

# Vật liệu chống cháy trên nền polyurethane nhiệt dẻo sử dụng hợp chất chống cháy phosphorus/phosphorus-nitrogen

Phạm Thị Thùy Linh, Hoàng Thị Đông Quỳnh

**Tóm tắt** – Trong nghiên cứu này, khả năng chống cháy của hợp chất chống cháy phi halogen (Triphenylphosphate-TPP và diammonium hydrogen phosphate-DAP) trên nền nhựa nhiệt dẻo polyurethane (TPU) đã được khảo sát. Hiệu quả của phụ gia chống cháy đã được đánh giá thông qua phương pháp UL-94 V và phương pháp phân tích nhiệt TGA. TPU/DAP<sub>5</sub> và TPU/TPP<sub>7,5</sub> đạt chuẩn UL-94 V-0. Kết quả này cho thấy sự có mặt DAP và TPP đã cải thiện và hỗ trợ hiệu quả khả năng chống cháy của vật liệu. Từ kết quả của giản đồ TGA cho thấy tính chất nhiệt của TPU/DAP<sub>5</sub> tăng đáng kể so với TPU, trong khi đó với sự hiện diện của TPP không đóng góp vào việc nâng cao tính chất nhiệt của vật liệu. Cơ chế chống cháy của DAP và TPP trên nhựa nền TPU cũng đã được đề nghị.

**Từ khóa** – Phụ gia chống cháy phi halogen, Phụ gia chống phosphorus/phosphorus-nitrogen, TPU, TPP, DAP

## 1 MỞ ĐẦU

Polyurethane nhiệt dẻo (TPU) là một trong những loại nhựa phổ biến chiếm sản lượng nhiều nhất trong tổng số các loại polyurethane (PU) trên thị trường hiện nay. Ngoài những đặc tính nổi bật như khả năng đàn hồi tốt, độ trong suốt cao, TPU còn có khả năng kháng dầu, mỡ và kháng mài mòn cao [1]. Với những tính chất ưu việt, TPU thường được ứng dụng làm trong các vật liệu sợi dệt, đế giày, các chi tiết ô tô, bọc cáp, ống dẫn, nội thất. Tuy nhiên, TPU có nhược điểm là tính dễ bắt cháy cao, sinh ra nhiều khói và khí độc trong quá trình cháy, gây ảnh hưởng tới môi trường và phạm vi ứng dụng của vật liệu.

*Ngày nhận bản thảo: 01-09-2017, ngày chấp nhận đăng: 30-11-2017, ngày đăng: 10-08-2018*

Tác giả: Phạm Thị Thùy Linh, Hoàng Thị Đông Quỳnh  
Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM  
(htdquy@hcmus.edu.vn)

Trước đây các hợp chất chống cháy chứa halogen thường được sử dụng rộng rãi do chúng có hiệu quả cao trong việc làm giảm khả năng bắt cháy của các loại vật liệu polymer. Tuy nhiên, hiện nay các hợp chất chống cháy chứa halogen đã bị hạn chế sử dụng do bản thân chúng sinh ra nhiều chất độc hại, ảnh hưởng nghiêm trọng tới con người và môi trường [2, 3]. Chính vì vậy, các nhà nghiên cứu đang dần dần thay thế bằng những hợp chất chống cháy phi halogen, thí dụ như các hợp chất chống cháy chứa phosphor, các hợp chất chứa nitrogen, hợp chất hydroxide kim loại,... Triphenyl phosphate (TPP) và diammonium hydrogen phosphate (DAP) là những hợp chất chống cháy phi halogen cho hiệu quả chống cháy tốt, thân thiện với môi trường, và đặc biệt là ít sinh ra khói và khí độc trong quá trình cháy. Do đó trong nghiên cứu này chúng tôi đã sử dụng TPP và DAP nhằm khảo sát khả năng cải thiện và nâng cao tính kháng cháy trên nền TPU.

## 2 VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

### Nguyên vật liệu

Hóa chất được sử dụng bao gồm diammonium hydrogenphosphate (DAP) (Trung Quốc), Triphenyl phosphate (TPP) (Merck), TPU (Đài Loan).

### Tạo mẫu TPU/phụ gia chống cháy

Mẫu được trộn trên máy Haake Polydrive với nhiệt độ trộn là 180°C, tốc độ quay của hai trục vít là 45 vòng/phút, thời gian trộn khoảng 7–10 phút tùy theo hàm lượng chất chống cháy trộn vào nhựa nền.

### Thiết bị và phương pháp phân tích

Đánh giá khả năng chống cháy của vật liệu theo phương pháp UL-94V: mẫu đo theo chuẩn ASTM D635 có kích thước tương ứng là 12,5–12,7–3,0 mm và phân loại các mức như sau: UL-94 V-0: mẫu tắt trong vòng 10 s và không nhỏ giọt trong quá trình cháy. Chuẩn UL94 V-1: mẫu tắt trong vòng 30 s và không nhỏ giọt trong quá trình cháy.

Chuẩn UL-94 V-2: mẫu tắt trong vòng 30 s và cho phép nhỏ giọt trong quá trình cháy.

Khảo sát độ mất khối lượng và tính ổn định nhiệt bằng phương pháp phân tích nhiệt TGA (Thermogravimetry Analysis) trên thiết bị TGA Q500 V20.10 Build 36 với lượng mẫu khoảng 2–10 mg. Mẫu được phân tích ở khoảng nhiệt độ từ 30–700°C, tốc độ gia nhiệt 10°C/ phút trong môi trường không khí.

### 3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.

#### Kết quả UL-94V

Khi có sự hiện diện của phụ gia chống cháy DAP với hàm lượng 1–5 (wt%) đã cải thiện đáng kể tính chất chống cháy của vật liệu. Bảng 1 cho thấy mẫu TPU/DAP<sub>1</sub> (hàm lượng DAP thêm vào 1 wt%) và TPU/DAP<sub>3</sub> (hàm lượng DAP thêm vào 3 wt%) đạt UL-94 V-2, sau hai lần đốt ngọn lửa đều tắt, tuy nhiên có hiện tượng nhỏ giọt và làm cháy lớp cotton bên dưới và mức độ nhỏ giọt của mẫu TPU/DAP<sub>3</sub> thấp hơn so với mẫu TPU/DAP<sub>1</sub>. Khi tiếp tục tăng hàm lượng DAP 5 wt%, mẫu đạt chuẩn tối ưu UL-94 V-0, sau hai lần đốt ngọn lửa tắt và không có hiện tượng nhỏ giọt xuống lớp cotton bên dưới, vì vậy hàm lượng DAP tối ưu trộn vào TPU để nâng cao hiệu quả chống cháy cho nhựa nền là 5 wt% (Hình 1).

Bảng 1. Kết quả kiểm tra khả năng kháng cháy UL-94 V

Mẫu	UL - 94V	
	Kết quả	Chú thích
TPU	Cháy	
TPU/DAP <sub>1</sub>	V-2	Ngọn lửa tắt, nhỏ giọt nhiều
TPU/DAP <sub>3</sub>		Ngọn lửa tắt, mức độ nhỏ giọt thấp hơn TPU/DAP <sub>1</sub>
TPU/DAP <sub>5</sub>	V-0	



a) TPU                      b) TPU/DAP<sub>5</sub>

Hình 1. Hình ảnh kiểm tra UL- 94V

Theo kết quả ở Bảng 2 cho thấy sự có mặt của hợp chất chống cháy chứa phosphor TPP với hàm lượng từ 5–7,5 wt% đã hỗ trợ hiệu quả tính chất chống cháy của nhựa nền TPU. Mẫu TPU/TPP<sub>5</sub> đạt chuẩn UL-94 V-2, cụ thể là sau hai lần đốt ngọn lửa tắt, tuy nhiên có hiện tượng nhỏ giọt trong quá trình cháy và làm cháy lớp cotton bên dưới. Tiếp tục tăng hàm lượng TPP lên 7,5 wt%, mẫu đạt chuẩn cao nhất UL-94 V-0, sau hai lần đốt thì ngọn lửa tắt, và tổng thời gian cháy của mẫu sau hai lần đốt thấp hơn 10 s (Hình 2). Do đó hàm lượng TPP tối ưu nhằm nâng cao tính kháng cháy cho nhựa nền TPU là 7,5 wt%.

Bảng 2. Kết quả kiểm tra khả năng kháng cháy UL-94 V

Mẫu	UL-94V	
	Kết quả	Chú thích
TPU	Cháy	
TPU/TPP <sub>5</sub>	V-2	Ngọn lửa tắt, nhỏ giọt nhiều
TPU/TPP <sub>7,5</sub>	V-0	

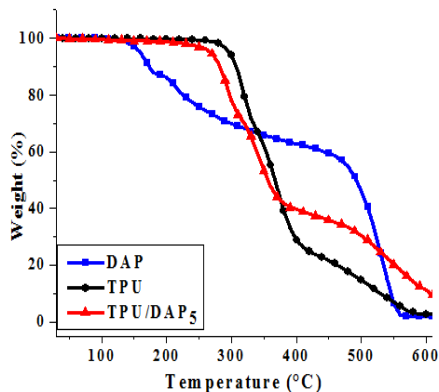


a) TPU                      b) TPU/TPP<sub>7,5</sub>

Hình 2. Hình ảnh kiểm tra UL- 94V

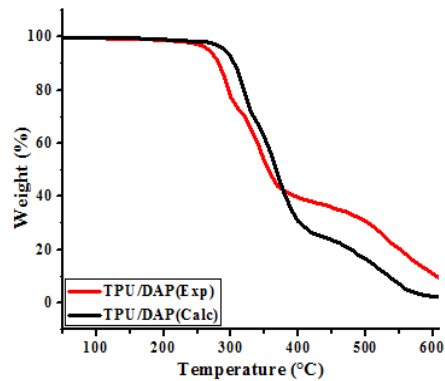
### Kết quả phân tích nhiệt

Hình 3 là giản đồ phân tích nhiệt của TPU, TPP, và TPU/DAP<sub>5</sub>. TPU có hai giai đoạn phân hủy nhiệt chính và quá trình phân hủy nhiệt bắt đầu xảy ra ở nhiệt độ 278 °C, để lại hàm lượng rắn 14,4 % (500 °C) và 2,3 % (600 °C). TPU/DAP<sub>5</sub> có nhiệt độ bắt đầu phân hủy thấp hơn TPU (256 °C). Nhiệt độ bắt đầu phân hủy thấp hơn so với nhựa nền là do quá trình phân hủy nhiệt của hợp chất chống cháy DAP. Tuy nhiên ở khoảng nhiệt độ phân hủy của bước thứ hai, TPU/DAP<sub>5</sub> cho thấy khả năng bền nhiệt tăng đáng kể so với TPU, hàm lượng lớp rắn còn lại khá cao (30,9 % (500 °C) và 11,9 % (600 °C)) so với TPU (14,4 % (500 °C) và 2,3 % (600 °C)).



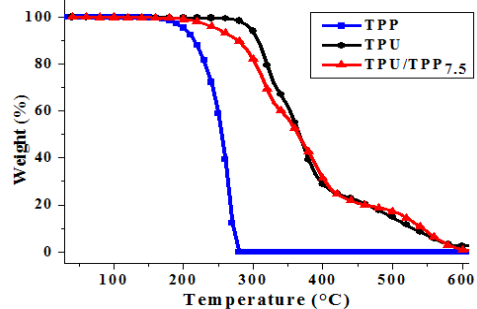
Hình 3. Giản đồ TGA của DAP, TPU, và TPU/DAP<sub>5</sub>

Kết quả TGA ở Hình 3 cho thấy rằng DAP có ảnh hưởng đáng kể đến quá trình phân hủy nhiệt của vật liệu nền. Để hiểu rõ hơn, chúng tôi tiến hành xây dựng đường cong TGA lý thuyết để so sánh với kết quả thực nghiệm của mẫu TPU/DAP<sub>5</sub> (Hình 4). Kết quả Hình 4 cho thấy sự khác biệt giữa hai đường thực nghiệm và lý thuyết. Sự khác biệt thể hiện rõ bắt đầu từ khoảng 380 °C và hàm lượng lớp than rắn còn lại trong khoảng nhiệt độ 500–600 °C của đường cong TGA thực nghiệm (33–10 %) khá cao hơn hàm lượng than rắn của đường cong TGA lý thuyết (15–1,8 %). Qua đó, có thể kết luận, đã có sự tương tác giữa phụ gia chống cháy DAP và TPU hoặc đã xảy ra sự tương tác giữa các sản phẩm phân hủy của DAP và TPU sinh ra các sản phẩm bền nhiệt trong quá trình phân hủy nhiệt đóng góp vào quá trình hình thành lớp than rắn bảo vệ trên bề mặt vật liệu giúp cho vật liệu bền nhiệt hơn.



Hình 4. Giản đồ TGA lý thuyết (Calc) và thực nghiệm (Exp) của TPU/DAP<sub>5</sub>

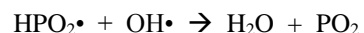
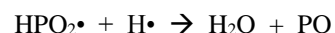
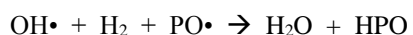
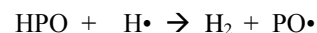
Với sự có mặt của phụ gia chống cháy TPP đã không làm thay đổi đáng kể tính chất nhiệt của vật liệu cũng như không đóng góp vào việc nâng cao tính chất nhiệt của vật liệu (Hình 5)



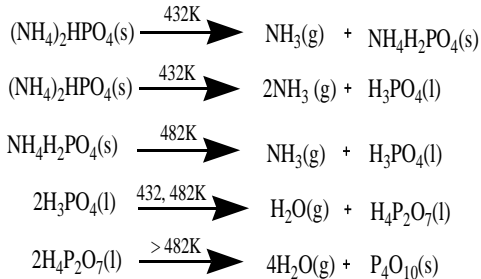
Hình 5. Giản đồ TGA của TPP, TPU, và TPU/TPP<sub>7,5</sub>

### Cơ chế chống cháy

Như đã biết cơ chế chống cháy của TPP xảy ra chủ yếu ở pha khí, dưới tác dụng của nhiệt độ, TPP sẽ phân hủy tạo thành các gốc tự do PO<sup>•</sup> và PO<sub>2</sub><sup>•</sup> bắt các tâm hoạt động H<sup>•</sup> và OH<sup>•</sup> sinh ra trong quá trình cháy của polymer tạo thành các chất ít hoạt động hơn, từ đó làm giảm lượng chất khí dễ cháy, ngăn chặn quá trình tỏa nhiệt và làm quá trình cháy của polymer bị dập tắt [4–6]. Kết quả này khá phù hợp với kết quả TGA, TPP phân hủy hoàn toàn và không đóng góp vào quá trình hình thành lớp than rắn bảo vệ trên bề mặt vật liệu.



Cơ chế chống cháy của DAP có sự kết hợp của cả cơ chế vật lý và cơ chế hóa học. Trong quá trình phân hủy nhiệt DAP, sinh ra H<sub>2</sub>O và NH<sub>3</sub> có tác dụng làm lạnh và pha loãng các sản phẩm nhiệt phân của nhựa, làm giảm nhiệt độ vùng cháy.



Hơn thế nữa, DAP còn giúp hình thành lớp than rắn ngăn chặn sự thoát ra của các chất dễ cháy và sự xâm nhập của oxygen và nhiệt vào bên trong vùng cháy [7]. Do đó, hiệu quả chống cháy của DAP trên TPU tốt hơn so với TPP (đề đạt được UL-94 V-0, hàm lượng DAP thêm vào là 5 wt% thấp hơn so với hàm lượng TPP thêm vào là 7,5 wt%).

#### 4 KẾT LUẬN

Với sự hiện diện của hợp chất chống cháy DAP và TPP vào nhựa nền TPU với hàm lượng thêm vào khá thấp 5–7,5 wt% cho kết quả chống cháy tối ưu đạt UL-94 V-0. DAP hoạt động ở cả hai cơ chế hóa học và vật lý. DAP phân hủy cho ra NH<sub>3</sub> và H<sub>2</sub>O có tác dụng làm lạnh và pha loãng các sản phẩm sinh ra trong quá trình cháy. Ngoài ra, DAP còn góp phần tạo thành lớp than rắn ngăn không cho các chất dễ cháy và nhiệt thoát ra ngoài nhiều. Trong khi đó TPP hoạt động chống cháy chủ yếu trên cơ chế pha khí. Phân tích các kết quả từ UL-94V và TGA cho thấy hợp chất chống cháy phosphorus TPP và phosphorus-nitrogen DAP đã cải thiện đáng kể khả năng chống cháy. Điều này góp phần bảo vệ môi trường và giảm thiểu những thảm họa do các quá trình cháy gây ra.

*Lời cảm ơn:* Nhóm tác giả xin gửi lời cảm ơn đến Bộ môn Vật liệu Polymer và Composite, Khoa Khoa học và Công nghệ Vật liệu, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM vì đã tạo điều kiện để thực hiện nghiên cứu này.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] D. Tabuani, F. Bellucci, A. Terenzi, G. Camino, "Flame retarded thermoplastic polyurethane (TPU) for cable jacketing application", *Polym. Degrad. Stab.* Vol. 97, no. 12, pp. 2594–2601, Dec. 2012, 10.1016/j.polyimdegradstab.2012.07.011.
- [2] S. Bocchini, G. Camino, "Halogen – Containing Flame Retardants" in *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, 2nd ed. C. A. Wilkie, A. B. Morgan Ed. United States of America, CRC Press – Taylor & Francis Group, 2010, pp. 75–100.
- [3] L. S. Yu, I. Hamerton, "Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers: nitrogen containing flame retardants", *Prog. Polym. Sci.* Vol. 27, pp. 1661–1712, 2002.
- [4] B. N. Jang, C. A. Wilkie, "The effects of triphenyl phosphate and recorcinol bis(diphenylphosphate) on the thermal degradation of polycarbonate in air", *Thermochim. Acta.* Vol. 433, pp. 1–8, 2005.
- [5] Y. Ji, J. Kim, J. Bae, "Flame-retardant abs resins from novel phenyl isocyanate blocked novolac phenols and triphenyl phosphate", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 102, no. 1, pp. 721–728, Oct. 2006, 10.1002/app.23258.
- [6] T. Matchimapiro, P. Sornthummalee, T. Pothisiri, S Rimdusit, "Impact behaviors and thermomechanical properties of TPP-Filled polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene Blends", *J. Metals, Mater. Minerals*, Vol. 18, no. 2, pp. 187–190, 2008.
- [7] C. Branca, C. Blasi, "Semi-global mechanisms for the oxidation of diammonium phosphate impregnated wood", *J. Anal. Appl. Pyrol.*, Vol. 91, no. 1, pp. 97–104, May 2011, 10.1016/j.jaap.2011.01.008.

# Thermoplastic polyurethane flame retardant using phosphorus/phosphorus-nitrogen compounds

Pham Thi Thuy Linh, Hoang Thi Dong Quy  
VNU-HCM, University of Science  
Corresponding author: [htdqvy@hcmus.edu.vn](mailto:htdqvy@hcmus.edu.vn)

Received: 01-09-2017, Accepted: 30-11-2017, Published: 10-08-2018

**Abstract** – In order to improve fire performance of thermoplastic polyurethane (TPU) material, halogen-free flame retardants (triphenylphosphate-TPP and diammonium hydrogen phosphate-DAP) were studied in an attempt to obtain UL-94V ratings. The fire behaviors and thermal stability properties were evaluated using UL-94 vertical test and thermogravimetric analysis (TGA). The UL-94V results showed that V-0 ratings were achieved at 5 wt% of DAP or 7.5 wt% loading of TPP. The incorporation of these flame retardant (FR)

increases the flame retardant properties as well as the amounts of charred residues protecting the mixture from further degradation. This assertion could be accepted when observing that the char residual of TPU/DAP mixture at 500–600°C was much higher than that of neat TPU. The char layer limited the amount of fuel available and insulate the underlying composite material from the flame and, thus, make further degradation more difficult. The mechanism of flame retardants was also discussed in this study.

**Index Terms** – TPU, TPP, DAP, Phosphorus/Phosphorus-nitrogen flame retardants