

Nghiên cứu chế tạo nhựa ure formaldehyt biến tính ứng dụng cho vật liệu composit chống cháy

Ngô Văn Hoàn¹, Nguyễn Văn Cành¹, Nguyễn Thị Hòa¹,
Hoàng Thế Vũ², Nguyễn Mạnh Tường^{1*}

¹Viện Hóa học - Vật liệu/Viện Khoa học và Công nghệ quân sự;

²Viện Thuốc phóng thuốc nổ/Tổng cục Công nghiệp Quốc phòng.

*Email: manhtuong74@gmail.com

Nhận bài: 18/7/2022; Hoàn thiện: 08/9/2022; Chấp nhận đăng: 23/9/2022; Xuất bản: 28/10/2022.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.82.2022.120-126>

TÓM TẮT

Nhựa melamin ure formaldehyt (MUF) đã được nghiên cứu chế tạo và ứng dụng trong chế tạo vật liệu composit chống cháy. Điều kiện chế tạo nhựa MUF đã được khảo sát thông qua việc thay đổi tỷ lệ hàm lượng các chất tham gia phản ứng tổng hợp và đánh giá bằng các đặc trưng như độ nhớt, hàm lượng formaldehyt tự do, thời gian bảo quản. Khi sử dụng nguyên liệu với tỷ lệ khối lượng $F/(U+M)=1,5$, $U/M=1,5$ thu được nhựa MUF có độ nhớt và thời gian bảo quản phù hợp, hàm lượng formaldehyt thấp. Vật liệu composit chế tạo từ nhựa MUF, xốp PS và các phụ gia cho độ bền kéo đứt đạt 2,3 Mpa, khối lượng riêng 0,95 g/cm³, độ trương nở sau ngâm nước 24 giờ là 1,8%, chỉ số oxi giới hạn đạt 28, đáp ứng các yêu cầu cho vật liệu chống cháy trong công trình xây dựng.

Từ khóa: Nhựa Ure formaldehyt; Melamin; Xốp PS; Composit chống cháy.

1. MỞ ĐẦU

Xốp polystyrene (PS) là loại vật liệu cách âm, cách nhiệt đang ứng dụng rộng rãi trong các công trình dân dụng. Tấm xốp PS có hệ số dẫn nhiệt và tính hút ẩm thấp, độ bền cơ lý và môi trường cao. Ngoài ra, do có hệ số giãn nở nhiệt rất thấp nên chúng có độ ổn định kích thước cao trong phạm vi nhiệt độ từ -10 °C đến 60 °C [1]. Các tấm panel xốp PS có khối lượng riêng nhỏ, dễ gia công, vận chuyển và thi công đang được phát triển để thay thế vật liệu truyền thống, đặc biệt trong lĩnh vực xây dựng nhà lắp ghép nhanh [2, 3].

Bản chất của xốp PS là hydrocacbon dễ cháy, sự nhiệt phân của vòng benzen của phân tử khiến lượng khói sản sinh trong quá trình cháy của xốp PS là rất lớn. Các khe hẹp giữa các hạt xốp kín tạo thành đường lưu thông không khí, làm tăng tốc độ cháy của tấm xốp. Nhiều công trình nghiên cứu đã sử dụng các loại phụ gia nhằm tăng tính chống cháy của xốp PS [4, 5]. Tuy nhiên, sử dụng một lượng lớn phụ gia không những tăng chi phí sản xuất mà còn làm tăng đáng kể khối lượng tấm panel, làm mất đi tính ưu việt của xốp PS so với các loại vật liệu khác [5].

Keo ureformaldehyt được (UF) sử dụng rộng rãi trong ngành công nghiệp chế tạo ván gỗ công nghiệp và các loại tấm composit ứng dụng trong ngành xây dựng và nội thất. Tuy nhiên, hàm lượng formaldehyt tự do trong keo UF được cho là có hại cho môi trường và sức khỏe người dùng [1, 3]. Nhiều nghiên cứu đã sử dụng các chất phụ gia và tác nhân bắt formaldehyt tự do trong keo UF, đã làm giảm đáng kể hàm lượng formaldehyt tự do. Trong đó, melamin là tác nhân bắt formaldehyt tự do hiệu quả, vừa có tác dụng làm tăng độ bền cơ lý, bền nước và chống cháy cho keo UF [6, 7].

Tuy nhiên, chưa có nhiều nghiên cứu sử dụng keo MUF kết hợp với xốp PS để chế tạo vật liệu chống cháy [5]. Trong nghiên cứu này, nhựa MUF được chế tạo và sử dụng làm chất kết dính cho xốp PS, kết hợp các phụ gia chống cháy để chế tạo tấm composit có độ bền cơ học, môi trường cao, khả năng chống cháy tốt ứng dụng cho ngành công nghiệp xây dựng.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất, nguyên liệu

- Ure, formaldehyt 37%, melamin, natri hydroxit, axit axetic, nhôm hydroxit, amoni polyphosphat, tetraerylthritol, CaCO₃, SiO₂, axit photphoric, hexamethylentetramin, xốp PS. Các hóa chất kể trên đều là hóa chất tinh khiết, xuất xứ Trung Quốc và Việt Nam.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp chế tạo nhựa ure formaldehyt biến tính melamin (MUF)

Cho một lượng ure và formaldehyt theo tỷ lệ nhất định vào bình phản ứng ba cổ gắn sẵn sinh hàn, máy khuấy, bếp gia nhiệt. Sử dụng dung dịch NaOH 10% điều chỉnh pH hỗn hợp là 8,5, gia nhiệt đến 90 °C phản ứng trong 1 giờ. Trong môi trường bazơ, formaldehyt và ure xảy ra phản ứng trùng hợp tạo thành hydroxymethylure và dihydroxyl methyl ure [8].

Điều chỉnh nhiệt độ hỗn hợp về 65 °C, dùng axit fomic điều chỉnh pH = 5, tiếp tục phản ứng thêm 120 phút. Điều chỉnh pH hỗn hợp thành 8,5 bằng dung dịch NaOH 10%, tăng nhiệt độ hỗn hợp lên 85 °C. Cho từ từ một lượng melamin nhất định vào, tiếp tục phản ứng. Trong quá trình phản ứng, lấy mẫu bằng pipet và nhỏ giọt vào cốc nước lạnh, khi nào xuất hiện dạng giọt nhựa tròn thì dừng phản ứng, làm nguội sản phẩm và rót vào bình chứa kín khí. Trong giai đoạn này, melamin phản ứng với formaldehyt hoặc nhựa UF để tạo thành nhựa MUF.

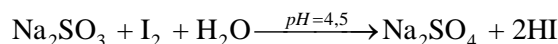
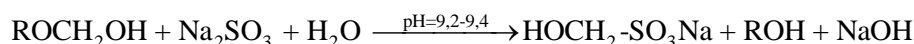
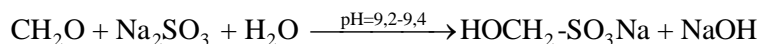
Các mẫu nhựa MUF được chế tạo với tỷ lệ giữa formaldehyt, ure và melamin khác nhau (bảng 1).

Bảng 1. Tỷ lệ khối lượng nguyên liệu chế tạo nhựa MUF.

Tên mẫu	Tỷ lệ mol F/(U+M)	Tỷ lệ mol U/M
MUF 01	1,8	2,0
MUF 02	1,8	1,5
MUF 03	1,8	1,0
MUF 04	1,5	2,0
MUF 05	1,5	1,5
MUF 06	1,5	1,0

2.2.2. Phương pháp xác định hàm lượng formaldehyt tự do

Hàm lượng formaldehyt tự do trong keo được xác định bằng phương pháp sulfit. Formaldehyt tự do phản ứng với natri sulfit dư để tạo thành hydroxymethan sulfonat. Lượng natri sulfit dư và hydroxymethan sulfonat được chuẩn độ bằng dung dịch iod, từ đó tính toán được hàm lượng formaldehyt tự do.



Cho một lượng m (khoảng 1 g) nhựa MUF vào cốc thủy tinh 250 mL, cho thêm đá và nước sao cho thể tích dung dịch đạt 150 mL, khuấy đều bằng máy khuấy từ, điều chỉnh pH dung dịch keo bằng Na₂CO₃ (100 g/L) đến pH = 9,3. Cho từ từ 2 mL dung dịch natri sulfit (1 mol/L) vào và khuấy đều trong 15 phút.

Điều chỉnh pH hỗn hợp bằng acid acetic (1 mol/L) về pH=4,5, cho 50 mg tinh bột vào và khuấy đều. Chuẩn độ bằng dung dịch iod 0,05 mol/L đến khi hỗn hợp chuyển sang màu xanh xám và ổn định ít nhất 10 giây. Lượng dung dịch iod sử dụng để chuẩn độ là V.

Hàm lượng formaldehyt tự do, được tính bằng công thức:

$$w_{\text{CH}_2\text{O}} = \frac{30 \times (2 - 0,05xV)}{m} \times 100\%$$

2.2.3. Phương pháp chế tạo vật liệu composit chống cháy

Trộn nhựa MUF với các phụ gia khác, gồm nhôm hydroxit, amoni polyphosphat, tetraerylthritol, bột CaCO₃, SiO₂ và xốp PS theo các tỷ lệ khác nhau. Hỗn hợp keo, phụ gia và xốp PS được đóng rắn ở nhiệt độ thường, áp suất ép 0,2 Mpa, chất đóng rắn là dung dịch axit photphoric 20% với tỷ lệ khối lượng 1/10 so với keo UMF. Mẫu vật liệu composit sau đóng rắn được để ổn định ở nhiệt độ phòng trong 48 giờ và tiến hành đo đặc tính cơ lý như độ bền kéo đứt, độ trương nở thể tích khi ngâm nước và chỉ số oxi giới hạn.

2.2.4. Phương pháp xác định đặc trưng vật liệu

Độ bền kéo đứt của mẫu vật liệu được xác định theo TCVN ASTM D3039 bằng máy kéo vạn năng, Viện Hóa học - Vật liệu/Viện KH-CN quân sự.

Độ trương nở thể tích vật liệu sau ngâm trong nước sau 24 giờ được xác định theo TCVN 9847:2013.

Chỉ số oxi giới hạn Limiting Oxygen Index (LOI) của mẫu vật liệu được xác định theo ISO 4589:1984 tại Trung tâm Công nghệ vật liệu/Viện Ứng dụng Công nghệ/Bộ KH-CN.

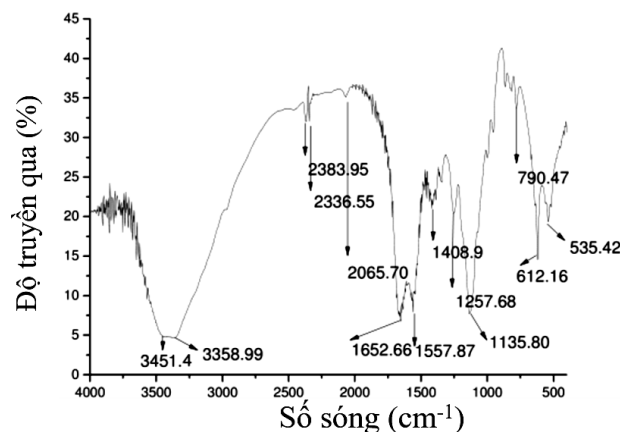
Cấu trúc nhựa MUF chế tạo được xác định bằng phương pháp phân tích phổ hồng ngoại FT-IR. Trộn một lượng nhỏ nhựa MUF với KBr và ép thành màng mỏng. Màng ép được đo trên thiết bị FT-IR TENSOR II (Bruker) tại Viện Hàn lâm KH-CN Việt Nam.

Khả năng bền nhiệt của nhựa MUF được khảo sát bằng phương pháp phân tích nhiệt TGA tiến hành trong môi trường khí nitơ, từ 30-550 °C với tốc độ gia nhiệt 10 °C/min trên thiết bị Labsys Evo tại Viện Hàn lâm KH-CN Việt Nam.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả chế tạo nhựa ure formaldehyt biến tính melamin

Theo phương pháp được chỉ ra trong mục 2.2.1, các mẫu nhựa MUF đã được chế tạo bằng tỷ lệ mol nguyên liệu khác nhau. Quá trình phản ứng cho thấy, chỉ có mẫu MUF01, MUF02 và MUF04, MUF05 có dạng trong suốt, không chứa hạt nhựa lơ lửng hoặc kết tủa. Các mẫu còn lại cho thấy sự kết tủa của nhựa trong sản phẩm sau phản ứng. Cũng nhận thấy rằng, khi tăng hàm lượng melamin phản ứng thì số lượng hạt nhựa kết tủa có xu hướng tăng. Có thể do trong quá trình phản ứng ở giai đoạn hạ nhiệt và điều chỉnh pH, nhiệt độ phản ứng đã giảm xuống thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của melamin và sự phản ứng không hoàn toàn giữa formaldehyt và melamin khiến lượng melamin dư và kết tủa trong bình phản ứng.

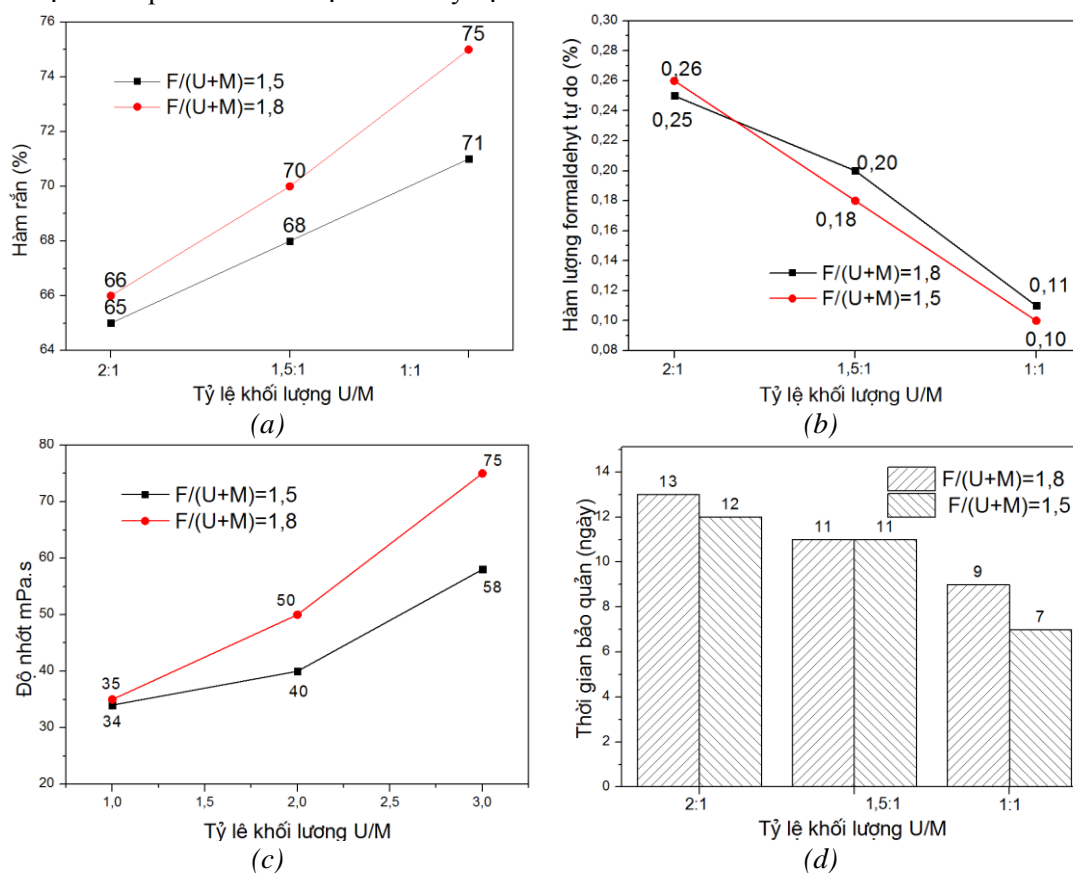


Hình 1. Phổ hồng ngoại mẫu nhựa MUF05.

Cấu trúc phân tử nhựa MUF05 chế tạo được khảo sát bằng phổ hồng ngoại (hình 3.1). Từ hình 3.1 cho thấy các pic hấp phụ đặc trưng cho nhựa MUF với pic tại vị trí 1650 cm^{-1} đặc trưng dao động cộng hóa trị của liên kết C=O của nhóm carboxyl, pic tại 2336 cm^{-1} và 2383 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C-N, tại 1557 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng liên kết N-H. Dao động hóa trị liên kết C-O-C được nhận biết qua pic hấp phụ tại vị trí 1257 cm^{-1} và 1135 cm^{-1} . Phổ hồng ngoại mẫu nhựa tương đối trùng hợp với các công bố trước đây [5]. Phổ hồng ngoại đã chứng minh được phản ứng giữa melamin, ure và formaldehyt đã diễn ra thuận lợi, nhựa MUF đã được chế tạo thành công.

3.2. Đặc trưng của nhựa MUF

Ảnh hưởng của tỷ lệ mol giữa các nguyên liệu đến đặc tính cơ lý của nhựa MUF được thể hiện thông qua các chỉ tiêu về độ nhớt, hàm lượng formaldehyt tự do, hàm rắn và thời gian đóng rắn nhựa. Kết quả khảo sát được trình bày cụ thể trên hình 2.



Hình 2. Ảnh hưởng của tỷ lệ ure/melamin đến hàm rắn (a), hàm lượng formaldehyt tự do (b), độ nhớt (c) và thời gian bảo quản của nhựa MUF (d).

Kết quả trên hình 2 cho thấy, các mẫu có tỷ lệ F/(U+M)=1,8 có độ nhớt, hàm rắn cao, hàm lượng formaldehyt tự do thấp hơn và thời gian bảo quản dài hơn so với mẫu F/(U+M)=1,5. Điều này cho thấy việc điều chỉnh tỷ lệ phản ứng giữa formaldehyt với ure và melamin ảnh hưởng lớn đến đặc tính nhựa MUF. Tỷ lệ F/(U+M) nhỏ, tức là lượng ure và melamin sử dụng lớn đảm bảo quá trình phản ứng của formaldehyt diễn ra triệt để hơn nên hàm lượng formaldehyt tự do thấp hơn; quá trình đa tụ diễn ra mạnh hơn khiến khối lượng phân tử nhựa MUF cao hơn.

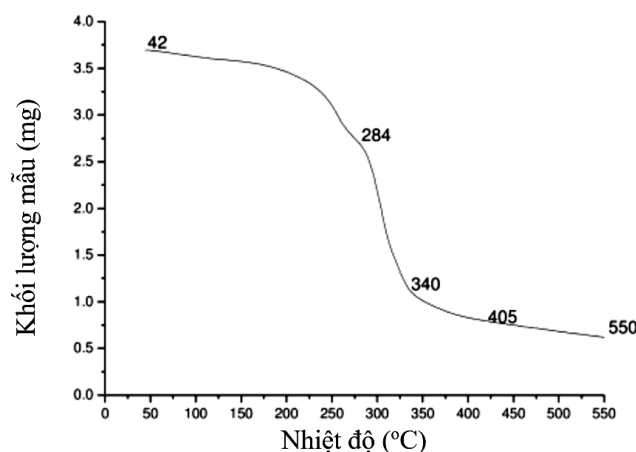
Khi giảm tỷ lệ U/M từ 2:1 xuống 1:1 thì độ nhớt và hàm khô của các mẫu nhựa có xu hướng tăng còn hàm lượng formaldehyt tự do giảm dần. Melamin có cấu trúc vòng chứa tới 6 nhóm

hoạt động nên có hoạt tính mạnh hơn nhiều so với ure. Phản ứng giữa melamin và formaldehyt được cho là có tốc độ nhanh hơn, triệt để hơn so với ure. Khi gia tăng hàm lượng melamin sử dụng có thể làm tăng tốc độ của phản ứng đa tụ khiến khối lượng phân tử của nhựa tăng làm tăng độ nhớt MUF. Tốc độ phản ứng cùng hàm lượng melamin tăng giúp formaldehyt được phản ứng triệt để hơn nên đã giảm lượng formaldehyt tự do một cách hiệu quả.

Các mẫu nhựa MUF với tỷ lệ nguyên liệu chế tạo khác nhau cũng có thời gian bảo quản khác nhau. Với mẫu MUF01 có thời gian bảo quản là 16 ngày mới gel hóa, còn mẫu MUF06 chỉ là 7 ngày. Các đặc trưng của 06 mẫu nhựa MUF chế tạo là căn cứ lựa chọn phương án chế tạo tối ưu. Nhận thấy, mẫu MUF05 có hàm lượng formaldehyt khá thấp, thời gian bảo quản 11 ngày, hàm lượng formaldehyt tự do 0,18%, độ nhớt vừa phải đáp ứng các yêu cầu về chế tạo và ứng dụng. Vì vậy, mẫu MUF05 được sử dụng để chế tạo và khảo sát đặc tính cơ lý của tấm vật liệu composit.

3.3. Độ bền nhiệt của nhựa MUF

Giản đồ phân tích nhiệt TGA được sử dụng để khảo sát đặc tính phân hủy nhiệt của mẫu nhựa MUF05. Kết quả được trình bày như trên hình 3.



Hình 3. Giản đồ phân tích nhiệt của nhựa MUF.

Từ giản đồ nhiệt hình 3 cho thấy, quá trình phân hủy nhiệt của nhựa MUF04 có thể chia thành 4 giai đoạn:

Giai đoạn 1: từ nhiệt độ phòng đến 284 °C, nhựa MUF mất 28,2% khối lượng, đó là do sự bay hơi của hơi nước và các chất chưa phản ứng trong nhựa như formaldehyt tự do phân hủy tạo thành.

Giai đoạn 2: từ 284 - 340 °C, đây là giai đoạn xảy ra hầu hết sự đứt gãy và phân hủy các liên kết trong nhựa khiến khối lượng nhựa sụt giảm 43%.

Giai đoạn 3: từ 340 - 405 °C, nhựa chỉ mất 7% khối lượng. Giai đoạn này xảy ra sự phân hủy của của liên kết ete, vòng melamin trong nhựa.

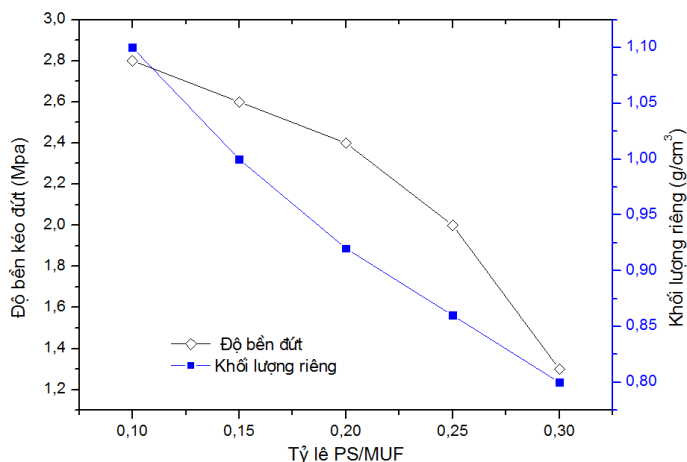
Giai đoạn 4: Từ 405 - 550 °C là sự phân hủy hoàn toàn và than hoá của nhựa.

Có thể thấy, nhựa MUF cho khả năng chịu nhiệt khá tốt, nhựa chỉ bắt đầu phân hủy ở nhiệt độ trên 280 °C. Điều này cho phép nhựa MUF được sử dụng rộng rãi cho mục đích chế tạo vật liệu chịu nhiệt, cách nhiệt và chống cháy.

3.4. Đặc tính cơ lý của vật liệu composit trên cơ sở nhựa MUF và xốp PS

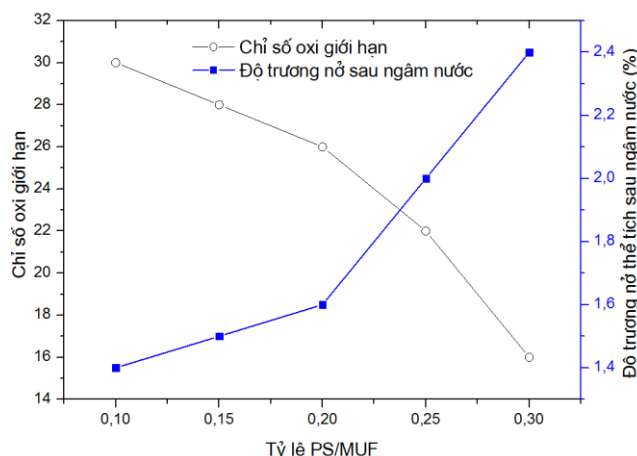
Ảnh hưởng của tỷ lệ nhựa MUF và PS đến đặc tính vật liệu composit được khảo sát thông qua các thông số độ bền kéo, khối lượng riêng, độ trương nở trong nước và chỉ số oxi giới hạn.

Kết quả khảo sát được trình bày như trên hình 4 và hình 5.



Hình 4. Ảnh hưởng của tỷ lệ PS/MUF đến độ bền kéo và khối lượng riêng.

Kết quả khảo sát cho thấy, ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng PS/MUF đến độ bền cơ lý của vật liệu composit là rất rõ ràng và có quy luật. Khi lượng PS tăng, độ bền kéo, khối lượng riêng và chỉ số oxy giới hạn giảm, ngược lại, độ trương nở thể tích sau ngâm nước của vật liệu có xu hướng tăng. Tăng lượng PS quá cao có thể khiến lượng keo MUF không đủ bao phủ hoàn toàn hạt PS, quá trình đóng rắn keo không đảm bảo độ liên kết chặt chẽ của các lớp keo khiến độ bền kéo đứt mẫu vật liệu giảm nhanh.



Hình 5. Ảnh hưởng của tỷ lệ PS/MUF đến độ bền nước và chống cháy.

Chỉ số oxy giới hạn xốp PS là 17, trong khi của nhựa MUF có thể lên tới 40. Khi tăng lượng PS sẽ khiến chỉ số oxy giới hạn của vật liệu composit giảm mạnh. Như vậy, tăng hàm lượng PS sử dụng giúp giảm đáng kể trọng lượng tấm composit nhưng khiến độ bền cơ lý, độ bền nước và chống cháy của vật liệu giảm, ảnh hưởng đến khả năng ứng dụng và độ bền sử dụng của vật liệu. Tỷ lệ khối lượng PS/MUF là 0,15 là tương đối phù hợp về các chỉ tiêu cơ lý và môi trường, đáp ứng được yêu cầu vật liệu chống cháy dùng cho ngành xây dựng dân dụng.

4. KẾT LUẬN

Nhựa ure formaldehyt biến tính bằng melamin đã được chế tạo thành công bằng phản ứng cộng hợp trong môi trường bazơ và trùng ngưng trong môi trường axit.

Tăng hàm lượng ure và melamin có thể làm tăng độ nhớt, giảm hàm lượng formaldehyt tự do và thời gian bảo quản của nhựa MUF. Nhựa MUF có tỷ lệ nguyên liệu F/(M+U) = 1,5 và U/M = 1,5 có các đặc trưng phù hợp dùng cho chế tạo composit chống cháy.

Vật liệu composit của nhựa MUF và PS đã được chế tạo trên cơ sở đóng rắn nhựa hỗn hợp nhựa MUF và nhựa PS, các phụ gia bằng dung dịch axit photphoric. Composit chống cháy chế tạo từ nhựa PS và MUF với tỷ lệ khối lượng PS/MUF = 0,15 có chỉ số oxi tới hạn là 28, độ trương nở trong nước là 1,8%, độ bền kéo đứt đạt 2,3 Mpa.

Lời cảm ơn: Nhóm tác giả trân trọng cảm ơn sự tài trợ về kinh phí của đề tài cấp Bộ Xây dựng cho nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Ghafafian, C., "Shrinkage Behavior of Polystyrene-based Foam Molded Parts Depending on Volatile Matter Content and Other Factors". University of California PhD Thesis, (2016).
- [2]. Ramli Sulong, N.H., S.A.S. Mustapa, M.K. Abdul Rashid, "Application of expanded polystyrene (EPS) in buildings and constructions: A review". Journal of Applied Polymer Science. **136**(20): pp. 47529, (2019).
- [3]. Petrella, A., R. Di Mundo, and M. Notarnicola, "Recycled Expanded Polystyrene as Lightweight Aggregate for Environmentally Sustainable Cement Conglomerates". Materials (Basel, Switzerland). **13**(4): pp. 988, (2020).
- [4]. Wang, L., et al., "The flame resistance properties of expandable polystyrene foams coated with a cheap and effective barrier layer". Construction and Building Materials. **176**: pp. 403-414, (2018).
- [5]. Cao, B., et al., "The flammability of expandable polystyrene foams coated with melamine modified urea formaldehyde resin". Journal of Applied Polymer Science. **134**(5), (2017).
- [6]. Wang, Z., et al., "Enhancing the thermal stability, water repellency, and flame retardancy of wood treated with succinic anhydride and melamine-urea-formaldehyde resins". Holzforschung. **74**(10): pp. 957-965, (2020).
- [7]. Park, B.-D., S.-M. Lee, J.-K. Roh, "Effects of formaldehyde/urea mole ratio and melamine content on the hydrolytic stability of cured urea-melamine-formaldehydesin". European Journal of Wood and Wood Products. **67**(1): p. 121-123, (2009).
- [8]. No, B., M. Kim, "Syntheses and properties of low-level melamine-modified urea-melamine-formaldehyde resins". Journal of Applied Polymer Science. **93**: pp. 2559-2569, (2004).

ABSTRACT

Preparation of modified urea formaldehyde resin using for flame resistant composite material

Urea-melamine-formaldehyde (MUF) resin was synthesised and used as additive for preparing flame resistant composites. MUF resin synthesis conditions was investigated by changing the ratio of raw materials. Some properties of resin such as viscosity, free formaldehyde content and storage time was investigated. The results of performance test showed that with F/(U+M) ratio of 1.5 and U/M ratio of 1.5, MUF resin was of low free formaldehyde content, long storage time and moderate viscosity. Composite materials was prepared with MUF resin, PS foam and other additives were of tensile strength of 2.3 Mpa, density of 0.95 g/cm³, degree of swelling in seawater of 1.8% and limiting oxygen index of 28, which was demonstrated to be suitable using for fire-resistant panels.

Keywords: Urea formaldehyde; Melamine; PS foam; Flame resistant composite.