

**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**

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Hóa hữu cơ

Mã số: 9 44 01 14

HÀ NỘI - 2026

Công trình được hoàn thành tại: Học viện Khoa học và Công nghệ,
Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Người hướng dẫn khoa học:

1. Người hướng dẫn: PGS.TS. Hoàng Mai Hà.
2. Người hướng dẫn: TS. Lê Nhật Thùy Giang

Phản biện 1: PGS.TS. Đỗ Văn Đăng

Phản biện 2: PGS.TS. Nguyễn Xuân Nhiệm

Luận án được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi 9 giờ 00, ngày 05 tháng 5 năm 2026

Có thể tìm hiểu luận án tại:

1. Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ
2. Thư viện Quốc gia Việt Nam

MỞ ĐẦU

Theo thống kê của Cục Cảnh sát Phòng cháy, chữa cháy và Cứu nạn, cứu hộ, trong giai đoạn 2020-2024, cả nước 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, trên địa bàn cả nước xảy ra 1.710 vụ cháy, 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, 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.

Hiện nay, vật liệu polyme và composit polyme được sử dụng ngày càng rộng rãi trong các lĩnh vực xây dựng, công nghiệp và dân dụng nhờ tính tiện lợi và tính thẩm mỹ cao. Tuy nhiên, phần lớn các polyme có bản chất dễ cháy, dễ lan truyền ngọn lửa nhanh chóng, sinh nhiều nhiệt, khói và các sản phẩm phân hủy độc hại khi cháy, gây khó khăn cho công tác chữa cháy và cứu nạn, cứu hộ. Trước thực trạng đó, 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 và phát triển các vật liệu chống cháy, ngăn cháy và chữa cháy, qua đó định hướng quan trọng cho các nghiên cứu trong lĩnh vực vật liệu polyme chống cháy ở Việt Nam.

Trong luận án này, polypropylene (PP), polyethylene (PE) và nhựa epoxy (EP) được lựa chọn làm đối tượng nghiên cứu do tính đại diện cao cả về mặt ứng dụng và cơ chế cháy, là các polyme điển hình của hai nhóm nhựa nhiệt dẻo và nhựa nhiệt rắn. Sự khác biệt về cấu trúc phân tử và cơ chế phân hủy nhiệt của các nền polyme này đặt ra yêu cầu đối với các giải pháp chống cháy có hiệu quả cao, khả năng tương hợp tốt và tính linh hoạt trong ứng dụng.

Xuất phát từ những cơ sở khoa học và thực tiễn nêu trên, đồng thời để phù hợp với xu hướng phát triển các hệ phụ gia chống cháy thân thiện với môi trường và an toàn cho sức khỏe, luận án tập trung nghiên cứu chế tạo và

biến tính một số vật liệu cấu trúc nano và các phụ gia chống cháy vô cơ, hữu cơ; ứng dụng kết hợp chúng để chế tạo các hệ composit chống cháy trên nền PP, PE và epoxy. Đồng thời, hiệu quả chống cháy, các tính chất cơ – lý và cơ chế chống cháy hiệp đồng của các hệ vật liệu được đánh giá một cách có hệ thống. Mục tiêu của luận án là nâng cao khả năng chống cháy của polyme nhưng vẫn 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 và hiệu quả, 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 composit 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 PP, PE và EP.
- ❖ Chế tạo composit trên nền nhựa polyolefin (bao gồm PP và PE) và nhựa EP 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 và vật liệu khung hữu cơ-kim loại.
- ❖ 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 được vật liệu composit chống cháy trên các nền nhựa PP, PE và EP và tối ưu hóa thành phần các phụ gia chống cháy để thu được các composit có khả năng chống cháy cao và cơ tính tốt.

Những đóng góp mới của luận án:

- ❖ Luận án đã thiết kế và chế tạo thành công hai vật liệu lai cấu trúc nano mới có khả năng chống cháy, bao gồm nanoclay hữu cơ oMMT₂ được chèn đồng thời muối amin bậc bốn và DOPO thông qua sự kết hợp giữa phản ứng

trao đổi ion và phương pháp nóng chảy, và vật liệu lai MOF-DOPO thu được từ phản ứng thế nucleophin giữa Fe-MOF-NH₂ và DOPO clo hóa. Các vật liệu này tích hợp hiệu quả cơ chế chống cháy pha khí của DOPO với hiệu ứng rào cản pha rắn và khả năng gia cường của nanoclay và MOF, tạo nên các hệ phụ gia có hiệu năng vượt trội so với phụ gia truyền thống.

❖ Luận án phát triển phương pháp biến tính phụ gia chống cháy theo hướng công nghệ xanh thông qua nghiên cứu, cho phép hữu cơ hóa bề mặt phụ gia, cải thiện tính kỵ nước và giảm kích thước hạt mà không sử dụng dung môi, góp phần nâng cao khả năng phân tán và hạn chế suy giảm cơ tính của nền polyme.

❖ Luận án đã xây dựng các công thức composít chống cháy mới và xác định được tỷ lệ phối trộn tối ưu của các tổ hợp phụ gia cho các nền PP, PE và EP trên cơ sở cân bằng giữa hiệu quả chống cháy và cơ tính. Đồng thời, cơ chế chống cháy hiệp đồng của các hệ phụ gia được làm sáng tỏ thông qua phân tích nhiệt, cấu trúc và hình thái lớp than, cũng như xác định thành phần lớp than, góp phần định hướng thiết kế hệ phụ gia chống cháy hiệu quả cho từng loại polyme.

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

Trong mục Tổng quan, luận án đã trình bày:

- Cơ sở lý thuyết về cơ chế hình thành ngọn lửa và các cơ chế hoạt động chủ yếu của vật liệu chống cháy.
- Tổng quan có hệ thống về các chất chống cháy truyền thống (bao gồm các chất chống cháy chứa halogen, chứa phốt pho/ nitơ, hệ chống cháy trương phồng và các hydroxide kim loại) cũng như các vật liệu cấu trúc nano có khả năng chống cháy (như nanoclay, graphite có khả năng giãn nở nhiệt, vật liệu khung hữu cơ-kim loại, ...) và tổng quan về tình hình nghiên cứu, ứng dụng của các chất chống cháy trong các nền polyme.
- Tổng quan tình hình nghiên cứu và phát triển các vật liệu composít chống cháy trên các nền PP, PE và EP trên thế giới và trong nước.

- Bên cạnh đó, NCS cũng đã đưa ra được các vấn đề và hạn chế còn tồn tại của các công trình nghiên cứu đã công bố, đồng thời đưa ra định hướng nghiên cứu của luận án.

CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM

Trong phần thực nghiệm, Luận án đã:

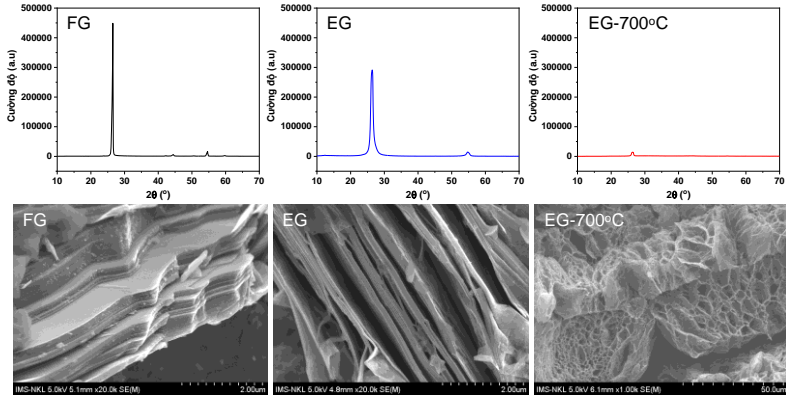
- Trình bày các phương pháp tổng hợp và biến tính các loại vật liệu cấu trúc nano và vật liệu lai, bao gồm EG, nanoclay hữu cơ oMMT₂, Fe-MOF-NH₂ và MOF-DOPO.
- Trình bày các phương pháp hữu cơ hóa bề mặt các phụ gia chống cháy thương mại bao gồm aluminum hydroxide, magnesium hydroxide, phốt pho đỏ, melamine cyanurate và ammonium polyphosphate.
- Trình bày các phương pháp chế tạo các vật liệu compozit chống cháy trên nền nhựa PP, PE và EP.
- Nêu ra những phương pháp đặc trưng cấu trúc, hình thái của các vật liệu cấu trúc nano, vật liệu lai và các compozit chống cháy; đồng thời đánh giá tính chất bề mặt các phụ gia chống cháy thương mại sau khi hữu cơ hóa; cũng như khả năng chống cháy và tính chất cơ lý của vật liệu compozit chế tạo được.

CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ THẢO LUẬN

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

3.1.1. Kết quả tổng hợp graphite có khả năng giãn nở nhiệt

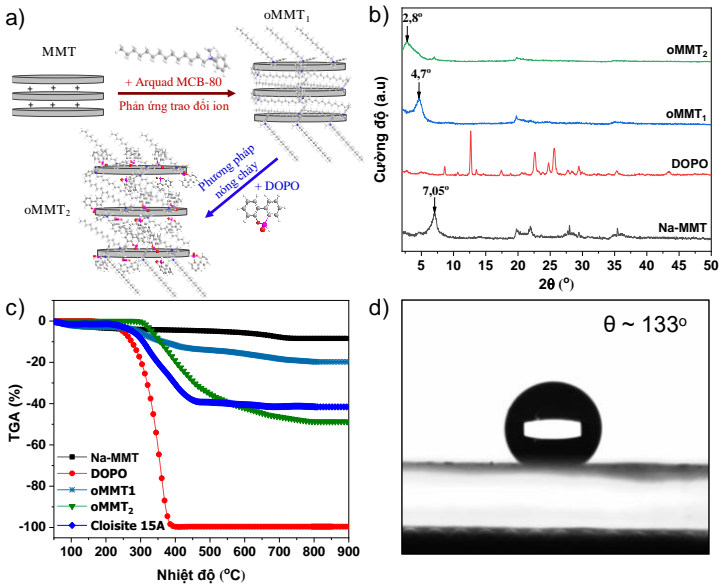
Graphite có khả năng giãn nở nhiệt (EG) đã được tổng hợp bằng phương pháp hóa học, đi từ các graphite (FG) dạng tấm có kích thước hạt khác nhau (+50, +80, +100, +150 và +200 mesh). Sự giãn rộng trong khoảng cách giữa các lớp đã chứng minh sự tổng hợp thành công của EG (Hình 3.1). Khảo sát thể tích giãn nở (EV) chỉ ra rằng EG đi từ FG có kích thước +100 mesh có khả năng giãn nở cao nhất với $EV = 225 \text{ mL/g}$ (ở 700°C).



Hình 3.1. Giải đồ XRD và ảnh FE-SEM của FG, EG và EG được gia nhiệt ở 700°C

3.1.2. Kết quả tổng hợp nanoclay hữu cơ

Nanoclay hữu cơ (oMMT_2) được tổng hợp bằng cách kết hợp phản ứng trao đổi ion và phương pháp nóng chảy, sử dụng tác nhân xen kẽ là hợp chất amin Arquad MCB-80 và chất chống cháy DOPO (Hình 3.2a).

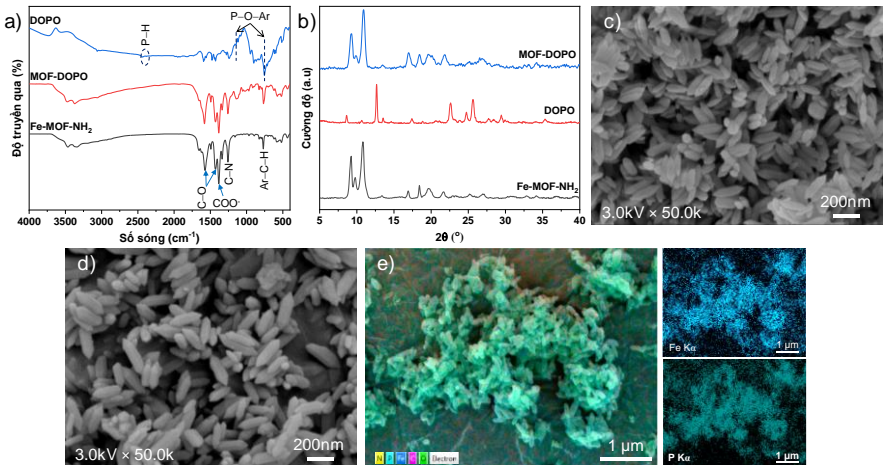


Hình 3.2. Minh họa quy trình tổng hợp nanoclay hữu cơ (a), giải đồ XRD (b), đường TGA (c) và DTG (d) của Na-MMT, DOPO và các nanoclay hữu cơ trong môi trường N_2

oMMT₂ có khoảng cách lớp cơ bản khoảng 31,5 Å, với hàm lượng amin và DOPO lần lượt là 12,3 wt.% và 31,6 wt.%, được xác định từ dữ liệu XRD và TGA (Hình 3.2b, c). Nanoclay hữu cơ thể hiện kỵ nước cao (Hình 3.2d), cho khả năng tương hợp tốt với các nền polyme hữu cơ không phân cực.

3.1.3. Kết quả tổng hợp Fe-MOF-NH₂ và MOF-DOPO

Kết quả phân tích FT-IR, XRD, FE-SEM và EDS đã chứng minh việc tổng hợp thành công vật liệu khung cơ kim Fe-MOF-NH₂ và vật liệu lai MOF-DOPO (Hình 3.3). Ngoài các dao động đặc trưng của Fe-MOF-NH₂, mẫu MOF-DOPO xuất hiện đỉnh đặc trưng của liên kết P-N tại 1093 và 915 cm⁻¹, chứng tỏ DOPO được gắn thành công vào khung MOF. Giảm đồ XRD và ảnh FE-SEM cho thấy Fe-MOF-NH₂ có cấu trúc tinh thể lục giác dạng thoi với chiều dài khoảng 150–235 nm và đường kính trung bình khoảng 60 nm, đồng thời cấu trúc của vật liệu được bảo toàn sau khi biến tính. Sự tương đồng trong bản đồ phân bố của nguyên tố Fe và P cho thấy sự phân bố đồng đều của P trên toàn bộ cấu trúc tinh thể MOF, qua đó tiếp tục khẳng định thêm sự gắn thành công của DOPO lên khung MOF. Đồng thời, hàm lượng P được xác định khoảng 1,1 wt.%, tương ứng với hàm lượng DOPO trong mẫu xấp xỉ 7,67%.

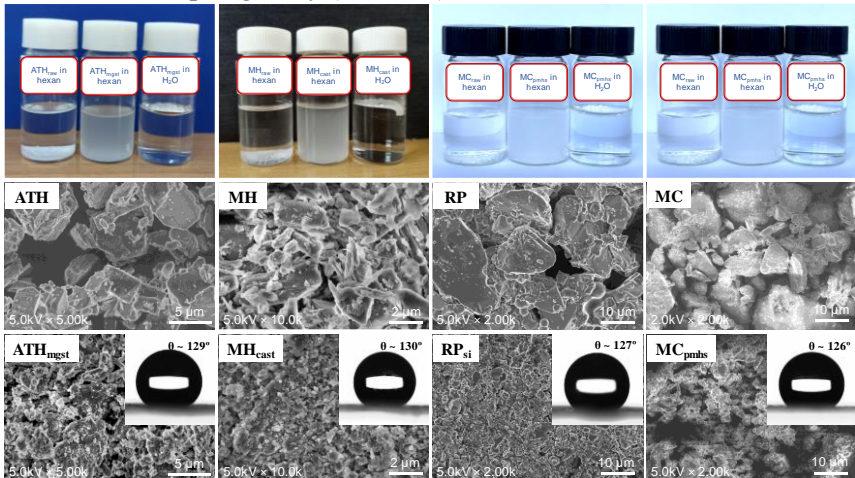


Hình 3.3. Phổ FT-IR (a), giản đồ XRD (b), ảnh FE-SEM Fe-MOF-NH₂ (c) và MOF-DOPO (d), EDS-mapping của MOF-DOPO (e)

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

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

Các phụ gia chống cháy vô cơ bao gồm aluminum hydroxide (ATH), magnesium hydroxide (MH), phốt pho đỏ (RP) và melamine cyanurate (MC) đã được hữu cơ hóa bề mặt bằng phương pháp nghiền khô, sử dụng các tác nhân biến tính là các hợp chất stearate và silane. Hàm lượng 3 wt.% của magnesium stearate, calcium stearate, dầu silicone và poly(methylhydrosiloxane) được xác định là tối ưu cho quá trình xử lý bề mặt tương ứng đối với ATH, MH, RP và MC. Các phụ gia sau biến tính thể hiện khả năng phân tán tốt trong pha hữu cơ với giá trị góc tiếp xúc giọt nước cao. Ảnh FE-SEM cho thấy quá trình biến tính phụ gia bằng phương pháp nghiền khô còn góp phần làm giảm đáng kể kích thước hạt của các phụ gia này (Hình 3.4).

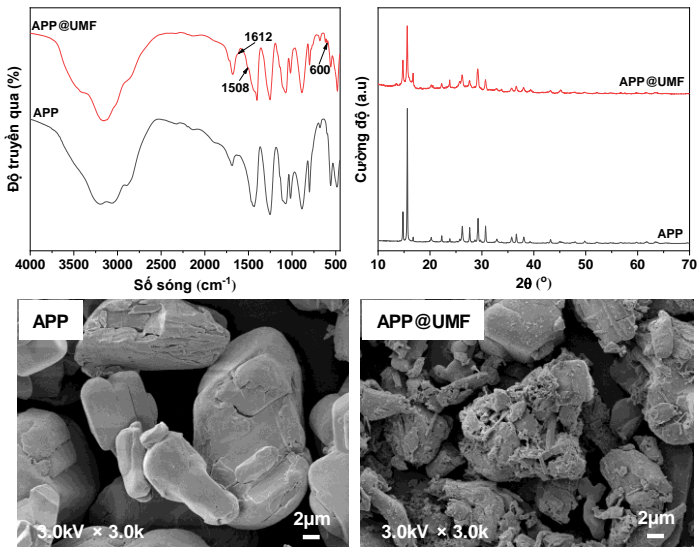


Hình 3.4. Hình ảnh các phụ gia không biến tính và biến tính phân tán trong nước và hexan, ảnh FE-SEM của các phụ gia trước và sau khi biến tính và hình ảnh giọt nước trên bề mặt các mẫu phụ gia biến tính

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

Phổ FT-IR, giản đồ XRD và ảnh FE-SEM xác nhận sự tổng hợp thành

công của vật liệu cấu trúc lõi-vỏ APP@UMF (Hình 3.5). Bên cạnh các dao động đặc trưng của ammonium polyphosphate (APP), phổ FT-IR của APP@UMF xuất hiện thêm các đỉnh hấp thụ tại 1612, 1508 và 600 cm^{-1} , liên quan đến nhóm $-\text{N}(\text{CO})-\text{N}-$, $\text{C}-\text{N}$ và vòng triazine, chứng tỏ sự đồng tồn tại của cả hai cấu phần APP và UMF trong vật liệu. Giảm đồ XRD cho thấy mô hình nhiễu xạ của APP@UMF tương đồng với APP nhưng có cường độ đỉnh suy giảm, phản ánh sự bảo toàn cấu trúc tinh thể của APP và sự bao phủ của lớp UMF vô định hình. Kết quả FE-SEM tiếp tục khẳng định sự hình thành cấu trúc lõi-vỏ của vật liệu APP@UMF.



Hình 3.5. Phổ FT-IR, giản đồ XRD và ảnh FE-SEM của APP và APP@UMF

3.3. KẾT QUẢ CHẾ TẠO COMPOZIT CHỐNG CHÁY

3.3.1. Chế tạo composit chống cháy trên nền nhựa polypropylene

3.3.1.1. Hiệu ứng hiệp đồng của melamine cyanurate, phot pho đỏ và graphite giãn nở nhiệt trên nền nhựa PP

- Tính chất chống cháy của các composit

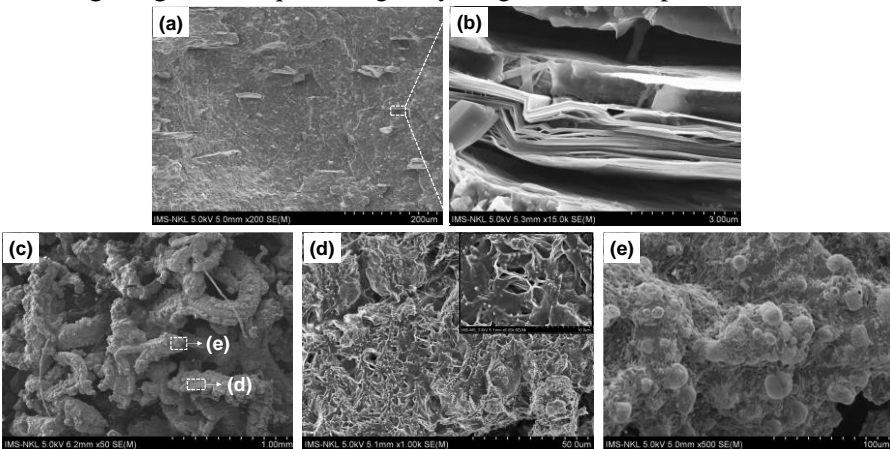
Kết quả thử nghiệm UL94-V và LOI khẳng định hiệu quả chống cháy vượt trội của hệ phụ gia tổ hợp EG/RP/MC so với các hệ sử dụng đơn lẻ từng phụ gia, qua đó chứng minh hiệu ứng hiệp đồng giữa các thành phần. Ảnh hưởng của kích thước hạt EG đến khả năng chống cháy của các composit chứa tổ hợp EG/RP/MC đã được khảo sát, trong đó composit chứa EG₁₀₀ (PP6) thể hiện hiệu quả chống cháy cao nhất nhờ thể tích giãn nở lớn. Trên cơ sở tối ưu hóa thành phần, composit PP11 (6,0 wt.% EG₁₀₀, 4,8 wt.% RP và 7,2 wt.% MC) đạt phân loại UL-94 V-0 và giá trị LOI đạt 29,8%, cho thấy mức cải thiện đáng kể trong khả năng chống cháy của nền PP. Sự cải thiện khả năng tương hợp và mức độ phân tán của các phụ gia trong nền polyme cũng đã góp phần quan trọng vào việc nâng cao hiệu quả chống cháy của composit.

Bảng 3.1. 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

^aThời gian cháy sau lần đốt đầu tiên; ^bThời gian cháy sau lần đốt thứ hai; ^cKhông phân loại

Ảnh FE-SEM của composit PP6 trước và sau thử nghiệm UL94-V (Hình 3.6) cho thấy các tấm EG giãn nở mạnh khi tiếp xúc với ngọn lửa, hình thành lớp than tương phòng có vai trò như hàng rào bảo vệ trong pha rắn. Tuy nhiên, trong nền polyme nhiệt dẻo như PP, hiện tượng nóng chảy và nhỏ giọt làm suy giảm độ ổn định của lớp than do EG tạo ra. Sự có mặt đồng thời của MC và RP giúp gia cường và ổn định lớp than giãn nở của EG thông qua hiệu ứng hiệp đồng N-P, với sự hình thành các cấu trúc đại phân tử giàu photpho-nitơ. Nhờ đó, lớp than trở nên ổn định, chắc chắn hơn và liên tục hơn, làm tăng đáng kể hiệu quả chống cháy tổng thể của composit.

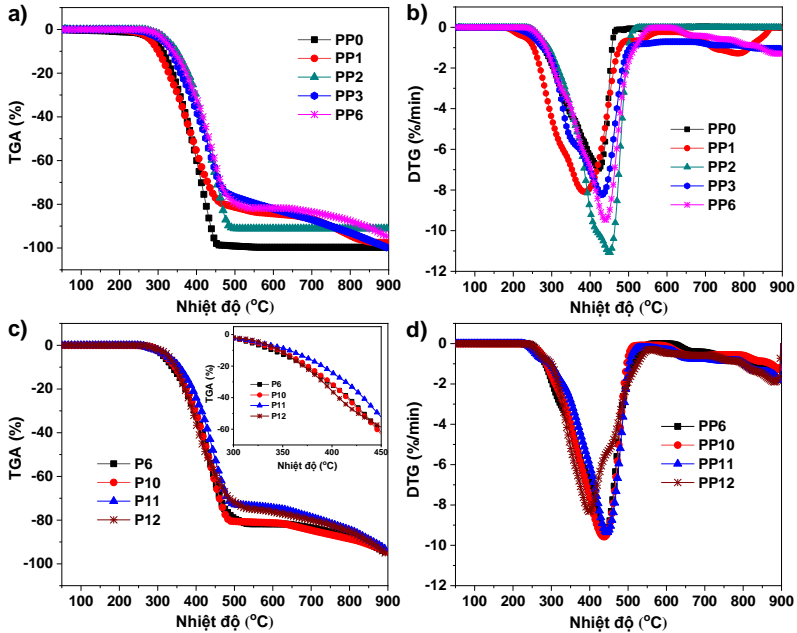


Hình 3.6. Ảnh FE-SEM của composit PP6 trước (a, b) và sau (c-e) thử nghiệm UL94-V ở các độ phóng đại khác nhau

■ Tính chất nhiệt của các composit

Kết quả phân tích nhiệt trọng lượng (Hình 3.7) trong môi trường không khí cho thấy các phụ gia EG, RP và MC ảnh hưởng khác nhau đến hành vi phân hủy nhiệt của PP. EG và MC làm tăng đáng kể hiệu suất tạo than của composit, song các cấu trúc than này kém bền ở vùng nhiệt độ cao. Trong khi đó, RP giúp cải thiện rõ rệt độ bền nhiệt của vật liệu nền. Khi sử dụng hệ EG/RP/MC, composit PP6 thể hiện độ bền nhiệt tăng rõ rệt so với PP0, với T_{\max} tăng $15,7^{\circ}\text{C}$ và hàm lượng than thực tế cao hơn đáng kể so với giá trị tính toán. Sự gia tăng này được quy cho sự hình thành các cấu trúc đại phân

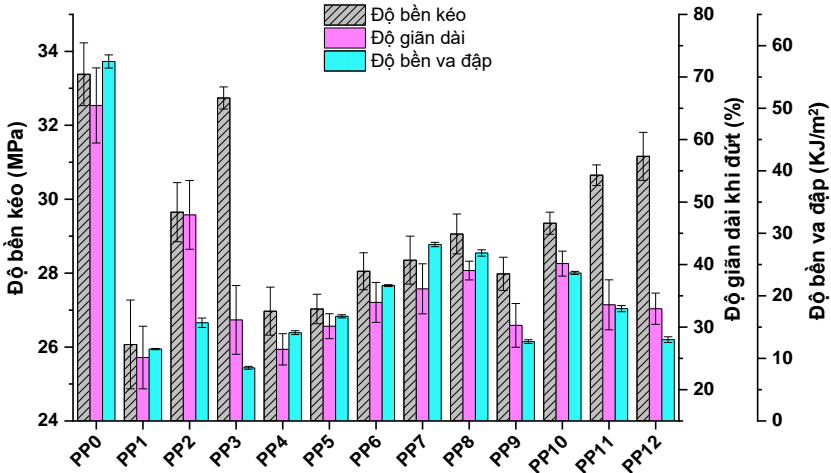
tử $(\text{PNO})_x$ và $(\text{PN})_x$ có độ bền nhiệt cao, góp phần gia cường và ổn định lớp than giãn nở của EG, qua đó hạn chế đáng kể quá trình oxy hóa-nhiệt của hệ vật liệu. Khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ RP/MC cho thấy tỷ lệ 2:3 là tối ưu, giúp composit đạt được độ ổn định nhiệt và hiệu quả chống cháy cao nhất.



Hình 3.7. Đường TGA (a, c) và DTG (b, d) của các mẫu composit trong môi trường không khí

■ Tính chất cơ học của các composit

Nhìn chung, sự có mặt của các phụ gia chống cháy làm suy giảm các tính chất cơ học của nhựa nền PP. Trong số các phụ gia khảo sát, EG gây ảnh hưởng bất lợi nhất đến tính chất kéo, với độ bền kéo và độ giãn dài khi đứt của composit PP1 giảm lần lượt 21,9% và 61,6% so với PP0, trong khi MC làm suy giảm mạnh độ bền va đập từ 57,48 xuống 8,5 kJ/m². Việc sử dụng hệ phụ gia tổ hợp, kết hợp với cải thiện khả năng tương hợp và phân tán của các phụ gia thông qua quá trình hữu cơ hóa bề mặt, giúp hạn chế đáng kể các suy giảm cơ tính của vật liệu composit (Hình 3.8).



Hình 3.8. Tính chất cơ học của các composit PP

3.3.1.2. Hiệu ứng hiệp đồng của magnesium hydroxide, phot pho đỏ và graphite giãn nở nhiệt trên nền nhựa PP

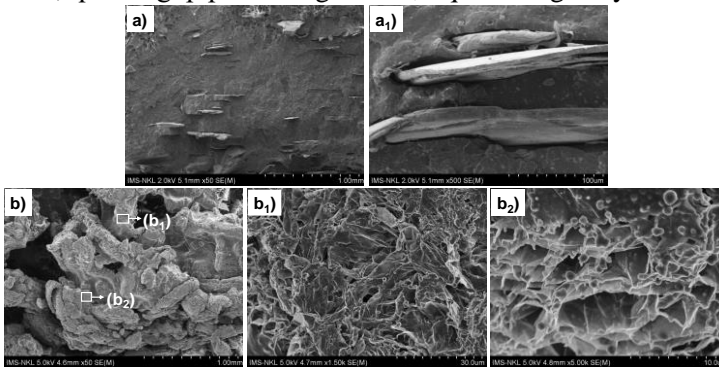
■ Tính chất chống cháy của các composit

Bảng 3.2. 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

Kết quả thử nghiệm UL94-V và LOI (Bảng 3.2) cho thấy tổ hợp phụ

gia MH/RP/EG tạo ra hiệu ứng chống cháy hiệp đồng rõ rệt, giúp cải thiện đáng kể khả năng chống cháy của nhựa nền PP so với việc sử dụng riêng lẻ từng phụ gia ở cùng tổng hàm lượng. Trong số các tỷ lệ khảo sát, composit PP15 (7,2 wt.% MH, 4,8 wt.% RP và 6 wt.% EG) đạt hiệu quả tối ưu. Mẫu đạt phân loại UL-94 V-0 và giá trị LOI cao nhất đạt 27,2%. Kết quả cũng cho thấy quá trình hữu cơ hóa bề mặt MH và RP giúp cải thiện độ tương hợp và phân tán, qua đó góp phần nâng cao hiệu quả chống cháy của composit.

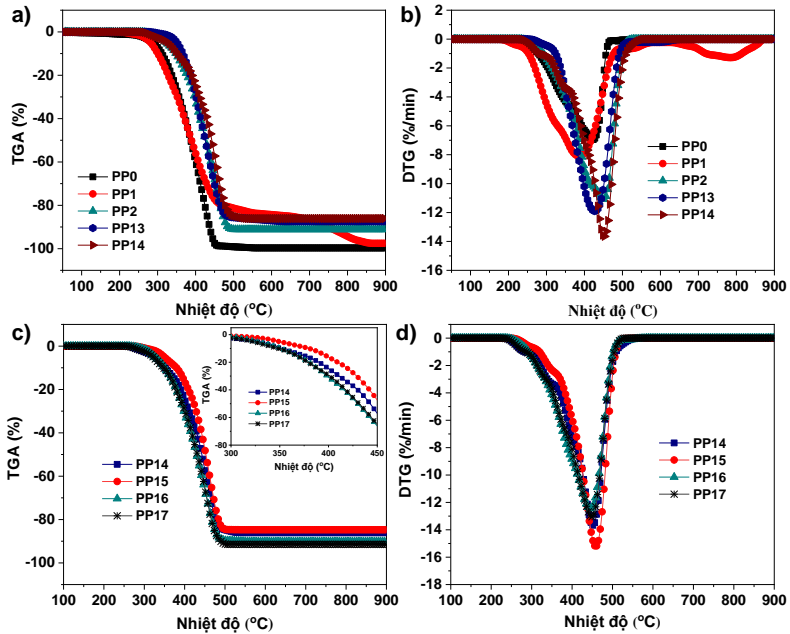


Hình 3.9. Ảnh FE-SEM của composit PP15 trước (a, a₁) và sau (b, b₁, b₂) thử nghiệm UL94-V ở các độ phóng đại khác nhau

Hình thái bề mặt PP15 trước và sau thử nghiệm UL94-V được quan sát bằng ảnh FE-SEM (Hình 3.9). Tương tự hiện tượng quan sát được trong composit PP6 (Hình 3.6), sự hình thành các hợp chất có magnesium phosphate có độ ổn định nhiệt cao cũng đóng vai trò quan trọng trong việc củng cố cấu trúc than của EG, khiến lớp than trở nên ổn định và chắc chắn hơn, từ đó nâng cao đáng kể hiệu quả chống cháy pha rắn của vật liệu.

■ Tính chất nhiệt của các composit

Kết quả phân tích TGA trong môi trường không khí cũng chỉ ra rằng lớp than tương phòng của EG được bảo vệ hiệu quả của quá trình oxy hóa ở nhiệt độ cao, được thể hiện qua lượng than của PP14 trong khoảng nhiệt độ từ 500-900°C gần như không đổi. Khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ MH/RP cho thấy composit PP15 đạt độ ổn định nhiệt cao nhất.



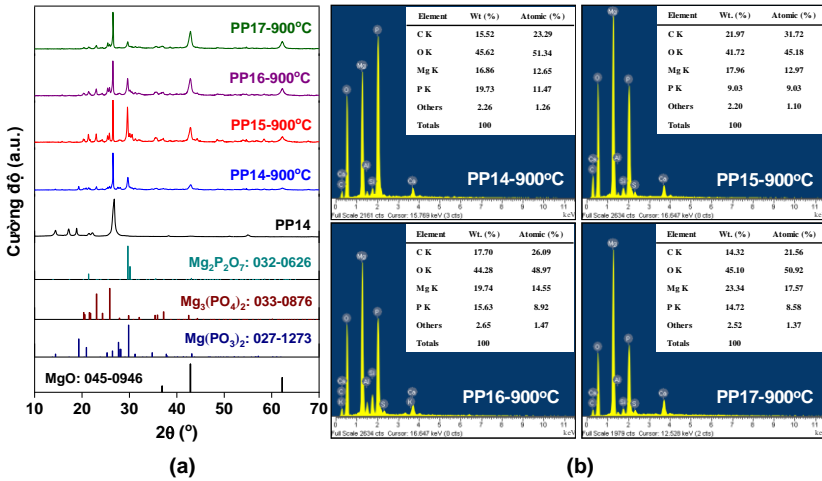
Hình 3.10. Đường TGA (a, c) và DTG (b, d) của các mẫu composit trong môi trường không khí

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.

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

Các composit PP14-PP17 sau khi được nung đến 900°C được phân tích FT-IR, XRD và EDS. Kết quả cho thấy lớp than của các composit gồm cấu trúc than trương phồng của EG, MgO và các magnesium phosphate ($Mg_3(PO_4)_2$, $Mg(PO_3)_2$, α - $Mg_2P_2O_7$), tồn tại đồng thời ở pha tinh thể và pha vô định hình. Đáng chú ý, composit PP15 (MH/RP = 3:2) tạo ra hình thành lượng magnesium phosphate tinh thể lớn nhất (52,6 wt.%), trong đó α - $Mg_2P_2O_7$ chiếm ưu thế (~ 36,7 wt.%). Ngược lại, khi tỷ lệ MH/RP tiếp tục tăng, hàm lượng hợp chất phosphate giảm nhưng hàm lượng MgO tăng đáng kể. Kết quả này khẳng định vai trò then chốt của các hợp chất magnesium

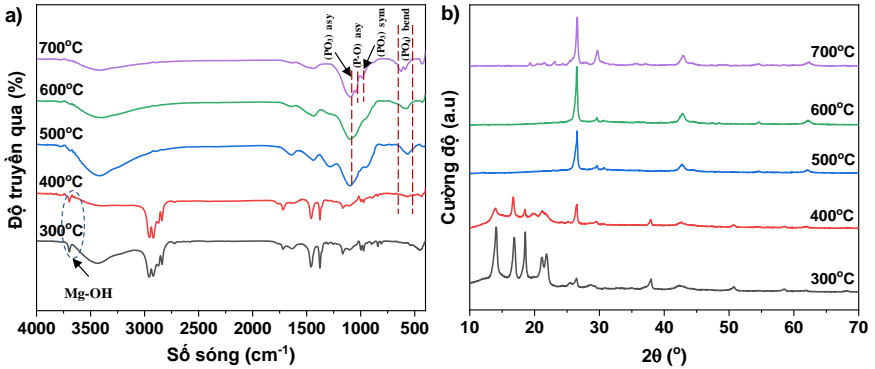
phosphate, đặc biệt là α - $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, trong việc bảo vệ composit và giải thích xu hướng chống cháy của các composit.



Hình 3.11. Giảm đồ XRD (a) và phổ SEM-EDS (b) của các composit trước và sau khi nung ở 900°C

■ Thành phần của lớp than ở các nhiệt độ khác nhau

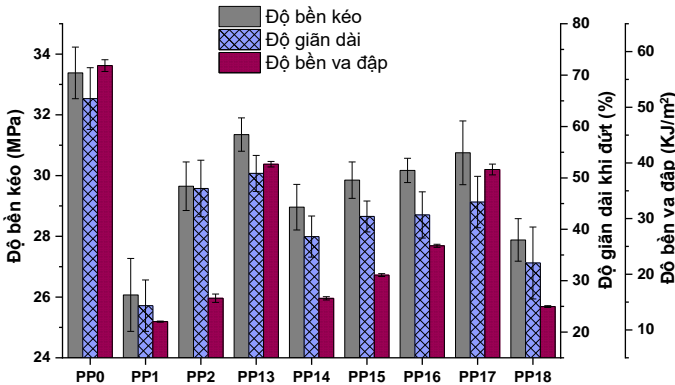
Tương tác giữa các phụ gia chống cháy trong composit PP15 được làm rõ thông qua các phân tích FT-IR và XRD sau khi xử lý ở các nhiệt độ khác nhau (Hình 3.12). Phân tích FT-IR và XRD cho thấy, ở 300°C, MH chưa xảy ra quá trình phân hủy và chưa có sự hình thành các hợp chất phosphate. Ở 400°C, các dấu hiệu ban đầu của phản ứng giữa MH và RP xuất hiện, thể hiện qua sự hình thành một lượng nhỏ magnesium pyrophosphate dạng β - $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Ở khoảng 500-600°C, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ phân hủy hoàn toàn thành MgO , đồng thời các hợp chất magnesium phosphate tiếp tục được hình thành nhưng chủ yếu tồn tại ở pha vô định hình. Khi nhiệt độ đạt $\geq 700^\circ\text{C}$, các pha phosphate chuyển dần sang dạng tinh thể bền nhiệt, bao gồm $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ và α - $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, phản ánh sự phát triển và ổn định của cấu trúc than ở vùng nhiệt độ cao.



Hình 3.12. 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

■ Tính chất cơ học của các composit

Hình 3.13 thể hiện tính chất cơ học của nhựa PP và các composit. Nhìn chung, việc bổ sung các phụ gia chống cháy làm suy giảm cơ tính của nhựa nền PP, tuy nhiên MH_{cast} gây ảnh hưởng thấp hơn rõ rệt so với EG và RP_{Si} . Bên cạnh đó, việc hữu cơ hóa bề mặt MH và RP giúp cải thiện đáng kể độ tương hợp và phân tán của phụ gia, qua đó nâng cao đáng kể các tính chất cơ học của composit, thể hiện qua sự gia tăng đồng thời độ bền kéo, độ giãn dài và độ bền va đập.



Hình 3.13. Tính chất cơ học của các nhựa PP và các composit

So với hệ EG/ RP_{Si} / MH_{cast} , tổ hợp EG/ RP_{Si} / MC_{pmhs} ở tỷ lệ tối ưu (PP11) cho thấy hiệu ứng chống cháy hiệp đồng vượt trội hơn, đồng thời vẫn đảm

bảo các tính chất cơ lý cần thiết cho ứng dụng thực tiễn, qua đó được xác định là hệ phụ gia tối ưu cho compozit PP chống cháy.

3.3.2. Chế tạo compozit chống cháy trên nền nhựa polyethylene

3.3.2.1. Tính chất chống cháy của các compozit

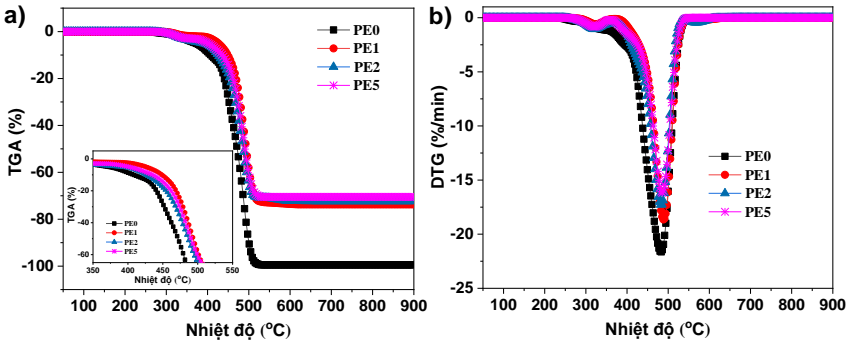
Kết quả UL94-V và LOI (Bảng 3.3) cho thấy việc bổ sung tổ hợp ATH/RP (3:2) giúp cải thiện đáng kể khả năng chống cháy của nhựa PE, nhưng hiện tượng nhỏ giọt vẫn còn tồn tại. Sự thay thế một phần ATH/RP bằng oMMT₂ làm tăng rõ rệt hiệu quả chống cháy nhờ hiệu ứng hiệp đồng, trong đó compozit chứa 3 wt.% oMMT₂ đạt hiệu quả tối ưu (UL-94 V-0, LOI = 27,6%). Khi hàm lượng oMMT₂ tiếp tục tăng, hiệu quả chống cháy của vật liệu có xu hướng giảm.

Bảng 3.3. Tính chất chống cháy và cơ tính của các compozit trên nền nhựa PE

Mẫu	Thử nghiệm UL94-V				LOI (%)	Độ bền kéo (MPa)	Độ giãn dài khi đứt (%)
	t_1 (s)	t_2 (s)	Nhỏ giọt	Đánh giá			
PE0	Cháy hết	-	Có	N.R.	17,5	29,77 ± 0,65	677,44 ± 22
PE1	1,0	2,8	Có	V-2	25,1	21,68 ± 0,23	480,61 ± 50
PE2	1,2	1,4	Không	V-0	26,3	22,96 ± 0,1	578,68 ± 28
PE3	1,0	1,7	Có	V-2	26,0	22,50 ± 0,5	505,19 ± 15
PE4	0,9	1,0	Không	V-0	26,8	23,98 ± 0,15	575,33 ± 25
PE5	0,7	0,7	Không	V-0	27,6	24,10 ± 0,2	600,17 ± 20
PE6	1,3	2,5	Có	V-2	25,4	23,21 ± 0,3	559,11 ± 10

3.3.2.2. Tính chất nhiệt của các compozit

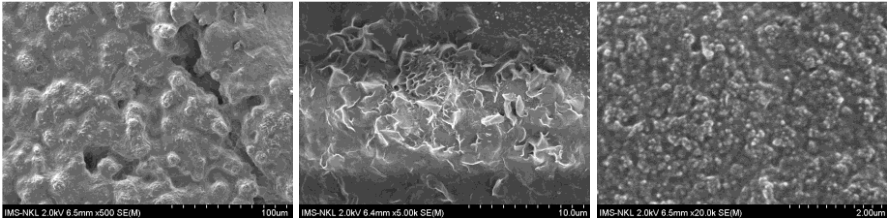
Kết quả phân tích TGA trong môi trường không khí (Hình 3.14) cho thấy hệ phụ gia ATH/RP làm tăng đáng kể sự ổn định nhiệt của PE, với giá trị T_{onset} của PE1 tăng khoảng 63,44°C so với PE0. Sự kết hợp giữa ATH/RP và oMMT₂ làm giảm nhẹ độ bền nhiệt nhưng tăng đáng kể hiệu suất tạo than của vật liệu.



Hình 3.14. Đường TGA (a) và DTG (b) của nhựa PE và các composit chống cháy trong môi trường không khí.

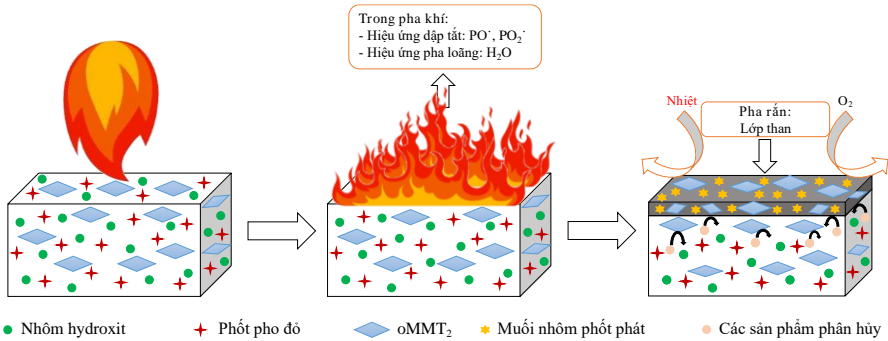
3.3.2.3. Cơ chế chống cháy

Lớp than của nanocomposit PE5 sau thử nghiệm UL94-V (Hình 3.15) có cấu trúc đặc và liên tục, đóng vai trò như hàng rào vật lý hiệu quả, hạn chế truyền nhiệt và sự thoát ra của các sản phẩm phân hủy dễ cháy, qua đó làm giảm quá trình cháy và nâng cao khả năng chống cháy của vật liệu.



Hình 3.15. 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 của nanocomposit là sự hiệp đồng giữa cơ chế pha khí và pha rắn (Hình 3.16). Trong pha khí, các gốc tự do chứa photpho ức chế sự lan truyền ngọn lửa, đồng thời hơi nước sinh ra đóng vai trò pha loãng vùng cháy. Trong pha rắn, lớp màng phosphoric/polyphosphoric acid cùng các hợp chất phosphate kim loại tạo hiệu ứng rào chắn cách nhiệt hiệu quả. Đặc biệt, sự hiện diện của oMMT_2 thúc đẩy hình thành lớp than giàu silicate có độ ổn định và bền nhiệt cao, qua đó nâng cao đáng kể hiệu quả chống cháy tổng thể của vật liệu.



Hình 3.16. Cơ chế chống cháy hiệp đồng của nanocompozit PE5

3.3.2.4. Tính chất cơ học của các composit

Kết quả đo cơ tính (Bảng 3.3) chỉ ra rằng sự có mặt của tổ hợp ATH/RP làm suy giảm các tính chất kéo của nhựa nền PE do kích thước hạt lớn của những phụ gia này. Sự thay thế một phần ATH/RP bằng oMMT₂ ở hàm lượng thấp (1-3 wt.%) đã cải thiện đáng kể độ bền kéo và độ giãn dài khi đứt của composit do phân tách tốt của các lớp silicate trong nền polyme. 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%.

Có thể kết luận rằng tổ hợp 3 wt.% oMMT₂ và 17 wt.% ATH/RP là công thức tối ưu để chế tạo nanocompozit PE có hiệu quả chống cháy cao, ổn định nhiệt và cơ tính tốt.

3.3.3. Chế tạo composit chống cháy trên nền nhựa epoxy

3.3.3.1. Tính chất chống cháy của các composit

Trong phần này, các composit epoxy được tổng hợp sử dụng Fe-MOF-NH₂, MOF-DOPO và APP@UMF là các phụ gia chống cháy. Kết quả UL94-V và LOI cho thấy việc bổ sung 10 wt.% APP@UMF giúp nâng cao khả năng chống cháy của nhựa epoxy. Khi kết hợp APP@UMF với Fe-MOF-NH₂ hoặc MOF-DOPO, hiệu quả chống cháy của epoxy tiếp tục được cải thiện nhờ hiệu ứng hiệp đồng, trong đó MOF-DOPO cho hiệu quả vượt trội hơn, khẳng định vai trò của nhóm DOPO trong việc tăng cường tương tác hiệp đồng. Khảo sát tỷ lệ phối trộn cho thấy nanocompozit EP3 (chứa 1 wt.%

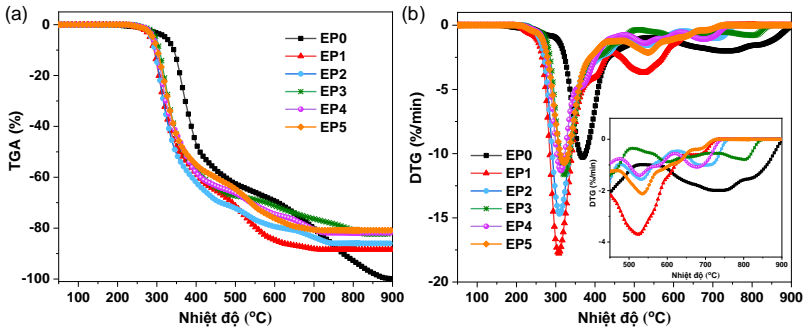
MOF-DOPO và 9 wt.% APP@UMF) đạt hiệu quả chống cháy tối ưu, mẫu đạt UL-94 V-0 với thời gian cháy ngắn nhất và LOI cao nhất (37,3%). Tuy nhiên, khi hàm lượng MOF-DOPO tiếp tục tăng, khả năng chống cháy của composit có xu hướng suy giảm đáng kể.

Bảng 3.4. Tính chất chống cháy và cơ tính của các composit trên nền EP

Mẫu	Thử nghiệm UL94-V			LOI (%)	Độ bền kéo (MPa)	Modul đàn hồi (MPa)	Độ bền va đập (KJ/m ²)
	t_1 (s)	t_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

3.3.3.2. Tính chất nhiệt của các composit

Kết quả TGA trong môi trường không khí (Hình 3.17) cho thấy việc bổ sung APP@UMF làm tăng tốc quá trình phân hủy của polyme do hiệu ứng xúc tác của các dẫn xuất phosphoric acid, thúc đẩy quá trình hình thành than.



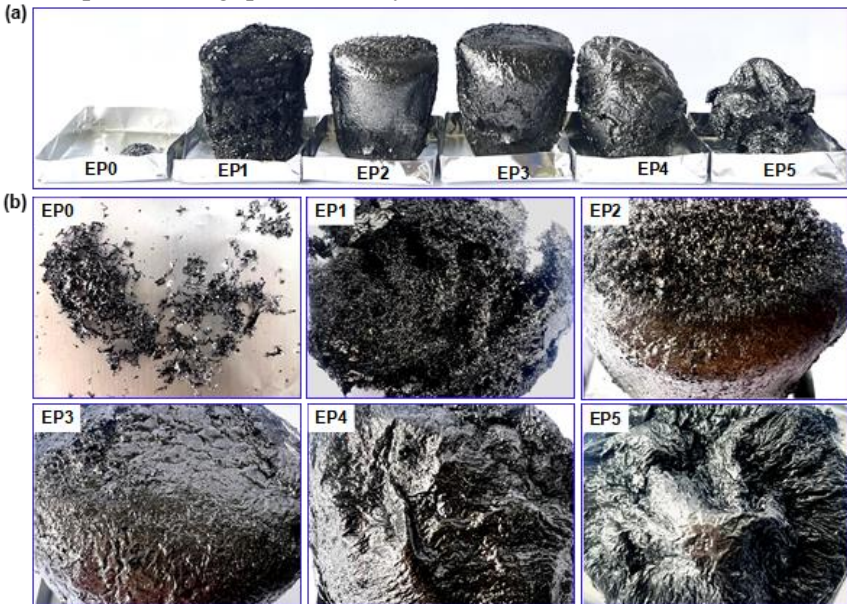
Hình 3.17. Đường TGA (a) và DTG (b) của epoxy và các composit trong môi trường không khí

Khi kết hợp APP@UMF với Fe-MOF-NH₂ hoặc MOF-DOPO, độ bền oxy hóa-nhiệt của các nanocomposit được cải thiện rõ rệt, thể hiện qua sự

gia tăng của T_{\max} và hiệu suất than, nhờ vai trò xúc tác quá trình carbon hóa của các tâm kim loại và sự hình thành các hợp chất phosphate kim loại bền nhiệt. Trong số các mẫu nghiên cứu, nanocompozit EP3 thể hiện độ bền nhiệt vượt trội nhất, với $T_{\max 2}$ và $T_{\max 3}$ đạt 597,25°C và 804,06°C cùng hiệu suất than cao (17,68%).

3.3.3.3. Hình thái lớp than của các composit

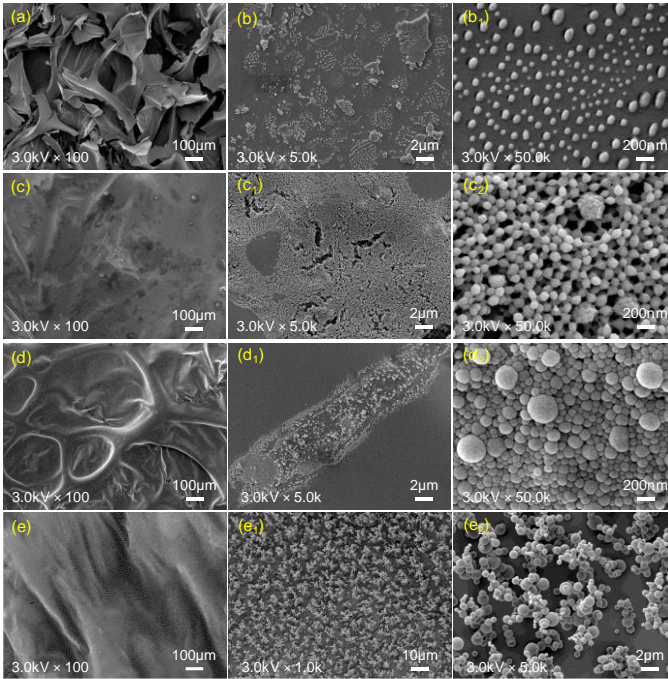
Hình 3.19 thể hiện hình ảnh cấu trúc lớp than của các mẫu composit sau khi nung ở 900°C với khối lượng bằng nhau. Composit chứa 10 wt% APP@UMF (EP1) hình thành một lớp than trương phồng thể tích lớn; tuy nhiên, cấu trúc xốp, không liên tục và kém bền cơ học của lớp than này khiến nó dễ bị phá vỡ trong quá trình cháy.



Hình 3.19. Ảnh chụp lớp than của epoxy và các composit sau khi nung ở 900°C: Chụp ngang (a) và Chụp thẳng đứng (b)

Việc thay thế 1 wt.% APP@UMF bằng MOF hoặc MOF-DOPO giúp gia cường cấu trúc than, giúp lớp than của composit trở nên rắn chắc hơn, liên tục hơn, đặc biệt đối với MOF-DOPO. Tuy nhiên, ở hàm lượng MOF-

DOPO cao hơn độ bền cơ học của lớp than tăng nhưng mức độ trương nở bị suy giảm đáng kể.



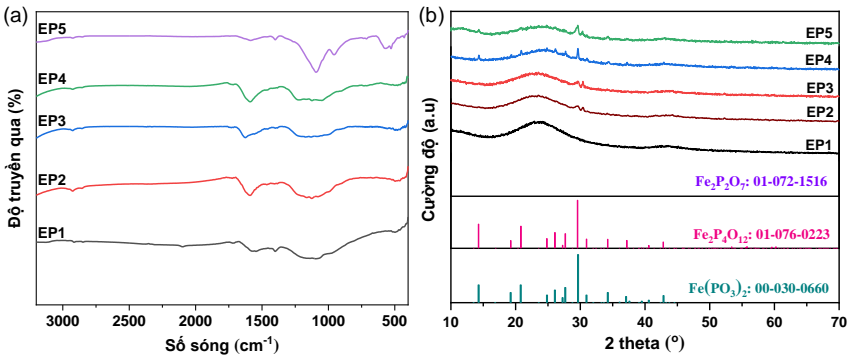
Hình 3.20. Hình thái bề mặt của các composit EP1 (a), EP2 (b, b₁), EP3 (c, c₁, c₂), EP4 (d, d₁, d₂), EP5 (e, e₁, e₂) sau khi nung ở 900°C

Ảnh FE-SEM (Hình 3.20) cho thấy lớp than của mẫu EP1 có cấu trúc rời rạc, xốp và kém bền cơ học, nên khả năng chống cháy còn hạn chế. Ngược lại, các nanocomposit EP2–EP5 hình thành lớp than đặc, liên tục và ổn định hơn. Sự xuất hiện của mạng lưới các hạt cầu phân bố dày đặc trên bề mặt cấu trúc than của các nanocomposit góp phần gia cường cấu trúc, nâng cao độ bền nhiệt và cải thiện đáng kể hiệu quả bảo vệ 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.

3.3.3.4. Phân tích cơ chế chống cháy

Phân tích FT-IR và XRD cho thấy lớp than của EP1 chủ yếu có cấu trúc than vô định hình giàu phốt pho hình thành thông qua các quá trình thơm hóa và carbon hóa. Ngoài cấu trúc than giàu phốt pho, các nanocompozit EP2-EP5 còn thể hiện sự xuất hiện của các hợp chất sắt phosphate bền nhiệt ($\text{Fe}(\text{PO}_3)_2$, $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$).

Cơ chế chống cháy hiệp đồng giữa MOF-DOPO và APP@UMF nền epoxy bao gồm sự ức chế pha khí nhờ các gốc tự do chứa phốt pho và các khí không cháy, kết hợp với sự hình thành lớp than trường phòng giàu phốt pho ở pha rắn. Đặc biệt, sự hình thành mạng lưới các hạt phosphate kim loại bao phủ trên bề mặt lớp than giúp gia cường cấu trúc và tăng hiệu quả che chắn nhiệt. Trong đó, sự kết hợp của 1 wt.% MOF-DOPO và 9 wt.% APP@UMF mang lại hiệu quả chống cháy vượt trội cho nền epoxy.



Hình 3.21. Phổ FT-IR (a) và giản đồ XRD (b) của các composit EP1-EP5 sau khi nung ở 900°C

3.3.3.5. Tính chất cơ học của các composit

Kết quả đo cơ tính (Bảng 3.4) cho thấy sự có mặt của APP@UMF làm giảm độ bền kéo và độ bền va đập của nền epoxy. Ngược lại, khi thay thế một phần APP@UMF bằng MOF hoặc MOF-DOPO, cơ tính của composit được cải thiện rõ rệt nhờ sự phân tán tốt hơn và hiệu ứng gia cường hiệu quả, đặc biệt MOF-DOPO.

KẾT LUẬN

Luận án đã tổng hợp thành công các vật liệu cấu trúc nano và vật liệu lai chống cháy gồm EG có thể tích giãn nở đạt 225 mL/g; 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 thể hiện sự tích hợp hiệu quả chức năng chống cháy của hợp chất photpho với đặc tính rào cản và gia cường của vật liệu cấu trúc nano.

Luận án cũng đã phát triển phương pháp hữu cơ hóa phụ gia chống cháy theo hướng công nghệ xanh thông qua kỹ thuật nghiền khô sử dụng stearate và silane, giúp cải thiện khả năng phân tán và mức độ tương hợp của phụ gia trong nền polyolefin, đồng thời hạn chế ảnh hưởng bất lợi đến cơ tính. Đối với nền epoxy, việc vi bao APP 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, hiệu ứng chống cháy hiệp đồng rõ rệt đã được chứng minh và thành phần phụ gia tối ưu đã được xác định. Đối với nền PP, tổ hợp 6,0 wt.% EG, 4,8 wt.% RP_{si} và 7,2 wt.% MC_{pmhs} đạt UL-94 V-0 với LOI 29,8%. Đối với nền PE, hệ 3,0 wt.% oMMT₂, 10,2 wt.% ATH_{mgst} và 6,8 wt.% RP_{si} đạt UL-94 V-0, LOI 27,6% và duy trì cơ tính tốt (độ bền kéo 24,10 MPa, độ giãn dài khi đứt 600,17%). Đối với nền epoxy, tổ hợp 1 wt.% MOF-DOPO và 9 wt.% APP@UMF đạt UL-94 V-0 và LOI 37,3%, đồng thời đáp ứng yêu cầu cơ tính cho ứng dụng thực tiễn.

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

DANH MỤC CÁC BÀI BÁO ĐÃ XUẤT BẢN

LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

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. **Hac T.N.**, Truong C.D., Doan T.D., Ho T.O., Nguyen H.T., Nguyen V.T., Tran Q.V., Hoang M.H.
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. **Hac T.N.**, Hoang V.T., Truong C.D., Ho T.O., Doan T.D., Nguyen H.T., Le N.T.G., Tran Q.V., Hoang M.H., Nguyen V.T.
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. **Hac T.N.**, Nguyen H.T., Tran D.L., Ho T.O., Doan T.D., Le N.T.G., Nguyen H.T., Nguyen V.T., Hoang M.H.
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. **Hac T.N.**, Nguyen T.T.H., Truong C.D., Do T.M.H., Doan T.D., Ho T.O., Nguyen D.T., Hoang M.H.
5. 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 Tuyên, Trần Quang Hưng, Trần Quang Vinh, Nguyễn Văn Tuyên, Hoàng Mai Hà.
6. 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. **Hac T.N.**, Truong C.D., Hoang V.T., Doan T.D., Ho T.O., Nguyen D.T., Tran Q.V., Hoang M.H.
7. Vật liệu composit 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 Tiến Đạt, Nguyễn Thị Thu Hiền, Nguyễn Đức Tuyên, Hoàng Mai Hà.
8. Dẫn xuất của DOPO và tổ hợp chất chống cháy trên nền epoxy bao gồm dẫn xuất này. Bằng sáng chế (Đã được chấp nhận đơn hợp lệ), *Cục sở hữu trí tuệ Việt Nam*, 2024. Nguyễn Văn Tuyên, 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.