034
PUF7	10	2	HB	V0	21	0,2397
PUF8	15	2	HB	V0	22,6	0,2320
PUF9	20	2	HB	V0	23,9	0,2257
PUF10	25	2	HB	V0	24,5	0,2158

Ảnh hưởng của hàm lượng MC đến cơ tính của PU

Kết quả đo độ bền nén của vật liệu composit MC/ PU được thể hiện trong bảng 2 và hình 3. Kết quả đã chỉ ra rằng độ bền nén của composit MC/ PU giảm đáng kể so với PU nguyên chất. Khi hàm lượng MC tăng dần, độ bền nén của composit giảm dần. Độ bền nén của composit chứa 25% MC giảm 18,6% so với độ bền nén của PU nguyên chất. Kết quả này có thể là do sự tương hợp kém giữa phụ gia MC và polyme nền. Ngoài ra, các hạt MC không phân bố tại các vị trí trống của bột PU mà nằm trên thành các lỗ xốp gây ra sự vỡ thành lỗ xốp của bột PU, đây là nguyên nhân chính gây ra sự suy giảm độ bền nén của vật liệu composit MC/ PU.

- Nanoclay:

Nanoclay trong sáng chế này được sử dụng như chất gia cường cho vật liệu composit nhằm cải thiện cơ tính của các composit. Ngoài ra, nanoclay còn được sử dụng như phụ gia chống cháy và nâng cao khả năng cách nhiệt của composit trên nền PU.

Trong chế tạo vật liệu composit, khả năng phân tán của clay trong nền polyme có tính chất quyết định để đạt được những cải thiện của các tính chất. Tùy vào độ tương hợp của nanoclay và polyme nền mà nanoclay có ba hình thức phân tán như sau:

Khi độ tương hợp của nanoclay và nền polyme thấp thì clay phân bố không đồng đều trong nền polyme. Khi đó, tính chất của vật liệu nanocomposit hầu như không được cải thiện, thậm chí còn giảm so với polyme tinh khiết;

Sự xen kẽ (intercalation) một phần của các mạch polyme vào giữa các lớp của clay. Trong trường hợp này, tính chất của vật liệu nanocomposit được cải thiện nhưng không đáng kể;

Nanoclay tách lớp (exfoliation) trong nền polyme và các lớp silicat phân bố đều trong polyme. Khi đó, các tính chất như cơ tính, tính chất nhiệt của nanocomposit được cải thiện một cách rõ rệt.

Sự phân tán của nanoclay hữu cơ trong nền PU:

Khả năng phân tán của nanoclay hữu cơ trong polyme nền là PU được xác định bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) và ảnh TEM (hình 4). Trong sáng chế này, hàm lượng nanoclay hữu cơ thích hợp được sử dụng trong khoảng từ 2-5% và phù hợp nhất trong khoảng từ 2-3%. Giản đồ XRD và ảnh TEM của composit nanoclay/PU thể hiện nanoclay hữu cơ phân tán tốt trong nền polyme PU, cụ thể là các lớp silicat của clay phân tán chủ yếu theo hình thức tách lớp và chỉ một phần phân bố theo hình thức xen kẽ.

Quy trình sản xuất nanocomposit ba thành phần clay – chất chống cháy phi-halogen - PU:

Trong sáng chế này, nanocomposit ba thành phần clay – chất chống cháy phi-halogen – PU được tổng hợp bằng phương pháp nở tự do một bước theo quy trình hình 5 và được mô tả cụ thể như sau:

(i) Nanoclay hữu cơ và các chất chống cháy sau khi sấy khô được trộn với hỗn hợp polyol và chất trợ nở với tỷ lệ theo khối lượng như sau:

- Chất trợ nở là xyclopentan với lượng từ 9% đến 13,5% khối lượng so với tổng lượng polyol, chất trợ nở được trộn vào polyol trước khi trộn các thành phần khác;
- Hệ gồm polyol và chất trợ nở – 30,4% đến 41,7% khối lượng so với tổng lượng nanocomposit;

- Nanoclay hữu cơ – 2% đến 5% khối lượng so với tổng lượng nanocomposit;
- Chất chống cháy – 5% đến 25% khối lượng so với tổng lượng nanocomposit;

(ii) Khuấy hỗn hợp (i) với tốc độ 300 vòng/ phút trong vòng 30 phút cho tới khi thu được hỗn hợp đồng nhất;

(iii) Isoxyanat MDI – với tỷ lệ MDI/ Polyol là 1,4 g/g;

Isoxyanat được cho nhanh vào hỗn hợp (ii) và khuấy với tốc độ 2000 vòng/ phút trong 10 giây;

(iv) Hỗn hợp (iii) được nhanh chóng đổ ra khuôn và để bọt nở tự do. Kết thúc quá trình nở thu được nanocomposit ba thành phần trên nền polyuretan

Ảnh hưởng của nanoclay lên tính chất chống cháy của các composit trên nền PU:

Kết quả trên bảng 1, bảng 2, hình 2 và hình 6 chỉ ra rằng clay cũng có thể cải thiện khả năng chống cháy của bọt PU. Kết quả kiểm tra LOI cho thấy, với cùng một hàm lượng EG và MC, việc thêm nanoclay dẫn đến sự tăng nhẹ giá trị LOI của các bọt PU. Nguyên nhân dẫn đến sự cải thiện khả năng chống cháy của bọt PU khi thêm nanoclay là do clay cũng hoạt động như một chất chống cháy hoạt động pha rắn. Cơ chế chống cháy của nanoclay trên nền polyme được mô tả như trong hình 8. Cụ thể là, các lớp silicat phân bố bên trong nền PU hoạt động như một rào cản vật lý, cản trở sự bay hơi của các chất phân hủy dễ cháy ra ngoài môi trường bên ngoài. Ngoài ra, khi sự cháy diễn ra, các nanoclay hình thành một lớp than trên bề mặt vật liệu, lớp than này cũng hoạt động tương tự như lớp than của EG và MC, lớp than này ngăn chặn sự truyền nhiệt và thẩm thấu oxy vào vật liệu cũng như hạn chế sự bay hơi của các sản phẩm phân hủy dễ cháy.

Ảnh hưởng của nanoclay lên cơ tính của các composit trên nền PU:

Kết quả đo độ bền nén của các nanocomposit clay/ EG/ PU (bảng 1 và hình 2) và clay/ MC/ PU (bảng 2 và hình 7) cho thấy độ bền nén của các composit EG/ PU và MC/ PU tăng khi thêm nanoclay. Cụ thể, bảng 1 và hình 2 chỉ ra rằng khi thêm 2,5% clay vào composit chứa 15% EG thì độ bền nén của nanocomposit clay/

EG/ PU tăng đáng kể từ 0,2313 MPa lên đến 0,2485 MPa so với PU nguyên chất. Tương tự, bảng 2 và hình 7 cũng chỉ ra độ bền nén của composit chứa 25% MC tăng đáng kể từ 0,2034 MPa lên 0,2158 MPa khi thêm 2% nanoclay. Tuy nhiên, độ bền nén của composit EG/ PU chỉ tăng nhẹ khi sử dụng nanoclay với hàm lượng clay lên đến 5%. Điều này có thể là do ở hàm lượng cao, hình thức phân tán xen kẽ chiếm ưu thế hơn so với hình thức tách lớp. Do đó, cơ tính của vật liệu được cải thiện nhưng không đáng kể. Như vậy, hàm lượng phù hợp nhất để gia cường bột PU của nanoclay là trong khoảng từ 2-3%.

Ảnh hưởng của nanoclay lên độ dẫn nhiệt của các composit EG/ PU:

Độ dẫn nhiệt của các nanocomposit clay/ EG/ PU được thể hiện trong hình 2 và bảng 1. Độ dẫn nhiệt của composit EG/ PU giảm khi thêm nanoclay. Cụ thể, độ dẫn nhiệt của composit chứa 15% EG giảm 23% khi thêm 5% nanoclay. Điều này có thể là do các lớp silicat của nanoclay hình thành các rào cản sự di chuyển của các electron trong nền EG/ PU, do đó làm gián đoạn mạng lưới dẫn nhiệt của composit.

Các phương pháp đánh giá khả năng chống cháy:

- Phương pháp đo cháy UL94 (Underwriters Laboratory):

UL94 là tiêu chuẩn về an toàn cháy cho các vật liệu nhựa được ban hành bởi Phòng thí nghiệm Underwriters của Mỹ. Tiêu chuẩn xác định xu hướng vật liệu có thể dập tắt hoặc lan truyền ngọn lửa khi mẫu vật được đốt. UL94 thể hiện sự hài hòa với các tiêu chuẩn IEC 60707, 60695-11-10 và 60695-11-20 và ISO 9772 và 9773.

- Phương pháp đo cháy ngang (Horizontal Burning Test – UL94-HB):

Phương pháp UL94-HB là phương pháp thử nghiệm tốc độ cháy và / hoặc mức độ và thời gian đốt của vật liệu khi thử nghiệm với ngọn lửa theo phương ngang. Phương pháp này được áp dụng dựa theo các tiêu chuẩn ASTM D 635, D 4804, IEC 707, hoặc ISO 1210.

- Phương pháp đo cháy đứng (Vertical Burning Test – UL94-V):

Phương pháp UL94-V là phương pháp thử nghiệm khả năng chống cháy của vật liệu khi thử nghiệm với ngọn lửa theo phương dọc. Phương pháp này được áp dụng dựa theo các tiêu chuẩn ASTM D 3801, IEC 707, hoặc ISO 1210.

- Chỉ số LOI (Limiting oxygen index)

Chỉ số oxy giới hạn (LOI) là nồng độ oxy thấp nhất theo phần trăm thể tích để duy trì sự cháy của vật liệu. Phương pháp này được xác định dựa trên các chuẩn: ASTM D2863, ISO 4589-2.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1: Quy trình sản xuất nanocomposit ba thành phần: nanoclay – graphit giãn nở nhiệt (EG) – polyuretan.

Trong ví dụ này, polyol được sử dụng là hệ các polypropylene glycol với độ nhớt ở 20 °C là 1500 ± 300 cps (MCNS Inc.). Tác nhân trợ nở là xyclopentan với hàm lượng so với polyol là 9,5%. Isoxyanat được sử dụng là 4,4'-diphenylmetan diisoxyanat (MDI) với $\text{NCO}\% = 31\%$ (Tosoh Corporation, Japan). Phụ gia chống cháy là graphit giãn nở nhiệt (EG) dạng tấm với kích thước hạt: +50 mesh ($>300\mu\text{m}$, $\geq 75\%$ minimum), $\text{pH} = 5 \div 10$ (Sigma – Aldrich). Chất gia cường là Cloisite 20A được biến tính với dimethyl dioctadecylamoni chloride với khoảng cách lớp $d(001) = 31,5\text{\AA}$ (Shouthern Clay Products Inc., Texas, USA).

Chất trợ nở được trộn vào polyol trước khi tiến hành các bước tiếp theo. Cân lượng xác định của hỗn hợp polyol và chất trợ nở, EG và clay của các mẫu theo hàm lượng trong bảng 3 cho vào cốc nhựa 500ml có nắp đậy (hỗn hợp (i)), hỗn hợp được khuấy với tốc độ 300 vòng/phút trong 30 phút để các chất chống cháy phân tán hoàn toàn trong polyol (hỗn hợp (ii)). Sau khi đó tăng tốc độ lên 2000 vòng/phút và cho nhanh isoxyanat vào hỗn hợp (ii) khuấy hỗn hợp đó trong vòng 10 giây (hỗn hợp (iii)). Nhanh chóng đổ hỗn hợp (iii) vào khuôn và để hỗn hợp nở tự do. Kết thúc phản ứng thu được các mẫu PU dạng xốp cứng. Cuối cùng mẫu được tách ra khỏi khuôn, loại bỏ phần cứng bên ngoài và chuẩn bị mẫu để nghiên cứu các tính chất theo kích thước tiêu chuẩn của các phép đo.

Bảng 3. Thành phần của các nanocomposit clay/ EG/ PU

Mẫu	Polyol + xyclopentan (%)	MDI (%)	Phụ gia chống cháy	
			EG (%)	Clay (%)
PU0	41,67	58,33	-	-
PU1	39,58	55,42	5	-
PU2	37,50	52,50	10	-
PU3	35,42	49,58	15	-
PU4	34,38	48,12	15	2,5
PU5	33,33	46,67	15	5
PU6	34,38	48,12	17,5	-
PU7	33,33	46,67	17,5	2,5
PU8	33,33	46,67	20	-

Ví dụ 2: Quy trình sản xuất nanocomposit ba thành phần: polyuretan – nanoclay – melamin xyanurat (MC).

Trong ví dụ này, polyol được sử dụng là hệ các polyol polyete với độ nhớt ở 25 °C là 1500 ± 300 cps (MCNS Inc.). Tác nhân trợ nở là xyclopentan với hàm lượng so với polyol là 12% (SyncoPol, Thailand). Isoxyanat được sử dụng là 4,4'-diphenylmetan diisoxyanat (MDI) với $\text{NCO}\% = 31\%$ (Tosoh Corporation, Japan). Phụ gia chống cháy là melamin xyanurat (MC) với tỷ trọng là $1,7 \text{ kg/m}^3$, độ tinh khiết 99% (Henan Tianfu Chemical Co.,Ltd, China). Chất gia cường là Cloisite 20A được biến tính với dimethyl dioctadecylamoni chloride với khoảng cách lớp $d(001) = 31,5\text{\AA}$ (Shouthern Clay Products Inc., Texas, USA).

Quy trình chế tạo nanocomozit ba thành phần polyuretan – nanoclay – melamin xyanurat (MC) cũng tương tự như trong ví dụ 1. Các mẫu được tổng hợp theo hàm lượng trong bảng 4.

Bảng 4. Thành phần của các nanocomposit clay/ MC/ PU

Mẫu	Polyol + xyclopentan (%)	MDI (%)	Phụ gia chống cháy	
			MC (%)	Clay (%)
PUF1	41,7	58,3	-	-
PUF2	39,6	55,4	5	-

PUF3	37,5	52,5	10	-
PUF4	35,4	49,6	15	-
PUF5	33,3	46,7	20	-
PUF6	31,2	43,8	25	-
PUF7	36,7	51,3	10	2
PUF8	34,6	48,4	15	2
PUF9	32,5	45,5	20	2
PUF10	30,4	42,6	25	2

Các sản phẩm bột PU thu được ở ví dụ 1 và ví dụ 2 được nghiên cứu tính chất chống cháy theo các phương pháp đo cháy ngang (UL94-HB) theo tiêu chuẩn ASTM D 635-98 và cháy đứng (UL94-V) theo tiêu chuẩn ASTM D 3801-96 trên thiết bị GT-MC35F-2 Horizontal and Vertical Flame Chamber. Kích thước các mẫu đo cháy theo UL94 là 125 x 13 x 3 mm³. Ngoài ra, tính chất chống cháy của các vật liệu còn được nghiên cứu thông qua giá trị LOI trên thiết bị Yasuda 214 theo tiêu chuẩn ASTM D 2863-97 với kích thước mẫu là 130 x 10 x 10 mm³;

Hình thái bề mặt của bột PU được quan sát trên hệ kính hiển vi điện tử quét Hitachi S-4800 với điện áp 5kV ở nhiệt độ phòng;

Cấu trúc tinh thể của nanoclay hữu cơ và nanocomposit clay-PU được xác định trên nhiễu xạ kế AD8 Advance với bước sóng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, điện áp 40 kV, cường độ dòng điện 40 mA;

Ảnh TEM của nanocomposit clay-PU được thực hiện trên hệ kính hiển vi điện tử truyền qua JEM 1400 với các lớp dày 70 nm;

Độ bền nén của các sản phẩm bột PU được xác định trên hệ Instron 3383, với kích thước các mẫu là 50 x 50 x 50 mm³ theo tiêu chuẩn ISO 4898;

Độ dẫn nhiệt của bột PU được xác định trên thiết bị THB – 500 – Transient hot bridge (Linseis) theo tiêu chuẩn DIN EN 993-15. Sensor được kẹp giữa hai tấm của mẫu có kích thước 60 x 40 x 5 mm³.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất nanocomposit ba thành phần nanoclay hữu cơ (khoáng sét nano hữu cơ) – graphit giãn nở nhiệt (EG) – polyuretan (PU) theo phương pháp nở tự do một bước bao gồm các công đoạn sau:
 - (i) trộn nanoclay hữu cơ và EG sau khi sấy khô với hỗn hợp gồm polyol và chất trợ nở xyclopentan với tỷ lệ theo khối lượng như sau:
 - chất trợ nở xyclopentan với lượng từ 9% đến 13,5% khối lượng so với tổng lượng polyol, chất trợ nở này được trộn vào polyol trước khi trộn các thành phần khác; thu được hệ gồm polyol và chất trợ nở với lượng từ 33,33% đến 41,67% khối lượng so với tổng lượng nanocomposit;
 - nanoclay hữu cơ (được biến tính bằng muối amoni hữu cơ) với lượng từ 2% đến 5% khối lượng so với tổng lượng nanocomposit;
 - EG với lượng nằm trong khoảng từ 5% đến 20% khối lượng so với tổng lượng nanocomposit;
 - (ii) khuấy hỗn hợp thu được ở bước (i) với tốc độ 300 vòng/ phút trong vòng 30 phút cho tới khi thu được hỗn hợp đồng nhất;
 - (iii) bổ sung nhanh hợp chất 4,4'-diphenylmetan diisoxyanat (MDI), với lượng khoảng 46,67% đến 58,33% khối lượng so với tổng lượng nanocomposit, vào hỗn hợp thu được ở bước (ii) và khuấy với tốc độ 2000 vòng/ phút trong 10 giây;
 - (iv) đổ nhanh hỗn hợp thu được trong bước (iii) ra khuôn và để bọt nở tự do, thu được nanocomposit clay/ EG/ PU ở dạng bột cứng.
2. Quy trình theo điểm 1, trong đó lượng nanoclay hữu cơ tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2 đến 3% khối lượng so với tổng lượng nanocomposit, lượng EG nằm trong khoảng từ 10 đến 20% khối lượng so với tổng lượng nanocomposit.
3. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó polyol được sử dụng là hỗn hợp các polypropylen glycol.
4. Quy trình sản xuất nanocomposit ba thành phần nanoclay hữu cơ (khoáng sét nano hữu cơ) – melamin xyanurat (MC) – polyuretan (PU) theo phương pháp nở tự do một bước bao gồm các công đoạn sau:

(i) trộn nanoclay hữu cơ và MC sau khi sấy khô với hỗn hợp polyol và chất trợ nở với tỷ lệ theo khối lượng như sau:

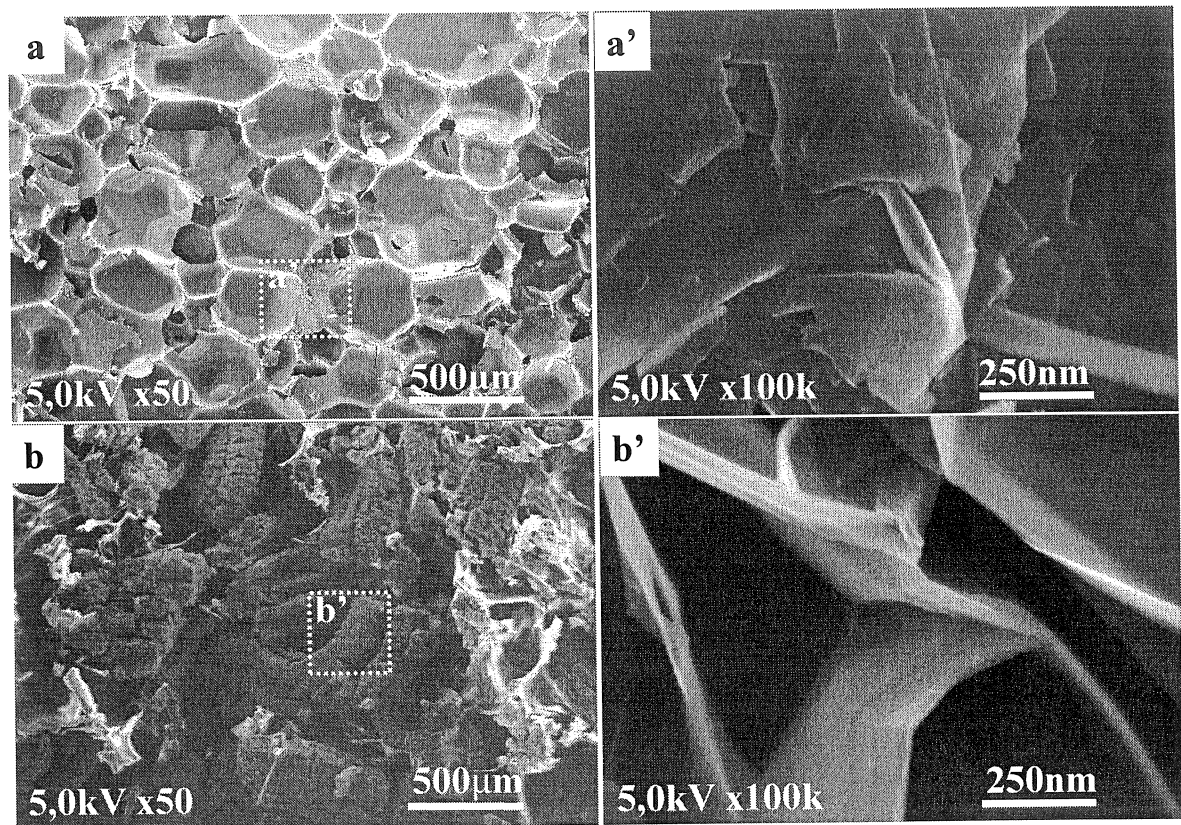
- chất trợ nở xyclopentan với lượng nằm trong khoảng từ 9% đến 13,5% khối lượng so với tổng lượng polyol, chất trợ nở này được trộn vào polyol trước khi trộn các thành phần khác; thu được hệ gồm polyol và chất trợ nở với lượng nằm trong khoảng từ 30,4% đến 41,7% khối lượng so với tổng lượng nanocomposit;
- nanoclay hữu cơ với lượng nằm trong khoảng từ 2% đến 5% khối lượng so với tổng lượng nanocomposit;
- MC với lượng nằm trong khoảng từ 5% đến 25% khối lượng so với tổng lượng nanocomposit;

(ii) khuấy hỗn hợp thu được ở bước (i) với tốc độ 300 vòng/ phút trong vòng 30 phút cho tới khi thu được hỗn hợp đồng nhất;

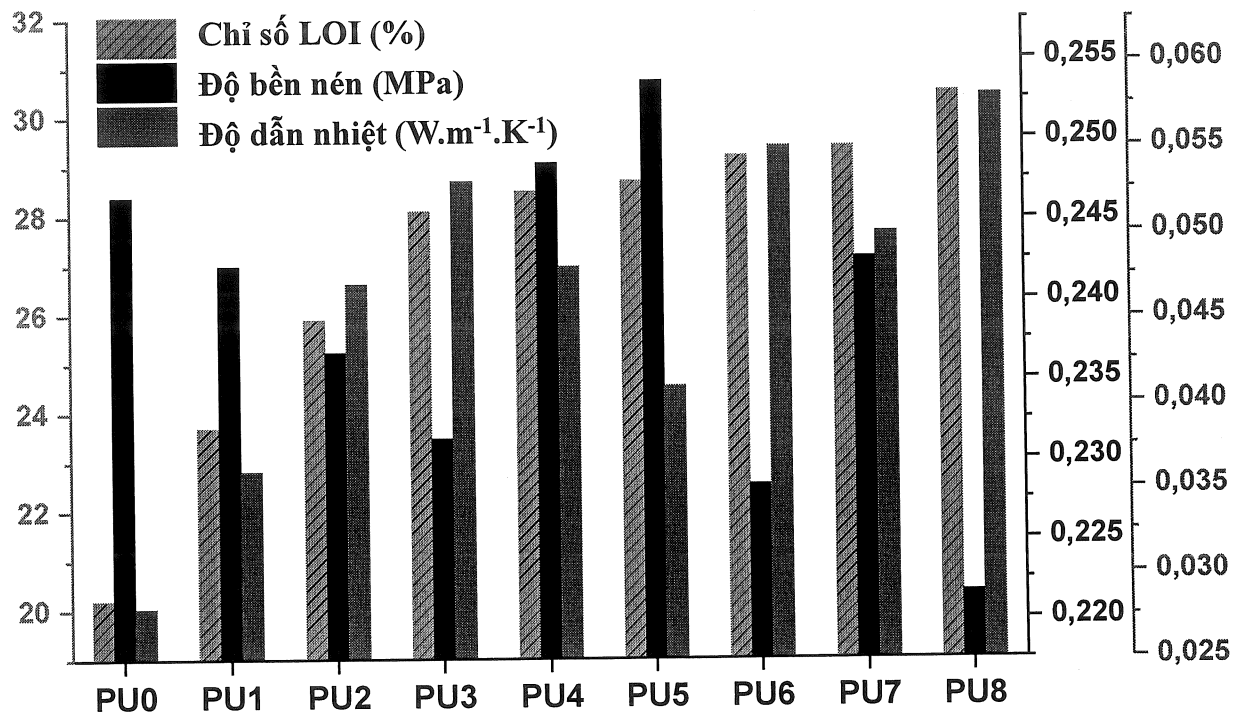
(iii) bổ sung nhanh hợp chất 4,4'-diphenylmetan diisoxyanat (MDI), với lượng nằm trong khoảng từ 46,67% đến 58,33% khối lượng so với tổng lượng nanocomposit, vào hỗn hợp thu được ở bước (ii) và khuấy với tốc độ 2000 vòng/ phút trong 10 giây;

(iv) đổ nhanh hỗn hợp thu được trong bước (iii) ra khuôn và để bột nở tự do, thu được nanocomposit clay/ MC/ PU dạng bột cứng.

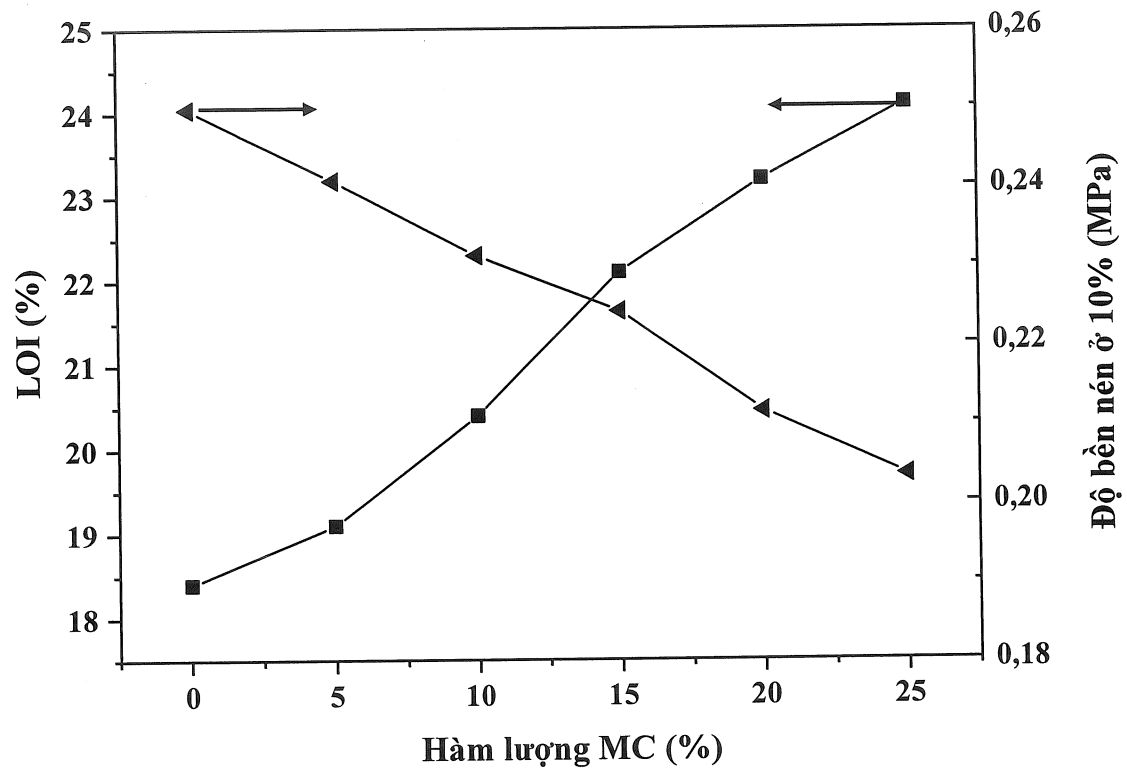
5. Quy trình theo điểm 4, trong đó lượng nanoclay hữu cơ tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2 đến 3% khối lượng so với tổng lượng nanocomposit, lượng MC nằm trong khoảng từ 15 đến 25% khối lượng so với tổng lượng nanocomposit.
6. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 4 đến 5, trong đó polyol được sử dụng là hỗn hợp các polyol polyete.



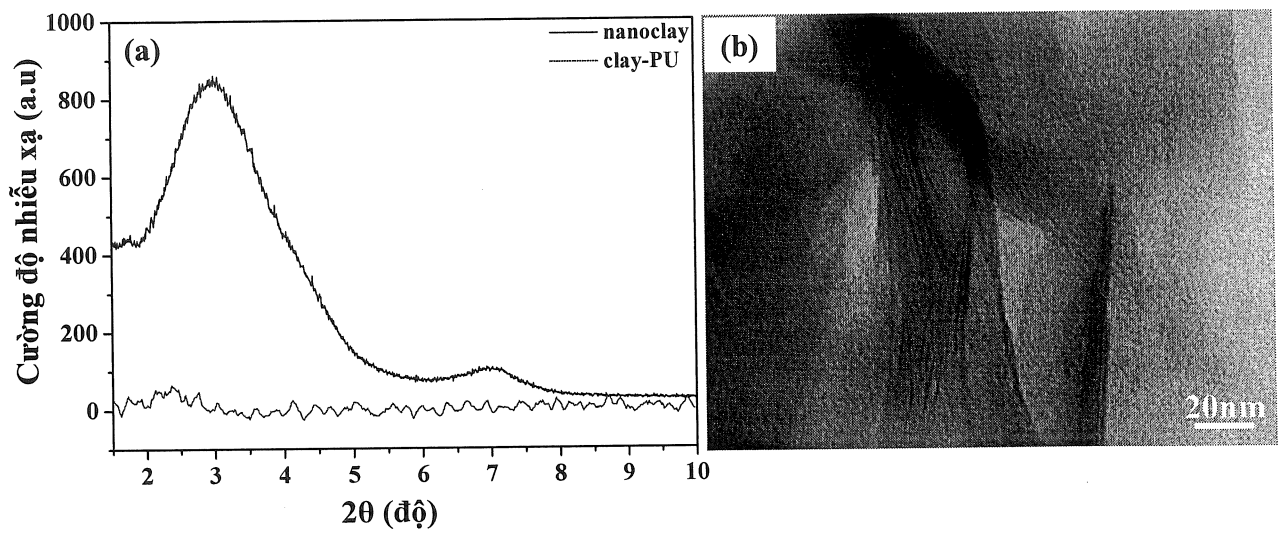
Hình 1. Ảnh SEM của composit EG/ PU trước (a), sau khi cháy (b) và ảnh phóng đại tương ứng của chúng (a') và (b')



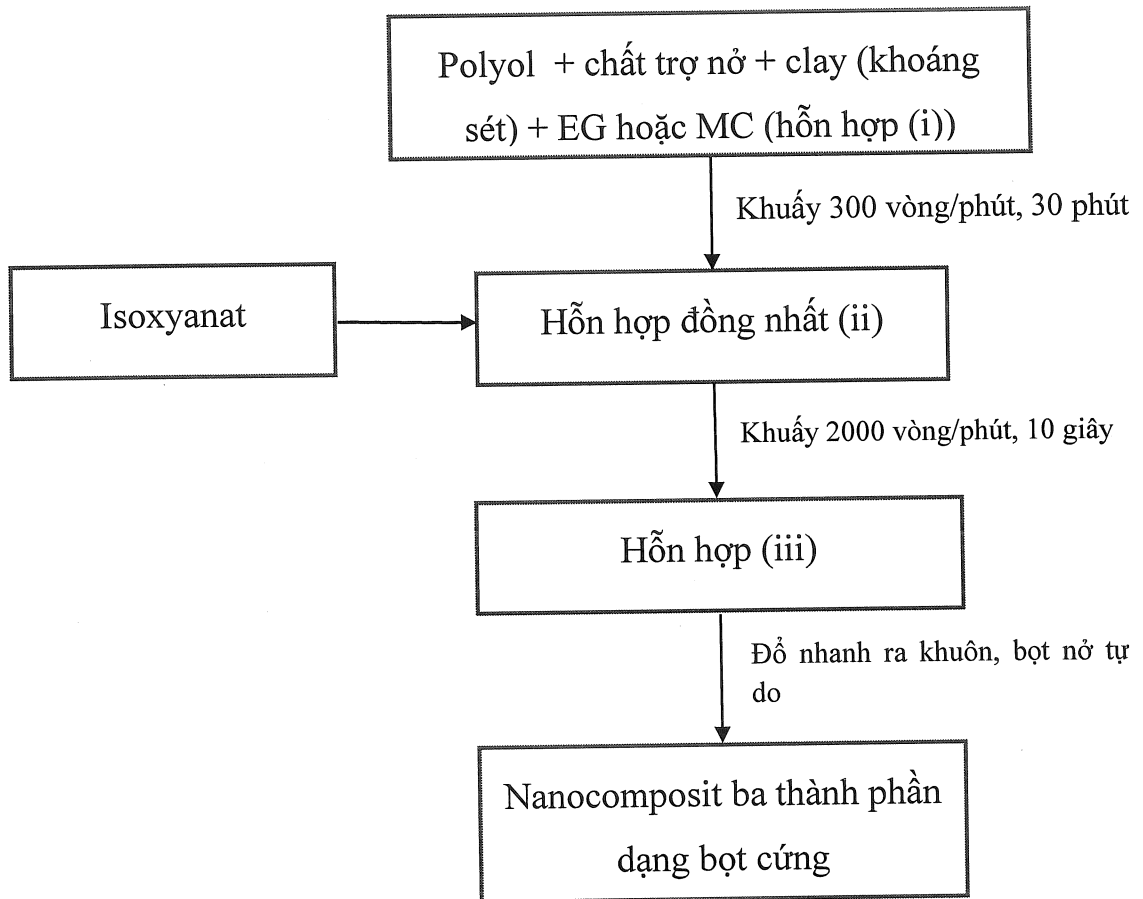
Hình 2. Giá trị LOI và tính chất cơ-lý của bột PU khi sử dụng các chất độn nanoclay và EG



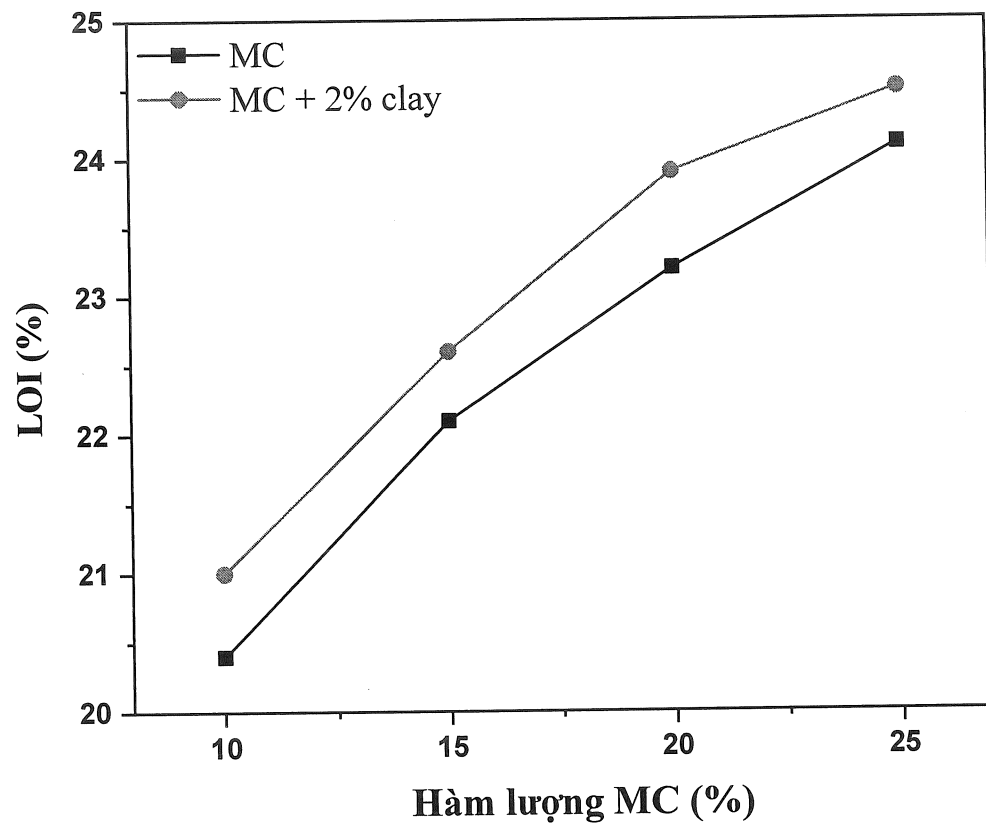
Hình 3. Ảnh hưởng của hàm lượng MC đến giá trị LOI và độ bền nén của bọt PU



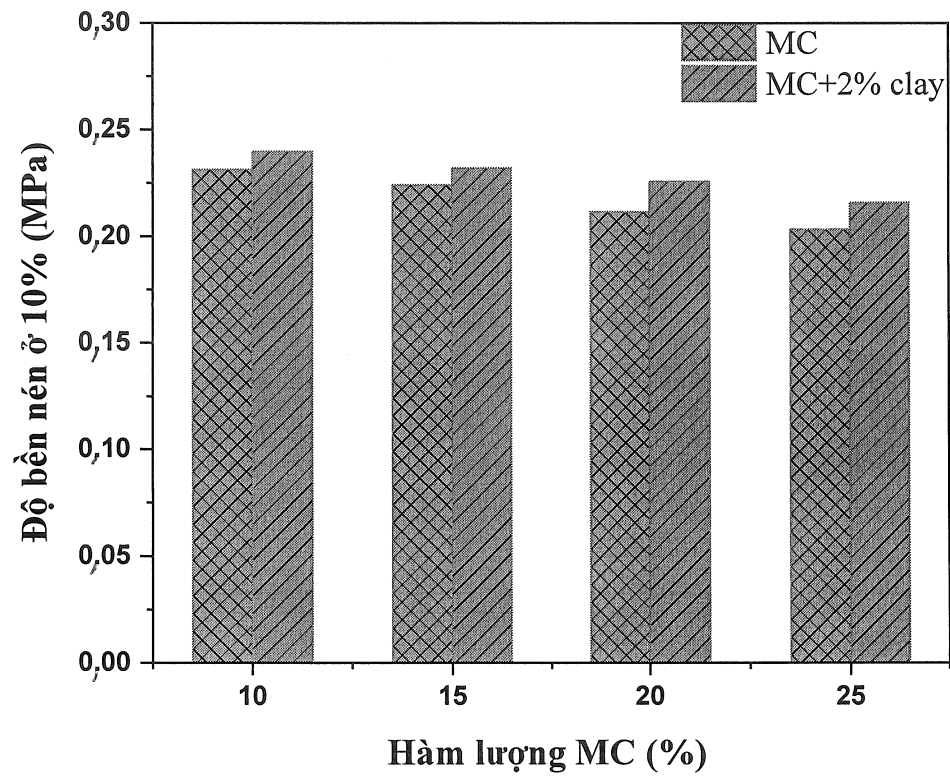
Hình 4. Giảm đồ XRD của clay và nanocomposit clay/ PU (a) và ảnh TEM của nanocomposit clay/ PU (b)



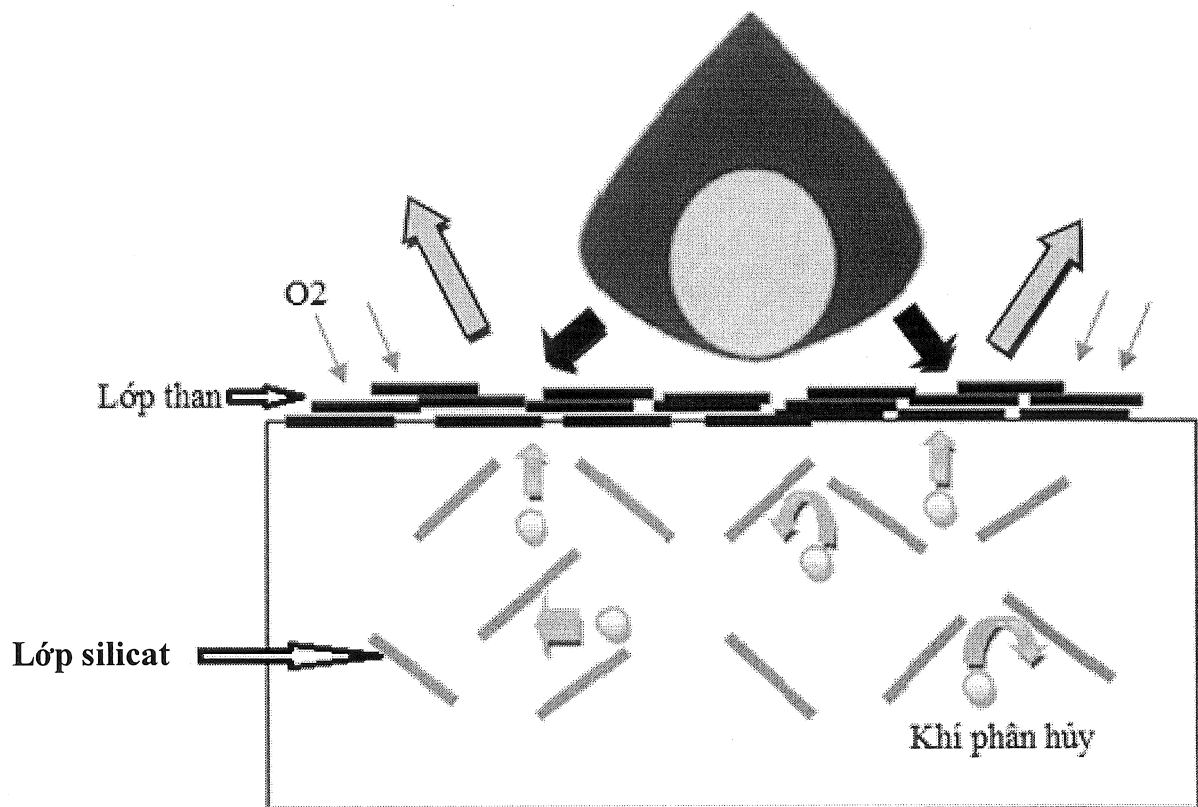
Hình 5. Quy trình sản xuất nanocomposit ba thành phần trên nền PU



Hình 6. Ảnh hưởng của nanoclay đến giá trị LOI của các composit MC/ PU



Hình 7. Ảnh hưởng của nanoclay đến độ bền nén của các composit MC/ PU



Hình 8. Cơ chế chống cháy của nanoclay trên nền polyme PU