

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



HẮC THỊ NHUNG

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO COMPOZIT CHỐNG CHÁY TRÊN NỀN
POLYOLEFIN VÀ EPOXY SỬ DỤNG PHỤ GIA CẤU TRÚC NANO**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

HÀ NỘI – 2026

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

HẮC THỊ NHUNG

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO COMPOZIT CHỐNG CHÁY TRÊN NỀN
POLYOLEFIN VÀ EPOXY SỬ DỤNG PHỤ GIA CẤU TRÚC NANO**

Ngành: Hóa hữu cơ

Mã số: 9 44 01 14

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

**Xác nhận của Học viện
Khoa học và Công nghệ**

Người hướng dẫn 1

Người hướng dẫn 2

PGS.TS. Hoàng Mai Hà

TS. Lê Nhật Thủy Giang

HÀ NỘI – 2026

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan rằng luận án này là kết quả nghiên cứu do chính tôi thực hiện dưới sự hướng dẫn khoa học của PGS.TS. Hoàng Mai Hà và TS. Lê Nhật Thùy Giang. Các tài liệu và thông tin tham khảo được sử dụng trong luận án đều được trích dẫn đầy đủ, đúng quy định và ghi rõ nguồn gốc. Những kết quả nghiên cứu được công bố chung với các tác giả khác đã nhận được sự đồng thuận của các đồng tác giả khi đưa vào nội dung luận án. Các số liệu, kết quả được trình bày trong luận án là hoàn toàn trung thực và chưa từng được công bố trong bất kỳ một công trình nào khác ngoài các công trình công bố của tác giả. Luận án được hoàn thành trong thời gian tôi là nghiên cứu sinh tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Hà Nội, ngày 25 tháng 02 năm 2026

Tác giả luận án

NCS. Hắc Thị Nhung

LỜI CẢM ƠN

Trong suốt quá trình học tập, nghiên cứu và hoàn thành luận án, tôi đã nhận được sự quan tâm, hỗ trợ và giúp đỡ quý báu từ các thầy cô giáo, các đồng nghiệp và bạn bè.

Trước hết, tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới PGS.TS. Hoàng Mai Hà và TS. Lê Nhật Thùy Giang – những người thầy đã trực tiếp hướng dẫn, tận tâm chỉ bảo, định hướng chuyên môn và dành nhiều thời gian trao đổi học thuật, đồng thời luôn động viên và tạo điều kiện thuận lợi để tôi hoàn thành luận án.

Tôi xin chân thành cảm ơn Ban lãnh đạo và bộ phận đào tạo của Học viện Khoa học và Công nghệ đã tạo điều kiện thuận lợi trong suốt quá trình học tập và hoàn thiện luận án. Tôi cũng xin gửi lời tri ân sâu sắc đến các thầy cô giảng viên của Học viện vì sự tận tâm trong giảng dạy và những định hướng quý báu dành cho tôi trong quá trình học tập và nghiên cứu.

Tôi trân trọng cảm ơn Ban lãnh đạo Viện Hóa học cùng toàn thể cán bộ nghiên cứu Phòng Vật liệu tiên tiến - Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã luôn hỗ trợ về chuyên môn, cơ sở vật chất và tạo môi trường nghiên cứu thuận lợi cho tôi trong suốt quá trình thực hiện luận án.

Luận án được thực hiện trong khuôn khổ đề án khoa học công nghệ trọng điểm “Phát triển các hệ vật liệu thế hệ mới, hiệu quả, thân thiện môi trường dùng chế tạo sản phẩm chữa cháy và chống cháy” (mã số: TĐPCCC.00/21-23) và đề tài “Nghiên cứu ứng dụng một số vật liệu cấu trúc nano (vật liệu khung cơ kim, hydrotalcit và phyllosilicat) trong chế tạo nanocompozit có khả năng chống cháy cao và cơ tính tốt.” (mã số: KHCBHH.02/24-25). Tôi xin trân trọng cảm ơn sự hỗ trợ kinh phí và điều kiện nghiên cứu từ các đề tài.

Tôi xin chân thành cảm ơn Quỹ Đổi mới sáng tạo Vingroup (VINIF), Viện Nghiên cứu Dữ liệu lớn (VinBigdata) đã tài trợ học bổng cho quá trình thực hiện luận án của tôi (Mã số: VINIF.2022.TS.089, VINIF.2024.TS.025 và VINIF.2025.TS38). Sự hỗ trợ quý báu này đã góp phần quan trọng giúp tôi hoàn thành luận án.

Cuối cùng, tôi xin gửi lời cảm ơn sâu sắc tới gia đình và bạn bè đã luôn đồng hành, khích lệ và là chỗ dựa tinh thần vững chắc cho tôi trong suốt chặng đường học tập và nghiên cứu.

Xin trân trọng cảm ơn!

Hà Nội, ngày 25 tháng 02 năm 2026

Tác giả luận án

NCS. Hắc Thị Nhung

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	i
LỜI CẢM ƠN	ii
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT	vii
DANH MỤC BẢNG BIỂU	ix
DANH MỤC HÌNH ẢNH	x
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN	6
1.1. TỔNG QUAN VỀ CƠ CHẾ CHỐNG CHÁY	6
1.1.1. Cơ chế vật lý	7
1.1.2. Cơ chế hoá học	7
1.2. TỔNG QUAN VỀ CÁC CHẤT CHỐNG CHÁY	9
1.2.1. Các chất chống cháy truyền thống	9
1.2.2. Các vật liệu chống cháy cấu trúc nano	23
1.3. TỔNG QUAN TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU VỀ VẬT LIỆU COMPOZIT CHỐNG CHÁY TRÊN CÁC NỀN POLYPROPYLENE, POLYETHYLENE VÀ EPOXY	30
1.3.1. Tình hình nghiên cứu trên thế giới	30
1.3.2. Tình hình nghiên cứu trong nước	35
1.3.3. Những vấn đề còn tồn tại và định hướng nghiên cứu chế tạo composit chống cháy trên các nền nhựa polypropylene, polyethylene và epoxy	37
CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM, PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	39
2.1. HÓA CHẤT VÀ THIẾT BỊ	39
2.2. PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO VÀ BIẾN TÍNH VẬT LIỆU CẤU TRÚC NANO	41
2.2.1. Tổng hợp graphite có khả năng giãn nở nhiệt	41
2.2.2. Tổng hợp nanoclay hữu cơ	42
2.2.3. Tổng hợp vật liệu Fe-MOF-NH ₂	43
2.2.4. Biến tính Fe-MOF-NH ₂ với DOPO	44

2.3. PHƯƠNG PHÁP HỮU CƠ HÓA BỀ MẶT CÁC PHỤ GIA CHỐNG CHÁY THƯƠNG MẠI.....	45
2.3.1. Hữu cơ hóa bề mặt các phụ gia chống cháy bằng phương pháp nghiền khô.....	45
2.3.2. Tổng hợp vật liệu cấu trúc lõi-vỏ APP@UMF.....	46
2.4. PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO COMPOZIT CHỐNG CHÁY.....	47
2.4.1. Chế tạo composit chống cháy trên nền nhựa polypropylene.....	47
2.4.2. Chế tạo composit chống cháy trên nền nhựa polyethylene.....	49
2.4.3. Chế tạo composit chống cháy trên nền nhựa epoxy.....	50
2.5. CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH VÀ ĐÁNH GIÁ TÍNH CHẤT VẬT LIỆU.....	51
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	57
3.1. KẾT QUẢ TỔNG HỢP, BIẾN TÍNH VẬT LIỆU CẤU TRÚC NANO.....	57
3.1.1. Các đặc trưng của graphite có khả năng giãn nở nhiệt.....	57
3.1.2. Các đặc trưng của nanoclay hữu cơ.....	62
3.1.3. Các đặc trưng của vật liệu Fe-MOF-NH ₂ và MOF-DOPO.....	68
3.2. KẾT QUẢ HỮU CƠ HÓA BỀ MẶT CÁC CHẤT CHỐNG CHÁY THƯƠNG MẠI.....	73
3.2.1. Hữu cơ hóa bề mặt các chất chống cháy thương mại bằng phương pháp nghiền khô.....	73
3.2.2. Kết quả tổng hợp vật liệu cấu trúc lõi-vỏ APP@UMF.....	83
3.3. KẾT QUẢ CHẾ TẠO COMPOZIT CHỐNG CHÁY.....	84
3.3.1. Nghiên cứu các tính chất đặc trưng của composit chống cháy trên nền nhựa polypropylene.....	84
3.3.2. Nghiên cứu các tính chất đặc trưng của các composit chống cháy trên nền nhựa polyethylene.....	106
3.3.3. Nghiên cứu các tính chất đặc trưng của các composit chống cháy trên nền nhựa epoxy.....	113
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....	126
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	128

DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN . 141
PHỤ LỤC..... - 1 -

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

Ký hiệu	Tiếng anh	Diễn giải
APP	Ammonium polyphosphate	Ammonium polyphosphate
Ar	Aromatic	Vòng thơm
ATH	Aluminum hydroxide	Aluminum hydroxide
Cast	Calcium stearate	Calcium stearate
DCM	Dichloromethane	Dung môi dichloromethane
DMF	N,N-Dimethylformamide	Dung môi N,N-Dimethylformamide
DOPO	9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide	Chất chống cháy DOPO
DTG	Derivative thermogravimetry	Đường đạo hàm mất khối lượng
EDS	Energy-dispersive X-ray spectroscopy	Phổ tán xạ năng lượng tia X
EG	Expandable graphite	Graphite có khả năng giãn nở nhiệt
EP	Epoxy resin	Nhựa epoxy
FE-SEM	Field emission scan electron microscopy	Hiển vi điện tử quét phát xạ trường
FT-IR	Fourier transform infrared spectroscopy	Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
HDPE	High-density polyethylene	Polyethylene tỷ trọng cao
HNT	Halloysite nanotube	Ống nano halloysite
IFR	Intumescent flame retardant	Hệ chống cháy trương phồng
LOI	Limiting oxygen index	Chỉ số oxy giới hạn

MC	Melamine cyanurate	Melamine cyanurate
MEL	Melamine	Melamine
Mgst	Magnesium stearate	Magnesium stearate
MH	Magnesium hydroxide	Magnesium hydroxide
MOF	Metal-organic framework	Vật liệu khung hữu cơ - kim loại
Na-MMT	Sodium montmorillonite	Sodium montmorillonite
NCS	N-chlorosuccinimide	N-chlorosuccinimide
NMR	Nuclear Magnetic Resonance	Cộng hưởng từ hạt nhân
PE	Polyethylene	Nhựa polyethylene
phr	Part per hundred resin	Phần khối lượng trên 100 phần nhựa nền
PMHS	Poly(methylhydrosiloxane)	Poly(methylhydrosiloxane)
PP	Polypropylene	Nhựa polypropylene
RP	Red phosphorus	Phốt pho đỏ
Si	Silicone oil	Dầu silicone
TEA	Triethylamine	Triethylamine
TGA	Thermogravimetric analysis	Phân tích nhiệt trọng lượng
UL94-V	Underwriters Laboratories 94 vertical burning test	Thử nghiệm cháy đứng UL 94
UMF	Urea-melamine-formaldehyde	Polyme urea-melamine-formaldehyde
wt	Weight	Khối lượng
XRD	X-Ray Diffraction	Nhiễu xạ tia X

DANH MỤC BẢNG BIỂU

Bảng 2.1. Hóa chất và dụng cụ, thiết bị thí nghiệm sử dụng trong luận án	39
Bảng 2.2. Thành phần của các composít chống cháy trên nền nhựa PP	47
Bảng 2.3. Thành phần của các composít chống cháy trên nền nhựa PP	49
Bảng 2.4. Thành phần của các composít chống cháy trên nền nhựa PE.....	50
Bảng 2.5. Thành phần của các composít chống cháy trên nền nhựa epoxy.....	51
Bảng 2.6. Tiêu chí phân loại khả năng chống cháy của vật liệu theo UL94-V	55
Bảng 3.1. Dữ liệu TGA trong môi trường N ₂ của các mẫu clay trước và sau khi biến tính.....	67
Bảng 3.2. Các thông số TGA của Fe-MOF-NH ₂ , DOPO và MOF-DOPO trong môi trường N ₂	72
Bảng 3.3. Tính chất chống cháy của các composít trên nền nhựa PP.....	85
Bảng 3.4. Các thông số TGA của nhựa PP và các composít trong môi trường không khí	89
Bảng 3.5. Các thông số TGA của các composít PP với các tỷ lệ RP/MC khác nhau	90
Bảng 3.6. Tính chất cơ học của nhựa PP và các composít chống cháy.....	91
Bảng 3.7. Tính chất chống cháy của các composít trên nền nhựa PP	94
Bảng 3.8. Các thông số TGA của nhựa PP và các composít trong môi trường không khí.....	96
Bảng 3.9. Các thông số TGA của các composít PP với các tỷ lệ MH/RP khác nhau	97
Bảng 3.10. Kết quả phân tích XRD và EDS của lớp than của các composít ở các tỷ lệ khối lượng MH/RP khác nhau sau khi nung ở 900°C.....	100
Bảng 3.11. Tính chất cơ học của các composít PP.....	103
Bảng 3.12. Tính chất chống cháy của các composít trên nền nhựa PE.....	108
Bảng 3.13. Các thông số TGA quan trọng của nhựa PE và các composít chống cháy trong môi trường không khí	109
Bảng 3.14. Khả năng chống cháy và cơ tính của nhựa epoxy và các composít của nó	114
Bảng 3.15. Các thông số TGA của epoxy và các composít trong môi trường không khí.....	116

DANH MỤC HÌNH ẢNH

Hình 1.1. Cơ chế cháy theo sơ đồ tam giác lửa Emmon (a) và tứ giác lửa (b) 6	
Hình 1.2. Cấu trúc hoá học của các phụ gia chống cháy chứa halogen được sử dụng phổ biến.....	10
Hình 1.3. Cơ chế chống cháy của chất chống cháy chứa photpho.....	12
Hình 1.4. Cấu trúc hoá học của APP I và APP II.....	14
Hình 1.5. Cấu trúc hoá học của các hợp chất photpho hữu cơ có khả năng chống cháy.....	18
Hình 1.7. Sự phân huỷ nhiệt của melamine và các sản phẩm liên quan	19
Hình 1.8. Sự phân huỷ nhiệt của melamine phosphate	20
Hình 1.9. Minh họa cấu trúc mạng (a); ảnh SEM (b) và TEM (c) của MMT 24	
Hình 1.10. Cấu trúc của graphite.....	26
Hình 1.11. (a) Cấu trúc tinh thể của HNT, (b) Ảnh SEM và (c) TEM của HNT	27
Hình 1.12. A. Phương pháp tổng hợp HNTs@MEL-PA; B. Ảnh TEM của (a) HNTs và (b) HNTs@MEL-PA; C. Ảnh SEM của bề mặt composit (a) PP/HNTs và (b) PP/HNTs@MEL-PA15	27
Hình 1.13. Cơ chế chống cháy của ZIF-8 trong quá trình phân huỷ nhiệt của aerogel lai PVA	29
Hình 2.1. Quy trình tổng hợp graphite có khả năng giãn nở nhiệt.....	41
Hình 2.2. Mô hình tổng hợp nanoclay hữu cơ.....	42
Hình 2.3. Quy trình tổng hợp vật liệu Fe-MOF-NH ₂	43
Hình 2.4. Sơ đồ minh họa quy trình tổng hợp vật liệu MOF-DOPO.....	44
Hình 2.5. Mô hình đánh giá khả năng chống cháy theo phương pháp UL94-V	54
Hình 3.1. Phổ FT-IR (a) và giản đồ XRD (b) của FG ₁₀₀ , EG ₁₀₀ , EG-700°C ..	57
Hình 3.2. Hình thái của FG ₁₀₀ (a, a'), EG ₁₀₀ (b, b') và EG-700°C (c, c')	58
Hình 3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới thể tích giãn nở của các EG có kích thước hạt khác nhau.....	61
Hình 3.4. Phổ FT-IR của Na-MMT và các nanoclay hữu cơ.....	63

Hình 3.5. Giảm đồ XRD của Na-MMT và các nanoclay hữu cơ.....	64
Hình 3.6. Ảnh FE-SEM của Na-MMT (a), oMMT ₁ (b) và oMMT ₂ (c)	65
Hình 3.7. Góc tiếp xúc của các giọt nước trên bề mặt các mẫu Na-MMT (a), DOPO (b), oMMT ₁ (c) và oMMT ₂ (d).....	66
Hình 3.8. Đường TGA (a) và DTG (b) của Na-MMT, DOPO, oMMT ₁ và oMMT ₂ trong môi trường N ₂	67
Hình 3.9. Phổ FT-IR (a) và phổ FT-IR phóng đại (b) của Fe-MOF-NH ₂ , DOPO và MOF-DOPO	68
Hình 3.10. Giảm đồ XRD của Fe-MOF-NH ₂ , DOPO và MOF-DOPO (a), ảnh FE-SEM của Fe-MOF-NH ₂ (b) và MOF-DOPO (c).....	69
Hình 3.11. Ảnh chồng nguyên tố của MOF-DOPO (a), bản đồ phân bố của các nguyên tố Fe (b) và P (c) trong MOF-DOPO, và phổ EDS của MOF-DOPO (d)	70
Hình 3.12. Đường TGA (a) và DTG (b) của Fe-MOF-NH ₂ , DOPO và MOF-DOPO trong môi trường N ₂	72
Hình 3.13. Phổ FT-IR (a) và giảm đồ XRD (b) của Fe-MOF-NH ₂ và MOF-DOPO sau khi nung ở 900°C trong môi trường N ₂	73
Hình 3.14. Phổ FT-IR của ATH (a), MH (b), RP (c) và MC (d) trước và sau khi được hữu cơ hóa bề mặt với các tác nhân biến tính.....	74
Hình 3.15. Ảnh hiển vi quang học của các mẫu ATH _{raw} (a), ATH _{mgst} (b), ATH _{cast} (c), ATH _{pmhs} (d) và ATH _{si} (e)	76
Hình 3.16. Ảnh hiển vi quang học của các mẫu MH _{raw} (a), MH _{mgst} (b), MH _{cast} (c), MH _{pmhs} (d) và MH _{si} (e)	76
Hình 3.17. Ảnh hiển vi quang học của các mẫu RP _{raw} (a), RP _{mgst} (b), RP _{cast} (c), RP _{pmhs} (d) và RP _{si} (e).....	77
Hình 3.18. Ảnh hiển vi quang học của các mẫu MC _{raw} (a), MC _{mgst} (b), MC _{cast} (c), MC _{pmhs} (d) và MC _{si} (e).....	77
Hình 3.19. Hình ảnh ATH (a), MH (b), RP (c) và MC (d) trước và sau khi hữu cơ hóa bề mặt phân tán trong các dung môi hexane và nước	78
Hình 3.20. Ảnh FE-SEM của ATH (a), MH (c), RP (e), MC (g) ban đầu và ATH _{mgst} (b), MH _{cast} (d), RP _{si} (f) và MC _{pmhs} (h)	80

Hình 3.21. Giá trị góc tiếp xúc và hình ảnh giọt nước trên bề mặt các mẫu ATH_{mgst} , MH_{cast} , RP_{si} và MC_{pmhs} ở các hàm lượng chất tương hợp khác nhau	81
Hình 3.22. Phổ FT-IR (a) và giản đồ XRD (b) của APP và APP@UMF.....	83
Hình 3.23. Ảnh FE-SEM của APP (a, b) và APP@UMF (c, d) ở các độ phóng đại khác nhau.....	84
Hình 3.24. Ảnh FE-SEM của composit PP6 trước (a, b) và sau (c-e) thử nghiệm UL94-V ở các độ phóng đại khác nhau	87
Hình 3.25. Đường TGA (a) và DTG (b) của nhựa PP và các composit trong môi trường không khí.....	89
Hình 3.26. Đường TGA (a) và DTG (b) của các composit PP với các tỷ lệ RP/MC khác nhau	90
Hình 3.27. Hình thái bề mặt bẻ của các composit PP5 (a, a'), PP6 (b, b') và PP8 (c, c').....	93
Hình 3.28. Ảnh FE-SEM của composit PP15 trước (a, a ₁) và sau (b, b ₁ , b ₂) thử nghiệm UL94-V ở các độ phóng đại khác nhau	95
Hình 3.29. Đường TGA (a) và DTG (b) của nhựa PP và các composit trong môi trường không khí.....	96
Hình 3.30. Đường TGA (a và hình chèn) và DTG (b) của các composit PP với các tỷ lệ MH/RP khác nhau.....	97
Hình 3.31. Phổ FT-IR của composit trước (PP14) và sau khi nung ở 900°C (PP14-900°C, PP15-900°C, PP16-900°C, PP17-900°C).....	98
Hình 3.32. Giản đồ XRD (a) và phổ SEM-EDS (b) của các composit trước và sau khi nung ở 900°C	99
Hình 3.33. Phổ FT-IR (a) và giản đồ XRD (b) của phần than còn lại của composit PP15 được nung ở các nhiệt độ khác nhau	102
Hình 3.34. Ảnh FE-SEM bề mặt bẻ của các composit PP18 (a-c) và PP15 (d-f)	104
Hình 3.35. Sự phân bố của nguyên tố silic trong các nanocomposit PE5 (a) và PE6 (b), giản đồ XRD của các nanocomposit (c). Các ảnh chèn trong Hình 3.35c thể hiện vùng mở rộng của giản đồ XRD trong phạm vi góc 2θ từ 1,5° đến 10°	106

Hình 3.36. Đường TGA (a) và DTG (b) của nhựa PE và các composit chống cháy trong môi trường không khí. Ảnh chèn trong Hình 3.35(a) thể hiện đường TGA của các vật liệu ở nhiệt độ từ 350-550°C.....	109
Hình 3.37. Ảnh FE-SEM của bề mặt lớp than của nanocomposit PE5 sau thử nghiệm UL94-V ở các độ phóng đại khác nhau	110
Hình 3.38. Cơ chế chống cháy hiệp đồng của nanocomposit PE5	111
Hình 3.39. Cơ tính của nhựa PE và các composit chống cháy	112
Hình 3.40. Đường TGA (a) và DTG (b) của epoxy và các composit trong môi trường không khí.....	116
Hình 3.41. Ảnh chụp lớp than của epoxy và các composit sau khi nung ở 900°C: Chụp ngang (a) và Chụp thẳng đứng (b)	117
Hình 3.42. Hình thái bề mặt của các composit EP1 (a), EP2 (b, b ₁), EP3 (c, c ₁ , c ₂), EP4 (d, d ₁ , d ₂), EP5 (e, e ₁ , e ₂) sau khi nung ở 900°C	119
Hình 3.43. Phổ FT-IR (a) và giản đồ XRD (b) của các composit EP1-EP5 sau khi nung ở 900°C.....	120
Hình 3.44. Cơ chế đề xuất của nanocomposit epoxy chứa MOF-DOPO và APP@UMF	121
Hình 3.45. Tính chất cơ học của epoxy và các composit chống cháy	123
Hình 3.46. Hình thái bề mặt bề của các nanocomposit EP2 (a-c) và EP3 (d-f) ở các độ phóng đại khác nhau	124

MỞ ĐẦU

Theo thống kê của Cục Cảnh sát Phòng cháy, chữa cháy và Cứu nạn, cứu hộ, trong giai đoạn 2020-2024, trên phạm vi toàn quốc đã xảy ra 14.330 vụ cháy, làm chết 515 người, bị thương 551 người và gây thiệt hại về tài sản ước tính khoảng 3.116,89 tỷ đồng. Riêng trong 6 tháng đầu năm 2025, cả nước xảy ra 1.710, làm chết 42 người, bị thương 48 người và thiệt hại về tài sản khoảng 160,98 tỷ đồng. Những số liệu này cho thấy cháy nổ vẫn là mối nguy nghiêm trọng, gây tổn thất lớn về người và tài sản, đồng thời đặt ra yêu cầu cấp thiết đối với việc nâng cao mức độ an toàn cháy cho các vật liệu được sử dụng phổ biến trong xây dựng, công nghiệp và đời sống.

Trong bối cảnh Việt Nam đang đẩy mạnh công nghiệp hóa, hiện đại hóa, số lượng các khu công nghiệp, nhà xưởng, cơ sở sản xuất và các công trình dân dụng, các chung cư cao tầng ngày càng gia tăng. Cùng với đó, vật liệu từ polyme và composit polyme được sử dụng ngày càng rộng rãi nhờ ưu điểm về khối lượng nhẹ, khả năng gia công linh hoạt, chi phí hợp lý và tính thẩm mỹ cao. Tuy nhiên, phần lớn các polyme có bản chất dễ cháy do cấu trúc mạch hydrocarbon, khi cháy dễ lan truyền ngọn lửa nhanh chóng, sinh nhiều nhiệt, khói và các sản phẩm phân hủy độc hại, gây khó khăn cho công tác chữa cháy và cứu nạn, cứu hộ.

Trước thực trạng đó, công tác phòng cháy và chữa cháy đã và đang nhận được sự quan tâm đặc biệt của tất cả các cấp, các ban ngành và của người dân. Trong Quyết định số 630/QĐ-TTg ngày 11/5/2020, Thủ tướng Chính Phủ đã chỉ đạo Bộ Khoa học và Công nghệ phối hợp với các bộ, ngành liên quan đẩy mạnh nghiên cứu, sản xuất các loại vật liệu chống cháy, ngăn cháy, chữa cháy mới cũng như các trang thiết bị phục vụ công tác chữa cháy, cứu nạn và cứu hộ. Đây là định hướng quan trọng, tạo động lực cho các nghiên cứu khoa học trong lĩnh vực vật liệu polyme chống cháy ở Việt Nam.

Trong số các polyme được sử dụng phổ biến hiện nay, polypropylene (PP), polyethylene (PE) và nhựa epoxy được lựa chọn làm đối tượng nghiên cứu trong luận án này do tính đại diện cao cả về mặt ứng dụng lẫn cơ chế cháy. PP và PE là hai nhựa nhiệt dẻo chiếm tỷ trọng lớn nhất trong tiêu thụ nhựa, được sử dụng rộng rãi trong các sản phẩm xây dựng, kỹ thuật và dân dụng, nhưng có nhược điểm lớn là dễ cháy, tốc độ lan truyền ngọn lửa nhanh và hiện

tượng nhỏ giọt khi cháy. Nhựa epoxy là nhựa nhiệt rắn quan trọng, được ứng dụng nhiều trong vật liệu kết cấu, vật liệu phủ và cách điện, song cũng dễ cháy và thường sinh nhiều nhiệt, khói khi cháy. Việc lựa chọn đồng thời PP, PE và epoxy cho phép đánh giá một cách hệ thống hiệu quả của các giải pháp chống cháy đối với cả hai nhóm polyme điển hình là nhựa nhiệt dẻo và nhựa nhiệt rắn. Đồng thời, sự khác biệt về cấu trúc và cơ chế phân hủy nhiệt của các nền polyme này là cơ sở khoa học quan trọng để làm rõ vai trò của phụ gia chống cháy, đặc biệt là các hệ phụ gia đa thành phần và hiệu ứng hiệp đồng. Cách tiếp cận này góp phần nâng cao tính ứng dụng và khả năng mở rộng của các kết quả nghiên cứu.

Xu hướng nghiên cứu và ứng dụng vật liệu chống cháy trên thế giới hiện nay tập trung vào việc phát triển các phụ gia chống cháy thân thiện với môi trường và an toàn cho sức khỏe con người. Vì vậy, những chất chống cháy có khả năng chống cháy cao nhưng độc hại như các chất chống cháy chứa halogen bị hạn chế hoặc thậm chí bị cấm sử dụng ở nhiều quốc gia. Thay vào đó, các phụ gia chống cháy ít độc hại hơn, như các hợp chất chứa photpho, nitơ, các vật liệu nano, vật liệu cấu trúc nano hoặc hệ tổ hợp của chúng, đã và đang được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi. Đặc biệt, nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng sự kết hợp hợp lý giữa các phụ gia chống cháy có thể tạo ra hiệu ứng hiệp đồng, giúp nâng cao đáng kể khả năng chống cháy trong khi vẫn duy trì hoặc cải thiện các tính chất cơ học của vật liệu composit.

Xuất phát từ những cơ sở khoa học và thực tiễn nêu trên, luận án tập trung nghiên cứu chế tạo và biến tính một số vật liệu cấu trúc nano và các chất chống cháy cao vô cơ, hữu cơ nhằm nâng cao hiệu quả chống cháy và khả năng tương hợp của chúng với nền polyme. Trên cơ sở đó, các phụ gia này được đưa vào các nền nhựa PP, PE và epoxy để chế tạo các hệ composit chống cháy, đồng thời đánh giá một cách có hệ thống hiệu quả chống cháy và các tính chất cơ-lý của các vật liệu. Luận án cũng tập trung làm rõ cơ chế chống cháy và hiệu ứng hiệp đồng giữa các phụ gia trong các hệ composit nghiên cứu. Mục tiêu của luận án là nâng cao khả năng chống cháy của các vật liệu polyme nghiên cứu, đồng thời đảm bảo các tính chất cơ học và tính năng sử dụng cần thiết, qua đó góp phần định hướng phát triển các vật liệu polyme chống cháy an toàn, hiệu quả và phù hợp với yêu cầu thực tiễn ở Việt Nam.

Mục tiêu nghiên cứu của luận án:

Luận án hướng tới mục tiêu:

- ❖ Tổng hợp và biến tính được các vật liệu cấu trúc nano và vật liệu lai phù hợp cho ứng dụng chế tạo composít chống cháy.
- ❖ Hữu cơ hóa/ biến tính được bề mặt một số chất chống cháy thương mại có khả năng tương hợp và phân tán tốt trong các nền polyme polypropylene, polyethylene và epoxy.
- ❖ Chế tạo được vật liệu composít chống cháy trên các nền nhựa polypropylene, polyethylene và epoxy và tối ưu hóa thành phần các phụ gia chống cháy trong các nền polyme để thu được các composít có khả năng chống cháy cao và cơ tính tốt.

Các nội dung nghiên cứu chính:

- ❖ Nội dung 1: Nghiên cứu chế tạo và biến tính một số vật liệu cấu trúc nano bao gồm graphite có khả năng giãn nở nhiệt, nanoclay được hữu cơ hóa bằng chất chống cháy chứa phốt pho và vật liệu khung hữu cơ-kim loại gắn chất chống cháy chứa phốt pho.
- ❖ Nội dung 2: Biến tính bề mặt các phụ gia chống cháy thương mại bao gồm các hydroxide kim loại, phốt pho đỏ, melamine cyanurate và ammonium polyphosphate.
- ❖ Nội dung 3: Chế tạo composít trên nền nhựa polyolefin (bao gồm polypropylene và polyethylene) và nhựa epoxy có khả năng chống cháy cao và cơ tính tốt.

Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án:

- ❖ Về nghiên cứu tổng hợp và biến tính các vật liệu cấu trúc nano: Nanoclay hữu cơ giàu phốt pho và vật liệu khung hữu cơ-kim loại gắn chất chống cháy chứa phốt pho là những vật liệu cấu trúc nano hiệu năng cao. Các hệ này có khả năng phân tán tốt, tính tương hợp cao với nền polyme, đồng thời được kết hợp với các chất chống cháy nên chúng không chỉ có tác dụng gia cường hiệu quả tính chất cơ học mà còn nâng cao đáng kể khả năng chống cháy của vật liệu. Vì vậy, đây là những vật liệu có tiềm năng ứng dụng cao, góp phần cung cấp nguồn phụ gia chống cháy và gia cường hiệu quả, bền vững và thân thiện hơn với môi trường. Ngoài ra, những phương pháp tổng hợp và biến tính

các vật liệu này còn góp phần mở ra các hướng tiếp cận mới trong thiết kế phụ gia chống cháy thế hệ mới.

❖ Về nghiên cứu chế tạo composit chống cháy trên các nền polyme: Về mặt khoa học, luận án đã làm rõ cơ chế chống cháy hiệp đồng giữa các phụ gia chống cháy trong từng tổ hợp, đồng thời xác định được tỷ lệ phối trộn tối ưu, góp phần mở rộng hiểu biết về sự tương tác giữa các chất chống cháy vô cơ, hữu cơ và vật liệu cấu trúc nano và ảnh hưởng của chúng đến hiệu quả chống cháy và tính chất cơ lý của vật liệu polyme. Về mặt thực tiễn, việc chế tạo được các vật liệu các composit có hiệu quả chống cháy cao và cơ tính tốt trên nền PP, PE và epoxy sử dụng các phụ gia chống cháy phi-halogen, cung cấp giải pháp chống cháy hiệu quả và thân thiện với môi trường, với tiềm năng ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp.

Những đóng góp mới của luận án:

❖ Đã thiết kế và chế tạo thành công hai phụ gia chống cháy mới trên cơ sở vật liệu lai cấu trúc nano, bao gồm: (i) nanoclay hữu cơ oMMT₂, trong đó muối amin bậc bốn (12,3 wt%) và chất chống cháy chứa phốt pho 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO, 31,6 wt%) được chèn đồng thời vào montmorillonite; (ii) vật liệu lai MOF-DOPO được tổng hợp thông qua quá trình biến tính Fe-MOF-NH₂ bằng DOPO clo hóa, qua đó tích hợp hiệu quả chức năng chống cháy của DOPO vào khung cơ-kim. Các vật liệu mới này phát huy đồng thời khả năng chống cháy pha khí của DOPO và hiệu ứng rào cản pha rắn cũng như đặc tính gia cường của nanoclay và vật liệu MOF, qua đó tạo nên các hệ phụ gia hiệu năng cao vượt trội so với các phụ gia thông thường.

❖ Phát triển phương pháp biến tính phụ gia chống cháy theo hướng công nghệ xanh: Luận án đã ứng dụng phương pháp nghiền khô để hữu cơ hóa bề mặt các phụ gia chống cháy thương mại. Phương pháp biến tính này không chỉ nâng cao rõ rệt tính kỵ nước của bề mặt vật liệu mà còn làm giảm đáng kể kích thước hạt vật liệu, từ đó giảm thiểu tác động tiêu cực đến cơ tính của nền polyme. Hơn thế nữa, quy trình này không sử dụng dung môi hữu cơ, giúp giảm phát thải, hạn chế ô nhiễm và thân thiện với môi trường, đồng thời phù hợp với xu hướng sản xuất sạch hơn trong ngành công nghệ polyme. Đây là một đóng góp mang giá trị thực tiễn cao, tạo tiền đề cho các nghiên cứu và ứng dụng mở rộng quy mô trong tương lai.

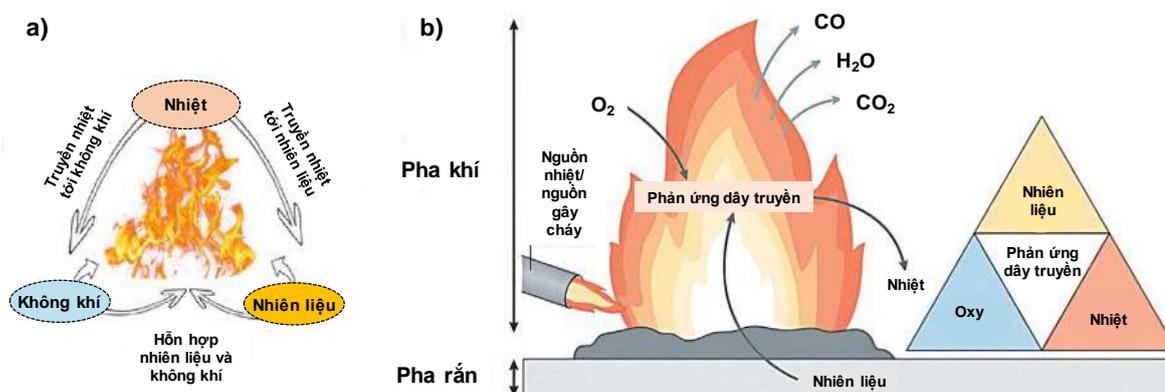
❖ Luận án đã nghiên cứu chuyên sâu và xác định được tỷ lệ phối trộn tối ưu giữa các phụ gia chống cháy trên từng nền polyme cụ thể, trên cơ sở cân bằng hiệu quả chống cháy và duy trì các tính chất cơ học. Cụ thể, các tổ hợp phụ gia gồm (6 wt% EG, 4,8 wt% RP_{si} và 7,2 wt% MC_{pmhs}) cho nền PP, (3,0 wt% oMMT₂, 10,2 wt% ATH_{mgst} và 6,8 wt% RP_{si}) cho nền PE và (1 wt% MOF-DOPO và 9 wt% APP@UMF) cho nền epoxy được chứng minh là những hệ mang lại hiệu quả chống cháy cao, đồng thời đáp ứng yêu cầu về cơ tính và tiềm năng ứng dụng thực tiễn.

❖ Cơ chế chống cháy hiệp đồng giữa các phụ gia đã được luận giải một cách có hệ thống thông qua phân tích nhiệt, khảo sát cấu trúc và hình thái lớp than, quan sát vi cấu trúc và xác định thành phần các sản phẩm phân hủy. Kết quả này giúp hiểu sâu hơn bản chất tương tác giữa các phụ gia chống cháy và đóng góp vào việc thiết kế hệ phụ gia tối ưu, phù hợp với đặc trưng của từng loại polyme.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. TỔNG QUAN VỀ CƠ CHẾ CHỐNG CHÁY

Việc hiểu rõ cơ chế hình thành ngọn lửa là một yêu cầu cơ bản trong việc phát triển các vật liệu chống cháy. Trong nhiều năm qua, quá trình này được hiểu đơn giản dựa theo tam giác lửa của Emmon (Hình 1.1a) [1]. Nhưng hiện tại, cơ chế cháy được giải thích dựa theo tứ diện lửa bao gồm bốn yếu tố chính: nhiên liệu, oxy, nhiệt độ và phản ứng dây chuyền (Hình 1.1b) [2]. Một vụ cháy thông thường thường bắt đầu bằng quá trình nhiệt phân. Khi vật liệu khối dễ cháy tiếp xúc với nguồn nhiệt, nó giải phóng ra các gốc không ổn định và các sản phẩm khí. Các sản phẩm phân huỷ dễ bay hơi hoạt động như nhiên liệu, khi có nguồn đánh lửa và đủ oxy từ không khí sẽ bốc cháy và dẫn đến sự cháy. Điều này có nghĩa là bản thân vật liệu khối không tham gia vào quá trình cháy mà do các sản phẩm phân huỷ phát triển thành. Nhiệt độ để quá trình đốt cháy diễn ra phải cao hơn nhiệt độ bắt lửa (hoặc điểm chớp cháy) của polyme, cho phép chuyển sang quá trình toả nhiệt giải phóng khói và khí độc, đồng thời tạo ra lượng nhiệt lớn cho quá trình nhiệt phân tiếp theo. Sự phản hồi nhiệt này tiếp tục gây ra sự nhiệt phân của vật liệu khối, dẫn đến phản ứng dây chuyền làm lan truyền ngọn lửa.



Hình 1.1. Cơ chế cháy theo sơ đồ tam giác lửa Emmon (a) và tứ giác lửa (b)

Các chất chống cháy được sử dụng với mục đích ngăn chặn một hoặc nhiều thành phần của tứ diện lửa tham gia vào quá trình đốt cháy. Vì quá trình nhiệt phân là không thể tránh khỏi trong các tình huống nhiệt độ cực cao nên không phải lúc nào chất chống cháy cũng có thể loại bỏ hoàn toàn sự bắt lửa. Mục tiêu chính của chất chống cháy là cản trở quá trình nhiệt phân và làm chậm thời gian bắt lửa, ngăn ngọn lửa lan rộng và ngăn chặn việc tạo ra khói độc, giúp mọi người có thời gian sơ tán khỏi khu vực cháy một cách an toàn. Chất

chống cháy có thể hoạt động về mặt vật lý (bằng cách làm mát, hình thành lớp bảo vệ hoặc pha loãng nhiên liệu) hoặc hoá học (phản ứng trong pha rắn hoặc pha khí) [1].

1.1.1. Cơ chế vật lý

Một số phụ gia chống cháy giúp làm giảm nhiệt độ vật liệu cháy do tiêu thụ một lượng nhiệt lớn cho quá trình phân huỷ của chúng. Từ đó làm chậm quá trình phân huỷ của polyme và hạn chế quá trình giải phóng nhiên liệu cháy. Liên quan tới cơ chế này có thể đề cập đến aluminum hydroxide và magnesium hydroxide.

Một số chất chống cháy tạo ra một lượng lớn các chất không cháy được (H_2O , CO_2 , NH_3 , ...) khi phân huỷ làm loãng các khí dễ cháy, từ đó làm giảm khả năng bắt lửa và cháy của vật liệu nền.

Ngoài ra, một số phụ gia chống cháy có khả năng tạo ra một lớp bảo vệ ở bề mặt vật liệu khi tiếp xúc với nguồn nhiệt hoặc ngọn lửa. Lớp bảo vệ này có thể tồn tại dưới dạng pha rắn (lớp than hoặc lớp chất rắn bền nhiệt) hoặc pha khí trơ, đóng vai trò như một rào cản ngăn cách vùng cháy với nền polyme. Nhờ đó, quá trình trao đổi khối giữa môi trường bên ngoài và vật liệu cháy bị hạn chế, làm giảm sự khuếch tán của oxy vào bên trong cũng như sự giải phóng của các sản phẩm phân huỷ dễ bay hơi. Sự tiếp xúc trực tiếp giữa nhiên liệu và oxy bị cản trở, góp phần ức chế và ngăn cản quá trình duy trì ngọn lửa

1.1.2. Cơ chế hoá học

Hiệu quả chống cháy thông qua các phản ứng hóa học có thể diễn ra trong pha khí hoặc pha rắn, tùy thuộc vào bản chất của phụ gia. Phản ứng dây chuyền của quá trình đốt cháy có thể được ngăn chặn bằng cách kết hợp các phụ gia chống cháy có khả năng giải phóng các gốc tự do trong pha khí (như Cl^{\bullet} và Br^{\bullet} , PO^{\bullet}). Các gốc này có thể phản ứng với các gốc tự do hoạt tính cao trong vùng ngọn lửa, điển hình là H^{\bullet} và OH^{\bullet} . Sự tương tác này làm gián đoạn chuỗi phản ứng oxy hóa tỏa nhiệt bằng cách chuyển các gốc hoạt tính thành các cấu tử có độ phản ứng thấp hơn. Điều này có thể giảm đáng kể khả năng tỏa nhiệt của phản ứng, dẫn đến giảm nhiệt độ và do đó giảm nhiên liệu tạo ra.

Trong pha rắn, chất chống cháy có thể thúc đẩy các quá trình biến đổi hóa học khác nhau của polyme khi chịu tác động nhiệt. Thứ nhất, một số chất chống cháy xúc tiến sự cắt mạch sớm của chuỗi đại phân tử, làm giảm khối

lượng phân tử và tạo điều kiện cho hiện tượng chảy nhỏ giọt, qua đó loại bỏ một phần vật liệu ra khỏi vùng ngọn lửa. Mặt khác, nhiều hệ chống cháy có khả năng thúc đẩy quá trình tạo than hoặc hình thành lớp cấu trúc giàu carbon/silicate bền nhiệt trên bề mặt vật liệu thông qua các phản ứng khử nước, vòng hóa hoặc tái sắp xếp cấu trúc trong quá trình phân hủy. Lớp bảo vệ này đóng vai trò như một rào cản nhiệt và khối, hạn chế sự truyền nhiệt từ vùng cháy vào bên trong vật liệu, đồng thời cản trở sự khuếch tán của oxy và các sản phẩm phân hủy dễ cháy giữa pha khí và pha rắn.

Nhìn chung, chất chống cháy có thể được chia thành hai loại:

- Chất chống cháy phụ gia: chúng thường được kết hợp vào nền polyme trong quá trình gia công và không phải ứng với polyme. Chúng thường là các chất độn khoáng, các hợp chất hữu cơ hoặc lai hoá, có thể bao gồm các đại phân tử.

- Chất chống cháy phản ứng: khác với các chất chống cháy phụ gia, các chất chống cháy phản ứng được tích hợp vào cấu trúc mạch polyme. Chúng thường được đưa vào polyme ngay từ giai đoạn tổng hợp, dưới dạng monome, đồng monome hoặc tiền chất có chứa nhóm chức chống cháy. Ngoài ra, chúng cũng có thể được gắn vào các chuỗi polyme thông qua các phản ứng biến tính sau trùng hợp, thông qua phương pháp ghép mạch hoặc biến đổi nhóm chức. Nhờ sự tích hợp ở mức độ phân tử, chất chống cháy phản ứng thường hạn chế hiện tượng di cư, tách pha và suy giảm tính chất cơ học so với hệ phụ gia thông thường.

Sự ức chế của chất chống cháy đối với hành vi cháy của polyme không chỉ phụ thuộc vào hiệu ứng chống cháy đơn lẻ mà còn vào tác động toàn diện của các cơ chế chống cháy khác nhau. Một chất chống cháy lý tưởng phải đáp ứng một số yêu cầu sau: Trước hết, chúng phải mang lại hiệu quả chống cháy cao với lượng sử dụng thấp. Thứ hai, chúng phải không độc hại hoặc ít độc hại đối với con người và môi trường. Hơn nữa, chất chống cháy cũng cần thể hiện tính ổn định nhiệt tốt, chịu được thời tiết và bền. Ngoài ra, chi phí thấp, xử lý thuận tiện và khả năng tái chế là một số đặc tính mong muốn của chất chống cháy điển hình, có lợi cho việc mở rộng các mục đích sử dụng của chúng.

Mặc dù sẽ khó tìm thấy bất kỳ chất chống cháy nào đáp ứng được toàn bộ các yêu cầu trên, nhưng nó có thể được lựa chọn dựa trên hiệu suất tổng thể của chất chống cháy cũng như nhu cầu và khả năng tương thích của ứng dụng.

1.2. TỔNG QUAN VỀ CÁC CHẤT CHỐNG CHÁY

1.2.1. Các chất chống cháy truyền thống

1.2.1.1. *Chất chống cháy chứa halogen*

Chất chống cháy halogen là nhóm chất chống cháy lớn nhất. Hiệu quả của chất chống cháy halogen hoá phụ thuộc vào loại halogen. Các hợp chất gốc flo và iốt không được sử dụng vì chúng không có hiệu quả cản trở quá trình cháy của polyme. Các hợp chất chứa flo ổn định nhiệt hơn hầu hết các polyme và không giải phóng ra các gốc tự do ở cùng hoặc dưới nhiệt độ phân huỷ của các polyme [3]. Các hợp chất chứa iốt kém bền nhiệt hơn hầu hết các polyme thương mại, vì vậy, chúng thường giải phóng các gốc halogen trong quá trình gia công polyme. Brom và clo có năng lượng liên kết thấp với các nguyên tử carbon nên có thể dễ dàng được giải phóng và tham gia vào quá trình đốt cháy.

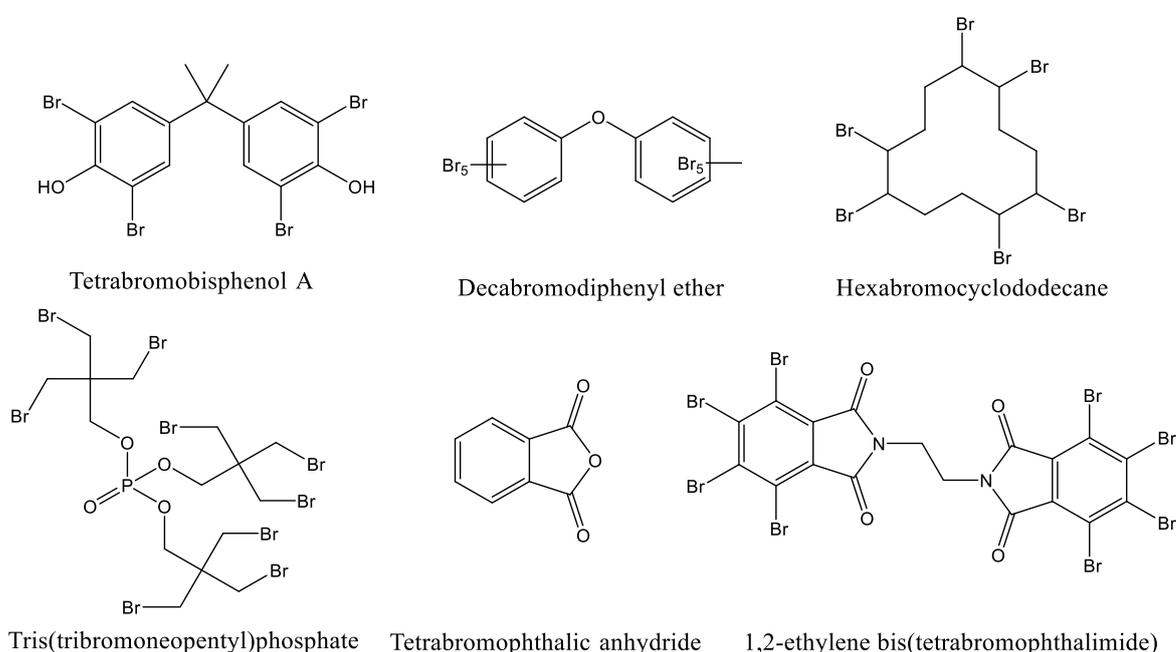
Quá trình phân huỷ polyme do nhiệt gây ra sẽ giải phóng ra các gốc tự do năng lượng cao như H^\cdot và OH^\cdot , chúng duy trì quá trình đốt cháy theo cơ chế dây chuyền trong pha khí. Các chất chống cháy chứa halogen có thể giải phóng các gốc tự do và phản ứng với các gốc tự do của đám cháy theo các phản ứng (1-4), ngăn chặn quá trình phân huỷ chuỗi và do đó ngăn chặn quá trình đốt cháy polyme.



❖ **Phụ gia chống cháy chứa halogen**

Các phụ gia chống cháy chứa halogen phổ biến nhất được liệt kê trong Hình 1.2. Trong đó, tetrabromobisphenol A (TBBPA) là chất chống cháy halogen được sử dụng phổ biến nhất. Nó chủ yếu được sử dụng như một chất chống cháy phản ứng, đặc biệt là trong nhựa epoxy cho bảng mạch in. Các hợp chất polybromodiphenylether (PBDE) là họ chất chống cháy halogen hóa được

sử dụng nhiều thứ hai. Chúng có thể chứa tới 10 nguyên tử brom gắn với phân tử diphenyl ether. Các polybromodiphenylether được phát triển làm chất phụ gia chống cháy là: penta- (5), octa- (8) và deca- (10) bromodiphenylether. Penta- và octa-bromodiphenylether có độ ổn định nhiệt cao và được sử dụng chủ yếu trong các polystyrene, polyolefin, polyester và nylon. Hexabromocyclododecane (HBCD) là chất chống cháy halogen hóa cycloaliphatic. Nó được sử dụng trong polystyrene và dệt may. Tetrabromophthalic anhydride (TBPA) được sử dụng làm chất phụ gia chống cháy trong polyester không bão hòa và cũng là nguyên liệu để sản xuất các chất chống cháy khác.



Hình 1.2. Cấu trúc hoá học của các phụ gia chống cháy chứa halogen được sử dụng phổ biến

❖ Copolyme và monome chứa halogen

Ưu điểm chính các copolyme và monome chứa halogen (chất chống cháy phản ứng) so với các phụ gia chống cháy là chúng có thể được sử dụng ở nồng độ tương đối thấp. Vì chúng được kết hợp trực tiếp vào cấu trúc polyme nên chúng có thể:

- Tăng khả năng tương thích giữa polyme và chất chống cháy;
- Hạn chế những ảnh hưởng do sự không đồng nhất giữa chất chống cháy và polyme gây ra đối với tính chất cơ học của vật liệu;
- Giảm sự di chuyển của các chất chống cháy lên bề mặt vật liệu.

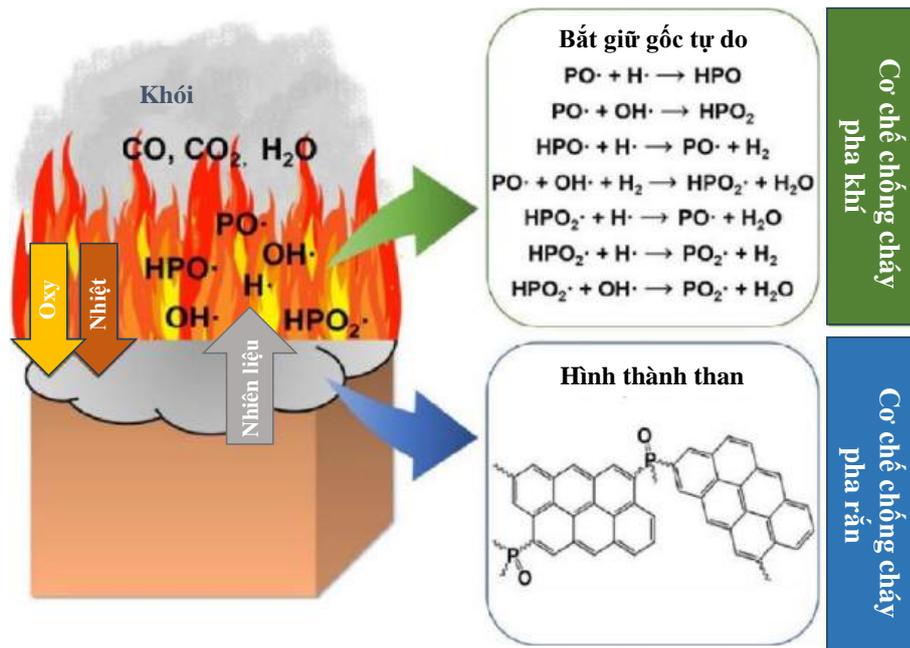
Tuy nhiên, những hợp chất này đòi hỏi một bước tổng hợp bổ sung, điều này có thể gây khó khăn khi thực hiện ở quy mô công nghiệp. Các chất chống cháy halogen hóa monome và copolyme có thể được sử dụng làm monome cho phản ứng trùng ngưng hoặc trùng hợp gốc tự do. Chúng được phản ứng với các monome nguyên chất hoặc ghép vào chuỗi polyme. Cơ chế chống cháy của các chất chống cháy phản ứng này giống với các chất phụ gia chống cháy halogen hóa khác: chúng phản ứng với các gốc tự do H^\bullet và OH^\bullet của đám cháy và ngăn chặn quá trình phân hủy của vật liệu.

Halogen được sử dụng rộng rãi trong nhiều ứng dụng thực tế trong việc sản xuất chất chống cháy, dung môi, vật liệu hóa học hữu cơ, thuốc trừ sâu, v.v. Tuy nhiên, với sự tiến bộ của khoa học kỹ thuật, chất chống cháy halogen đã bị hạn chế. Điều này là do ảnh hưởng của chất chống cháy này với hệ sinh thái và sức khỏe con người. Nó là chất gây ung thư và có tác động xấu đến hệ nội tiết và hệ thống miễn dịch. Hơn nữa, chất chống cháy halogen đã trở thành chất ô nhiễm phổ biến trong cuộc sống hàng ngày với mối đe dọa ngày càng tăng đối với môi trường và con người [4-6]. Hiện tại, các nhà nghiên cứu cũng đang cố gắng tìm kiếm và phát triển các chất chống cháy phi-halogen để thay thế chúng. Tuy nhiên, chất chống cháy halogen vẫn được sử dụng trong nhiều lĩnh vực và không thể thay thế hoàn toàn bằng chất chống cháy mới. Trong đó, chất chống cháy được brom hóa phù hợp với hầu hết các vật liệu yêu cầu khả năng chống cháy. Ngoài ra, chất chống cháy brom hóa cao phân tử mới đã dần được phát triển để đáp ứng nhu cầu của con người đồng thời tránh gây hại cho cơ thể con người. Trong khi đó, sự phát triển của polyme composite chống cháy không chứa halogen vẫn có tiềm năng ứng dụng lớn phù hợp với quan điểm bảo vệ môi trường và dường như việc thay thế chất chống cháy halogen bằng chất chống cháy khác thân thiện hơn sẽ là xu hướng phát triển trong tương lai.

1.2.1.2. Chất chống cháy chứa phốt pho

Chất chống cháy có chứa phốt pho được coi là một trong những chất thay thế tốt nhất cho các chất chống cháy chứa halogen. Các chất chống cháy dựa trên phốt pho rất rộng, bao gồm phosphate, phosphonate, phosphinate, phosphine oxide và phốt pho đỏ. Các chất chống cháy chứa phốt pho này có thể được sử dụng làm phụ gia hoặc kết hợp vào chuỗi polyme trong quá trình tổng hợp. Các chất chống cháy phốt pho có thể sử dụng cả ba cơ chế chống

cháy để ức chế quá trình cháy của polyme. Hình 1.3 mô phỏng cơ chế chống cháy của các hợp chất chống cháy chứa photpho. Chúng có thể tạo ra các gốc tự do trong pha khí (như PO_2^{\cdot} , PO^{\cdot} , HPO^{\cdot} , v.v.) để loại bỏ các gốc H^{\cdot} và OH^{\cdot} và dập tắt đám cháy. Các hợp chất photpho dễ bay hơi là một trong những chất ức chế quá trình đốt cháy hiệu quả nhất vì gốc photpho có hiệu quả gấp 5 lần so với gốc brom và gấp 10 lần so với gốc clo [7]. Chúng cũng có thể tạo thành lớp than cách nhiệt trên bề mặt vật liệu cháy và cản trở quá trình cháy thêm của vật liệu. Ngoài ra, chúng cũng có thể làm giảm nhiệt độ đám cháy. Với hầu hết các chất chống cháy chứa photpho, quá trình phân huỷ nhiệt sẽ dẫn đến sự ngưng tụ phosphoric acid, từ đó giải phóng hơi nước và tạo thành pyrophosphate. Các phân tử nước làm giảm nhiệt độ môi trường cháy và sự hình thành pyrophosphate dẫn đến sự hình thành lớp than carbon. Lớp than cách nhiệt này bảo vệ polyme bên trong khỏi bị cháy thêm, ngăn sự hình thành gốc tự do mới bằng cách hạn chế lượng chất bay hơi dễ cháy [1, 8].



Hình 1.3. Cơ chế chống cháy của chất chống cháy chứa photpho

❖ Phốt pho đỏ

Phốt pho đỏ (RP) là một trong những chất chống cháy chứa photpho có hàm lượng photpho cao nhất và thể hiện hiệu quả chống cháy rõ rệt ngay cả khi được sử dụng với hàm lượng thấp (thường dưới 10 wt%). RP đã được ứng dụng như một chất chống cháy hiệu quả trong các polyme như polyester, polyamide và polyurethane. Báo cáo đầu tiên về việc sử dụng RP làm chất

chống cháy trong polyurethane được Piechota công bố từ năm 1965. Tuy nhiên, trong giai đoạn đầu, cơ chế hoạt động của RP vẫn chưa được hiểu đầy đủ và là chủ đề gây tranh cãi.

Ban đầu, RP được cho là chỉ phát huy hiệu quả chống cháy trong các polyme có chứa nguyên tử oxy và/hoặc nitơ (như polyester, polyamide, polyurethane, v.v.). Theo quan điểm này, cơ chế chống cháy của RP được cho là liên quan đến việc ức chế các phản ứng dây chuyền trong giai đoạn nhiệt phân thứ cấp, thông qua việc tương tác với các gốc tự do mang chuỗi chứa oxy, từ đó làm giảm sự hình thành các sản phẩm khí dễ cháy [9]. Do đó, RP từng được xem là không hiệu quả trong các polyme hydrocarbon không chứa oxy.

Trong các polyme chứa oxy và/hoặc nitơ, hoạt động chủ đạo thông qua cơ chế chống cháy pha rắn. Trong đó, RP trải qua quá trình oxy hóa nhiệt để tạo thành phosphoric acid, anhydride phosphoric và polyphosphoric acid ở nhiệt độ cao. Các hợp chất này có vai trò xúc tác cho phản ứng khử nước của mạch polyme, thúc đẩy sự hình thành cấu trúc vòng thơm ngưng tụ, từ đó làm tăng hiệu suất hình thành lớp than bền nhiệt.

Tuy nhiên, các nghiên cứu sau này đã chỉ ra rằng RP cũng thể hiện hiệu quả hiệu quả chống cháy đáng kể trong các polyme không chứa oxy, điển hình là polyethylene [10]. Phát hiện này cho thấy cơ chế chống cháy của RP phức tạp hơn so với những nhận định ban đầu và không chỉ giới hạn trong các hệ polyme chứa oxy. Một cơ chế chống cháy khác đã được đề xuất [1], trong đó RP có thể bị khử thành photpho trắng (P_4) ở nhiệt độ cao. P_4 có khả năng bay hơi và tham gia vào các phản ứng trong pha khí, hoặc khuếch tán lên bề mặt vật liệu đang cháy và bị oxy hoá thành các dẫn xuất phosphoric acid khi tiếp xúc với ngọn lửa. Các phosphoric acid sinh ra tiếp tục xúc tác cho quá trình tạo than, hình thành lớp than bảo vệ, từ đó hạn chế sự tiếp cận của oxy và sự thoát ra của các sản phẩm phân hủy dễ cháy.

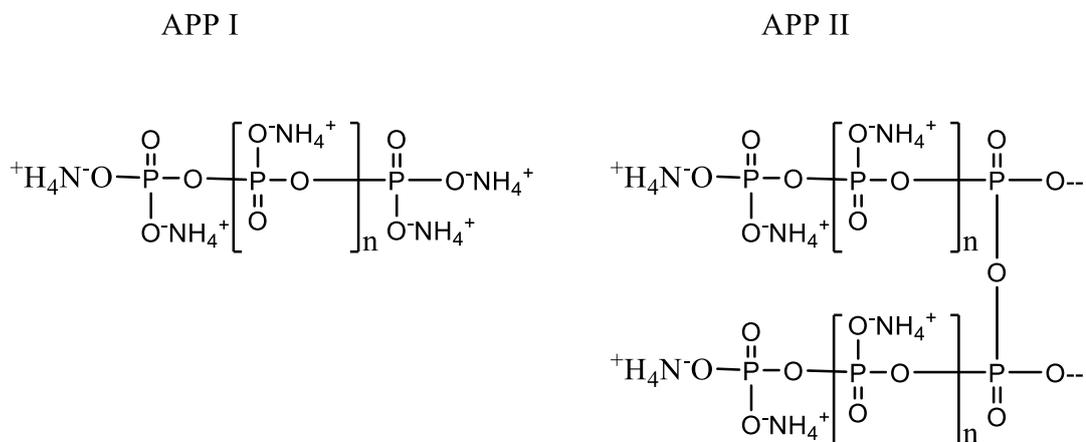
Bên cạnh đó, các kết quả nghiên cứu của Peters và cộng sự [10] cũng chỉ ra rằng trong hệ polyethylene, RP có thể đồng thời hoạt động theo cả hai cơ chế pha khí và pha rắn. Trong pha khí, các gốc tự do $PO\cdot$ được tạo thành trong quá trình phân hủy và cháy của RP có khả năng triệt tiêu các gốc tự do của đám cháy ($H\cdot$ và $OH\cdot$), qua đó làm gián đoạn các phản ứng cháy dây chuyền. Trong pha rắn, RP góp phần làm giảm tốc độ oxy hóa nhiệt và bẫy các gốc tự do sinh

ra trong quá trình phân hủy polyme, giúp nâng cao độ ổn định nhiệt và hạn chế sự phân hủy của vật liệu. Như vậy, cơ chế chống cháy của RP có thể được xem là cơ chế phối hợp giữa pha khí và pha rắn, trong đó cơ chế pha rắn thường đóng vai trò chi phối, đặc biệt trong các hệ polyme chứa oxy.

❖ Các phosphate vô cơ

Ammonium polyphosphate (APP) là muối vô cơ của polyphosphoric acid và amoniac. Độ dài chuỗi (n) của hợp chất polyme phân nhánh hoặc không phân nhánh này có thể thay đổi; n có thể cao hơn 1000. Các APP mạch thẳng và ngắn (dạng tinh thể I: APP I) ($n < 100$) nhạy cảm với nước (thủy phân) và kém ổn định nhiệt hơn các APP mạch dài (dạng tinh thể II: APP II) ($n > 1000$), có độ hòa tan trong nước rất thấp ($< 0,1 \text{ g}/100 \text{ ml}$) (Hình 1.4).

APP được biết đến là hợp chất ổn định và không bay hơi. APP mạch dài bắt đầu phân hủy thành polyphosphoric acid và amoniac ở nhiệt độ trên 300°C . APP mạch ngắn bắt đầu phân hủy ở nhiệt độ trên 150°C . Do đó, điều quan trọng là phải sử dụng dạng tinh thể của APP phù hợp với nhiệt độ phân hủy polyme. Việc kết hợp APP trong các polyme có chứa oxy hoặc nitơ (polyester [11], polyamide [12], polyurethane [13], vv) dẫn đến hiện tượng tạo than. Sự phân hủy nhiệt của APP tạo thành các nhóm hydroxyl mang tính acid, chúng ngưng tụ thông qua quá trình khử nước, hình thành các ultraphosphate và polyphosphoric acid có cấu trúc liên kết ngang [1]. Polyphosphoric acid sau đó phản ứng với các polyme chứa oxy hoặc nitơ và xúc tác cho phản ứng khử nước và quá trình tạo than của chúng.



Hình 1.4. Cấu trúc hoá học của APP I và APP II

Hiệu quả của APP còn phụ thuộc vào hàm lượng kết hợp. Ở hàm lượng thấp, APP không hiệu quả trong các polyamide aliphatic [12], tuy nhiên, nó trở nên rất hiệu quả ở hàm lượng cao (>10% trong polyamide-6,6, >20% trong polyamide-11, -12, -5, -10 và >30% trong polyamide-6).

Trong các polyme không tự tạo than, APP có thể thay đổi cơ chế phân huỷ của polyme. Trong PMMA, sự biến đổi này chủ yếu là do phản ứng của chuỗi polymethacrylate với polyphosphoric acid do tính acid cao và khả năng phản ứng của liên kết oxy-phốt pho của nó. Những phản ứng này dẫn đến sự tạo vòng và hình thành các nhóm anhydride cùng với sự loại bỏ các nhóm ester. Do đó, các cấu trúc biến đổi được tạo ra trong chuỗi PMMA sẽ ức chế phản ứng cắt mạch polyme và xúc tác quá trình thủy phân một phần PMMA, sau đó có thể thúc đẩy các phản ứng tạo liên kết ngang.

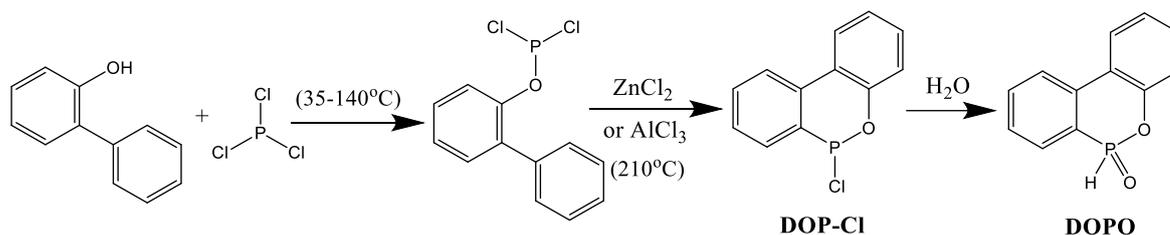
Mặc dù APP là một phụ gia chống cháy hiệu quả cho nhiều nền polyme, nhưng khả năng tương hợp kém của APP với các nền polyme thường gây suy giảm đáng kể các tính chất cơ học của vật liệu, làm hạn chế phạm vi ứng dụng của nó. Để khắc phục nhược điểm này, nhiều nghiên cứu đã tập trung vào việc cải thiện tính tương hợp của APP thông qua các phương pháp xử lý bề mặt. Ví dụ, APP đã được biến tính thành công với polyethyleneimine phân nhánh [14, 15], tannic acid [16], hay tác nhân cộng hợp silane chứa phốt pho [17, 18]. Trong khi đó, các hệ nhựa melamine formaldehyde (MF) [19-21], urea formaldehyde [22], polyvinyl alcohol-MF [23] và urea-MF [24-26] cũng đã được chứng minh là những vật liệu bao bọc hiệu quả, giúp cải thiện tính tương hợp, khả năng phân tán và hiệu quả chống cháy của APP trong nền polyme.

❖ Các hợp chất phốt pho hữu cơ

➤ 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO)

Năm 1972, công ty Sanko Chemical Co., Ltd. đã đăng ký bằng sáng chế cho một nhóm hợp chất phốt pho hữu cơ dạng vòng mới cùng phương pháp tổng hợp chúng. Nhìn chung, các hợp chất phốt pho hữu cơ này được tạo thành thông qua phản ứng ngưng tụ nhiệt giữa các dẫn xuất orthophenylphenol và PCl_3 trong sự có mặt của xúc tác. Theo đó, DOPO được thiết kế và tổng hợp bằng cách cho orthophenylphenol phản ứng với PCl_3 , với xúc tác là zinc chloride hoặc aluminum chloride ở khoảng 210°C , tạo thành 10-chloro-9,10-

dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene (DOP-Cl). Hợp chất này sau đó được thủy phân để thu được DOPO (Sơ đồ 1.1) [27].

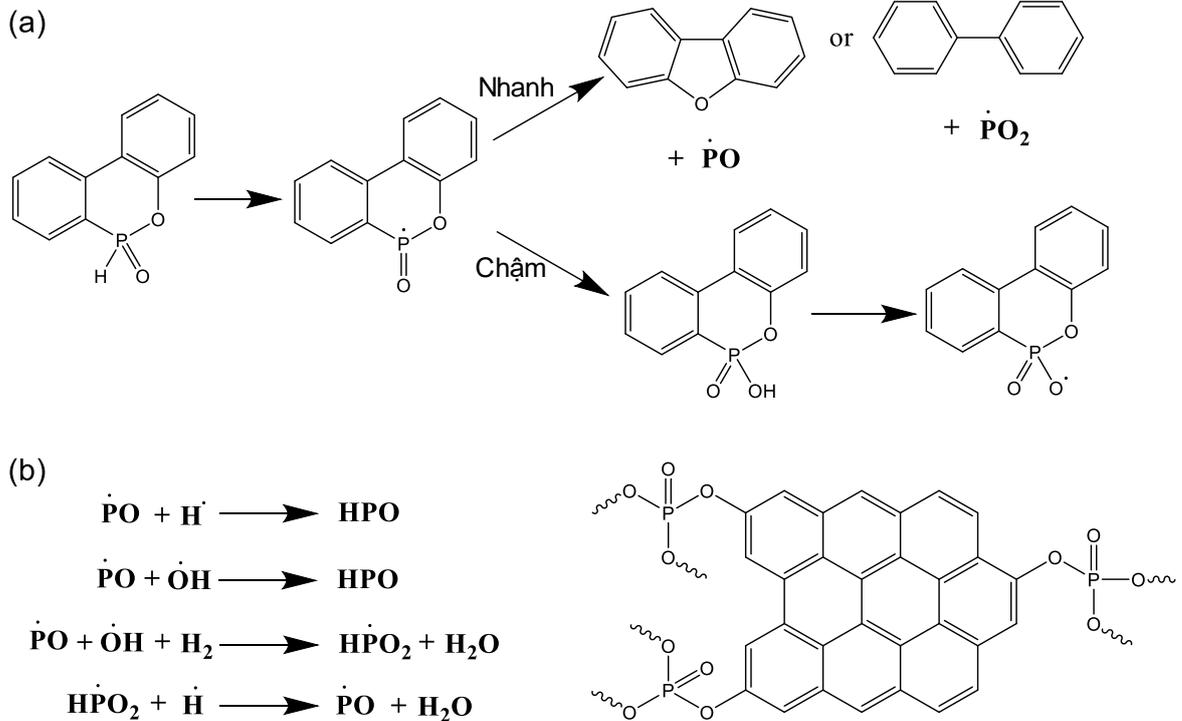


Sơ đồ 1.1. Quy trình tổng hợp DOPO

Trong vài thập kỷ qua, DOP-Cl và DOPO đã được sử dụng làm nguyên liệu khởi đầu để tổng hợp nhiều dẫn xuất photpho khác nhau cho nhiều mục đích ứng dụng (chủ yếu là chất chống cháy) [27]. Nhờ sự hiện diện của nhóm chức P–H hoặc P–OH trong DOPO, các dẫn xuất DOPO có thể được tổng hợp chủ yếu thông qua phản ứng cộng, tái sắp xếp phân tử và phản ứng Atherton–Todd, trong đó loại phản ứng xảy ra phụ thuộc vào tính chất điện tử của các nhóm thế xung quanh nguyên tử photpho. Các chất chống cháy dựa trên DOPO là các sản phẩm thu được khi nguyên tử hydro trong liên kết P–H được thay thế bởi các nguyên tử hoặc nhóm thế khác, dẫn đến sự hình thành các liên kết P–C, P–O, P–N hoặc các cấu trúc đặc trưng khác [28]. Các dẫn xuất của DOPO được sử dụng rộng rãi làm chất chống cháy, đặc biệt trong hệ nhựa epoxy, phục vụ các ứng dụng như keo dán, vật liệu composit, bảng mạch in và nhiều lĩnh vực khác. Các dẫn xuất DOPO được xem là lựa chọn thay thế phù hợp cho các chất chống cháy chứa halogen nhờ khả năng dập cháy linh hoạt ở cả pha khí và pha rắn [27].

Do cơ chế chống cháy chủ đạo của DOPO là sự bắt giữ gốc tự do ở pha khí, trong khi hiệu quả ở pha rắn còn hạn chế, thường phải sử dụng hàm lượng photpho cao để các composit đạt được mức chống cháy UL-94 V-0. Nhóm nghiên cứu của Yang [29] đã sử dụng ba chất chống cháy chứa photpho, gồm DOPO, APP và PEPA (1-oxo-4-hydroxymethyl-2,6,7-trioxa-1-phosphabicyclo [2,2,2]octane), trong nhựa epoxy. Khi ba hợp chất này được bổ sung vào hệ với cùng hàm lượng photpho 0,9 wt%, tất cả các mẫu composit thu được đều không đạt xếp hạng trong thử nghiệm cháy đứng UL94-V. Tuy nhiên, các thông số chống cháy của mẫu EP/DOPO cho thấy hiệu quả tương đối tốt, thể hiện ở giá trị chỉ số oxy giới hạn (LOI) cao hơn (32,0%) và mức giảm tốc độ giải phóng nhiệt cực đại (PHRR) lớn hơn (20,4%). Hiện tượng này cho thấy DOPO có hiệu

quả chống cháy vượt trội hơn trong hệ epoxy, chủ yếu nhờ cơ chế pha khí mạnh mẽ nhưng hiệu quả pha rắn yếu, thể hiện qua mức tăng hiệu suất than thấp nhất (4,8%) và tổng lượng khói sinh ra (TSR) và hàm lượng CO trung bình (av-COY) cao nhất trong ba mẫu được so sánh. Sơ đồ 1.2 minh họa con đường phân hủy được đề xuất và các cơ chế chống cháy của DOPO ở cả pha khí và pha rắn.



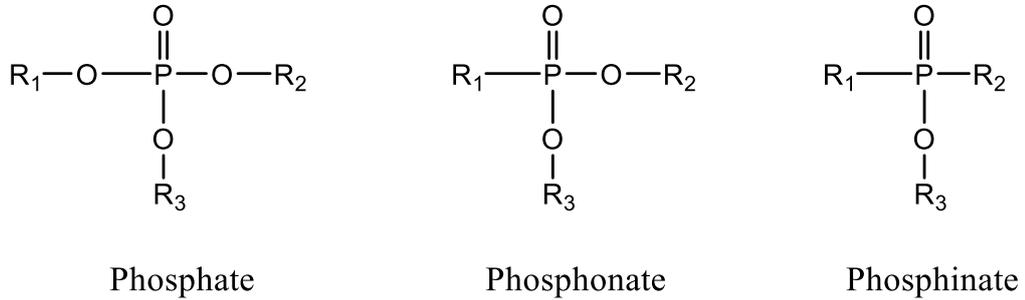
Sơ đồ 1.2. Cơ chế phân hủy đề xuất (a) và hoạt động chống cháy pha khí và pha rắn của DOPO (b) [30, 31]

Xét về năng lượng phân tách của các liên kết hóa học trong cấu trúc DOPO, tốc độ giải phóng các sản phẩm chứa phốt pho khác nhau có thể đóng vai trò then chốt trong việc chi phối cơ chế chống cháy. Sự hình thành các gốc tự do chứa phốt pho-oxy diễn ra dễ dàng hơn so với sự tạo thành các sản phẩm phosphate, cho thấy rằng phần lớn nguyên tố phốt pho sẽ tham gia vào cơ chế pha khí thay vì được phát hiện trong pha rắn. Do đó, việc gắn các nhóm thế khác nhau xung quanh nguyên tử phốt pho có thể làm thay đổi quá trình phân hủy nhiệt của các dẫn xuất của DOPO, từ đó trở thành một hướng tiếp cận hiệu quả để nâng cao khả năng chống cháy của các nền polyme.

➤ Các hợp chất phốt pho hữu cơ khác

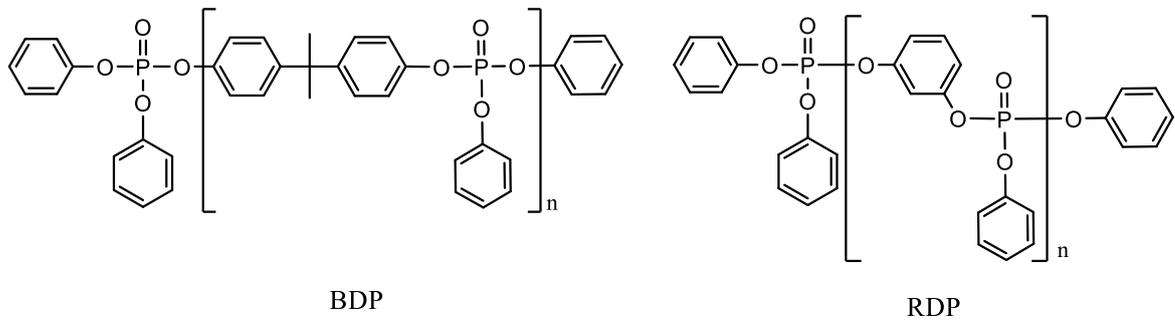
Mặc dù nhiều dẫn xuất phốt pho hữu cơ có khả năng chống cháy nhưng số lượng chúng có khả năng thương mại bị hạn chế bởi nhiệt độ xử lý và bản

chất của polyme bị biến đổi. Các dẫn xuất phốt pho hữu cơ có thể hoạt động như một phụ gia hoặc monome/ oligome phản ứng. Các nhóm hợp chất hữu cơ chính bao gồm các este phosphate, phosphonate và phosphinate (Hình 1.5).



Hình 1.5. Cấu trúc hoá học của các hợp chất phốt pho hữu cơ có khả năng chống cháy

Việc sử dụng triaryl phosphate như triphenyl phosphate (TPP), cresyl diphenyl phosphate, isopropylphenyl diphenyl phosphate, tert-butylphenyl diphenyl phosphate hoặc tricresyl phosphate rất hạn chế trong nhựa kỹ thuật vì chúng có tính bay hơi cao và hiệu quả chống cháy tương đối thấp. Ví dụ, việc kết hợp TPP trong hỗn hợp polycarbonate/ acrylonitrile butadiene styrene (PC/ABS) không ảnh hưởng đến đặc tính phân huỷ nhiệt của vật liệu. Trên thực tế, TPP bay hơi trước khi hỗn hợp polyme phân huỷ [1].



Hình 1.6. Cấu trúc hoá học của bisphenol A bis(diphenyl phosphate) và resorcinol bis(diphenyl phosphate)

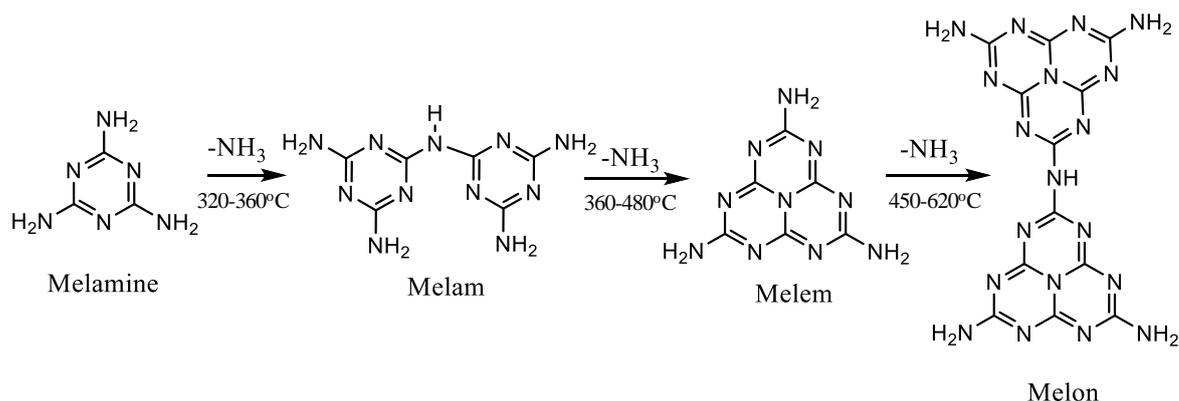
Đối với nhựa kỹ thuật, có thể kết hợp các phosphate oligimeric như resorcinol bis(diphenyl phosphate) (RDP) và bisphenol A bis(diphenyl phosphate) (BDP) (Hình 1.6), với độ bay hơi thấp và độ ổn định nhiệt cao hơn các triaryl phosphate. Cả BDP và RDP khi được bổ sung 1 wt% của phốt pho vào hỗn hợp PC/ABS (5:1) đạt phân loại V-0 trong thử nghiệm UL 94. Trong các thí nghiệm tương tự, mức xếp hạng V-0 cho các công thức dựa trên

poly(phenylene oxide) (PPO)/polystyrene chịu va đập (HIPS) đạt phân loại V-0 khi bổ sung BDP và RDP ở mức 2 wt% của photpho [1].

1.2.1.3. *Chất chống cháy chứa nitơ*

Chất chống cháy chứa nitơ là một loại chất chống cháy không chứa halogen quan trọng khác đối với polyme do độc tính thấp và ít tạo khói trong quá trình đốt cháy. Hầu hết các chất chống cháy chứa nitơ hoạt động theo cơ chế chống cháy pha rắn thông qua quá trình phân hủy thu nhiệt của chúng. Quá trình phân hủy của chất chống cháy chứa nitơ hình thành các phân tử khí trợ giúp pha loãng nồng độ khí dễ cháy. Bên cạnh đó, quá trình phân hủy cũng có thể hình thành lớp than trên bề mặt vật liệu. Lớp than này ngăn cản sự khuếch tán của các sản phẩm phân hủy dễ cháy của vật liệu và giảm sự tiếp xúc của ngọn lửa và oxy với vật liệu.

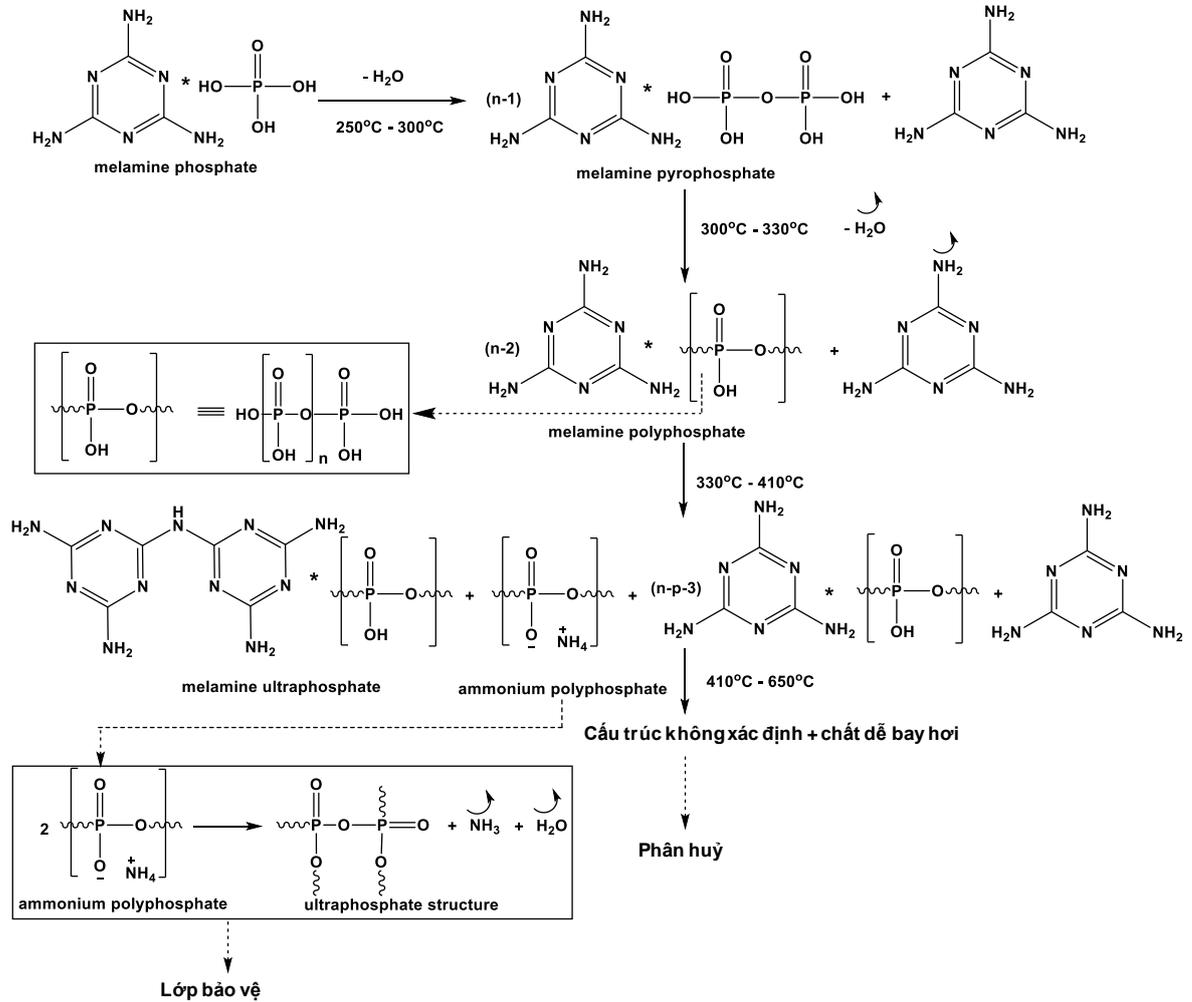
Melamine là một chất chống cháy ổn định nhiệt được đặc trưng bởi điểm nóng chảy cao tới 345°C và chứa 67 wt% nitơ [3]. Melamine thăng hoa ở nhiệt độ khoảng 350°C. Khi thăng hoa, một lượng nhiệt đáng kể được hấp thụ làm giảm nhiệt độ của vật liệu cháy. Ở nhiệt độ cao, melamine phân hủy thu nhiệt giải phóng khí NH₃ giúp pha loãng nồng độ oxy và các khí dễ cháy và hình thành các chất ngưng tụ ổn định nhiệt như melam, melem và melon (Hình 1.7) [1, 32]. Những phản ứng này cạnh tranh với sự bay hơi của melamine và có thể cản trở quá trình bay hơi của melamine bằng cách hình thành lớp bảo vệ.



Hình 1.7. Sự phân hủy nhiệt của melamine và các sản phẩm liên quan

Bên cạnh đó, melamine còn có thể tạo ra các muối bền nhiệt như melamine cyanurate, melamine phosphate, melamine pyrophosphate với các acid mạnh. Melamine và các muối melamine được đặc trưng bởi các cơ chế chống cháy khác nhau. Khi tiếp xúc với nguồn nhiệt, các muối gốc melamine

sẽ phân huỷ và giải phóng melamine. Một phần melamine giải phóng ra sẽ bay hơi, nhưng một phần lớn melamine sẽ được ngưng tụ nhiều hơn so với trường hợp sử dụng melamine nguyên chất [33]. Do đó, hoạt động chống cháy của các muối melamine trong pha rắn hiệu quả hơn.



Hình 1.8. Sự phân huỷ nhiệt của melamine phosphate

Melamine phosphate phân huỷ nhiệt (Hình 1.8) hình thành melamine polyphosphate, giải phóng melamine và phosphoric acid [12]. Phosphoric acid được giải phóng có tác dụng phosphoryl hoá nhiều polyme và tạo ra tác dụng chống cháy tương tự các phụ gia chống cháy gốc phot pho. Melamine polyphosphate phân huỷ nhiệt hình thành melam ultraphosphate và ammonium polyphosphate, giải phóng melamine. Tuy nhiên, melamine ở pha khí cạnh tranh với việc hình thành các sản phẩm ngưng tụ của nó như melam ultraphosphate. Do đó, sự ngưng tụ của melamine đi kèm với sự hình thành các cấu trúc polyphosphoric. APP cũng có thể được hình thành từ melamine polyphosphate. Ngoài ra, APP có xu hướng phân ly và giải phóng NH_3 ở nhiệt

độ trên 300°C và các nhóm hydroxyl ngưng tụ tự do tạo ra các cấu trúc liên kết ngang (ultraphosphate) và loại bỏ nước. Quá trình thủy phân của melam ultraphosphate tạo ra dẫn xuất melam phosphate hoặc melam polyphosphate. Trên 410°C, sự phân huỷ nhiệt của ultraphosphate bị hạn chế và ở khoảng 650°C hình thành lớp than tương đối ổn định.

Melamine pyrophosphate giải phóng các phân tử melamine trong quá trình phân huỷ nhiệt; tuy nhiên, đặc tính và hiệu suất chịu nhiệt của MPP khác biệt đáng kể so với melamine tự do cũng như các muối melamine khác. Vật liệu này có khả năng thúc đẩy sự hình thành cấu trúc carbon ổn định và bền nhiệt hơn, đồng thời cơ chế hoạt động của nó thể hiện nhiều điểm tương đồng với cơ chế của APP, đặc biệt trong việc tạo pha acid, xúc tiến carbon hóa và hình thành lớp than bảo vệ.

1.2.1.4. Hệ chống cháy trương phòng

Hệ chống cháy trương phòng (IFR) ban đầu được phát triển nhằm bảo vệ các vật liệu dễ cháy như vải, gỗ và lớp phủ. Nguyên lý hoạt động của hệ IFR dựa trên sự hình thành một lớp carbon giãn nở trên bề mặt polyme trong quá trình cháy. Lớp carbon này hoạt động như một rào cản cách nhiệt hiệu quả, làm giảm sự truyền nhiệt từ nguồn nhiệt vào vật liệu nền, đồng thời hạn chế sự khuếch tán của các sản phẩm phân huỷ dễ cháy và cản trở sự thâm nhập của oxy vào vật liệu.

Về bản chất, một hệ IFR hiệu quả cần sự phối hợp của ba thành phần chính:

- Nguồn acid: thường là acid vô cơ, muối acid hoặc các chất có khả năng sinh acid, đóng vai trò xúc tiến quá trình khử nước (dehydrate hóa) của tác nhân carbon hoá;
- Tác nhân carbon hoá: thường là các hợp chất carbohydrate, chịu trách nhiệm tạo thành lớp than trong quá trình phân huỷ nhiệt;
- Tác nhân thổi: phân huỷ và giải phóng khí (như melamine, guanidine, urea, parafin clo hoá) giúp giãn nở cấu trúc polyme và thúc đẩy sự phát triển lớp than trương phòng.

Cơ chế hoạt động của hệ IFR thể hiện sự phối hợp chặt chẽ giữa các thành phần này. Nguồn acid phải được giải phóng ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ phân huỷ của tác nhân carbon hóa để xúc tác phản ứng khử nước, trong khi quá

trình carbon hóa cần diễn ra ở khoảng nhiệt độ tương đương với nhiệt độ phân hủy của polyme nhằm tối ưu hóa hiệu quả bảo vệ.

Tác nhân carbon hóa, vốn là các carbohydrate, tạo ra lượng than khác nhau tùy thuộc số nguyên tử carbon và số lượng nhóm hydroxyl phản ứng. Số nguyên tử carbon ảnh hưởng đến lượng than thu được, còn số nhóm hydroxyl quyết định tốc độ phản ứng khử nước, từ đó chi phối tốc độ hình thành cấu trúc carbon bảo vệ.

Trong số các nguồn acid, APP là chất được sử dụng rộng rãi nhất. Khi ứng dụng trong polyolefin, APP cần kết hợp với một tác nhân carbon hóa để tạo lớp than hiệu quả. Pentaerythritol thường được dùng cho mục đích này nhưng lại có xu hướng di chuyển trong quá trình gia công. Để khắc phục hạn chế đó, polyamide-6 (PA-6) có thể được sử dụng như một tác nhân carbon hóa thay thế. Quá trình cháy tạo ra lớp carbon chứa các nguyên tử nitơ gắn với carbon. Bourbigot và cộng sự [34] nhấn mạnh rằng PA-6 có thể được thay thế thuận lợi bằng nanocompozit clay biến tính PA-6 trong các hệ IFR nhờ khả năng cải thiện đồng thời tính chất cơ học và tính chống cháy của vật liệu. Sự có mặt của clay còn giúp nâng cao độ ổn định nhiệt của cấu trúc phốt pho-carbon được tạo thành trong quá trình cháy. Ngoài ra, hiệu quả chống cháy có thể tiếp tục được tăng cường nhờ sự hình thành một lớp ceramic bảo vệ.

1.2.1.5. Các hydroxide kim loại

Hydroxide kim loại từ lâu đã được xem là nhóm chất độn quan trọng trong phát triển các hệ polyme composit chống cháy không chứa halogen, nhờ tính thân thiện môi trường, không độc hại, không ăn mòn, khả năng giảm khói và chi phí thấp. Trong đó, magnesium hydroxide (MH) và aluminum hydroxide (ATH) là hai phụ gia được sử dụng phổ biến nhất trên nhiều loại nền polyme. Trong quá trình cháy, các hydroxide này hấp thụ một lượng lớn nhiệt (khoảng 1050 kJ/kg đối với ATH và 1300 kJ/kg đối với MH) cho phản ứng phân hủy thu nhiệt, qua đó làm mát vật liệu và làm chậm quá trình phân hủy nhiệt của polyme. Đồng thời, hơi nước được giải phóng trong quá trình phân hủy góp phần làm loãng nồng độ oxy và các khí dễ cháy trong khu vực cháy. Phần oxide vô cơ sinh ra sau phân hủy hoạt động như một lớp rào cản bảo vệ, hỗ trợ hình thành lớp than, hạn chế truyền nhiệt và giảm sự giải phóng các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi vào pha khí. Tuy nhiên, hiệu quả chống cháy của các hydroxide kim

loại nhìn chung còn hạn chế và đòi hỏi hàm lượng sử dụng lớn (thường trên 60%), gây khó khăn cho quá trình gia công. Thêm vào đó, sự tương hợp kém giữa hydroxide kim loại và pha polyme hữu cơ thường dẫn đến suy giảm đáng kể các tính chất cơ học của vật liệu compozit [35].

Nhiều phương pháp đã được đề xuất nhằm đồng thời cải thiện tính chống cháy và cơ tính của các hệ compozit chứa hydroxide kim loại. Các hướng tiếp cận phổ biến bao gồm: (i) biến tính bề mặt chất độn vô cơ nhằm tăng cường tương hợp với nền polyme, thông qua việc sử dụng tác nhân tương hợp hoặc các phản ứng đồng trùng hợp – ghép mạch với monome [36, 37]; (ii) nano hóa chất độn nhằm tăng diện tích bề mặt, cải thiện phân tán và nâng cao hiệu quả chống cháy cũng như ổn định nhiệt; và (iii) kết hợp hydroxide kim loại với các chất chống cháy khác để tạo hiệu ứng hiệp đồng, giúp gia tăng hiệu quả chống cháy đồng thời giảm tổng hàm lượng phụ gia cần thiết, qua đó hạn chế sự suy giảm cơ tính của compozit.

1.2.2. Các vật liệu chống cháy cấu trúc nano

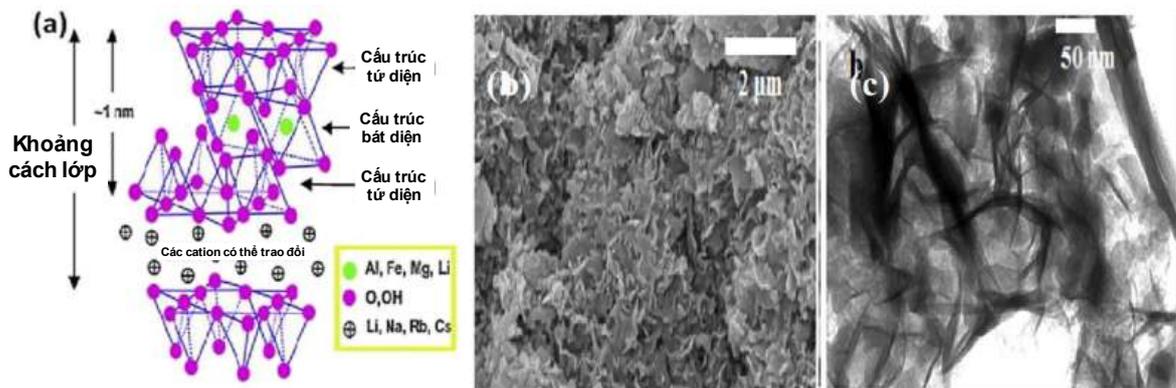
Trong những năm gần đây, các vật liệu nano vô cơ và tổ hợp của chúng như ống nano carbon, graphene oxide và các dẫn xuất liên quan, hydroxide lớp kép, montmorillonite, hay ống nano halloysite... đã được ghi nhận là các tác nhân chống cháy tiềm năng và thân thiện với môi trường. Các vật liệu có cấu trúc nano này không chỉ sở hữu đặc tính gia cường, độ ổn định nhiệt cao mà còn có khả năng xúc tiến sự hình thành lớp than bao phủ và bảo vệ bề mặt vật liệu khi tiếp xúc với nhiệt hoặc ngọn lửa. Nhờ những đặc tính đó, chúng ngày càng được ứng dụng để thay thế một phần các phụ gia chống cháy truyền thống. Một ưu điểm nổi bật của việc sử dụng vật liệu cấu trúc nano là khả năng đạt hiệu quả chống cháy đáng kể ngay cả ở hàm lượng phụ gia thấp, do kích thước hạt nhỏ, diện tích bề mặt lớn và khả năng phân tán tốt trong nền polyme

1.2.2.1. Montmorillonite

Dựa trên thành phần hóa học và hình thái hạt, clay được phân loại thành nhiều nhóm khác nhau như smectite, chlorite, kaolinite, illite và halloysite [38]. Nhờ trữ lượng phong phú, giá thành thấp và mức độ tác động môi trường nhỏ, nanoclay đã và đang được nghiên cứu và phát triển cho nhiều lĩnh vực ứng dụng khác nhau. Montmorillonite (MMT), một đại diện tiêu biểu của nhóm smectite, là khoáng sét có cấu trúc lớp 2:1, gồm hai lớp tứ diện silica kẹp giữa một lớp

bát diện chứa alumina, sodium hoặc magnesia (Hình 1.9). Các hạt MMT có dạng tấm, với đường kính trung bình khoảng 1 μm và chiều dày mỗi lớp khoảng 0,96 nm. Là một trong những silicate phân lớp được sử dụng phổ biến nhất, MMT đã thu hút sự quan tâm nghiên cứu đáng kể trong những năm gần đây, đặc biệt trong lĩnh vực phụ gia chống cháy cho polyme. MMT có thể được đưa vào nền polyme thông qua các phương pháp như trộn dung môi, trộn nóng chảy hoặc trùng hợp tại chỗ (in situ) [39].

Đối với vật liệu composit chứa MMT, ba cơ chế chống cháy chính được ghi nhận, bao gồm cơ chế di chuyển, cơ chế rào cản và cơ chế thuận từ. Trong quá trình cháy, sự phân hủy nhiệt của polyme tạo ra các bong bóng khí vi mô, đẩy các hạt nanoclay dịch chuyển từ vùng khối vật liệu ra bề mặt. Quá trình này dẫn tới sự hình thành các lớp rào cản giàu clay trên bề mặt composit, góp phần làm giảm tốc độ mất khối lượng khi cháy và nâng cao khả năng ổn định nhiệt của vật liệu [40]. Cơ chế rào cản trong pha rắn được xem là cơ chế chủ đạo đối với các composit chứa clay. Các lớp than – clay hình thành trong quá trình cháy đóng vai trò như một màng chắn cách nhiệt và cách ly khối polyme nền với vùng phản ứng cháy. Lớp rào cản này vừa hạn chế sự khuếch tán của các sản phẩm phân hủy dễ bay hơi ra môi trường cháy, vừa cản trở sự xâm nhập của oxy và truyền nhiệt trở lại vào khối vật liệu, qua đó làm suy giảm đáng kể cường độ cháy và tốc độ lan truyền ngọn lửa. Ngoài ra, một cơ chế khác đã được đề xuất liên quan đến khả năng bẫy gốc tự do của các ion kim loại tồn tại trong cấu trúc nanoclay. Theo cơ chế này, các tâm kim loại thuận từ có thể tương tác và “bẫy” các gốc tự do sinh ra trong quá trình phân hủy polyme, từ đó làm chậm động học phân hủy và ức chế các phản ứng dây chuyền dẫn đến sự phát triển ngọn lửa [41, 42].



Hình 1.9. Minh họa cấu trúc mạng (a); ảnh SEM (b) và TEM (c) của MMT

Khả năng phân tán của MMT ảnh hưởng đến hiệu quả chống cháy và tính chất cơ học của các nanocompozit. Do bề mặt chứa nhiều nhóm hydroxyl phân cực, MMT có xu hướng ưa nước và tương thích kém với các pha polyme kỵ nước. Sự không tương hợp này cản trở quá trình phân tán đồng đều của các lớp nanoclay trong nền polyme, từ đó hạn chế hiệu quả gia cường và hiệu quả chống cháy của nó. Việc hữu cơ hóa MMT được xem là giải pháp quan trọng nhằm cải thiện tương hợp giữa pha vô cơ và pha hữu cơ, tăng mức độ tách lớp và tối ưu hóa hiệu quả sử dụng của nanoclay.

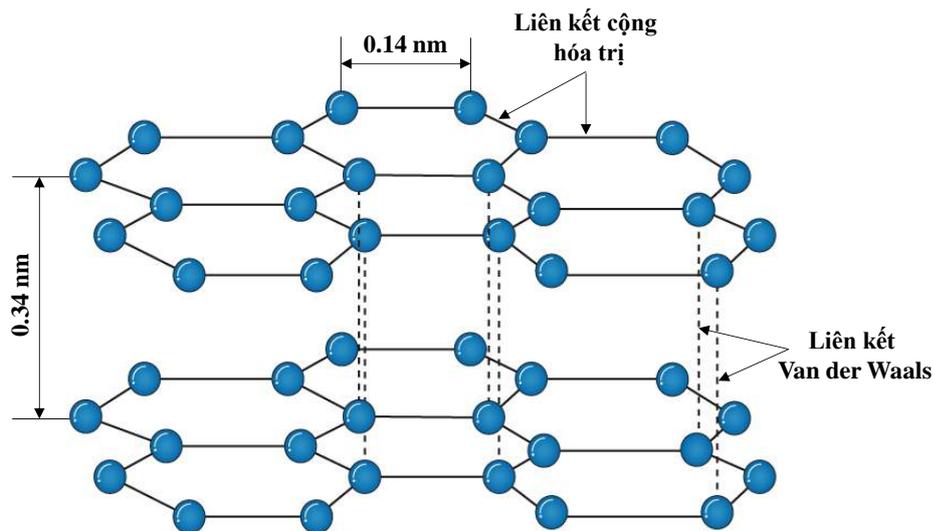
Vì vậy, quá trình hữu cơ hoá MMT đóng vai trò quan trọng trong việc cải thiện khả năng phân tán của chất độn này trong các nền polyme, qua đó phát huy hiệu quả các ưu thế của vật liệu nanosilicate. Một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng việc biến tính MMT bằng các tác nhân alkylammonium có thể nâng cao sự ổn định nhiệt của nanocompozit [43]. Tuy nhiên, sự có mặt của các tác nhân có độ bền nhiệt thấp này ảnh hưởng đến quá trình gia công và khả năng chống cháy của composit. Để khắc phục hạn chế này, phương pháp biến tính MMT bằng các hợp chất chống cháy đã được đề xuất nhằm đồng thời cải thiện khả năng phân tán và tăng cường hiệu quả chống cháy của chất độn. Yu và cộng sự [44] đã biến tính MMT bằng muối phốt pho (P-MMT) và kết hợp vật liệu này vào hệ composit PP/MH. Kết quả cho thấy, khi bổ sung một lượng thích hợp P-MMT, tốc độ giải phóng nhiệt (HRR) giảm đáng kể, thời gian bắt lửa được kéo dài, đồng thời quá trình hình thành than được thúc đẩy mạnh mẽ hơn so với composit PP/MH không chứa P-MMT. Những cải thiện này khẳng định vai trò xúc tác tạo than của P-MMT trong quá trình cháy của vật liệu composit. Tương tự, Zhu và cộng sự [45] đã sử dụng melamine làm chất xen kẽ để hữu cơ hóa MMT. Trong quá trình cháy, melamine phân hủy và giải phóng các khí trơ, tạo động lực cho MMT di chuyển về phía bề mặt composit. Cơ chế này giúp composit hình thành cấu trúc than giãn nở vượt trội và tăng khả năng bảo vệ của lớp than, từ đó hạn chế đáng kể sự phân hủy của vật liệu nền.

1.2.2.2. Graphite có khả năng giãn nở nhiệt

Graphite là một dạng thù hình quan trọng của carbon, đặc trưng bởi cấu trúc phân lớp và tính dị hướng cao. Trong graphite, các nguyên tử carbon được sắp xếp theo mạng lục giác và các lớp xếp chồng lên nhau theo trình tự AB [46]. Trong mỗi mặt phẳng lớp, các nguyên tử carbon tạo liên kết cộng hóa trị

kiểu lai hóa sp^2 với ba nguyên tử lân cận, hình thành mạng lục giác phẳng bền vững. Giữa các lớp carbon tồn tại lực tương tác Van der Waals yếu (Hình 1.10), làm cho cấu trúc phân lớp của graphite có thể bị tách rời tương đối dễ dàng.

Nhờ lực liên kết yếu giữa các lớp, các hợp chất xen kẽ có thể được chèn vào khoảng không gian lớp, làm thay đổi khoảng cách lớp và tính chất của graphite. Dựa trên nguyên tắc này, graphite có khả năng giãn nở nhiệt (expandable graphite, EG) được tạo ra thông qua quá trình đưa các hợp chất xen kẽ vào cấu trúc graphite. Trong đó, sulfuric acid là tác nhân xen kẽ được sử dụng phổ biến nhất. Sản phẩm thu được thường được gọi là graphite bisulfate, gồm các lớp chứa các ion HSO_4^- và các phân tử H_2SO_4 nằm giữa các lớp. EG thường được tổng hợp bằng phản ứng hoá học trực tiếp giữa graphite và H_2SO_4 đậm đặc trong sự có mặt của tác nhân oxi hoá như nitric acid, potassium pemanganate, hydrogen peroxide hoặc ozone [47].



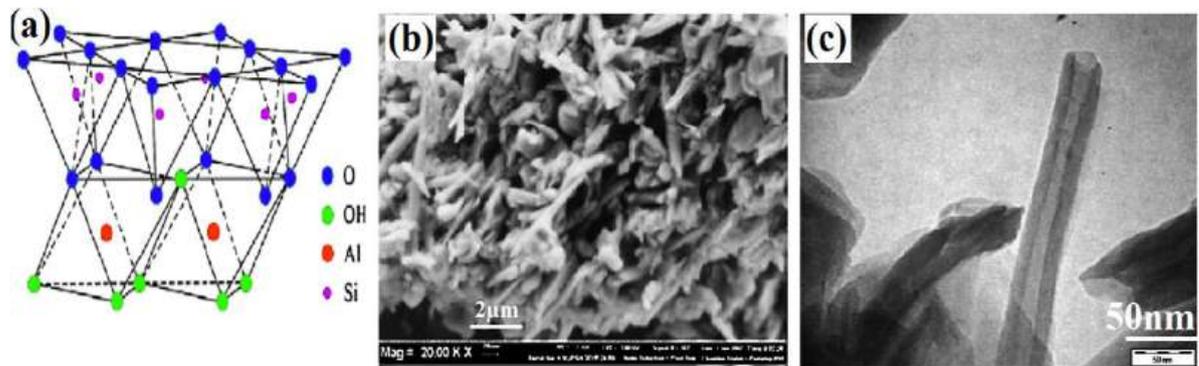
Hình 1.10. Cấu trúc của graphite

Khi tiếp xúc với nguồn nhiệt, EG giãn nở mạnh mẽ và hình thành một lớp than xốp có độ giãn nở lớn gấp 100-200 lần so với kích thước ban đầu của chúng trên bề mặt vật liệu composit. Lớp than này hoạt động như một rào chắn cách nhiệt hiệu quả, hạn chế sự truyền nhiệt và ngăn cản sự tiếp xúc giữa ngọn lửa hoặc nguồn nhiệt với vật liệu nền. Nhờ đó, EG góp phần làm chậm quá trình cháy và giảm mức độ phân hủy của composit.

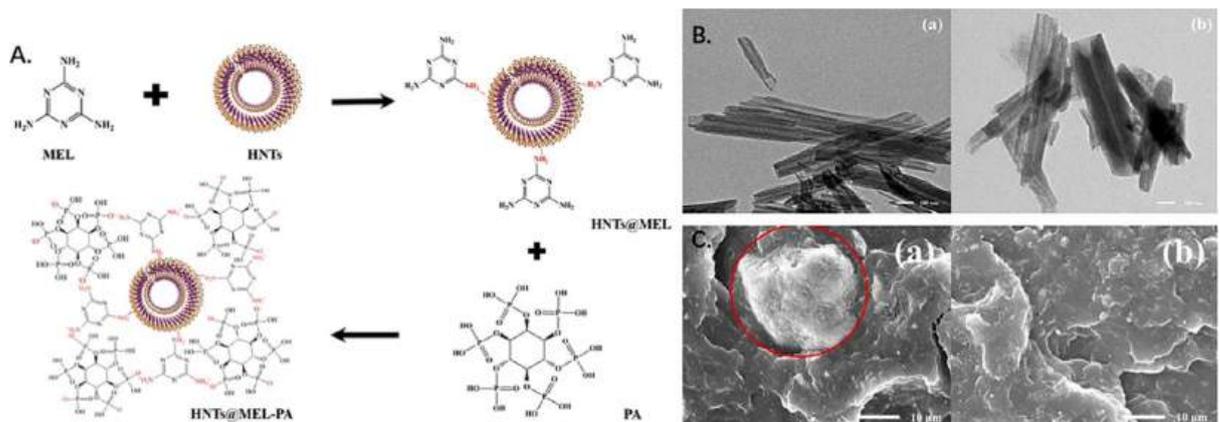
1.2.2.3. Ống nano halloysite

Ống nano halloysite (halloysite nanotube, HNT) là một loại khoáng sét tự nhiên có cấu trúc dạng ống đặc trưng. Cấu trúc tinh thể điển hình của các

HNT điển hình được minh họa trong Hình 1.11a. Về mặt hóa học, HNT có thành phần tương tự kaolinite và có thể được biểu diễn bằng công thức lý tưởng $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, trong đó $n = 2$ và $n = 0$ lần lượt tương ứng với dạng HNT ngậm nước và HNT khan. Do sự khác biệt về điều kiện kết tinh và quá trình hình thành trong tự nhiên, HNT có thể tồn tại dưới nhiều hình thái khác nhau như dạng ống, dạng cầu và dạng đĩa; trong đó cấu trúc dạng ống là phổ biến nhất. Các hình thái đặc trưng của HNT được thể hiện trong Hình 1.11b-c. Thông thường, đường kính trong, đường kính ngoài và chiều dài của HNT lần lượt nằm trong khoảng 1-30, 30-50 và 100-2000 nm. Cấu trúc ống rỗng độc đáo, tỷ lệ hình học cao cùng với sự khác biệt về bản chất hóa học của bề mặt trong và ngoài mang lại cho HNT nhiều ưu điểm nổi bật, qua đó thu hút sự quan tâm trong nhiều lĩnh vực ứng dụng như nanocompozit, dược phẩm và y sinh [48, 49].



Hình 1.11. (a) Cấu trúc tinh thể của HNT, (b) Ảnh SEM và (c) TEM của HNT



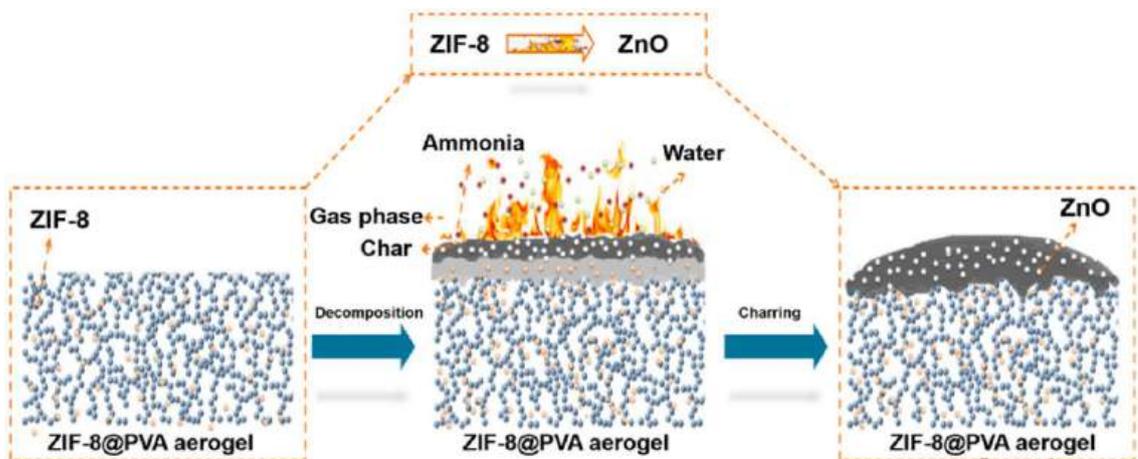
Hình 1.12. A. Phương pháp tổng hợp HNTs@MEL-PA; B. Ảnh TEM của (a) HNTs và (b) HNTs@MEL-PA; C. Ảnh SEM của bề mặt composit (a) PP/HNTs và (b) PP/HNTs@MEL-PA15

Tuy nhiên, do sự hiện diện của nhiều nhóm hydroxyl trong cấu trúc của HNT, vật liệu này có xu hướng kết tụ trong quá trình chế tạo composit. Vì vậy, việc biến tính bề mặt HNT là cần thiết nhằm cải thiện khả năng tương hợp và phân tán của chúng trong các hệ polyme. Goda và cộng sự [50] đã đưa ra bốn phương pháp cải thiện khả năng phân tán của HNT, bao gồm: (i) phủ bề mặt HNT bằng polyme; (ii) biến tính bằng các tác nhân ghép nối, điển hình là các hợp chất silane; (iii) xử lý bằng các chất hoạt động bề mặt; và (iv) biến tính xen kẽ thông qua việc chèn các hợp chất hữu cơ vào bên trong lòng ống của HNT. Shang và cộng sự [51] đã đề xuất một hướng tiếp cận mới dựa trên công nghệ tự lắp ghép siêu phân tử nhằm cải thiện khả năng phân tán cũng như điều chỉnh đặc tính bề mặt của HNT trong nền polypropylene. Cụ thể, như minh họa trong Hình 1.12, phytic acid (PA) và melamine (MEL) - các hợp chất giàu nguyên tố nitơ - được gắn lên bề mặt HNT thông qua các liên kết hydro, tạo thành các tổ hợp lai HNTs@MEL-PA, qua đó góp phần nâng cao hiệu quả phân tán và tương tác liên pha của HNT trong nền polyme.

1.2.2.4. Vật liệu khung hữu cơ - kim loại

Vật liệu khung hữu cơ - kim loại (metal-organic framework, MOF) là một nhóm vật liệu vi xốp tinh thể, được cấu thành từ các ion hoặc cụm ion kim loại liên kết với các phối tử hữu cơ thông qua liên kết phối trí. Hình dạng và kích thước lỗ xốp của MOF có thể được điều chỉnh linh hoạt thông qua việc kiểm soát thành phần hóa học cũng như điều kiện tổng hợp. Nhờ sự đa dạng về cấu trúc và thành phần, MOF thể hiện tiềm năng ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau. So với các vật liệu nano truyền thống, MOF thường có ái lực tương tác cao hơn với các chuỗi polyme, xuất phát từ sự hiện diện của các thành phần hữu cơ trong khung cấu trúc, qua đó góp phần cải thiện khả năng tương hợp và phân tán của vật liệu trong nền polyme. Trong nhiều trường hợp, MOF thể hiện hoạt tính xúc tác hóa học đáng kể và đã được ứng dụng làm xúc tác cho nhiều phản ứng khác nhau. Điều này chủ yếu bắt nguồn từ đặc trưng cấu trúc vi xốp với diện tích bề mặt riêng lớn, cho phép hấp phụ hiệu quả các phân tử khí và lưu trữ khí với mật độ cao trong một thể tích hạn chế. Trên cơ sở những ưu điểm nêu trên, các nghiên cứu gần đây đã tập trung phát triển các hệ vật liệu chống cháy mới dựa trên MOF, nhằm khai thác đồng thời khả năng hấp phụ, xúc tác và tương tác liên pha của chúng trong các hệ polyme.

Khả năng chống cháy và ức chế khói ưu việt của MOF bắt nguồn từ đặc điểm cấu trúc và bản chất lai vô cơ-hữu cơ của vật liệu này. Trong quá trình đốt cháy, MOF thể hiện vai trò xúc tác hiệu quả đối với quá trình carbon hóa của nền polyme. Các ion kim loại hoặc các oxide kim loại hình thành trong quá trình phân hủy nhiệt có khả năng bẫy các gốc tự do hoạt động, đồng thời xúc tiến sự hình thành các liên kết ngang trong cấu trúc than, qua đó thúc đẩy sự hình thành và gia tăng hiệu suất than. Lớp than thu được, bao gồm các thành phần chịu nhiệt như cấu trúc thom ngưng tụ và pha vô cơ, có xu hướng trở nên dày đặc và liên tục hơn, đóng vai trò như một hàng rào bảo vệ hiệu quả. Lớp bảo vệ này làm giảm đáng kể sự truyền nhiệt, hạn chế sự khuếch tán của oxy và các sản phẩm phân hủy dễ cháy, từ đó ngăn chặn sự lan truyền của ngọn lửa trong vật liệu composit. Bên cạnh đó, trong quá trình phân hủy nhiệt, MOF còn giải phóng các khí không cháy, góp phần làm loãng các khí cháy trong vùng phản ứng. Tóm lại, cơ chế chống cháy của MOF có thể được quy về ba chức năng chính, bao gồm: (i) hấp phụ khói và các sản phẩm khí, (ii) pha loãng môi trường cháy, và (iii) xúc tiến quá trình hình thành lớp than bảo vệ [52]. Với vai trò là một loại chất độn nano chức năng, MOF không chỉ nâng cao khả năng chống cháy và ức chế khói mà còn góp phần cải thiện các tính chất cơ học của vật liệu nền. So với các nhiều chất chống cháy vô cơ truyền thống, nhờ bản chất lai vô cơ-hữu cơ, MOF có thể cải thiện độ tương hợp liên pha với nền polyme mà không cần bước biến tính hữu cơ phức tạp. Do đó, MOF đang được xem là một hướng tiếp cận đầy triển vọng trong phát triển các hệ chất chống cháy thế hệ mới cho vật liệu polyme.



Hình 1.13. Cơ chế chống cháy của ZIF-8 trong quá trình phân hủy nhiệt của aerogel lai PVA

Xu và cộng sự [53] đã phủ zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) bằng silica (ZIF-8@SiO₂) và sử dụng vật liệu này như một chất chống cháy cho nhựa epoxy. Kết quả cho thấy sự cải thiện rõ rệt về khả năng chống cháy và ức chế khói của hệ epoxy chứa ZIF-8@SiO₂.

Trong một nghiên cứu khác, Nabipour và cộng sự [54] đã khảo sát ảnh hưởng của ZIF-8 đến đặc tính chống cháy polyvinyl alcohol (PVA). Aerogel PVA được chế tạo bằng kỹ thuật đông khô với các hàm lượng ZIF-8 khác nhau, cho thấy lượng than thu được tăng đáng kể so với aerogel PVA nguyên chất, nhờ sự phân bố đồng đều của các hạt ZIF-8 trong mạng aerogel. Cơ chế hình thành than của hệ vật liệu ZIF-8/PVA được minh họa trong Hình 1.14. Sự cải thiện khả năng chống cháy và ức chế khói của aerogel lai ZIF-8/PVA được cho là xuất phát từ hai yếu tố chính: (i) ZnO được tạo thành từ quá trình phân hủy của ZIF-8 có vai trò xúc tiến quá trình tạo than; với độ ổn định nhiệt cao, ZnO góp phần nâng cao khả năng chống oxy hóa và độ bền nhiệt của lớp than, qua đó bảo vệ aerogel PVA khỏi sự phân hủy nhiệt; và (ii) trong quá trình cháy, ZIF-8 giải phóng các khí không cháy như NH₃ và N₂, làm loãng nồng độ oxy và các khí dễ cháy trong vùng phản ứng, từ đó ức chế sự lan truyền của ngọn lửa.

1.3. TỔNG QUAN TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU VỀ VẬT LIỆU COMPOZIT CHỐNG CHÁY TRÊN CÁC NỀN POLYPROPYLENE, POLYETHYLENE VÀ EPOXY

1.3.1. Tình hình nghiên cứu trên thế giới

1.3.1.1. Compozit chống cháy trên nền nhựa polypropylene

Polyme là những thành phần cơ bản của nhiều vật liệu và sản phẩm công nghiệp hiện đại; tuy nhiên, tính dễ cháy vốn có của chúng vẫn là một hạn chế nghiêm trọng, cản trở việc mở rộng ứng dụng trong các lĩnh vực kỹ thuật và công nghệ đòi hỏi yêu cầu cao về an toàn cháy nổ [1, 55, 56]. Trong số các polyme nhiệt dẻo thông dụng, polypropylene (PP) được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau nhờ các đặc tính ưu việt như khối lượng riêng thấp, độ cứng và độ kết tinh cao và khả năng kháng hóa chất tốt [57-59]. Theo các báo cáo thị trường gần đây, quy mô thị trường PP toàn cầu đạt khoảng 99,3 tỷ USD vào năm 2025 và được dự báo sẽ tiếp tục tăng trưởng ổn định trong những năm tiếp theo [60]. Sản lượng PP toàn cầu đạt khoảng 87,21 triệu tấn vào năm

2024 và được dự báo sẽ tăng lên khoảng 135,05 triệu tấn vào năm 2034. Sự tăng trưởng mạnh mẽ này phản ánh vai trò ngày càng quan trọng của PP trong nhiều ngành công nghiệp [61].

Bên cạnh đó, PP còn có chi phí sản xuất thấp và có khả năng gia công linh hoạt thông qua nhiều phương pháp khác nhau như đùn, tạo hình nhiệt và ép phun [62, 63]. Nhờ đó, các sản phẩm từ PP đã được phát triển đa dạng và ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực công nghiệp, bao gồm công nghiệp ô tô, điện – điện tử, bao bì và xây dựng [64-67]. Tuy nhiên, do bản chất dễ cháy của PP, việc bổ sung các phụ gia chống cháy là cần thiết để giảm thiểu nguy cơ hỏa hoạn và mở rộng phạm vi ứng dụng của vật liệu trong thực tế. Cho đến nay, nhiều loại phụ gia chống cháy khác nhau đã được nghiên cứu và áp dụng cho PP, bao gồm chất chống cháy chứa halogen, các phụ gia vô cơ, chất chống cháy chứa phốt pho, nitơ, các hệ IFR, cũng như các vật liệu cấu trúc nano [58, 59, 68-71]. Trong bối cảnh các phụ gia chứa halogen ngày càng bị hạn chế do những vấn đề liên quan đến độc tính và môi trường, xu hướng kết hợp các hệ IFR với các chất chống cháy không chứa halogen khác được xem là một trong những giải pháp hiệu quả nhằm nâng cao khả năng chống cháy của các vật liệu polyme.

Graphite có khả năng giãn nở nhiệt được xem là một hệ IFR hiệu quả cho nhiều hệ polyme, đặc biệt là các polyme nhiệt rắn như polyurethane, nhờ khả năng tạo lớp than trương phòng dày có tác dụng cách nhiệt hiệu quả trong quá trình cháy [72-74]. Tuy nhiên, trong các polyme nhiệt dẻo, tính chất nhỏ giọt của nhựa nền cùng với sự giãn nở không định hướng của EG dẫn đến sự hình thành lớp than kém ổn định, dễ bị phá hủy dưới tác động của ngọn lửa. Điều này làm suy giảm đáng kể hiệu quả chống cháy của EG khi được sử dụng đơn lẻ trong các nền nhựa nhiệt dẻo. Vì vậy, các nghiên cứu gần đây đã tập trung nghiên cứu gia cường cấu trúc lớp than trương nở của EG và nâng cao tính toàn vẹn của lớp than trong quá trình cháy bằng cách kết hợp EG với các phụ gia chống cháy khác. Cách tiếp cận này đã cho thấy hiệu quả rõ rệt trong việc cải thiện khả năng chống cháy của các hệ composit chứa EG. Cụ thể, Cheng và cộng sự [75] đã báo cáo rằng việc bổ sung polyme trên cơ sở ferrocene (PDPFDE) vào hệ composit PP/EG giúp cải thiện đáng kể hiệu quả chống cháy; mẫu composit chứa 20 wt% EG và 5 wt% PDPFDE đạt phân loại

UL-94 V-0 và chỉ số LOI đạt 28,8%. Trong một nghiên cứu khác, vật liệu lai giữa EG và nano silica (nHEG) đã được chế tạo nhằm tăng cường độ bền và tính liên kết của lớp than trương nở [76]. Kết quả cho thấy composit PP/nHEG20 đạt phân loại UL-94 V-0 và LOI đạt 25,4%, cao hơn so với hệ PP/EG20 (LOI = 24,5%). Gần đây, hiệu quả chống cháy hiệp đồng cũng được ghi nhận khi kết hợp của ba phụ gia, bao gồm 2 phr pentaerythritol, 2 phr nickel hydroxy stannate và 28 phr EG, trong nền PP, giúp composit đạt phân loại chống cháy UL-94 V-0 với chỉ số LOI đạt 28% [77].

Mặc dù các hệ phụ gia chống cháy nêu trên cho thấy hiệu quả rõ rệt trong việc cải thiện khả năng chống cháy của PP, có thể nhận thấy rằng phần lớn các nghiên cứu đều sử dụng hàm lượng EG tương đối cao (≥ 20 wt%). Việc sử dụng lượng lớn EG không chỉ làm gia tăng mật độ khuyết tật trong nền polyme mà còn có thể gây suy giảm đáng kể các tính chất cơ học của vật liệu. Do đó, việc phát triển các hệ phụ gia chống cháy hiệp đồng có khả năng phát huy hiệu quả của EG ở hàm lượng thấp hơn, đồng thời hạn chế ảnh hưởng bất lợi đến cơ tính của nền polyme, vẫn là một thách thức và là hướng nghiên cứu có ý nghĩa khoa học và thực tiễn cao.

1.3.1.2. Composit chống cháy trên nền nhựa polyethylene

Polyolefin là nhóm polyme được sử dụng phổ biến nhất trong nhiều lĩnh vực khác nhau. Một trong những polyme quan trọng của nhóm này là polyethylene (PE), với sản lượng toàn cầu đạt trên 100 triệu tấn mỗi năm, chiếm khoảng 34% tổng thị trường nhựa. Nhờ sở hữu nhiều ưu điểm nổi bật như tính chất cơ học và khả năng kháng hóa chất tốt, khối lượng riêng nhỏ, chi phí thấp, dễ gia công, tính trơ hóa học, độ tinh thấp, khả năng cách điện tốt và tính linh hoạt cao trong ứng dụng, PE được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như thiết bị gia dụng, xây dựng, bao bì và vật liệu xốp [78].

Tuy nhiên, tương tự như nhiều polyme khác, tính dễ cháy là một trong những hạn chế lớn của PE, đặc biệt trong các ứng dụng đòi hỏi yêu cầu cao về khả năng chống cháy. Vật liệu này lại có chỉ số LOI thấp và xảy ra hiện tượng nhỏ giọt trong quá trình cháy, dẫn đến sự lan truyền ngọn lửa nhanh chóng và làm gia tăng nguy cơ cháy lan. Do đó, việc nâng cao khả năng chống cháy cho PE có ý nghĩa đặc biệt quan trọng trong các lĩnh vực ứng dụng như xây dựng, ô tô và điện-điện tử.

Trong vài thập kỷ qua, nhiều công trình nghiên cứu đã tập trung vào việc cải thiện khả năng chống cháy của nhựa PE. Việc sử dụng đơn lẻ một chất chống cháy thường bộc lộ nhiều hạn chế như hiệu quả chống cháy không cao, yêu cầu hàm lượng lớn và khả năng tương hợp kém với nền PE, dẫn đến sự suy giảm đáng kể các tính chất cơ học của vật liệu composit [79]. Do đó, trong thực tiễn, các hệ phụ gia chống cháy thường được thiết kế theo hướng phối hợp nhiều thành phần nhằm khai thác hiệu ứng chống cháy hiệp đồng, qua đó đạt được hiệu quả chống cháy cao với hàm lượng phụ gia thấp. Đặc biệt, các hệ chất chống cháy không chứa halogen, nhờ ưu điểm về an toàn, khả năng hạn chế khói và tính thân thiện môi trường, đang ngày càng đóng vai trò trung tâm trong nghiên cứu chống cháy cho PE [80].

Theo hướng này, Xu và cộng sự [81] đã biến tính APP bằng silica và 3-(methacryloxy)propyl trimethoxysilane ($\text{SiO}_2\text{@MAPP}$), sau đó kết hợp với dipentaerythritol để tạo hệ chống cháy IFR mới cho nền PE tỷ trọng thấp (LDPE). Với hàm lượng phụ gia 30 wt%, composit thu được đạt LOI 26,8%, đồng thời lượng khói sinh ra giảm đáng kể, hàm lượng than dư và độ ổn định nhiệt được cải thiện rõ rệt. Đồng thời, lượng khói sinh ra giảm đáng kể, hàm lượng than dư và độ ổn định nhiệt của vật liệu được cải thiện rõ rệt. Lu và cộng sự [82] đã nghiên cứu hiệu ứng hiệp đồng giữa zeolit 4A và hệ IFR gồm APP và 1,3,5-tri(2-hydroxyethyl) isocyanurate (THEIC) trên nền HDPE. Khi tổng hàm lượng phụ gia duy trì ở mức 25 wt%, việc bổ sung 0,5 wt% zeolit 4A giúp giá trị LOI tăng từ 25,1% lên 26,3%. Bên cạnh đó, Ou và cộng sự [83] đã tổng hợp APP vi bao bằng β -cyclodextrin ($\beta\text{-CD@APP}$) và kết hợp với THEIC làm hệ IFR mới cho LDPE. Với 30 wt% hệ phụ gia, vật liệu đạt phân loại UL-94 V-0 và LOI 28,7%, đồng thời lượng khói sinh ra và tốc độ phân hủy nhiệt đều giảm đáng kể.

Năm 2021, nghiên cứu sinh cùng nhóm nghiên cứu đã khảo sát hiệu ứng chống cháy hiệp đồng của tổ hợp ATH, RP và EG trên nền nhựa LDPE [84]. Kết quả cho thấy tổ hợp phụ gia này mang lại hiệu quả chống cháy cao cho nền nhựa PE. Tuy nhiên, độ giãn dài của vật liệu bị suy giảm rõ rệt, nguyên nhân chủ yếu do sự có mặt của EG. Đáng chú ý, kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng composit chứa tổ hợp ATH/RP vẫn đạt được sự cải thiện đáng kể về khả năng chống cháy, trong khi các tính chất cơ học được duy trì tương đối tốt so với

nhựa PE nguyên chất. Những phát hiện này cho thấy tiềm năng của hệ phụ gia không chứa halogen này trong việc nâng cao khả năng chống cháy cho PE. Tuy nhiên, để mở rộng khả năng ứng dụng thực tế, vẫn cần tiếp tục nghiên cứu nhằm cải thiện thêm khả năng chống cháy và hạn chế hiện tượng nhỏ giọt của hệ vật liệu, đồng thời vẫn duy trì được tính chất cơ học quan trọng của nhựa nền PE.

1.3.1.3. Compozit chống cháy trên nền nhựa epoxy

Nhựa epoxy là một nhóm polyme hữu cơ đặc biệt, có khả năng xảy ra quá trình liên kết chéo cả trong phân tử và giữa các phân tử, từ đó hình thành nên mạng polyme không gian ba chiều (3D). Nhờ đặc điểm cấu trúc này, epoxy được xem là một trong những loại polyme nhiệt rắn linh hoạt và đa dạng nhất. Với các ưu điểm như tính linh hoạt cao, chi phí tương đối thấp, khả năng bám dính tốt với nhiều loại nền vật liệu, khả năng chịu nhiệt và kháng hóa chất cao, cùng với các tính chất cơ học ưu việt, nhựa epoxy đã và đang được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau. Cụ thể, epoxy được sử dụng làm chất kết dính, lớp phủ bảo vệ và trang trí, vật liệu bao bọc và bảng mạch trong lĩnh vực điện – điện tử, các thành phần trong hệ thống y sinh, cũng như vật liệu kết cấu, điển hình là các vật liệu composit trong xây dựng, công nghiệp ô tô và hàng không – vũ trụ [85].

Tuy nhiên, trong các ứng dụng đòi hỏi yêu cầu nghiêm ngặt về an toàn cháy, nhựa epoxy vẫn tiềm ẩn nguy cơ cháy cao do bản chất chống cháy kém. Quá trình cháy của epoxy thường đi kèm với tốc độ tỏa nhiệt lớn, đồng thời giải phóng nhiều khói và khí độc, gây ra những hậu quả nghiêm trọng đối với con người và tài sản [86]. Do đó, việc cải thiện khả năng chống cháy của nhựa epoxy, trong khi vẫn duy trì được các tính chất vốn có của vật liệu, là một yêu cầu mang tính cấp thiết.

Về cơ bản, có hai hướng tiếp cận chính để cải thiện khả năng chống cháy của nhựa epoxy: (i) biến tính cấu trúc của nhựa và/hoặc tác nhân đóng rắn, và (ii) bổ sung các chất chống cháy dạng phụ gia trong quá trình chế tạo hệ nhựa. Trong đó, biến tính cấu trúc là phương pháp đưa trực tiếp các nguyên tố hoặc nhóm chức có khả năng chống cháy vào cấu trúc phân tử của nhựa epoxy hoặc tác nhân đóng rắn. Tuy nhiên, phương pháp bổ sung chất chống cháy dạng phụ gia được quan tâm và áp dụng rộng rãi hơn nhờ quy trình chế tạo tương đối đơn giản, chi phí thấp, nguồn nguyên liệu phong phú và hiệu quả chống cháy rõ rệt.

Các chất chống cháy thường được sử dụng cho nhựa epoxy bao gồm các hợp chất chứa halogen [87, 88], các hợp chất chứa phốt pho [89-91], các hợp chất chứa silic [92]. Đặc biệt, hệ phụ gia IFR đã và đang thu hút sự quan tâm ngày càng lớn nhờ khả năng hình thành lớp than cách nhiệt hiệu quả, lượng phát thải khói thấp và thân thiện với môi trường, phù hợp với xu hướng phát triển vật liệu polyme an toàn và bền vững hiện nay [93-95].

1.3.2. Tình hình nghiên cứu trong nước

Lĩnh vực nghiên cứu chế tạo các vật liệu chống cháy cũng đã được các nhà khoa học trong nước quan tâm, tuy nhiên số lượng các nghiên cứu vẫn còn hạn chế. Các nghiên cứu tập trung vào các đơn vị trọng điểm như Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Đại học Nha Trang, Đại học Bách Khoa Hà Nội, Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam và Viện vật liệu xây dựng Bộ xây dựng.

GS.TS. Thái Hoàng cùng các cộng sự tại Viện Khoa học Vật liệu đã có nhiều công trình nghiên cứu và xuất bản sách chuyên khảo “Nâng cao khả năng kìm hãm và chống cháy polyme nhiệt dẻo bằng các phụ gia kích thước nano và micro”. Trong các công trình nghiên cứu, tác giả đã sử dụng các vật liệu phyllosilicate như clay và kaolin để nâng cao một số tính chất cơ lý, tính chất nhiệt, khả năng chống cháy của PE, PP. Tác giả cũng đã tận dụng các nguồn phế liệu công nghiệp như tro bay để chế tạo composit chống cháy trên nền polyvinylclorua. Đây là những công trình nghiên cứu có tính ứng dụng cao trong sản xuất các loại ống cứng, ống gân xoắn phục vụ các ngành xây dựng, điện lực, viễn thông...[96].

TS. Nguyễn Việt Dũng và các cộng sự tại Viện Khoa học Vật liệu đã nghiên cứu và sản xuất các sản phẩm phụ gia biến tính như các loại bột khoáng biến tính, Al_2O_3 biến tính, zinc borate biến tính, titan oxide biến tính... để đưa vào các loại sơn chống cháy bảo vệ kết cấu thép dựa trên cơ chế phòng nổ và tạo ra các sản phẩm mới ưu việt hơn, đáp ứng được các yêu cầu cụ thể của nhà sản xuất.

PGS.TS. Hoàng Thị Đông Quỳnh và cộng sự tại Trường Đại học Khoa học tự nhiên, ĐHQG-HCM đã chế tạo thành công vật liệu chống cháy xốp polyurethane được tổng hợp thành công từ sản phẩm của quá trình glycol giải PET phế thải (RPUf) với sự có mặt của phụ gia chống cháy phốt pho/phốt pho-

nitor. Vật liệu tạo thành có khả năng chống cháy tốt, tính chất nhiệt nâng cao đáng kể, và các tính chất hóa lý được cải thiện rõ rệt. Các tác giả khẳng định tính chất nhiệt, tính chất hóa lý và khả năng chống cháy của vật liệu RPUf được tổng hợp từ sản phẩm tái chế PET phế thải cho kết quả tốt hơn so với sản phẩm từ polyol thương mại [97, 98]. Ngoài ra, nhóm nghiên cứu này cũng đã công bố kết quả nghiên cứu khả năng chống cháy của vật liệu composit nhựa gỗ PVC - bột gỗ dựa vào phụ gia chống cháy diammonium hydrogen phosphate (DAP). Với hàm lượng DAP thêm vào 1,5 wt% đã cải thiện đáng kể khả năng chống cháy của vật liệu, đạt tiêu chuẩn phân loại UL-94 tối ưu V-0.

Tác giả Trần Văn Chứ và Lý Tuấn Trường đã thực hiện nghiên cứu ảnh hưởng của một số loại chất chống cháy đến chất lượng và hiệu quả chống cháy của ván LVL (Laminated Veneer Lumber) với các chất chống cháy được sử dụng là B-B (borate-boric), UDFP (urea-dicyandiamide-formaldehyde) và U-P (urea-phosphoric acid). Kết quả nghiên cứu cho thấy, chất chống cháy B-B có khả năng chống cháy tốt nhất, nhưng ảnh hưởng nhiều đến khả năng kết dính bên trong kết cấu của ván LVL. Các chất chống cháy U-P, UDFP có khả năng chống cháy thấp hơn B-B, song lại có nhiều ưu điểm như: quy trình tạo chất chống cháy đơn giản, màu sắc, ít độc hại, giá thành không cao, khả năng hòa tan trong nước và keo dán tốt, khả năng chống rửa trôi tốt [99, 100].

Trong giai đoạn 2018-2023, Viện Hóa học đã thực hiện hai dự án khoa học công nghệ trọng điểm cấp viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam về nghiên cứu phát triển các vật liệu và sản phẩm phục vụ công tác phòng cháy, chữa cháy và cứu nạn, cứu hộ do GS.TS. Nguyễn Văn Tuyên chủ nhiệm. Dự án đã đạt được nhiều kết quả đáng chú ý trong việc xây dựng các quy trình công nghệ, chế tạo các vật liệu và sản phẩm chống cháy có tiềm năng ứng dụng cao. Đồng thời, dự án cũng đã công bố được nhiều công bố khoa học trên các tạp chí quốc gia và quốc tế có uy tín. Những thành tựu này khẳng định đây là một hướng nghiên cứu có ý nghĩa khoa học sâu sắc và giá trị thực tiễn lớn, phù hợp với nhu cầu cấp thiết của xã hội hiện nay. Cụ thể, dự án đã nghiên cứu chế tạo thành công một số trang thiết bị bảo hộ cho lực lượng cứu hỏa như mũ bảo hiểm, ủng, găng tay và mặt nạ bảo hộ dựa trên các hệ vật liệu chống cháy trên nền polycarbonate (PC), polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene (PC/ABS) blend, cao su CSPE và vải polyeste/cotton. Các sản phẩm đều đạt mức chống cháy V-0 theo phương pháp đánh giá UL-94 và có giá trị LOI trên 30% [101], cho thấy mức độ chống cháy cao. Bên cạnh đó, dự án cũng đã phát

triển thành công vách ngăn chống cháy trên nền xốp polyurethane, cáp thuê bao đôi sợi quang chống cháy trên nhựa LDPE có khả năng chống cháy cao [74, 102].

1.3.3. Những vấn đề còn tồn tại và định hướng nghiên cứu chế tạo composit chống cháy trên các nền nhựa polypropylene, polyethylene và epoxy

Từ các phân tích và đánh giá tổng quan có thể thấy rằng, trong những năm gần đây, lĩnh vực nghiên cứu chế tạo vật liệu và composit chống cháy trong nước đang ngày càng được quan tâm và từng bước hướng tới các ứng dụng thực tiễn. Tuy nhiên, so với xu thế phát triển chung trên thế giới, các nghiên cứu trong nước về thiết kế phụ gia chống cháy và các hệ composit chống cháy hiệu năng cao còn tương đối hạn chế, đặc biệt ở khía cạnh tiếp cận vật liệu và làm rõ cơ chế chống cháy.

Thứ nhất, trong nhiều công trình đã công bố, để đạt được hiệu quả chống cháy mong muốn, các phụ gia chống cháy – đặc biệt là các phụ gia vô cơ truyền thống – thường được sử dụng với hàm lượng tương đối cao. Việc sử dụng lượng lớn phụ gia không chỉ làm gia tăng chi phí vật liệu mà còn có xu hướng gây suy giảm các tính chất cơ học của composit, từ đó hạn chế khả năng ứng dụng của vật liệu trong các lĩnh vực đòi hỏi đồng thời khả năng chống cháy và cơ tính phù hợp.

Thứ hai, hiểu biết về cơ chế chống cháy của từng loại phụ gia cũng như cơ chế chống cháy hiệp đồng giữa các hệ phụ gia khác nhau hiện vẫn chưa thực sự đầy đủ và mang tính hệ thống. Điều này dẫn đến những hạn chế trong việc lựa chọn, kết hợp và thiết kế các hệ vật liệu chống cháy có hiệu quả cao ở hàm lượng phụ gia thấp.

Bên cạnh đó, sự tương hợp và khả năng phân tán của các phụ gia chống cháy trong nền polyme cũng là một trong những vấn đề cần tiếp tục được nghiên cứu sâu hơn. Sự tương hợp kém giữa phụ gia và nền polyme không chỉ ảnh hưởng tiêu cực đến cơ tính của composit mà còn làm suy giảm hiệu quả chống cháy và độ ổn định lâu dài của vật liệu trong quá trình sử dụng.

Xuất phát từ những tồn tại nêu trên, luận án này được thực hiện theo định hướng nghiên cứu, phát triển các hệ vật liệu và composit chống cháy mới, trong đó tập trung khai thác hiệu quả hiệp đồng giữa các vật liệu cấu trúc nano, các vật liệu lai vô cơ-hữu cơ với các phụ gia chống cháy truyền thống. Mục tiêu đặt

ra là nâng cao hiệu quả chống cháy của vật liệu polyme ở hàm lượng phụ gia hợp lý, đồng thời hạn chế sự suy giảm các tính chất cơ học, đáp ứng yêu cầu cho các ứng dụng thực tiễn.

Trên cơ sở đó, luận án đã tiến hành tổng hợp và biến tính một số vật liệu cấu trúc nano có cấu trúc độc đáo và khả năng chống cháy hiệp đồng cao bao gồm graphite có khả năng giãn nở nhiệt, nanoclay và vật liệu khung hữu cơ-kim loại. Việc biến tính các vật liệu này bằng các tác nhân phù hợp nhằm cải thiện khả năng tương hợp và phân tán của chúng trong các nền polyme đích, đồng thời nâng cao khả năng chống cháy của chúng.

Bên cạnh đó, luận án cũng chú trọng đến việc hữu cơ hóa bề mặt các phụ gia chống cháy vô cơ thương mại nhằm nâng cao mức độ tương hợp pha và khả năng phân tán của chúng trong các nền polyme cụ thể. Điều này không chỉ góp phần hạn chế sự suy giảm các tính chất cơ học mà còn giúp cải thiện hiệu quả chống cháy của composít.

Cuối cùng, trên các nền polyme điển hình bao gồm PP, PE và epoxy, luận án đã chế tạo các composít chống cháy hiệu năng cao thông qua việc kết hợp hợp lý các vật liệu cấu trúc nano, các vật liệu lai đã tổng hợp và các phụ gia chống cháy vô cơ đã được hữu cơ hóa. Đồng thời, cơ chế chống cháy hiệp đồng giữa các tổ hợp phụ gia đã được nghiên cứu một cách có hệ thống bằng các phương pháp phân tích hiện đại.

Những kết quả thu được không chỉ góp phần bổ sung cơ sở khoa học cho lĩnh vực chống cháy, mà còn định hướng cho việc thiết kế và phát triển các hệ vật liệu chống cháy mới theo hướng hiệu quả cao, bền vững và có khả năng ứng dụng thực tiễn cao.

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM, PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. HÓA CHẤT VÀ THIẾT BỊ

Bảng 2.1. Hóa chất và dụng cụ, thiết bị thí nghiệm sử dụng trong luận án

Dụng cụ, hoá chất			
STT	Tên	Thông số kỹ thuật	Xuất xứ
1	Graphite dạng tấm	Kích thước hạt +50, +80, +100, +150 và +200 mesh	ACS Materials - Mỹ
2	Sodium montmorillonite (Na-MMT)	Tỷ trọng 2-3 g/cm ³	Fluorochem Limited - Anh
3	Arquad MCB-80	80% coco(fractionated)benzyl dimethylammonium chloride	Akzo Nobel Surface Chemistry Pte Ltd. - Thụy Điển
4	9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO)	Độ tinh khiết 97%	Macklin - Trung Quốc
5	Iron(III) chloride hexahydrate (FeCl ₃ .6H ₂ O)	Độ tinh khiết 97%	Fisher Scientific - Mỹ
6	2-aminoterephthalic acid (H ₂ BDC-NH ₂)	Độ tinh khiết 98,5%	Fisher Scientific - Mỹ
7	N-chlorosuccinimide (NCS)	Độ tinh khiết 98%	Sigma - Mỹ
8	Triethylamine (TEA)	Độ tinh khiết ≥ 99%	Fisher Scientific - Mỹ
9	Dung dịch formaldehyde	Nồng độ 37%	Sigma - Mỹ
10	Melamine (MEL)	Độ tinh khiết 99%	Sigma - Mỹ
11	Aluminum hydroxide (ATH)	Kích thước hạt ≤ 10 μm	Trung Quốc
12	Magnesium hydroxide (MH)	Kích thước hạt ≤ 10 μm	Trung Quốc
13	Phốt pho đỏ (RP)	Độ tinh khiết ≥ 97%	Sigma Aldrich - Mỹ
14	Melamine cyanurate (MC)	Độ tinh khiết > 98%	Sigma Aldrich - Mỹ
15	Ammonium polyphosphate (APP)	Dạng II, n > 1000	Macklin - Trung Quốc

16	Cloisite 15A	Khoảng cách lớp cơ bản 31,5 Å, hàm lượng chất biến tính 125 meq/100g clay.	Southern Clay Products Inc. - Mỹ;
17	Magnesium stearate (mgst)	Hàm lượng stearic và palmitic acid $\geq 90\%$, hàm lượng stearic acid $\geq 40\%$ (GC), hàm lượng magnesium 4,0-5,0%	Sigma Aldrich-Mỹ
18	Calcium stearate (cast)	Hàm lượng Ca 6,6-7,4%	Sigma Aldrich-Mỹ
19	Poly(methylhydrosiloxane) (PMHS)	Độ nhớt 15-40 mPa.s (20°C)	Sigma Aldrich-Mỹ
20	Dầu silicone (si)	Độ nhớt 1000 cSt (25°C)	Sigma Aldrich-Mỹ
21	Polypropylene (PP)	Mã thương mại Advanced-PP 1102K, tỷ trọng = 0,91 g/cm ³ , MFI (230°C/ 2,16 kg) = 3,4 g/10 phút	Advanced Petrochemical Company - Saudi Arab
22	Polyethylene tỷ trọng cao (HDPE)	Mã thương mại HDPE 6100, tỷ trọng = 0,952 g/cm ³ , MFI = 0,052 g/10 phút	SK global chemical - Hàn Quốc
23	Nhựa epoxy (EP)	Mã thương mại LR 385, giá trị đương lượng epoxy = 160-170 g/ đương lượng, giá trị epoxy = 0,58-0,64 đương lượng/ 100 g, độ nhớt = 700-1050 mPas	Hexion Specialty Chemicals - Đức
24	Chất đóng rắn	Mã thương mại LH 386, giá trị amin = 480-550 mg KOH/g, độ nhớt = 40-90 mPas	Hexion Specialty Chemicals - Đức
25	Sulfuric acid (H ₂ SO ₄ , nồng độ 95-98%); potassium permanganate (KMnO ₄ , $\geq 99,5\%$); ammonium nitrate (NH ₄ NO ₃ , $\geq 99,0\%$); urea ($\geq 99,0\%$); dung dịch formaldehyde (nồng độ 37-40%); sodium carbonate (Na ₂ CO ₃ , $\geq 99,8\%$); và các dung môi N,N-dimethylformamide (DMF), dichloromethane (DCM), toluene, methanol (cấp độ phân tích) có xuất xứ Trung Quốc.		

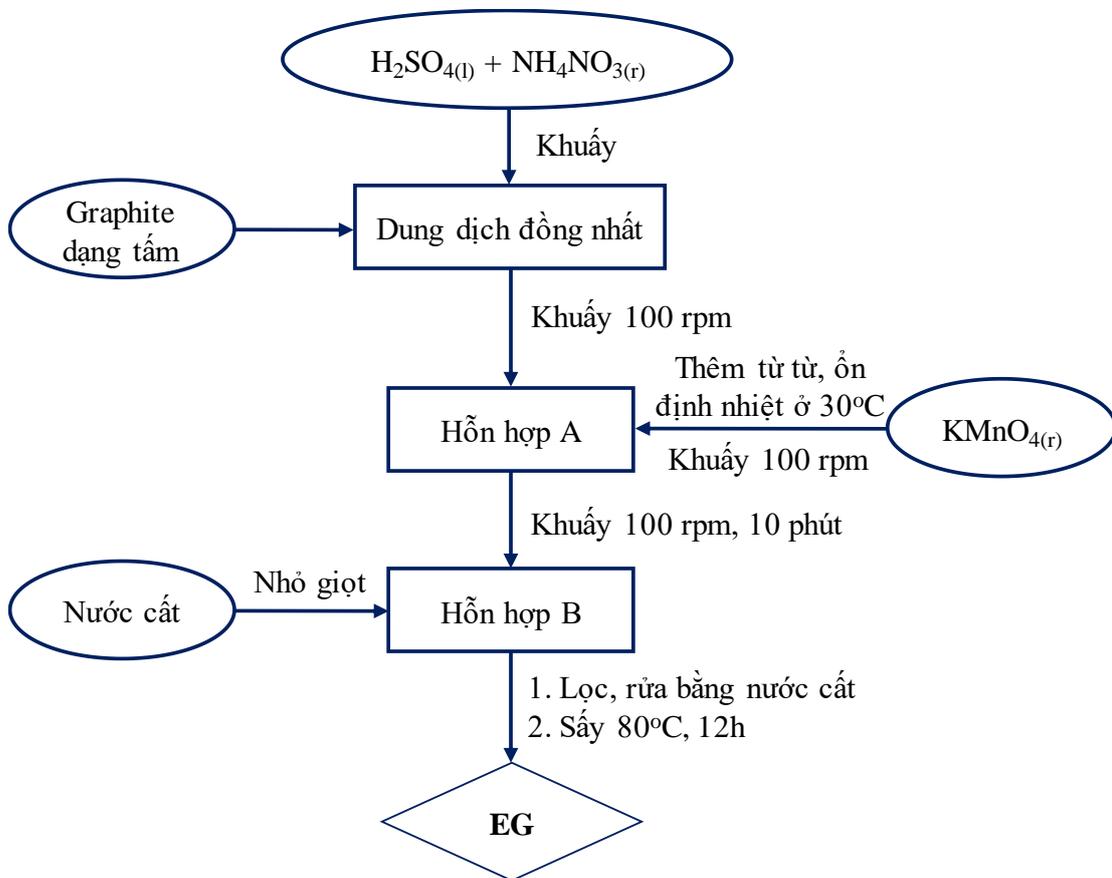
❖ **Thiết bị thí nghiệm và gia công:** Tủ sấy thép không gỉ (Mommert – Đức), tủ sấy chân không (OV-01, JEIO Tech 0– Hàn Quốc), bể rung siêu âm (Elmasonic S 100H, Elma – Đức), cân kỹ thuật điện tử 2 số (PA4102, Ohaus – Mỹ), cân phân tích điện tử 4 số (PA214, Ohaus – Mỹ), máy khuấy từ gia nhiệt (RCT basic, IKA – Đức), máy ly tâm lạnh (Z326K, Hermle - Đức), hệ thiết bị cắt quay (Rotavapor R-300, Büchi – Thụy Sĩ), máy nghiền bi hành tinh đơn

(Fritsch Pulverisette 6, Fritsch – Đức), thiết bị trộn kín (Haake Rheomix 610, Thermo Fisher Scientific – Mỹ), máy ép thủy lực (Toyoseiki, Nhật Bản).

2.2. PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO VÀ BIẾN TÍNH VẬT LIỆU CẤU TRÚC NANO

2.2.1. Tổng hợp graphite có khả năng giãn nở nhiệt

Graphite có khả năng giãn nở nhiệt (EG) được tổng hợp bằng phương pháp hóa học đi từ nguồn graphite dạng tấm với các kích thước hạt khác nhau, trong đó KMnO_4 đóng vai trò tác nhân oxy hóa, NH_4NO_3 là tác nhân trợ oxy hóa và H_2SO_4 vừa là tác nhân xen kẽ vừa là môi trường cho phản ứng oxy hóa [103].



Hình 2.1. Quy trình tổng hợp graphite có khả năng giãn nở nhiệt

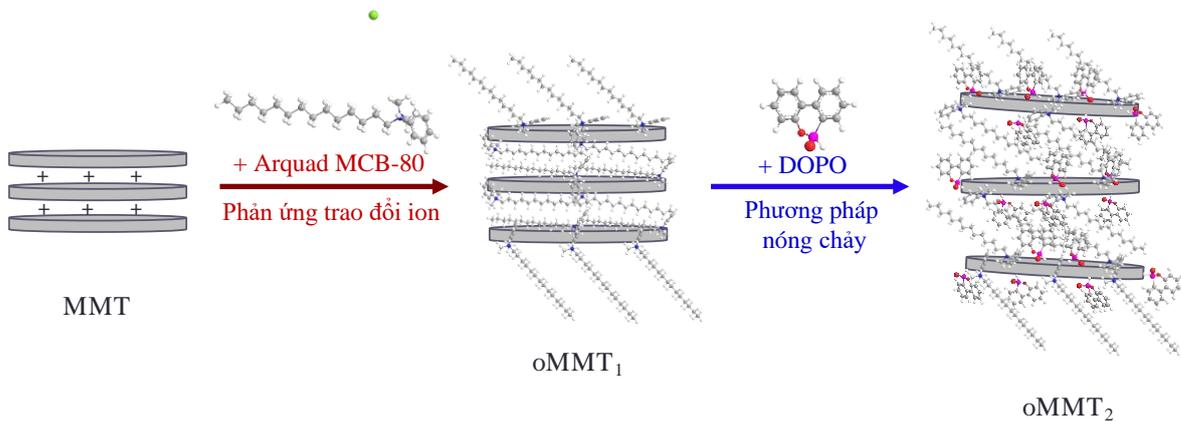
Quy trình tổng hợp EG được thể hiện trong sơ đồ Hình 2.1 và được mô tả chi tiết như sau: Đầu tiên, 1,2 g NH_4NO_3 và 80 ml H_2SO_4 98% được cho vào một cốc thủy tinh và hỗn hợp được khuấy nhẹ cho đến khi thu được dung dịch đồng nhất. Tiếp theo, 10 g graphite được phân tán vào trong dung dịch này và thu được hỗn hợp A. Sau đó, 4,5 g KMnO_4 được thêm từ từ vào hỗn hợp A trong điều kiện khuấy liên tục ở tốc độ 100 vòng/phút, đồng thời duy trì nhiệt độ của hệ phản ứng ở khoảng 30°C . Sau khi hoàn tất quá trình bổ sung KMnO_4 ,

hệ phản ứng tiếp tục được khuấy thêm 10 phút (Hỗn hợp B). Tiếp theo, nước cất được nhỏ từ từ vào hỗn hợp B nhằm pha loãng môi trường acid và làm dừng quá trình phản ứng. Chất rắn thu được sau phản ứng được lọc và rửa nhiều lần bằng nước cất để loại bỏ acid tự do và các chất phản ứng còn dư. Cuối cùng, mẫu được sấy ở 80°C trong 12 giờ để loại ẩm và thu được sản phẩm EG.

Quy trình tổng hợp tương tự nhau được áp dụng để chuẩn bị các mẫu EG với kích thước hạt khác nhau (EG₅₀, EG₈₀, EG₁₀₀, EG₁₅₀, EG₂₀₀), tương ứng với graphite nguyên liệu có kích thước +50, +80, +100, +150 và +200 mesh.

2.2.2. Tổng hợp nanoclay hữu cơ

Nanoclay hữu cơ được tổng hợp sử dụng kết hợp hai phương pháp: phương pháp trao đổi cation và phương pháp nóng chảy [104]. Quy trình tổng hợp nanoclay hữu cơ được mô phỏng như trong Hình 2.2.



Hình 2.2. Mô hình tổng hợp nanoclay hữu cơ

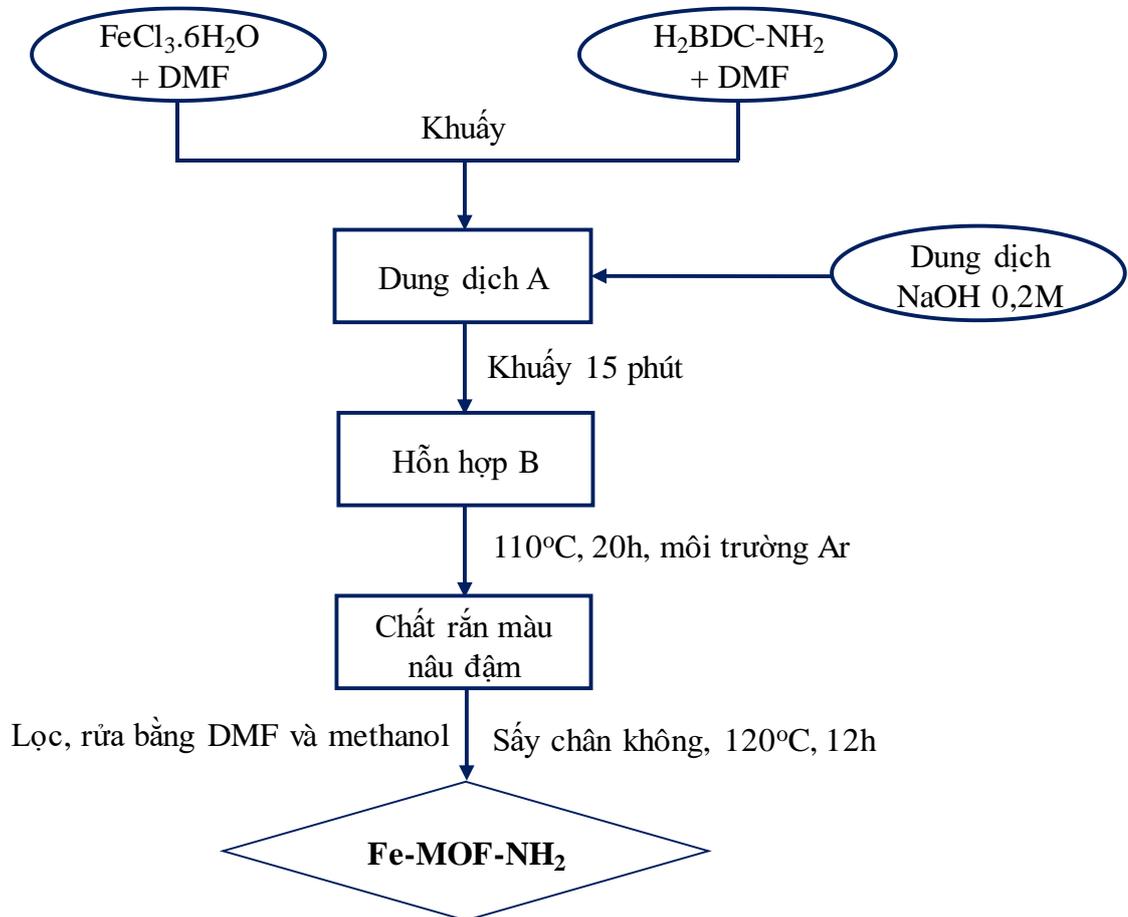
Quy trình tổng hợp nanoclay hữu cơ chi tiết như sau:

Bước 1, nanoclay hữu cơ được chuẩn bị bằng phản ứng trao đổi cation giữa montmorillonite và muối amin bậc bốn Arquad MCB-80. 10 g Na-MMT được phân tán trong 500 ml nước cất và được khuấy liên tục trong 24 h để thu được dạng huyền phù. 1,5 g amin được hòa tan trong 25 ml nước cất và được nhỏ giọt từ từ vào hệ huyền phù đã được gia nhiệt tới 80°C. Kết thúc quá trình nhỏ giọt, hệ tiếp tục được khuấy và duy trì nhiệt độ ở 80°C trong 4 giờ. Sau đó, chất rắn được lọc và rửa nhiều lần với nước cất để loại bỏ amin dư và muối tạo thành trong quá trình phản ứng. Mẫu sau đó được sấy khô ở 100°C trong 12 giờ và được nghiền để thu được dạng bột đồng nhất của MMT biến tính hữu cơ, ký hiệu là oMMT₁.

Bước 2, oMMT₁ thu được ở bước 1 được thêm từ từ vào DOPO đã được đun nóng chảy ở 140°C (theo tỷ lệ khối lượng oMMT₁/DOPO = 1/2) trong điều kiện khuấy liên tục ở 300 vòng/phút trong 5 giờ. Hỗn hợp sau đó được rửa với dung môi DCM để loại bỏ DOPO tự do. Cuối cùng, mẫu được sấy ở 80°C trong 8 giờ, sau đó được nghiền để thu được dạng bột đồng nhất. Sản phẩm thu được được ký hiệu là oMMT₂.

2.2.3. Tổng hợp vật liệu Fe-MOF-NH₂

Vật liệu khung hữu cơ-kim loại Fe-MOF-NH₂ được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi [105], với quy trình tổng hợp được thể hiện trong sơ đồ Hình 2.3.



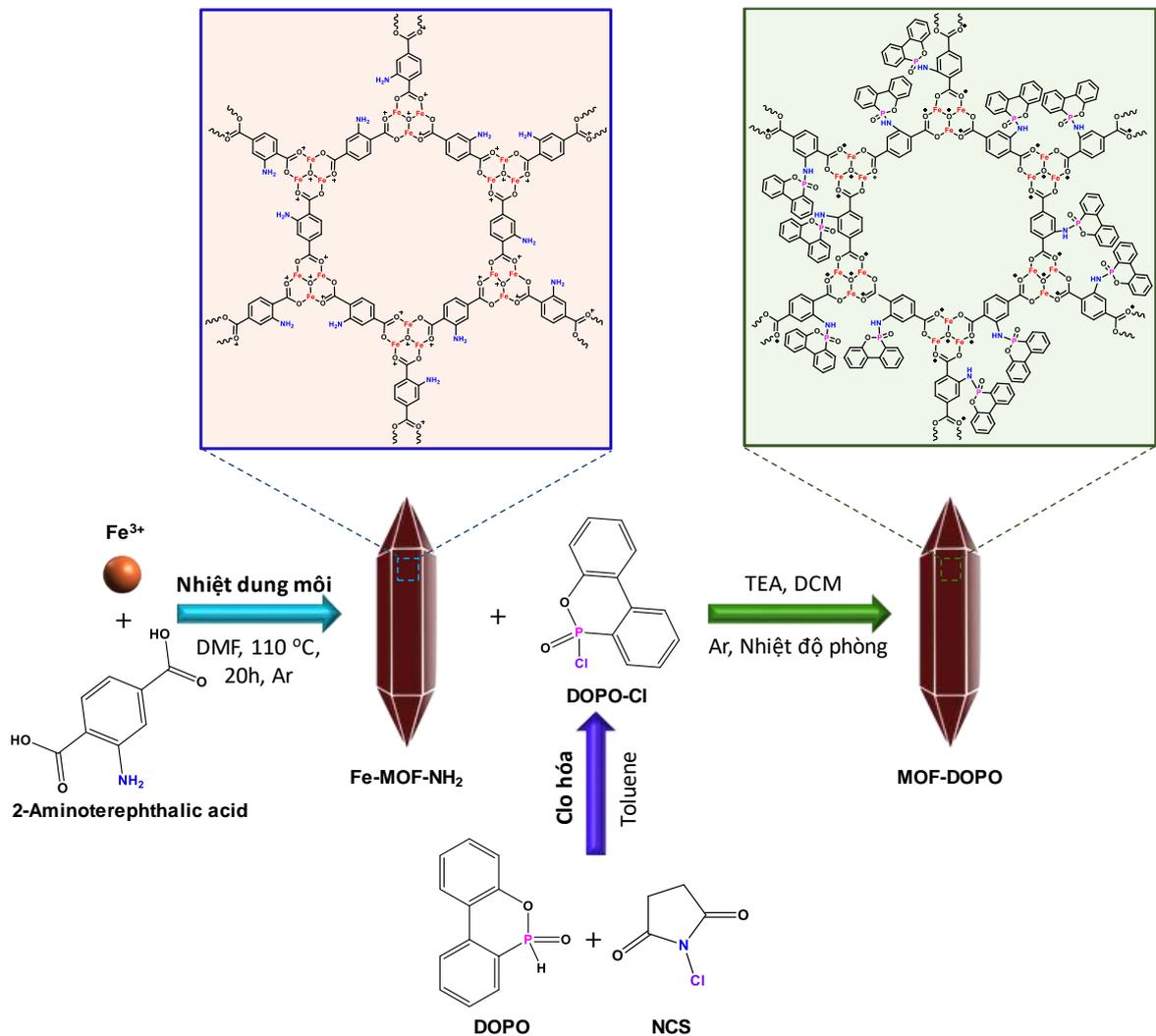
Hình 2.3. Quy trình tổng hợp vật liệu Fe-MOF-NH₂

Trước tiên, 20 g FeCl₃.6H₂O được hòa tan trong 340 mL DMF, đồng thời, 13,4 g H₂BDC-NH₂ được hòa tan trong 400 mL DMF. Hai dung dịch này sau đó được trộn vào nhau và thu được dung dịch A. Tiếp theo, 148 mL dung dịch NaOH 0,2 M được bổ sung vào dung dịch A và hệ được khuấy thêm 15 phút, thu được hỗn hợp B. Hỗn hợp này sau đó được ủ nhiệt ở 110°C trong môi

trường khí argon trong 20 giờ. Sau khi phản ứng kết thúc, sản phẩm rắn được thu hồi bằng ly tâm, sau đó được rửa nhiều lần bằng DMF và methanol để loại bỏ tạp chất. Cuối cùng, mẫu được sấy trong tủ sấy chân không ở 120°C trong 12 giờ, thu được bột Fe-MOF-NH₂ màu nâu đậm.

2.2.4. Biến tính Fe-MOF-NH₂ với DOPO

Vật liệu lai MOF-DOPO đã được tổng hợp thông qua phản ứng thế nucleophin giữa Fe-MOF-NH₂ và DOPO-Cl [105]. Quy trình tổng hợp được minh họa như Hình 2.4.



Hình 2.4. Sơ đồ minh họa quy trình tổng hợp vật liệu MOF-DOPO

2.2.4.1. Clo hóa DOPO

1,48 g NCS (1,2 eq) được hòa tan trong 30 mL toluene, sau đó thêm từ từ 2,0 g DOPO (1,0 eq) vào dung dịch trên trong điều kiện khuấy liên tục. Hỗn hợp phản ứng được khuấy qua đêm ở 50°C. Sau khi phản ứng kết thúc, các sản phẩm phụ không tan được loại bỏ bằng phương pháp lọc, và dung dịch lọc được

loại bỏ dung môi bằng phương pháp cất quay để thu được sản phẩm dạng gel màu vàng nhạt (2,23 g, hiệu suất ~ 96%), ký hiệu là DOPO-Cl. Phổ ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) của DOPO-Cl (Phụ lục) thể hiện các tín hiệu đặc trưng của các proton aromatic ở δ 8,07 (dd, $J = 16,2; 7,2$ Hz, 1H), 8,0-7,94 (m, 2H), 7,78 (m, 1H), 7,57 (m, 1H), 7,45 (t, $J = 7,8$ Hz, 1H), 7,36 (m, 1H), 7,30-7,27 (m, 1H). Đáng chú ý, trên phổ của DOPO-Cl không xuất hiện tín hiệu ở δ 8,53 ppm, đặc trưng cho liên kết P-H trong DOPO, chứng tỏ sự chuyển hóa từ liên kết DOPO thành liên kết P-Cl. Hơn nữa, phổ ^{31}P NMR (243 MHz, CDCl_3) của mẫu DOPO-Cl (Phụ lục) xuất hiện tín hiệu ở δ 20,0 ppm, chứng tỏ sự hình thành liên kết P-Cl [106]. Những kết quả này chứng minh sự tổng hợp thành công của DOPO-Cl.

2.2.4.2. Tổng hợp MOF-DOPO

2,23 g DOPO-Cl được hòa tan trong 20 mL DCM trong môi trường khí argon. Đồng thời, 10,0 g Fe-MOF-NH₂ được phân tán trong 70 mL DCM, sau đó 3,76 mL TEA được thêm vào hỗn hợp và khuấy liên tục trong 10 phút. Tiếp theo, dung dịch DOPO-Cl được nhỏ giọt từ từ vào hệ trên. Kết thúc quá trình bổ sung DOPO-Cl, hỗn hợp phản ứng được tiếp tục khuấy trong 24 giờ ở nhiệt độ phòng trong môi trường argon. Sản phẩm rắn thu được được lọc, rửa ba lần bằng DCM và sấy chân không ở 80°C trong 12 giờ để thu được MOF-DOPO dạng bột.

2.3. PHƯƠNG PHÁP HỮU CƠ HÓA BỀ MẶT CÁC PHỤ GIA CHỐNG CHÁY THƯƠNG MẠI

2.3.1. Hữu cơ hóa bề mặt các phụ gia chống cháy bằng phương pháp nghiền khô

Các hợp chất magnesium stearate, calcium stearate, poly(methylhydrosiloxane) và dầu silicone được sử dụng để hữu cơ hóa bề mặt các phụ gia chống cháy bao gồm ATH, MH, RP và MC. Quá trình biến tính bề mặt các phụ gia chống cháy vô cơ này được thực hiện bằng phương pháp nghiền khô. Quy trình cụ thể như sau: Các phụ gia được sấy để loại ẩm trước khi tiến hành quá trình biến tính bề mặt. Cân một lượng nhất định của ATH/MH/RP/hoặc MC cho vào cối của máy nghiền bi hành tinh Fritsch Pulverisette, sau đó 3 wt% tác nhân tương hợp được thêm vào cối và tiến hành nghiền hỗn hợp với tốc độ 400 vòng/phút trong vòng 15 phút (đối với ATH,

MH và MC) hoặc trong 10 phút (đối với RP). Kết thúc quá trình nghiền, phần bột được rây qua rây và thu được các phụ gia chống cháy đã được hữu cơ hóa bề mặt ở dạng bột mịn. Ngoài ra, các ATH, MH, RP và MC không được biến tính cũng được nghiền ở cùng điều kiện để làm mẫu so sánh khả năng phân tán với các mẫu đã được hữu cơ hóa bề mặt.

Sau khi so sánh khả năng phân tán của các mẫu ATH, MH, RP và MC đã được hữu cơ hóa bề mặt với các tác nhân tương hợp khác nhau để xác định tác nhân biến tính phù hợp, hàm lượng tối ưu của chất tương hợp phù hợp sẽ tiếp tục được khảo sát. Cụ thể, các phụ gia chống cháy ATH, MH, RP và RP được xử lý bề mặt với tác nhân biến tính phù hợp nhất ở các hàm lượng khác nhau (0, 1, 3 và 5 wt%) bằng quy trình biến tính tương tự như trên. Tính kỵ nước của các mẫu được nghiên cứu bằng phương pháp đo góc tiếp xúc giọt nước.

2.3.2. Tổng hợp vật liệu cấu trúc lõi-vỏ APP@UMF

Ammonium polyphosphate được bao bọc bằng lớp vỏ polyme urea-melamine-formaldehyde (UMF) để thu được vật liệu cấu trúc lõi-vỏ APP@UMF, theo quy trình đã được công bố trước đó [24]. Các bước tổng hợp chi tiết được trình bày dưới đây.

2.3.2.1. Tổng hợp tiền polyme UMF

Hỗn hợp gồm 10 g urea, 10 g melamine, 50 mL nước cất và 10,16 mL dung dịch formaldehyde 37% được cho vào một bình cầu và khuấy đều. Giá trị pH của hệ được điều chỉnh về 8-9 bằng dung dịch Na_2CO_3 10 wt%. Hỗn hợp sau đó được gia nhiệt ở 80°C trong 1 giờ trong điều kiện khuấy liên tục để tạo thành dung dịch tiền polyme UMF.

2.3.2.2. Tổng hợp APP@UMF

40 g APP được phân tán trong 100 mL ethanol, sau đó thêm từ từ dung dịch UMF vừa tổng hợp vào trong khi khuấy liên tục. Hỗn hợp được điều chỉnh pH về 4-5 bằng dung dịch H_2SO_4 1 M, và gia nhiệt ở 80°C trong 3 giờ. Sản phẩm rắn thu được được lọc, rửa bằng ethanol và sấy ở 80°C trong 8 giờ, thu được APP@UMF.

2.4. PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO COMPOZIT CHỐNG CHÁY

2.4.1. Chế tạo compozit chống cháy trên nền nhựa polypropylene

Các compozit trên nền nhựa PP được chế tạo bằng phương pháp trộn nóng chảy. Hạt nhựa PP được sấy ở 80°C cho đến khi khối lượng không đổi nhằm loại bỏ hoàn toàn ẩm trước khi tiến hành chế tạo vật liệu compozit. Nhựa nền và các phụ gia chống cháy được trộn đều trong hệ thiết bị trộn kín Haake Rheomix 610 ở 175°C với tốc độ 50 vòng/phút trong vòng 8 phút. Sau đó, hỗn hợp compozit nóng chảy được đặt vào trong khuôn có kích thước 150 mm × 150 mm × 3,2 mm và được ép nóng ở 200°C dưới áp suất 12 MPa trong vòng 7 phút trên thiết bị ép thủy lực Toyoseiky để thu được các tấm mỏng. Mẫu sau đó được làm nguội ở nhiệt độ phòng, để ổn định trong 24 giờ và cuối cùng được cắt theo các kích thước tiêu chuẩn của các phép đo.

2.4.1.1. Khảo sát hiệu ứng chống cháy hiệp đồng của melamine cyanurate, phốt pho đỏ và graphite giãn nở nhiệt trên nền nhựa PP

Các thí nghiệm được thiết kế theo ba nhóm chính với tổng hàm lượng phụ gia được cố định ở mức 18 wt%, bao gồm: (i) các compozit chứa từng phụ gia chống cháy riêng lẻ (PP1-PP3); (ii) các compozit chứa đồng thời ba phụ gia chống cháy với tỷ lệ khối lượng bằng nhau (PP4-PP8); và (iii) các compozit chứa tổ hợp các phụ gia với các tỷ lệ khác nhau (PP6, PP10-PP12). Thiết kế này nhằm nghiên cứu hiệu ứng hiệp đồng giữa các phụ gia chống cháy RP, MC và EG với các kích thước hạt khác nhau trên nền nhựa PP, đồng thời đánh giá ảnh hưởng của tỷ lệ phối trộn giữa các phụ gia đến các tính chất của vật liệu. Ngoài ra, compozit chứa phụ gia chưa được hữu cơ hóa bề mặt (PP9) được thiết kế nhằm đánh giá ảnh hưởng của việc biến tính phụ gia tới các tính chất của vật liệu. Công thức chi tiết của các mẫu compozit PP được trình bày trong Bảng 2.2.

Bảng 2.2. Thành phần của các compozit chống cháy trên nền nhựa PP

Mẫu	Thành phần (wt%)									
	PP	RP _{si}	MC _{pmhs}	RP _{raw}	MC _{raw}	EG ₅₀	EG ₈₀	EG ₁₀₀	EG ₁₅₀	EG ₂₀₀
PP0	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PP1	82	-	-	-	-	-	-	18	-	-

Mẫu	Thành phần (wt%)									
	PP	RP _{si}	MC _{pmhs}	RP _{raw}	MC _{raw}	EG ₅₀	EG ₈₀	EG ₁₀₀	EG ₁₅₀	EG ₂₀₀
PP2	82	18	-	-	-	-	-	-	-	-
PP3	82	-	18	-	-	-	-	-	-	-
PP4	82	6	6	-	-	6	-	-	-	-
PP5	82	6	6	-	-	-	6	-	-	-
PP6	82	6	6	-	-	-	-	6	-	-
PP7	82	6	6	-	-	-	-	-	6	-
PP8	82	6	6	-	-	-	-	-	-	6
PP9	82	-	-	6	6	-	-	6	-	-
PP10	82	7,2	4,8	-	-	-	-	6	-	-
PP11	82	4,8	7,2	-	-	-	-	6	-	-
PP12	82	4	8	-	-	-	-	6	-	-

Ký hiệu:

RP_{si} - Phốt pho đỏ được hữu cơ hóa bề mặt với 3 wt% dầu silicone;

MC_{pmhs} - Melamine cyanurate được hữu cơ hóa bề mặt với 3 wt% poly(methylhydrosiloxane);

RP_{raw}, MC_{raw} - Phốt pho đỏ và melamine cyanurate được nghiền ở cùng điều kiện nhưng không có mặt của tác nhân tương hợp;

EG₅₀-EG₂₀₀ - Graphite có khả năng giãn nở nhiệt kích thước hạt khác nhau được tổng hợp trong Mục 2.2.1.

2.4.1.2. Khảo sát hiệu ứng chống cháy hiệp đồng của magnesium hydroxide, phốt pho đỏ và graphite giãn nở nhiệt trên nền nhựa PP

Nhằm nghiên cứu hiệu ứng hiệp đồng giữa các phụ gia chống cháy RP, MH và EG₁₀₀ trên nền nhựa PP, các thí nghiệm được thiết kế theo hai nhóm chính với tổng hàm lượng phụ gia được cố định ở mức 18 wt%, bao gồm: (i) các composit chứa từng phụ gia chống cháy riêng lẻ (PP1, PP2, PP13); và (ii)

các composit chứa đồng thời ba phụ gia chống cháy với các tỷ lệ khác nhau (PP14-PP17). Bên cạnh đó, composit chứa các phụ gia chưa được xử lý bề mặt (PP18) được thiết kế nhằm đánh giá ảnh hưởng của việc biến tính phụ gia tới các tính chất của vật liệu. Công thức chi tiết của các mẫu composit được trình bày trong Bảng 2.3.

Bảng 2.3. Thành phần của các composit chống cháy trên nền nhựa PP

Mẫu	Thành phần (wt%)					
	PP	MH _{cast}	RP _{si}	EG ₁₀₀	MH _{raw}	RP _{raw}
PP13	82	18	-	-	-	-
PP14	82	6	6	6	-	-
PP15	82	7,2	4,8	6	-	-
PP16	82	8	4	6	-	-
PP17	82	9	3	6	-	-
PP18	82	-	-	6	7,2	4,8

Ký hiệu:

MH_{cast} - Magnesium hydroxide được hữu cơ hóa bề mặt với 3 wt% calcium stearate;

RP_{si} - Phốt pho đỏ được hữu cơ hóa bề mặt với 3 wt% dầu silicone;

MH_{raw}, RP_{raw} - Magnesium hydroxide và phốt pho đỏ được nghiền ở cùng điều kiện nhưng không có mặt của tác nhân tương hợp;

EG₁₀₀ - Graphite có khả năng giãn nở nhiệt kích thước hạt +100 mesh được tổng hợp trong Mục 2.2.1.

2.4.2. Chế tạo composit chống cháy trên nền nhựa polyethylene

Nhằm nâng cao hiệu quả chống cháy và hạn chế hiện tượng nhỏ giọt của composit PE chứa tổ hợp ATH/RP, nanoclay hữu cơ oMMT₂ được bổ sung vào hệ composit với tổng hàm lượng phụ gia không đổi là 20 wt% (mẫu PE3-PE6). Bên cạnh đó, Cloisite 15A (một nanoclay hữu cơ thương mại có khoảng cách lớp tương đương oMMT₂) cũng được sử dụng kết hợp với tổ hợp ATH/RP (mẫu PE2) nhằm so sánh với oMMT₂ tổng hợp.

Bảng 2.4. Thành phần của các composit chống cháy trên nền nhựa PE

Mẫu	Thành phần (wt%)				
	HDPE	ATH _{mgst}	RP _{si}	Cloisite 15A	oMMT ₂
PE0	100	-	-	-	-
PE1	80	12	8	-	-
PE2	80	10,2	6,8	3	-
PE3	80	11,4	7,6	-	1
PE4	80	10,8	7,2	-	2
PE5	80	10,2	6,8	-	3
PE6	80	9,0	6,0	-	5

Ký hiệu:

ATH_{cast} – Aluminum hydroxide được hữu cơ hóa bề mặt với 3 wt% magnesium stearate;

RP_{si} - Phốt pho đỏ được hữu cơ hóa bề mặt với 3 wt% dầu silicone;

Cloisite 15A - Nanoclay hữu cơ thương mại;

oMMT₂ - Nanoclay hữu cơ được tổng hợp trong Mục 2.2.2.

Hạt nhựa HDPE được sấy ở 80°C cho đến khi khối lượng không đổi nhằm loại bỏ hoàn toàn ẩm trước khi tiến hành chế tạo mẫu composit. Các vật liệu composit trên nền nhựa PE được chế tạo bằng phương pháp trộn nóng chảy với các công thức phối liệu được trình bày trong Bảng 2.4. Quá trình phối trộn được thực hiện ở nhiệt độ 180°C trong 8 phút với tốc độ quay roto 50 vòng/phút trên thiết bị trộn kín Haake Rheomix 610. Hỗn hợp nóng chảy sau khi trộn được ép nóng trong khuôn có kích thước 150 mm × 150 mm × 3,2 mm ở 200°C, dưới áp suất 12 MPa trong 7 phút bằng máy ép thủy lực Toyoseiky để tạo thành các tấm composit. Sau quá trình ép, mẫu được làm nguội ở nhiệt độ phòng, ổn định trong 24 giờ, sau đó được gia công theo các kích thước tiêu chuẩn phục vụ cho các phép đo và đánh giá tính chất vật liệu.

2.4.3. Chế tạo composit chống cháy trên nền nhựa epoxy

Vật liệu Fe-MOF-NH₂ hoặc MOF-DOPO được kết hợp với APP@UMF với các tỷ lệ khác nhau với tổng hàm lượng phụ gia được cố định ở mức 10 wt% nhằm nghiên cứu hiệu ứng chống cháy hiệp đồng giữa các phụ gia.

Bảng 2.5. Thành phần của các composit chống cháy trên nền nhựa epoxy

Mẫu	Thành phần (wt%)			
	EP	APP@UMF	Fe-MOF-NH ₂	MOF-DOPO
EP0	100	-	-	-
EP1	90	10	-	-
EP2	90	9	1	-
EP3	90	9	-	1
EP4	90	7	-	3
EP5	90	5	-	5

Các mẫu composit epoxy được chế tạo thông qua phương pháp đóng rắn với tỷ lệ khối lượng giữa nhựa epoxy và chất đóng rắn là 100:34. Trước tiên, MOF-DOPO được phân tán trong nhựa epoxy, trong khi APP@UMF được phân tán trong chất đóng rắn bằng phương pháp khuấy cơ học kết hợp siêu âm nhằm đảm bảo sự phân tán đồng đều của các phụ gia. Sau đó, hai hỗn hợp được trộn lại với nhau dưới điều kiện khuấy nhẹ để thu được hỗn hợp đồng nhất, rồi rót vào khuôn silicone có kích thước tiêu chuẩn. Quá trình đóng rắn được tiến hành ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ, sau đó ủ nhiệt ở 60°C trong 12 giờ để hoàn thiện quá trình đóng rắn và ổn định cấu trúc mạng polyme. Thành phần chi tiết của các mẫu composit epoxy được trình bày trong Bảng 2.5.

2.5. CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH VÀ ĐÁNH GIÁ TÍNH CHẤT VẬT LIỆU

- Hình thái bề mặt của các vật liệu được quan sát trên kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM) trên các thiết bị Hitachi S-4800 (Nhật Bản) và JSM-IT800 JEOL (Nhật Bản) tại của Viện Khoa học Vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam và Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội.

- Cấu trúc tinh thể của vật liệu được xác định bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) sử dụng thiết bị D8 ADVANCE Bruker (Đức) (nguồn bức xạ Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$)) thuộc Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên - Đại học Quốc gia

Hà Nội và Viện Hóa học - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Khoảng cách lớp cơ bản của các vật liệu được xác định dựa trên phương trình Bragg (Phương trình 2.1).

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad \text{hay} \quad d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (2.1)$$

Trong đó, n là bậc phản xạ ($n = 1$); λ là bước sóng của tia X sử dụng ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$); d là khoảng cách giữa các mặt phẳng tinh thể (\AA); và θ là góc nhiễu xạ (độ).

- Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) được ghi trên máy L1600400 PerkinElmer (Mỹ) tại Viện Hóa học - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Phép đo được thực hiện thông qua kỹ thuật ép viên KBr trong phạm vi số sóng từ $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ với độ phân giải 1 cm^{-1} .

- Phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) ^1H và ^{31}P của DOPO-Cl được phân tích trên hệ thiết bị AvanceNEO 600 MHz (Bruker, Đức) thuộc Viện Hóa học - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, sử dụng dung môi CDCl_3 .

- Thể tích giãn nở (EV) của các mẫu EG được xác định theo phương pháp tham khảo trong tài liệu [107], trong dải nhiệt độ từ 200 đến 700°C . Cụ thể, cân $0,5 \text{ g}$ mẫu EG bằng cân phân tích bốn số với độ chính xác $\pm 0,1 \text{ mg}$, sau đó cho mẫu vào cốc thạch anh hình trụ dung tích 250 mL , có chia vạch thể tích và không đậy nắp. Lò nung được gia nhiệt trước đến nhiệt độ khảo sát, sau đó cốc thạch anh chứa mẫu được đặt vào lò và giữ trong 5 phút để đảm bảo sự giãn nở diễn ra hoàn toàn. Kết thúc quá trình gia nhiệt, cốc được lấy ra, để nguội về nhiệt độ phòng và ghi nhận thể tích của mẫu sau giãn nở. Giá trị EV được tính toán theo phương trình (2.2). Tại mỗi mức nhiệt độ khảo sát, phép đo được thực hiện ba lần dưới cùng điều kiện thí nghiệm; giá trị thể tích giãn nở được cáo cáo là trung bình cộng của ba lần đo.

$$EV = V/g \quad (2.2)$$

Trong đó, EV là thể tích giãn nở của EG (mL/g); V là thể tích giãn nở của mẫu sau khi nung (mL); g là khối lượng của mẫu đo (g).

- Thành phần và sự phân bố nguyên tố trong các mẫu được phân tích bằng phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS và EDS-mapping). Phép đo được thực hiện trên kính hiển điện tử quét phát xạ trường Hitachi S-4800 tích hợp đầu dò Horiba 7593-H (Nhật Bản) thuộc viện Khoa học Vật liệu, và kính hiển vi điện

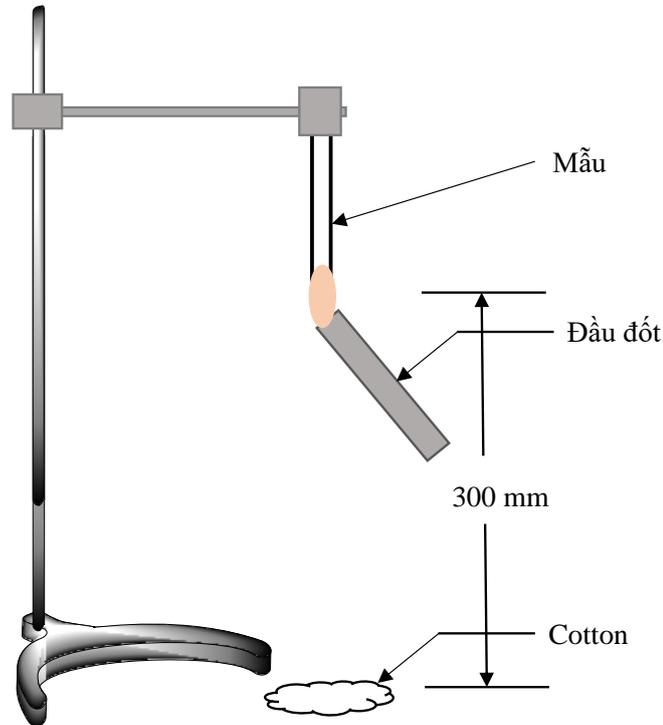
tử quét phát xạ trường JSM-IT800 JEOL tích hợp đầu dò Ultim Max 65 (Oxford Instruments, Nhật Bản) thuộc trường Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội.

- Độ ưa nước/ kỵ nước của bề mặt vật liệu được đánh giá thông qua góc tiếp xúc giọt nước (θ). Góc tiếp xúc của giọt nước và bề mặt các vật liệu cho biết mức độ hữu cơ hóa bề mặt của vật liệu, góc tiếp xúc càng lớn thể hiện mức độ bao bọc của các hợp chất hữu cơ trên bề mặt vật liệu càng cao. Dựa trên giá trị góc tiếp xúc, tính chất bề mặt vật liệu có thể được phân loại thành siêu ưa nước với $\theta \sim 0^\circ$, ưa nước với $\theta < 90^\circ$ và kỵ nước với $\theta > 90^\circ$ [108]. Phép đo góc tiếp xúc giọt nước được đo theo phương pháp giọt cố định, sử dụng máy đo góc tiếp xúc General Type Phoenix 300, S.E.O (Hàn Quốc) tại Viện Vật lý – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Hình ảnh giao diện lỏng-khí ở trạng thái tĩnh được ghi lại và phân tích bằng phần mềm ImageJ để xác định giá trị góc tiếp xúc. Các mẫu được chuẩn bị bằng cách ép bột vật liệu lên đế thủy tinh để tạo thành một lớp mỏng, mịn và đồng đều. Kết quả được báo cáo là giá trị trung bình của ít nhất 3 phép đo tại các vị trí khác nhau trên bề mặt mẫu.

- Phương pháp kính hiển vi quang học được áp dụng để đánh giá khả năng phân tán của các phụ gia chống cháy thương mại trước và sau khi được xử lý bề mặt với các tác nhân hữu cơ. Mẫu quan sát được chuẩn bị như sau: Cân một lượng mẫu nhất định (4 mg) cho vào một lọ thủy tinh, sau đó thêm vào đó 10 ml dung môi hexane. Hỗn hợp sau đó được siêu âm trong vòng 1 phút và lắc đều để thu được huyền phù. Tiếp đó, một giọt huyền phù của từng mẫu được nhỏ lên bề mặt lam kính đã được làm sạch và để mẫu khô tự nhiên trong điều kiện phòng thí nghiệm nhằm hạn chế sự kết tụ thứ cấp. Các mẫu này sau đó được đưa lên hệ kính hiển vi quang học đảo ngược Eclipse Ts2 (Nikon, Nhật Bản) thuộc Viện Hóa học - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam và quan sát ở nhiều độ phóng đại khác nhau.

- Tính chất nhiệt của vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) trên thiết bị LABSYS Evo STA (Setaram, Pháp) thuộc Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội. Các phép đo được tiến hành trong khoảng nhiệt độ từ nhiệt độ phòng tới 900°C với tốc độ gia nhiệt $10^\circ\text{C}/\text{phút}$ trong môi trường không khí hoặc nitơ.

• Thử nghiệm cháy đứng UL-94 (UL94-V) là phương pháp đánh giá mức độ chống cháy của vật liệu khi tiếp xúc với ngọn lửa theo phương thẳng đứng. Phép đo được tiến hành theo tiêu chuẩn ASTM D3801. Mẫu thử có kích thước $125 \text{ mm} \times 13 \text{ mm} \times 3,2 \text{ mm}$ (dài \times rộng \times dày). Sơ đồ bố trí thử nghiệm UL94-V được minh họa trong Hình 2.5.



Hình 2.5. Mô hình đánh giá khả năng chống cháy theo phương pháp UL94-V

Nguyên tắc đo: Mẫu được đặt theo phương thẳng đứng và cố định một đầu bằng giá đỡ. Ngọn lửa có chiều cao khoảng 20 mm được đặt dưới đầu mẫu với góc nghiêng 45° trong 10 giây, sau đó được đưa ra ngoài, ghi nhận thời gian cháy lần thứ nhất của mẫu cho đến khi tắt (t_1). Ngay sau khi mẫu tắt cháy, ngọn lửa được áp trở lại vào đầu mẫu lần thứ hai trong 10 giây và thời gian cháy lần hai được ghi nhận (t_2). Mỗi phép thử được tiến hành trên 5 mẫu, đồng thời ghi lại các thông số bao gồm thời gian cháy (t_1 , t_2), thời gian cháy âm ỉ (t_3) và hiện tượng nhỏ giọt (nếu có).

Các tiêu chí phân loại và đánh giá kết quả đo của phép đo cháy đứng UL94-V được tổng hợp trong Bảng 2.6.

Các mẫu composit được đánh giá khả năng chống cháy thông qua phương pháp cháy đứng UL94-V, sử dụng thiết bị đo cháy đứng/cháy ngang

GT-MC35F-2 (Gester, Trung Quốc) tại Viện Hóa học – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Bảng 2.6. Tiêu chí phân loại khả năng chống cháy của vật liệu theo UL94-V

Tiêu chí	UL94-V		
	V-0	V-1	V-2
Thời gian cháy sau mỗi lần đốt của mỗi mẫu, t_1 hoặc t_2	≤ 10 s	≤ 30 s	≤ 30 s
Tổng thời gian cháy sau hai lần đốt của mỗi set đo (t_1+t_2 của 5 mẫu)	≤ 50 s	≤ 250 s	≤ 250 s
Thời gian cháy cộng thời gian cháy âm i của mỗi mẫu sau lần đốt thứ hai ($t_2+ t_3$)	≤ 30 s	≤ 60 s	≤ 60 s
Cho phép mẫu cháy tới kẹp giữ mẫu	Không	Không	Không
Bông chỉ thị bắt cháy do hạt lửa hoặc sự nhỏ giọt của mẫu	Không	Không	Có

- Chỉ số oxy giới hạn (LOI) là nồng độ oxy tối thiểu cần thiết để duy trì sự cháy của vật liệu, được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D2863. Các mẫu được chuẩn bị theo kích thước 125 mm × 13 mm × 3,2 mm (dài × rộng × dày).

Nguyên tắc đo: Mẫu được cố định theo phương thẳng đứng trong một ống thủy tinh chịu nhiệt hình trụ. Hỗn hợp khí oxy và nitơ được cấp từ phía dưới với tỷ lệ được điều chỉnh phù hợp với từng loại vật liệu và giá trị LOI ước tính ban đầu. Ngọn lửa môi được đưa vào đầu trên của mẫu đến khi mẫu bắt đầu cháy, ngọn lửa được rút ra và tiến hành ghi nhận thời gian cháy. Trong trường hợp mẫu tự tắt cháy trước 3 phút, nồng độ oxy được tăng lên và phép thử được lặp lại cho đến khi xác định được giá trị LOI nhỏ nhất tại đó mẫu duy trì sự cháy tối thiểu 3 phút. Giá trị này được ghi nhận là chỉ số oxy giới hạn của vật liệu. Thí nghiệm này được thực hiện trên thiết bị Yasuda 214 (Nhật Bản) thuộc Trường Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội.

- Thử nghiệm kéo của các mẫu composit được thực hiện theo tiêu chuẩn ISO 527 trên thiết bị AI-7000M (Gotech, Đài Loan) tại Viện Hóa học – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Mẫu thử có dạng mác chèo với chiều dài đo biến dạng (chiều dài Gauge) 50 mm. Độ bền va đập Izod không

khía được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D4812 bằng thiết bị TestResources (Mỹ) tại Viện Vật liệu Khoa học – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Mẫu đo có dạng hình chữ nhật với kích thước $64 \text{ mm} \times 13 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$. Tất cả các giá trị cơ tính được báo cáo là giá trị trung bình của 5 mẫu thử.

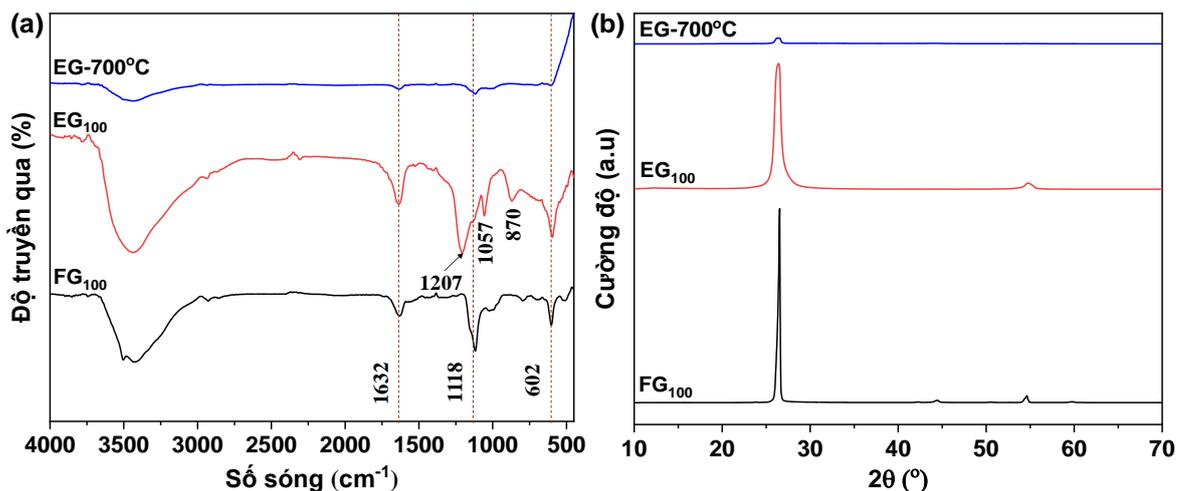
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. KẾT QUẢ TỔNG HỢP, BIẾN TÍNH VẬT LIỆU CẤU TRÚC NANO

3.1.1. Các đặc trưng của graphite có khả năng giãn nở nhiệt

3.1.1.1. Phổ FT-IR của graphite có khả năng giãn nở nhiệt

Phổ FT-IR của graphite dạng tấm có kích thước hạt +100 mesh (FG_{100}), graphite có khả năng giãn nở nhiệt (EG_{100}) và graphite giãn nở nhiệt (EG_{100} được xử lý nhiệt ở $700^{\circ}C$) ($EG-700^{\circ}C$) được thể hiện trong Hình 3.1a. Nhìn chung, các mẫu đều thể hiện các dải hấp thụ đặc trưng của cấu trúc graphite ở khoảng 1632 , 1118 và 602 cm^{-1} . So với FG_{100} , phổ FT-IR của EG_{100} xuất hiện thêm đỉnh hấp thụ mới ở 1207 cm^{-1} , được quy cho các dao động liên quan đến nhóm sulfate hoặc các tương tác C=S hình thành do quá trình xen kẽ của sulfuric acid vào giữa các lớp graphite [109]. Bên cạnh đó, các dải hấp thụ ở 1057 và 870 cm^{-1} liên quan tới dao động hóa trị C–O của các nhóm C–OH và các dao động hóa trị =C–H [110], cho thấy sự hình thành của các nhóm chức chứa oxy. Sau quá trình xử lý nhiệt, các dải hấp thụ đặc trưng của các nhóm chứa oxy trong phổ FT-IR của mẫu $EG-700^{\circ}C$ hầu như biến mất, chứng tỏ các nhóm này đã bị phân hủy nhiệt. Đồng thời, cường độ các đỉnh hấp thụ đặc trưng của graphite cũng suy giảm đáng kể, do phản ứng oxy hóa khử giữa carbon trong graphite và các hợp chất xen kẽ để giải phóng khí đẩy.



Hình 3.1. Phổ FT-IR (a) và giản đồ XRD (b) của FG_{100} , EG_{100} , $EG-700^{\circ}C$

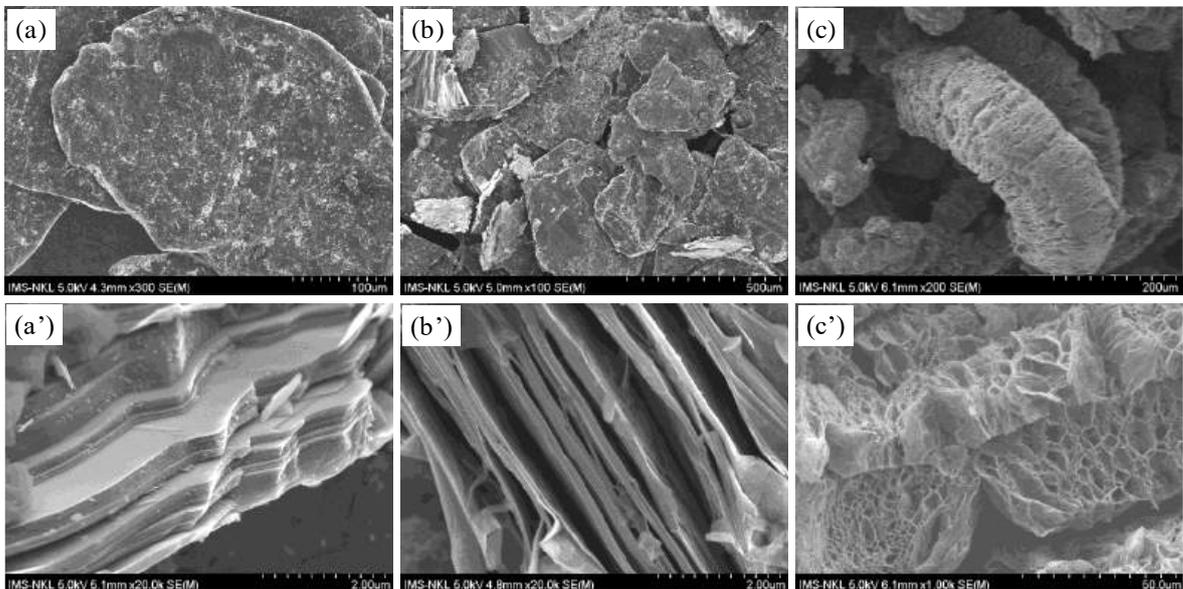
3.1.1.2. Cấu trúc và hình thái của graphite có khả năng giãn nở nhiệt

Giản đồ XRD của các mẫu FG_{100} , EG_{100} và $EG-700^{\circ}C$ được thể hiện trong Hình 3.1b. Mẫu FG_{100} thể hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại $2\theta = 26,53^{\circ}$

và $54,64^\circ$, tương ứng với các mặt tinh thể (002) và (004), với khoảng cách lớp $d_{002} = 0,3357$ nm và $d_{004} = 0,1678$ nm. Các đỉnh nhiễu xạ có cường độ cao và hình dạng sắc nét cho thấy graphite ban đầu có độ kết tinh cao với các lớp graphene được sắp xếp trật tự tốt.

Sau các quá trình oxy hóa – xen kẽ, đỉnh nhiễu xạ (002) của EG₁₀₀ dịch chuyển nhẹ về phía góc nhỏ hơn, tại $2\theta = 26,41^\circ$ ($d_{200} = 0,3372$ nm). Sự dịch chuyển này phản ánh sự gia tăng khoảng cách lớp cơ bản của graphite. Bên cạnh đó, cường độ đỉnh nhiễu xạ của EG₁₀₀ giảm và đỉnh trở nên rộng hơn so với FG₁₀₀, cho thấy mức độ trật tự tinh thể suy giảm do quá trình oxy hóa và xen kẽ không xảy ra đồng đều trên toàn bộ các lớp graphene.

Sau khi xử lý nhiệt ở 700°C , vị trí đỉnh tiếp tục dịch chuyển đến $2\theta = 26,35^\circ$ ($d_{002} = 0,3390$ nm), đồng thời cường độ đỉnh giảm mạnh và độ rộng đỉnh tăng đáng kể. Sự dịch chuyển này phản ánh sự gia tăng khoảng cách lớp cơ bản của graphite. Hiện tượng này liên quan tới sự bay hơi nhanh của các khí đẩy dẫn đến sự tách lớp mạnh của các lớp graphene, gây ra sự suy giảm trật tự lớp và độ tinh thể của trong EG- 700°C [111].



Hình 3.2. Hình thái của FG₁₀₀ (a, a'), EG₁₀₀ (b, b') và EG- 700°C (c, c')

Hình thái của FG₁₀₀, EG₁₀₀ và EG- 700°C được thể hiện trong Hình 3.2. Đối với mẫu FG₁₀₀, có thể thấy rằng trạng thái ban đầu của graphite tự nhiên là dạng tấm với cấu trúc phân lớp rõ rệt (Hình 3.2a, a'). Vật liệu được cấu tạo từ các lớp graphene xếp chồng sát chặt, với khoảng cách giữa các lớp rất nhỏ, khó quan sát rõ ở độ phóng đại thông thường. Đối với mẫu EG₁₀₀, vật liệu vẫn duy

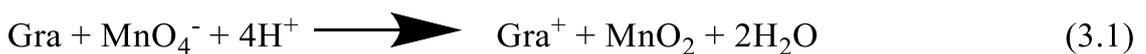
trì trạng thái dạng tấm xếp lớp điển hình của graphite, tuy nhiên cấu trúc phân lớp trở nên kém chặt chẽ hơn (Hình 3.2b, b'). Cụ thể, khoảng cách giữa các lớp tăng lên đáng kể, các lớp graphite bị tách thành những đơn vị có độ dày khoảng vài trăm nanomet. Đồng thời, hiện tượng cong mép lớp, phồng rộp và bóc tách cục bộ được quan sát rõ ràng ở các vùng rìa lớp (Hình 3.2b'). Những thay đổi hình thái này xuất phát từ quá trình oxy hóa cục bộ tại bề mặt và rìa lớp graphene, kết hợp với sự chèn xen của các tác nhân xen kẽ vào vùng gian lớp, làm suy yếu tương tác Van der Waals và gây nới lỏng cấu trúc xếp lớp ban đầu của graphite. Các kết quả quan sát hình thái này hoàn toàn phù hợp với sự gia tăng khoảng cách lớp và sự suy giảm trật tự tinh thể đã được xác nhận qua phân tích XRD.

Khi EG₁₀₀ được xử lý nhiệt ở 700°C, vật liệu xảy ra quá trình tách lớp mạnh mẽ, dẫn đến sự giãn nở thể tích đáng kể. Vật liệu EG-700°C thu được là graphite giãn nở với cấu trúc carbon xếp phân lớp, kéo dài và đan xen, đặc trưng cho cấu trúc “worm-like” thường được báo cáo trong các tài liệu quốc tế (Hình 3.2c, c').

3.1.1.3. Cơ chế xen kẽ

Trong cấu trúc graphite lý tưởng, các nguyên tử carbon liên kết với nhau theo mạng lục giác tạo thành các lớp graphene và các lớp này xếp chồng song song, liên kết với nhau bằng lực Van der Waals yếu. Tuy nhiên, do các yếu tố địa chất và quá trình hình thành tự nhiên, cấu trúc graphite thực tế thường không hoàn hảo. Như thể hiện trong Hình 3.2a', một số lớp graphene bị lệch trục hoặc dịch chuyển tương đối, song nhìn chung cấu trúc xếp lớp sít vẫn được duy trì.

Trong nghiên cứu này, KMnO₄/H₂SO₄/NH₄NO₃ được sử dụng như một hệ oxy hóa và tác nhân xen kẽ. Các phản ứng chính trong quá trình tổng hợp EG có thể mô tả như sau (Gra là ký hiệu của graphite):



Phản ứng 3.1. Mô tả quá trình oxy hóa cục bộ graphite



Phản ứng 3.2. Quá trình xen kẽ H₂SO₄ vào giữa các lớp graphite

Các nguyên tử carbon ở rìa tinh thể graphite, do tồn tại các electron chưa ghép đôi, có hoạt tính cao hơn so với các nguyên tử carbon nằm sâu bên trong lớp graphene. Do đó, quá trình oxy hóa ban đầu xảy ra ưu tiên tại các vị trí này, làm mất electron và tạo ra các vùng graphite mang điện tích dương cục bộ. Nhờ hệ π liên hợp kéo dài, điện tích dương có thể được phân bố dọc theo mặt phẳng lớp graphene, tạo điều kiện thuận lợi cho sự xen kẽ của các anion.

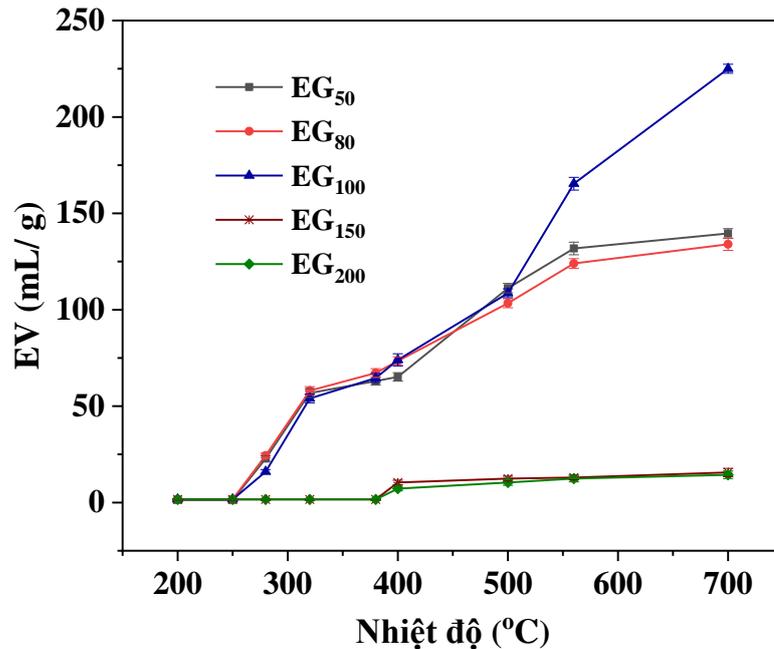
Song song với quá trình oxy, các nhóm chức chứa oxy như hydroxyl, epoxy và carboxyl được hình thành tại các vị trí khuyết tật và rìa lớp. Khi mật độ điện tích dương trong các lớp graphene tăng lên đến một ngưỡng nhất định, lực đẩy tĩnh điện giữa các lớp làm cho khoảng cách lớp tăng nhẹ. Đồng thời, các anion HSO_4^- và NO_3^- trong môi trường phản ứng bị hút vào giữa các lớp thông qua tương tác tĩnh điện, dẫn đến sự hình thành các hợp chất graphite xen kẽ (graphite intercalation compounds – GICs).

Tuy nhiên, quá trình oxy hóa và xen kẽ không diễn ra đồng đều trên toàn bộ cấu trúc graphite. Chỉ một phần các lớp graphene được xen kẽ và giãn nở, trong khi phần còn lại vẫn giữ cấu trúc xếp lớp ban đầu. Do đó, EG thu được về bản chất vẫn duy trì cấu trúc tâm đặc trưng của graphite, nhưng đã trải qua quá trình mở rộng sơ bộ (Hình 3.2b'). Điều này giải thích tại sao vị trí các đỉnh nhiễu xạ 2θ trong phổ XRD của EG chỉ thay đổi không đáng kể so với graphite ban đầu.

Khi chịu tác động của nhiệt độ cao, các tác nhân xen kẽ (chủ yếu là H_2SO_4) và các nhóm chức chứa oxy trong cấu trúc graphite bị phân hủy nhiệt. Đồng thời, xảy ra phản ứng oxy hóa-khử cục bộ giữa carbon và H_2SO_4 tại các vị trí hoạt hóa, dẫn đến sự giải phóng nhanh chóng các sản phẩm khí như SO_2 , CO_2 và H_2O . Sự hình thành và thoát ra của một lượng khí lớn trong thời gian ngắn tạo ra áp suất nội tại đáng kể, đủ để phá vỡ các liên kết Van der Waals yếu giữa các lớp graphene, từ đó gây ra hiện tượng giãn nở mạnh theo phương vuông góc với mặt phẳng lớp (Hình 3.2c, c'). Kết quả là graphite giãn nở với thể tích tăng lên hàng trăm lần so với trạng thái ban đầu, từ đó hình thành cấu trúc carbon xốp thể tích lớn có khả năng cách nhiệt vượt trội. Trong quá trình cháy của các composit polyme, lớp than giãn nở này đóng vai trò như một hàng rào bảo vệ hiệu quả, hạn chế sự truyền nhiệt và sự xâm nhập của oxy vào khối vật liệu, từ đó góp phần nâng cao đáng kể hiệu quả chống cháy.

3.1.1.4. Ảnh hưởng của kích thước hạt đến thể tích giãn nở của graphite giãn nở nhiệt

Các graphite có khả năng giãn nở EG₅₀, EG₈₀, EG₁₀₀, EG₁₅₀ và EG₂₀₀ được tổng hợp trong cùng điều kiện, sử dụng graphite ban đầu có kích thước hạt tương ứng +50, +80, +100, +150 và +200 mesh. Thể tích giãn nở của EG được xác định ở nhiệt độ từ 200 đến 700°C và kết quả được thể hiện trong Hình 3.3.



Hình 3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới thể tích giãn nở của các EG có kích thước hạt khác nhau

Kết quả cho thấy kích thước hạt của graphite ban đầu có ảnh hưởng rõ rệt đến nhiệt độ bắt đầu giãn nở và thể tích giãn nở của EG. Cụ thể, các mẫu EG có kích thước hạt lớn hơn (EG₅₀, EG₈₀, EG₁₀₀) bắt đầu giãn nở ở nhiệt độ thấp hơn (khoảng 280°C), trong khi các mẫu có kích thước hạt nhỏ hơn (EG₁₅₀, EG₂₀₀) chỉ bắt đầu giãn nở ở nhiệt độ cao hơn (khoảng 400°C). Đồng thời, thể tích giãn nở cực đại của EG có xu hướng tăng khi kích thước hạt tăng đến một giá trị tối ưu, sau đó giảm khi kích thước hạt tiếp tục tăng.

Hiện tượng này có thể được giải thích dựa trên khả năng tích lũy áp suất nội tại do khí đẩy sinh ra trong cấu trúc phân lớp của graphite. Đối với các hạt có kích thước nhỏ (EG₁₅₀, EG₂₀₀), các khí đẩy sinh ra dễ dàng thoát ra ngoài trước khi đạt áp suất nội tại đủ lớn để tách các lớp graphene. Do đó, các mẫu này yêu cầu nhiệt độ cao hơn để đạt được áp suất cần thiết cho quá trình giãn nở, đồng thời thể tích giãn nở thu được bị hạn chế. Ngược lại, đối với các hạt

có kích thước quá lớn (EG₅₀ và EG₈₀), mặc dù khả năng giữ khí tốt hơn, quá trình oxy hóa – xen kẽ thường không xảy ra đủ sâu và đồng đều trong toàn bộ thể tích hạt graphite. Sự phân bố không đồng nhất của các tác nhân xen kẽ làm giảm lượng khí đẩy sinh ra ở các vùng bên trong, dẫn đến áp suất nội tại không đủ lớn hoặc không đủ đồng đều để gây tách lớp hoàn toàn, đặc biệt ở nhiệt độ cao. Đối với kích thước hạt trung bình (+100 mesh), các điều kiện về mức độ xen kẽ và khả năng giữ khí đạt được sự cân bằng tối ưu. Do đó, EG₁₀₀ thể hiện thể tích giãn nở vượt trội nhất trong các mẫu khảo sát.

Để làm rõ khả năng giãn nở của EG trong điều kiện nhiệt độ cao và vai trò tiềm năng của vật liệu trong cơ chế chống cháy, đặc tính giãn nở nhiệt của EG được khảo sát thông qua phép đo thể tích giãn nở theo nhiệt độ. Kết quả cho thấy thể tích giãn nở của EG tăng rõ rệt khi nhiệt độ xử lý tăng. Cụ thể, EV của EG₁₀₀ tăng mạnh từ 16 mL/g tại 280°C lên tới 225 mL/g khi được sốc nhiệt ở 700°C. Do quá trình giãn nở của EG phụ thuộc chủ yếu vào lực đẩy do khí tạo ra, nên việc xử lý ở nhiệt độ cao và tốc độ gia nhiệt nhanh giúp tạo áp suất lớn trong thời gian ngắn có thể đạt được thể tích giãn nở cao [47]. Ngược lại, gia nhiệt chậm hoặc ở nhiệt độ thấp, khí đẩy được sinh ra từ từ và dễ dàng thoát ra ngoài trước khi áp suất đạt đến ngưỡng cần thiết để tách các lớp graphite, dẫn đến thể tích giãn nở thấp hoặc thậm chí không xảy ra hiện tượng giãn nở.

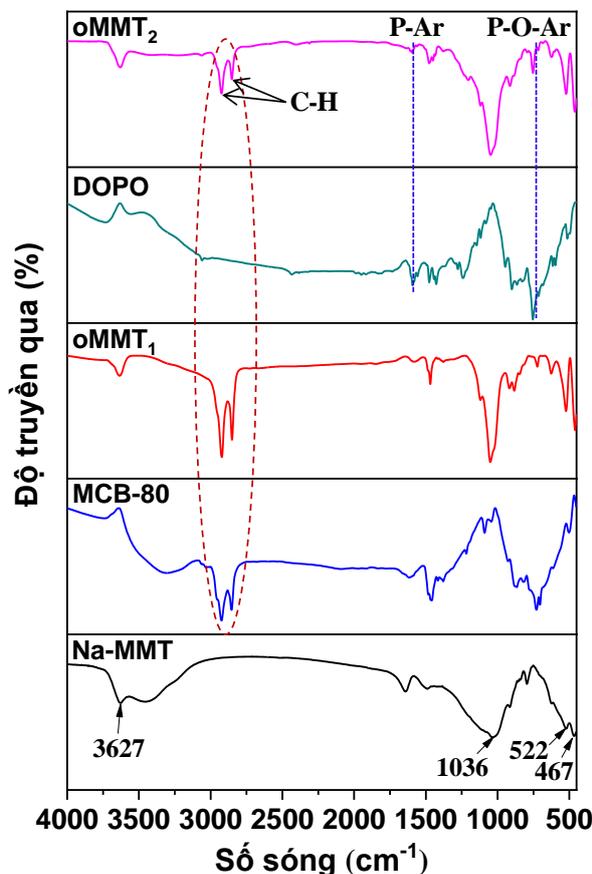
3.1.2. Các đặc trưng của nanoclay hữu cơ

3.1.2.1. Phổ FT-IR của các nanoclay hữu cơ

Hình 3.4 thể hiện phổ FT-IR của Na-MMT, arquad MCB-80, oMMT₁, DOPO và oMMT₂. Các đỉnh hấp thụ của MMT xuất hiện ở 3627, 1036, 522 và 467 cm⁻¹ lần lượt đặc trưng cho dao động hóa trị O-H của các nhóm hydroxyl cấu trúc, dao động hóa trị Si-O, Al-O và dao động biến dạng Si-O [112].

Ngoài các đỉnh đặc trưng của MMT, phổ FT-IR của oMMT₁ và oMMT₂ còn xuất hiện ba đỉnh mới ở 2922, 2850 và 1468 cm⁻¹ được quy cho dao động hóa trị bất đối xứng, đối xứng và dao động biến dạng C-H [112], chỉ ra sự có mặt của các phân tử hữu cơ trong mẫu. Ngoài ra, phổ FT-IR của oMMT₂ thể hiện sự có mặt của DOPO thông qua các đỉnh hấp thụ ở 1477 và 754 cm⁻¹ liên quan tới các liên kết P-Ar và P-O-Ar [113]. Hơn nữa, có sự dịch chuyển của dao động P-H từ 2435 và 2384 cm⁻¹ (trong DOPO) tới 2401 và 2311 cm⁻¹ (trong oMMT₂) có thể là do sự ảnh hưởng của liên kết hydro giữa các nhóm P-H trong

phân tử DOPO và oxy trên bề mặt và nhóm hydroxyl ở các vị trí cuối của MMT. Kết quả này chỉ ra rằng các phân tử DOPO vẫn còn tồn tại trong không gian giữa các lớp của MMT thông qua tương tác hydro sau khi rửa.



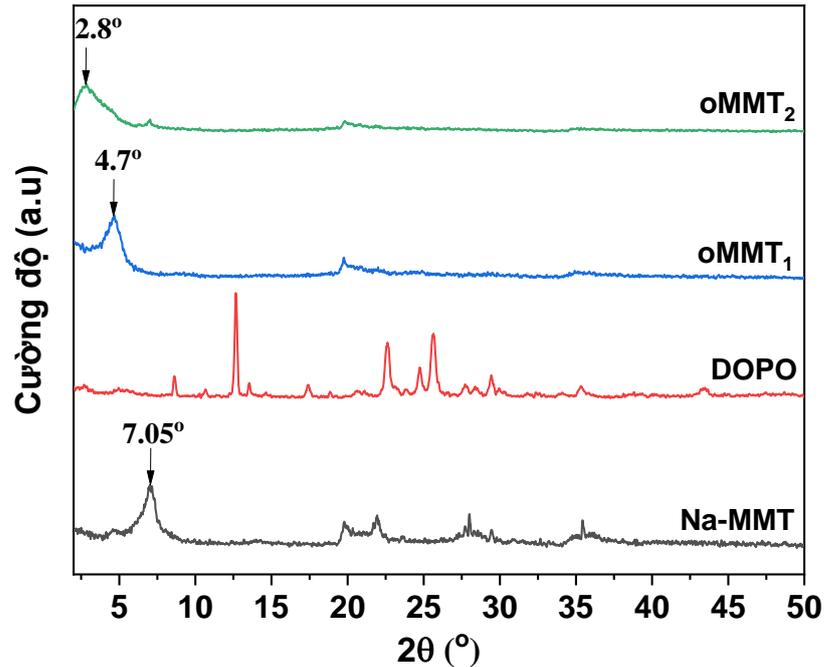
Hình 3.4. Phổ FT-IR của Na-MMT và các nanoclay hữu cơ

3.1.2.2. Cấu trúc và hình thái của nanoclay hữu cơ

Giải đồ XRD của Na-MMT, oMMT₁, DOPO và oMMT₂ được thể hiện trong Hình 3.5. Có thể thấy rằng đỉnh nhiễu xạ lớn nhất của oMMT₁ dịch chuyển tới góc nhỏ hơn ($2\theta = 4,7^\circ$) so với Na-MMT ($2\theta = 7,05^\circ$). Theo phương trình Bragg (phương trình 2.1), khoảng cách lớp cơ bản của MMT tăng từ 12,5 Å lên đến 18,8 Å sau phản ứng trao đổi cation, chứng minh rằng các phân tử alkyl ammonium đã được chèn vào các lớp của Na-MMT.

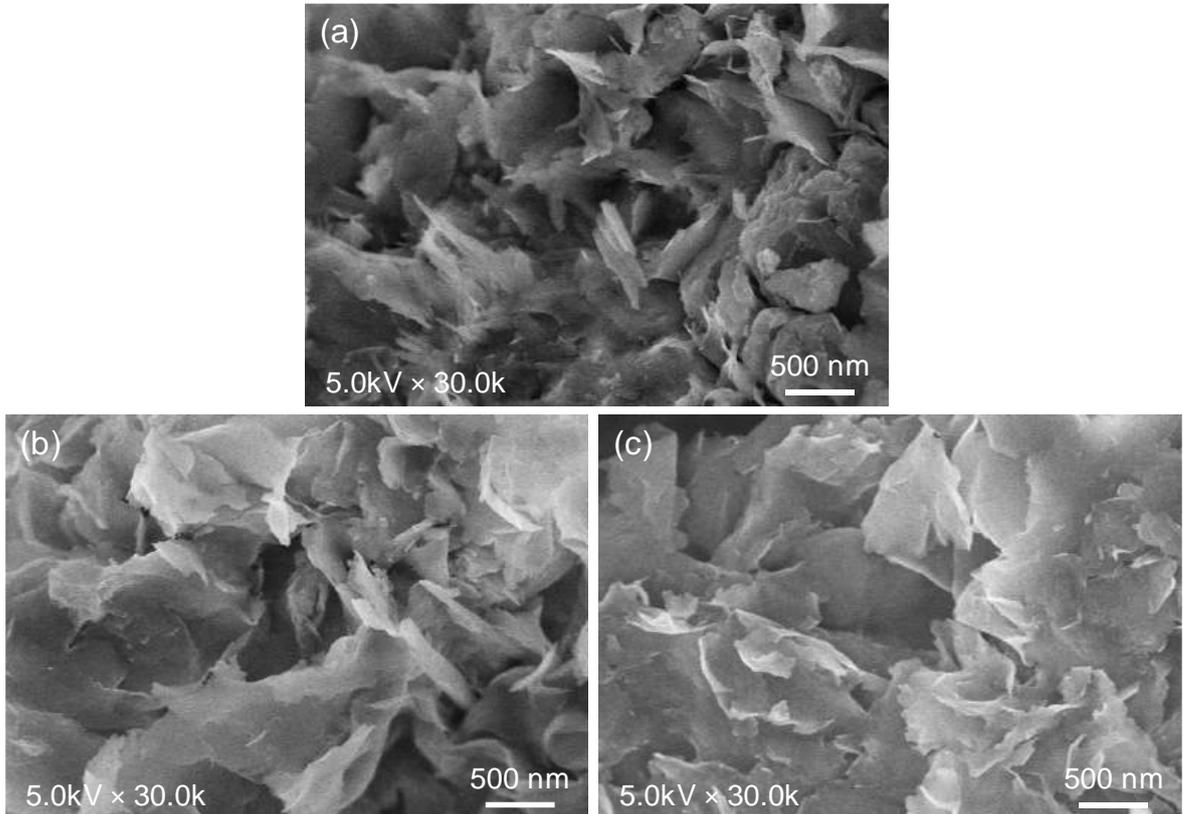
Đối với oMMT₂, quan sát thấy một đỉnh nhiễu xạ ở khoảng $2,8^\circ$ và khoảng cách lớp cơ bản của vật liệu này được tính toán là khoảng 31,5 Å. Kết quả này chỉ ra rằng khoảng cách lớp của oMMT₂ được mở rộng so với MMT và oMMT₁ bởi một lượng đáng kể của các phân tử DOPO. Bề mặt của MMT bao gồm các khối tứ diện Si-O chứa lượng lớn các nguyên tử oxy. Ngoài ra, các cạnh của MMT sở hữu một lượng lớn các các nhóm hydroxyl silic có tính

acid yếu và các cầu nối hydroxyl có tính acid mạnh. Phân tử hydro trong liên kết P-H của phân tử DOPO dễ dàng hình thành liên kết hydro với oxy và các nhóm hydroxyl trong cấu trúc của MMT, từ đó cho phép các phân tử DOPO xen kẽ vào giữa các lớp của MMT. Tuy nhiên, không quan sát được các đỉnh nhiễu xạ của DOPO trong giản đồ XRD của oMMT₂, Hiện tượng này có thể được giải thích là do sự tồn tại riêng rẽ, không sắp xếp theo một trật tự nhất định của các phân tử DOPO trong không gian giữa các lớp các MMT.



Hình 3.5. Giản đồ XRD của Na-MMT và các nanoclay hữu cơ

Ảnh FE-SEM của Na-MMT và các nanoclay hữu cơ được thể hiện trong Hình 3.6. Có thể quan sát được một sự thay đổi lớn trong hình thái của các hạt clay sau các quá trình biến tính. Như thể hiện trong Hình 3.6a, các hạt Na-MMT có cấu trúc xếp chồng chặt chẽ. Tuy nhiên, các nanoclay hữu cơ cho thấy các hạt phân tách rõ ràng với các lớp xếp chồng lỏng lẻo (Hình 3.6b, c). Kết quả này là tương đồng với kết quả của phân tích nhiễu xạ tia X được trình bày trong Hình 3.5. Điều này được giải thích là do sự chèn của các phân tử MCB-80 và DOPO vào không gian giữa các lớp của MMT, dẫn đến khoảng cách giữa các lớp tăng lên, từ đó dẫn đến sự sắp xếp lỏng lẻo của các tấm silica. Hơn nữa, oMMT₂ thể hiện sự phân tách các lớp rõ ràng hơn oMMT₁.



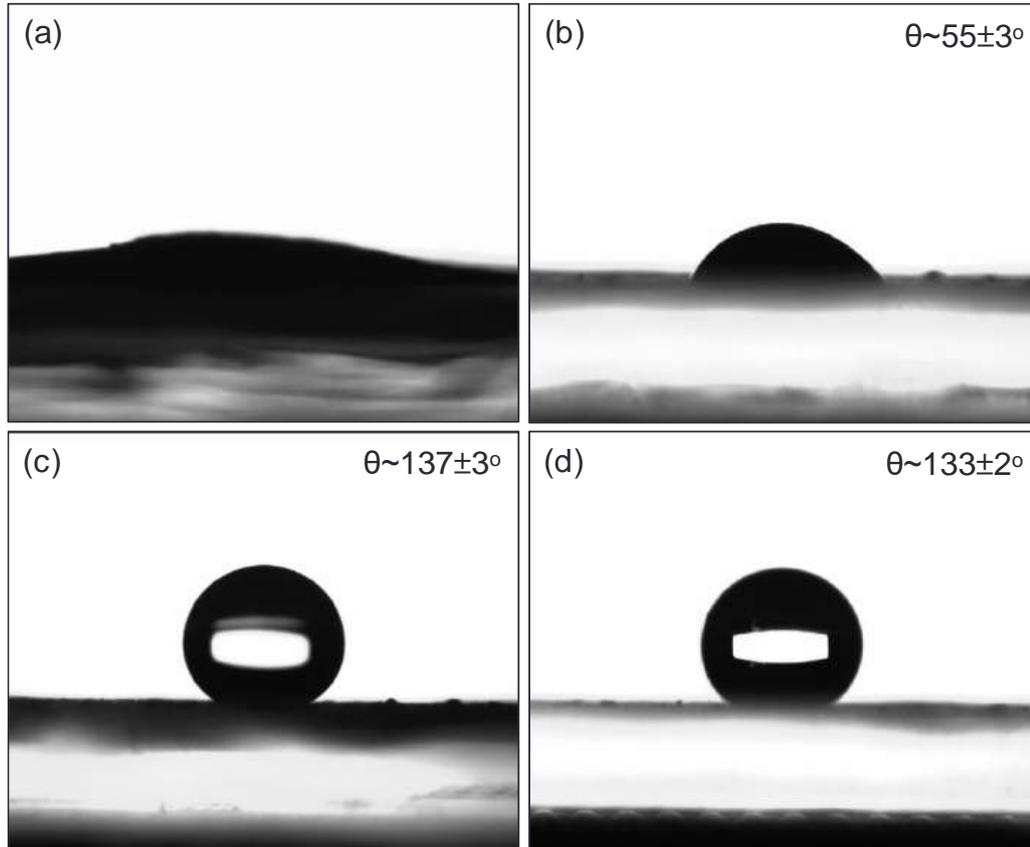
Hình 3.6. Ảnh FE-SEM của Na-MMT (a), oMMT₁ (b) và oMMT₂ (c)

3.1.2.3. Tính thấm ướt của các nanoclay hữu cơ

Hình 3.7 thể hiện góc tiếp xúc giọt nước trên bề mặt các mẫu Na-MMT và các nanoclay hữu cơ. Đối với Na-MMT, giọt nước bị ngấm ngay khi tiếp xúc với bề mặt, cho thấy vật liệu này có tính siêu ưa nước, với góc tiếp xúc xấp xỉ 0° . Đồng thời, hiện tượng trương phồng được quan sát rõ trong Hình 3.7a, có thể được giải thích bởi sự hydrate hóa của các cation nằm giữa các lớp silicate, dẫn đến sự tăng khoảng cách lớp của Na-MMT [114]. Đối với DOPO, đây cũng là một vật liệu có tính chất ưa nước với góc tiếp xúc khoảng 55° .

Sau khi được hữu cơ hóa bằng Arquad MCB-80, bề mặt MMT chuyển từ trạng thái ưa nước sang kỵ nước, với giá trị góc tiếp xúc cao của oMMT₁ ($\theta \sim 137^\circ$) (Hình 3.7c). Sự thay đổi này giúp cải thiện đáng kể độ tương hợp của vật liệu nano với các nền polyme hữu cơ. Mặc dù, DOPO là một vật liệu có tính ưa nước, việc chèn các phân tử DOPO vào giữa các lớp của nanoclay đã được hữu cơ hóa bằng hợp chất amin không làm suy giảm đáng kể tính kỵ nước của vật liệu. Thực tế, giá trị góc tiếp xúc của oMMT₂ ($\theta \sim 133^\circ$) chỉ giảm nhẹ so với oMMT₁ (Hình 3.7d). Kết quả này cho thấy DOPO có thể được tích hợp hiệu quả vào hệ nanoclay hữu cơ mà không làm mất đi đặc tính bề mặt kỵ nước, từ

đó tạo điều kiện thuận lợi cho việc phân tán và ứng dụng DOPO trong các nền polyolefin thông qua chiến lược biến tính nanoclay.



Hình 3.7. Góc tiếp xúc của các giọt nước trên bề mặt các mẫu Na-MMT (a), DOPO (b), oMMT₁ (c) và oMMT₂ (d)

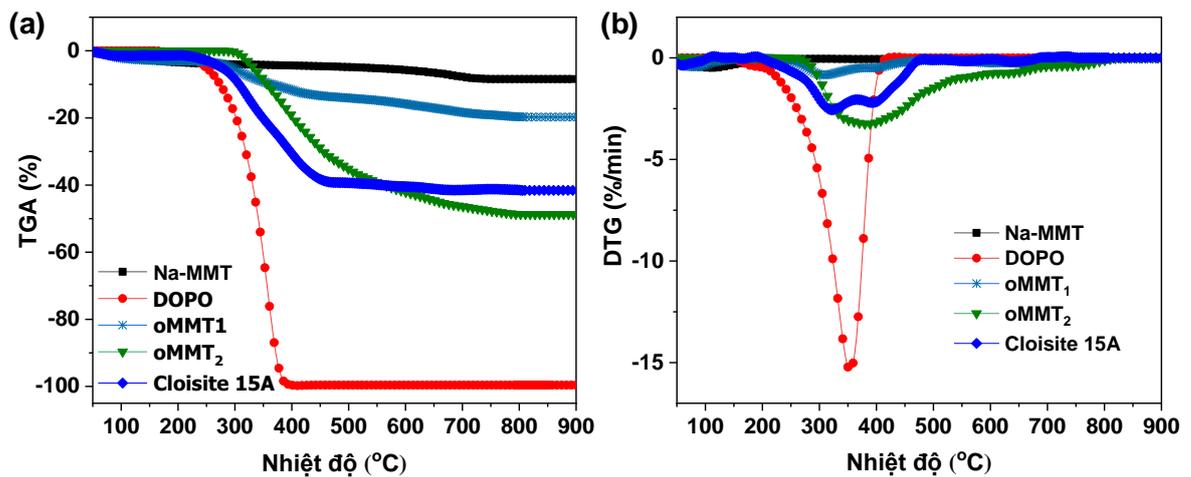
3.1.2.4. Tính chất nhiệt của nanoclay hữu cơ

Hình 3.8 thể hiện đường cong TGA và DTG của các mẫu nanoclay trước và sau khi biến tính hữu cơ. Các dữ liệu TGA bao gồm T_{onset} (nhiệt độ mà mẫu mất 5% khối lượng), T_{max} (nhiệt độ mà mẫu mất khối lượng lớn nhất) và lượng than còn lại ở 900°C được trình bày trong Bảng 3.1.

Quá trình mất khối lượng của mẫu Na-MMT là tương đối chậm và mẫu còn khoảng 91,57% ở 900°C, chủ yếu là do sự mất nước hấp phụ bề mặt và nước cấu trúc từ quá trình dehydrat của các lớp MMT [115, 116]. DOPO thể hiện sự phân hủy nhanh chóng trong khoảng nhiệt độ từ 250-400°C và hầu như không để lại cặn. Đối với oMMT₁, sự mất khối lượng trong vùng nhiệt độ từ 200-500°C có thể được quy cho sự phân hủy của các phân tử Arquad MCB-80. Hàm lượng ước tính của tác nhân biến tính trong oMMT₁ là khoảng 12,3%.

Trong trường hợp của oMMT₂, các giá trị T_{onset} và T_{max} của vật liệu này tương ứng là 332,9°C và 383,6°C, cao hơn so với của DOPO và oMMT₁. Kết

quả này chỉ ra một sự cải thiện đáng kể trong độ ổn định nhiệt của oMMT₂ so với DOPO và oMMT₁. Hơn nữa, đường TGA của oMMT₂ chỉ ra rằng không có sự mất khối lượng ở khoảng nhiệt độ dưới 200°C, điều này chứng tỏ rằng việc chèn các phân tử DOPO vào giữa các lớp của nanoclay đã loại bỏ các phân tử nước hấp phụ trên bề mặt của vật liệu. Tổng khối lượng mất đi của oMMT₂ là khoảng 48,7% và lượng DOPO trong mẫu được ước tính là khoảng 31,6%. Tính chất nhiệt của Cloisite 15A, một nanoclay thương mại với khoảng cách lớp cơ bản tương đương với oMMT₂ (31,5 Å) cũng đã được phân tích. Hàm lượng hữu cơ trong Cloisite 15A được ước tính trong khoảng nhiệt độ từ 200-500°C là khoảng 38%. Tuy nhiên, các giá trị T_{onset} và T_{max} của Cloisite 15A thấp hơn so với oMMT₂ tương ứng khoảng 56,2°C và 66,4°C. Kết quả này chỉ ra rằng sự ổn định nhiệt của oMMT₂ là cao hơn so với Cloisite 15A, mặc dù Cloisite 15A có hàm lượng hữu cơ thấp hơn so với oMMT₂.



Hình 3.8. Đường TGA (a) và DTG (b) của Na-MMT, DOPO, oMMT₁ và oMMT₂ trong môi trường N₂

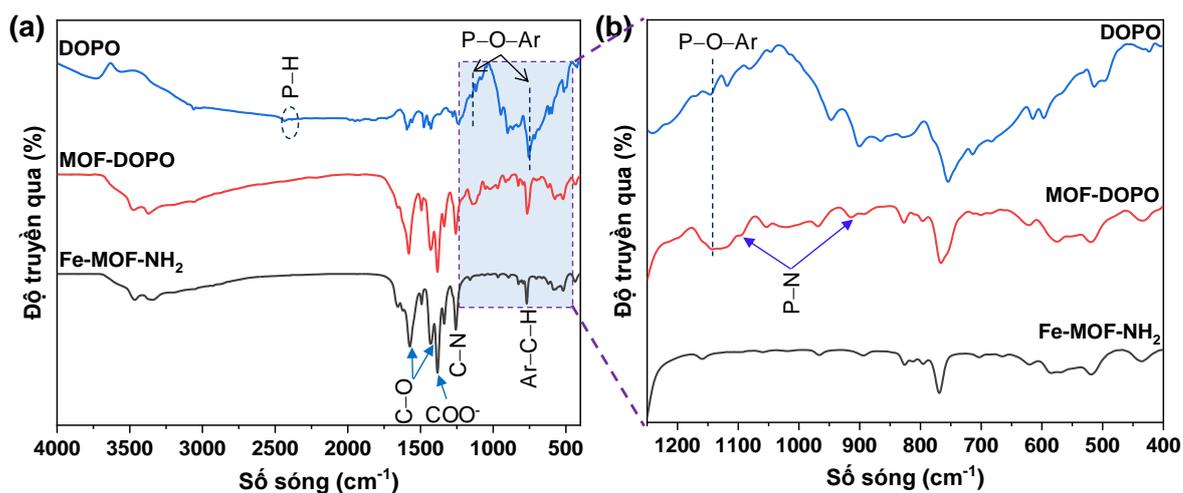
Bảng 3.1. Dữ liệu TGA trong môi trường N₂ của các mẫu clay trước và sau khi biến tính

Mẫu	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	Lượng còn lại ở 900°C (wt%)
Na-MMT	524,2	684,6	91,57
DOPO	250,8	353,4	0,40
oMMT ₁	293,8	307,3	80,26
oMMT ₂	332,8	383,6	51,30
Cloisite 15A	276,7	317,2	58,69

3.1.3. Các đặc trưng của vật liệu Fe-MOF-NH₂ và MOF-DOPO

3.1.3.1. Phổ FT-IR của Fe-MOF-NH₂ và MOF-DOPO

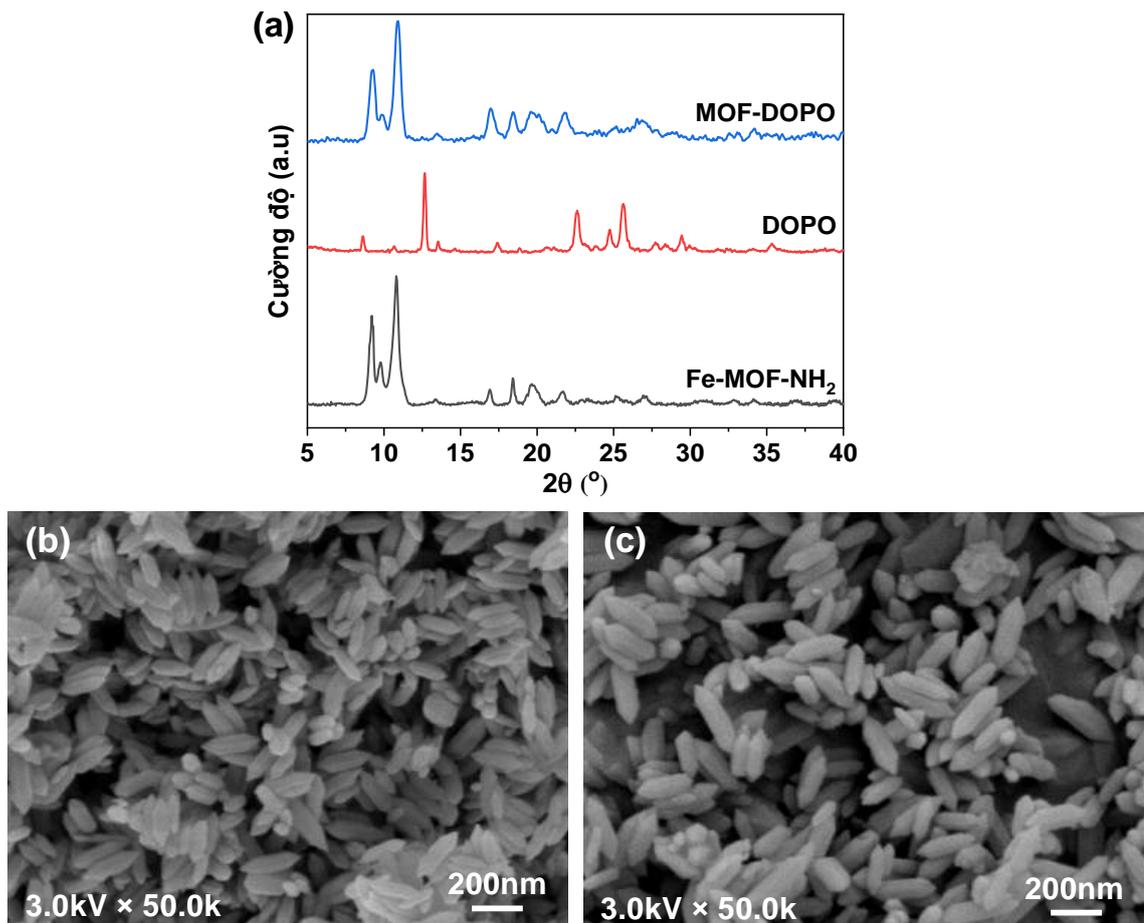
Phổ FT-IR các mẫu Fe-MOF-NH₂, MOF-DOPO và DOPO được thể hiện trong Hình 3.9a và b. Cả hai phổ FT-IR của Fe-MOF-NH₂ và MOF-DOPO đều thể hiện các dải hấp thụ đặc trưng của khung Fe-MOF-NH₂ tại 3462 và 3356 cm⁻¹ (dao động hóa trị bất đối xứng và đối xứng N-H), 1336 và 1257 cm⁻¹ (dao động hóa trị C-N trong amin thơm), 1575–1384 cm⁻¹ (dao động của nhóm carboxylate), 769 cm⁻¹ (dao động hóa trị Ar-C-H) và 520–579 cm⁻¹ (dao động hóa trị Fe-O) [117-119]. Ngoài ra, phổ FT-IR của MOF-DOPO xuất hiện một đỉnh mới tại 1145 cm⁻¹, tương ứng với dao động P-O-Ar [113]. Đỉnh hấp thụ tại 766 và 620 cm⁻¹ trở nên rộng hơn và cường độ mạnh hơn có thể do sự chồng chập của các dao động trong MOF và DOPO, với đỉnh 766 cm⁻¹ liên quan tới các dao động Ar-C-H (MOF) và P-O-Ar (DOPO) [113, 120], và đỉnh 620 cm⁻¹ liên quan tới dao động Fe-O (MOF) và P=O (DOPO) [121, 122]. Đặc biệt, sự xuất hiện của các đỉnh hấp thụ mới ở khoảng 1093 và 915 cm⁻¹, liên quan đến dao động P-N [123, 124], chứng minh sự hình thành liên kết cộng hóa trị giữa DOPO và Fe-MOF-NH₂. Bên cạnh đó, sự biến mất của các dải dao động hóa trị P-H tại 2435 và 2384 cm⁻¹ của phân tử DOPO, cho thấy DOPO không còn tồn tại ở dạng phân tử tự do trong mẫu MOF-DOPO. Các kết quả này khẳng định sự hình thành liên kết hóa học bền vững giữa DOPO và khung Fe-MOF-NH₂.



Hình 3.9. Phổ FT-IR (a) và phổ FT-IR phóng đại (b) của Fe-MOF-NH₂, DOPO và MOF-DOPO

3.1.3.2. Cấu trúc và hình thái của Fe-MOF-NH₂ và MOF-DOPO

Cấu trúc tinh thể của các mẫu được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) (Hình 3.10a). Giản đồ nhiễu xạ của Fe-MOF-NH₂ thể hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại các giá trị $2\theta \sim 9,21^\circ, 10,83^\circ, 16,90^\circ, 18,41^\circ$ và $19,66^\circ$, phù hợp với cấu trúc tinh thể của Fe-MOF-NH₂ đã được báo cáo trong các nghiên cứu trước đó [120, 121]. Kết quả này xác nhận sự tổng hợp thành công của Fe-MOF-NH₂. Giản đồ XRD của MOF-DOPO vẫn thể hiện các đỉnh nhiễu xạ tương tự như Fe-MOF-NH₂ ban đầu, cho thấy cấu trúc tinh thể của Fe-MOF-NH₂ được bảo toàn sau quá trình biến tính. Ngoài ra, không quan sát thấy các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của DOPO, chứng tỏ DOPO không tồn tại ở dạng pha tinh thể tự do. Thay vào đó, DOPO liên kết hóa học với các nhóm NH₂ trong cấu trúc MOF và nhóm DOPO trong mẫu MOF-DOPO không thể hiện trật tự tinh thể tầm xa có thể phát hiện bằng XRD.

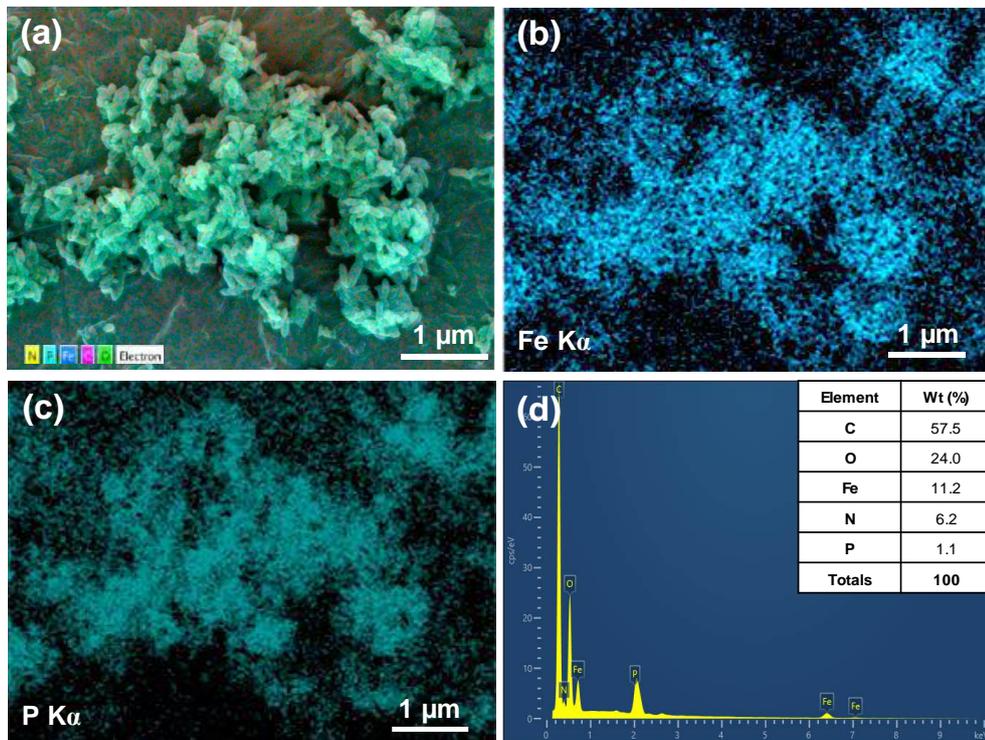


Hình 3.10. Giản đồ XRD của Fe-MOF-NH₂, DOPO và MOF-DOPO (a), ảnh FE-SEM của Fe-MOF-NH₂ (b) và MOF-DOPO (c)

Như thể hiện trong Hình 3.10b, hình thái của vật liệu Fe-MOF-NH₂ tổng hợp được có dạng tinh thể lục giác dạng thoi (spindle-shaped) với chiều dài trong khoảng 150–235 nm và đường kính trung bình khoảng 60 nm. Sau khi biến tính, hình thái của MOF-DOPO (Hình 3.10c) hầu như không thay đổi so với Fe-MOF-NH₂ ban đầu. Quan sát này càng củng cố cho kết quả XRD, khẳng định rằng khung cấu trúc của Fe-MOF-NH₂ được bảo toàn sau quá trình biến tính với DOPO.

3.1.3.3. Thành phần hóa học của MOF-DOPO

Việc tổng hợp thành công của MOF-DOPO được xác nhận thêm thông qua phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS). Ảnh chồng nguyên tố (Hình 3.11a) cho thấy sự hiện diện của tất cả các nguyên tố cấu thành MOF và DOPO (C, O, N, Fe và P) trong MOF-DOPO, được phân bố đồng đều trong toàn bộ tinh thể, chứng tỏ vật liệu có thành phần đồng nhất và không xảy ra hiện tượng tách pha. Đặc biệt, bản đồ phân bố nguyên tố Fe và P (Hình 3.11b, c) thể hiện sự phân bố không gian tương tự nhau, với tín hiệu lan tỏa đều trên toàn bộ cấu trúc dạng thoi. Sự phân bố đồng đều của nguyên tố P là bằng chứng thuyết phục cho thấy DOPO đã được gắn thành công lên khung MOF, thay vì tồn tại ở pha tinh thể riêng biệt.



Hình 3.11. Ảnh chồng nguyên tố của MOF-DOPO (a), bản đồ phân bố của các nguyên tố Fe (b) và P (c) trong MOF-DOPO, và phổ EDS của MOF-DOPO (d)

Ngoài ra, Hình 3.11d trình bày phổ EDS của mẫu MOF-DOPO cùng với tỷ lệ phần khối lượng của các nguyên tố tương ứng. Hàm lượng photpho được xác định là 1,1% khối lượng, tương ứng với hàm lượng DOPO khoảng 7,67% khối lượng trong mẫu MOF-DOPO, được tính theo Công thức (3.1).

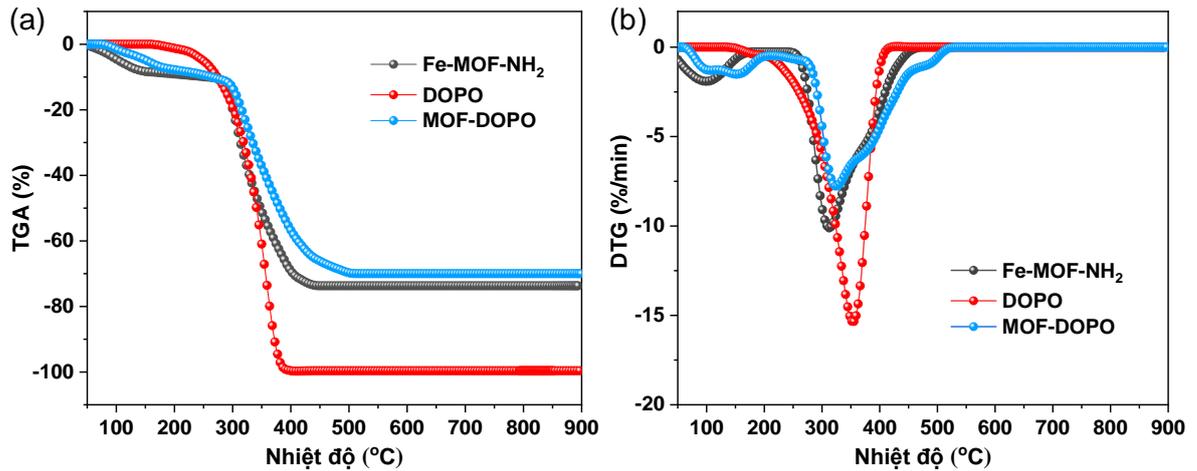
$$\text{DOPO (wt\%)} = \frac{P(\text{wt\%})}{w_p} \times 100 \quad (3.1)$$

Trong đó, P (wt%) là phần trăm khối lượng của nguyên tố P được xác định từ phân tích EDS; w_p là phần khối lượng của photpho trong DOPO (khoảng 14,34 wt%).

3.1.3.4. Tính chất nhiệt của Fe-MOF-NH₂ và MOF-DOPO

Tính chất nhiệt của các mẫu Fe-MOF-NH₂, DOPO và MOF-DOPO được nghiên cứu bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) trong môi trường khí N₂ và các đường TGA và DTG được thể hiện trong Hình 3.12. Các thông số đặc trưng, bao gồm T_{onset} , T_{max} và phần cặn than còn lại ở 900°C, được tổng hợp trong Bảng 3.2. Đối với Fe-MOF-NH₂, giai đoạn mất khối lượng đầu tiên xảy ra ở nhiệt độ dưới 250°C, tương ứng với sự bay hơi của các phân tử hấp phụ vật lý trên bề mặt và trong các mao quản của vật liệu. Giai đoạn mất khối lượng thứ hai, diễn ra trong khoảng 285–470°C với tốc độ mất khối lượng cực đại tại 312,71°C, được quy cho quá trình phân hủy khung hữu cơ của vật liệu [118]. Trong trường hợp của DOPO, quá trình phân hủy xảy ra trong khoảng 250–400°C, để lại phần cặn than không đáng kể, chỉ khoảng 0,4%.

Các đường phân hủy nhiệt của Fe-MOF-NH₂ và MOF-DOPO có xu hướng tương tự nhau, cùng thể hiện hai giai đoạn mất khối lượng chính. Tuy nhiên, so với Fe-MOF-NH₂, các giá trị T_{onset} và T_{max} của MOF-DOPO tăng lần lượt khoảng 47,7 °C và 11,92°C, cho thấy sự ổn định nhiệt được cải thiện rõ rệt sau khi biến tính với DOPO. Hơn nữa, lượng cặn than của MOF-DOPO (29,99%) cao hơn so với Fe-MOF-NH₂ (26,29%) cũng như giá trị cặn tính toán (24,3% – được ước tính dựa trên cặn than riêng lẻ của Fe-MOF-NH₂ (26,29%) và DOPO (0,4%)) (xác định từ TGA), giả sử hàm lượng DOPO trong MOF-DOPO là 7,67% theo kết quả EDS). Những kết quả này cho thấy sự tương tác hiệp đồng giữa DOPO và MOF đã góp phần nâng cao tính ổn định nhiệt cũng như khả năng tạo than của vật liệu MOF-DOPO.



Hình 3.12. Đường TGA (a) và DTG (b) của Fe-MOF-NH₂, DOPO và MOF-DOPO trong môi trường N₂

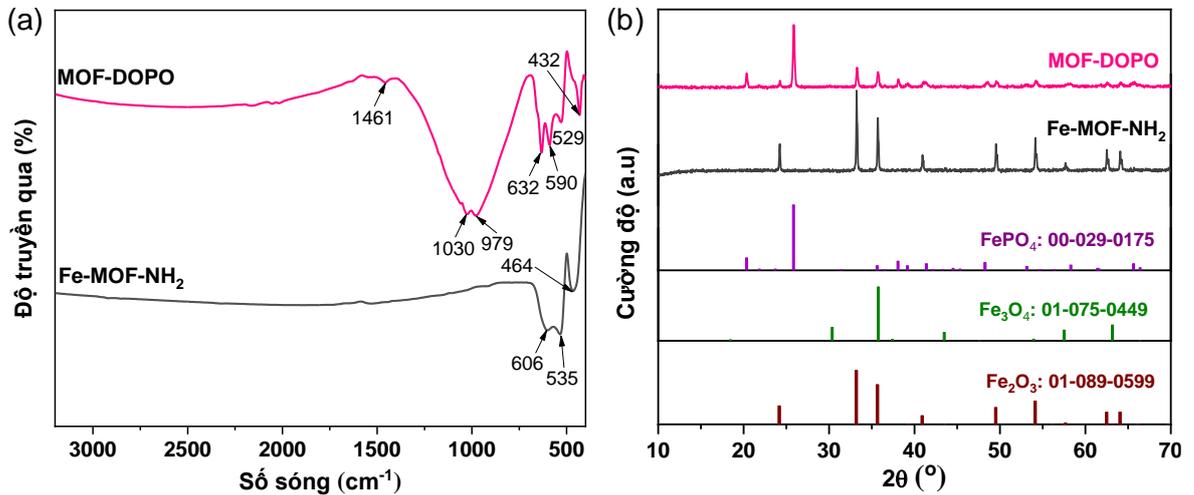
Bảng 3.2. Các thông số TGA của Fe-MOF-NH₂, DOPO và MOF-DOPO trong môi trường N₂

Mẫu	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	Lượng còn lại ở 900°C (wt%)
Fe-MOF-NH ₂	104,48	312,71	26,29
DOPO	250,8	353,4	0,4
MOF-DOPO	152,18	324,63	29,99

Để làm rõ hiện tượng này, phần cặn thu được của Fe-MOF-NH₂ và MOF-DOPO sau khi nung ở 900°C trong môi trường N₂ đã được đặc trưng bằng FT-IR và XRD (Hình 3.13). Phổ FT-IR của cả hai mẫu cặn than (Hình 3.13a) thể hiện các dải hấp thụ đặc trưng của oxide sắt tại 430–460 cm⁻¹ (dao động Fe–O trong vị trí bát diện của Fe₂O₃), 520–530 cm⁻¹ (dao động Fe–O trong vị trí tứ diện của Fe₂O₃) và 570–610 cm⁻¹ (dao động Fe–O trong Fe₃O₄) [125, 126]. Ngoài ra, phổ FT-IR của cặn MOF-DOPO xuất hiện các đỉnh mới tại 1030 và 979 cm⁻¹ (dao động PO₄) cùng với 632 cm⁻¹ (dao động P–O), cho thấy sự hình thành các hợp chất phosphate [127, 128].

Giản đồ XRD (Hình 3.13b) của mẫu than cặn Fe-MOF-NH₂ xác nhận sự hình thành của Fe₂O₃, với các đỉnh nhiễu xạ tại 2θ ~ 24,19°, 33,14°, 35,70°, 40,92°, 49,48°, 54,15°, 62,46° và 64,01° (ICDD PDF # 01-089-0599), cùng với một lượng nhỏ Fe₃O₄ tại 2θ ~ 35,70° và 57,69° (ICDD PDF # 01-075-0449). Trong khi đó, giản đồ XRD của cặn MOF-DOPO không chỉ thể hiện sự hiện

diện của các oxide sắt mà còn xuất hiện thêm các đỉnh nhiễu xạ tại $2\theta \sim 20,3^\circ$, $25,9^\circ$, $38,08^\circ$, $48,38^\circ$ và $65,73^\circ$, đặc trưng cho pha sắt phosphate (FePO_4) (ICDD PDF # 00-029-0175). Các kết quả này hoàn toàn phù hợp với phân tích FT-IR. Sự hình thành FePO_4 có thể là do phản ứng hóa học giữa các oxide sắt và phosphoric acid sinh ra trong quá trình phân hủy nhiệt của MOF-DOPO.



Hình 3.13. Phổ FT-IR (a) và giản đồ XRD (b) của Fe-MOF-NH₂ và MOF-DOPO sau khi nung ở 900°C trong môi trường N₂

3.2. KẾT QUẢ HỮU CƠ HÓA BỀ MẶT CÁC CHẤT CHỐNG CHÁY THƯƠNG MẠI

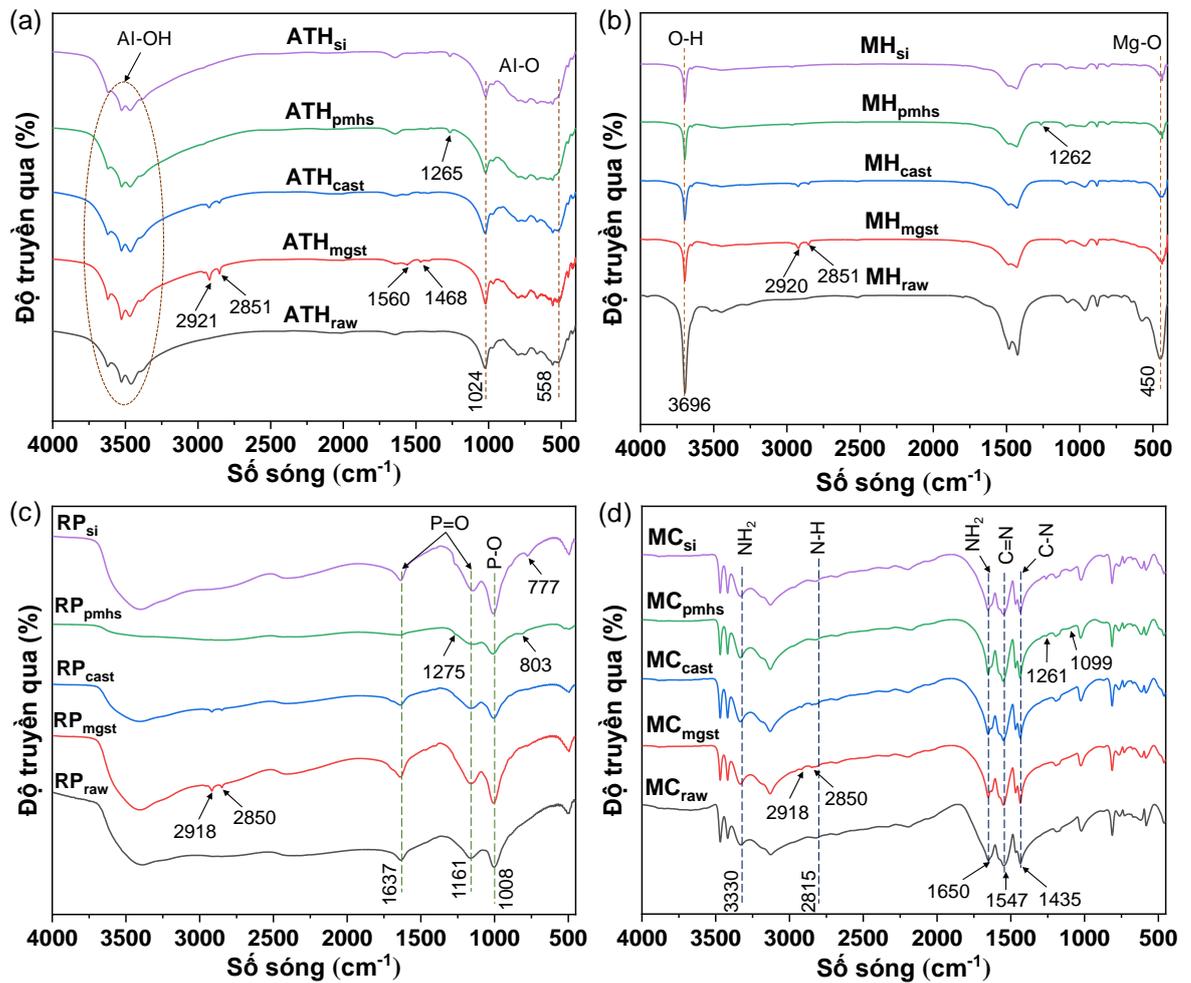
3.2.1. Hữu cơ hóa bề mặt các chất chống cháy thương mại bằng phương pháp nghiền khô

3.2.1.1. Phổ FT-IR

Để cải thiện khả năng tương hợp của ATH, MH, RP và MC với các nền polyme hữu cơ, các phụ gia chống cháy thương mại này đã được xử lý bề mặt bằng các hợp chất hữu cơ thông qua phương pháp nghiền khô. Hình 3.14 thể hiện phổ FT-IR của các phụ gia chống cháy trước và sau khi được xử lý bề mặt với các tác nhân biến tính khác nhau. Trong đó, ATH_{mgst}, ATH_{cast}, ATH_{pmhs} và ATH_{si} lần lượt là các mẫu ATH được hữu cơ hóa bề mặt với mgst, cast, PMHS và si; ATH_{raw} là mẫu ATH được nghiền ở cùng điều kiện nhưng không có mặt tác nhân biến tính. Cách ký hiệu tương tự được áp dụng cho các mẫu của MH, RP và MC.

Phổ FT-IR của các mẫu ATH (Hình 3.14a) thể hiện đầy đủ các đỉnh hấp thụ đặc trưng của $\text{Al}(\text{OH})_3$, bao gồm dải $3460\text{-}3621\text{ cm}^{-1}$ (dao động hóa trị của

phân tử nước và nhóm Al–OH) cùng các đỉnh tại 1024 và 558 cm^{-1} (dao động hóa trị của liên kết Al–O) [129-131]. Ở các mẫu ATH_{mgst} và ATH_{cast} , sự xuất hiện thêm các đỉnh 1560 và 1468 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị bất đối xứng và đối xứng của nhóm carboxylate; cùng với các đỉnh 2921 và 2851 cm^{-1} liên quan đến các dao động hóa trị C–H [132], chứng tỏ sự có mặt của các hợp chất stearate trên bề mặt vật liệu. Đối với các mẫu ATH_{pmhs} và ATH_{si} , đỉnh 1261 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng đối xứng của nhóm $-\text{CH}_3$ trong liên kết Si– CH_3 [133] chứng minh sự hiện diện của lớp silane trên bề mặt vật liệu.



Hình 3.14. Phổ FT-IR của ATH (a), MH (b), RP (c) và MC (d) trước và sau khi được hữu cơ hóa bề mặt với các tác nhân biến tính

Tương tự, các phổ FT-IR của MH (Hình 3.14b) đều thể hiện các tín hiệu đặc trưng của $\text{Mg}(\text{OH})_2$ tại 3696 và 1644 cm^{-1} (dao động hóa trị và biến dạng của O–H) và 450 cm^{-1} (dao động hóa trị của Mg–O) [134]. Sự xuất hiện của các đỉnh 2920 và 2851 cm^{-1} trên phổ MH_{mgst} và MH_{cast} xác nhận sự tồn tại của mgst

và cast. Trong khi đó, đỉnh 1262 cm^{-1} trên phổ MH_{pmhs} và MH_{si} khẳng định sự có mặt của các hợp chất silane trên bề mặt MH.

Đối với RP (Hình 3.14c), các dải hấp thụ tại 1008 cm^{-1} (dao động hóa trị của liên kết P-O), 1161 và 1637 cm^{-1} (dao động hóa trị của liên kết P=O) [135, 136] xuất hiện trên các mẫu, phản ánh bản chất của RP thương mại chứa các dạng oxide phốt pho. Sự có mặt của các hợp chất stearate và silane trên bề mặt RP được chứng minh bởi sự xuất hiện thêm của các đỉnh tại 2918 và 2850 cm^{-1} trên các mẫu RP_{mgst} và RP_{cast} , và các đỉnh 1275 và $777\text{-}803\text{ cm}^{-1}$ (dao động hóa trị của liên kết Si-O) [133] trên các mẫu RP_{pmhs} và RP_{si} .

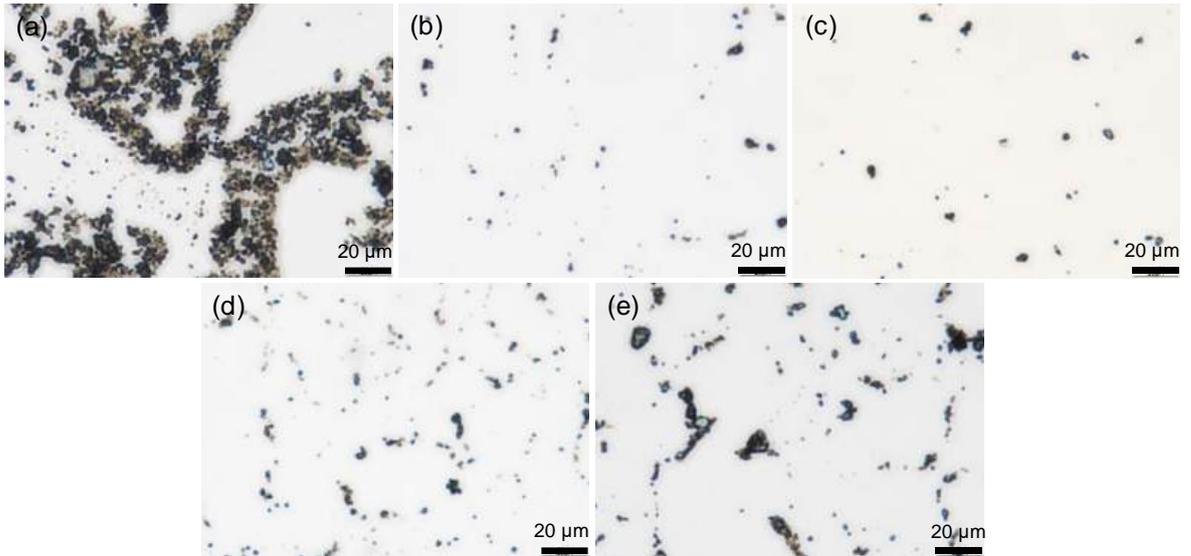
Ở hệ MC (Hình 3.14d), các tín hiệu đặc trưng của phụ gia này được ghi nhận rõ ràng tại 3330 cm^{-1} (dao động hoá trị đối xứng NH_2 trong vòng triazine), 2815 cm^{-1} (dao động biến dạng của N-H), 1650 cm^{-1} (dao động biến dạng của nhóm NH_2), 1547 cm^{-1} (dao động hoá trị đối xứng của C=N) và 1435 cm^{-1} (dao động hoá trị đối xứng của C-N) [137-139]. Các mẫu MC biến tính stearate cũng thể hiện thêm các đỉnh 2918 và 2850 cm^{-1} . Trong khi, các mẫu biến tính silane xuất hiện đỉnh đặc trưng tại 1261 và 1099 cm^{-1} (dao động hóa trị Si-O) [140].

Nhìn chung, sự xuất hiện các đỉnh hấp thụ đặc trưng cho các tác nhân stearate và silane trên phổ FT-IR của ATH, MH, RP và MC đã khẳng định rằng bề mặt của các phụ gia thương mại này đã được bao bọc bởi các hợp chất hữu cơ, chứng minh hiệu quả của quá trình biến tính bề mặt.

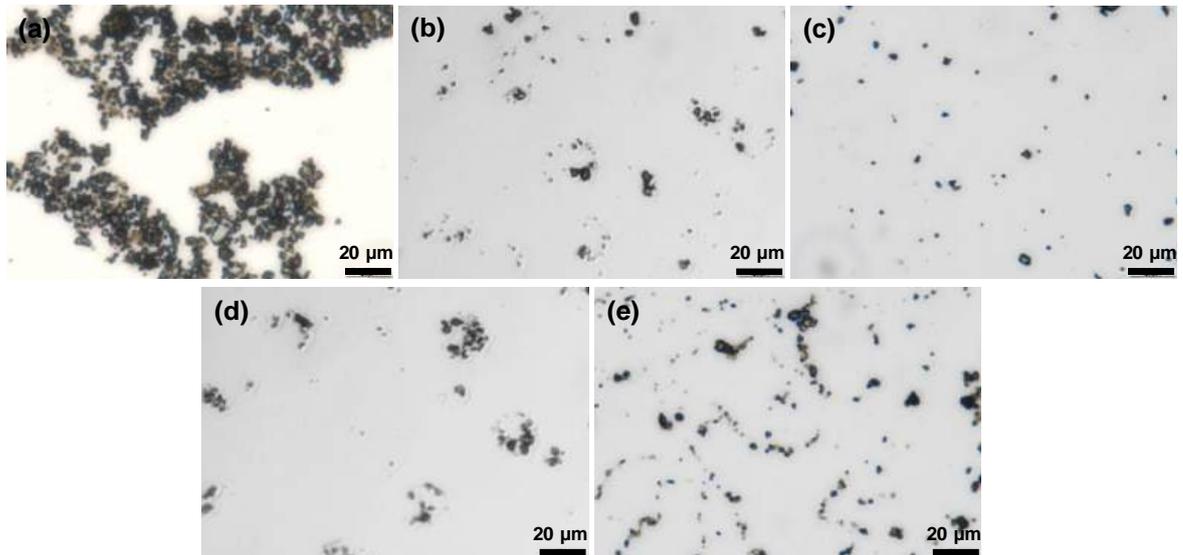
3.2.1.2. Khả năng phân tán của các chất chống cháy thương mại trước và sau khi hữu cơ hóa bề mặt

Các chất chống cháy thương mại ATH, MH, RP và MC trước và sau khi được hữu cơ hóa bề mặt được phân tán vào dung môi hexane ở cùng nồng độ và quan sát trên kính hiển vi quang học nhằm đánh giá sơ bộ hiệu quả của quá trình biến tính.

Như thể hiện trong Hình 3.15a-3.18a, các mẫu chưa được xử lý bề mặt (ATH_{raw} , MH_{raw} , RP_{raw} và MC_{raw}) đều xuất hiện hiện tượng kết tụ thành các đám lớn do năng lượng bề mặt cao và khả năng tương hợp kém với pha hữu cơ.



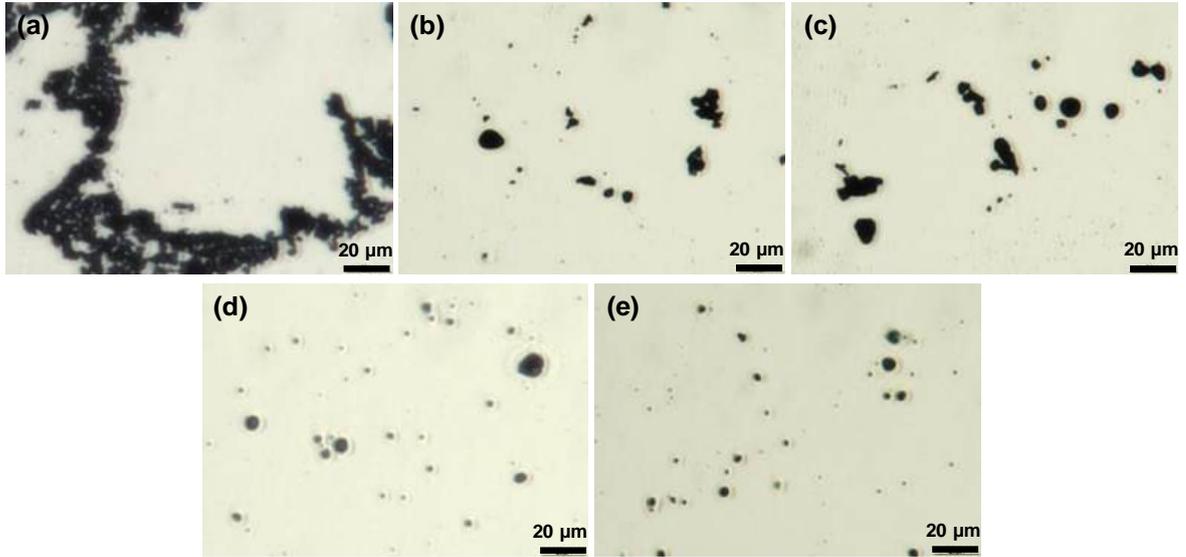
Hình 3.15. Ảnh hiển vi quang học của các mẫu ATH_{raw} (a), ATH_{mgst} (b), ATH_{cast} (c), ATH_{pmhs} (d) và ATH_{si} (e)



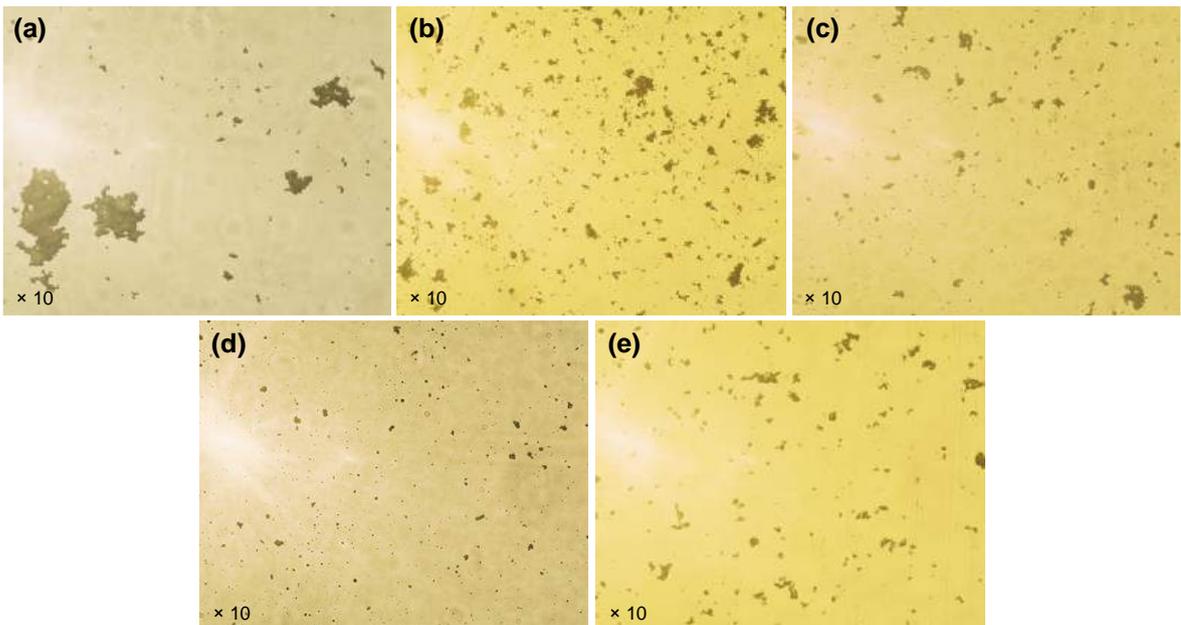
Hình 3.16. Ảnh hiển vi quang học của các mẫu MH_{raw} (a), MH_{mgst} (b), MH_{cast} (c), MH_{pmhs} (d) và MH_{si} (e)

Ngược lại, sau khi được hữu cơ hóa bề mặt với các tác nhân biến tính, hiện tượng kết tập của các hạt trong pha hữu cơ giảm đáng, cho thấy sự cải thiện rõ rệt về khả năng phân tán. Tuy nhiên, mỗi tác nhân biến tính mang lại một hiệu quả bao phủ khác nhau đối với từng phụ gia chống cháy. Các muối stearate có xu hướng bao phủ bề mặt các hydroxide kim loại hiệu quả hơn so các hợp chất silane, trong khi các tác nhân silane lại phù hợp hơn đối với phốt pho đỏ và melamine cyanurate. Đáng chú ý, các mẫu ATH_{mgst} , MH_{cast} , RP_{si} và MC_{pmhs} thể hiện khả năng phân tán trong môi trường hữu cơ vượt trội hơn các vật liệu khác. Các hạt ATH_{mgst} (Hình 3.15b), MH_{cast} (Hình 3.16c), RP_{si} (Hình

3.17d) và MC_{pmhs} (Hình 3.18c) phân tách tốt và ít hoặc hầu như không quan sát thấy hiện tượng kết tập.



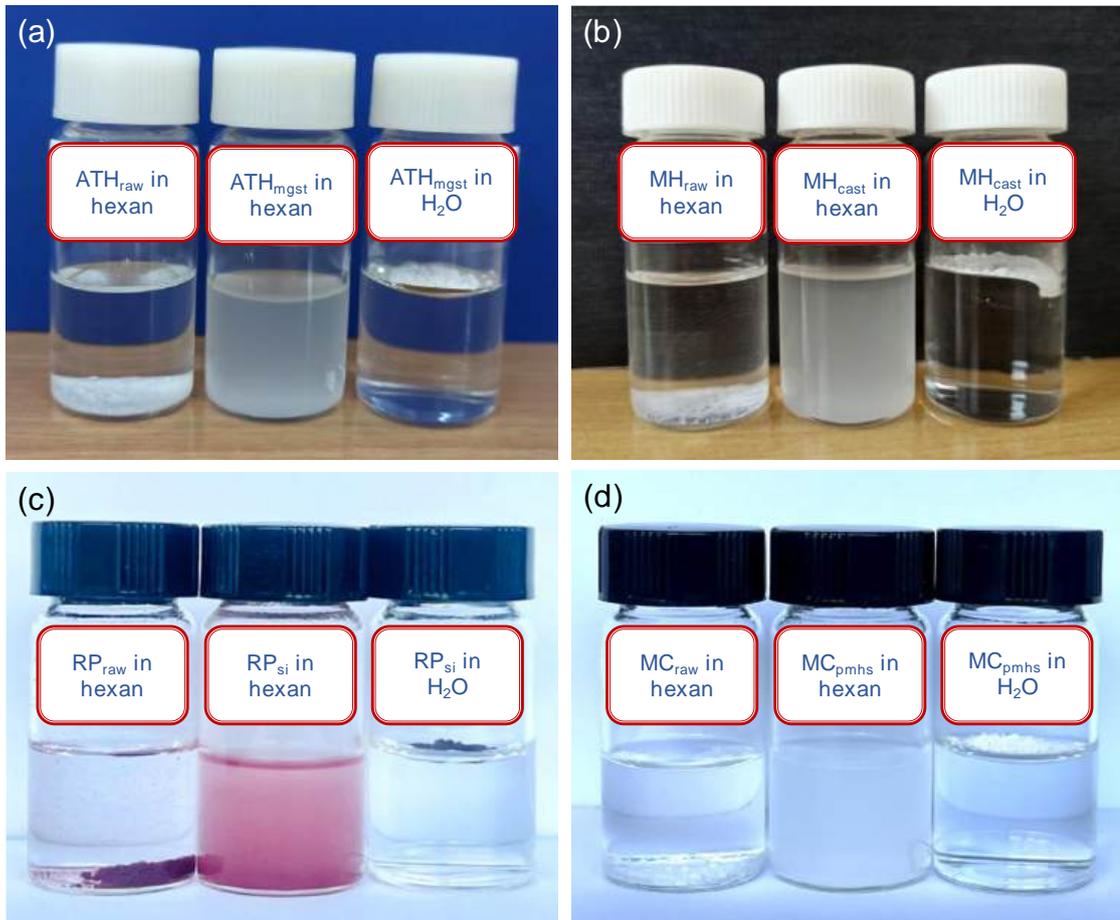
Hình 3.17. Ảnh hiển vi quang học của các mẫu RP_{raw} (a), RP_{mgst} (b), RP_{cast} (c), RP_{pmhs} (d) và RP_{si} (e)



Hình 3.18. Ảnh hiển vi quang học của các mẫu MC_{raw} (a), MC_{mgst} (b), MC_{cast} (c), MC_{pmhs} (d) và MC_{si} (e)

Sự phù hợp giữa tác nhân biến tính và từng loại phụ gia chống cháy chủ yếu được quyết định bởi tính tương thích về bản chất hóa – lý, đặc điểm bề mặt của vật liệu, cũng như khả năng hình thành lớp phủ ổn định. Đối với ATH, bề mặt giàu nhóm $-OH$ phân cực tạo điều kiện thuận lợi cho tương tác ion–lưỡng cực với magnesium stearate, giúp hình thành lớp phủ stearate ổn định. Trong

khi đó, MH có độ bazơ cao và tâm Mg^{2+} đặc trưng, do đó tương tác hiệu quả hơn với calcium stearate thông qua cơ chế hấp phụ vật lý hoặc tương tác ion nhẹ [141]. Bề mặt RP không phân cực nên phù hợp hơn với dầu silicone, vốn dễ dàng bám phủ nhờ tương tác van der Waals. Trong khi đó, melamine cyanurate chứa nhiều nhóm $-NH$ phân cực, cho phép PMHS tương tác thông qua liên kết hydro và phản ứng bề mặt nhẹ (hydrosilylation) của nhóm $Si-H$ trong quá trình biến tính. Như vậy, có thể kết luận rằng, trong số các tác nhân khảo sát, magnesium stearate, calcium stearate, dầu silicone và PMHS lần lượt là các tác nhân biến tính thích hợp nhất đối với ATH, MH, RP và MC.



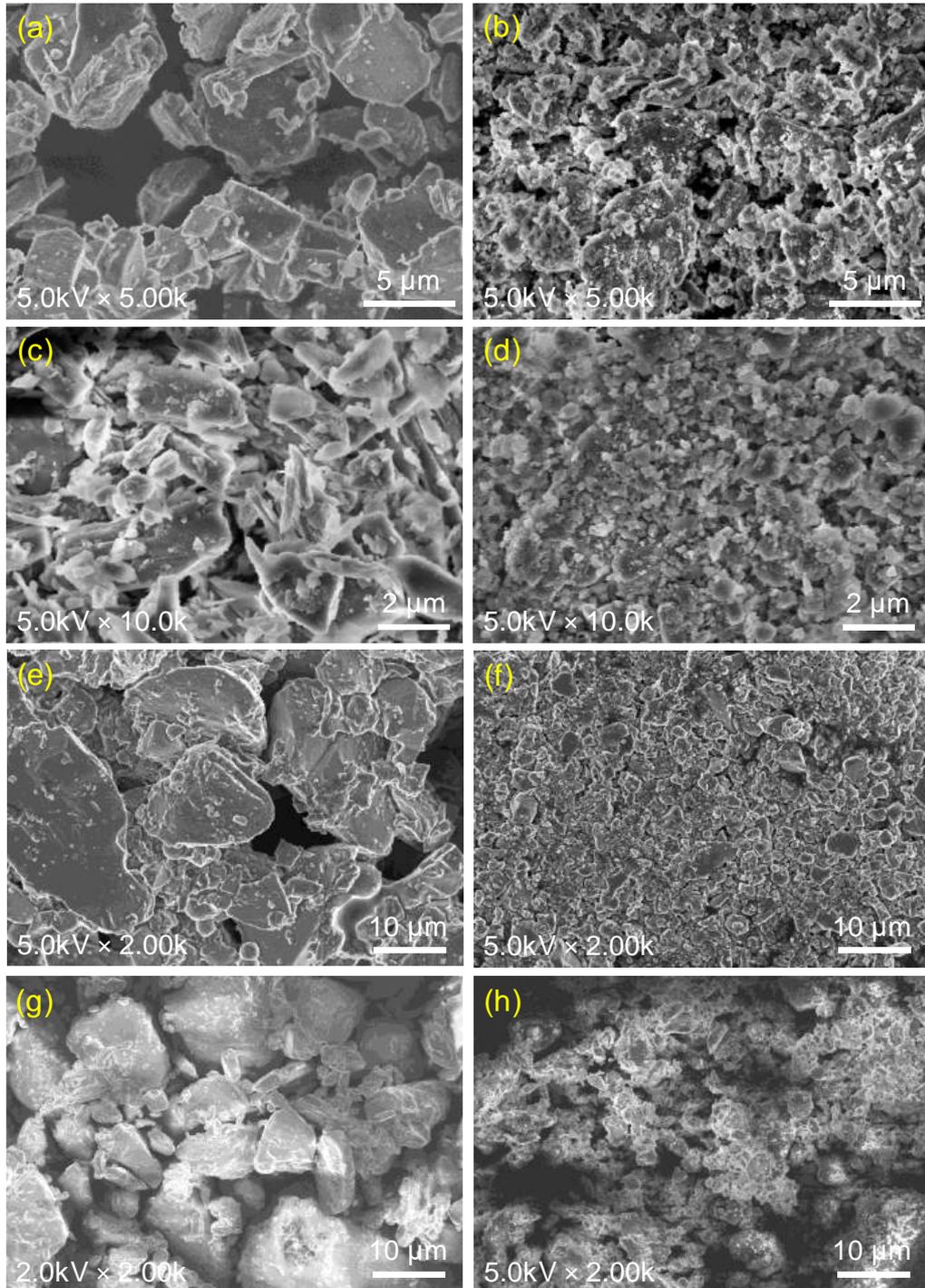
Hình 3.19. Hình ảnh ATH (a), MH (b), RP (c) và MC (d) trước và sau khi hữu cơ hóa bề mặt phân tán trong các dung môi hexane và nước

Hình 3.19 thể hiện hình ảnh trực quan của các phụ gia trước và sau khi xử lý bề mặt khi được phân tán trong nước và hexane. Có thể thấy rằng các mẫu chưa được biến tính (ATH_{raw} , MH_{raw} , RP_{raw} và MC_{raw}) hầu như không phân tán trong dung môi hexane; các hạt nhanh chóng sa lắng ngay sau khi ngừng siêu âm, cho thấy sự kết tụ cao và khả năng tương hợp kém với pha hữu cơ. Ngược

lại, các mẫu ATH_{mgst} , MH_{cast} , RP_{si} và MC_{pmhs} thể hiện khả năng phân tán tốt và ổn định hơn trong hexane, chứng minh qua thời gian sa lắng kéo dài và sự phân bố đồng đều của các hạt trong dung môi. Bên cạnh đó, khả năng phân tán của các mẫu đã được hữu cơ hóa bề mặt trong môi trường nước cũng cho thấy sự cải thiện tính kỵ nước rõ rệt. Hiện tượng các mẫu ATH_{mgst} , MH_{cast} , RP_{si} và MC_{pmhs} nổi lên trên bề mặt nước phản ánh tính kỵ nước cao của chúng. Điều này khẳng định quá trình hữu cơ hóa đã diễn ra hiệu quả, góp phần giảm năng lượng bề mặt và tăng khả năng tương hợp của các phụ gia này với nền polyme hữu cơ.

3.2.1.3. Hình thái của các chất chống cháy thương mại trước và sau khi hữu cơ hóa bề mặt

Hình thái của các mẫu ATH, MH, RP, MC ban đầu và các mẫu ATH_{mgst} , MH_{cast} , RP_{si} và MC_{pmhs} được quan sát bằng FE-SEM. Có thể thấy rằng các mẫu ban đầu (Hình 3.20a, c, e, g) có kích thước hạt tương đối lớn và không đồng đều. Ngược lại, sau khi xử lý bề mặt bằng phương pháp nghiền khô, kích thước hạt của các mẫu ATH_{mgst} , MH_{cast} , RP_{si} và MC_{pmhs} trở nên nhỏ hơn và đồng đều hơn (Hình 3.20b, d, f, h). Điều này có thể được giải thích là do hiệu quả của quá trình nghiền và tính chất trợ nghiền của các tác nhân biến tính. Những quan sát này cho thấy quá trình hữu cơ hóa bề mặt bằng phương pháp nghiền khô không chỉ cải thiện tính tương hợp của các phụ gia chống cháy vô cơ với pha hữu cơ mà còn góp phần giảm đáng kể kích thước hạt của các vật liệu này. Đây là yếu tố quan trọng giúp giảm thiểu ảnh hưởng tiêu cực của các chất độn vô cơ đến cơ tính của nền polyme.

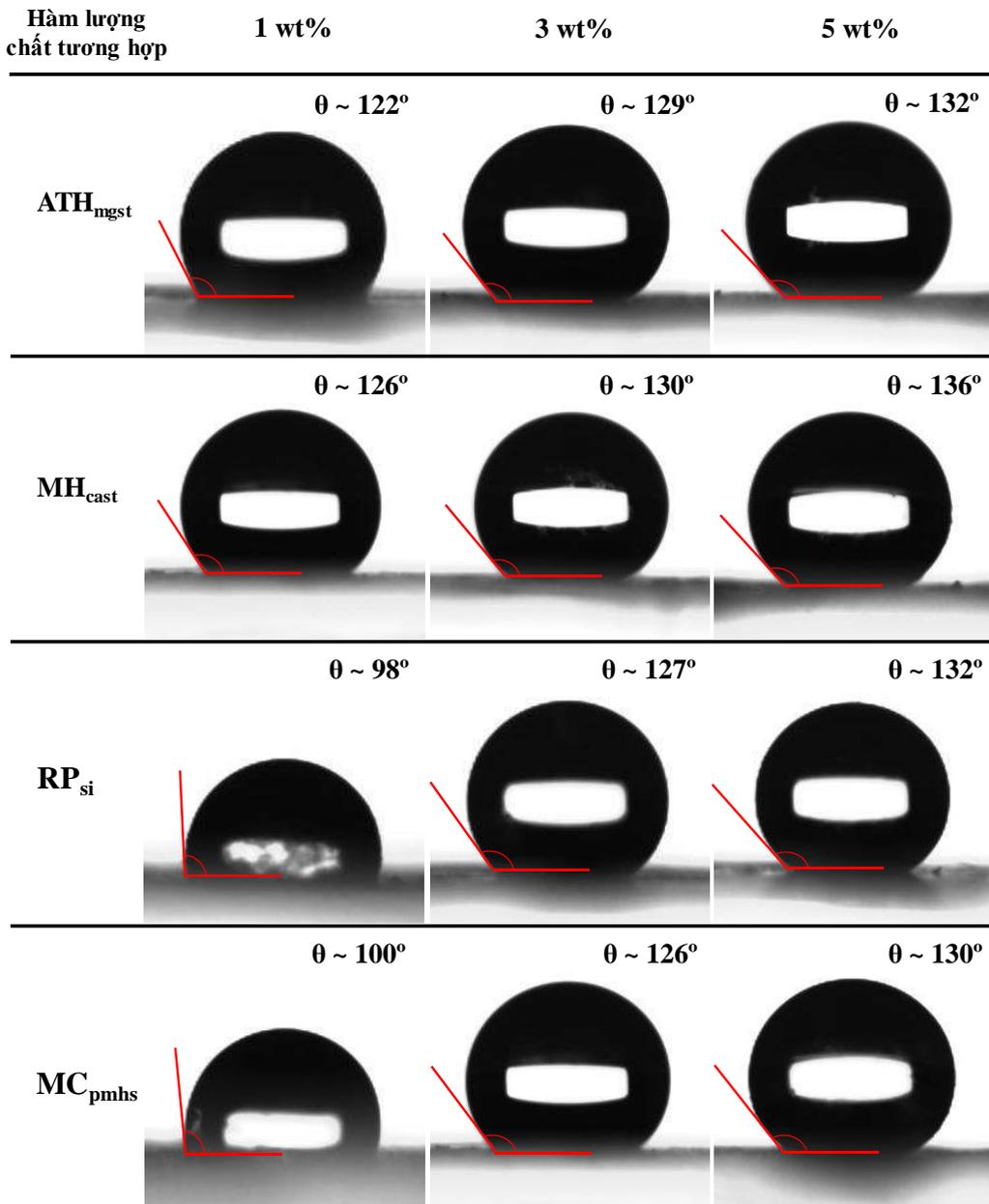


Hình 3.20. Ảnh FE-SEM của ATH (a), MH (c), RP (e), MC (g) ban đầu và ATH_{mgst} (b), MH_{cast} (d), RP_{si} (f) và MC_{pmhs} (h)

3.2.1.4. Tối ưu hóa hàm lượng tác nhân biến tính

Sau khi lựa chọn được chất tương hợp phù hợp nhất cho từng phụ gia chống cháy, hàm lượng tối ưu của các tác nhân này được khảo sát bằng phép đo góc tiếp xúc giọt nước. Kết quả cho thấy các mẫu vật liệu ATH_{raw}, MH_{raw}, RP_{raw} và MC_{raw} đều có độ thấm ướt rất cao, giọt nước bị hấp phụ xuống dưới

bề mặt mẫu ngay khi tiếp xúc, với giá trị góc tiếp xúc θ xấp xỉ 0° . Điều này phản ánh rõ ràng đặc tính ưa nước của các vật liệu trước khi biến tính.



Hình 3.21. Giá trị góc tiếp xúc và hình ảnh giọt nước trên bề mặt các mẫu ATH_{mgst} , MH_{cast} , RP_{si} và MC_{pmhs} ở các hàm lượng chất tương hợp khác nhau

Sau khi trải qua quá trình hữu cơ hóa bề mặt, đặc tính bề mặt của các phụ gia thay đổi đáng kể, chuyển từ ưa nước sang kỵ nước. Giá trị góc tiếp xúc tăng mạnh, cho thấy hiệu quả của các tác nhân biến tính trong việc tạo lớp phủ hữu cơ trên bề mặt phụ gia. Hình 3.21 thể hiện giá trị góc tiếp xúc và hình thái giọt nước trên bề mặt các mẫu ATH_{mgst} , MH_{cast} , RP_{si} và MC_{pmhs} ở các hàm lượng tác

nhân biến tính khác nhau, minh chứng rõ ràng cho sự thay đổi về tính chất bề mặt sau biến tính.

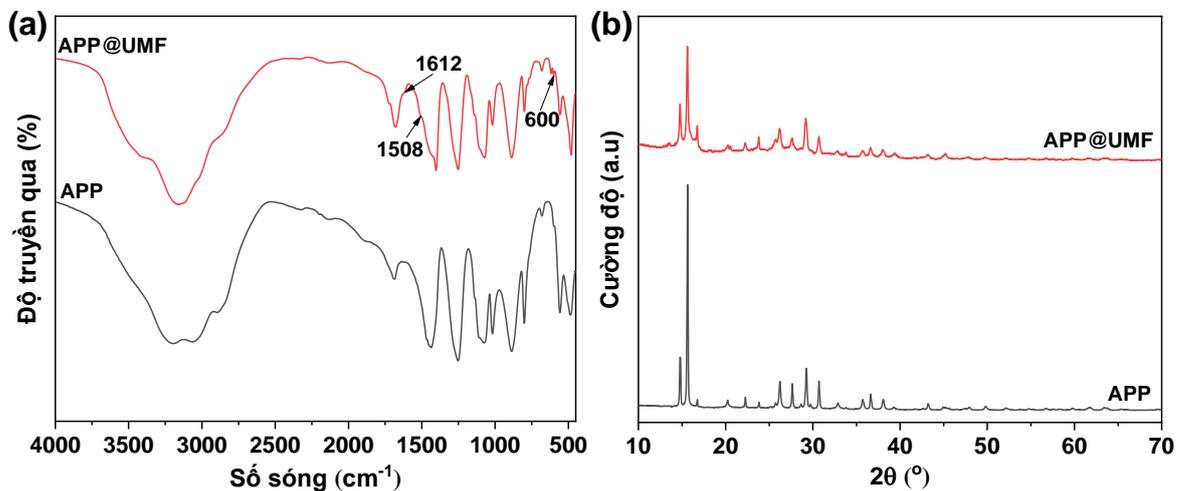
Bề mặt của các mẫu ATH_{mgst} và MH_{cast} thể hiện tính kỵ nước cao với giá trị góc tiếp xúc giọt nước lớn ngay cả khi sử dụng hàm lượng thấp của $mgst$ và $cast$. Điều này cho thấy các tác nhân hữu cơ đã bao phủ hiệu quả bề mặt vật liệu, góp phần cải thiện đáng kể khả năng phân tán trong môi trường hữu cơ, phù hợp với quan sát trong Hình 3.15b và Hình 3.16c. Tuy nhiên, khi tăng hàm lượng magnesium stearate và calcium stearate từ 1 wt% lên 5 wt%, giá trị góc tiếp xúc chỉ tăng nhẹ, cho thấy tính kỵ nước bề mặt vật liệu đã đạt đến trạng thái gần bão hòa từ các hàm lượng thấp.

Đối với các mẫu RP_{si} và MC_{pmhs} , giá trị góc tiếp xúc tại hàm lượng tác nhân biến tính 1 wt% là tương đối thấp (chỉ đạt khoảng 98° và 100°). Điều này có thể là do kích thước hạt lớn hơn của hai loại vật liệu này, dẫn đến việc sử dụng hàm lượng tác nhân tương hợp thấp không đủ để bao phủ hiệu quả toàn bộ bề mặt vật liệu. Bên cạnh đó, kích thước hạt lớn còn hình thành các mao quản trên bề mặt mẫu đo, khiến giọt nước dễ dàng bị hút vào bên trong, từ đó dẫn đến giá trị góc tiếp xúc thấp. Khi tăng hàm lượng tác nhân biến tính lên 3 wt%, giá trị góc tiếp xúc của RP_{si} và MC_{pmhs} tăng đáng kể, lần lượt tăng 29° và 26° so với mẫu 1 wt%. Tuy nhiên, tương tự với ATH và MH , giá trị góc tiếp xúc của các mẫu này cũng chỉ tăng nhẹ khi tiếp tục tăng hàm lượng các hợp chất hữu cơ lên 5 wt%, cho thấy sự tiệm cận trạng thái bão hòa bề mặt.

Các giá trị góc tiếp xúc giọt nước của các mẫu RP_{si} và MC_{pmhs} ở hàm lượng tác nhân biến tính 3 wt% đạt giá trị tương đối cao (lần lượt $\theta \sim 127^\circ$ và 126°), trong khi sự gia tăng hàm lượng chất biến tính lên mức cao hơn chỉ làm thay đổi góc tiếp xúc không đáng kể. Vì vậy, để phù hợp với mục đích chế tạo composit chống cháy, 3 wt% tác nhân biến tính là hàm lượng thích hợp để xử lý bề mặt RP và MC . Đối với ATH và MH , mặc dù giá trị góc tiếp xúc đã đạt mức cao ngay tại hàm lượng 1 wt% $mgst$ và $cast$, nhưng nhằm đảm bảo tính thống nhất trong việc so sánh hiệu quả chống cháy giữa các phụ gia, hàm lượng 3 wt% của hai tác nhân này cũng được lựa chọn để tiến hành hữu cơ hóa bề mặt ATH và MH cho quá trình chế tạo composit.

3.2.2. Kết quả tổng hợp vật liệu cấu trúc lõi-vỏ APP@UMF

Phổ FT-IR và giản đồ XRD của APP và APP@UMF được thể hiện trong Hình 3.22. Trong phổ FT-IR (Hình 3.22a), cả hai mẫu đều xuất hiện các đỉnh hấp thụ đặc trưng của APP tại 3196 cm^{-1} (dao động hóa trị N–H), 1252 cm^{-1} (dao động hóa trị P=O), 1081 và 890 cm^{-1} (dao động hóa trị đối xứng và bất đối xứng P–O), 1020 cm^{-1} (dao động hóa trị đối xứng P–O trong nhóm PO_2 và PO_3) và 800 cm^{-1} (dao động của liên kết P–O–P) [24, 25]. Ngoài ra, phổ FT-IR của APP@UMF xuất hiện thêm các đỉnh hấp thụ tại 1612 cm^{-1} (dao động hóa trị C=O trong –N–(CO)–N–), 1508 cm^{-1} (dao động hóa trị C–N) và 600 cm^{-1} (dao động đặc trưng của vòng triazine) [23-25, 142], chứng tỏ sự đồng tồn tại của cả hai cấu phần APP và UMF trong vật liệu.

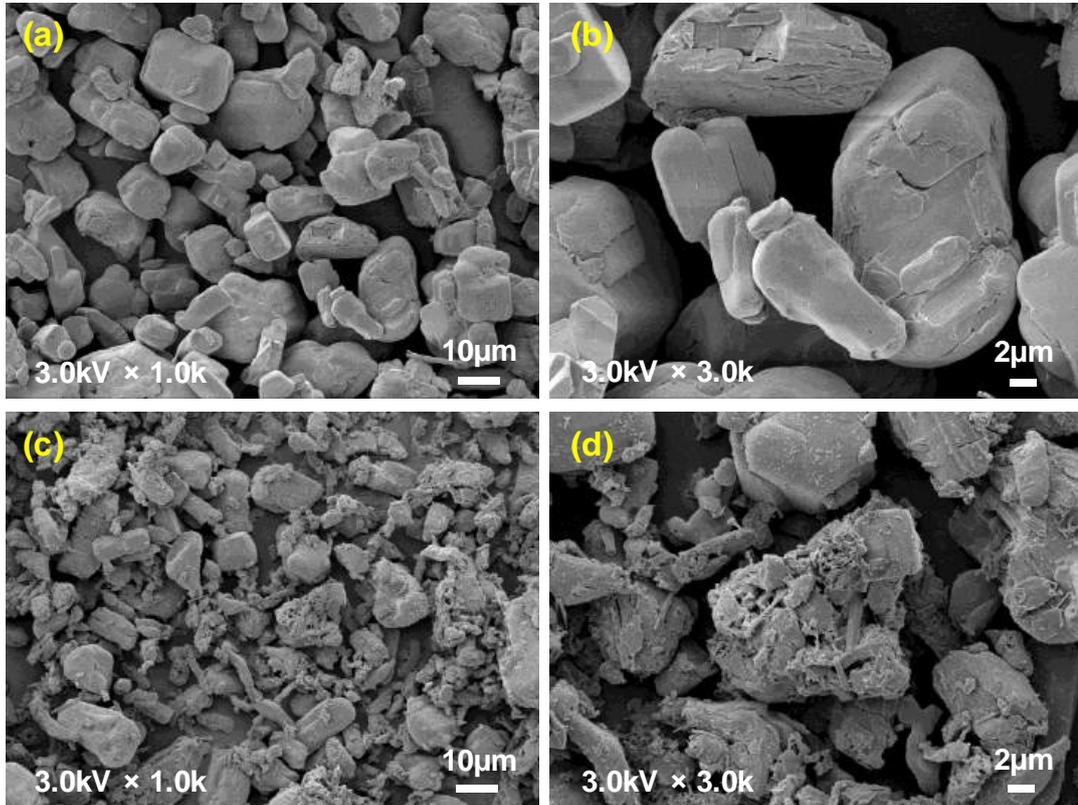


Hình 3.22. Phổ FT-IR (a) và giản đồ XRD (b) của APP và APP@UMF

Giản đồ XRD (Hình 3.22b) cho thấy cả APP và APP@UMF có mô hình nhiễu xạ tương tự nhau, chứng tỏ cấu trúc tinh thể của APP không bị phá vỡ trong quá trình biến tính. Tuy nhiên, cường độ nhiễu xạ của APP@UMF giảm rõ rệt so với APP ban đầu. Sự suy giảm cường độ này chỉ ra rằng bề mặt APP đã được bao phủ bởi UMF có bản chất vô định hình, làm giảm độ tinh thể tổng thể của vật liệu. Đồng thời, việc không xuất hiện thêm bất kỳ đỉnh nhiễu xạ mới nào cũng khẳng định rằng quá trình phủ không tạo ra pha tinh thể mới. Kết hợp với phân tích FT-IR, có thể kết luận rằng lớp nhựa UMF đã được gắn thành công lên bề mặt APP dưới dạng lớp phủ polyme vô định hình, không làm thay đổi cấu trúc tinh thể của lõi APP.

Hình thái bề mặt của các mẫu APP và APP@UMF được thể hiện trong Hình 3.23. Trong khi các hạt APP ban đầu thể hiện bề mặt tương đối nhẵn

(Hình 3.23a, b), bề mặt của APP@UMF trở nên xù xì hơn (Hình 3.23c và d). Sự thay đổi hình thái này phản ánh quá trình UMF trùng ngưng và hình thành mạng polyme trên bề mặt APP. Sự thay đổi hình thái đặc trưng này cho thấy các hạt APP đã được bao phủ bởi lớp nhựa UMF, phù hợp với các kết quả FT-IR và XRD đã trình bày ở trên.



Hình 3.23. Ảnh FE-SEM của APP (a, b) và APP@UMF (c, d) ở các độ phóng đại khác nhau

3.3. KẾT QUẢ CHẾ TẠO COMPOZIT CHỐNG CHÁY

3.3.1. Nghiên cứu các tính chất đặc trưng của composit chống cháy trên nền nhựa polypropylene

3.3.1.1. Đánh giá hiệu ứng hiệp đồng của melamine cyanurate, phốt pho đỏ và graphite giãn nở nhiệt trên nền nhựa PP

a) Tính chất chống cháy của các composit

Tính chất chống cháy của nhựa PP và các composit được đánh giá thông qua các thử nghiệm UL94-V và LOI, với kết quả được trình bày trong Bảng 3.3. Có thể thấy rằng nhựa PP nguyên chất là một vật liệu dễ cháy, thể hiện ở tốc độ cháy cao và giá trị LOI thấp. Khi bổ sung các phụ gia chống cháy đơn lẻ như EG₁₀₀, RP hoặc MC, tính dễ cháy của PP đã được cải thiện ở mức độ nhất

định. Cụ thể, giá trị LOI tăng từ 16,8% lên lần lượt 20%, 21,5% và 23,7% sau khi bổ sung 18 wt% EG₁₀₀, RP hoặc MC. Tuy nhiên, các composit chỉ chứa một loại phụ gia vẫn cho hiệu quả chống cháy không hạn chế, các mẫu PP1-PP3 đều không đạt các mức đánh giá UL94-V.

Bảng 3.3. Tính chất chống cháy của các composit trên nền nhựa PP

Mẫu	Thử nghiệm UL94-V				LOI (%)
	t_1^a (s)	t_2^b (s)	Nhỏ giọt	Đánh giá	
PP0	Cháy hết	-	Có	N.R. ^c	16,8
PP1	Cháy hết	-	Có	N.R.	20
PP2	Cháy hết	-	Có	N.R.	21,5
PP3	1,0	31,2	Có	N.R.	23,7
PP4	1,2	16,5	Có	V-2	25,9
PP5	1,5	1,3	Không	V-0	26,8
PP6	1,0	0,6	Không	V-0	28,9
PP7	1,7	25,0	Có	V-2	24,6
PP8	2,1	30,9	Có	N.R.	24,1
PP9	1,2	1,5	Không	V-0	28,1
PP10	1,2	0,7	Không	V-0	28,5
PP11	0,4	0,5	Không	V-0	29,8
PP12	0,7	0,7	Không	V-0	29,1

^a t_1 : Thời gian cháy sau lần đốt đầu tiên; ^b t_2 : Thời gian cháy sau lần đốt thứ hai; ^cN.R.: Không phân loại

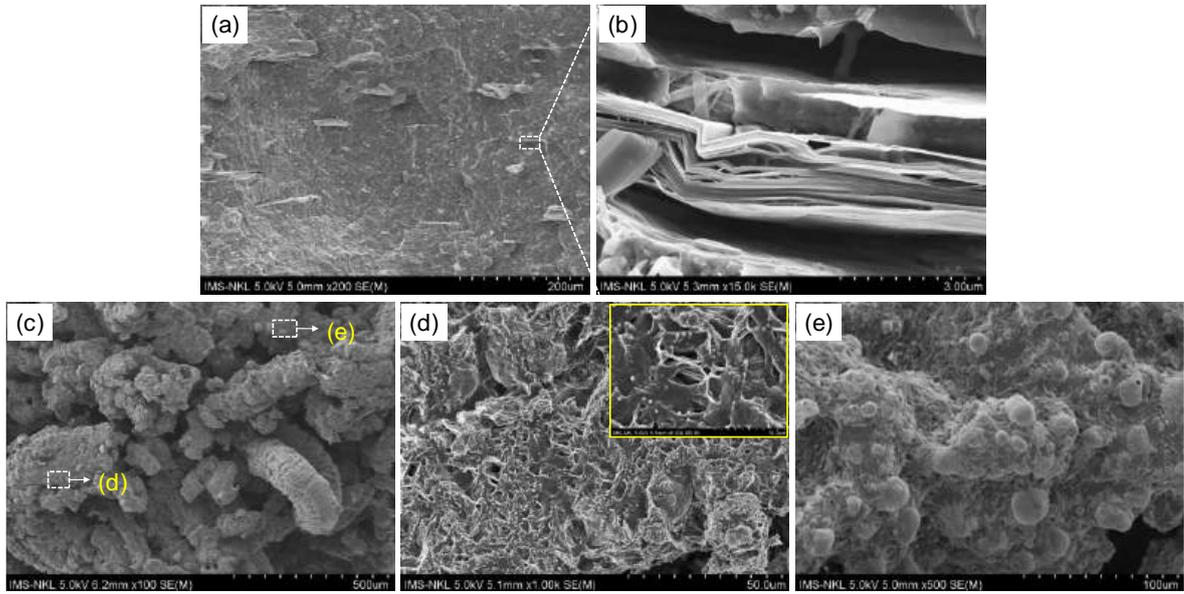
Trong khi đó, sự kết hợp đồng thời cả ba phụ gia này đã tạo ra hiệu ứng hiệp đồng rõ rệt, giúp nâng cao đáng kể khả năng chống cháy so với việc chỉ sử dụng riêng lẻ từng phụ gia ở cùng tổng hàm lượng. Cụ thể, mẫu PP6 chứa

18 wt% tổ hợp EG₁₀₀/RP/MC với tỷ lệ khối lượng 1:1:1 đạt phân loại UL-94 V-0, đồng thời giá trị LOI tăng lên 28,9%, cao hơn đáng kể so với các composit sử dụng phụ gia đơn thành phần. Để giải thích cơ chế chống cháy hiệp đồng giữa EG, RP và MC, hình thái bề mặt của composit PP6 và lớp than của composit này sau thử nghiệm UL94-V được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét. Ảnh FE-SEM trong Hình 3.24a, b cho thấy EG tồn tại ở dạng tấm mỏng trong nền composit trước khi cháy, với sự mở rộng nhẹ của các lớp graphene. Sau khi tiếp xúc với ngọn lửa, EG giãn nở mạnh mẽ, hình thành các cấu trúc than xốp có thể tích lớn bao phủ trên bề mặt vật liệu cháy (Hình 3.24c). Lớp than này hoạt động như một hàng rào bảo vệ trong pha rắn, giúp cách nhiệt hiệu quả, hạn chế sự truyền nhiệt và ngăn cản sự tiếp xúc trực tiếp giữa ngọn lửa với nền polyme, đồng thời làm chậm quá trình giải phóng các sản phẩm phân hủy dễ cháy, từ đó làm giảm đáng kể tốc độ lan truyền ngọn lửa.

Việc EG hình thành một lớp than trương nở lớn trên bề mặt vật liệu cháy cung cấp một hiệu quả chống cháy tuyệt vời cho các nền polyme, đặc biệt là các polyme nhựa nhiệt rắn [74, 143, 144]. Tuy nhiên, đối với polyme nhiệt dẻo như PP, hiện tượng nhỏ giọt khi cháy làm suy giảm đáng kể độ ổn định của cấu trúc than này. Khi nền polyme nóng chảy, lớp than do EG tạo ra dễ bị phá vỡ hoặc tách rời khỏi bề mặt vật liệu, dẫn đến giảm mạnh khả năng bảo vệ và cách nhiệt. Do đó, hiệu quả chống cháy của EG trong nền polyme nhựa nhiệt dẻo giảm đáng kể. Sự có mặt đồng thời của MC và RP đóng vai trò quan trọng trong việc tăng cường độ bền và tính ổn định của lớp than giãn nở của EG. Trong quá trình cháy, ngoài cơ chế chống cháy riêng lẻ của mỗi phụ gia chống cháy, MC và RP còn có thể tương tác tạo ra hiệu ứng hiệp đồng N-P, dẫn đến sự hình thành các hợp chất đại phân tử ((PNO)_x hoặc (PN)_x) [145]. Các sản phẩm này có độ nhớt và sự ổn định nhiệt cao, bao phủ và gia cường cấu trúc than của EG, tạo nên một lớp bảo vệ dày hơn, chắc chắn hơn và liên tục hơn trên bề mặt vật liệu (Hình 3.24d và hình chèn, và Hình 3.24e). Kết quả là cơ chế chống cháy pha rắn của composit trở nên hiệu quả hơn, cải thiện đáng kể hiệu quả chống cháy tổng thể của vật liệu.

Ảnh hưởng của kích thước hạt của EG đến khả năng chống cháy của các composit chứa tổ hợp ba phụ gia EG, RP và MC cũng đã được khảo sát. Kết quả cho thấy composit chứa EG₁₀₀ (PP6) thể hiện hiệu quả chống cháy cao nhất.

Ngược lại, composit sử dụng EG₂₀₀ (PP8) có khả năng chống cháy thấp nhất, với giá trị LOI thấp hơn đáng kể (24,1%) và không đạt phân loại UL94-V. Kết quả này chỉ ra rằng khả năng chống cháy của hệ composit tỷ lệ thuận với thể tích giãn nở của EG. Trong đó, EG có thể tích giãn nở hơn hơn giúp hình thành một lớp than cách nhiệt dày hơn, bao phủ và bảo vệ bề mặt vật liệu cháy tốt hơn.



Hình 3.24. Ảnh FE-SEM của composit PP6 trước (a, b) và sau (c-e) thử nghiệm UL94-V ở các độ phóng đại khác nhau

Tiếp đó, tỷ lệ tối ưu giữa các phụ gia của hệ composit chứa tổ hợp EG₁₀₀/RP/MC đã được xác định. Kết quả cho thấy tổ hợp 6 wt% EG₁₀₀, 4,8 wt% RP và 7,2 wt% MC mang lại hiệu quả chống cháy hiệp đồng tối ưu. Cụ thể, mẫu composit PP11 có thời gian tự tắt cháy ngắn nhất sau hai lần đốt ($t_1 = 0,4$ s, $t_2 = 0,5$ s), đạt phân loại UL94 V-0 với giá trị LOI cao nhất (đạt 29,8%). Ngoài ra, ảnh hưởng của quá trình hữu cơ hóa bề mặt RP và MC đến hiệu quả chống cháy của composit cũng đã được đánh giá. Việc cải thiện độ tương hợp và khả năng phân tán của các phụ gia trong nền polyme đã góp phần nâng cao hiệu quả chống cháy tổng thể, thể hiện qua sự gia tăng giá trị LOI từ 28,1% (PP9) lên 28,9% (PP6).

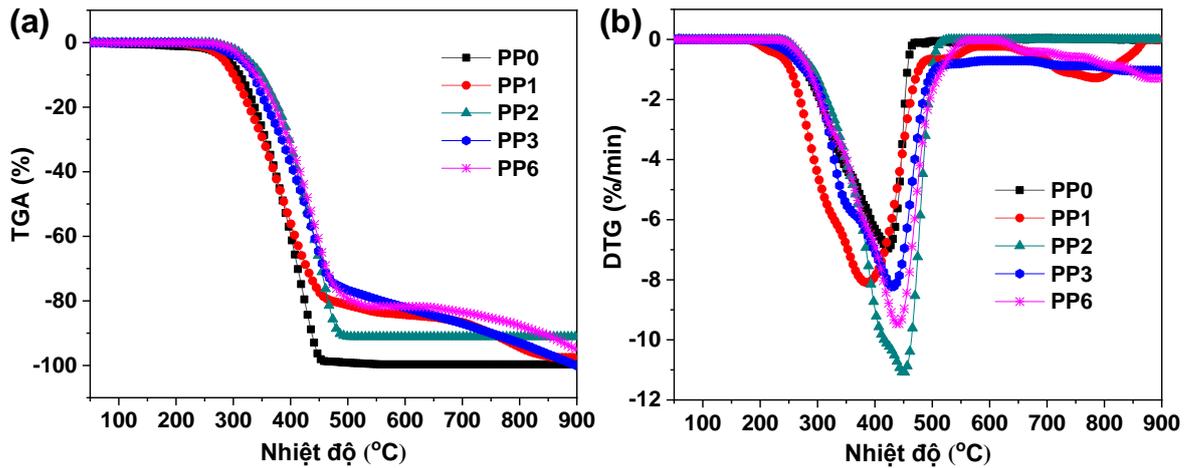
b) Tính chất nhiệt của các composit

Tính chất nhiệt của nhựa PP và các composit của nó được nghiên cứu bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng trong môi trường không khí. Các đường TGA và DTG được thể hiện trong Hình 3.25, trong khi đó, các thông

số đặc trưng, bao gồm nhiệt độ tại thời điểm mất mát 5% khối lượng (T_{onset}), nhiệt độ tại thời điểm tốc độ phân hủy lớn nhất (T_{max}) và hàm lượng than còn lại ở 500 và 900°C đã được tổng hợp trong Bảng 3.4.

Kết quả cho thấy rằng PP nguyên chất (PP0) chỉ trải qua một giai đoạn phân hủy nhiệt rõ rệt trong khoảng 225-550°C, với hiệu suất than còn lại rất thấp, chỉ khoảng 0,33% ở 900°C. Các giá trị T_{onset} và T_{max} của PP0 lần lượt là 287°C và 424°C. Khi bổ sung 18 wt% EG (mẫu PP1), giá trị T_{onset} giảm nhẹ xuống 281,7°C, chủ yếu do quá trình giãn nở nhiệt sớm của các hợp chất xen kẽ trong EG, dẫn đến sự giải phóng các khí đẩy như CO_2 , SO_2 và H_2O . Ngoài ra, giá trị T_{max} của composit PP1 cũng dịch chuyển khoảng 36°C về vùng nhiệt độ thấp hơn so với PP0. Hiện tượng này được cho là do cấu trúc than giãn nở của EG có khả năng giữ lại các sản phẩm khí sinh ra trong quá trình phân hủy của PP, kéo dài thời gian tồn tại của các gốc tự do và xúc tiến phản ứng oxy hóa nhiệt của PP [146]. Ở 500°C, hàm lượng than còn lại của composit PP1 đạt 18,67 wt%, cao hơn đáng kể so với PP0. Tuy nhiên, khi nhiệt độ tăng lên, phần lớn lớp than bị oxy hóa, làm giảm khối lượng còn lại xuống chỉ còn 2,45 wt% ở 900°C.

Đối với composit PP2 (chứa 18 wt% RP), các giá trị T_{onset} và T_{max} tăng mạnh, tương ứng 36,4°C và 26°C so với mẫu PP0. Sự gia tăng này được cho là do quá trình oxy hóa của RP trong pha rắn tạo ra các hợp chất phosphoric acid và polyphosphoric [102, 147], hình thành một lớp màng bảo vệ bền nhiệt trên bề mặt vật liệu. Lớp màng này có tác dụng cản trở quá trình truyền nhiệt và truyền khối, từ đó làm chậm đáng kể sự phân hủy nhiệt của PP và nâng cao độ bền nhiệt của hệ composit. Trong trường hợp của composit PP3, sự phân hủy thu nhiệt của MC tạo ra các polyme ngưng tụ như melam, melem và melom [148], dẫn đến sự gia tăng đáng kể của hiệu suất than ở nhiệt độ dưới 500°C (đạt khoảng 23,3 wt% tại 500°C). Đồng thời, quá trình phân hủy thu nhiệt của MC hấp thụ một phần năng lượng, giúp làm chậm tốc độ phân hủy nhiệt của hệ vật liệu. Do đó, giá trị T_{max} của composit PP3 dịch chuyển nhẹ về vùng nhiệt độ cao hơn, khoảng 6,5°C so với PP0. Tuy nhiên, các sản phẩm ngưng tụ này tiếp tục bị phân hủy ở nhiệt độ cao, dẫn đến sự suy giảm đáng kể của lượng than còn lại của PP3, chỉ còn khoảng 1,46 wt% ở 900°C.

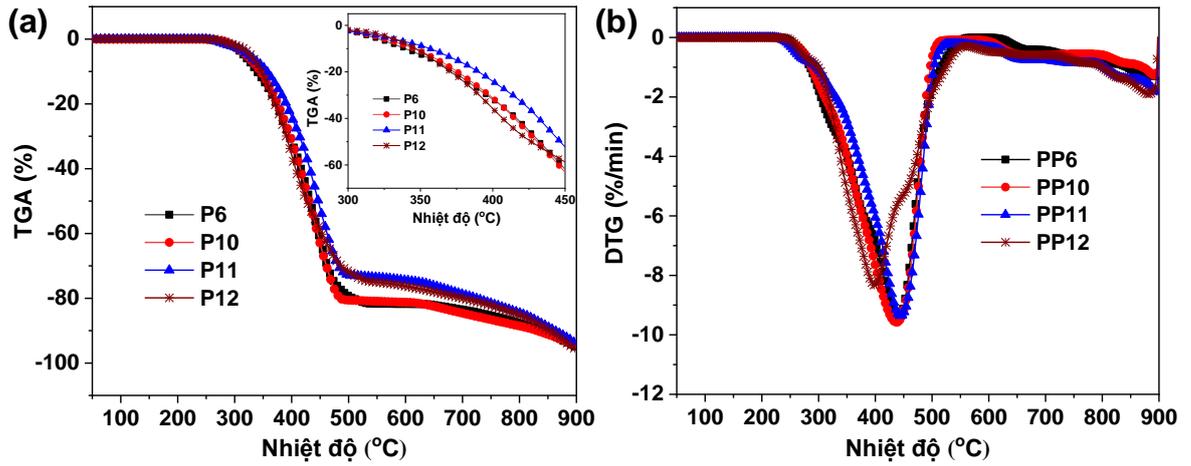


Hình 3.25. Đường TGA (a) và DTG (b) của nhựa PP và các composit trong môi trường không khí

Bảng 3.4. Các thông số TGA của nhựa PP và các composit trong môi trường không khí

Mẫu	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	Lượng than còn lại ở 500°C (wt%)	Lượng than còn lại ở 900°C (wt%)
PP0	287,0	424	0,86	0,33
PP1	281,7	388	18,67	2,45
PP2	323,4	450	8,91	8,88
PP3	313,0	430,7	23,3	1,46
PP6	316,5	439,7	20,64	6,85
PP6 _{cal.}	-	-	17,66	4,53

Đối với composit chứa tổ hợp EG, RP và MC (PP6), hiệu suất than thực tế của vật liệu ở 500 và 900°C lần lượt đạt 20,64 wt% và 6,85 wt%, cao hơn so với giá trị tính toán (PP6_{cal.}) ở cùng các nhiệt độ (17,66 wt% và 4,53 wt%). Đồng thời, giá trị T_{max} của PP6 cao hơn so với PP0 khoảng 15,7°C. Kết quả này chứng tỏ rằng sự kết hợp đồng thời của ba phụ gia chống cháy đã tạo ra hiệu ứng hiệp đồng rõ rệt, giúp tăng cường đáng kể sự ổn định oxy hóa-nhiệt của nền PP. Nguyên nhân có thể là do sự hình thành của các đại phân tử $(\text{PNO})_x$ và $(\text{PN})_x$ bao phủ trên bề mặt lớp than giãn nở của EG cũng như trên bề mặt vật liệu, góp phần củng cố cấu trúc của lớp than trương nở, hạn chế đáng kể sự oxy hóa nhiệt của lớp than.



Hình 3.26. Đường TGA (a) và DTG (b) của các composit PP với các tỷ lệ RP/MC khác nhau

Bảng 3.5. Các thông số TGA của các composit PP với các tỷ lệ RP/MC khác nhau

Mẫu	Tỷ lệ khối lượng RP:MC	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	Lượng than còn lại ở 900°C (wt%)
PP10	3:2	320,4	437,3	7,26
PP6	1:1	316,5	439,7	6,85
PP11	2:3	325	444,4	8,7
PP12	1:2	327,9	398,6	7,41

Ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng giữa hợp chất chống cháy chứa photpho và hợp chất chứa nitơ (RP/MC) đến sự ổn định oxy hóa-nhiệt của composit cũng đã được khảo sát. Hình 3.26 thể hiện đường TGA và DTG của các composit chứa tổ hợp EG, RP và MC với tỷ lệ RP/MC khác nhau và các thông số TGA liên quan được tổng hợp trong Bảng 3.5. Kết quả cho thấy các composit với các tỷ lệ khối lượng RP/MC khác nhau ((3:2), (1:1), (2:3) và (1:2)) có sự khác biệt không đáng kể về đặc tính nhiệt. Trong số đó, composit PP11 với tỷ lệ RP/MC = 2:3 thể hiện độ ổn định nhiệt cao nhất, với giá trị T_{max} đạt 444,4°C và hàm lượng than còn lại ở 900°C đạt 8,7 wt%. Ngược lại, composit PP12 (RP/MC = 1:2) cho thấy độ ổn định nhiệt thấp hơn, với giá trị T_{max} chỉ đạt 398,6°C, thấp hơn 45,8°C so với PP11.

Từ các kết quả phân tích nhiệt và thử nghiệm chống cháy có thể kết luận rằng tỷ lệ RP/MC = 2:3 là tối ưu, giúp composit đạt được hiệu quả chống cháy

và độ ổn định nhiệt cao nhất do sự cân bằng thích hợp giữa khả năng tạo than của RP và khả năng giải phóng khí trơ, làm loãng pha khí của MC.

c) Tính chất cơ học của các composit

Các tính chất độ bền kéo, độ giãn dài khi đứt và độ bền va đập Izod không khía của PP và các composit chống cháy được thể hiện trong Bảng 3.6. Nhìn chung, sự có mặt của các phụ gia chống cháy đã làm giảm cơ tính của nhựa nền PP. Trong các phụ gia được sử dụng, EG gây ra sự suy giảm trong các tính chất kéo nhiều hơn so với các phụ gia khác. Cụ thể, độ bền kéo và độ giãn dài khi đứt của composit PP1 giảm tương ứng khoảng 21,9% và 61,6% so với mẫu PP0. Điều này là do sự tương hợp kém và kích thước hạt lớn của EG dẫn đến sự hình thành các khuyết tật bên trong composit [149, 150]. Trong khi đó, MC lại gây ra sự suy giảm đáng kể trong độ bền va đập của PP. Độ bền va đập của vật liệu giảm mạnh từ 57,48 KJ/m² (PP0) xuống còn 8,5 KJ/m² khi thêm 18 wt% MC, giảm tương ứng khoảng 85,2% do cấu trúc hạt cứng của phụ gia này. Sự kết hợp của các chất chống cháy không chỉ nâng cao đáng kể hiệu quả chống cháy của nhựa nền PP mà còn giúp giảm hàm lượng của các phụ gia có tác động lớn đến cơ tính của vật liệu như EG hoặc MC, từ đó nâng cao cơ tính của vật liệu composit.

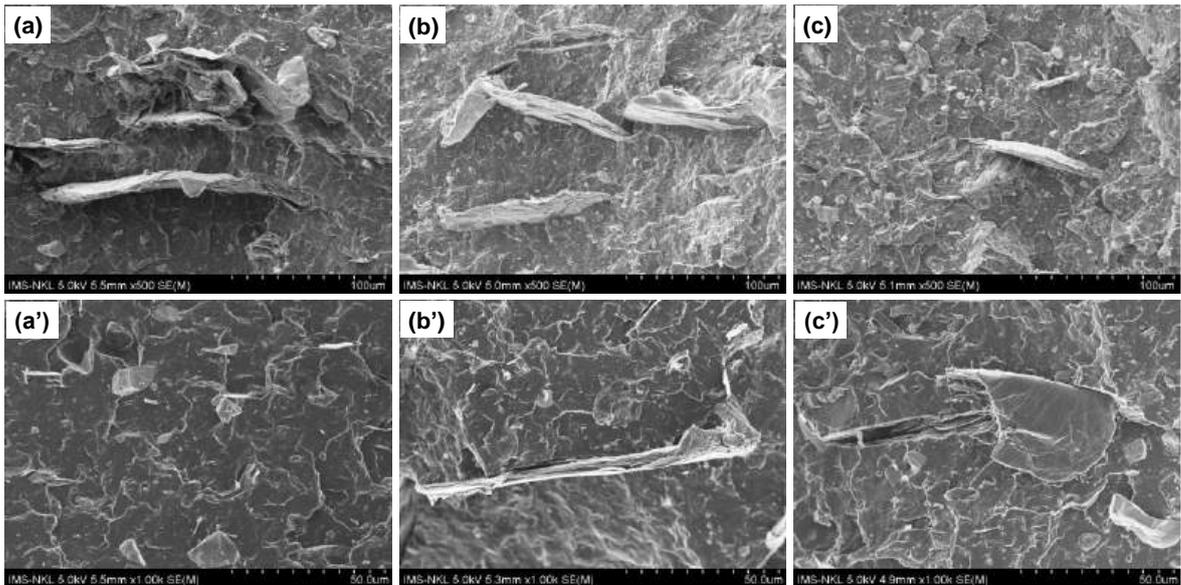
Bảng 3.6. Tính chất cơ học của nhựa PP và các composit chống cháy

Mẫu	Độ bền kéo (MPa)	Độ giãn dài khi đứt (%)	Độ bền va đập (KJ/m ²)
PP0	33,38 ± 0,85	65,44 ± 6,0	57,48 ± 1,05
PP1	26,07 ± 1,20	25,15 ± 5,0	11,50 ± 0,10
PP2	29,65 ± 0,80	47,95 ± 5,5	15,70 ± 0,75
PP3	32,74 ± 0,30	31,15 ± 5,5	8,5 ± 0,24
PP4	26,97 ± 0,65	26,45 ± 2,5	14,12 ± 0,30
PP5	27,03 ± 0,40	30,15 ± 2,0	16,73 ± 0,25
PP6	28,05 ± 0,50	33,95 ± 3,2	21,65 ± 0,15

PP7	28,35 ± 0,65	36,12 ± 4,0	28,22 ± 0,35
PP8	29,06 ± 0,54	39,05 ± 1,5	26,86 ± 0,50
PP9	27,98 ± 0,45	30,28 ± 3,5	12,68 ± 0,30
PP10	29,35 ± 0,30	40,16 ± 2,0	23,66 ± 0,25
PP11	30,65 ± 0,28	33,57 ± 4,0	17,96 ± 0,50
PP12	31,16 ± 0,65	32,95 ± 2,5	13,00 ± 0,45

Ảnh hưởng của kích thước hạt EG đến tính chất cơ học của vật liệu cũng đã được đánh giá. Kết quả cho thấy khi kích thước hạt EG tăng, các tính chất cơ học của composit bị suy giảm đáng kể. Cụ thể, đối với mẫu composit chứa EG₅₀ (PP4), độ bền kéo, độ giãn dài và độ bền va đập lần lượt đạt 26,97 MPa, 26,45% và 14,12 KJ/m²; các giá trị này giảm tương ứng 7,2%, 32,3% và 47,4% so với mẫu chứa EG₂₀₀ (PP8).

Để làm rõ nguyên nhân của sự suy giảm này, bề mặt bẻ của các mẫu composit PP5, PP6 và PP8 được quan sát bằng FE-SEM (Hình 3.27). Kết quả cho thấy sự xuất hiện các khe hở tại vùng tiếp xúc giữa các hạt EG và nền polyme, phản ánh sự tương hợp kém giữa chúng, từ đó làm giảm khả năng kết dính giữa chất độn và nền polyme. Đáng chú ý, các khoảng trống này trở nên rõ rệt hơn khi kích thước hạt EG tăng. Những quan sát này giải thích hợp lý cho xu hướng suy giảm tính chất cơ học của composit khi sử dụng hạt EG có kích thước tăng dần. Bên cạnh đó, Hình 3.27 cũng cho thấy các phụ gia RP và MC có độ bám dính và khả năng phân tán tốt trong nền polyme sau khi được hữu cơ hóa bề mặt bằng các tác nhân tương tương ứng, gồm dầu silicone và poly(methylhydrosiloxane). Hầu như không quan sát thấy các khuyết tật tại vùng tiếp xúc giữa các hạt RP, MC và nền PP, chứng tỏ tính tương hợp của các phụ gia này với nền polyme đã được cải thiện đáng kể sau quá trình xử lý bề mặt. Nhờ đó, các tác động tiêu cực của chúng lên tính chất cơ học của composit được giảm thiểu rõ rệt. Điều này phù hợp với xu hướng tăng lên của độ giãn dài khi đứt và độ bền va đập của composit PP6 (chứa phụ gia đã được hữu cơ hóa bề mặt) so với PP9 (chứa các phụ gia chưa xử lý bề mặt), với mức tăng lần lượt khoảng 12,1% và 70,7%.



Hình 3.27. Hình thái bề mặt bề của các composit PP5 (a, a'), PP6 (b, b') và PP8 (c, c')

Ngoài ra, ảnh hưởng của tỷ lệ RP/MC đến cơ tính của vật liệu composit cũng được khảo sát. Kết quả chỉ ra rằng khi hàm lượng MC tăng dần, độ bền kéo của vật liệu composit được cải thiện, trong khi độ giãn dài và độ bền va đập lại có xu hướng giảm dần. Xu hướng này phù hợp với đặc điểm cơ lý vốn có của vật liệu MC, vốn là phụ gia có độ cứng cao hơn nhưng độ dẻo và khả năng hấp thụ va đập kém hơn so với RP.

3.3.1.2. Đánh giá hiệu ứng hiệp đồng của magnesium hydroxide, phốt pho đỏ và graphite giãn nở nhiệt trên nền nhựa PP

a) Tính chất chống cháy của các composit

Trong mục này, hiệu ứng chống cháy hiệp đồng của tổ hợp các phụ gia chống cháy MH, RP và EG trên nền nhựa PP được nghiên cứu. Bảng 3.7 thể hiện kết quả của các thử nghiệm UL94-V và LOI. Có thể thấy rằng, sự kết hợp của MH, RP và EG cũng mang lại sự cải thiện rõ rệt trong khả năng chống cháy của nhựa nền PP so với việc chỉ sử dụng các phụ gia này riêng lẻ với tổng hàm lượng phụ gia không đổi. Sự cải thiện này được giải thích là do hiệu ứng chống cháy hiệp đồng của MH, RP và EG.

Ngoài ra, tỷ lệ khối lượng giữa hai phụ gia chống cháy MH và RP cũng cho thấy sự ảnh hưởng đáng kể đến hiệu quả chống cháy của các composit chứa tổ hợp MH, RP và EG. Trong số các mẫu khảo sát, composit PP15, chứa 7,2 wt% MH, 4,8 wt% RP và 6 wt% EG (tỷ lệ MH/RP = 3:2), thể hiện hiệu quả

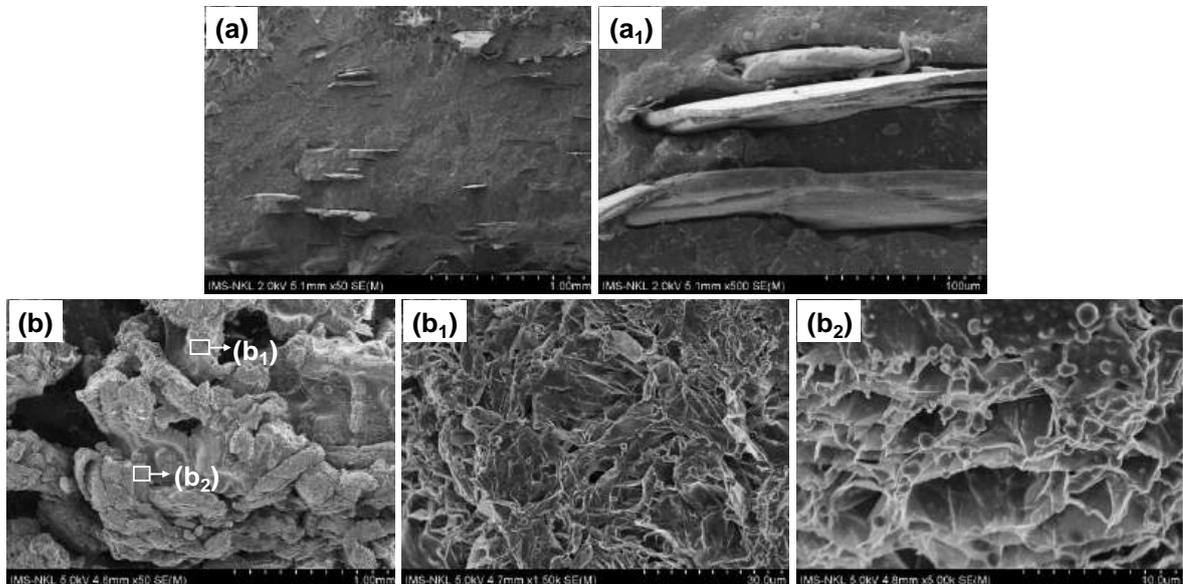
chống cháy tối ưu nhất, đạt phân loại UL-94 V-0 với thời gian cháy thấp nhất ($t_1 = 0,8$ s và $t_2 = 1,0$ s) và giá trị LOI cao nhất đạt 27,2%. Tuy nhiên, khi tỷ lệ MH/RP tiếp tục tăng, khả năng chống cháy của composit có xu hướng giảm. Đặc biệt, ở tỷ lệ MH/RP = 3:1 (mẫu PP17), composit không còn đạt phân loại trong thử nghiệm UL94-V, đồng thời giá trị LOI giảm xuống chỉ còn 23,2%. Lý do gây ra xu hướng này sẽ được thảo luận chi tiết trong phần tiếp theo. Bên cạnh đó, ảnh hưởng của việc hữu cơ hóa bề mặt MH và RP đến khả năng chống cháy của composit cũng đã được đánh giá. Việc xử lý bề mặt hai phụ gia này bằng các tác nhân thích hợp giúp cải thiện đáng kể độ tương hợp và khả năng phân tán của chúng trong nền polyme. Nhờ đó, hiệu quả chống cháy của vật liệu được nâng cao, thể hiện qua sự gia tăng giá trị LOI từ 26,3% đối với mẫu PP18 lên 27,2% đối với mẫu PP15.

Bảng 3.7. Tính chất chống cháy của các composit trên nền nhựa PP

Mẫu	Thử nghiệm UL94-V				LOI (%)
	t_1 (s)	t_2 (s)	Nhỏ giọt	Đánh giá	
PP0	Cháy hết	-	Có	N.R.	16,8
PP1	Cháy hết	-	Có	N.R.	20
PP2	Cháy hết	-	Có	N.R.	21,5
PP13	Cháy hết	-	Có	N.R.	19,7
PP14	1,1	1,0	Không	V-0	26,8
PP15	0,8	1,0	Không	V-0	27,2
PP16	1,0	9,0	Không	V-0	25,9
PP17	2,0	50,0	Có	N.R.	23,2
PP18	1,2	1,8	Không	V-0	26,3

Để nghiên cứu cơ chế chống cháy hiệp đồng giữa MH, RP và EG, hình thái bề mặt của composit PP15 trước và sau thử nghiệm cháy đứng UL94-V được quan sát bằng ảnh FE-SEM (Hình 3.28). Tương tự hiện tượng quan sát được trong composit PP6 (Hình 3.24), các tấm EG với chiều dày khoảng 5-7

μm (Hình 3.28a, a₁) giãn nở mạnh thành các sợi than xốp bao phủ trên bề mặt vật liệu cháy (Hình 3.28b), hoạt động như một lớp cách nhiệt hiệu quả. Đối với MH, hiệu quả chống cháy của nó chủ yếu dựa trên hiệu ứng làm mát và pha loãng thông qua phản ứng phân hủy thu nhiệt [151]. Trong trường hợp của RP, chất chống cháy này có thể bảo vệ vật liệu thông qua cả hai cơ chế pha rắn và pha khí [145, 152]. Sự oxy hóa của RP có thể hình thành một lớp màng phosphoric acid và polyphosphoric bao phủ trên bề mặt vật liệu, ức chế sự giải phóng các sản phẩm phân hủy dễ cháy, từ đó làm chậm quá trình cháy. RP cũng có thể hoạt động chống cháy pha khí bằng cách ức chế ngọn lửa theo cơ chế bẫy góc tự do. Hơn thế nữa, các sản phẩm phân hủy của MH và RP có thể phản ứng với nhau để hình thành các hợp chất magnesium phosphate có độ ổn định nhiệt cao, bao phủ trên bề mặt cấu trúc than trương nở của EG khi chúng được kết hợp với nhau. Hiện tượng này có thể được quan sát trong ảnh FE-SEM của compozit PP15 sau khi cháy (Hình 3.28b₁, b₂). Sự có mặt của các hợp chất phosphate giúp củng cố cấu trúc than của EG, khiến lớp than của compozit chắc chắn hơn và loại bỏ được hiện tượng nhỏ giọt của nhựa nền PP, từ đó nâng cao đáng kể hiệu quả chống cháy tổng thể.

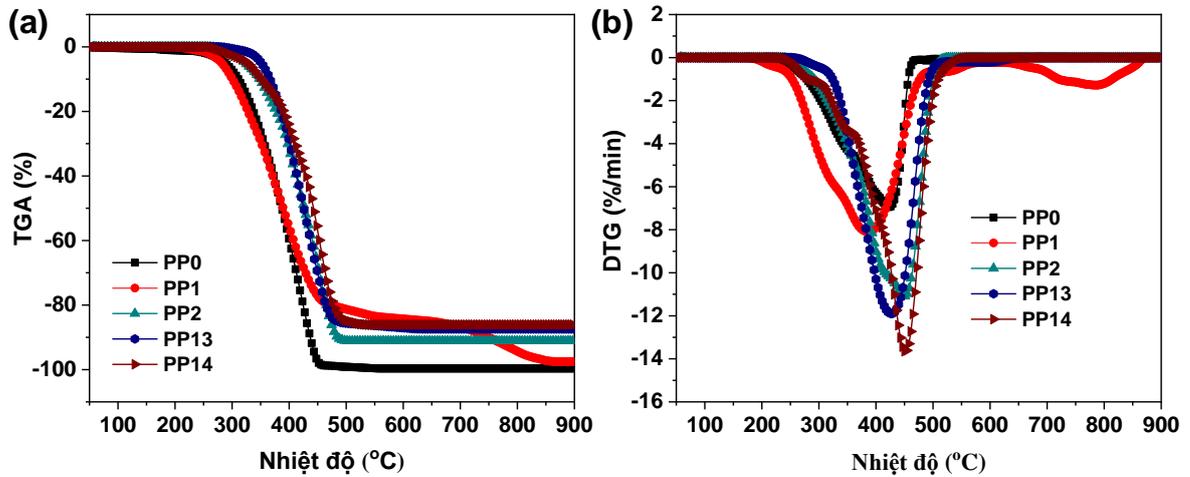


Hình 3.28. Ảnh FE-SEM của compozit PP15 trước (a, a₁) và sau (b, b₁, b₂) thử nghiệm UL94-V ở các độ phóng đại khác nhau

b) Tính chất nhiệt của các compozit

Hình 3.29 thể hiện đường TGA và DTG của nhựa PP và các compozit PP1, PP2, PP13 và PP14 được khảo sát trong môi trường không khí. Ngoài ra,

các giá trị T_{onset} , T_{max} và lượng than còn lại ở các nhiệt độ 500 và 900°C được tổng hợp trong Bảng 3.8.



Hình 3.29. Đường TGA (a) và DTG (b) của nhựa PP và các composit trong môi trường không khí

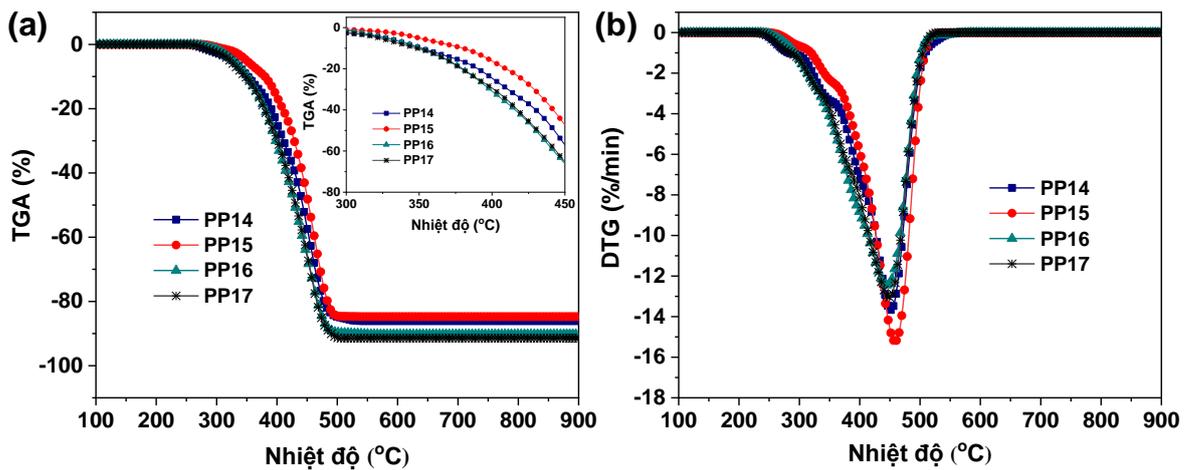
Bảng 3.8. Các thông số TGA của nhựa PP và các composit trong môi trường không khí

Mẫu	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	Lượng than còn lại ở 500°C (wt%)	Lượng than còn lại ở 900°C (wt%)
PP0	287	424	0,86	0,33
PP1	281,7	388	18,67	2,45
PP2	323,4	450	8,91	8,88
PP13	351,3	427	14,40	12,62
PP14	325,2	451	15,21	13,89

Tính chất nhiệt của các mẫu PP0, PP1 và PP2 đã được thảo luận trong Tiểu mục 3.2.1.1. Đối với PP13, chứa 18 wt% MH, mặc dù giá trị T_{onset} tăng mạnh (khoảng 64,3°C), giá trị T_{max} chỉ tăng nhẹ (khoảng 3°C) so với mẫu PP0. Điều này có thể giải thích bởi quá trình phân hủy thu nhiệt của MH giúp làm giảm nhiệt độ của hệ composit, qua đó kìm hãm tốc độ phân hủy của polyme nền và làm tăng giá trị T_{onset} . Hiệu suất than của composit ở nhiệt độ cao (12,62 wt% ở 900°C) phù hợp tốt với giá trị tính toán (khoảng 12,71 wt%). Đối với composit chứa tổ hợp ba phụ gia chống cháy MH, RP và EG (PP14), lượng than còn lại từ 500 tới 900°C thay đổi không đáng kể. Điều này cho thấy lớp

than trương nở của EG được bảo vệ hiệu quả khỏi quá trình oxy hóa ở nhiệt độ cao, nhờ sự có mặt của các hợp chất phosphate kim loại hình thành trong quá trình phân hủy của composit.

Ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng MH/RP đến tính chất nhiệt của các composit cũng đã được nghiên cứu bằng TGA trong môi trường không khí. Hình 3.30 thể hiện các đường TGA và DTG của các composit PP14-PP17, trong khi các thông số đặc trưng được trình bày trong Bảng 3.9. So với composit PP14 (MH/RP = 1:1), các giá trị T_{onset} , T_{max} và lượng than ở 900°C của composit PP15 (MH/RP = 3:2) tăng lần lượt khoảng 22°C, 7°C và 1,36 wt%. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng tỷ lệ MH/RP lên tới 3:1 (PP17), các giá trị T_{onset} , T_{max} và lượng than ở 900°C giảm đáng kể, chỉ còn 320°C, 448°C và 8,54 wt%. Sự suy giảm này cho thấy việc tăng hàm lượng MH quá mức không mang lại lợi ích đối với sự ổn định nhiệt và khả năng chống cháy của vật liệu.



Hình 3.30. Đường TGA (a) và hình chèn) và DTG (b) của các composit PP với các tỷ lệ MH/RP khác nhau

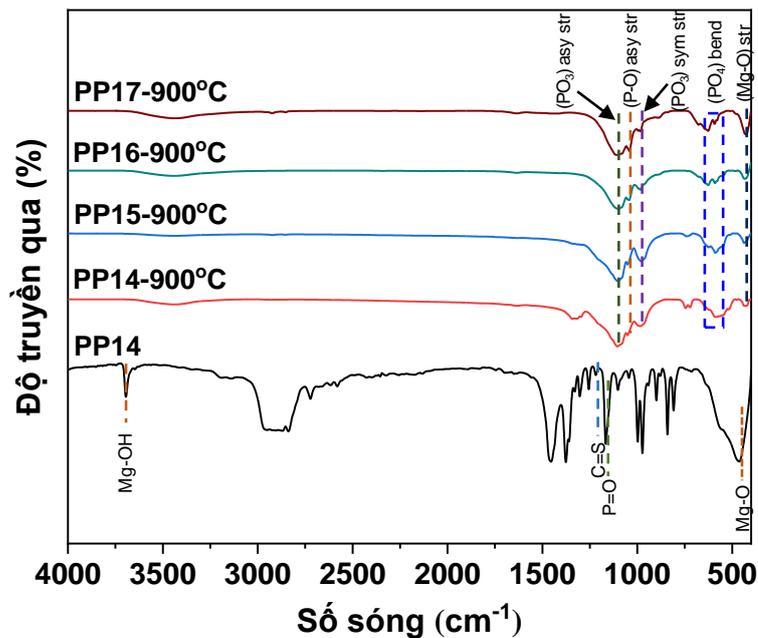
Bảng 3.9. Các thông số TGA của các composit PP với các tỷ lệ MH/RP khác nhau

Mẫu	Tỷ lệ khối lượng MH/RP	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	Lượng than còn lại ở 900°C (wt%)
PP14	1:1	325,2	451	13,89
PP15	3:2	347,2	458	15,25
PP16	2:1	324,2	446	9,81
PP17	3:1	320,6	448	8,54

Từ các kết quả UL-94, LOI và TGA có thể kết luận rằng tỷ lệ MH/RP = 3:2 là tối ưu để thu được composit vừa có hiệu quả chống cháy cao vừa có độ ổn định oxy hóa nhiệt tốt.

c) Thành phần của lớp than ở các tỷ lệ MH/RP khác nhau

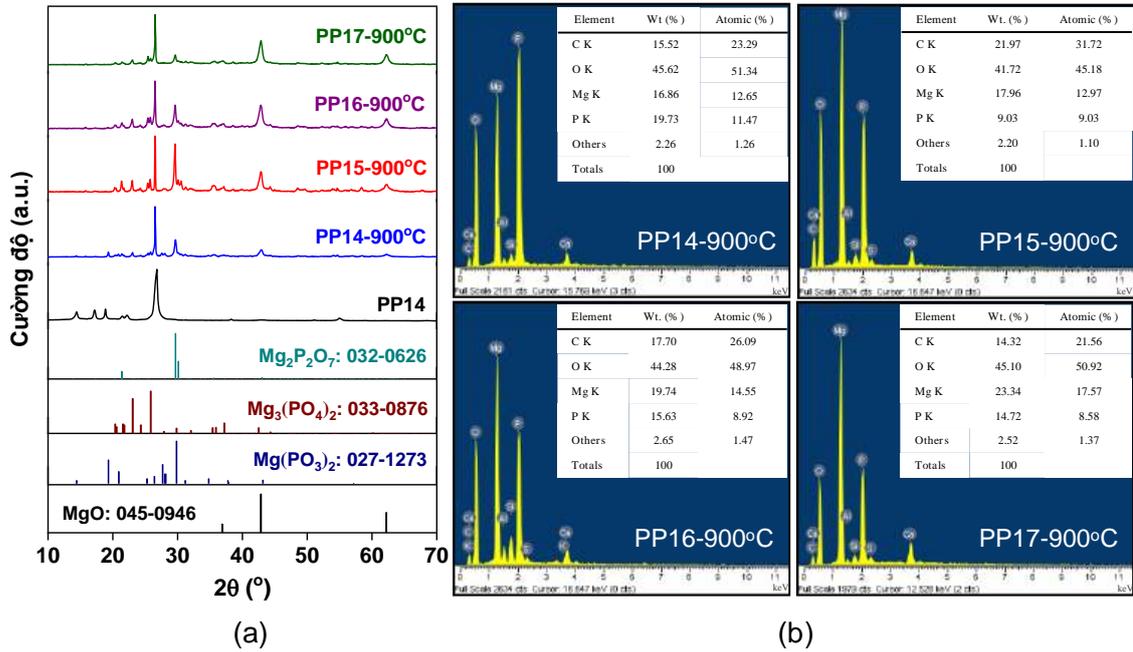
Để nghiên cứu ảnh hưởng của các tỷ lệ MH/RP đến khả năng chống cháy và hành vi phân hủy nhiệt của các composit chứa đồng thời cả ba phụ gia, các mẫu PP14-PP17 đã được nung đến 900°C với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút, và thành phần của phần than còn lại sau nung được phân tích bằng các phương pháp FT-IR, XRD và SEM-EDS. Như thể hiện trong Hình 3.31, sự hiện diện của các phụ gia chống cháy trong composit trước khi nung được đặc trưng bởi các dải hấp thụ tại 3695 cm⁻¹ và 462 cm⁻¹, tương ứng với dao động Mg-OH và Mg-O của Mg(OH)₂; tại 1166 cm⁻¹, đặc trưng cho dao động hóa trị P=O của RP; và tại 1218 cm⁻¹, đặc trưng cho dao động C=S của EG.



Hình 3.31. Phổ FT-IR của composit trước (PP14) và sau khi nung ở 900°C (PP14-900°C, PP15-900°C, PP16-900°C, PP17-900°C)

Tuy nhiên, sau khi nung đến 900°C, sự biến mất của liên kết Mg-OH và sự dịch chuyển của Mg-O từ 462 cm⁻¹ xuống khoảng 432 cm⁻¹ trên phổ FT-IR cho thấy quá trình khử nước của Mg(OH)₂ tạo thành MgO đã xảy ra. Bên cạnh đó, sự xuất hiện của các đỉnh hấp thụ mới tại 1105, 1050, 981 và 589–626 cm⁻¹, lần lượt được quy cho dao động hóa trị bất đối xứng của PO₃, kéo giãn bất đối xứng của P-O, kéo giãn đối xứng của PO₃, và dao động uốn của PO₄

[153-155], chứng minh sự hình thành các hợp chất magnesium phosphate trong phần than còn lại sau khi nung.



Hình 3.32. Giản đồ XRD (a) và phổ SEM-EDS (b) của các composit trước và sau khi nung ở 900°C

Thành phần trong cấu trúc than của các composit sau khi nung được xác định dựa trên XRD (Bảng 3.10 và Hình 3.32a). Như thể hiện trong Hình 3.32a, giản đồ XRD của composit trước khi nung cho thấy các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của nền PP tại các vị trí $2\theta \sim 14,46^\circ, 17,23^\circ, 18,93^\circ, 21,50^\circ$ và $22,25^\circ$ (ICDD PDF # 061-1416); của MH tại $18,82^\circ, 38,28^\circ$ và $51,35^\circ$ (ICDD PDF # 01-086-0441) và của EG tại $26,77^\circ$ và $55,06^\circ$ (ICDD PDF # 056-0159). Tuy nhiên, các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của MH đã biến mất trong các mẫu sau khi nung. Bên cạnh sự hiện diện của lớp than của EG, giản đồ XRD của các mẫu sau khi nung còn ghi nhận sự hình thành của các hợp chất magnesium phosphate và magnesium oxide, phù hợp với kết quả phân tích FT-IR đã thảo luận ở trên. Cụ thể, mẫu PP14-900°C thể hiện sự có mặt của magnesium orthophosphate ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$) thông qua các đỉnh nhiễu xạ tại $2\theta \sim 20,37^\circ, 20,58^\circ, 21,56^\circ, 21,78^\circ, 23,07^\circ, 24,32^\circ$ và $25,86^\circ$ (ICDD PDF # 033-0876), magnesium phosphate ($\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$) tại $19,32^\circ, 20,92^\circ, 27,69^\circ$ và $29,83^\circ$ (ICDD PDF # 027-1273) và magnesium oxide (MgO) tại $42,92^\circ$ và $62,30^\circ$ (ICDD PDF # 045-0946). Ngoài ra, các mẫu PP15-900°C, PP16-900°C và PP17-900°C còn cho thấy sự hình thành của magnesium pyrophosphate ($\alpha\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$) với các đỉnh đặc trưng ở

21,44°, 29,68° và 30,49° (ICDD PDF # 032-0626). Như vậy, có thể kết luận rằng phần rắn còn lại sau phân hủy nhiệt của các compozit là hỗn hợp gồm lớp than trương nở của EG, MgO và các hợp chất magnesium phosphate. Đáng chú ý, graphite giãn nở vẫn được bảo toàn trong cấu trúc than của các compozit PP14-PP17, cho thấy tổ hợp các magnesium phosphate và MgO đã góp phần hạn chế đáng kể quá trình oxy hóa của EG ở nhiệt độ cao.

Bảng 3.10. Kết quả phân tích XRD và EDS của lớp than của các compozit ở các tỷ lệ khối lượng MH/RP khác nhau sau khi nung ở 900°C

Tỷ lệ khối lượng đầu vào của MH/RP	Tỷ lệ mol đầu vào của Mg/P	XRD			EDS		
		Thành phần than ^(*)	Tỷ lệ khối lượng (wt%)	Tỷ lệ mol Mg/P	Nguyên tố	Phần trăm nguyên tử (%)	Tỷ lệ mol Mg/P
1:1	0,53/ 1,0	Mg ₃ (PO ₄) ₂	15,1	1,07/ 1,0	Mg	12,65	1,1/ 1,0
		Mg(PO ₃) ₂	25,4		P	11,47	
		MgO	16,3				
3:2	0,88/ 1,0	Mg ₃ (PO ₄) ₂	10,8	1,26/ 1,0	Mg	12,97	1,44/ 1,0
		Mg(PO ₃) ₂	5,1		P	9,03	
		MgO	22,1				
		Mg ₂ P ₂ O ₇	36,7				
2:1	1,07/ 1,0	Mg ₃ (PO ₄) ₂	13,1	1,38/ 1,0	Mg	14,55	1,63/ 1,0
		Mg(PO ₃) ₂	6,7		P	8,92	
		MgO	29,5				
		Mg ₂ P ₂ O ₇	26,9				
3:1	1,60/ 1,0	Mg ₃ (PO ₄) ₂	9,4	1,79/ 1,0	Mg	17,57	2,05/ 1,0
		Mg(PO ₃) ₂	4,9		P	8,58	
		MgO	38,9				
		Mg ₂ P ₂ O ₇	13				

*Phần còn lại là graphite giãn nở

Thành phần trong cấu trúc than của các composít cũng đã được phân tích bằng SEM-EDS (Hình 3.32b), đồng thời tỷ lệ nguyên tố Mg/P cũng đã được tính toán từ các phép đo và trình bày trong Bảng 3.10. Kết quả cho thấy các nguyên tố chủ yếu trong các mẫu sau khi nung bao gồm C, O, Mg và P, tương ứng với các thành phần như graphite giãn nở, các hợp chất magnesium phosphate và MgO. Tuy nhiên, có sự khác biệt giữa tỷ lệ mol Mg/P của nguyên liệu đầu vào và tỷ lệ tính toán được từ phân tích XRD và EDS, như thể hiện trong Bảng 3.10. Cụ thể, các tỷ lệ Mg/P tính toán từ EDS cao hơn so với tỷ lệ đầu vào, nguyên nhân là do một phần phốt pho hình thành các gốc tự do, đóng vai trò như chất chống cháy trong pha khí

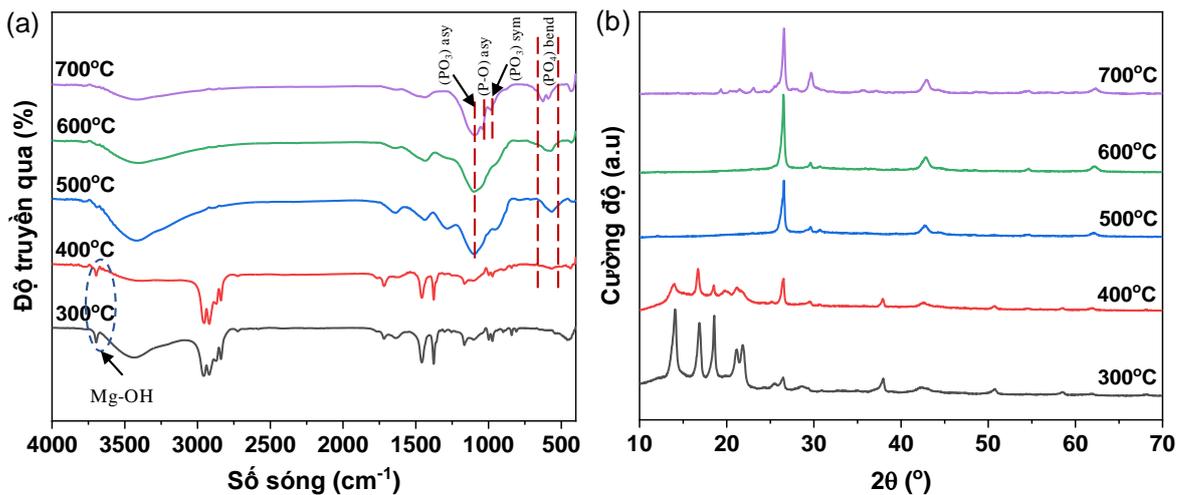
Ngoài ra, tỷ lệ Mg/P từ dữ liệu EDS cũng lớn hơn so với kết quả XRD, chứng tỏ các hợp chất magnesium phosphate trong cấu trúc than của các composít tồn tại đồng thời ở cả pha tinh thể và vô định hình. Dữ liệu XRD chỉ ra rằng composít với tỷ lệ MH/RP = 3:2 (PP15-900°C) tạo ra lượng magnesium phosphate tinh thể lớn nhất, chiếm 52,6 wt% pha tinh thể, trong đó α -Mg₂P₂O₇ chiếm tỷ lệ cao nhất (khoảng 36,7 wt%). Ngược lại, khi tỷ lệ MH/RP tăng lên 3:1 (PP17-900°C), lượng magnesium phosphate tinh thể giảm trong khi hàm lượng MgO tăng. Đây có thể là nguyên nhân chính để giải thích cho hiệu quả chống cháy vượt trội của composít PP15.

d) Thành phần của lớp than ở các nhiệt độ khác nhau

Để phân tích sâu hơn về sự tương tác giữa các chất chống cháy, composít PP15 đã được xử lý ở các nhiệt độ khác nhau trong 30 phút dưới môi trường không khí, sau đó phần than còn lại của composít được khảo sát bằng các phương pháp FT-IR và XRD. Hình 3.33 thể hiện phổ FT-IR và giản đồ XRD của composít sau khi được xử lý ở các nhiệt độ thử nghiệm. Cả phổ FT-IR và giản đồ XRD của composít sau khi xử lý nhiệt ở 300°C đều chỉ ra rằng MH chưa phân hủy và không xảy ra phản ứng giữa MH và RP ở nhiệt độ này. Ở 400°C, mặc dù các đỉnh đặc trưng của MH tại 3694 cm⁻¹ trong phổ FT-IR và tại các vị trí 2 θ ~ 18,52°; 37,97° và 50,85° trong giản đồ XRD của composít vẫn còn, nhưng các đỉnh mới đã xuất hiện trong cả FT-IR và XRD. Cụ thể, trong phổ FT-IR của composít sau xử lý ở 400°C, một đỉnh hấp thụ mới tại 565 cm⁻¹ tương ứng với dao động biến dạng bất đối xứng của PO₄ [155, 156], chứng tỏ sự hình thành các hợp chất phosphate. Bên cạnh đó, giản đồ XRD của mẫu này

còn cho thấy sự xuất hiện một lượng nhỏ tinh thể β - $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ với hai đỉnh nhiễu xạ nhỏ tại $29,43^\circ$ và $30,68^\circ$ (ICDD PDF # 01-073-0535).

Khi composit được xử lý nhiệt ở 500 - 600°C , tất cả các đỉnh đặc trưng của MH biến mất trong cả phổ FT-IR và giản đồ XRD, đồng thời xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của MgO tại $2\theta \sim 42,85^\circ$ và $62,30^\circ$. Kết quả này chứng tỏ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ đã phân hủy hoàn toàn để hình thành MgO. Bên cạnh đó, phổ FT-IR của cả hai mẫu xuất hiện thêm một đỉnh hấp thụ mạnh tại 1099 cm^{-1} , tương ứng với dao động hóa trị bất đối xứng của PO_3 [153], đồng thời cường độ của đỉnh 565 cm^{-1} tăng lên, chứng tỏ rằng số lượng và hàm lượng các hợp chất magnesium phosphate trong phần than của composit tăng lên. Tuy nhiên, không quan sát thấy đỉnh nhiễu xạ mới nào trong giản đồ XRD của các mẫu xử lý ở 500°C và 600°C và cường độ các đỉnh nhiễu xạ của β - $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ tăng không đáng kể. Những kết quả này chỉ ra rằng các hợp chất magnesium phosphate đã được hình thành thêm ở các nhiệt độ 500 - 600°C nhưng tồn tại chủ yếu ở pha vô định hình.



Hình 3.33. Phổ FT-IR (a) và giản đồ XRD (b) của phần than còn lại của composit PP15 được nung ở các nhiệt độ khác nhau

Đối với composit được xử lý nhiệt ở 700°C , trong phổ FT-IR xuất hiện dao động hóa trị đối xứng của PO_3 tại 986 cm^{-1} và dao động hóa trị bất đối xứng của P-O tại 1043 cm^{-1} [153-156]. Hơn nữa, giản đồ XRD cho thấy sự xuất hiện của nhiều hợp chất magnesium phosphate tinh thể hơn, bao gồm $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ và α - $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Có thể nhận thấy rằng các hợp chất magnesium phosphate trong phần than của composit ở 700°C và 900°C tương tự nhau. Do đó, khi composit được xử lý nhiệt ở nhiệt độ cao, pha vô định hình

của các hợp chất magnesium phosphate có xu hướng chuyển sang pha tinh thể, đồng thời magnesium pyrophosphate ở dạng β chuyển hóa thành dạng α .

e) Tính chất cơ học của các composit

Các tính chất như độ bền kéo, độ giãn dài khi đứt, độ bền va đập Izod (không khía) của nhựa PP và các composit được thể hiện trong Bảng 3.11. Nhìn chung, sự có mặt của các phụ gia chống cháy gây ra sự suy giảm cơ tính của nền PP. Tuy nhiên, so với RP_{si} và EG, MH_{cast} có ảnh hưởng ít hơn. Cụ thể, so với PP0, độ bền kéo, độ giãn dài và độ bền va đập của composit chứa 18 wt% EG (PP1) giảm tương ứng 21,9%, 61,6% và 80%, trong khi đó, các tính chất này của composit chứa 18 wt% MH_{cast} (PP13) chỉ giảm khoảng 6,08%, 22,2% và 30,8%. Xu hướng này cũng tương tự đối với các composit chứa tổ hợp MH_{cast}, RP_{si} và EG. Cụ thể, khi tỷ lệ MH/RP tăng từ 1:1 lên 3:1, các tính chất cơ học của các composit cũng tăng dần.

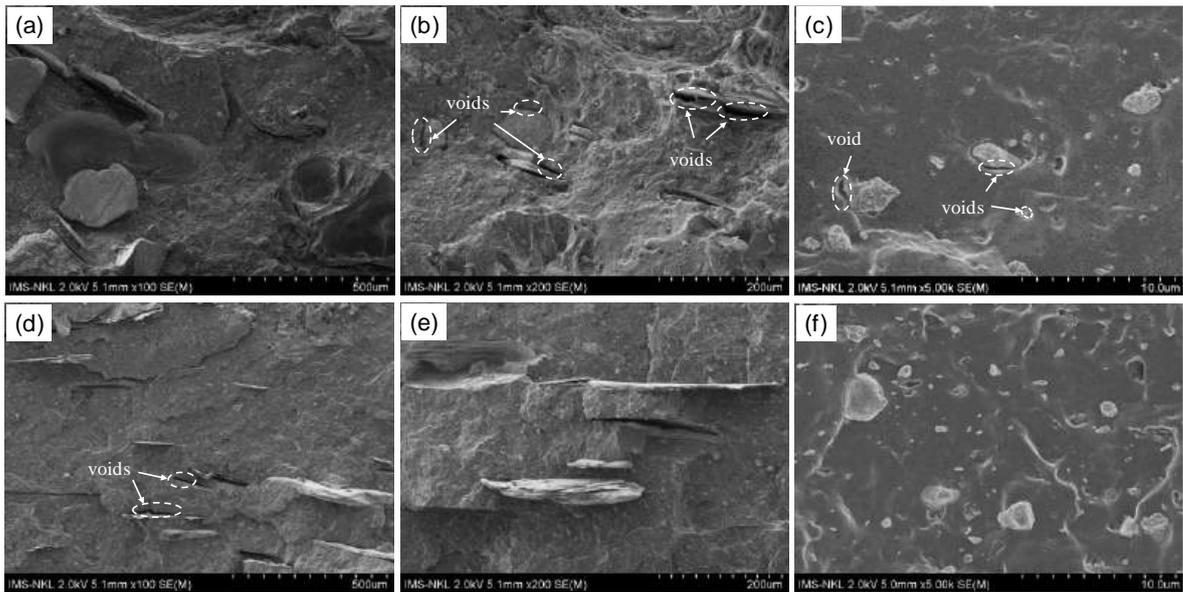
Bảng 3.11. Tính chất cơ học của các composit PP

Mẫu	Tỷ lệ khối lượng MH/RP	Độ bền kéo (MPa)	Độ giãn dài khi đứt (%)	Độ bền va đập (kJ/m ²)
PP0	-	33,38 ± 0,85	65,44 ± 6,0	57,48 ± 1,05
PP1	-	26,07 ± 1,20	25,15 ± 5,0	11,50 ± 0,1
PP2	-	29,65 ± 0,80	47,95 ± 5,5	15,70 ± 0,75
PP13	-	31,35 ± 0,55	50,88 ± 3,5	39,77 ± 0,5
PP14	1:1	28,96 ± 0,75	38,58 ± 4,0	15,68 ± 0,3
PP15	3:2	29,85 ± 0,60	42,50 ± 3,0	19,86 ± 0,25
PP16	2:1	30,17 ± 0,40	42,80 ± 4,5	25,12 ± 0,27
PP17	3:1	30,75 ± 1,05	45,30 ± 5,0	35,82 ± 0,97
PP18	-	27,88 ± 0,70	33,45 ± 7,0	14,20 ± 0,16

Ngoài ra, ảnh hưởng của sự hữu cơ hóa bề mặt các phụ gia chống cháy MH và RP đến tính chất cơ học của các composit cũng đã được khảo sát. Như thể hiện trong Bảng 3.11, độ bền kéo, độ giãn dài và độ bền va đập tăng từ 27,88 MPa, 33,45% và 14,20 KJ/m² (PP18) lên đến 29,85 MPa, 42,50% và

19,86 KJ/m² (PP15) sau khi xử lý bề mặt MH và RP lần lượt với calcium stearate và dầu silicone. Kết quả này chứng tỏ rằng việc hữu cơ hóa bề mặt các vật liệu vô cơ này đã cải thiện rõ rệt cơ tính của composit.

Hình 3.34 thể hiện hình thái bề mặt bề của các composit PP18 và PP15. Ở composit MH và RP chưa được biến tính bề mặt (Hình 3.34a-c), có thể quan sát thấy nhiều khoảng trống do sự tương hợp kém giữa phụ gia vô cơ và polyme nền trong composit. Đồng thời, hiện tượng các hạt chất độn bị kết tập thành từng cụm trong mẫu PP18 cũng được quan sát. Những yếu tố này làm cản trở sự chuyển động của các chuỗi đại phân tử, dẫn đến sự suy giảm độ bền kéo và độ giãn dài khi đứt của vật liệu. Ngược lại, ảnh FE-SEM của mẫu PP15 (Hình 3.34d-f) cho thấy các hạt MH_{cast} và RP_{si} được phân tán đồng đều hơn trong nền polyme, đồng thời tương tác giữa các phụ gia này với nền polyme được cải thiện rõ rệt, thể hiện qua sự giảm rõ rệt các khoảng rỗng. Sự bám dính liên pha tốt giữa các hạt độn và nền polyme góp phần nâng cao độ dẻo dai và khả năng chịu biến dạng của composit [157].



Hình 3.34. Ảnh FE-SEM bề mặt bề của các composit PP18 (a-c) và PP15 (d-f)

Có thể thấy rằng việc hữu cơ hóa bề mặt các phụ gia chống cháy MC, MH, RP với các tác nhân stearate và silane đã góp phần duy trì tương đối tốt các chỉ tiêu cơ tính cơ bản của vật liệu nền. Tuy nhiên, độ bền va đập của các composit vẫn thấp hơn so với nhựa PP nguyên chất và cần được tiếp tục quan tâm trong các nghiên cứu tiếp theo. Theo các báo cáo gần đây [158], việc kết hợp phụ gia chống cháy với các pha trợ dai phù hợp, như elastomer hoặc

copolymer tương hợp, là một hướng tiếp cận khả thi nhằm cải thiện khả năng hấp thụ và tiêu tán năng lượng va đập, từ đó nâng cao tính cân bằng giữa hiệu quả chống cháy và tính chất cơ học của composite PP.

Kết quả nghiên cứu cho thấy cả hai tổ hợp phụ gia EG/RP_{si}/MC_{pmhs} và EG/RP_{si}/MH_{cast} đều nâng cao đáng kể khả năng chống cháy của nền PP. Tuy nhiên, tại tỷ lệ phối trộn tối ưu, hệ EG/RP_{si}/MC_{pmhs} (mẫu PP11) thể hiện hiệu quả chống cháy hiệp đồng rõ nét hơn so với hệ EG/RP_{si}/MH_{cast} (mẫu PP15), cho thấy hiệu ứng hiệp đồng hiệu quả giữa MC_{pmhs} và RP_{si} trong việc thúc đẩy quá trình hình thành lớp than bảo vệ bền vững và ổn định hơn dưới tác động nhiệt. Về mặt cơ tính, mặc dù PP11 có độ giãn dài khi đứt và độ bền va đập giảm nhẹ so với PP15, composite này vẫn duy trì độ bền kéo ở mức cao hơn. Điều này cho thấy hệ EG/RP_{si}/MC_{pmhs} không chỉ nâng cao hiệu quả chống cháy mà còn đảm bảo được sự cân bằng hợp lý giữa tính chất cơ học và khả năng kháng cháy, yếu tố quan trọng đối với các ứng dụng thực tiễn của vật liệu PP chống cháy.

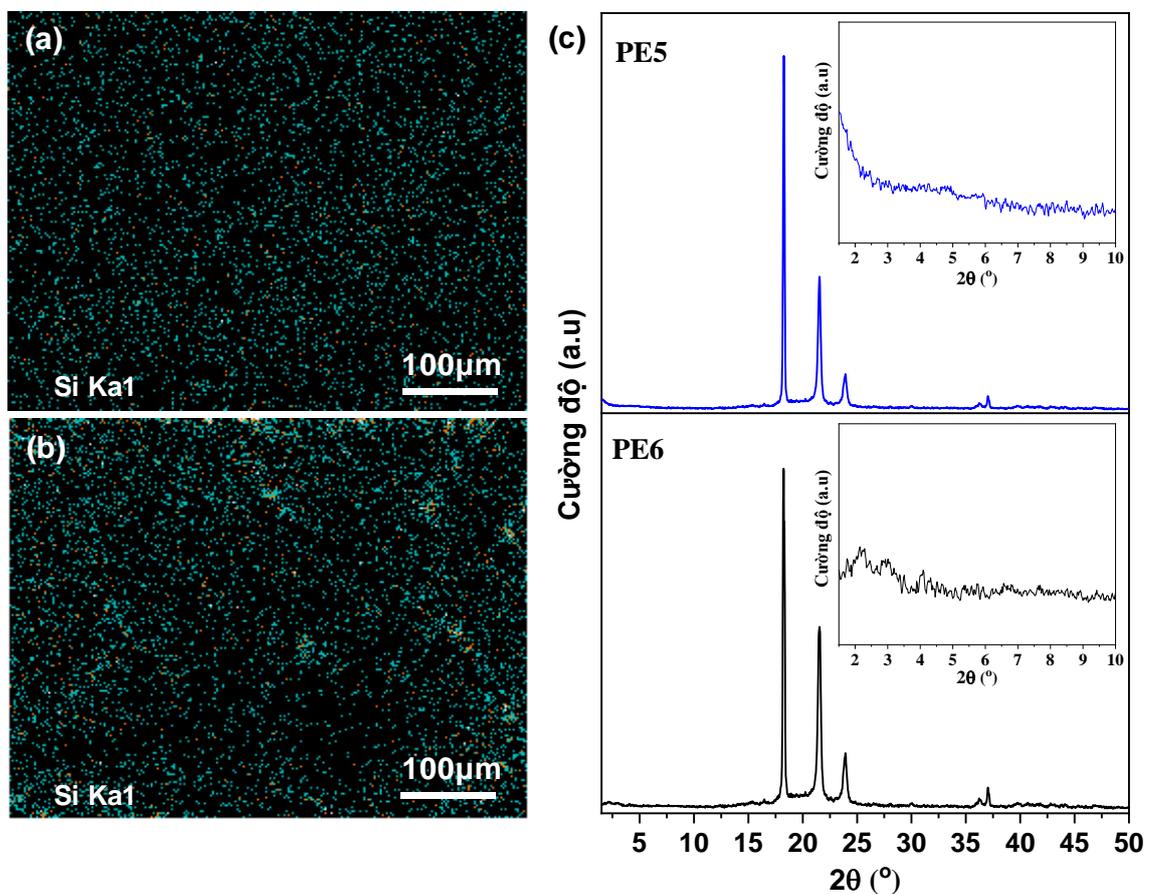
Khi so sánh với các hệ composite PP đã được công bố gần đây, hệ PP11 cho thấy hiệu quả chống cháy cạnh tranh hoặc cao hơn, đồng thời đạt được kết quả này với tổng hàm lượng phụ gia thấp hơn hoặc tương đương. Cụ thể, hệ chứa 20 wt% EG và 5 wt% PDPFDE chỉ đạt LOI 28,8% (UL-94 V-0) [75], trong khi hệ PP/2PER/28EG/2NHS với tổng hàm lượng phụ gia lên tới 32 wt% đạt LOI 28,0% [77]. Tương tự, các hệ nanohybrid (20 wt% phụ gia) chỉ đạt LOI 25,4% [76], và hệ MPP/Co-MOF/EG với khoảng 30 wt% phụ gia đạt LOI 28,0% [159]. Ngoài ra, hệ chứa 8,5 wt% PAPP (APP biến tính piperazine) và 1,5 wt% Si-MXene (MXene biến tính silane) đạt LOI 28,3% và chỉ đạt phân loại UL-94 V-1, đồng thời làm suy giảm đáng kể độ bền kéo của vật liệu so với PP nguyên chất [160].

Như vậy, có thể nhận thấy rằng hệ EG/RP_{si}/MC_{pmhs} với tỷ lệ 6,0/4,8/7,2 wt% không chỉ mang lại hiệu quả chống cháy cao cho nền PP mà còn đạt được hiệu quả này với mức tải phụ gia hợp lý và hạn chế suy giảm cơ tính. Kết quả này cho thấy tiềm năng ứng dụng của hệ phụ gia này trong việc thiết kế composite PP chống cháy hiệu năng cao theo hướng cân bằng giữa an toàn cháy và tính chất cơ học.

3.3.2. Nghiên cứu các tính chất đặc trưng của các composit chống cháy trên nền nhựa polyethylene

3.3.2.1. Khả năng phân tán của oMMT₂ trong hệ composit PE

Khả năng phân tán của nanoclay đóng một vai trò quan trọng, có ảnh hưởng đáng kể đến các tính chất cơ học, độ bền nhiệt và khả năng chống cháy của của vật liệu nanocomposit. Để đánh giá mức độ phân tán của vật liệu lai oMMT₂ trong hệ composit PE chứa tổ hợp phụ gia ATH+RP, các phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS mapping) và nhiễu xạ tia X (XRD) được sử dụng để đặc trưng hai mẫu nanocomposit PE5 và PE6.



Hình 3.35. Sự phân bố của nguyên tố silic trong các nanocomposit PE5 (a) và PE6 (b), giản đồ XRD của các nanocomposit (c). Các ảnh chèn trong Hình 3.35c thể hiện vùng mở rộng của giản đồ XRD trong phạm vi góc 2θ từ $1,5^\circ$ đến 10°

Hình 3.35 thể hiện sự phân bố của nguyên tố silic và giản đồ XRD của các nanocomposit. Có thể quan sát thấy rằng các nguyên tố silic phân bố tương đối đồng đều trong mẫu PE5 (Hình 3.35a), chứng tỏ rằng nanoclay oMMT₂ phân tán tốt trong nền polyme. Quan sát này hoàn toàn tương đồng với kết quả nhiễu xạ tia X (Hình 3.35c), trong đó không xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ rõ rệt

trong vùng góc hẹp 2θ từ $1,5^\circ - 10^\circ$, cho thấy oMMT₂ tồn tại chủ yếu ở trạng thái tách lớp hoàn toàn trong nanocompozit PE5 [161]. Hiện tượng này có thể được giải thích là do sự tương hợp tốt giữa oMMT₂ với nền polyme, cùng với khoảng cách lớp lớn của oMMT₂ tạo điều kiện thuận lợi cho sự xâm nhập của các chuỗi polyme vào giữa các lớp silicate khiến chúng dễ dàng bóc tách.

Ngược lại, đối với mẫu PE6, sự phân bố của nguyên tố silic kém đồng đều hơn (Hình 3.35b). Đồng thời, giản đồ XRD của nanocompozit này xuất hiện một đỉnh nhiễu xạ rộng với cường độ thấp tại $2\theta \sim 2,1^\circ$, cho thấy nanoclay tồn tại ở hai trạng thái tách lớp một phần và xen kẽ. Kết quả này chứng tỏ rằng khi hàm lượng oMMT₂ tăng lên 5%, khả năng phân tán của nanoclay trong nền composit bị suy giảm đáng kể.

Từ các phân tích trên, có thể kết luận rằng hàm lượng oMMT₂ 3% là tối ưu cho sự phân tách và phân tán của các lớp silicate trong hệ composit PE, qua đó mang lại hiệu quả cao trong việc nâng cao tính đồng nhất cấu trúc và khả năng chống cháy của hệ nanocompozit.

3.3.2.2. Tính chất chống cháy của các composit

Khả năng chống cháy của các composit trên nền PE được đánh giá thông qua các thử nghiệm UL94-V và LOI, với các kết quả được trình bày trong Bảng 3.12. Nhựa HDPE nguyên chất (PE0) thể hiện đặc tính dễ cháy điển hình, được chứng minh bởi sự cháy hoàn toàn của vật liệu ngay sau lần đốt đầu tiên trong thử nghiệm UL94-V và giá trị LOI thấp, chỉ 17,5%. Khi bổ sung hệ phụ gia ATH và RP với tỷ lệ khối lượng 3:2, tính dễ cháy của vật liệu đã được cải thiện đáng kể. Mẫu composit PE1 đã đạt phân loại UL-94 V-2 và giá trị LOI tăng lên 25,1%. Tuy nhiên, hiện tượng nhỏ giọt vẫn xảy ra trong quá trình cháy, cho thấy cơ chế bảo vệ bề mặt chưa phát huy hiệu quả hoàn toàn.

Nhằm cải thiện hiện tượng nhỏ giọt và tăng cường hiệu quả chống cháy, nanoclay biến tính oMMT₂ đã được kết hợp vào hệ composit. Khi hàm lượng oMMT₂ tăng từ 1 đến 3%, khả năng chống cháy của nanocompozit tăng dần và tăng đáng kể so với composit PE1. Đặc biệt, mẫu PE5 (chứa 3 wt% oMMT₂ và 17 wt% hỗn hợp ATH+RP) thể hiện hiệu quả chống cháy vượt trội, đạt phân loại UL-94 V-0 với thời gian cháy ngắn nhất ($t_1 = 0,7$ s và $t_2 = 0,7$ s) cùng giá trị LOI cao nhất, đạt 27,6%. Hiện tượng nhỏ giọt gần như được loại bỏ, cho thấy sự tương tác hiệp đồng mạnh mẽ giữa hệ phụ gia (ATH+RP) và oMMT₂

trong việc hình thành lớp than bảo vệ bền vững, có khả năng cách nhiệt và hạn chế sự khuếch tán khí hiệu quả.

Bảng 3.12. Tính chất chống cháy của các composit trên nền nhựa PE

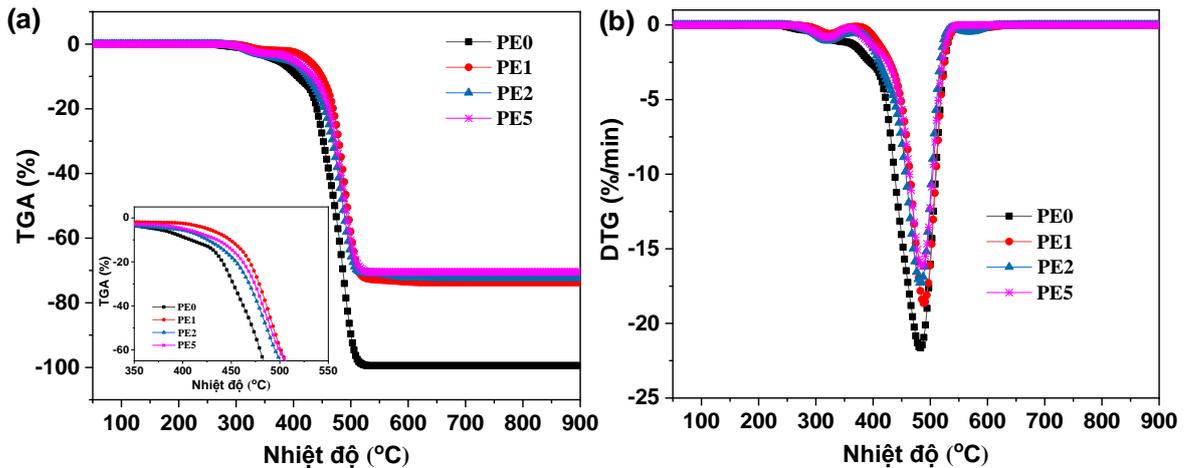
Mẫu	Thử nghiệm UL94-V				LOI (%)
	t_1 (s)	t_2 (s)	Nhỏ giọt	Đánh giá	
PE0	Cháy hết	-	Có	N.R.	17,5
PE1	1,0	2,8	Có	V-2	25,1
PE2	1,2	1,4	Không	V-0	26,3
PE3	1,0	1,7	Có	V-2	26,0
PE4	0,9	1,0	Không	V-0	26,8
PE5	0,7	0,7	Không	V-0	27,6
PE6	1,3	2,5	Có	V-2	25,4

Tuy nhiên, khi tăng hàm lượng oMMT₂ lên 5 wt%, khả năng chống cháy của nanocomposit có xu hướng giảm. Mẫu PE6 chỉ đạt phân loại UL-94 V-2 và giá trị LOI giảm xuống 25,4%. Sự suy giảm này có thể bắt nguồn từ sự phân tán không đồng đều của oMMT₂ trong nền PE ở hàm lượng cao, như đã chứng minh bằng EDS và XRD (Hình 3.35), làm giảm hiệu quả hình thành cấu trúc chắn nhiệt liên tục và giảm tính đồng nhất của pha bảo vệ bề mặt vật liệu cháy. Bên cạnh đó, mẫu PE2, trong đó 3 wt% oMMT₂ được thay thế bằng nanoclay hữu cơ thương mại Cloisite 15A, cũng cho thấy sự cải thiện nhất định về khả năng chống cháy so với composit PE1. Tuy nhiên, hiệu quả chống cháy của PE2 vẫn thấp hơn so với PE5, với giá trị LOI chỉ đạt 26,3%. Kết quả này khẳng định vai trò đặc biệt của các phân tử chất chống cháy DOPO làm tác nhân xen kẽ trong cấu trúc oMMT₂, không chỉ làm tăng khoảng cách lớp của nanoclay, tạo điều kiện thuận lợi cho sự tách lớp trong nền polyme, mà còn góp phần nâng cao khả năng chống cháy trong cả pha khí và pha rắn của vật liệu.

3.3.2.4. Tính chất nhiệt của các composit

Các đường TGA và DTG của nhựa PE và các composit chống cháy trong môi trường không khí được thể hiện trong Hình 3.36. Trong khi đó, các thông số TGA quan trọng, bao gồm giá trị T_{onset} , T_{max} và hiệu suất than còn lại được tổng hợp trong Bảng 3.13. So với PE0, composit PE1 thể hiện sự cải thiện rõ rệt về độ ổn định nhiệt. Giá trị T_{onset} của PE1 tăng khoảng 63,44°C so với PE0,

trong khi T_{\max} cũng dịch chuyển nhẹ từ 482,35°C lên 489,04°C. Sự gia tăng này cho thấy sự hiện diện của hệ phụ gia ATH + RP đã làm chậm quá trình oxy hóa nhiệt của nền PE. Cụ thể, trong quá trình gia nhiệt, quá trình oxy hóa của RP có khả năng tiêu thụ oxy và tạo thành các sản phẩm phosphoric và polyphosphoric acid xúc tiến quá trình tạo than. Đồng thời, quá trình phân hủy thu nhiệt của ATH góp phần tiêu thụ nhiệt năng và giải phóng hơi nước giúp làm giảm nồng độ oxy xung quanh vật liệu, từ đó hạn chế sự phát triển của phản ứng oxy hóa và làm tăng hàm lượng than còn lại sau phân hủy.



Hình 3.36. Đường TGA (a) và DTG (b) của nhựa PE và các composit chống cháy trong môi trường không khí. Ảnh chèn trong Hình 3.35(a) thể hiện đường TGA của các vật liệu ở nhiệt độ từ 350-550°C

Bảng 3.13. Các thông số TGA quan trọng của nhựa PE và các composit chống cháy trong môi trường không khí

Mẫu	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	Lượng than còn lại ở 900°C (wt%)
PE0	372,57	482,35	0,51
PE1	436,01	489,04	26,33
PE2	367,62	483,10	27,69
PE5	390,60	485,71	29,54

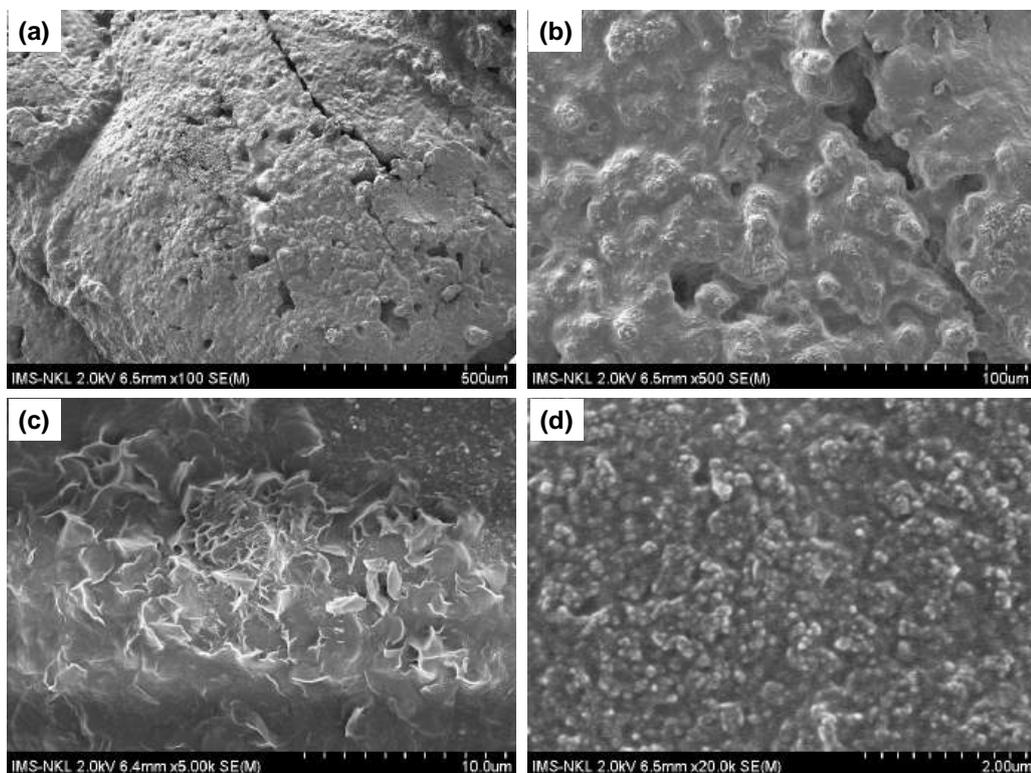
Đối với PE2, các giá trị T_{onset} và T_{max} của vật liệu giảm tương ứng khoảng 68,39°C và 5,94°C so với PE1. Sự suy giảm giá trị T_{onset} của nanocomposit này được cho là do quá trình phân hủy sớm của hợp chất alkylamine nằm trong lớp xen kẽ của Cloisite 15A (như thể hiện ở Bảng 3.1 và Hình 3.8). Bên cạnh đó, sự suy giảm của giá trị T_{max} có thể do sự hiện diện của các tâm acid trên bề mặt lớp silicate xúc tác cho quá trình cắt mạch polyme, làm tăng tốc độ phân hủy

nhệt của PE [162]. Tuy nhiên, hàm lượng than còn lại ở 900°C của PE2 đạt khoảng 27,69%, cao hơn so với PE1 khoảng 1,36%, chứng minh rằng sự có mặt của nanoclay có thể thúc đẩy sự carbon hóa của composit.

Mẫu PE5 thể hiện độ ổn định oxy hóa - nhiệt vượt trội hơn so với EP2, với các giá trị T_{onset} và T_{max} cao hơn lần lượt khoảng 22,98°C và 2,61°C. Hiệu suất than còn lại của PE5 ở 900°C đạt 29,54%, cao nhất trong số các vật liệu được khảo sát. Kết quả này khẳng định vai trò của DOPO - tác nhân xen kẽ trong cấu trúc oMMT₂ - trong việc thúc đẩy quá trình tạo than và gia tăng độ ổn định nhiệt của vật liệu.

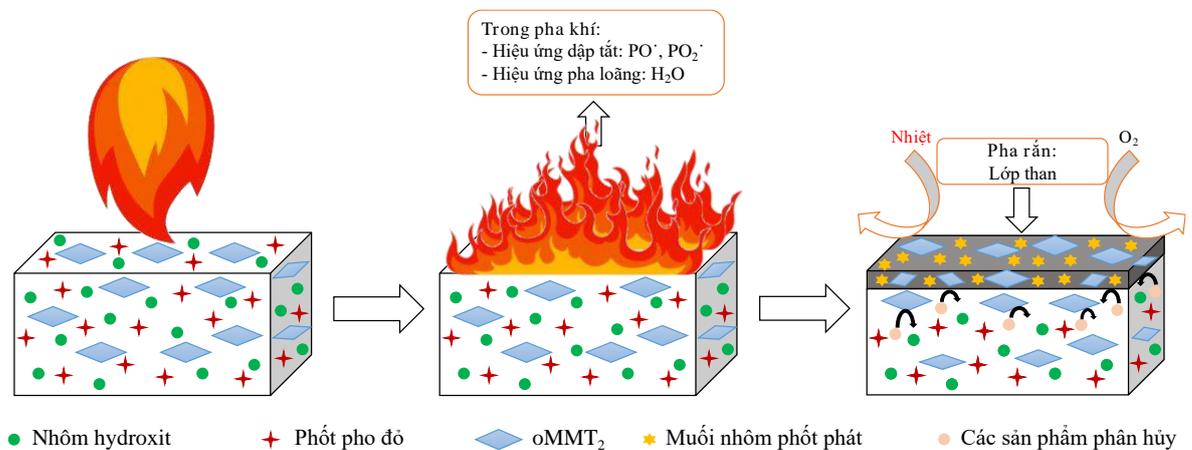
3.3.2.3. Phân tích cơ chế chống cháy

Hình thái bề mặt lớp than thu được sau thử nghiệm UL94-V của nanocomposit PE5 được thể hiện trong Hình 3.37. Có thể quan sát thấy rằng lớp than của mẫu PE5 có cấu trúc tương đối đặc và liên tục. Lớp than này hoạt động như một rào cản vật lý, ức chế hiệu quả quá trình truyền nhiệt từ ngọn lửa vào bên trong vật liệu nanocomposit, đồng thời hạn chế sự giải phóng các sản phẩm phân hủy dễ cháy. Nhờ đó, quá trình cháy bị kìm hãm đáng kể, dẫn đến khả năng chống cháy vượt trội của hệ nanocomposit PE5.



Hình 3.37. Ảnh FE-SEM của bề mặt lớp than của nanocomposit PE5 sau thử nghiệm UL94-V ở các độ phóng đại khác nhau

Cơ chế chống cháy hiệp đồng trong PE5 được đề xuất như trong Hình 3.38. Trong pha khí, sự phân hủy của phốt pho đỏ và DOPO tạo ra các gốc tự do PO^{\cdot} và PO_2^{\cdot} , có khả năng bắt giữ và triệt tiêu hiệu quả các gốc hoạt tính H^{\cdot} và OH^{\cdot} trong vùng ngọn lửa [152, 163-165], từ đó làm gián đoạn chuỗi phản ứng cháy của polyme. Đồng thời, quá trình khử nước của $\text{Al}(\text{OH})_3$ tạo ra hơi nước, góp phần pha loãng nồng độ oxy trong vùng cháy và làm giảm năng lượng của ngọn lửa [166]. Trong pha rắn, phốt pho đỏ cùng với DOPO trải qua quá trình oxy hóa tạo thành một lớp màng phosphoric acid và polyphosphoric bao phủ trên bề mặt vật liệu nanocompozit, đóng vai trò như một màng bảo vệ cách nhiệt, cản trở sự truyền nhiệt và oxy vào sâu trong khối polyme [152, 163].



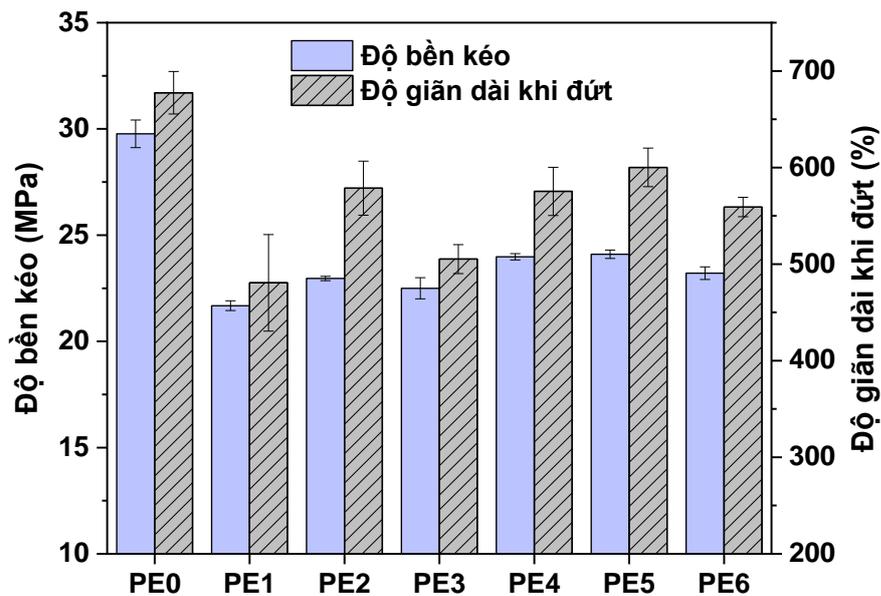
Hình 3.38. Cơ chế chống cháy hiệp đồng của nanocompozit PE5

Bên cạnh đó, sản phẩm phân hủy của $\text{Al}(\text{OH})_3$ là aluminum oxide (Al_2O_3) có thể tương tác với các hợp chất phốt pho để tạo thành các hợp chất aluminum phosphate [102], như được quan sát trong Hình 3.37d, hình thành nên một lớp than dày đặc, có độ ổn định và độ bền nhiệt cao. Đặc biệt, sự có mặt của oMMT₂ đóng vai trò quan trọng trong việc gia cường lớp than và nâng cao hiệu quả chống cháy tổng thể. Các lớp silicate của oMMT₂ phân tán trong nền polyme có thể di chuyển lên bề mặt trong quá trình cháy, hình thành một lớp than giàu silicate (Hình 3.37c). Cấu trúc này không chỉ cản trở sự truyền nhiệt và khuếch tán khí mà còn tăng cường độ bền cơ học và tính toàn vẹn của lớp than. Các cơ chế gradient nhiệt độ, độ nhớt tăng cao và hiệu ứng nổi bọt [167-169], góp phần hình thành lớp than xốp – đặc ổn định, có khả năng cách nhiệt và làm giảm đáng kể hiện tượng nhỏ giọt của polyme trong quá trình cháy. Vì vậy, cấu trúc than của nanocompozit chứa oMMT₂ trở nên chắc chắn hơn và hiện tượng nhỏ giọt của polyme giảm đáng kể. Hơn nữa, các lớp silicate

phân tán trong toàn bộ khối nanocompozit cũng có thể hoạt động như các rào cản, cản trở sự giải phóng của các mảnh phân tử dễ cháy trong quá trình phân hủy nhiệt. Vì vậy, sự kết hợp giữa oMMT₂ và hệ phụ gia (ATH+RP) mang lại hiệu ứng hiệp đồng mạnh mẽ, giúp hình thành lớp than bền vững và cách nhiệt hiệu quả, từ đó nâng cao rõ rệt khả năng chống cháy của vật liệu polyme.

3.3.2.5. Tính chất cơ học của các composit

Độ bền kéo và độ giãn dài khi đứt của nhựa PE và các composit chống cháy được thể hiện trong Hình 3.39. Kết quả cho thấy rằng khi bổ sung 20 wt% tổ hợp phụ gia ATH+RP, cơ tính của nhựa PE bị suy giảm rõ rệt. Cụ thể, độ bền kéo và độ giãn dài của composit PE1 giảm lần lượt 27,18% và 29,05% so với nhựa PE nguyên chất. Mặc dù việc xử lý bề mặt các hạt vô cơ ATH và RP bằng các chất tương hợp đã phần nào cải thiện khả năng tương thích với nền polyme hữu cơ, song kích thước hạt lớn cùng với hàm lượng phụ gia cao vẫn ảnh hưởng tiêu cực đến tính chất cơ học của nền polyme.



Hình 3.39. Cơ tính của nhựa PE và các composit chống cháy

Sự có mặt của nanoclay hữu cơ, đặc biệt là oMMT₂, đã góp phần cải thiện đáng kể tính chất cơ học của composit chứa tổ hợp phụ gia chống cháy. Khi hàm lượng oMMT₂ tăng từ 1 đến 3 wt%, độ bền kéo và độ giãn dài của của nanocompozit tăng dần, cho thấy hiệu ứng gia cường rõ rệt của oMMT₂ khi được sử dụng ở hàm lượng thích hợp. Mẫu PE5 (chứa 3 wt% oMMT₂ và 17 wt% tổ hợp ATH+RP) thể hiện cơ tính vượt trội, với độ bền kéo đạt 24,10 MPa và độ giãn dài đạt 600,17%, tăng tương ứng 11,16% và 24,88% so với mẫu

PE1. Những kết quả này có thể được giải thích bởi khả năng phân tách tốt của các lớp silicate trong oMMT₂ ở hàm lượng thấp (< 3 wt%), giúp tăng diện tích tiếp xúc và mức độ tương tác bề mặt giữa các lớp silicate và chuỗi polyme [170]. Các tương tác này tạo điều kiện thuận lợi cho sự truyền tải ứng suất cơ học từ pha nền sang các lớp silicate. Nhờ đó, hiệu quả gia cường của vật liệu nano được phát huy tối đa, dẫn đến sự gia tăng cơ tính của nanocompozit. Bên cạnh đó, mạng lưới silicate phân tán đồng đều còn có khả năng ngăn cản sự tập trung ứng suất và kìm hãm sự lan truyền vết nứt vi mô trong nền polyme, giúp duy trì độ dẻo dai của vật liệu.

Tuy nhiên, khi hàm lượng oMMT₂ tiếp tục tăng lên 5 wt%, tính chất cơ học của vật liệu nanocompozit có xu hướng suy giảm nhẹ. Cụ thể, độ bền kéo và độ giãn dài của PE6 giảm xuống còn 23,21 MPa và 559,11%. Nguyên nhân có thể là do ở hàm lượng cao, các lớp silicate của oMMT₂ khó phân tán hoàn toàn, dẫn đến hiện tượng kết tụ cục bộ và chỉ hình thành cấu trúc xen kẽ hoặc tách lớp một phần, như đã được xác nhận qua kết quả EDS và XRD (Hình 3.35). Sự kết tụ này làm giảm diện tích tiếp xúc hiệu dụng giữa silicate và chuỗi polyme, cản trở quá trình truyền ứng suất, từ đó làm hiệu quả gia cường tổng thể của vật liệu.

Từ những kết quả trên có thể kết luận rằng tổ hợp 3 wt% oMMT₂ và 17 wt% ATH+RP mang lại hiệu quả chống cháy tốt, độ bền nhiệt cao và vẫn duy trì tính chất cơ học cho nền nhựa PE.

3.3.3. Nghiên cứu các tính chất đặc trưng của các composit chống cháy trên nền nhựa epoxy

3.3.3.1. Tính chất chống cháy của các composit

Kết quả thử nghiệm UL94-V và LOI của nhựa epoxy và các mẫu composit được tổng hợp trong Bảng 3.14. Nhựa epoxy nguyên chất (EP0) có tính dễ cháy cao, thể hiện qua giá trị LOI thấp (21,1%) và hiện tượng cháy hoàn toàn của mẫu ngay sau lần đốt đầu tiên trong thử nghiệm UL94-V. Việc bổ sung 10 wt% APP@UMF đã cải thiện đáng kể khả năng chống cháy của epoxy. Cụ thể, mẫu composit EP1 đạt phân loại UL-94 V-0, đồng thời giá trị LOI tăng rõ rệt lên 28,5%. Bên cạnh đó, hiệu ứng hiệp đồng chống cháy giữa APP@UMF và Fe-MOF-NH₂ hoặc MOF-DOPO cũng được khảo sát, với tổng hàm lượng phụ gia được giữ cố định ở mức 10 wt%. So với mẫu EP1, sự kết hợp giữa

APP@UMF và Fe-MOF-NH₂ hoặc MOF-DOPO giúp tăng cường đáng kể hiệu quả chống cháy của nhựa epoxy. Trong đó, MOF-DOPO cho thấy hiệu ứng hiệp đồng vượt trội hơn Fe-MOF-NH₂, khẳng định vai trò quan trọng của việc chức hóa Fe-MOF-NH₂ với nhóm DOPO trong việc nâng cao hiệu quả chống cháy hiệp đồng giữa MOF và APP@UMF.

Bảng 3.14. Khả năng chống cháy và cơ tính của nhựa epoxy và các composit của nó

Mẫu	Thử nghiệm UL94-V			LOI (%)	Độ bền kéo (MPa)	Modul đàn hồi (MPa)	Độ bền va đập (KJ/m ²)
	<i>t</i> ₁ (s)	<i>t</i> ₂ (s)	Đánh giá				
EP0	Cháy hết	-	N.R.	21,1	83,69 ± 0,2	1590,64 ± 65	45,92 ± 0,1
EP1	1,2	1,5	V-0	28,5	46,67 ± 0,5	2286,10 ± 90	11,43 ± 0,3
EP2	0,9	1,3	V-0	30,7	54,76 ± 0,8	2190,12 ± 82	16,89 ± 0,2
EP3	0,5	0,6	V-0	37,3	60,95 ± 0,4	2249,71 ± 45	21,12 ± 0,4
EP4	0,8	1,0	V-0	33,8	61,74 ± 0,3	2360,88 ± 30	21,85 ± 0,1
EP5	10,3	2,6	V-1	24,6	59,24 ± 0,6	2373,97 ± 35	19,56 ± 0,3

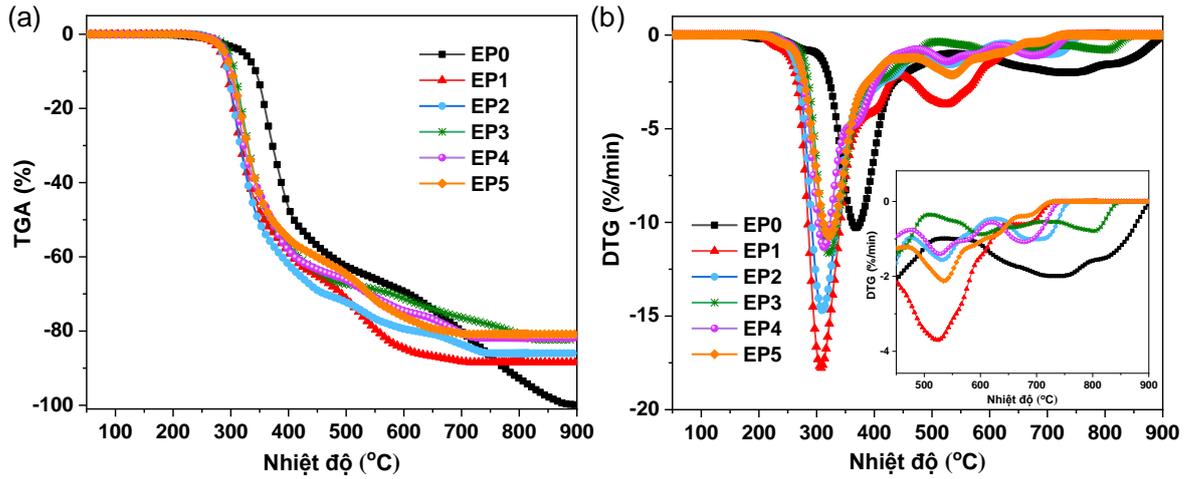
Ảnh hưởng của tỷ lệ phối trộn giữa MOF-DOPO và APP@UMF cũng được đánh giá thông qua các thử nghiệm UL94-V và LOI. Kết quả cho thấy mẫu EP3, chứa 1 wt% MOF-DOPO và 9 w% APP@UMF, thể hiện khả năng chống cháy cao nhất trong các hệ nanocomposit được nghiên cứu. Cụ thể, EP3 đạt phân loại UL-94 V-0 với thời gian cháy sau hai lần đốt rất ngắn (*t*₁ = 0,5 s; *t*₂ = 0,6 s) và giá trị LOI đạt 37,3%, tăng 16,2 đơn vị so với EP0. So với một số hệ chống cháy thương phẩm đã công bố, EP3 cho thấy hiệu quả vượt trội với hàm lượng phụ gia tương đối thấp. Cụ thể, composit epoxy chứa 15 wt% APP@ATNi (hệ chống cháy được hình thành từ sự tự lắp ráp của tannic acid (TA)–adenine–Ni²⁺ trên các hạt APP) đạt UL-94 V-0 với LOI đạt 33,5% (tăng khoảng 10,1 đơn vị so với EP0) [93]. Tương tự, composite chứa 10% TA-g-DOPO (hệ chống cháy thương phẩm được tổng hợp từ TA gắn DOPO thông qua cầu nối silane) đạt UL-94 V-0 với LOI đạt 30,3% (chỉ tăng 7,1 đơn vị) [95]. Những so sánh này cho thấy tổ hợp 1 wt% MOF-DOPO và 9 wt% APP@UMF

hình thành hiệu ứng hiệp đồng rõ rệt, góp phần nâng cao đáng kể khả năng chống cháy của vật liệu epoxy.

Tuy nhiên, khi hàm lượng MOF-DOPO tiếp tục tăng, hiệu quả chống cháy của nanocompozit có xu hướng giảm. Đáng chú ý, mẫu EP5, chứa 5 wt% MOF-DOPO và 5 wt% APP@UMF, chỉ đạt phân loại UL-94 V-1 và giá trị LOI xuống còn 24,6%, thậm chí thấp hơn mẫu EP1. Xu hướng này sẽ được giải thích chi tiết trong Mục 3.2.3.4 khi thảo luận về cơ chế chống cháy.

3.3.3.2. Tính chất nhiệt của các composit

Tính chất oxy hóa-nhiệt của nhựa epoxy và các composit được đánh giá thông qua phân tích nhiệt trọng lượng trong môi trường không khí. Các đường TGA và DTG của các mẫu được thể hiện trong Hình 3.40 và các thông số TGA quan trọng bao gồm T_{onset} , T_{max} và lượng than còn lại ở 900°C được tổng hợp trong Bảng 3.15. So với mẫu EP0, các giá trị T_{onset} , T_{max1} và T_{max2} của mẫu composit EP1 giảm đáng kể. Sự suy giảm của T_{onset} có thể liên quan đến sự kém bền nhiệt của lớp vỏ polyme UMF trong cấu trúc APP@UMF. Trong khi đó, sự suy giảm của các giá trị T_{max} là do hiệu ứng xúc tác của phosphoric acid và các dẫn xuất của nó được sinh ra từ quá trình phân hủy của APP, làm tăng tốc quá trình phân hủy sớm của polyme và thúc đẩy quá trình sự hình thành than – yếu tố then chốt trong cơ chế chống cháy tương phòng [171]. Điều này được chứng minh qua sự gia tăng đáng kể của hiệu suất than của EP1 (11,58%) so với EP0 (0,12%), khẳng định sự hình thành hiệu quả của lớp than bảo vệ của composit chứa APP@UMF. So với composit EP1, các mẫu nanocomposit cho thấy độ bền oxy hóa-nhiệt cao hơn, thể hiện qua sự tăng đáng kể của các giá trị T_{max} và lượng than còn lại. Sự cải thiện này có thể được giải thích do tác dụng xúc tác của các tâm kim loại trong MOF, thúc đẩy quá trình carbon hóa, góp phần hình thành lớp than ổn định hơn. Hơn thế nữa, tương tác hóa học giữa các sản phẩm phân hủy của các phụ gia chống cháy (oxide sắt và các phosphoric acid) có thể dẫn đến sự hình thành các hợp chất phosphate kim loại bền nhiệt, đóng vai trò gia cường lớp than, từ đó làm chậm quá trình oxy hóa và phá hủy than ở nhiệt độ cao.



Hình 3.40. Đường TGA (a) và DTG (b) của epoxy và các composit trong môi trường không khí

Bảng 3.15. Các thông số TGA của epoxy và các composit trong môi trường không khí

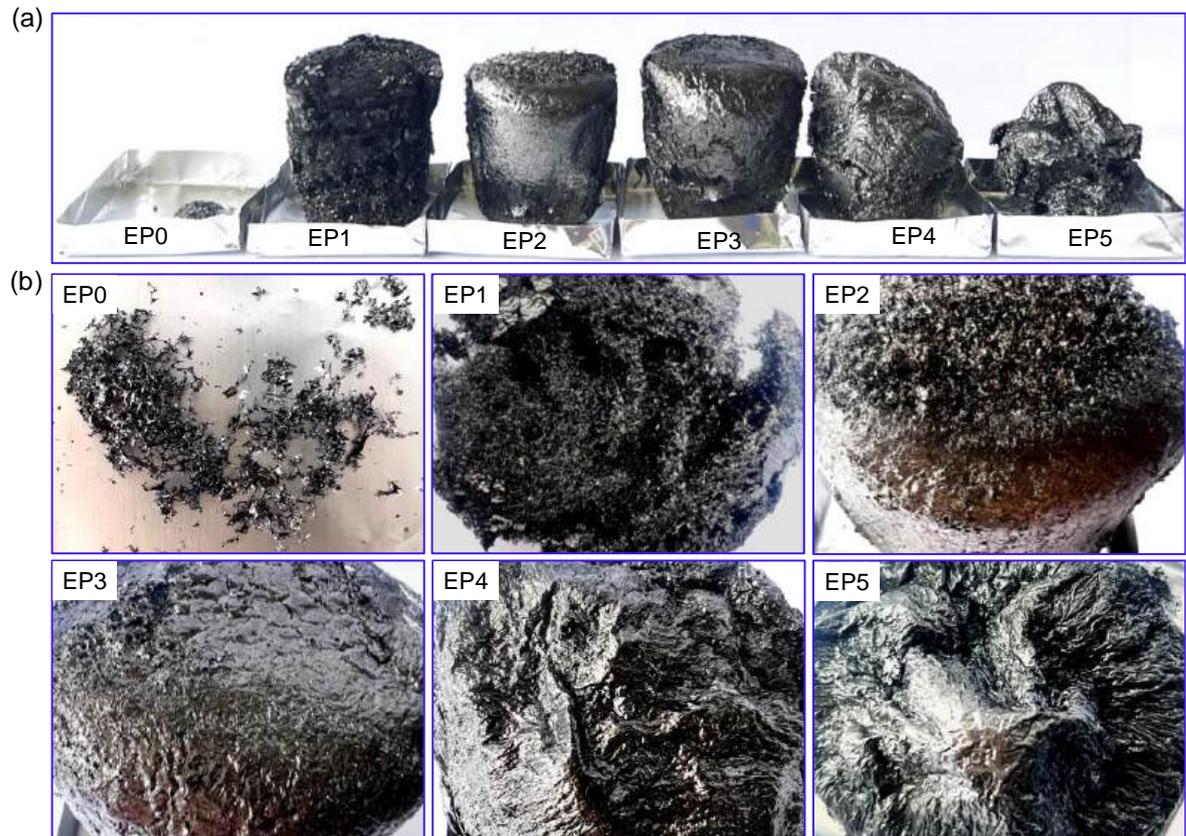
Mẫu	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)			Lượng than còn lại ở 900°C (wt%)
		1	2	3	
EP0	317,54	368,31	718,45	-	0,12
EP1	283,25	307,2	527,34	-	11,58
EP2	286,12	309,50	534,35	699,20	14,04
EP3	298,21	321,45	597,25	804,06	17,68
EP4	290,11	313,00	528,29	683,92	18,17
EP5	289,79	321,56	535,55	-	19,15

Trong các nanocomposit, mẫu EP3 thể hiện độ bền nhiệt vượt trội, với $T_{\text{max}2}$ và $T_{\text{max}3}$ tăng đáng kể tới 597,25°C và 804,06°C. Đồng thời, lượng than còn lại của EP3 (17,68%) cũng cao hơn so với EP2 (14,04%), cho thấy rằng việc gắn DOPO lên khung Fe-MOF-NH₂ không chỉ nâng cao độ bền nhiệt mà còn thúc đẩy quá trình tạo than hiệu quả hơn. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với khả năng chống cháy vượt trội của nanocomposit EP3 (chứa 1 wt% MOF-DOPO và 9 wt% APP@UMF). Hiệu suất than của các nanocomposit tiếp tục tăng khi tăng hàm lượng MOF-DOPO (EP4 và EP5), điều này có thể liên qua

đến sự hình thành một lượng lớn các hợp chất phosphate kim loại có khối lượng phân tử lớn. Tuy nhiên, hiệu quả chống cháy pha rắn của vật liệu không phụ thuộc nhiều vào khối lượng than sinh ra mà ảnh hưởng lớn bởi sự thể tích của lớp than trương phồng, tính đồng nhất và tính toàn vẹn của lớp than này, điều này sẽ được phân tích chi tiết hơn ở phần sau.

3.3.3.3. Hình thái của lớp than

Để nghiên cứu cơ chế chống cháy hiệp đồng giữa MOF-DOPO và APP@UMF trong nền epoxy, các mẫu composit có khối lượng bằng nhau được nung ở 900°C với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút trong môi trường không khí. Phần than thu được sau khi nung được phân tích bằng các kỹ thuật FE-SEM, FT-IR và XRD. Hình ảnh cấu trúc lớp than của các mẫu sau khi nung được thể hiện trong Hình 3.41.



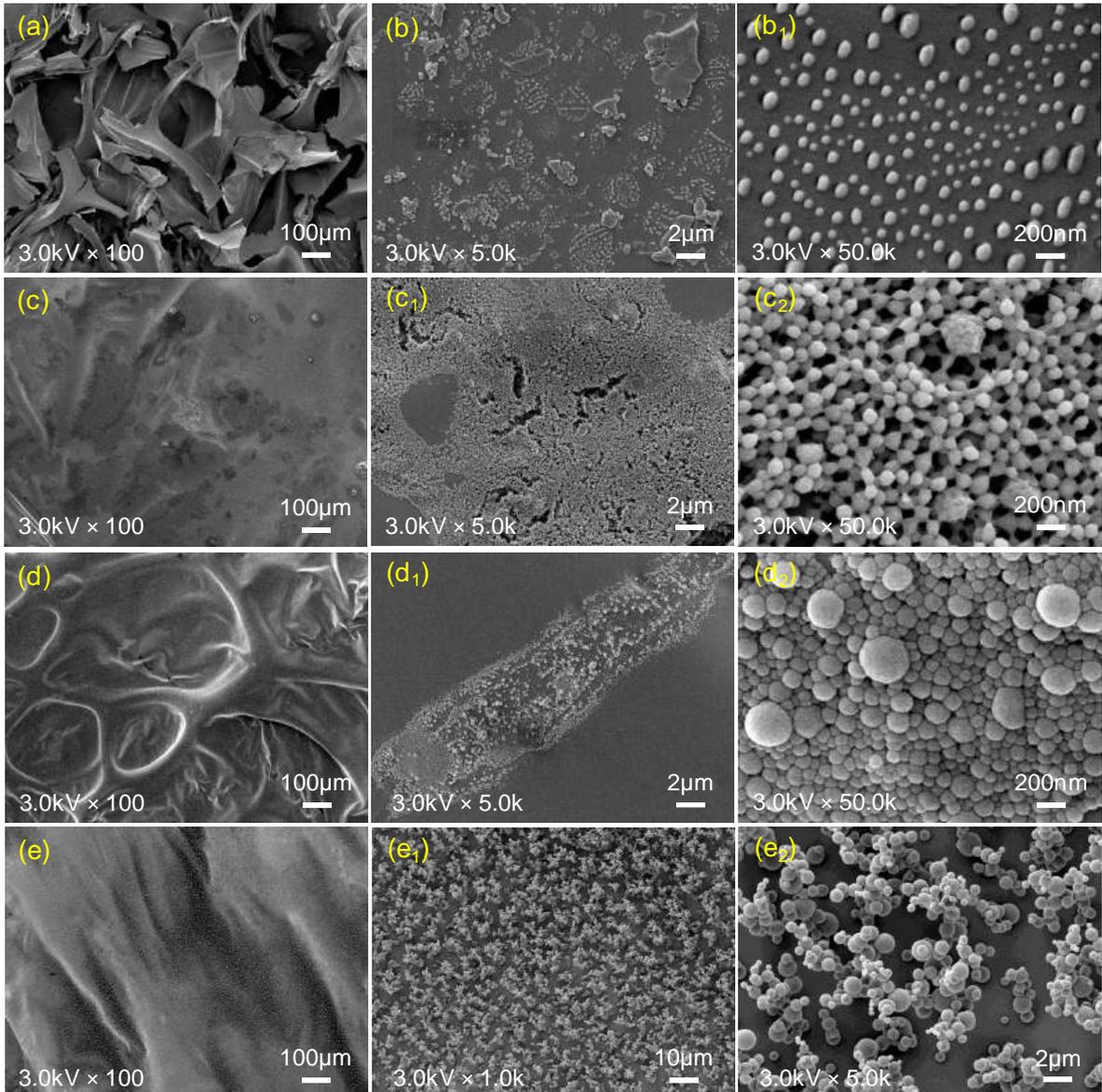
Hình 3.41. Ảnh chụp lớp than của epoxy và các composit sau khi nung ở 900°C: Chụp ngang (a) và Chụp thẳng đứng (b)

Có thể quan sát thấy rằng lượng than của mẫu epoxy nguyên chất còn lại không đáng kể, phù hợp với kết quả phân tích TGA, chứng tỏ sự phân hủy hoàn toàn của nhựa epoxy trong điều kiện oxy hóa. Khi bổ sung các phụ gia chống cháy, khả năng tạo than của vật liệu được cải thiện đáng kể. Mẫu EP1 hình

thành lớp than trương phòng thể tích lớn; tuy nhiên, cấu trúc xốp, không liên tục và kém bền cơ học của lớp than này khiến nó dễ bị phá vỡ trong quá trình cháy. Việc thay thế 1 wt% APP@UMF bằng Fe-MOF-NH₂ đã giúp lớp than của mẫu EP2 trở nên liên tục và ổn định hơn. So với EP2, mẫu EP3 tạo ra lớp than có thể tích trương phòng lớn hơn, cho thấy DOPO đã góp phần thúc đẩy quá trình carbon hóa mạnh mẽ hơn. Hơn thế nữa, bề mặt lớp than của EP3 có sự cải thiện rõ rệt về độ liên tục và độ đặc chắc, phản ánh khả năng gia cường hiệu quả hơn của MOF-DOPO so với Fe-MOF-NH₂. Ở hàm lượng MOF-DOPO cao hơn, cấu trúc lớp than của các mẫu EP4 và EP5 trở nên rắn chắc và bền hơn, nhưng mức độ trương phòng lại giảm đáng kể, đặc biệt trong trường hợp mẫu EP5.

Hình 3.42 thể hiện ảnh FE-SEM của bề mặt các lớp than. Đối với mẫu EP1 (Hình 3.42a), lớp than thu được có cấu trúc rời rạc, bao gồm các mảnh carbon mỏng, giòn được sắp xếp lỏng lẻo với nhau, dẫn đến trạng thái xốp và kém ổn định của lớp than. Mặc dù lớp than trương phòng này có thể đóng vai trò như một rào cản hạn chế sự truyền nhiệt, qua đó mang lại một mức độ bảo vệ nhiệt nhất định, song độ bền cơ học thấp khiến lớp than dễ sụp đổ khi chịu tác động của nhiệt độ cao hoặc luồng khí mạnh. Do đó, khả năng bảo vệ tổng thể của lớp than này vẫn còn hạn chế nếu không có sự gia cường bổ sung.

Ngược lại, bề mặt lớp than của các mẫu nanocompozit EP2–EP5 thể hiện hình thái đặc, liên tục và bền vững hơn (Hình 3.42b–e), cho thấy sự cải thiện rõ rệt về tính toàn vẹn cấu trúc. Đáng chú ý, trên bề mặt than của các nanocompozit xuất hiện mạng lưới các hạt cầu phân bố dày đặc, chứng tỏ sự hình thành cấu trúc than đa thành phần. Kích thước của các hạt này tăng dần theo hàm lượng chất độn nano: từ khoảng 100 nm ở mẫu chứa 1 wt% Fe-MOF-NH₂ (Hình 3.42b₁) hoặc 1 wt% MOF-DOPO (Hình 3.42c₂), lên đến vài trăm nanomet khi sử dụng 3 wt% MOF-DOPO (Hình 3.42d₂), và đạt gần 1 μm ở mẫu chứa 5 wt% MOF-DOPO (Hình 3.42e₂). Các hạt hình cầu này có vai trò quan trọng trong việc gia cường cấu trúc và nâng cao tính ổn định nhiệt của lớp than. Hơn thế nữa, sự phát triển của mạng lưới hạt bền nhiệt này có thể tạo ra một lớp che chắn thứ cấp, giúp cản trở sự tiếp xúc trực tiếp của ngọn lửa với vật liệu nền, qua đó tăng cường đáng kể khả năng bảo vệ của lớp than.

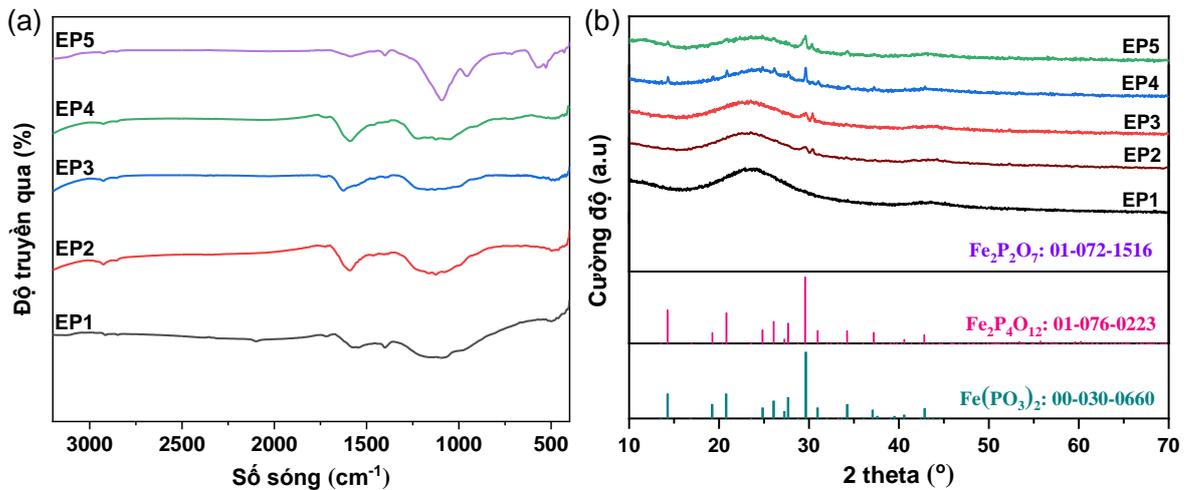


Hình 3.42. Hình thái bề mặt của các composit EP1 (a), EP2 (b, b₁), EP3 (c, c₁, c₂), EP4 (d, d₁, d₂), EP5 (e, e₁, e₂) sau khi nung ở 900°C

3.3.3.4. Phân tích cơ chế chống cháy

Hình 3.43 thể hiện phổ FT-IR và giản đồ XRD của lớp than của các mẫu EP1-EP5 sau khi nung. Như thể hiện trong Hình 3.43a, mẫu than của EP1 xuất hiện các dải hấp thụ tại $2925\text{--}2854\text{ cm}^{-1}$ (dao động hóa trị --CH_2), 1724 cm^{-1} (dao động hóa trị C=O), $1536\text{--}1636\text{ cm}^{-1}$ (dao động hóa trị C=C trong vòng thơm) và 1400 cm^{-1} (dao động hóa trị C-C trong vòng thơm) [172-176], cho thấy rằng các phản ứng thơm hóa, este hóa và carbon hóa đã xảy ra trong quá trình phân hủy nhiệt của composit epoxy. Ngoài ra, các đỉnh đặc trưng tại 1168 cm^{-1} (dao động hóa trị P=O), $1096\text{--}975\text{ cm}^{-1}$ (liên kết P-O-C) và 500 cm^{-1} (liên kết O=P-O) [176] chỉ ra sự hình thành cấu trúc than giàu photpho.

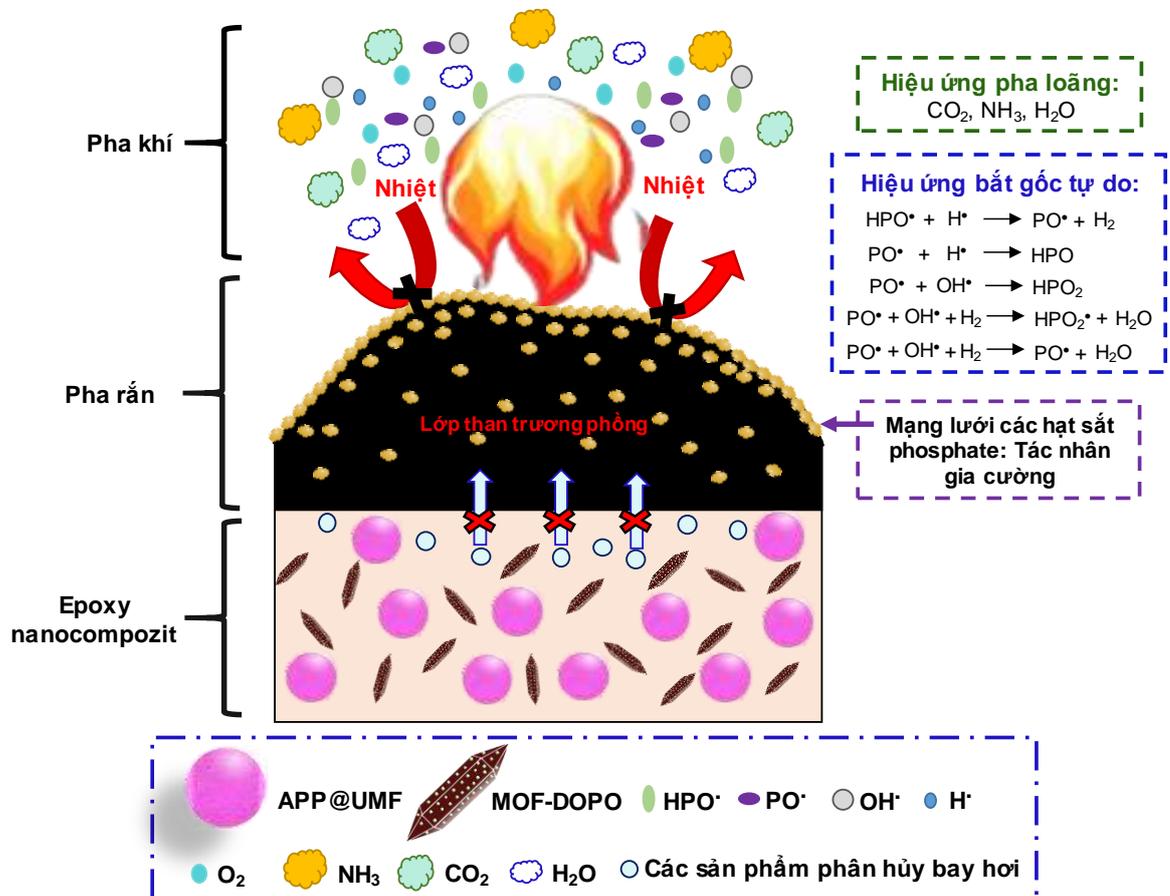
Đối với các mẫu EP2–EP4, bên cạnh các đỉnh hấp thụ tương tự như EP1, xuất hiện thêm các dải hấp thụ yếu trong vùng 550–600 và 430–460 cm^{-1} , tương ứng với dao động biến dạng O–P–O và dao động Fe–O trong các hợp chất phosphate kim loại [177]. Các đặc trưng này chứng minh sự hình thành các hợp chất phosphate kim loại trong cấu trúc lớp than. Hơn nữa, sự xuất hiện của các dải hấp thụ tại 714–747 cm^{-1} được quy cho liên kết P–N–C [178], cho thấy cấu trúc than chứa P–N–C của các mẫu nanocompozit đã được hình thành và ổn định ở nhiệt độ cao nhờ sự hình thành của mạng lưới các phosphate kim loại có độ bền nhiệt cao. Đối với mẫu EP5, có một số thay đổi so với EP2–EP4 được quan sát. Cụ thể, cường độ của đỉnh đặc trưng cho cấu trúc carbon thơm tại khoảng 1586 cm^{-1} (dao động C=C trong vòng thơm) giảm mạnh, trong khi các tín hiệu đặc trưng cho các hợp chất phosphate kim loại tại 1093, 957 và 572–528 cm^{-1} trở nên sắc nét và có cường độ cao hơn. Những kết quả này cho thấy rằng các loại phosphate kim loại chiếm ưu thế trong thành phần lớp than của mẫu EP5.



Hình 3.43. Phổ FT-IR (a) và giản đồ XRD (b) của các composit EP1-EP5 sau khi nung ở 900°C

Như thể hiện trong Hình 3.43b, giản đồ XRD của phần than của mẫu EP1 không xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng, cho thấy cấu trúc lớp than chủ yếu ở trạng thái vô định hình. Trong khi đó, các đỉnh nhiễu xạ rộng tại các góc 2θ khoảng 29,61° và 30,40° trong giản đồ của các mẫu EP2 và EP3 có thể liên quan đến các phản xạ đặc trưng của các pha sắt phosphate, bao gồm sắt metaphosphate ($\text{Fe}(\text{PO}_3)_2$, ICDD PDF #00-030-0660), sắt tetrphosphate ($\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, ICDD PDF #01-076-0223) và sắt pyrophosphate ($\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$, ICDD

PDF #01-072-1516), trong đó $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ là pha chiếm ưu thế. Các đỉnh nhiễu xạ khác của các hợp chất phosphate này có thể bị che lấp do nền nhiễu cao của phần than vô định hình. Những kết quả này cho thấy rằng các hạt cầu bao phủ trên bề mặt lớp than trương phồng là hỗn hợp của các hợp chất phosphate có độ bền nhiệt cao. Khi hàm lượng MOF-DOPO trong nanocompozit tăng lên, các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho các pha phosphate trong cấu trúc than trở nên sắc nét và có cường độ mạnh hơn, chứng tỏ sự hình thành một lượng lớn hơn của các hợp chất phosphate. Các hạt cầu trên bề mặt lớp than của mẫu EP4 và EP5 vẫn bao gồm nhiều pha phosphate khác nhau; tuy nhiên, $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ và $\text{Fe}(\text{PO}_3)_2$ là các pha chiếm ưu thế so với $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$.



Hình 3.44. Cơ chế đề xuất của nanocompozit epoxy chứa MOF-DOPO và APP@UMF

Dựa trên các kết quả phân tích về hình thái và thành phần của lớp than sau cháy, kết hợp với những báo cáo trước đây, cơ chế chống cháy hiệp đồng giữa APP@UMF và MOF-DOPO trong hệ nanocompozit epoxy được đề xuất như minh họa ở Hình 3.44. Ở giai đoạn đầu của quá trình nhiệt phân, sự phân hủy của lớp vỏ UMF cùng với các tác nhân đóng rắn chứa amin giải phóng một

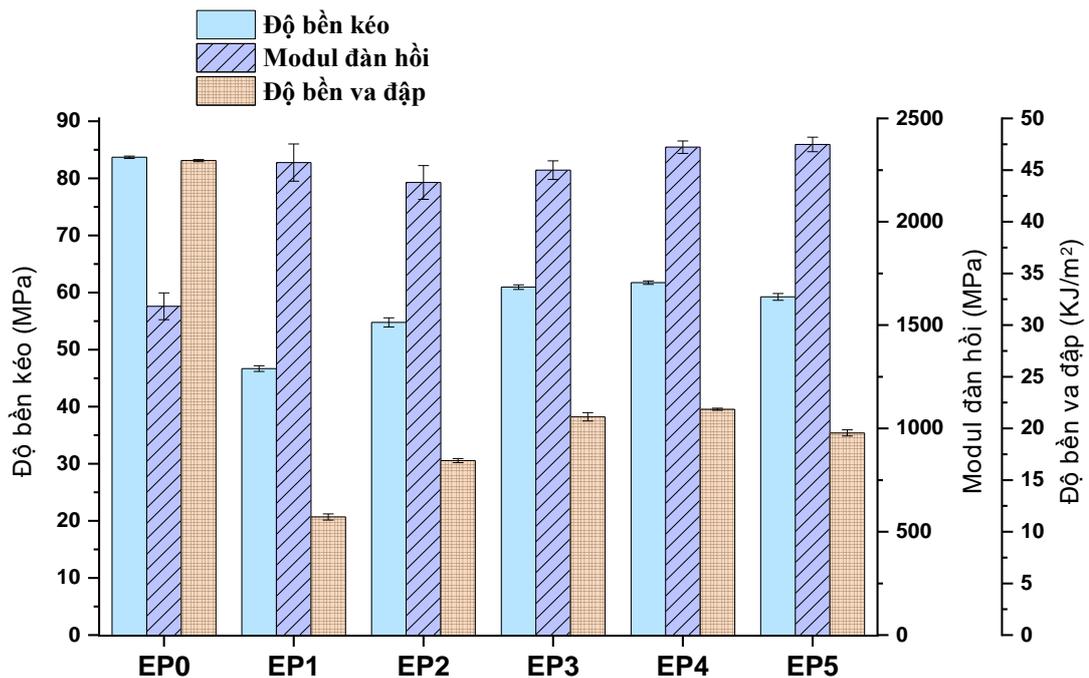
lượng lớn các khí không cháy như NH_3 , CO_2 và H_2O , góp phần làm giảm nồng độ oxy và hạ nhiệt độ vùng cháy. Đồng thời, quá trình phân hủy của các nhóm DOPO tạo ra các gốc tự do chứa phốt pho (HPO^\cdot , PO^\cdot và PO_2^\cdot) [164, 165], có khả năng bắt giữ hiệu quả các gốc tự do có năng lượng cao lan truyền ngọn lửa (H^\cdot , HO^\cdot và O^\cdot), qua đó ức chế phản ứng cháy trong pha khí. Bên cạnh đó, quá trình nhiệt phân của DOPO và APP dẫn đến sự hình thành của phosphoric acid cùng các dẫn xuất của nó (pyro-, ultra- và polyphosphoric acid), có tác dụng xúc tác các phản ứng khử nước, este hóa và thom hóa của nền epoxy, thúc đẩy quá trình hình thành lớp than giàu phốt pho có cấu trúc thom ổn định. Các khí không cháy sinh ra đồng thời hoạt động như các tác nhân thổi, thúc đẩy sự giãn nở và trương phồng của lớp than giàu phốt pho, hình thành cấu trúc than xốp thể tích lớn bao phủ, bảo vệ bề mặt vật liệu. Lớp than này hoạt động như một hàng rào ức chế sự truyền nhiệt và khối, cách ly nền polyme khỏi nguồn nhiệt, qua đó làm giảm đáng kể tốc độ phân hủy nhiệt và sự lan truyền cháy của vật liệu.

Đáng chú ý, các hợp chất phosphoric còn có thể phản ứng với các oxide sắt sinh ra từ quá trình phân hủy của MOF, dẫn đến sự hình thành các hợp chất phosphate kim loại có độ bền nhiệt cao như $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ và $\text{Fe}(\text{PO}_3)_2$. Các pha vô cơ này tạo thành một mạng lưới hạt bao phủ trên bề mặt lớp than trương phồng, giúp tăng cường tính liên tục, độ rắn chắc và độ bền cơ học của lớp than. Đặc biệt, mạng lưới phosphate kim loại này còn tạo nên một lớp che chắn thứ cấp có độ bền nhiệt cao, giúp hạn chế sự tiếp xúc trực tiếp giữa ngọn lửa và bề mặt vật liệu nền. Nhờ đó, hiệu quả chống cháy pha rắn của nanocompozit được cải thiện đáng kể.

Sự kết hợp giữa 1 wt% MOF-DOPO và 9 wt% APP@UMF được xác định là công thức tối ưu để đạt được hiệu ứng chống cháy hiệp đồng mạnh mẽ, mang lại cho mẫu nanocompozit EP3 khả năng chống cháy vượt trội. Ngược lại, khi hàm lượng MOF-DOPO tăng lên (3–5 wt%), lượng hợp chất phosphoric sinh ra bị tiêu thụ quá mức trong quá trình hình thành các hợp chất phosphate kim loại, làm cản trở sự phát triển của cấu trúc lớp than trương phồng dẫn đến sự suy giảm hiệu quả chống cháy tổng thể của hệ vật liệu.

3.3.3.5. Tính chất cơ học của các composit

Tính chất cơ học của nhựa epoxy nguyên chất và các mẫu composit được đánh giá thông qua các thử nghiệm đo kéo và va đập Izod không khía. Các thông số đặc trưng, bao gồm độ bền kéo, modul đàn hồi và độ bền va đập, được trình bày trong Hình 3.45. Đối với mẫu EP1, modul đàn hồi tăng do sự có mặt của pha độn vô cơ cứng; tuy nhiên, độ bền kéo và độ bền va đập lại giảm rõ rệt. Cụ thể, giá trị độ bền kéo và độ bền va đập của EP1 tương ứng là 46,67 MPa và 11,43 kJ/m², thấp hơn so với epoxy nguyên chất lần lượt 44,23% và 75,11%. Nhìn chung, việc bổ sung APP@UMF ảnh hưởng bất lợi đến tính chất cơ học của nền epoxy. Mặc dù lớp vỏ UMF giúp cải thiện khả năng tương hợp của APP với nền epoxy, hiện tượng kết tụ của các hạt phụ gia vẫn còn tồn tại (Hình 3.46a, b, d, e). Bên cạnh đó, kích thước hạt tương đối lớn của chất độn này cũng làm giảm hiệu quả truyền ứng suất trong mạng polyme, dẫn đến sự suy giảm tính dẻo dai và độ bền cơ học tổng thể của vật liệu.

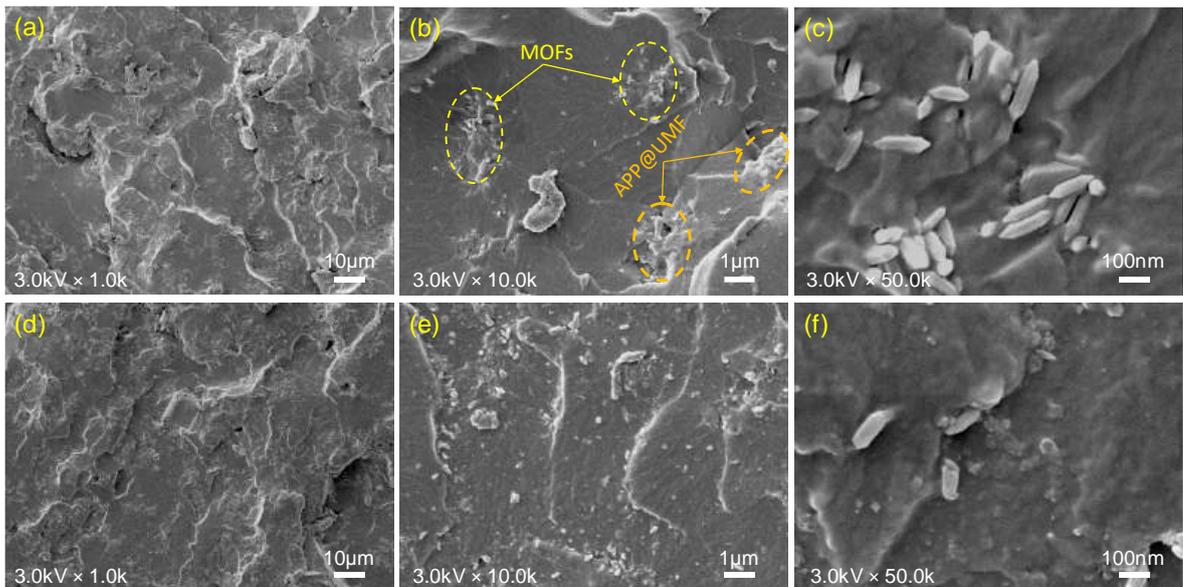


Hình 3.45. Tính chất cơ học của epoxy và các composit chống cháy

Sự thay thế một phần APP@UMF bằng Fe-MOF-NH₂ hoặc MOF-DOPO giúp cải thiện rõ rệt các tính chất cơ học của composit APP@UMF/EP, trong đó hiệu ứng gia cường thể hiện rõ hơn đối với vật liệu lai MOF-DOPO. Cụ thể, so với EP1, độ bền kéo và độ bền va đập của mẫu EP2 tăng lần lượt 17,33% và 47,78%, trong khi các giá trị tương ứng của EP3 tăng mạnh hơn, đạt 30,6% và 84,78%. Hiện tượng này có thể được giải thích bởi sự kết tụ nhẹ của các hạt

nano Fe-MOF-NH₂ chưa biến tính (Hình 3.46b, c), trong khi các hạt MOF-DOPO phân tán đồng đều hơn trong nền epoxy (Hình 3.46e, f). Trong số các mẫu nanocompozit chứa hàm lượng MOF-DOPO khác nhau, EP4 thể hiện sự cân bằng tối ưu giữa độ bền và độ dẻo, với độ bền kéo đạt 61,74 MPa và độ bền va đập đạt 21,85 kJ/m². Đáng chú ý, việc kết hợp MOF hoặc MOF-DOPO vào hệ composit gần như không ảnh hưởng đến giá trị modul đàn hồi, khi giá trị này thay đổi không đáng kể so với mẫu EP1.

Mặc dù sự có mặt của vật liệu lai MOF-DOPO đã cải thiện đáng kể cơ tính của composit epoxy, độ bền va đập của vật liệu so với epoxy nguyên chất vẫn còn hạn chế. Do đó, trong các nghiên cứu tiếp theo, việc xem xét kết hợp các chất trợ dai phù hợp, như cao su hoặc polyme nhiệt dẻo tương hợp, vào composit epoxy được kỳ vọng sẽ góp phần cải thiện khả năng tiêu tán năng lượng khi chịu tải va đập, qua đó nâng cao tính toàn diện về cơ tính của composit epoxy chống cháy [179].



Hình 3.46. Hình thái bề mặt bề của các nanocompozit EP2 (a-c) và EP3 (d-f) ở các độ phóng đại khác nhau

Việc sử dụng MOF-DOPO làm phụ gia chống cháy cho nền epoxy cho thấy tiềm năng thương mại hóa rõ rệt. Trước hết, vật liệu Fe-MOF-NH₂ có thể được tổng hợp với hiệu suất tương đối cao (khoảng 85–90%) ở tỷ lệ mol ion Fe³⁺/phối tử = 1:1, qua đó góp phần giảm tiêu hao phối tử và chi phí nguyên liệu. Bên cạnh đó, việc chỉ cần sử dụng hàm lượng thấp MOF-DOPO (1 wt%) trong tổ hợp với 9 wt% APP@UMF vẫn mang lại hiệu quả chống cháy vượt

trội cho nền epoxy, giúp hạn chế ảnh hưởng đến giá thành vật liệu. Những kết quả này cho thấy tiềm năng ứng dụng và mở rộng quy mô trong thực tế của vật liệu lai này trong việc phát triển các hệ nanocomposit epoxy có hiệu năng cao và khả năng chống cháy vượt trội.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

KẾT LUẬN

Luận án đã tổng hợp thành công một số vật liệu cấu trúc nano và vật liệu lai: graphite có khả năng giãn nở nhiệt; nanoclay hữu cơ (oMMT₂) với khoảng cách lớp đạt 31,5 Å, chứa 12,3 wt% arquad MCB-80 và 31,6 wt% DOPO; và vật liệu lai MOF-DOPO chứa 7,67 wt% DOPO. Các vật liệu thu được có cấu trúc và hình thái được kiểm soát tốt, đồng thời thể hiện sự tích hợp hiệu quả chức năng chống cháy của các hợp chất phot pho với đặc tính rào cản và gia cường của vật liệu cấu trúc nano, tạo tiền đề cho việc hình thành các hệ phụ gia chống cháy hiệu năng cao.

Luận án cũng đã phát triển phương pháp hữu cơ hóa bề mặt các phụ gia chống cháy thương mại theo hướng công nghệ xanh thông qua kỹ thuật nghiền khô sử dụng các tác nhân stearate và silane phù hợp. Phương pháp này giúp cải thiện rõ rệt tính kỵ nước, khả năng phân tán và mức độ tương hợp của phụ gia trong nền polyolefin, đồng thời giảm kích thước hạt và hạn chế ảnh hưởng bất lợi đến cơ tính của vật liệu. Đối với nền epoxy, việc vi bao ammonium polyphosphate bằng lớp vỏ polyme urea–melamine–formaldehyde đã nâng cao khả năng phân tán của phụ gia trong nền polyme.

Trên các nền polyme cụ thể, luận án đã chứng minh rằng việc kết hợp hợp lý giữa các vật liệu cấu trúc nano/vật liệu lai và các phụ gia chống cháy vô cơ đã được biến tính bề mặt có thể tạo ra hiệu ứng chống cháy hiệp đồng rõ rệt. Bên cạnh đó, thành phần và hàm lượng tối ưu của các phụ gia trong các hệ composit PP, PE và epoxy đã được xác định. Cụ thể, đối với nền PP, tổ hợp 6 wt% EG, 4,8 wt% RP_{si} và 7,2 wt% MC_{pmhs} cho hiệu quả chống cháy cao nhất, đạt UL-94 V-0 với giá trị cao LOI 29,8%, đồng thời vẫn đảm bảo tính chất cơ học cần thiết cho ứng dụng thực tiễn. Đối với nền PE, hệ phụ gia gồm 3,0 wt% oMMT₂, 10,2 wt% ATH_{mgst} và 6,8 wt% RP_{si} thể hiện hiệu quả chống cháy tối ưu, đạt UL-94 V-0 và LOI 27,6%, trong khi vẫn duy trì cơ tính ưu việt với độ bền kéo 24,10 MPa và độ giãn dài khi đứt lên tới 600,17%. Đối với nền epoxy, tổ hợp 1 wt% MOF-DOPO và 9 wt% APP@UMF mang lại hiệu quả chống cháy vượt trội, đạt UL-94 V-0 và LOI 37,3%, đồng thời có thể đảm bảo được các tính chất cơ học của nền epoxy, đáp ứng yêu cầu ứng dụng thực tế.

Cơ chế chống cháy hiệp đồng của các hệ phụ gia đã được làm sáng tỏ một cách có hệ thống thông qua các phân tích nhiệt, cấu trúc, hình thái và thành phần hóa học của lớp than composit, góp phần bổ sung cơ sở khoa học cho việc thiết kế các hệ composit polyme chống cháy hiệu năng cao trong tương lai.

KIẾN NGHỊ

Nghiên cứu chế tạo vật liệu và các sản phẩm chống cháy là một hướng nghiên cứu có ý nghĩa khoa học cao và tiềm năng ứng dụng thực tiễn lớn. Mặc dù các vật liệu composit chống cháy được phát triển trong luận án đã đạt được hiệu quả chống cháy cao đồng thời vẫn duy trì được các tính chất cơ học cơ bản của vật liệu nền, tuy nhiên một số chỉ tiêu cơ tính, đặc biệt là độ bền va đập, vẫn cần tiếp tục được nâng cao nhằm đáp ứng các yêu cầu ngày càng khắt khe trong các lĩnh vực ứng dụng thực tiễn. Bên cạnh đó, việc nghiên cứu một cách có hệ thống ảnh hưởng của các yếu tố môi trường như nhiệt độ, độ ẩm, lão hóa nhiệt và lão hóa tự nhiên đến khả năng chống cháy, cơ tính và độ bền lâu dài của các vật liệu composit chống cháy là hết sức cần thiết, nhằm hướng tới phát triển các sản phẩm có độ ổn định cao và khả năng ứng dụng thực tế bền vững trong tương lai. Trên cơ sở đó, kính đề nghị Viện Hoá học và Học viện Khoa học và Công nghệ tiếp tục quan tâm và tạo điều kiện để nghiên cứu sinh có thể tiếp tục phát triển và mở rộng hướng nghiên cứu này trong thời gian tới.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Laoutid F., Bonnaud L., Alexandre M., et al., 2009, New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 63(3), pp. 100-125.
2. Lazar S.T., Kolibaba T.J., Grunlan J.C., 2020, Flame-retardant surface treatments, *Nature Reviews Materials*, 5(4), pp. 259-275.
3. Levchik S.V., Introduction to Flame Retardancy and Polymer Flammability. In *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*, 2007; pp 1-29.
4. Cho J.-H., Lee S., Jeon H., et al., 2020, Tetrabromobisphenol A-Induced Apoptosis in Neural Stem Cells Through Oxidative Stress and Mitochondrial Dysfunction, *Neurotoxicity Research*, 38(1), pp. 74-85.
5. Montalbano A.M., Albano G.D., Anzalone G., et al., 2020, Cytotoxic and genotoxic effects of the flame retardants (PBDE-47, PBDE-99 and PBDE-209) in human bronchial epithelial cells, *Chemosphere*, 245, pp. 125600.
6. Simond A.E., Houde M., Lesage V., et al., 2020, Metabolomic profiles of the endangered St. Lawrence Estuary beluga population and associations with organohalogen contaminants, *Science of The Total Environment*, 717, pp. 137204.
7. Lu S.-Y., Hamerton I., 2002, Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers, *Progress in Polymer Science*, 27(8), pp. 1661-1712.
8. Levchik S., Weil E., 2006, A Review of Recent Progress in Phosphorus-based Flame Retardants, *Journal of Fire Sciences*, 24(5), pp. 345-364.
9. Granzow A., 1978, Flame retardation by phosphorus compounds, *Accounts of Chemical Research*, 11(5), pp. 177-183.
10. Peters E.N., 1979, Flame-retardant thermoplastics. I. Polyethylene–red phosphorus, *Journal of Applied Polymer Science*, 24(6), pp. 1457-1464.
11. Shih Y.-F., Wang Y.-T., Jeng R.-J., et al., 2004, Expandable graphite systems for phosphorus-containing unsaturated polyesters. I. Enhanced thermal properties and flame retardancy, *Polymer Degradation and Stability*, 86(2), pp. 339-348.
12. Levchik S.V., Costa L., Camino G., 1994, Effect of the fire-retardant ammonium polyphosphate on the thermal decomposition of aliphatic polyamides. Part III—Polyamides 6.6 and 6.10, *Polymer Degradation and Stability*, 43(1), pp. 43-54.
13. Duquesne S., Le Bras M., Bourbigot S., et al., 2001, Mechanism of fire retardancy of polyurethanes using ammonium polyphosphate, *Journal of Applied Polymer Science*, 82(13), pp. 3262-3274.
14. Nguyen F.N., Berg J.C., 2008, Novel core–shell (dendrimer) epoxy tougheners: Processing and hot–wet performance, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39(6), pp. 1007-1011.
15. Nguyen F.N., Saks A.M., Berg J.C., 2007, Use of polyethyleneimine dendrimer as a novel graded-modulus interphase material in polymeric composites, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 21(14), pp. 1375-1393.

16. Liao M., Chen H., Deng L., et al., 2023, Tannic acid-polyethyleneimine modified ammonium polyphosphate: For efficient flame retardant and UV resistant of polylactic acid, *Reactive and Functional Polymers*, 192, pp. 105735.
17. Wang S., Ma R., 2025, Effect of Phosphorus-Containing Silane Coupling Agents Modified Ammonium Polyphosphate on the Flame Retardancy and Mechanical Properties of Epoxy Resin, *Journal of Applied Polymer Science*, 142(17), pp. e56807.
18. Ma R., Wang S., 2025, Impact of APP Modified With DOPO Group-Containing Silane Coupling Agent on Flame Retardancy and Mechanical Properties of Epoxy Resin, *Journal of Applied Polymer Science*, 142(40), pp. e57554.
19. Wu K., Wang Z., 2008, Intumescent Flame Retardation of EVA Using Microencapsulated Ammonium Polyphosphate and Pentaerythritols, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 47(3), pp. 247-254.
20. Wu K., Wang Z., Liang H., 2008, Microencapsulation of ammonium polyphosphate: Preparation, characterization, and its flame retardance in polypropylene, *Polymer Composites*, 29(8), pp. 854-860.
21. Tang G., Jiang H., Yang Y., et al., 2020, Preparation of melamine-formaldehyde resin-microencapsulated ammonium polyphosphate and its application in flame retardant rigid polyurethane foam composites, *Journal of Polymer Research*, 27(12), pp. 375.
22. Wu K., Song L., Wang Z., et al., 2009, Preparation and characterization of double shell microencapsulated ammonium polyphosphate and its flame retardance in polypropylene, *Journal of Polymer Research*, 16(3), pp. 283-294.
23. Wu K., Song L., Wang Z., et al., 2008, Microencapsulation of ammonium polyphosphate with PVA-melamine-formaldehyde resin and its flame retardance in polypropylene, *Polymers for Advanced Technologies*, 19(12), pp. 1914-1921.
24. Wu K., Hu Y., 2008, Microencapsulated ammonium polyphosphate with urea-melamine-formaldehyde shell: Preparation, characterization, and its flame retardance in polypropylene, *Polymers for Advanced Technologies*, 19, pp. 1118-1125.
25. Wang W., Zhang W., Zhang S., et al., 2014, Preparation and characterization of microencapsulated ammonium polyphosphate with UMF and its application in WPCs, *Construction and Building Materials*, 65, pp. 151-158.
26. Nguyen Thanh T.T., Yusifov Z., Tóth B., et al., 2024, Preparation and Characterization of Microencapsulated Ammonium Polyphosphate with Polyurethane Shell and Its Flame Retardance in Polypropylene, *Fire*, 7(3), pp. 97.
27. Salmeia K.A., Gaan S., 2015, An overview of some recent advances in DOPO-derivatives: Chemistry and flame retardant applications, *Polymer Degradation and Stability*, 113, pp. 119-134.
28. Yang Y., Wang D.-Y., Jian R.-K., et al., 2023, Chemical structure construction of DOPO-containing compounds for flame retardancy of epoxy resin: A review, *Progress in Organic Coatings*, 175, pp.
29. Li Z., Yang R., 2014, Study of the synergistic effect of polyhedral oligomeric octadiphenylsulfonylsilsesquioxane and 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-

- 10-oxide on flame-retarded epoxy resins, *Polymer Degradation and Stability*, 109, pp. 233-239.
30. Ciesielski M., Diederichs J., Döring M., et al., Advanced Flame-Retardant Epoxy Resins for Composite Materials. In *Fire and Polymers V*, American Chemical Society: 2009; Vol. 1013, pp 174-190.
31. Wang X., Kalali E.N., Wan J.-T., et al., 2017, Carbon-family materials for flame retardant polymeric materials, *Progress in Polymer Science*, 69, pp. 22-46.
32. Costa L., Camino G., 1988, Thermal behaviour of melamine, *Journal of thermal analysis*, 34(2), pp. 423-429.
33. Comstock M.J., *Fire and Polymers*, Copyright, ACS Symposium Series, Foreword. In *Fire and Polymers*, Comstock, M. J., Ed. American Chemical Society: 1990; Vol. 425, pp i-vi.
34. Bourbigot S., Bras M.L., Dabrowski F., et al., 2000, PA-6 clay nanocomposite hybrid as char forming agent in intumescent formulations, *Fire and Materials*, 24(4), pp. 201-208.
35. Chen X., Yu J., Guo S., et al., 2008, Flammability and Thermal Oxidative Degradation Kinetics of Magnesium Hydroxide and Expandable Graphite Flame Retarded Polypropylene Composites, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 45(9), pp. 712-720.
36. Shah A.u.R., Prabhakar M.N., Wang H., et al., 2018, The influence of particle size and surface treatment of filler on the properties of oyster shell powder filled polypropylene composites, *Polymer Composites*, 39(7), pp. 2420-2430.
37. Bordacsne Bocz K., Krain T., Marosi G. Effect of Particle Size of Additives on the Flammability and Mechanical Properties of Intumescent Flame Retarded Polypropylene Compounds *International Journal of Polymer Science* [Online], 2015. (accessed 05/18).
38. Nazir M.S., Mohamad Kassim M.H., Mohapatra L., et al., Characteristic Properties of Nanoclays and Characterization of Nanoparticulates and Nanocomposites. In *Nanoclay Reinforced Polymer Composites: Nanocomposites and Bionanocomposites*, Jawaid, M.; Qaiss, A. e. K.; Bouhfid, R., Eds. Springer Singapore: Singapore, 2016; pp 35-55.
39. Yue X., Li C., Ni Y., et al., 2019, Flame retardant nanocomposites based on 2D layered nanomaterials: a review, *Journal of Materials Science*, 54(20), pp. 13070-13105.
40. Tang Y., Lewin M., 2008, New aspects of migration and flame retardancy in polymer nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, 93(11), pp. 1986-1995.
41. Wang X.C., Geng T., Han J., et al., 2017, Effects of nanoclays on the thermal stability and flame retardancy of microcellular thermoplastic polyurethane nanocomposites, *Polymer Composites*, 39(S3), pp. E1429-E1440.
42. Amin M.R., Al-Harhi M.A., Imran S.M., et al., 2018, Effect of Nanoparticles on Mechanical and Flame-retardant Properties of Polyether-Block-Polyamide Polymer Nanocomposites, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 57(1), pp. 38-45.

43. Tang Y., Hu Y., Wang S., et al., 2003, Intumescent flame retardant–montmorillonite synergism in polypropylene-layered silicate nanocomposites, *Polymer International*, 52(8), pp. 1396-1400.
44. Biao Y., Zeng X., Dai G., et al., 2011, Combustion Behaviour and Morphology of Phosphonium Montmorillonite Filled Polypropylene/Magnesium Hydroxide Composites, *Asian Journal of Chemistry*, 23, pp. 2069-2071.
45. Zhu H., Li J., Zhu Y., et al., 2014, Roles of organic intercalation agent with flame retardant groups in montmorillonite (MMT) in properties of polypropylene composites, *Polymers for Advanced Technologies*, 25(8), pp. 872-880.
46. Anderson S.H., Chung D.D.L., 1984, Exfoliation of intercalated graphite, *Carbon*, 22(3), pp. 253-263.
47. Chung D.D.L., 2016, A review of exfoliated graphite, *Journal of Materials Science*, 51(1), pp. 554-568.
48. Lvov Y.M., DeVilliers M.M., Fakhruddin R.F., 2016, The application of halloysite tubule nanoclay in drug delivery, *Expert Opinion on Drug Delivery*, 13(7), pp. 977-986.
49. Du M., Guo B., Jia D., 2010, Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review, *Polymer International*, 59(5), pp. 574-582.
50. Goda E.S., Yoon K.R., El-sayed S.H., et al., 2018, Halloysite nanotubes as smart flame retardant and economic reinforcing materials: A review, *Thermochimica Acta*, 669, pp. 173-184.
51. Shang S., Ma X., Yuan B., et al., 2019, Modification of halloysite nanotubes with supramolecular self-assembly aggregates for reducing smoke release and fire hazard of polypropylene, *Composites Part B: Engineering*, 177, pp. 107371.
52. Nabipour H., Wang X., Song L., et al., 2020, Metal-organic frameworks for flame retardant polymers application: A critical review, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 139, pp. 106113.
53. Xu W., Wang G., Liu Y., et al., 2018, Zeolitic imidazolate framework-8 was coated with silica and investigated as a flame retardant to improve the flame retardancy and smoke suppression of epoxy resin, *RSC Advances*, 8(5), pp. 2575-2585.
54. Nabipour H., Nie S., Wang X., et al., 2020, Zeolitic imidazolate framework-8/polyvinyl alcohol hybrid aerogels with excellent flame retardancy, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 129, pp. 105720.
55. Vahabi H., Jouyandeh M., Cochez M., et al., 2018, Short-lasting fire in partially and completely cured epoxy coatings containing expandable graphite and halloysite nanotube additives, *Progress in Organic Coatings*, 123, pp. 160-167.
56. Rad E.R., Vahabi H., de Anda A.R., et al., 2019, Bio-epoxy resins with inherent flame retardancy, *Progress in Organic Coatings*, 135, pp. 608-612.
57. Zhang J., Zhang L., Yang H., et al., 2014, Sustainable processing of waste polypropylene to produce high yield valuable Fe/carbon nanotube nanocomposites, *CrystEngComm*, 16(37), pp. 8832-8840.
58. Zhou Y., Jinliang H., Hu J., et al., 2015, Surface-modified MgO nanoparticle enhances the mechanical and direct-current electrical characteristics of

- polypropylene/polyolefin elastomer nanodielectrics, *Journal of Applied Polymer Science*, 133(1), pp. 42863.
59. Turgut G., Dogan M., Tayfun U., et al., 2018, The effects of POSS particles on the flame retardancy of intumescent polypropylene composites and the structure-property relationship, *Polymer Degradation and Stability*, 149, pp. 96-111.
 60. Inc. F.M.I. Polypropylene Market Size and Share Forecast Outlook 2025 to 2035. <https://www.futuremarketinsights.com/reports/polypropylene-market?>
 61. Materials T.C.a. Polypropylene Market Revenue 2025 to 2034. <https://www.towardschemandmaterials.com/insights/polypropylene-market?>
 62. Spoerk M., Holzer C., Gonzalez-Gutierrez J., 2019, Material extrusion-based additive manufacturing of polypropylene: A review on how to improve dimensional inaccuracy and warpage, *Journal of Applied Polymer Science*, 137(12), pp. 48545.
 63. Dabrowska I., Fambri L., Pegoretti A., et al., 2015, Spinning, drawing and physical properties of polypropylene nanocomposite fibers with fumed nanosilica, *Express Polymer Letters*, 9, pp. 277-290.
 64. Allahvaisi S., Polypropylene in the Industry of Food Packaging. In *Polypropylene*, Dogan, F., Ed. IntechOpen: London, 2012.
 65. Yusuf M., 2018, A Review on Flame Retardant Textile Finishing: Current and Future Trends, *Current Smart Materials*, 03, pp. 99-108.
 66. Gulrez S., Ali Mohsin M., Shaikh H., et al., 2014, A review on electrically conductive polypropylene and polyethylene, *Polymer Composites*, 35(5), pp. 900-914.
 67. Patil A., Patel A., Purohit R., 2017, An overview of Polymeric Materials for Automotive Applications, *Materials Today: Proceedings*, 4(2, Part A), pp. 3807-3815.
 68. Xu J., Liu X., Yang W., et al., 2018, Influence of montmorillonite on the properties of halogen-antimony flame retardant polypropylene composites, *Polymer Composites*, 40, pp. 1930-1938.
 69. Hajibeygi M., Mousavi M., Shabani M., et al., 2020, The effect of phosphorus based melamine-terephthaldehyde resin and Mg-Al layered double hydroxide on the thermal stability, flame retardancy and mechanical properties of polypropylene MgO composites, *Materials Today Communications*, 23, pp. 100880.
 70. Zhang S., Horrocks A.R., 2003, A review of flame retardant polypropylene fibres, *Progress in Polymer Science*, 28(11), pp. 1517-1538.
 71. Lai X., Qiu J., Li H., et al., 2016, Thermal degradation and combustion behavior of novel intumescent flame retardant polypropylene with N-alkoxy hindered amine, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 120, pp. 361-370.
 72. Fire and Polymers, Copyright, Foreword. In *Fire and Polymers*, American Chemical Society: 2001; Vol. 797, pp i-v.
 73. Mariappan T., Khastgir D., Singha N., et al., 2008, Effect of Expandable Graphite on the Properties of Intumescent Flame-Retardant Polyurethane Foam, *Journal of Applied Polymer Science*, 110, pp. 2586-2594.

74. Hac T.N., Pham D.L., Nguyen T.H., et al., 2019, Influence of Organoclay on the Flame Retardancy and Thermal Insulation Property of Expandable Graphite/Polyurethane Foam, *Journal of Chemistry*, 2019, pp. 1-8.
75. Cheng Z., Liao D., Hu X., et al., 2020, Synergistic fire retardant effect between expandable graphite and ferrocene-based non-phosphorus polymer on polypropylene, *Polymer Degradation and Stability*, 178, pp. 109201.
76. Wang N., Chen S., Li L., et al., 2021, An Environmentally Friendly Nanohybrid Flame Retardant with Outstanding Flame-Retardant Efficiency for Polypropylene, *The Journal of Physical Chemistry C*, 125(9), pp. 5185-5196.
77. Gao Q., Zhao H., Zhou X.-L., et al., 2022, Flame retardant, combustion and thermal degradation properties of polypropylene composites treated with the mixture of pentaerythritol, nickel hydroxystannate and expandable graphite, *Polymer Degradation and Stability*, 203, pp. 110084.
78. Temane L., Sinha Ray S., Orasugh J., 2024, Review on Processing, Flame-Retardant Properties, and Applications of Polyethylene Composites with Graphene-Based Nanomaterials, *Macromolecular Materials and Engineering*, 309, pp. 2400104.
79. Li J., Sun Y., Zhang B., et al., 2024, Mechanical, Dielectric and Flame-Retardant Properties of GF/PP Modified with Different Flame Retardants, *Polymers*, 16(12), pp. 1681.
80. Liu S., Lan T., Zu L., et al., 2025, Synthesis and application of new polyethylene flame retardants, *Journal of Materials Science*, 60(41), pp. 19593-19614.
81. Xu J., Ou H., Shan X., et al., 2020, Investigation of novel intumescent flame retardant low-density polyethylene based on SiO₂@MAPP and double pentaerythritol, *Journal of Applied Polymer Science*, 137, pp. 49242.
82. Khanal S., Lu Y., Ahmed S., et al., 2020, Synergistic effect of zeolite 4A on thermal, mechanical and flame retardant properties of intumescent flame retardant HDPE composites, *Polymer Testing*, 81, pp. 106177.
83. Ou H., Ran Y., Pan M., et al., 2024, Study on the effect of novel intumescent flame retardant composed of β -cyclodextrin modified ammonium polyphosphate and THEIC on the flame retardancy of LDPE composites, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 87, pp. 105211.
84. Hac T.N., Nguyen T.N., Ho T.O., et al., 2020, Synergistic effects of aluminum hydroxide, red phosphorus, and expandable graphite on the flame retardancy and thermal stability of polyethylene, *Journal of Applied Polymer Science*, 138, pp. 50317.
85. Kandola B., Magnoni F., Ebdon J., 2022, Flame retardants for epoxy resins: Application-related challenges and solutions, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 28, pp. 17-49.
86. Li J., Zhao H., Sui G., 2022, Renewable green reactive diluent for bisphenol a epoxy resin system: curing kinetics and properties, *RSC Advances*, 12(49), pp. 31699-31710.
87. Dasari A., Yu Z.-Z., Cai G.-P., et al., 2013, Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials, *Progress in Polymer Science*, 38(9), pp. 1357-1387.

88. Chen L., Wang Y.-Z., 2009, A review on flame retardant technology in China. Part I: Development of flame retardants, *Polymers for Advanced Technologies*, 21, pp. 1-26.
89. Qian L., Ye L., Qiu Y., et al., 2011, Thermal degradation behavior of the compound containing phosphaphenanthrene and phosphazene groups and its flame retardant mechanism on epoxy resin, *Polymer*, 52(24), pp. 5486-5493.
90. Wagner J., Deglmann P., Fuchs S., et al., 2016, A flame retardant synergism of organic disulfides and phosphorous compounds, *Polymer Degradation and Stability*, 129, pp. 63-76.
91. He Y., Cui X., Liu Z., et al., 2023, A new approach to prepare flame retardant epoxy resin with excellent transmittance, mechanical properties, and anti-aging performance by the incorporation of DOPO derivative, *Polymer Degradation and Stability*, 218, pp. 110579.
92. Shi Y., Wang G., 2016, The novel silicon-containing epoxy/PEPA phosphate flame retardant for transparent intumescent fire resistant coating, *Applied Surface Science*, 385, pp. 453-463.
93. Sui Y., Dai X., Li P., et al., 2021, Superior radical scavenging and catalytic carbonization capacities of bioderived assembly modified ammonium polyphosphate as a mono-component intumescent flame retardant for epoxy resin, *European Polymer Journal*, 156, pp. 110601.
94. Sui Y., Sima H., Shao W., et al., 2022, Novel bioderived cross-linked polyphosphazene microspheres decorated with FeCo-layered double hydroxide as an all-in-one intumescent flame retardant for epoxy resin, *Composites Part B: Engineering*, 229, pp. 109463.
95. Chen X., Ma Y., Liu S., et al., 2025, A tannic acid-based intumescent flame retardant for improving flame retardancy of epoxy composites, *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 8(1), pp. 48-62.
96. Thái Hoàng (Chủ biên) N.T.C., *Bộ sách chuyên khảo ứng dụng và phát triển công nghệ cao*. Nhà xuất bản khoa học tự nhiên và công nghệ: 2019.
97. Pham C.T., Nguyen B.T., Phan H.T.Q., et al., 2020, Highly efficient fire retardant behavior, thermal stability, and physicomechanical properties of rigid polyurethane foam based on recycled poly(ethylene terephthalate), *Journal of Applied Polymer Science*, 137(37), pp. 49110.
98. Pham C.T., Nguyen B.T., Nguyen H.T.T., et al., 2020, Comprehensive Investigation of the Behavior of Polyurethane Foams Based on Conventional Polyol and Oligo-Ester-Ether-Diol from Waste Poly(ethylene terephthalate): Fireproof Performances, Thermal Stabilities, and Physicomechanical Properties, *ACS Omega*, 5(51), pp. 33053-33063.
99. Trần Văn chú L.T.T., 2017, Ảnh hưởng của một số loại chất chống cháy đến chất lượng và hiệu quả chống cháy của ván LVL, *Tạp chí Nông nghiệp và phát triển nông thôn* 1, pp. 122-129.
100. Lý Tuấn Trường T.V.C., 2017, Nghiên cứu tạo chất chống cháy UDFP dùng trong công nghệ sản xuất ván LVL, *Tạp chí Nông nghiệp và phát triển nông thôn*, 1, pp. 115-121.

101. Tran V.Q., Doan H.T., Nguyen N.T., et al., 2019, Preparation of Graphene Nanoplatelets by Thermal Shock Combined with Ball Milling Methods for Fabricating Flame-Retardant Polymers, *Journal of Chemistry*, 2019, pp. 1-6.
102. Hac T.N., Nguyen T.N., Oanh H.T., et al., 2020, Synergistic effects of aluminum hydroxide, red phosphorus, and expandable graphite on the flame retardancy and thermal stability of polyethylene, *Journal of Applied Polymer Science*, 138(17), pp. 50317.
103. Hac T.N., Nguyen T.T.H., Truong C.D., et al., 2024, Preparation of expandable flake-graphites with different particle sizes and their flame-retardant application for polypropylene, *Vietnam Journal of Science and Technology*, 62(1), pp. 78-91.
104. Hac T.N., Hoang V.T., Truong C.D., et al., 2024, Two-step preparation of phosphorus-containing organoclay and its effect on fire-resistant and mechanical properties of the flame-retardant polyethylene composite, *Journal of Applied Polymer Science*, 141(32), pp. e55758.
105. Hac T.N., Nguyen H.T., Tran D.L., et al., 2025, DOPO-functionalized Fe-based metal-organic framework and its synergistic flame retardant effect with microencapsulated ammonium polyphosphate in epoxy composites, *RSC Advances*, 15(55), pp. 47587-47600.
106. Salmeia K.A., Baumgartner G., Jovic M., et al., 2018, Industrial Upscaling of DOPO-Based Phosphoramidates and Phosphonates Derivatives Using Cl₂ Gas as a Chlorinating Agent, *Organic Process Research & Development*, 22(11), pp. 1570-1577.
107. Ying Z., Lin X., Qi Y., et al., 2008, Preparation and characterization of low-temperature expandable graphite, *Materials Research Bulletin*, 43(10), pp. 2677-2686.
108. Kota A.K., Kwon G., Tuteja A., 2014, The design and applications of superomniphobic surfaces, *NPG Asia Materials*, 6(7), pp. e109-e109.
109. Kuan C.-F., Tsai K.-C., Chen C.-H., et al., 2012, Preparation of expandable graphite via H₂O₂-hydrothermal process and its effect on properties of high-density polyethylene composites, *Polymer Composites*, 33(6), pp. 872-880.
110. Sharma N., Vyas R., Sharma V., et al., 2020, A comparative study on gas-sensing behavior of reduced graphene oxide (rGO) synthesized by chemical and environment-friendly green method, *Applied Nanoscience*, 10(2), pp. 517-528.
111. Zu C., Li L., Qie L., et al., 2015, Expandable-graphite-derived graphene for next-generation battery chemistries, *Journal of Power Sources*, 284, pp. 60-67.
112. Sookyung U., Nakason C., Thaijaroen W., et al., 2014, Influence of modifying agents of organoclay on properties of nanocomposites based on natural rubber, *Polymer Testing*, 33, pp. 48-56.
113. Liu B., Gao X., Zhao Y., et al., 2017, 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxide-based oligosiloxane as a promising damping additive for methyl vinyl silicone rubber (VMQ), *Journal of Materials Science*, 52(14), pp. 8603-8617.

114. Pan B., Yin X., Iglauer S., 2020, A review on clay wettability: From experimental investigations to molecular dynamics simulations, *Advances in Colloid and Interface Science*, 285, pp. 102266.
115. Xie W., Xie R., Pan W.-P., et al., 2002, Thermal Stability of Quaternary Phosphonium Modified Montmorillonites, *Chemistry of Materials*, 14(11), pp. 4837-4845.
116. Hedley C.B., Yuan G., Theng B.K.G., 2007, Thermal analysis of montmorillonites modified with quaternary phosphonium and ammonium surfactants, *Applied Clay Science*, 35(3), pp. 180-188.
117. Barbosa A.D.S., Julião D., Fernandes D.M., et al., 2017, Catalytic performance and electrochemical behaviour of Metal-organic frameworks: MIL-101(Fe) versus NH₂-MIL-101(Fe), *Polyhedron*, 127, pp. 464-470.
118. Vinothkumar K., Balakrishna R.G., 2024, One-pot synthesis of NH₂-MIL-101(Fe) and α - Fe₂O₃ composite as efficient heterojunction for multifunctional photocatalytic membranes: Towards zero waste generation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 340, pp. 123199.
119. Meng L., Zhang Z., Ju M., et al., 2022, Enhancing proton conductivity of proton exchange membranes via anchoring imidazole-loaded MIL-101-NH₂ onto sulfonated poly (arylene ether ketone sulfone) by chemical bonding, *International Journal of Energy Research*, 46(15), pp. 23480-23492.
120. Zheng X.-X., Shen L.-J., Chen X.-P., et al., 2018, Amino-Modified Fe-Terephthalate Metal-Organic Framework as an Efficient Catalyst for the Selective Oxidation of H₂S, *Inorganic Chemistry*, 57(16), pp. 10081-10089.
121. Lv S.-W., Liu J.-M., Li C.-Y., et al., 2019, A novel and universal metal-organic frameworks sensing platform for selective detection and efficient removal of heavy metal ions, *Chemical Engineering Journal*, 375, pp. 122111.
122. Zhang T., Liu Y., 2023, Preparation of High-Transparency Phosphenanthrene-Based Flame Retardants and Studies of Their Flame-Retardant Properties, *Polymers*, 15(24), pp. 4665.
123. Mishra P., Behera A., Kandi D., et al., 2019, Facile construction of a novel NiFe₂O₄@P-doped g-C₃N₄ nanocomposite with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity, *Nanoscale Advances*, 1(5), pp. 1864-1879.
124. Zhang Z., Kong D., Sun H., et al., 2020, Synthetic novel, convenient and eco-friendly Si/P/N synergistic treatment agent to improve the flame retardancy and thermal stability of cotton fabrics, *Cellulose*, 27(17), pp. 10473-10487.
125. Kashyap S.J., Sankannavar R., Madhu G.M., 2022, Iron oxide (Fe₂O₃) synthesized via solution-combustion technique with varying fuel-to-oxidizer ratio: FT-IR, XRD, optical and dielectric characterization, *Materials Chemistry and Physics*, 286, pp. 126118.
126. Yang K., Peng H., Wen Y., et al., 2010, Re-examination of characteristic FTIR spectrum of secondary layer in bilayer oleic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles, *Applied Surface Science*, 256(10), pp. 3093-3097.

127. Liu Y., Li Z., You Y., et al., 2017, Synthesis of different structured FePO₄ for the enhanced conversion of methyl cellulose to 5-hydroxymethylfurfural, *RSC Advances*, 7(81), pp. 51281-51289.
128. Wang Y., Wang Y., Luo S., et al., 2020, Preparation of high performance LiFePO₄/C by extracting iron element from iron tailings by concentrated sulfuric acid hot dip method, *Ionics*, 26, pp. 1645–1655.
129. Hernandez-Moreno M.J., Ulibarri M.A., Rendon J.L., et al., 1985, IR characteristics of hydrotalcite-like compounds, *Physics and Chemistry of Minerals*, 12(1), pp. 34-38.
130. Gupta V.K., Srivastava S.K., Mohan D., et al., 1998, Design parameters for fixed bed reactors of activated carbon developed from fertilizer waste for the removal of some heavy metal ions, *Waste Management*, 17(8), pp. 517-522.
131. Du X., Wang Y., Su X., et al., 2009, Influences of pH value on the microstructure and phase transformation of aluminum hydroxide, *Powder Technology*, 192(1), pp. 40-46.
132. Nep E.I., Conway B.R., 2012, Preformulation studies on grewia gum as a formulation excipient, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 108(1), pp. 197-205.
133. Jitianu A., Gonzalez G., Klein L.C., 2015, Hybrid Sol–Gel Glasses with Glass-Transition Temperatures Below Room Temperature, *Journal of the American Ceramic Society*, 98(12), pp. 3673-3679.
134. Feng J., Chen Y., Liu X., et al., 2013, In-situ hydrothermal crystallization Mg(OH)₂ films on magnesium alloy AZ91 and their corrosion resistance properties, *Materials Chemistry and Physics*, 143(1), pp. 322-329.
135. Shen Z., Sun S., Wang W., et al., 2015, A black–red phosphorus heterostructure for efficient visible-light-driven photocatalysis, *Journal of Materials Chemistry A*, 3(7), pp. 3285-3288.
136. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martínez-Alonso A., et al., 2002, Synthetic carbons activated with phosphoric acid: I. Surface chemistry and ion binding properties, *Carbon*, 40(9), pp. 1493-1505.
137. Herbstein F., 2003, Purported “melamine cyanuric acid trihydrochloride” C₃H₆N₆·C₃H₃N₃O₃·3HCl is actually “diprotonated-melamine cyanuric acid dichloride dihydrate” (C₃H₈N₆)²⁺·C₃H₃N₃O₃·2Cl⁻·2H₂O, *Journal of Chemical Crystallography*, 33, pp. 527-529.
138. Jones W.J., Orville-Thomas W.J., 1959, The infra-red spectrum and structure of dicyandiamide, *Transactions of the Faraday Society*, 55(0), pp. 193-202.
139. Sangeetha V., Kanagathara N., Sumathi R., et al., 2013, Spectral and Thermal Degradation of Melamine Cyanurate, *Journal of Materials*, 2013, pp. 1-7.
140. Xu J., Ren S., Kang C., et al., 2020, Study on the ball milling modification of attapulgite, *Materials Research Express*, 7, pp. 115006.
141. Petiraksakul P. Effect of stearate/stearic acid coating on filled high density polyethylene properties. PhD, Loughborough University, 2000.

142. Bakry A.M., Awad F.S., Bobb J.A., et al., 2020, Melamine-based functionalized graphene oxide and zirconium phosphate for high performance removal of mercury and lead ions from water, *RSC Advances*, 10(62), pp. 37883-37897.
143. Camino G., Duquesne S., Delobel R., et al., Mechanism of Expandable Graphite Fire Retardant Action in Polyurethanes. In *Fire and Polymers*, American Chemical Society: 2001; Vol. 797, pp 90-109.
144. Thirumal M., Khastgir D., Singha N.K., et al., 2008, Effect of expandable graphite on the properties of intumescent flame-retardant polyurethane foam, *Journal of Applied Polymer Science*, 110(5), pp. 2586-2594.
145. Liu Y., Wang Q., 2006, Melamine cyanurate-microencapsulated red phosphorus flame retardant unreinforced and glass fiber reinforced polyamide 66, *Polymer Degradation and Stability*, 91(12), pp. 3103-3109.
146. Wang G., Bai S., 2017, Synergistic effect of expandable graphite and melamine phosphate on flame-retardant polystyrene, *Journal of Applied Polymer Science*, 134(47), pp. 45474.
147. Si G., Li D., You Y., et al., 2017, Investigation of the influence of red phosphorus, expansible graphite and zinc borate on flame retardancy and wear performance of glass fiber reinforced PA6 composites, *Polymer Composites*, 38(10), pp. 2090-2097.
148. Modesti M., Lorenzetti A., 2002, Flame retardancy of polyisocyanurate–polyurethane foams: use of different charring agents, *Polymer Degradation and Stability*, 78(2), pp. 341-347.
149. Liu Y., He J., Yang R., 2015, Effects of Dimethyl Methylphosphonate, Aluminum Hydroxide, Ammonium Polyphosphate, and Expandable Graphite on the Flame Retardancy and Thermal Properties of Polyisocyanurate–Polyurethane Foams, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(22), pp. 5876-5884.
150. Wang B., Hu S., Zhao K., et al., 2011, Preparation of Polyurethane Microencapsulated Expandable Graphite, and Its Application in Ethylene Vinyl Acetate Copolymer Containing Silica-Gel Microencapsulated Ammonium Polyphosphate, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(20), pp. 11476-11484.
151. Balducci G., Bravo Diaz L., Gregory D.H., 2017, Recent progress in the synthesis of nanostructured magnesium hydroxide, *CrystEngComm*, 19(41), pp. 6067-6084.
152. Seefeldt H., Braun U., Wagner M.H., 2012, Residue Stabilization in the Fire Retardancy of Wood–Plastic Composites: Combination of Ammonium Polyphosphate, Expandable Graphite, and Red Phosphorus, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 213(22), pp. 2370-2377.
153. Yu H., Young J., Wu H., et al., 2017, $M_4Mg_4(P_2O_7)_3$ ($M = K, Rb$): Structural Engineering of Pyrophosphates for Nonlinear Optical Applications, *Chemistry of Materials*, 29(4), pp. 1845-1855.
154. Yu X., Zhan Q., Phosphate-Mineralization Microbe Repairs Heavy Metal Ions That Formed Nanomaterials in Soil and Water. In *Nanomaterials - Toxicity*,

- Human Health and Environment*, Clichici, S.; Filip, G. A.; Do Nascimento, G. M., Eds. IntechOpen: London, 2019.
155. Lee I.-H., Shin S.-H., Foroutan F., et al., 2013, Effects of magnesium content on the physical, chemical and degradation properties in a MgO–CaO–Na₂O–P₂O₅ glass system, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 363, pp. 57-63.
156. Aramendía M.a.Á., Borau V., Jiménez C., et al., 2002, Influence of the structure and composition of magnesium phosphate catalysts on the transformation of 2-hexanol, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 182-183, pp. 25-34.
157. Ghabeer T., Dweiri R., Al Khateeb S., 2013, Thermal and mechanical characterization of polypropylene/eggshell biocomposites, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 32, pp. 402-409.
158. Li R., Chen Y., Rao D., et al., 2025, Breaking the flame retardancy-mechanical property dilemma in polypropylene composites with simultaneously imparted high thermal conductivity, *Chemical Engineering Journal*, 525, pp. 170051.
159. Li Q., Yu L., Shen L., et al., 2025, The effect of EG on the synergistic flame retardancy of MPP/Co-MOF in polypropylene, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 150(14), pp. 10919-10933.
160. Liu Q., Chu J., Xie Y., et al., 2025, Novel Si-MXene/PAPP hybrid system for high-performance flame-retardant polypropylene composites, *Polymer Degradation and Stability*, 239, pp. 111376.
161. Morgan A.B., Gilman J.W., 2003, Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: A comparative study, *Journal of Applied Polymer Science*, 87(8), pp. 1329-1338.
162. Geng J., Qin J., He J., 2021, Preparation of Intercalated Organic Montmorillonite DOPO-MMT by Melting Method and Its Effect on Flame Retardancy to Epoxy Resin, *Polymers*, 13(20), pp. 3496.
163. Liu Y., Wang Q., 2006, Preparation of microencapsulated red phosphorus through melamine cyanurate self-assembly and its performance in flame retardant polyamide 6, *Polymer Engineering & Science*, 46(11), pp. 1548-1553.
164. Shen D., Xu Y.-J., Long J.-W., et al., 2017, Epoxy Resin Flame-Retarded via a Novel Melamine-Organophosphinic Acid Salt: Thermal Stability, Flame Retardance and Pyrolysis Behavior, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 128, pp.
165. Guo Z., Wang Z., Fang Z., 2020, Fabrication of 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide-decorated fullerene to improve the anti-oxidative and flame-retardant properties of polypropylene, *Composites Part B: Engineering*, 183, pp. 107672.
166. Qin Z., Li D., Li Q., et al., 2016, Effect of nano-aluminum hydroxide on mechanical properties, flame retardancy and combustion behavior of intumescent flame retarded polypropylene, *Materials & Design*, 89, pp. 988-995.
167. Kashiwagi T., Harris R.H., Zhang X., et al., 2004, Flame retardant mechanism of polyamide 6–clay nanocomposites, *Polymer*, 45(3), pp. 881-891.

168. Kiliaris P., Papaspyrides C.D., 2010, Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy, *Progress in Polymer Science*, 35(7), pp. 902-958.
169. Bonati A., Merusi F., Bochicchio G., et al., 2013, Effect of nanoclay and conventional flame retardants on asphalt mixtures fire reaction, *Construction and Building Materials*, 47, pp. 990-1000.
170. Sookyung U., Nakason C., Venneman N., et al., 2016, Influence concentration of modifying agent on properties of natural rubber/organoclay nanocomposites, *Polymer Testing*, 54, pp. 223-232.
171. Tan Y., Shao Z.-B., Chen X.-F., et al., 2015, Novel Multifunctional Organic–Inorganic Hybrid Curing Agent with High Flame-Retardant Efficiency for Epoxy Resin, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(32), pp. 17919-17928.
172. Shao Z.-B., Deng C., Tan Y., et al., 2014, Flame retardation of polypropylene via a novel intumescent flame retardant: Ethylenediamine-modified ammonium polyphosphate, *Polymer Degradation and Stability*, 106, pp. 88-96.
173. Shao Z.-B., Deng C., Tan Y., et al., 2014, An Efficient Mono-Component Polymeric Intumescent Flame Retardant for Polypropylene: Preparation and Application, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(10), pp. 7363-7370.
174. Shao Z.-B., Deng C., Tan Y., et al., 2014, Ammonium polyphosphate chemically-modified with ethanolamine as an efficient intumescent flame retardant for polypropylene, *Journal of Materials Chemistry A*, 2(34), pp. 13955-13965.
175. Yan W., Yu J., Zhang M., et al., 2017, Flame-retardant effect of a phenethyl-bridged DOPO derivative and layered double hydroxides for epoxy resin, *RSC Advances*, 7(73), pp. 46236-46245.
176. Alexandratos S.D., Zhu X., 2018, Through-bond communication between polymer-bound phosphinic acid ligands and trivalent metal ions probed with FTIR spectroscopy, *Vibrational Spectroscopy*, 95, pp. 80-89.
177. Zhang Y., Zheng Y., Geng H., et al., 2021, The Efficient K Ion Storage of $M_2P_2O_7/C$ (M=Fe, Co, Ni) Anode Derived from Organic-Inorganic Phosphate Precursors, *Chemistry – A European Journal*, 27(35), pp. 9031-9037.
178. Tan Y., Shao Z.-B., Yu L.-X., et al., 2016, Polyethyleneimine modified ammonium polyphosphate toward polyamine-hardener for epoxy resin: Thermal stability, flame retardance and smoke suppression, *Polymer Degradation and Stability*, 131, pp. 62-70.
179. Xiao Y.-F., Gu S., He F.-M., et al., 2025, Towards superb toughness, strength, and flame retardancy in epoxy resins via molecular interface engineering, *Composites Part B: Engineering*, 297, pp. 112293.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

I. Bài báo quốc tế:

1. **Investigation of the synergistic effect of red phosphorus and magnesium hydroxide on the thermal degradation behavior and flame resistance of the intumescent fire-retardant polypropylene system.** *Fire and Materials*, 2023, 48(2), 166-179. **Nhung Hac Thi**, Truong Cong Doanh, Doan Tien Dat, Ho Thi Oanh, Ha Tran Nguyen, Tuyen Van, Nguyen, Quang Vinh Tran, Mai Ha Hoang. (SCI-E, Q2, IF = 2,0)
2. **Two-step preparation of phosphorus-containing organoclay and its effect on fire-resistant and mechanical properties of the flame-retardant polyethylene composite.** *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, 141(32), e55758. **Nhung Hac Thi**, Toan Van Hoang, Truong Cong Doanh, Ho Thi Oanh, Doan Tien Dat, Ha Tran Nguyen, Giang Le-Nhat-Thuy, Quang Vinh Tran, Mai Ha Hoang, Tuyen Van Nguyen. (SCI-E, Q2, IF = 2,8)
3. **DOPO-functionalized Fe-based metal-organic framework and its synergistic flame retardant effect with microencapsulated ammonium polyphosphate in epoxy composites.** *RSC Advances*, 2025, 15, 47587-47600. **Nhung Hac Thi**, Hong Tham Nguyen, Duc Long Tran, Ho Thi Oanh, Tien Dat Doan, Giang Le Nhat Thuy, Ha Tran Nguyen, Tuyen Van Nguyen, and Mai Ha Hoang. (SCI-E, Q1, IF = 4,6)
4. **Preparation of expandable flake-graphite with different particle sizes and their flame-retardant application for polypropylene.** *Vietnam Journal of Science and Technology*, 2024, 62(1), 78-91. **Nhung Hac Thi**, Thi Thu Hien Nguyen, Truong Cong Doanh, Do Thi Mai Huong, Tien Dat Doan, Ho Thi Oanh, Nguyen Duc Tuyen, Mai Ha Hoang. (Scopus)

II. Bài báo quốc gia:

1. **Halosit gắn DOPO ứng dụng nâng cao khả năng chống cháy và cơ tính của hệ composit polyetylen.** *Tạp chí Hóa học & Ứng dụng*, 2024, 3B(71), 166-172. **Hắc Thị Nhung**, Nguyễn Hồng Thắm, Nguyễn Linh Chi, Hồ Thị Oanh, Đoàn Tiến Đạt, Nguyễn Đức Tuyền, Trần Quang Hưng, Trần Quang Vinh, Nguyễn Văn Tuyền, Hoàng Mai Hà.

III. Báo cáo hội nghị:

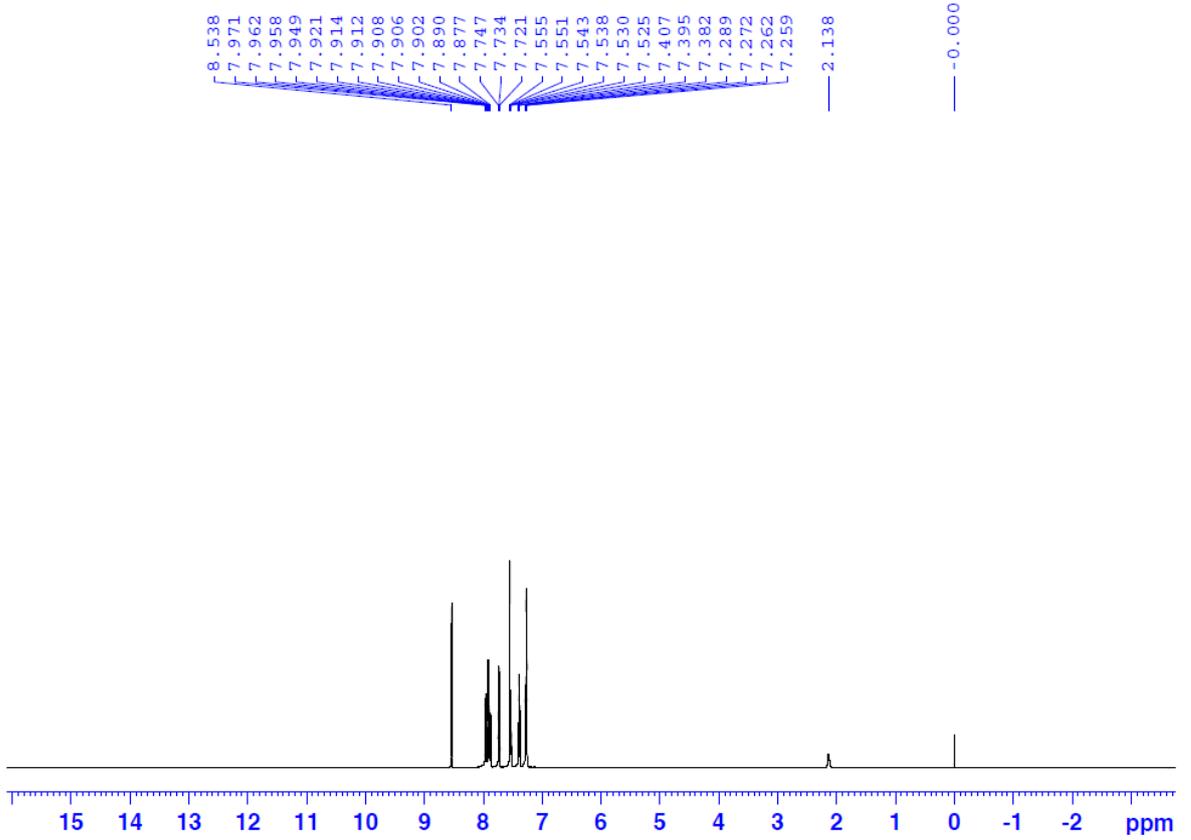
1. **Synergistic effect of melamine cyanurate, magnesium hydroxide, and red phosphorus on the fire resistance of the intumescent flame-retardant polypropylene composite.** *International scientific conference on current prospects and challenges in chemistry*, 2023. **Nhung Hac Thi**, Truong Cong Doanh, Hoang Van Toan, Doan Tien Dat, Ho Thi Oanh, Nguyen Duc Tuyen, Quang Vinh Tran, Mai Ha Hoang.
2. **Vật liệu compozit chống cháy hiệu năng cao trên nền nhựa polypropylen.** *Thương mại hóa kết quả nghiên cứu: Cơ hội và Giải pháp*, 2025, 325-334. **Hắc Thị Nhung**, Nguyễn Thị Hồng Thắm, Hồ Thị Oanh, Đoàn Tiên Đạt, Nguyễn Thị Thu Hiền, Nguyễn Đức Tuyền, Hoàng Mai Hà.

IV. Bằng sáng chế:

1. **Dẫn xuất của DOPO và tổ hợp chất chống cháy trên nền epoxy bao gồm dẫn xuất này.** *Cục sở hữu trí tuệ Việt Nam*, 2024, Đã được chấp nhận đơn hợp lệ. Nguyễn Văn Tuyền, Trần Quang Hưng, Trần Quang Vinh, Trịnh Đức Công, Hoàng Mai Hà, Nguyễn Linh Chi, **Hắc Thị Nhung**, Đặng Thị Tuyết Anh, Lê Nhật Thùy Giang, Nguyễn Hà Thanh, Nguyễn Thị Quỳnh Giang.

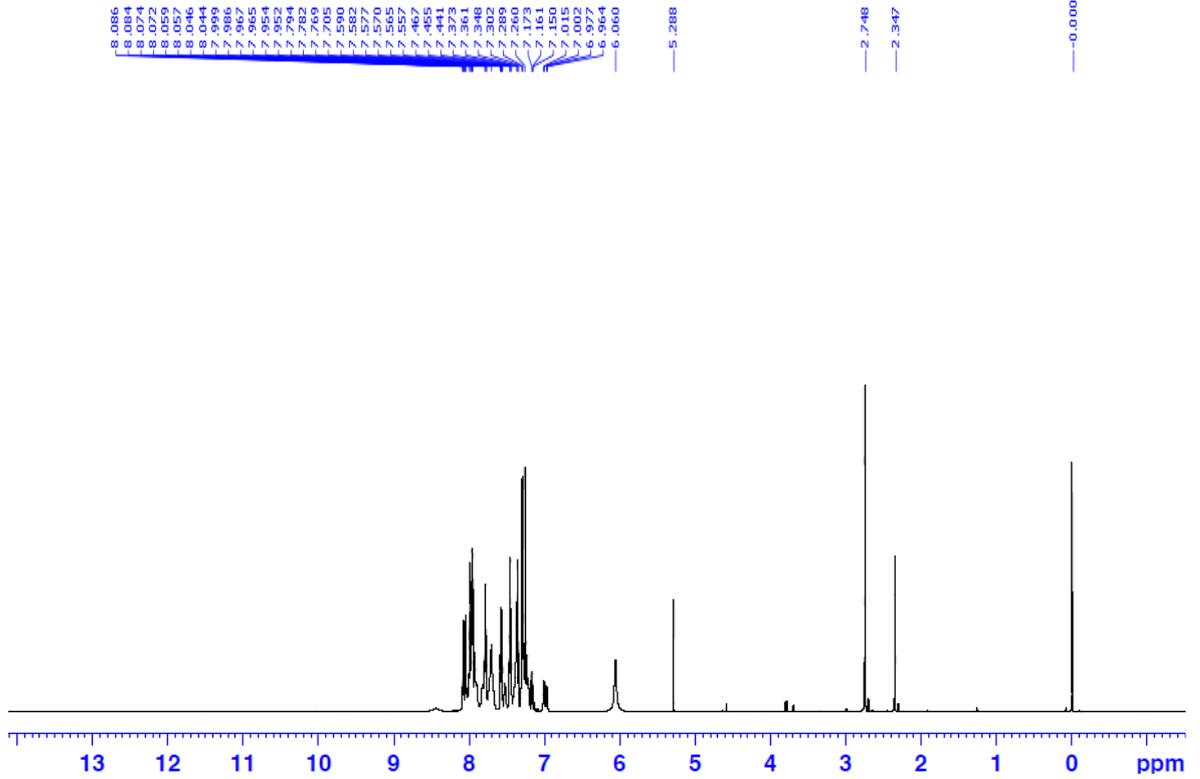
PHỤ LỤC

DOPO-CDCl₃-1H



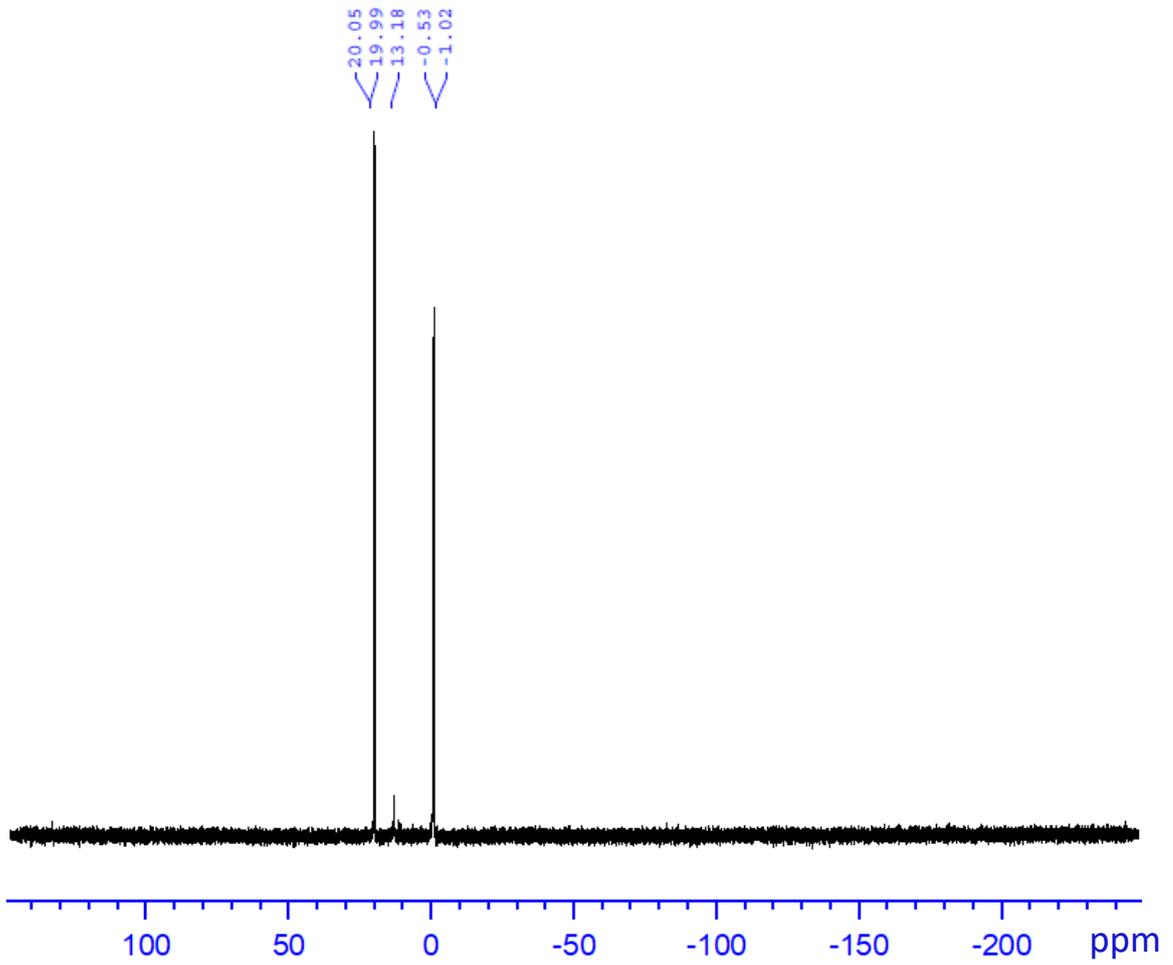
Phổ ¹H NMR của (600 MHz, CDCl₃) của DOPO

DOPOCl - CDC13 - 1H



Phổ ^1H NMR của (600 MHz, CDCl_3) của DOPO-Cl

DOPOCl - CDCl₃ - ³¹P



Phổ ³¹P NMR của (243 MHz, CDCl₃) của DOPO-Cl