

Nghiên cứu tổng hợp nano kẽm borate và đánh giá khả năng chống cháy của tổ hợp nano kẽm borate/phosphor đỏ/graphite giãn nở trên nền nhựa HDPE

Nguyễn Thị Hạnh^{1,2}, Hắc Thị Nhung^{1,2}, Hoàng Văn Toàn¹, Lê Nhật Thủy Giang^{1,2},
Hoàng Mai Hà^{1,2*}, Nguyễn Văn Tuyền^{1,2*}

¹Viện Hóa học, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

²Học viện KH&CN, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 29/5/2023; ngày chuyển phân biên 31/5/2023; ngày nhận phân biên 22/6/2023; ngày chấp nhận đăng 26/6/2023

Tóm tắt:

Nano kẽm borate (nZB) đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp kết tủa từ muối kẽm sulfate, axit boric và natri hydroxide. Sự ảnh hưởng của pH, nhiệt độ và chất hoạt động bề mặt đến đặc trưng của nZB đã được khảo sát. Kết quả cho thấy, vật liệu nZB tổng hợp ở pH 7 và 8 là $Zn[B_3O_4(OH)_3]$ đơn pha, kết tinh tốt. Hình dạng hạt nZB chịu ảnh hưởng lớn của nhiệt độ phản ứng và các chất hoạt động bề mặt. Trong khoảng nhiệt độ 70-80°C, nZB có dạng tấm nano với chiều dày khoảng 40-50 nm. Vật liệu nZB phát triển thành các hình que nano ở 90°C và dạng sợi nano ở 100°C. Biện tính nZB với các chất hoạt động bề mặt có xu hướng tạo thành các tấm nano rộng hơn và mỏng hơn. Đặc biệt, khi có mặt Tween 80, sản phẩm thu được là các tấm mỏng hình tròn như những cánh hoa nano. Các hạt nZB hình dạng cánh hoa này thể hiện khả năng tương hỗ chống cháy tốt với phosphor đỏ (RP) và graphite giãn nở nhiệt (EG) trên nền polyethylene tỷ trọng cao (HDPE) đồng thời cải thiện tính chất cơ lý của composite RP/EG/HDPE.

Từ khóa: cánh hoa nano, chất chống cháy, kẽm borate, polyethylene tỷ trọng cao, tấm nano.

Chỉ số phân loại: 2.4, 2.9

1. Đặt vấn đề

Kẽm borate (ZB) là một loại chất độn chống cháy phổ biến trong các vật liệu polyme, cao su và lớp phủ ngoài. Trong số các sản phẩm ZB đã được thương mại hoá, Firebrake®ZB, $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ hay $Zn[B_3O_4(OH)_3]$ là một trong những vật liệu quan trọng nhất [1]. Ưu điểm của ZB là không sinh ra các chất độc trong quá trình cháy. Tuy nhiên, tương tự các chất chống cháy vô cơ khác, ZB cũng có một số nhược điểm đó là phải sử dụng lượng lớn và tương hợp kém trong nền polymer [2]. Khi thay thế chất độn micro bằng chất độn nano, tỷ lệ diện tích bề mặt/thể tích sẽ tăng lên, tương tác giữa polyme và chất độn được cải thiện, khối lượng chất độn cần sử dụng sẽ giảm đi, từ đó đảm bảo duy trì được các tính chất ban đầu của polymer [3]. So với các vật liệu nano không chiều và một chiều, vật liệu nano hai chiều dạng tấm và dạng cánh hoa thể hiện khả năng chống cháy vượt trội nhờ cấu trúc lớp mỏng, có thể tạo thành một rào cản vật lý ngăn quá trình truyền nhiệt từ ngọn lửa vào nền polyme và quá trình di chuyển của các khí phân hủy dễ cháy từ nền polyme vào ngọn lửa, qua đó bảo vệ nền polyme [4, 5]. Ngoài ra, sự phân tán đồng nhất của vật liệu nano hai chiều trong nền polyme còn giúp cải thiện tính chất cơ học, độ bền nhiệt của composite [6, 7].

Phương pháp phổ biến nhất trong công nghiệp sản xuất ZB là phản ứng giữa kẽm oxit và axit boric [8]. Tuy nhiên, kết tủa từ kẽm oxit thường tạo ra sản phẩm có cỡ hạt to hơn so với kết tủa ZB từ các tiền chất hòa tan. Gần đây, một số nhóm nghiên cứu đã báo cáo các kết quả tổng hợp ZB kích

thước nano với các hình dạng khác nhau. Sợi nano $4ZnO.B_2O_3.H_2O$, được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa một giai đoạn trong dung môi nước đi từ borax và kẽm nitrate, với chất biến tính bề mặt là photphate este [9]. Vật liệu $4ZnO.B_2O_3.H_2O$ cấu trúc nano hoặc micro được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt [10]. Nano $2ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O$ được điều chế bằng phản ứng giữa natri borate với kẽm clorua và được thử nghiệm chống cháy trong hệ polyolefin/APP/PER [11]. ZB tổng hợp từ kẽm oxit và axit boric đã được thử nghiệm làm chất chống cháy cho polyethylene terephthalate [12].

Hiện nay, HDPE là một trong các loại nhựa nhiệt dẻo được sản xuất và tiêu thụ nhiều nhất trên thế giới do giá thành rẻ, khả năng định dạng và độ bền va đập tốt. Tuy nhiên, HDPE có nhược điểm là dễ bắt cháy nên người ta thường phải độn HDPE với các chất chống cháy để đảm bảo độ an toàn [13, 14]. Trong nghiên cứu này, vật liệu nZB được nghiên cứu tổng hợp nhằm làm chất độn chống cháy cho nanocomposite HDPE. Ảnh hưởng của các điều kiện phản ứng gồm pH, nhiệt độ và chất hoạt động bề mặt đến thành phần cấu trúc và hình thái hạt nZB cũng đã được khảo sát.

2. Nguyên vật liệu và phương pháp thực nghiệm

2.1. Nguyên vật liệu

Axit boric - H_3BO_3 ($\geq 99,5\%$), kẽm sulfate - $ZnSO_4.7H_2O$ ($\geq 99\%$), natri hydroxit - NaOH ($\geq 98\%$), phosphor đỏ - Red phosphorus (RP) ($\geq 97\%$) có xuất xứ Sigma-Aldrich. Tween 80 - Tw80 ($\geq 99\%$), sodium lauryl sulfate - SLS ($\geq 96\%$),

*Tác giả liên hệ: Email: hoangmaiha@ich.vast.vn, ngvtyuyen@hotmail.com

Preparation of nano zinc borate and investigation of flame-retardancy of ternary combination nano zinc borate/red phosphorus/expandable graphite on HDPE

Thi Hanh Nguyen^{1,2}, Thi Nhung Hac^{1,2},
Van Toan Hoang¹, Nhat Thuy Giang Le^{1,2},
Mai Ha Hoang^{1,2*}, Van Tuyen Nguyen^{1,2*}

¹Institute of Chemistry, Vietnam Academy of Science and Technology,
18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

²Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology,
18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

Received 29 May 2023; revised 22 June 2023; accepted 26 June 2023

Abstract:

Nano zinc borates were successfully synthesised from aqueous solutions of zinc sulfate, boric acid, and sodium hydroxide via the precipitation method. The effects of pH, temperature, and surfactants on the structure and morphologies of nano zinc borates were investigated. The nano zinc borates obtained at the pH of 7 to 8 were well-crystallised monophase Zn[B₃O₄(OH)₃]. The morphologies of nano zinc borates were highly impacted by the reaction temperature and the surfactants. At the range of temperatures from 70 to 80°C, the nano zinc borates were nanoplates of 40-50 nm in thickness. The nano zinc borates grew out of the surface to form nanorods at 90°C and nanowhiskers at 100°C. The nano zinc borates modified with surfactants tended to form larger and thinner plate-like nanoparticles. In the presence of Tween 80, petal-like nano zinc borates were achieved. The petal-like nano zinc borates showed good flame retardant synergistic effects with red phosphorus and expandable graphite on high-density polyethylene matrix. Additionally, the nano zinc borates nanopetals significantly improved the mechanical properties of red phosphorus/expandable graphite/high-density polyethylene composites.

Keywords: flame retardant, high-density polyethylene, nanopetals, nanoplates, zinc borate.

Classification numbers: 2.4, 2.9

polyetylen glycol - PEG (≥99%) và axit oleic - OA (≥99%) xuất xứ Xilong. EG kích thước 100 mesh, tỷ lệ giãn nở 280 ml/g là hàng thương phẩm Trung Quốc. Hạt nhựa nguyên sinh HDPE 6100 (Hàn Quốc) có tỷ trọng 0,952 g/cm³, chỉ số nóng chảy 0,052 g/10 phút.

2.2. Tổng hợp nZB

Hòa tan riêng rẽ muối ZnSO₄·7H₂O, axit H₃BO₃ và NaOH trong nước cất để tạo thành các dung dịch gốc tương ứng có nồng độ là ZnSO₄ 2,0 M, H₃BO₃ 1,0 M và NaOH 1,0 M. Cho 60 ml dung dịch axit H₃BO₃ 1,0 M vào bình cầu ba cổ dung tích 250 ml. Thêm từ từ NaOH 1,0 M để điều chỉnh pH của dung dịch H₃BO₃ đến các giá trị cần khảo sát. Gia nhiệt, nhỏ giọt từ từ 5,0 ml dung dịch ZnSO₄ 2,0 M vào hỗn hợp H₃BO₃/NaOH, khuấy hỗn hợp phản ứng với tốc độ 500 vòng/phút. Sau khi kết thúc nhỏ giọt ZnSO₄, tiếp tục duy trì gia nhiệt và khuấy thêm khoảng 3 giờ. Sau đó, ly tâm lấy kết tủa và rửa kết tủa nhiều lần bằng nước cất để loại bỏ các chất phản ứng dư. Sản phẩm sau khi sấy khô ở nhiệt độ 105°C được nghiền mịn để xác định các đặc trưng và dùng để phối trộn các composite chống cháy.

Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp nZB như sau: i) Ảnh hưởng của pH: Phản ứng tổng hợp nZB được khảo sát tại các giá trị pH 6, 7, 8 và 9 tại nhiệt độ 80°C, không có chất hoạt động bề mặt; ii) Ảnh hưởng của nhiệt độ: Các thí nghiệm được tiến hành ở pH 7 tại các nhiệt độ 70, 80, 90 và 100°C; iii) Ảnh hưởng của chất hoạt động bề mặt gồm OA, PEG, SLS và Tw80 được khảo sát tại nhiệt độ 80°C và pH 7. Các chất hoạt động bề mặt được thêm vào dung dịch axit H₃BO₃ với tỷ lệ 3% khối lượng.

2.3. Chế tạo nanocomposite chống cháy nZB/RP/EG/HDPE

Các mẫu HDPE chống cháy với tỷ lệ chất độn khác nhau được chế tạo bằng phương pháp trộn hỗn hợp nóng chảy trên hệ thiết bị trộn Haake (Mỹ). Hạt nhựa HDPE và các nguyên liệu được sấy khô trước khi sử dụng. Tổng hàm lượng chất độn được cố định ở 22%, trong đó EG chiếm 6%, tỷ lệ nZB/RP được thay đổi để xác định hàm lượng nZB tối ưu. Thời gian trộn là 8 phút ở nhiệt độ 175°C với tốc độ quay 50 vòng/phút. Sau đó, hỗn hợp nhựa được ép nóng ở 200°C trong 4 phút với lực ép khoảng 10-12 MPa để tạo thành các tấm composite có độ dày 3 mm. Mẫu được để ổn định ít nhất 24 giờ trước khi đánh giá đặc tính của vật liệu.

2.4. Đặc trưng vật liệu nZB và đánh giá đặc tính của composite nZB/RP/EG/HDPE

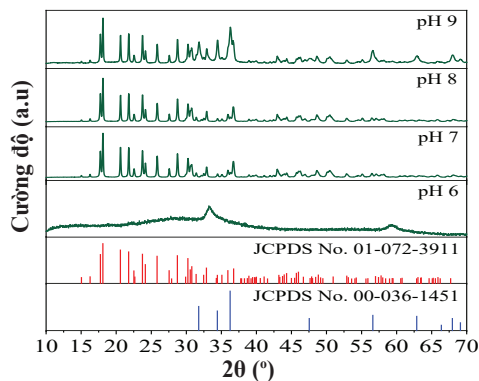
Vật liệu nZB được đặc trưng bằng các phương pháp hiển vi điện tử quét (FE-SEM, S-4800 - Hitachi), nhiễu xạ tia X (XRD, D8 ADVANCE - Bruker), phổ hấp thụ hồng ngoại (FT-IR, Spectrum Two - Perkin Elmer), phân tích nhiệt trọng lượng và nhiệt vi sai (TGA và DTA, Labsys Evo 1600 - Setaram).

Thử nghiệm cháy đứng UL94-V được thực hiện theo ASTM D 3801-96 trên thiết bị GT-MC35F-2 (Gester, Trung Quốc). Chỉ số ôxy tới hạn (LOI) được xác định theo ASTM D2863 trên máy Yasuda No.214 (Nhật Bản). Tính chất bền kéo của các composite được xác định theo ISO 527 với tốc độ kéo 50 mm/phút trên máy Gotech Testing Machine (Đài Loan, Trung Quốc). Độ bền va đập Izod không khía được thực hiện trên thiết bị TestResources (Mỹ) theo ASTM D4812.

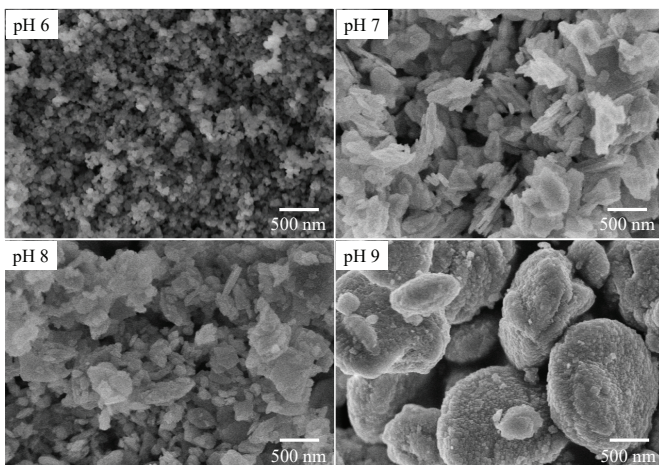
3. Kết quả và bàn luận

3.1. Ảnh hưởng của pH đến vật liệu nZB

Kết quả đo XRD của các mẫu nZB tổng hợp ở nhiệt độ 80°C tại các pH khác nhau được trình bày ở hình 1. Tại pH 6, vật liệu có cấu trúc hầu như vô định hình, không xác định được thành phần pha hóa học. Giá trị XRD của các mẫu thu được ở pH 7 và 8 phù hợp với thẻ JCPDS 01-072-3911 của $Zn[B_3O_4(OH)_3]$ hay $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3H_2O$. Các vạch nhiễu xạ hẹp và có cường độ mạnh chứng tỏ sản phẩm có độ tinh thể cao. Trên giản đồ XRD của mẫu tổng hợp ở pH 9, ngoài thành phần pha chủ yếu là $Zn[B_3O_4(OH)_3]$ còn xuất hiện các vạch nhiễu xạ đặc trưng cho tinh thể ZnO (JCPDS 00-036-1451).



Hình 1. Giản đồ XRD của vật liệu nZB tại các pH khác nhau.

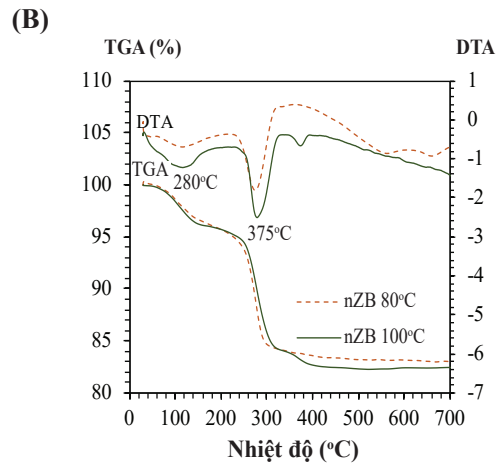
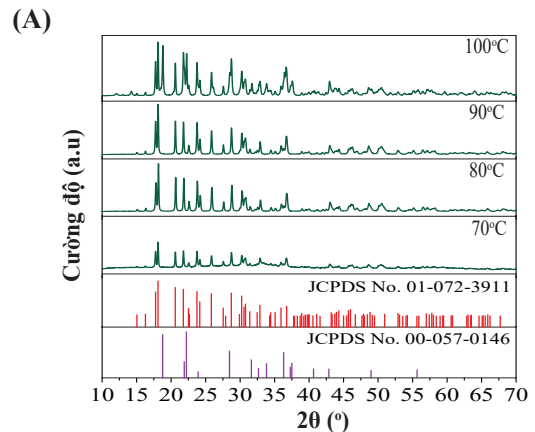


Hình 2. Ảnh SEM của nZB tại các pH khác nhau.

Kết quả đo SEM trên hình 2 cho thấy, ảnh hưởng của pH đến hình dạng hạt. Ở pH 6, sản phẩm là các hạt gần giống hình cầu kích thước khá đồng đều, đường kính trung bình khoảng 40-70 nm. Các hạt cầu kết tụ với nhau thành các khối bông có kích thước khoảng 200-400 nm tạo thành cấu trúc xốp. Ở pH 7 và 8, hạt nZB có dạng tấm mỏng, độ dày khoảng 40-50 nm, độ rộng khoảng 200-500 nm. Tại pH 9, các hạt nZB là các khối chắc đặc giống hình cầu dẹt, bề mặt gồ ghề. Các hạt nano có xu hướng kết tụ lại với nhau ở cả 4 giá trị pH và sự kết tụ diễn ra mạnh nhất tại pH 9. Giá trị pH 7 được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến vật liệu nZB

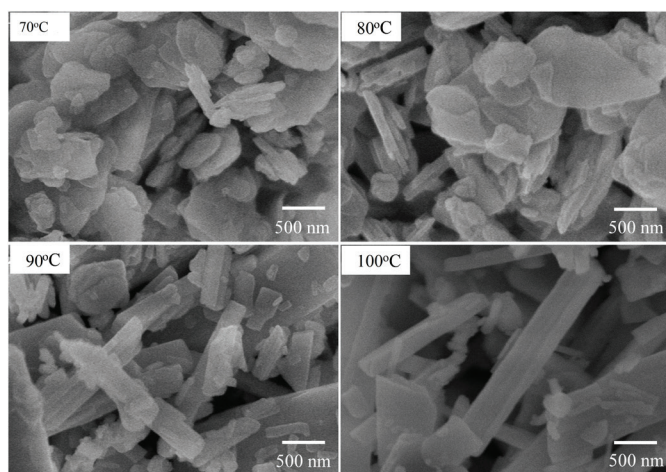
Hình 3A là kết quả đo XRD của các mẫu nZB kết tủa tại các nhiệt độ khác nhau. Ở các nhiệt độ 70-90°C, các mẫu vật liệu thu được đều có thành phần pha là $Zn[B_3O_4(OH)_3]$. Mẫu tổng hợp ở 70°C có độ tinh thể kém hơn các mẫu ở 80 và 90°C. Với mẫu nZB tổng hợp ở nhiệt độ 100°C, ngoài thành phần pha chủ yếu là $Zn[B_3O_4(OH)_3]$ còn xuất hiện một pha ZB khác là $4ZnO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$ ứng với thẻ JCPDS 00-057-0146. Nói cách khác, mẫu nZB tổng hợp ở 100°C không đơn pha.



Hình 3. Giản đồ XRD (A) và giản đồ TGA-DTA (B) của nZB tại nhiệt độ khác nhau.

Giản đồ TG của nZB tổng hợp tại các nhiệt độ 80 và 100°C trên hình 3B cho thấy, từ 80-180°C, cả 2 mẫu đều có sự giảm khoảng 4% khối lượng ứng với sự bay hơi ẩm. Từ 180-500°C, mẫu tổng hợp tại 80°C có một bước giảm khối lượng khoảng 12,9% trên đường TG, tương ứng với một đỉnh thu nhiệt tại 280°C trên đường DTA. Sự giảm khối lượng này được gán cho sự phân hủy nhiệt của $Zn[B_3O_4(OH)_3]$. Với mẫu nZB điều chế tại 100°C, tổng phần trăm giảm khối lượng trong khoảng 180-500°C là 13,7% và chia thành 2 bước. Một bước giảm 11,9% trong khoảng 180-330°C và một bước giảm 1,8% trong khoảng 330-500°C. Tương ứng, trên đường DTA có 2 đỉnh thu nhiệt tại 280 và 375°C lần lượt được gán cho sự phân hủy nhiệt của $Zn[B_3O_4(OH)_3]$ và $4ZnO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$.

Ảnh SEM nghiên cứu sự ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến hình dạng hạt được trình bày ở hình 4. Ở nhiệt độ 70-80°C, vật liệu nZB thu được là các tấm nano có bề mặt là những hình đa giác rộng từ vài chục đến vài trăm nanomet và độ dày khá đồng đều, trung bình 40-50 nm. Khi thực hiện phản ứng ở 90°C, các tinh thể có xu hướng phát triển thành hình que, rộng khoảng 50-70 nm, chiều dài khoảng 300-500 nm và có thể đạt tới 1-1,2 μm , tỷ lệ dài/rộng dao động 6-20 lần. Khi phản ứng ở 100°C, tinh thể hình que phát triển càng rõ rệt, chiều rộng khoảng 70-170 nm, chiều dài cực đại đạt xấp xỉ 6,8 μm , tỷ lệ dài/rộng cực đại đo được xấp xỉ 40 lần. Điều này có thể giải thích là do khi tăng nhiệt độ phản ứng, sự phát triển tinh thể theo trục c thuận lợi hơn trong khi kích thước theo trục a và b tăng không đáng kể. Kết quả thực nghiệm cho thấy, nhiệt độ 80°C phù hợp để tạo ra $Zn[B_3O_4(OH)_3]$ đơn pha, cấu trúc tấm nano và có độ tinh thể cao.



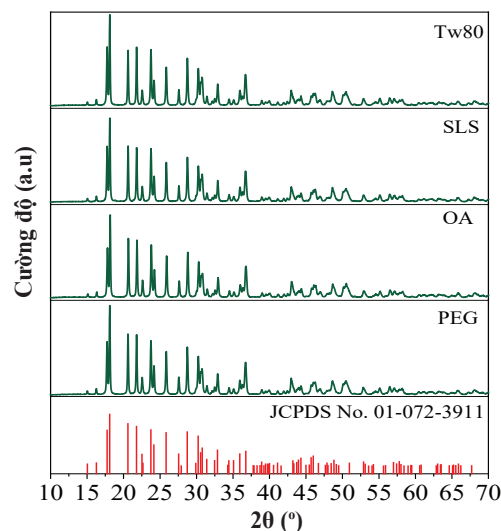
Hình 4. Ảnh SEM của các mẫu nZB tổng hợp tại các nhiệt độ khác nhau.

3.3. Ảnh hưởng của chất hoạt động bề mặt đến vật liệu nZB

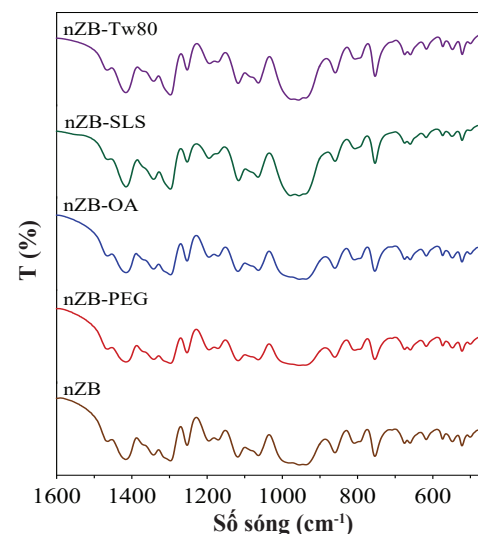
Các giản đồ XRD của các mẫu nZB biến tính với các chất hoạt động bề mặt khác nhau (hình 5A) đều phù hợp với thẻ JCPDS 01-072-3911 của $Zn[B_3O_4(OH)_3]$. Độ sắc

nhọn của các đỉnh nhiễu xạ không thay đổi đáng kể so với mẫu nZB không sử dụng chất hoạt động bề mặt. Như vậy, OA, PEG, SLS và Tw80 không làm thay đổi thành phần pha cũng như độ kết tinh của nZB.

(A)



(B)

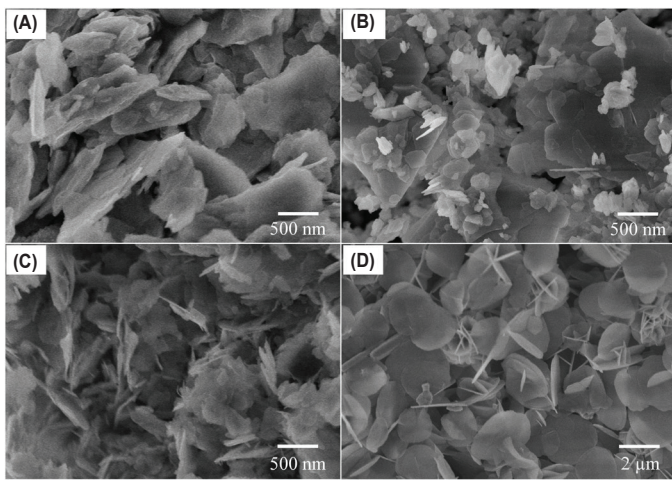


Hình 5. Giản đồ XRD (A) và phổ FT-IR (B) của các mẫu nZB với các chất hoạt động bề mặt khác nhau.

Phổ FT-IR của các mẫu nZB tổng hợp với các chất hoạt động bề mặt khác nhau (hình 5B) đều cho thấy các đỉnh hấp thụ đặc trưng cho các dao động của borate. Cụ thể, dao động $\gamma(B_{(3)}-O)$ tại số sóng khoảng 660 cm^{-1} , $\nu_s(B_{(4)}-O)$ tại 860 và 808 cm^{-1} , $\nu_{as}(B_{(4)}-O)$ tại 1064 cm^{-1} , $\nu_s(B_{(3)}-O)$ tại 938 cm^{-1} , $\nu_{as}(B_{(3)}-O)$ tại 1416 và 1253 cm^{-1} , $\delta(B-O-H)$ tại 1195 và 1064 cm^{-1} và $\nu_p(B(OH)_4)^-$ tại 754 cm^{-1} .

Kết quả SEM đánh giá ảnh hưởng của chất hoạt động bề mặt đến hình thái hạt nZB được trình bày trong hình 6. Khi có OA, PEG hoặc SLS, các tấm nZB thu được có chiều hướng mỏng và rộng hơn. Cụ thể là với OA, các tấm nano

có độ dày khoảng 40 nm, rộng 400 nm - 1 μm. Các tấm nZB biến tính với PEG hoặc SLS có độ dày giảm hơn một chút, trung bình 25-40 nm. Với Tw80, sự tăng độ rộng và giảm độ dày càng rõ rệt. Mẫu nZB-Tw80 có hình dạng như các “cánh hoa” hình tròn khá đồng nhất, đường kính 1,5-2,5 μm, bề mặt và rìa “cánh hoa” khá mịn, độ dày khoảng 20 nm. Như vậy, các chất hoạt động bề mặt sử dụng trong nghiên cứu này không ảnh hưởng nhiều đến cấu trúc, thành phần hóa học nhưng có dẫn đến sự thay đổi rõ rệt về hình dạng hạt nZB. Do có cấu trúc tấm nano mỏng và rộng, có thể tạo hiệu ứng không gian, hạn chế sự tiếp xúc của polyme với không khí trong quá trình cháy, mẫu nZB-Tw80 được dùng để thử nghiệm khả năng phối hợp chống cháy trên nhựa HDPE.



Hình 6. Ảnh SEM của các mẫu nZB biến tính với các chất hoạt động bề mặt: (A) nZB-OA, (B) nZB-PEG, (C) nZB-SLS, (D) nZB-Tw80.

3.4. Khả năng chống cháy của tổ hợp vật liệu nZB/RP/EG/HDPE

Tỷ lệ phối trộn HDPE với các phụ gia và đặc tính chống cháy của các composite được trình bày ở bảng 1. Với sự có mặt của tổ hợp RP/EG theo tỷ lệ 16/6 (HDPE1), khả năng chống cháy của nhựa HDPE được cải thiện đáng kể. Chỉ số LOI tăng từ 17,2% trên mẫu HDPE lên đến 25,9% trên mẫu HDPE1. Kết quả kiểm tra UL94-V cho thấy, mẫu HDPE1 đạt mức chống cháy V-0 với thời gian cháy sau đốt lần 1 (t_1) và 2 (t_2) lần lượt là 0,9 và 2,3 s, hiện tượng nhỏ giọt không còn. Khi thay thế RP bằng nZB 2-6% đồng thời cố định tổng hàm lượng phụ gia là 22% và tỷ lệ EG là 6%, các composite thể hiện khả năng chống cháy tăng dần. Tuy nhiên, khi tăng nZB lên 10% (mẫu HDPE5), khả năng chống cháy của composite giảm đáng kể, LOI còn 24,1% và mẫu không đạt chuẩn UL94-V. Như vậy, để composite HDPE đạt mức chống cháy tối ưu, hàm lượng nZB thích hợp là không quá 6%.

Bảng 1. Kết quả chống cháy của các tổ hợp nZB/RP/EG trên nền nhựa HDPE.

Mẫu	Tỷ lệ khối lượng nZB/RP/EG/HDPE	Đánh giá theo UL94-V	Thời gian cháy (s)	Nhỏ giọt	LOI (%)
HDPE	0/0/0/100	Không đạt	Mẫu cháy tới kep	Có	17,2
HDPE1	0/16/6/78	V-0	$t_1=0,9, t_2=2,3$	Không	25,9
HDPE2	2/14/6/78	V-0	$t_1=0,8, t_2=1,9$	Không	26,0
HDPE3	4/12/6/78	V-0	$t_1=1,0, t_2=1,5$	Không	26,3
HDPE4	6/10/6/78	V-0	$t_1=0,7, t_2=1,3$	Không	26,8
HDPE5	10/6/6/78	Không đạt	$t_1=1,2, t_2=32,3$	Không	24,1

Sự gia tăng hiệu quả chống cháy khi kết hợp nZB, RP và EG trong nền HDPE có thể giải thích do tác dụng hiệp đồng giữa các phụ gia này. Hiệu quả chống cháy của RP chủ yếu đạt được trong pha ngưng tụ. Oxit P_2O_5 sinh ra từ phản ứng oxy hóa RP có thể hấp thụ hơi nước để tạo thành axit phosphoric hoặc polyphosphoric lỏng nhớt, đóng vai trò như một lớp màng bảo vệ, bao phủ bề mặt vật cháy, ngăn cản sự tiếp tục cháy của vật liệu. Ngoài ra, RP cũng làm giảm lượng nhiệt giải phóng ở pha khí theo cơ chế bẫy gốc tự do [15]. Trong khi đó, cơ chế chống cháy của $Zn[B_3O_4(OH)_3]$ gồm sự pha loãng nồng độ oxy tại pha khí do hơi nước được giải phóng và sự tạo thành lớp màng B_2O_3 giống thủy tinh bao phủ lớp muội than tại pha ngưng tụ [2]. Khi hỗn hợp chống cháy có đồng thời EG, nZB và RP, hơi nước giải phóng từ borate thúc đẩy quá trình chuyển hóa oxit P_2O_5 thành lớp màng axit. Hơn nữa, các sản phẩm phân hủy của nZB và RP có thể kết hợp với nhau, hình thành hợp chất kẽm photphate bền nhiệt, giúp gia cường lớp muội than trương phồng sinh ra từ EG [16], từ đó giảm hiện tượng nhỏ giọt và làm chậm quá trình phân hủy của polyme. Tuy nhiên, khi tăng hàm lượng nZB đồng thời giảm hàm lượng RP đến một mức nhất định, lượng oxit P_2O_5 sẽ bị thiếu hụt, làm giảm sự hình thành màng axit phosphoric và kẽm photphate trong pha ngưng tụ, và làm suy yếu phản ứng bẫy gốc tự do trong pha khí. Khi đó, khả năng chống cháy của hỗn hợp nZB và RP bắt đầu giảm sút như quan sát được trên mẫu HDPE5.

3.5. Cơ tính của composite HDPE

Kết quả phân tích cơ tính của các composite nZB/RP/6EG/78HDPE được trình bày ở bảng 2. Có thể thấy rằng, cơ tính của composite được cải thiện khi thay 2% khối lượng RP bằng nZB. Các thông số độ bền kéo, độ giãn dài khi đứt và độ bền va đập của composite HDPE2 chứa 2% nZB tăng tương ứng là 11,5, 9,2 và 3,6% so với mẫu HDPE1 không chứa nZB. Cơ tính của các composite tăng dần khi hàm lượng nZB thay thế cho RP tăng 2-10%. Khi tỷ lệ nZB là 10%, độ bền kéo, độ giãn dài và độ bền va đập tăng lần lượt là 15,2, 22,1 và 24,3% so với không có nZB.

Bảng 2. Kết quả đo cơ tính của composite HDPE.

Mẫu	Hàm lượng nZB (%)	Độ bền kéo (MPa)	Độ giãn dài khi đứt (%)	Độ bền va đập (kJ/m ²)
HDPE1	0	19,15	154,78	21,82
HDPE2	2	21,35	168,95	22,61
HDPE3	4	21,38	177,71	22,89
HDPE4	6	21,46	180,14	23,94
HDPE5	10	22,06	188,94	27,12

Xu hướng tăng cơ tính của composite HDPE khi hàm lượng nZB thay thế cho RP tăng có thể giải thích do hạt nZB có kích thước nhỏ, ít gây ra khiếm khuyết cho mạng polyme hơn so với RP. Ngoài ra, với diện tích bề mặt riêng và năng lượng bề mặt lớn, lực tương tác giữa các hạt chất độn với phân tử polyme trong composite mạnh lên, làm tăng độ bền cơ học của vật liệu [17]. Tuy nhiên, kết quả thử nghiệm chống cháy cho thấy, hiệu quả chống cháy của mẫu nanocomposite HDPE giảm đi khi hàm lượng nZB thay thế cho RP đạt 10% khối lượng. Do đó, xét một cách tổng thể, composite 6nZB/10RP/6EG/78HDPE đạt hiệu quả chống cháy và tính chất cơ lý tốt nhất.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, vật liệu nZB đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp kết tủa từ muối ZnSO₄ và axit H₃BO₃, chất điều chỉnh pH là NaOH. Có thể thay đổi thành phần pha và hình dạng hạt nZB bằng cách kiểm soát các thông số phản ứng gồm pH, nhiệt độ và chất hoạt động bề mặt. Các chất hoạt động bề mặt có xu hướng tạo thuận lợi cho sự mở rộng của các tấm nZB, làm tăng tỷ lệ độ rộng/độ dày của các tấm nano. Vật liệu Zn[B₃O₄(OH)₃] đơn pha, hình “cánh hoa” nano được tạo thành tại pH 7, nhiệt độ 80°C với sự có mặt của Tw80 tỷ lệ 3%.

Vật liệu Zn[B₃O₄(OH)₃] dạng “cánh hoa” nano thể hiện hiệu quả chống cháy hiệp đồng với RP và EG trên nền nhựa HDPE. Nanocomposite nZB/RP/6EG/78HDPE đạt hiệu quả chống cháy tốt nhất với giá trị LOI đạt 26,8% và mức chống cháy UL94 V-0 ở tỷ lệ khối lượng nZB là 6%. Bên cạnh đó, “cánh hoa” nano Zn[B₃O₄(OH)₃] còn cải thiện hiệu quả các tính chất cơ học của hệ composite RP/6EG/78HDPE. Các giá trị độ bền kéo, độ giãn dài khi đứt và độ bền va đập của 6nZB/10RP/6EG/78HDPE đạt lần lượt là 21,46 MPa, 180,14% và 23,94 kJ/m², tăng đáng kể so với composite RP/6EG/78HDPE không chứa nZB.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam theo đề tài mã số TĐPCCC.03/21-23. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] D.M. Schubert, F. Alam, M.Z. Visi, et al. (2003), “Structural characterization and chemistry of the industrially important zinc borate”, *Chem. Mater.*, **15**, pp.866-871, DOI: 10.1021/cm020791z.

[2] K.K. Shen (2014), “Review of recent advances on the use of boron-based flame retardants”, *Polymer Green Flame Retardants*, **11**, pp.367-388, DOI: 10.1016/B978-0-444-53808-6.00011-1.

[3] W. He, P. Song, B. Yu, et al. (2020), “Flame retardant polymeric nanocomposites through the combination of nanomaterials and conventional flame retardants”, *Prog. Mater. Sci.*, **114**, DOI: 10.1016/j.pmatsci.2020.100687.

[4] K. Zhou, S. Jiang, Y. Shi, et al. (2014), “Multigram-scale fabrication of organic modified MoS₂ nanosheets dispersed in polystyrene with improved thermal stability, fire resistance, and smoke suppression properties”, *RCS Adv.*, **4(76)**, pp.40170-40180, DOI: 10.1039/C4RA02347A.

[5] W. Wang, H. Pan, Y. Shi, et al. (2016), “Fabrication of LDH nanosheets on β-FeOOH rods and applications for improving the fire safety of epoxy resin”, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **80**, pp.259-269, DOI: 10.1016/j.compositesa.2015.10.031.

[6] W. Cai, D. Zhang, B. Wang, et al. (2018), “Scalable one-step synthesis of hydroxylated boron nitride nanosheets for obtaining multifunctional polyvinyl alcohol nanocomposite films: Multi-azimuth properties improvement”, *Compos. Sci. Technol.*, **168**, pp.74-80, DOI: 10.1016/j.compscitech.2018.09.004.

[7] P.K. Kaul, A.J. Samson, G.T. Selvan, et al. (2017), “Synergistic effect of LDH in the presence of organophosphate on thermal and flammable properties of an epoxy nanocomposite”, *Appl. Clay Sci.*, **135**, pp.234-243, DOI: 10.1016/j.clay.2016.09.031.

[8] D.M. Schubert (2019), “Hydrated zinc borates and their industrial use”, *Molecules*, **24(13)**, DOI: 10.3390/molecules24132419.

[9] Y. Zheng, Y. Tian, H. Ma, et al. (2009), “Synthesis and performance study of zinc borate nanowhiskers”, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, **339(1-3)**, pp.178-184, DOI: 10.1016/j.colsurfa.2009.02.018.

[10] X. Shi, L. Yuan, X. Sun, et al. (2008), “Controllable synthesis of 4ZnO·B₂O₃·H₂O nano-/microstructures with different morphologies: Influence of hydrothermal reaction parameters and formation mechanism”, *J. Phys. Chem. C*, **112(10)**, pp.3558-3567, DOI: 10.1021/jp7103962.

[11] Z. Wu, Y. Hu, W. Shu (2009), “Influence of ultrafine zinc borate on the thermal degradation behavior of a (low-density polyethylene)/ (intumescent flame retardant) system”, *J. Vinyl Addit. Technol.*, **15(4)**, pp.260-265, DOI: 10.1002/vnl.20215.

[12] B. Baltaci, G.Ö. Çakal, G. Bayram, et al. (2013), “Surfactant modified zinc borate synthesis and its effect on the properties of PET”, *Powder Technol.*, **244**, pp.38-44, DOI: 10.1016/j.powtec.2013.04.006.

[13] Y. Song, L. Xu, F. Ye, et al. (2022), “Preparation of flame-retardant HDPE composites with synergistic strategy by the combination of phosphorus-containing modifier and magnesium oxychloride cement”, *Polym. Degrad. Stab.*, **203**, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2022.110058.

[14] G. Sanchez-Olivares, A. Sanchez-Solis, F. Calderas, et al. (2013), “Flame retardant high density polyethylene optimized by on-line ultrasound extrusion”, *Polym. Degrad. Stab.*, **98(11)**, pp.2153-2160, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.001.

[15] U. Braun, B. Schartel (2004), “Flame retardant mechanisms of red phosphorus and magnesium hydroxide in high impact polystyrene”, *Macromol. Chem. Phys.*, **205(16)**, pp.2185-2196, DOI: 10.1002/macp.200400255.

[16] M. Thirumal, D. Khastgir, N.K. Singha, et al. (2008), “Effect of expandable graphite on the properties of intumescent flame-retardant polyurethane foam”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110(5)**, pp.2586-2594, DOI: 10.1002/app.28763.

[17] J. Gao, Y. Wu, J. Li, et al. (2022), “A review of the recent developments in flame-retardant nylon composites”, *Compos. Part C Open Access*, **9**, DOI: 10.1016/j.jcomc.2022.100297.