

BỘ CÔNG THƯƠNG
TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHIỆP HÀ NỘI



TRƯỜNG CÔNG DOANH

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP KẼM BORAT, NHÔM HYDROXIT
VÀ HYDROTALCIT DẠNG TẦM NANO ỨNG DỤNG CHẾ
TẠO POLYME COMPOZIT CHỐNG CHÁY**

Chuyên ngành: Kỹ thuật hóa học

Mã số: 9520301

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ

Hà Nội - 2025

Công trình được hoàn thành tại:

TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHIỆP HÀ NỘI – BỘ CÔNG THƯƠNG

Người hướng dẫn khoa học:

- 1. PGS. TS. Hoàng Mai Hà**
- 2. PGS. TS. Vũ Minh Tân**

Phản biện 1: PGS.TS. Nguyễn Phương Hoài Nam

Phản biện 2: PGS.TS. Nguyễn Thanh Tùng

Phản biện 3: PGS.TS. Đàm Xuân Thắng

Luận án được bảo vệ tại Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Trường và họp tại Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội vào hồi.... giờ, ngày ... tháng ... năm 2026

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội
- Thư viện Quốc gia Việt Nam

MỞ ĐẦU

1. Lý do lựa chọn đề tài

Ngày nay, vật liệu polyme được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực của đời sống và công nghiệp nhờ ưu điểm như trọng lượng nhẹ, độ bền cơ học cao, ổn định hóa học, không bị ăn mòn, dễ gia công và tạo hình đa dạng. Tuy nhiên, nhược điểm lớn nhất của polyme là tính dễ cháy do cấu trúc hóa học và thành phần hữu cơ, điều này hạn chế đáng kể khả năng ứng dụng trong các ngành yêu cầu cao về an toàn cháy nổ như điện, điện tử, xây dựng, ô tô, dệt may hay hàng không vũ trụ. Do đó, việc cải thiện khả năng chống cháy của vật liệu polyme vừa có ý nghĩa khoa học vừa mang tính thực tiễn sâu sắc.

Để làm chậm cháy hoặc chống cháy cho polyme, hai hướng chính được áp dụng là: (i) đưa trực tiếp nhóm chức chống cháy vào cấu trúc polyme thông qua phản ứng hóa học; (ii) bổ sung phụ gia chống cháy để tạo vật liệu polyme compozit. Cách thứ nhất cho hiệu quả bền vững nhưng khó thực hiện và chi phí cao. Cách thứ hai thuận lợi, chi phí thấp, song hiệu quả và tính chất cơ lý phụ thuộc mạnh vào bản chất và hàm lượng phụ gia.

Trong đó, phụ gia hữu cơ thường cho hiệu quả chống cháy tốt nhưng chứa halogen, khi cháy sinh nhiều khói và khí độc, gây hại sức khỏe và môi trường. Ngược lại, phụ gia vô cơ an toàn, rẻ, có khả năng ức chế khói nhưng thường cần hàm lượng lớn, dẫn tới hiện tượng kết tụ, phân tán kém và làm suy giảm tính chất cơ lý của vật liệu. Để khắc phục hạn chế này, hướng đi hiện nay là chế tạo chất chống cháy vô cơ ở kích thước nano và biến tính bề mặt bằng các tác nhân hữu cơ, giúp cải thiện khả năng phân tán và tương hợp với nền polyme. Cách tiếp cận này vừa tăng hiệu quả chống cháy, vừa giảm lượng phụ gia sử dụng, qua đó duy trì hoặc cải thiện tính chất cơ học của vật liệu.

Xuất phát từ những lý do trên, nghiên cứu sinh lựa chọn hướng nghiên cứu *“Nghiên cứu tổng hợp kẽm borat, nhôm hydroxit và hydrotalcit dạng tấm nano ứng dụng chế tạo polyme compozit chống cháy”* nhằm góp phần giải quyết yêu cầu thực tiễn về phát triển vật liệu polyme vừa có tính năng cơ lý tốt, vừa an toàn trong sử dụng.

2. Mục tiêu nghiên cứu của luận án

Tổng hợp được một số vật liệu vô cơ vật liệu cấu trúc nano dạng tấm mỏng bao gồm nano kẽm borat (nZB), nano nhôm hydroxit (nATH), nano hydrotalcit (nHT) có hình thái, cấu trúc và được biến tính bề mặt hoặc lai ghép với các hợp chất hữu cơ, nhằm tăng khả năng phân tán trong chất nền polyme làm phụ gia chế tạo compozit chống cháy trên nền nhựa polypropylen (PP) và epoxy (EP).

3. Nội dung nghiên cứu

- Nghiên cứu tổng hợp và xác định hình thái, cấu trúc, tính chất của nZB.
- Nghiên cứu tổng hợp và xác định hình thái, cấu trúc, tính chất của nATH.
- Nghiên cứu tổng hợp và xác định hình thái, cấu trúc, tính chất của nHT.
- Nghiên cứu chế tạo nanocompozit chống cháy trên nền nhựa nhiệt dẻo PP, có sử dụng các hạt nano đã chế tạo được làm phụ gia.
- Nghiên cứu chế tạo nanocompozit chống cháy trên nền nhựa nhiệt rắn EP, có sử dụng các hạt nano đã chế tạo được làm phụ gia.

4. Phương pháp nghiên cứu

- Phương pháp tổng hợp vật liệu cấu trúc nano.

- Phương pháp chế tạo vật liệu compozit chống cháy.
- Phương pháp khảo sát đánh giá hình thái đặc trưng, tính chất của các vật liệu cấu trúc nano.
- Phương pháp khảo sát đánh giá tính chất của các vật liệu chống cháy.

5. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn

Luận án đã góp phần làm rõ quy trình tổng hợp, đặc trưng cấu trúc và tối ưu hình thái của một số vật liệu nano vô cơ như ZB, ATH và HT, từ đó mở rộng hiểu biết về mối quan hệ giữa cấu trúc, hình thái với tính năng chống cháy. Các kết quả nghiên cứu đã chứng minh hiệu ứng hiệp đồng rõ rệt khi kết hợp các hạt nano này với các phụ gia chống cháy khác trong nền polyme, đặc biệt là trong nền nhựa PP và EP. Kết quả phân tích cơ chế chống cháy diễn ra đồng thời ở cả pha khí và pha rắn, góp phần bổ sung nền tảng khoa học cho lĩnh vực vật liệu polyme compozit chống cháy không chứa halogen.

Về ý nghĩa thực tiễn, các mẫu vật liệu chế tạo đạt tiêu chuẩn chống cháy cao (đối với mẫu compozit trên nền nhựa EP đạt xếp hạng UL-94 V-0, chỉ số LOI > 30%), đồng thời cải thiện cơ tính và giảm lượng phụ gia cần dùng, giúp tiết kiệm chi phí. Việc sử dụng các hệ phụ gia chống cháy không halogen, thân thiện môi trường thay thế phụ gia truyền thống độc hại là hướng đi phù hợp xu thế phát triển bền vững. Kết quả của luận án không chỉ cung cấp cơ sở khoa học vững chắc cho nghiên cứu tiếp theo mà còn có tiềm năng ứng dụng cao trong sản xuất vật liệu polyme compozit kỹ thuật có khả năng chống cháy vượt trội cho nhiều ngành công nghiệp.

6. Bố cục của luận án

Ngoài phần Mở đầu, bố cục của luận án gồm 03 chương và phần kết luận, kiến nghị như sau:

- Chương 1. Tổng quan
- Chương 2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu
- Chương 3. Kết quả và thảo luận
- Kết luận và kiến nghị.

CHƯƠNG 1 - TỔNG QUAN

Trong chương 1, trình bày tổng quan các nội dung về tình hình nghiên cứu trong nước và ngoài nước về các vấn đề:

- 1.1. Tổng quan về cơ chế cháy của vật liệu polyme và cơ chế chống cháy của phụ gia, một số chất chống cháy hiện nay**
- 1.2. Tổng quan về một số vật liệu chống cháy cấu trúc nano**
- 1.3. Tổng quan về tình hình nghiên cứu chế tạo polyme nanocompozit chống cháy trên nền nhựa polypropylen và nhựa epoxy**

CHƯƠNG 2 - THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất, thiết bị và dụng cụ nghiên cứu

2.2. Phương pháp nghiên cứu tổng hợp và chế tạo vật liệu

2.2.1. Nghiên cứu tổng hợp các hạt vật liệu vô cơ dạng tấm nano

2.2.1.1. Tổng hợp nano kẽm borat

Kẽm borat dạng tấm nano được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa từ dung dịch đồng nhất [145], trong đó $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ và axit oleic được hòa tan, sau đó

nhỏ giọt dung dịch $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ vào hỗn hợp ở 70°C và khuấy trong 6,5 giờ. Kết tủa thu được được lọc, rửa bằng ethanol và nước cất, rồi sấy ở 80°C trong 12 giờ để thu được nZB.

2.2.1.2. Tổng hợp nano nhôm hydroxit

Nhôm hydroxit dạng tấm nano được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt từ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Muối nhôm được hòa tan trong nước, sau đó phản ứng với NaOH 1 M trong môi trường $\text{pH} \approx 5$ để tạo gel tiền chất. Gel được ly tâm, rửa sạch rồi phân tán lại trong dung dịch NaOH 1 M ở $\text{pH} \approx 9$. Hỗn hợp này được xử lý thủy nhiệt trong bình Teflon đặt trong autoclave ở các nhiệt độ và thời gian khảo sát khác nhau. Sản phẩm thu được là chất rắn màu trắng, được ly tâm, rửa nhiều lần và sấy ở 80°C trong 12 giờ để thu được nATH.

2.2.1.3. Tổng hợp nano hydrotalcite

Hydrotalcit dạng tấm nano được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa từ dung dịch $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ với tỷ lệ mol $\text{Mg}/\text{Al} = 1,5-3,0$ và dung dịch $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ ($\text{Al}/\text{CO}_3^{2-} = 1,33$). Hai dung dịch được nhỏ đồng thời vào 500 ml nước cất (cốc 2000 ml), duy trì $\text{pH} = 8-10$, khuấy từ gia nhiệt 65°C , 500 vòng/phút. Sau khi nhỏ xong, hệ tiếp tục khuấy 2 giờ ở 65°C , thu được huyền phù trắng, sau đó được ủ nhiệt theo các điều kiện khảo sát. Kết tủa sau ủ được lọc, rửa nhiều lần và sấy ở 70°C trong 24 giờ để thu bột nHT.

2.2.2. Biến tính các hạt vật liệu cấu trúc nano

2.2.2.1. Biến tính bề mặt của tấm nano nhôm hydroxit

Bề mặt của nATH được biến tính bằng một trong các hợp chất hữu cơ sau: Axit oleic (OA), Tween 80 (Tw80) và Polyethylenimine (PEI). Các tác nhân biến tính (tỷ lệ là 3% so với khối lượng nATH) được hòa tan trong một lượng etanol nhất định. Tiếp theo, bột nATH được thêm vào dung dịch và hỗn hợp được khuấy liên tục ở 60°C trong 2 giờ. Sau đó, etanol được loại bỏ bằng cách cất quay chân không và các sản phẩm cuối cùng được ký hiệu lần lượt là nATH_{OA} , $\text{nATH}_{\text{Tw80}}$ và nATH_{PEI} .

2.2.2.2. Biến tính các tấm nano hydrotalcit bằng tác nhân hữu cơ có khả năng chống cháy

Các hạt HT được biến tính với DOPO theo các tỷ lệ khối lượng khác nhau giữa DOPO và HT (1:1, 2:1, 3:1 và 4:1). Quá trình biến tính vật liệu HT bằng DOPO theo phương pháp trộn hóa học được tiến hành như sau: Trước tiên, DOPO được hòa tan trong dung môi etanol để tạo thành dung dịch đồng nhất. Sau đó, một lượng HT nhất định được phân tán vào dung dịch DOPO, hỗn hợp sau đó được gia nhiệt đến 90°C với điều kiện có hồi lưu và khuấy mạnh trong 4 giờ. Tiếp theo, dung môi được loại bỏ bằng phương pháp cất quay. Chất rắn thu được được nghiền thành bột trắng và được ký hiệu lần lượt là HT_1 (tỷ lệ DOPO:HT là 1:1), HT_2 (tỷ lệ DOPO:HT là 2:1), HT_3 (tỷ lệ DOPO:HT là 3:1), và HT_4 (tỷ lệ DOPO: HT là 4:1), tương ứng với các tỷ lệ khối lượng đã sử dụng.

2.2.3. Nghiên cứu chế tạo các polyme compozit chống cháy

2.2.3.1. Chế tạo polyme compozit chống cháy trên nền nhựa polypropylen

Chế tạo mẫu vật liệu polyme compozit chống cháy trên nền nhựa polypropylen sử dụng nano kẽm borat làm phụ gia

Nhựa PP và phụ gia chống cháy được sấy 80 °C trong 12 giờ để loại bỏ ẩm, sau đó phối trộn theo công thức đã xác định bằng phương pháp trộn nóng chảy trên máy Haake Rheomix 610 (Đức) ở 175 °C, 50 vòng/phút trong 8 phút. Hỗn hợp nóng chảy được ép thành tấm (150 × 150 × 3,2 mm) bằng máy ép thủy lực Toyoseiky (Nhật Bản) ở 200 °C, 10 - 12 MPa trong 4 phút. Mẫu được nguội đến nhiệt độ phòng, ổn định ≥ 24 giờ, rồi cắt theo kích thước tiêu chuẩn cho các phép đo cơ học và chống cháy.

2.2.3.2. Chế tạo polyme compozit chống cháy trên nền nhựa epoxy

+ *Biến tính ammonium polyphosphate với polyethyleneimine*

Ammonium polyphosphate (APP) được biến tính với polyethyleneimine (PEI) bằng phản ứng trao đổi cation: Chuẩn bị dung môi A gồm 210 ml cồn tuyệt đối và 10 ml nước cất. Hòa tan 3,5 g PEI trong 20 ml dung môi A dưới khí N₂; đồng thời phân tán 10 g APP trong 200 ml dung môi A còn lại, gia nhiệt 90 °C, khuấy mạnh và sục N₂. Bơm nhanh dung dịch PEI vào bình chứa APP, tiếp tục khuấy ở 90 °C trong 2 giờ trong môi trường khí trơ. Sản phẩm rắn thu được được lọc, rửa nhiều lần bằng cồn, sấy chân không ở 80 °C trong 24 giờ để thu bột APP@PEI màu trắng.

+ *Chế tạo mẫu vật liệu polyme compozit chống cháy trên nền nhựa epoxy sử dụng nano nhôm hydroxit*

Compozit nền nhựa EP được chế tạo theo quy trình đóng rắn truyền thống với tỷ lệ khối lượng chất đóng rắn/nhựa EP = 34:100 (theo khuyến nghị của nhà cung cấp LR385). Chất chống cháy, bao gồm nATH và các phụ gia khác được phân tán trong chất đóng rắn bằng khuấy cơ học 200 vòng/phút trong 15 phút, sau đó xử lý siêu âm 10 phút. Nhựa EP được bổ sung, khuấy nhẹ 100 vòng/phút trong 10 phút đến khi đồng nhất, rồi đổ vào khuôn silicon theo kích thước tiêu chuẩn. Mẫu được đóng rắn ở nhiệt độ phòng 24 giờ và ủ ở 60 °C trong 12 giờ để hoàn tất phản ứng.

+ *Chế tạo mẫu vật liệu polyme compozit chống cháy trên nền nhựa epoxy sử dụng nano hydrotalcit*

Các mẫu epoxy nanocompozit chống cháy sử dụng nHT được chế tạo tương tự với mẫu epoxy nanocompozit sử dụng phụ gia nATH.

2.3. Phương pháp nghiên cứu hình thái, cấu trúc, tính chất của vật liệu

2.3.1. Các phương pháp nghiên cứu hình thái, cấu trúc của vật liệu

2.3.1.1. Phương pháp phổ hồng ngoại

Phương pháp phổ hồng ngoại (FT-IR) được dùng để xác định các nhóm chức đặc trưng trong cấu trúc của các vật liệu nano, được đo tại Phòng Hóa dược, Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.3.1.2. Giảm độ nhiễu xạ tia X

Giảm độ nhiễu xạ tia X (XRD) là phương pháp đặc trưng không phá hủy cấu trúc, cho biết thông tin cấu trúc và kích thước tinh thể, được đo tại phòng Phân tích, Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.3.1.3. Kính hiển vi điện tử quét

Hình thái bề mặt của các vật liệu cấu trúc nano được nghiên cứu bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM), trên hệ thiết bị S-4800 của hãng Hitachi thuộc Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.3.2. Các phương pháp nghiên cứu tính chất của vật liệu

2.3.2.1. Xác định khả năng phân tán của vật liệu cấu trúc nano trong nền polyme

Khả năng phân tán của các hạt nATH trước và sau khi hữu cơ hóa bề mặt trong polyme được quan sát bằng kính hiển vi đảo ngược thường quy Eclipse Ts2 (Nikon, Nhật Bản).

2.3.2.2. Đánh giá khả năng phân tán của vật liệu nano bằng EDX-mapping

Sự phân bố của các nguyên tố C, O, N, Al và P trong nanocompozit được phân tích bằng phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) trên thiết bị SEM S-4800 của hãng Hitachi tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.3.2.3. Phân tích nhiệt trọng lượng

Tính chất nhiệt của các vật liệu vô cơ cấu trúc nano và tính chất nhiệt của các polyme compozit được nghiên cứu trên thiết bị LABSYS Evo STA (Setaram, Pháp) của Khoa Hóa học, trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

2.3.2.4. Xác định tính chất chống cháy theo chỉ số oxy giới hạn

Chỉ số oxy giới hạn (Limiting Oxygen Index – LOI) của các mẫu được đo trên thiết bị Yasuda No.214 (Nhật Bản) của phòng thí nghiệm trọng điểm Vật liệu polyme và compozit, Đại học Bách khoa Hà Nội.

2.3.2.5. Xác định tính chất chống cháy theo phương pháp đo cháy đứng UL94-V

UL94-V (Vertical Burning Test) là phương pháp thử nghiệm khả năng chống cháy của vật liệu khi thử nghiệm với ngọn lửa theo phương thẳng đứng, theo tiêu chuẩn ASTM D3801, được đo trên thiết bị GT-MC35F-2 (Gester, Trung Quốc) tại Phòng Polyme chức năng và vật liệu nano, Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.3.2.6. Các phương pháp xác định tính chất cơ học

Độ bền kéo và độ giãn dài khi đứt của các mẫu compozit được xác định bằng thiết bị AI-7000M (Gotech, Đài Loan), tại Phòng Polyme chức năng và vật liệu nano, Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Độ bền va đập Izod không khía của các mẫu compozit được đo theo tiêu chuẩn ASTM D4812 thực hiện trên thiết bị thử nghiệm cơ học (TestResources, Hoa Kỳ), thuộc Viện Kỹ thuật Nhiệt đới (nay là Viện Khoa học vật liệu), Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Các phép đo để xác định tính chất cơ học được thực hiện tối thiểu 05 lần, mỗi kết quả là giá trị trung bình của năm phép đo, kèm theo sai số.

2.3.2.7. Phương pháp xác định hình thái cấu trúc than của vật liệu polyme compozit

Hình thái bề mặt của cặn than các mẫu polyme compozit sau khi đốt được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (FE-SEM) S-4800 (Hitachi, Nhật Bản) ở điện áp gia tốc là 5 kV. Phân tích phổ EDX được sử dụng để xác định thành phần nguyên tố trong phần tro còn lại sau cháy của vật liệu nanocompozit. Các phép đo được thực hiện tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

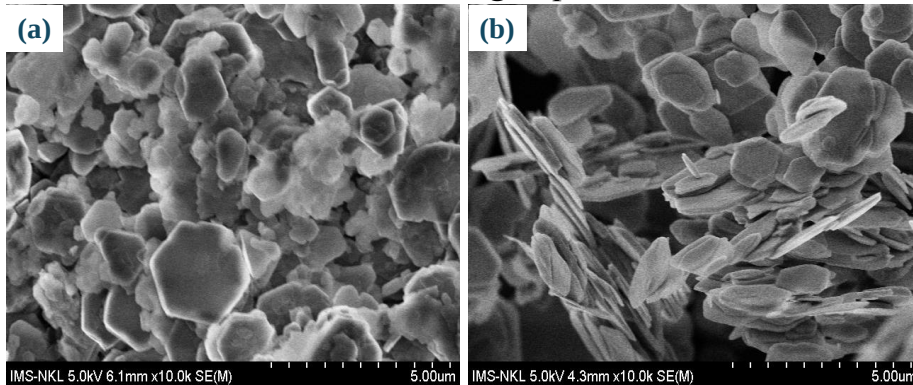
CHƯƠNG 3 - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả tổng hợp các hạt vô cơ dạng tấm nano

3.1.1. Hình thái, cấu trúc và tính chất của vật liệu nano kẽm borat

3.1.1.1. Hình thái và cấu trúc của hạt nano kẽm borat tổng hợp được

+ Hình thái của hạt nano kẽm borat tổng hợp được

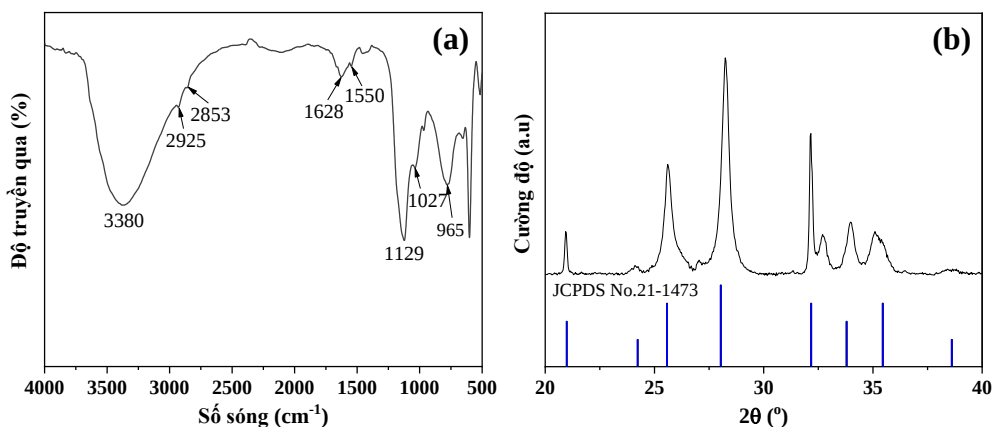


Hình 3.1. Ảnh SEM của nZB không sử dụng các chất HDBM (a) và có sử dụng chất HDBM là OA (b)

Với điều kiện nhiệt độ phản ứng là 70°C thời gian phản ứng như đã mô tả, mẫu không dùng chất HDBM cho hạt nZB thu được có dạng đa diện, kích thước phân bố rộng (0,5–2,5 μm), trong khi mẫu có dùng OA cho hạt dạng tấm nano đồng đều hơn (đường kính 1,0–1,5 μm, dày ~90 nm) (hình 3.1).

+ Cấu trúc của hạt nano kẽm borat tổng hợp được

Các đặc trưng cấu trúc của các hạt nano ZB tổng hợp được, được đánh nghiên cứu thông qua phổ FT-IR và giản đồ XRD. Kết quả cho thấy các hạt nano ZB thu được là pha tinh thể với công thức phân tử $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, có độ tinh khiết cao, và với mẫu tổng hợp có sử dụng chất HDBM thì các phân tử OA đã được hấp phụ lên bề mặt vật liệu.

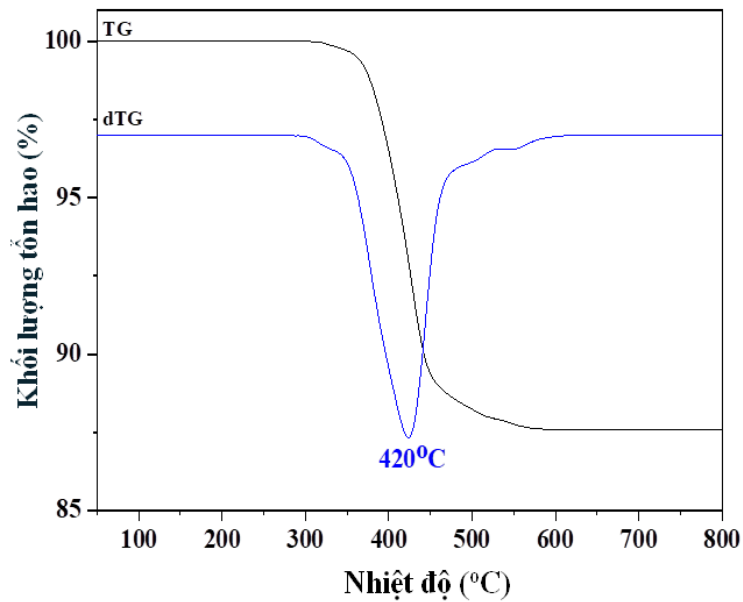


Hình 3.2. Phổ FT-IR (a) và giản đồ XRD (b) của nZB

3.1.1.2. Tính chất nhiệt của nano kẽm borat

Để chứng minh thêm rằng sản phẩm là tinh thể kẽm borat $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, tính chất nhiệt của sản phẩm đã được nghiên cứu bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng TGA.

Kết quả phân tích nhiệt (hình 3.3) cho thấy mẫu kẽm borat phân hủy trong khoảng 285 - 600 °C, mạnh nhất ở 420 °C, với tổng khối lượng mất 12,42% do bay hơi nước có trong tinh thể, phù hợp với công thức $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.



Hình 3.3. Giải đồ TG và DTG của nZB

3.1.1.3. Khả năng kỵ nước của hạt nano kẽm borat

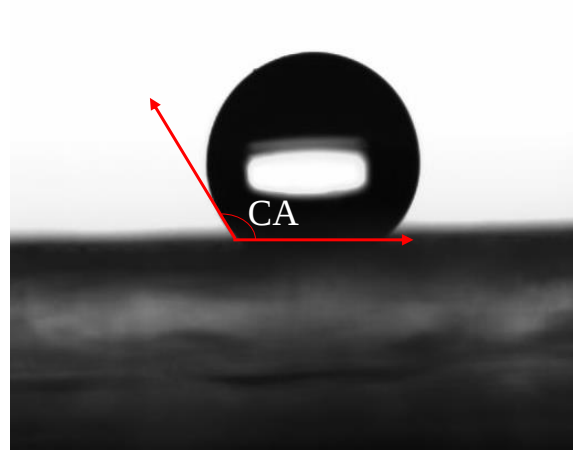
Để đo mức độ kỵ nước của bề mặt rắn, người ta thường dùng chỉ số góc tiếp xúc với nước. Kết quả cho thấy rằng hạt nano kẽm borat thông thường siêu ưa nước (với góc tiếp xúc là 0°) và phân tán kém trong polyme, nhưng khi có 3% axit oleic, góc tiếp xúc tăng lên $\sim 118^\circ$ cho thấy bề mặt chuyển sang kỵ nước.

(a)

CA wet

(b)

CA $\sim 118.08^\circ$



Hình 3.4. Ảnh góc tiếp xúc của giọt nước trên bề mặt tương ứng của các hạt nZB không có (a) và có axit oleic (b)

3.1.2. Hình thái, cấu trúc, tính chất của vật liệu nano nhôm hydroxit

3.1.2.1. Hình thái và đặc điểm cấu trúc của hạt nano nhôm hydroxit tổng hợp được

Các điều kiện để tổng hợp hạt nATH đã được khảo sát và kết quả thu được được trình bày trong bảng 3.1.

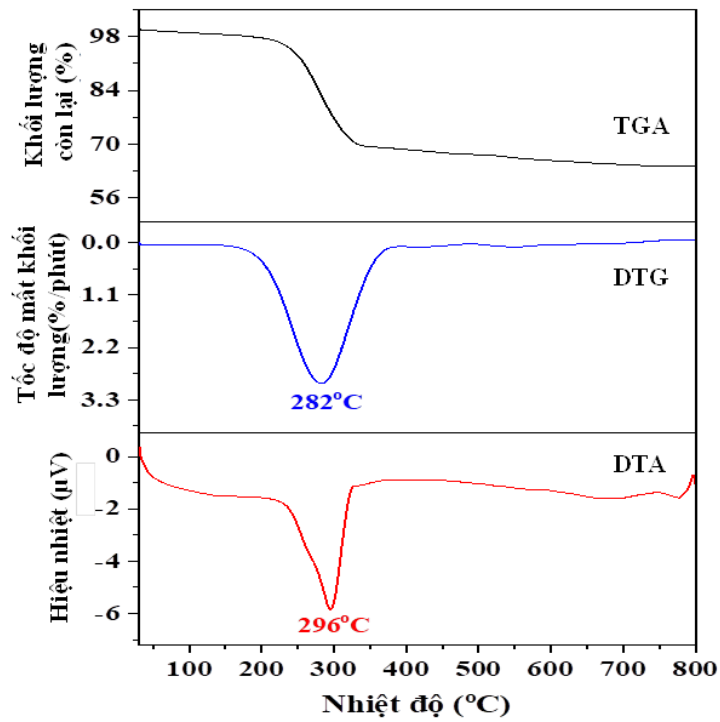
Với điều kiện tổng hợp tối ưu được lựa chọn là nhiệt độ thủy nhiệt 90 °C và thời gian phản ứng 72 giờ, các hạt nATH thu được theo phương pháp tổng hợp thủy nhiệt có dạng tấm lục giác với đường kính 200 - 300 nm, bề dày khoảng 50 nm, chủ yếu ở pha gibbsite phù hợp cho việc chế tạo vật liệu nanocompozit chống cháy sau này.

Bảng 3.1. Các điều kiện tổng hợp hạt nATH và đặc tính sản phẩm thu được

TT	Mẫu	Nhiệt độ (°C)	Thời gian (h)	Sản phẩm	Hình thái	Hiệu suất (%)
1	nATH-1	80	72	77,7% gibbsite, 22,3% bayerite	Tấm nano đa giác	75,6
2	nATH-2	90	72	Gibbsite	Tấm nano lục giác	82,5
3	nATH-3	100	72	Gibbsite	Tấm nano lục giác	80,8
4	nATH-4	90	24	Gel vô định hình, có xuất hiện hạt gibbsite nhỏ	Vô định hình, có xuất hiện các tấm nano lục giác nhỏ	8,2
5	nATH-5	90	48	Gibbsite	Tấm nano lục giác	32,3

3.1.2.2. Tính chất nhiệt của nano nhôm hydroxit

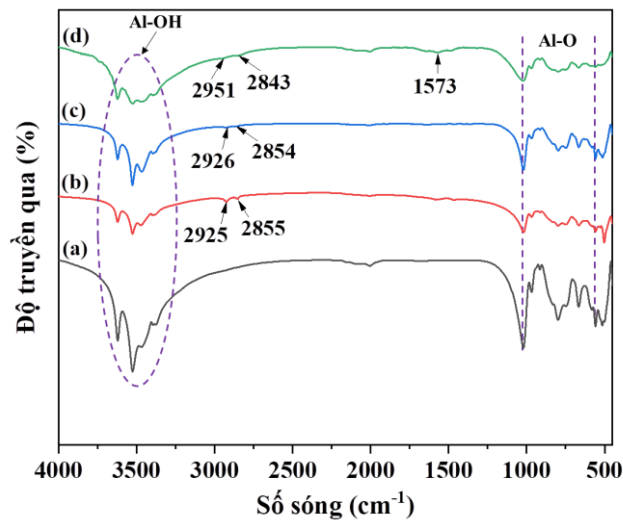
Tính chất nhiệt của nATH được nghiên cứu bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng TGA. Hình 3.9 thể hiện giản đồ TG, DTG và DTA của mẫu nATH.



Hình 3.5. Giải đồ TGA, DTG và DTA của nATH

Quan sát hình 3.9 cho thấy mẫu suy giảm nhẹ khối lượng dưới 180 °C do bay hơi nước hấp phụ, giai đoạn phân hủy chính diễn ra trong khoảng 180 - 380 °C với đỉnh thu nhiệt tại 296 °C liên quan đến sự phân hủy nhôm hydroxit thành Al_2O_3 , và tổng khối lượng mất đi 35,73% phù hợp với giá trị lý thuyết.

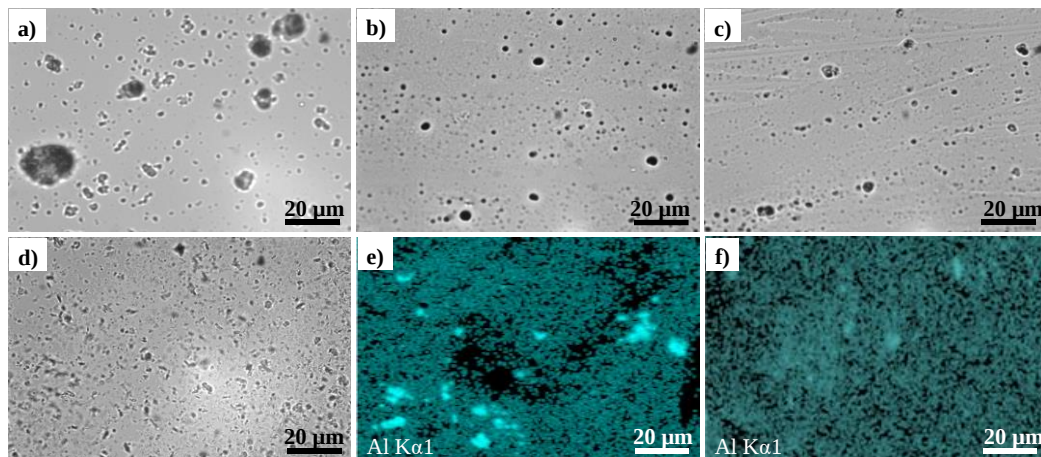
3.1.2.3. Nghiên cứu biến tính bề mặt hạt nano nhôm hydroxit bằng tác nhân hữu cơ



Hình 3.6. Phổ FT-IR của nATH trước và sau khi xử lý với các hợp chất hữu cơ: (a) nATH, (b) nATH_{OA}, (c) nATH_{Tw80} và (d) nATH_{PEI}

Để cải thiện tương thích với nền polyme, bề mặt nATH được biến tính bằng axit oleic, tween 80 và polyethylenimine, thu được các mẫu nATH_{OA}, nATH_{Tw80} và nATH_{PEI}, với hiệu quả bao phủ được xác nhận qua phổ FT-IR (hình 3.10).

Kết quả quan sát bằng kính hiển vi (hình 3.11) cho thấy nATH_{PEI} có khả năng phân tán tốt nhất trong nền EP với các tấm nano tách biệt rõ ràng. Bản đồ phân bố nguyên tố Al trong các nanocompozit cũng chứng minh rằng lớp bao phủ PEI giúp nATH_{PEI} phân tán đồng đều trong mẫu 3nATH_{PEI}/7IFR/EP hơn so với nATH chưa biến tính trong mẫu 3nATH/7IFR/EP.



Hình 3.7. Ảnh hiển vi quang học thể hiện sự phân tán trong nền nhựa EP của các mẫu nATH trước và sau khi biến tính bề mặt: nATH (a), nATH_{OA} (b), nATH_{Tw80} (c), và nATH_{PEI} (d); và bản đồ phân bố nguyên tố Al trong các mẫu nanocompozit 3nATH/7IFR/EP (e) và 3nATH_{PEI}/7IFR/EP (f)

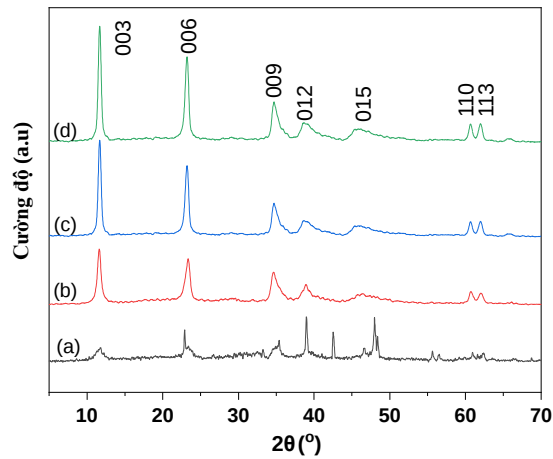
3.1.3. Hình thái, cấu trúc, tính chất của vật liệu nano hydrotalcit

3.1.3.1. Hình thái và cấu trúc của hạt nano hydrotalcit tổng hợp được

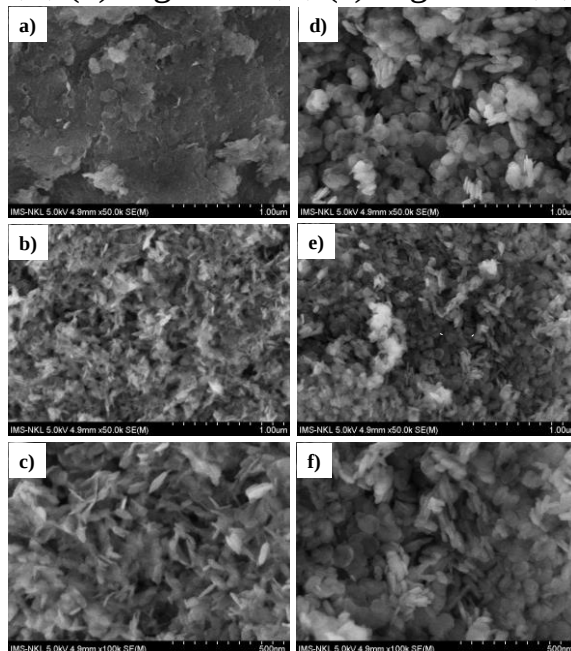
+ Ảnh hưởng của tỷ lệ Mg/Al đến hình thái, cấu trúc của hạt nano hydrotalcit

Ảnh hưởng của tỷ lệ mol Mg/Al đến cấu trúc và hình thái hạt nHT được đánh giá bằng XRD (hình 3.12) và SEM (hình 3.13), cho thấy tỷ lệ Mg/Al = 2,5 là phù hợp nhất để tổng hợp nHT vì sản phẩm thu được có cấu trúc tinh thể rõ ràng với

các đỉnh nhiễu xạ sắc nét và hình thái tấm 6 cạnh đồng đều, đường kính ~ 100 nm và chiều dày ~ 20 nm.

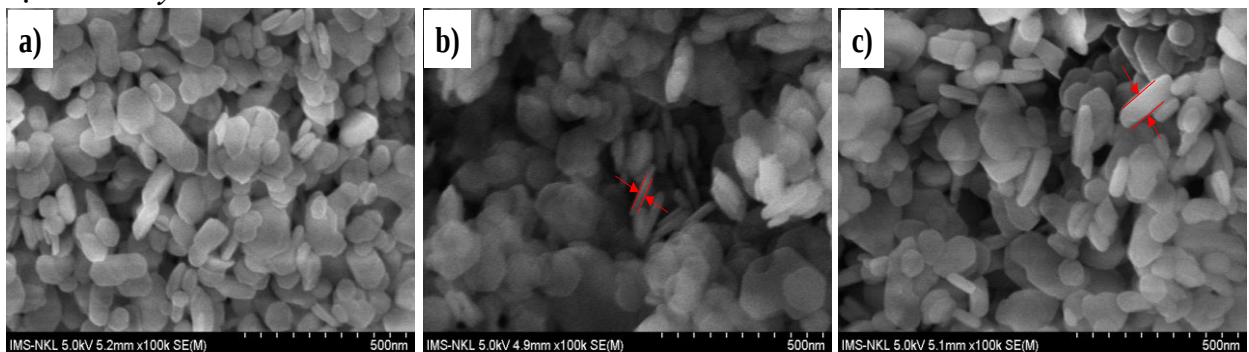


Hình 3.8. Giải đồ XRD của các mẫu nHT thu được ở các tỷ lệ mol Mg/Al khác nhau: (a) Mg/Al = 1,5; (b) Mg/Al = 2,0; (c) Mg/Al = 2,5; và (d) Mg/Al = 3,0

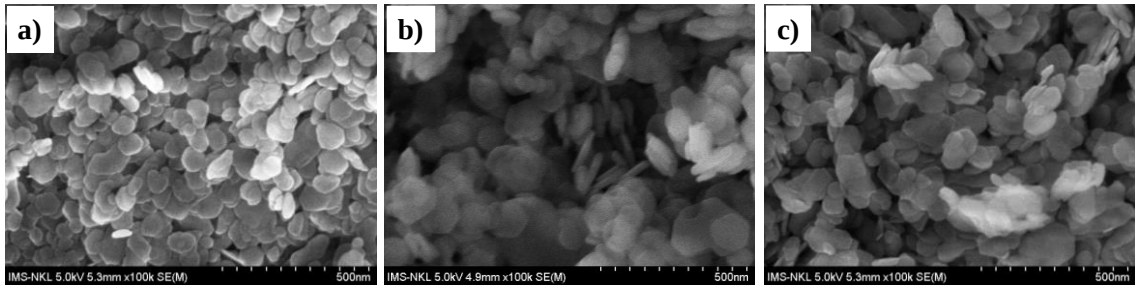


Hình 3.13. Ảnh SEM của các mẫu nHT thu được ở các tỷ lệ mol Mg/Al khác nhau: (a) Mg/Al = 1,5; (b, c) Mg/Al = 2,0; (d) Mg/Al = 2,5; và (e, f) Mg/Al = 3,0

+ Ảnh hưởng của thời gian và nhiệt độ già hóa đến hình thái, cấu trúc của hạt nano hydrotalcite



Hình 3.9. Ảnh SEM của các mẫu nHT thu được ở các thời gian già hóa khác nhau: (a) 14h, (b) 24h và (c) 36h

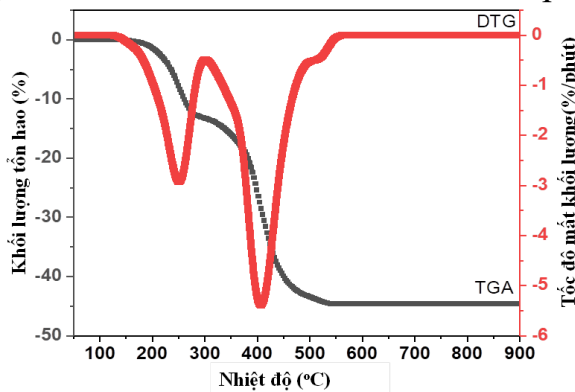


Hình 3.10. Ảnh SEM của các mẫu nHT thu được ở các nhiệt độ già hóa khác nhau: (a) 80 °C, (b) 90 °C và (c) 100 °C

Quan sát ảnh SEM (hình 3.14, 3.15) cho thấy thời gian và nhiệt độ già hóa ảnh hưởng rõ rệt đến hình thái nHT: sau 14 giờ hạt chưa đồng đều, sau 24 giờ xuất hiện tấm sáu cạnh đồng đều (đường kính ~140–150 nm, độ dày ~20 nm), sau 36 giờ tinh thể dày thêm (~45 nm); ở 80 °C hạt nhỏ (đường kính ~80 nm) và cấu trúc kém rõ, ở 90 °C tấm sáu cạnh rõ nét và đồng đều, còn ở 100 °C hạt không đồng đều và xuất hiện khối lớn, do đó điều kiện tối ưu là già hóa 24 giờ ở 90 °C.

3.1.3.2. Tính chất nhiệt của nano hydrothermalcit

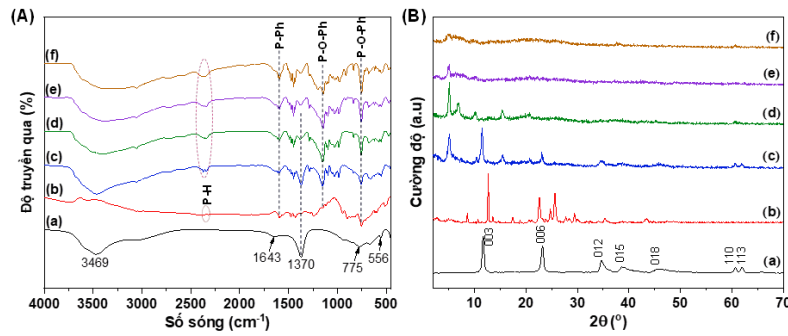
Tính chất nhiệt của nHT được tổng hợp theo tỷ lệ mol Mg/Al = 2,5 ở nhiệt độ già hóa 90 °C và thời gian già hóa 24 h cũng đã được phân tích bằng phân tích nhiệt trọng lượng TGA (hình 3.16). Có thể thấy nHT trải qua hai giai đoạn mất khối lượng: giai đoạn đầu (130–300 °C) mất ~13,31% do loại bỏ nước bề mặt và nước xen kẽ trong lớp, và giai đoạn hai (300–560 °C) mất ~31,26% do phân hủy hydroxit và anion CO_3^{2-} để tạo hỗn hợp oxit kim loại.



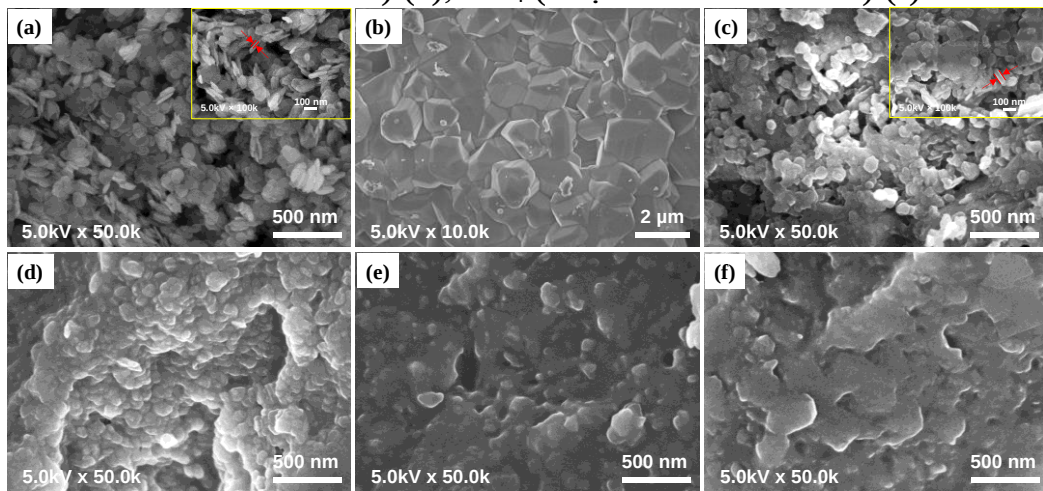
Hình 3.11. Biểu đồ TGA và DTG của nHT

3.1.3.3. Nghiên cứu biến tính hạt nano hydrotalcit bằng tác nhân hữu cơ có khả năng chống cháy

+ Hình thái và cấu trúc của hạt nano hydrotalcite sau khi biến tính



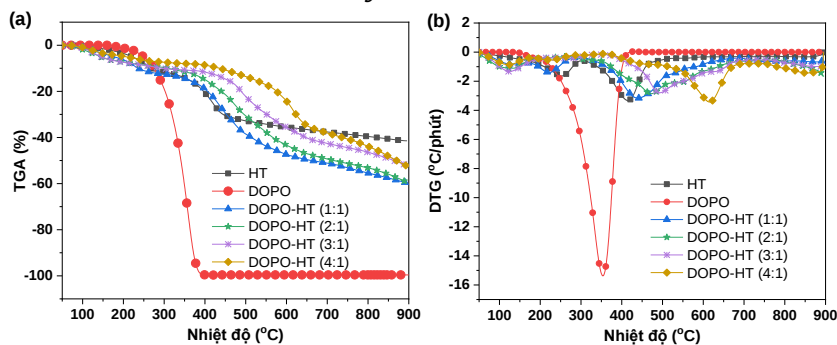
Hình 3.12. Phổ FT-IR (A) và giản đồ XRD (B) của các mẫu: nHT (a), DOPO (b), HT₁ (tỉ lệ DOPO:HT = 1:1) (c), HT₂ (tỉ lệ DOPO:HT = 2:1) (d), HT₃ (tỉ lệ DOPO:HT = 3:1) (e), HT₄ (tỉ lệ DOPO:HT = 4:1) (f)



Hình 3.13. Ảnh SEM của các mẫu: nHT (a và hình chèn), DOPO (b), HT₁ (tỉ lệ DOPO:HT = 1:1) (c và hình chèn), HT₂ (tỉ lệ DOPO:HT = 2:1) (d), HT₃ (tỉ lệ DOPO:HT = 3:1) (e) và HT₄ (tỉ lệ DOPO:HT = 4:1) (f)

Từ kết quả FT-IR và XRD cho thấy các phân tử DOPO đã xen kẽ vào giữa lớp, thay thế nước xen kẽ và tạo liên kết hydro với nhóm hydroxyl của HT, khiến khi tăng tỷ lệ DOPO, cấu trúc HT trở nên mất trật tự và thuận lợi cho quá trình bóc tách lớp trong nền polyme, trong khi ảnh SEM (hình 3.19) chứng minh sự thay đổi hình thái rõ rệt với DOPO bao phủ hoặc xen kẽ hoàn toàn vào hạt nHT, làm gia tăng chiều dày và che lấp hình dạng tấm lục giác ban đầu.

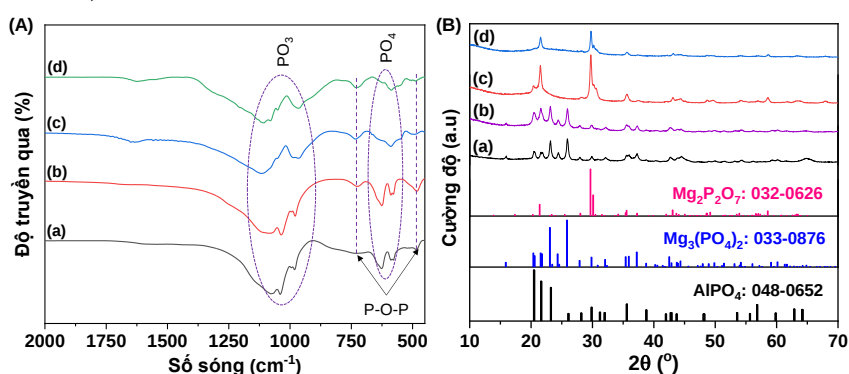
+ Tính chất nhiệt của hạt nano hydrotalcit sau khi biến tính



Hình 3.14. Giản đồ TGA (a) và DTG (b) của HT, DOPO và các mẫu DOPO-HT với tỷ lệ DOPO:HT khác nhau trong môi trường khí nitơ (N₂)

Từ kết quả phân tích TGA và DTG (hình 3.20) cho thấy nHT có hai giai đoạn phân hủy: dưới 300 °C mất nước bề mặt và nước xen kẽ (~11,61%), trên 300 °C phân hủy nhóm hydroxyl và ion cacbonat (~29,82%), trong khi DOPO kém bền nhiệt, phân hủy nhanh ở 250-400 °C và hầu như không tạo than dư; sau biến tính, các mẫu DOPO-HT có $T_{\max 1}$ giảm, $T_{\max 2}$ tăng và lượng than dư ở 900 °C cao hơn nhiều so với giá trị tính toán, trong đó mẫu HT₃ (DOPO:HT = 3:1) đạt than dư cao nhất (~47,78%), chứng tỏ có tương tác hiệp đồng mạnh giữa pha hữu cơ và vô cơ.

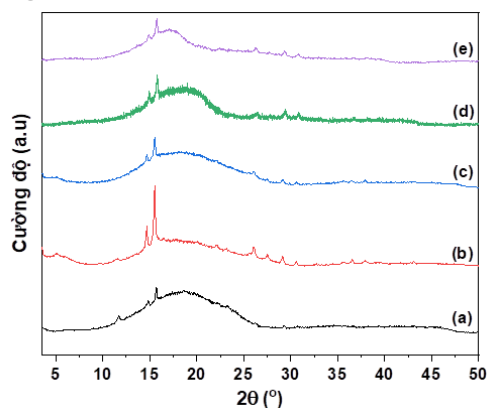
Kết quả phân tích nhiệt cho thấy các hợp chất DOPO-HT có khả năng ổn định nhiệt khác nhau tùy theo tỷ lệ DOPO:HT; giai đoạn đầu gia nhiệt xảy ra mất nước vật lý và phân hủy nhóm hydroxyl, trong khi phân tích XRD sau gia nhiệt 900 °C cho thấy HT₁ và HT₂ tạo $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, còn HT₃ và HT₄ tạo $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, pha sau có khả năng bảo vệ nhiệt tốt hơn, lý giải lượng cặn than dư cao hơn và phản ánh vai trò của cấu trúc ban đầu trong cơ chế chịu nhiệt và hiệu quả chống cháy của DOPO-HT (xem hình 3.21).



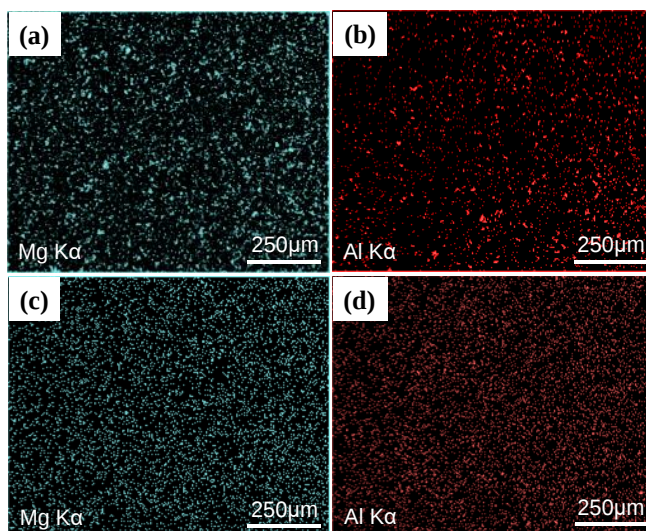
Hình 3.15. Phổ FT-IR (A) và giản đồ XRD (B) của các mẫu HT₁ (a), HT₂ (b), HT₃ (c), HT₄ (d) sau khi nung ở 900 °C

+ *Khả năng phân tán của vật liệu HT sau biến tính trong chất nền epoxy*

Khả năng phân tán của HT biến tính DOPO trong nền nhựa EP được đánh giá qua XRD và SEM-EDX, cho thấy các mẫu 3HT/7IFR/EP đến 3HT₄/7IFR/EP đều giữ đỉnh đặc trưng của APP, nhưng chỉ các mẫu từ 3HT₂/7IFR/EP trở đi có đỉnh HT mờ hoặc biến mất, phản ánh sự xen kẽ, bóc tách tốt nhờ cấu trúc mất trật tự cao và tương tác P–H (của DOPO) với EP; kết quả SEM-EDX cho thấy Mg và Al phân bố không đồng đều ở 3HT/7IFR/EP nhưng phân bố đồng đều ở 3HT₃/7IFR/EP, xác nhận HT₃ phân tán tốt trong nền nhựa EP.



Hình 3.16. Giản đồ XRD của các mẫu nanocompozit 3HT/7IFR/EP (a), 3HT₁/7IFR/EP (b), 3HT₂/7IFR/EP (c), 3HT₃/7IFR/EP (d), 3HT₄/7IFR/EP (e)



Hình 3.17. Bản đồ nguyên tố EDX của các nguyên tố Mg và Al trong các mẫu nanocompozit 3HT/7IFR/EP (a, b) và 3HT₃/7IFR/EP (c, d)

3.2. Kết quả nghiên cứu chế tạo polyme nanocompozit chống cháy

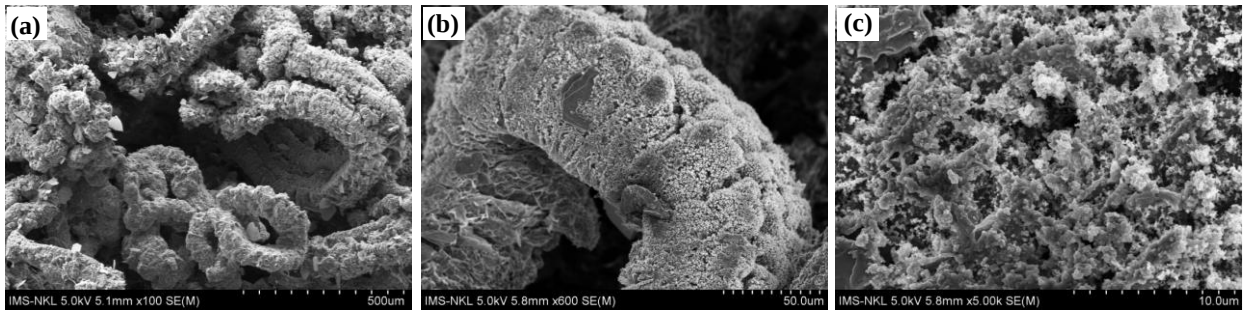
3.2.1. Kết quả nghiên cứu chế tạo vật liệu polyme compozit chống cháy trên nền nhựa polypropylen sử dụng nano kẽm borat

3.2.1.1. Tính chất chống cháy của vật liệu polyme compozit trên nền nhựa polypropylen có chứa phụ gia nano kẽm borat

Bảng 3.2. Khả năng chống cháy và tính chất cơ học của nhựa PP và các mẫu vật liệu compozit của nó

TT	Mẫu	Đánh giá theo UL94-V	LOI (%)	Độ bền kéo (MPa)	Độ giãn dài khi đứt (%)	Độ bền va đập (kJ/m^2)
1	PP	Không xếp hạng	16,8	$25,84 \pm 0,6$	$62,93 \pm 8,0$	$60,46 \pm 5,3$
2	21ZB/PP	Không xếp hạng	19,3	$24,67 \pm 0,2$	$40,49 \pm 5,0$	$37,55 \pm 3,3$
3	21RP/PP	Không xếp hạng	21,1	$23,55 \pm 0,5$	$38,18 \pm 6,0$	$22,64 \pm 2,0$
4	21EG/PP	Không xếp hạng	20,2	$22,02 \pm 1,0$	$19,07 \pm 5,0$	$11,27 \pm 1,0$
5	21n-ZB/PP	Không xếp hạng	19,7	$25,17 \pm 0,2$	$58,85 \pm 4,0$	$40,25 \pm 3,5$
6	7ZB/7RP/7EG/PP	V-1	23,2	$23,69 \pm 0,7$	$30,17 \pm 6,0$	$24,68 \pm 2,2$
7	7n-ZB/7RP/7EG/PP	V-1	23,7	$24,62 \pm 0,4$	$35,12 \pm 5,0$	$28,15 \pm 2,5$

Kết quả đánh giá tính chống cháy của PP và compozit được trình bày trong bảng 3.3, các phụ gia đơn lẻ ZB, RP hoặc EG (21% khối lượng) chỉ làm tăng LOI từ 16,8% lên 19,3–21,1% nhưng không đạt UL94-V, trong khi kết hợp ba phụ gia như ở mẫu 7ZB/7RP/7EG/PP đạt UL94 V-1 với LOI 23,2%. Đồng thời, việc thay ZB bằng nano ZB (mẫu 7n-ZB/7RP/7EG/PP) tăng LOI lên 23,7%.

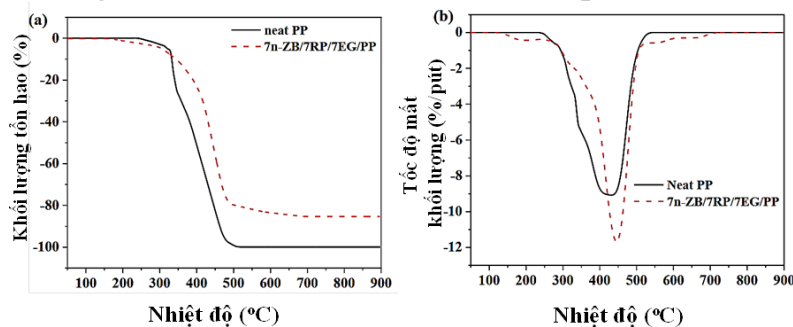


Hình 3.18. Ảnh SEM của mẫu compozit 7n-ZB/7RP/7EG/PP sau thử nghiệm cháy UL94-V ở các độ phóng đại khác nhau

Ảnh SEM (hình 3.24) cho thấy hiệu ứng hiệp đồng khi EG giãn nở tạo lớp than, RP sinh oxit phospho bảo vệ, nước từ ZB thúc đẩy màng axit, và ZB phân hủy tạo lớp thủy tinh cùng kẽm photphat, nâng độ bền và giảm nhỏ giọt polyme.

3.2.1.2. Tính chất nhiệt của vật liệu polyme compozit trên nền nhựa polypropylen có chứa phụ gia nano kẽm borat

Kết quả phân tích TGA trong không khí cho thấy PP nguyên chất phân hủy hoàn toàn ở 510 °C với $T_{5\%} = 320,6$ °C, $T_{\max} = 431,9$ °C và tro 0,1%. Trong khi đó nanocompozit 7n-ZB/7RP/7EG/PP có $T_{5\%}$ giảm do mất nước sớm của kẽm borat (~180 °C), nhưng $T_{\max}$ tăng lên 445,7 °C và tro đạt 14,67%, phản ánh vai trò của hệ phụ gia chống cháy trong việc hình thành lớp chắn cách nhiệt, hạn chế truyền nhiệt và nâng cao tính ổn định nhiệt của compozit trên nền nhựa PP.



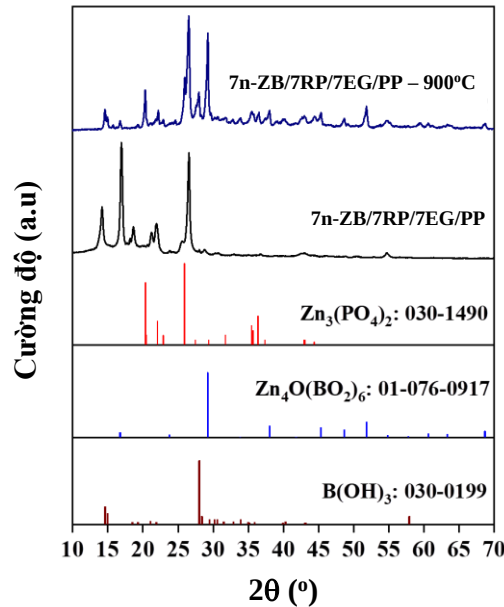
Hình 3.19. Giảm đồ TGA (a) và DTG (b) của nhựa PP và mẫu compozit 7n-ZB/7RP/7EG/PP trong môi trường không khí

Bảng 3.3. Dữ liệu phân tích nhiệt trọng lượng trong môi trường không khí của nhựa PP và mẫu compozit 7n-ZB/7RP/7EG/PP

Mẫu	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{\max}$ (°C)	Hàm lượng than ở 900 °C (%)
PP	320,6	431,9	0,1

7n-ZB/7RP/7EG/PP	296,5	445,7	14,67
------------------	-------	-------	-------

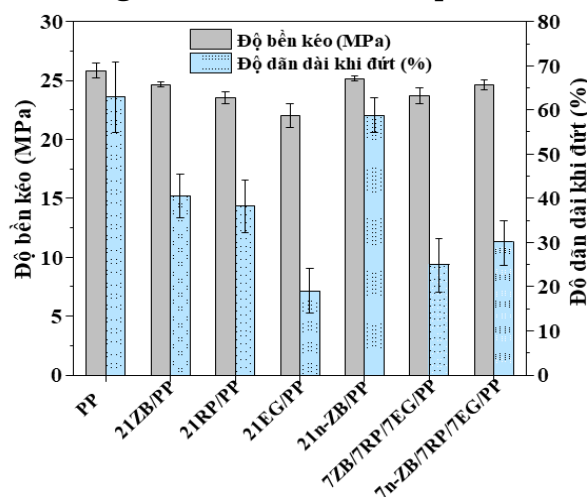
Phân tích giản đồ XRD của nanocompozit 7n-ZB/7RP/7EG/PP nung đến 900 °C (hình 3.26) cho thấy trước khi nung xuất hiện các đỉnh đặc trưng của PP (14,18°; 16,87°; 18,71°; 21,27°; 22,10°), EG giãn nở (26,64°; 54,75°) và kẽm borat; sau khi nung, hình thành B(OH)₃, Zn₄O(BO₂)₆ và Zn₃(PO₄)₂ do tương tác giữa ZB và RP, đồng thời các đỉnh của EG vẫn được duy trì, giải thích cho tính chống cháy và độ bền nhiệt cao, phù hợp với lượng than dư lớn theo phân tích TGA.



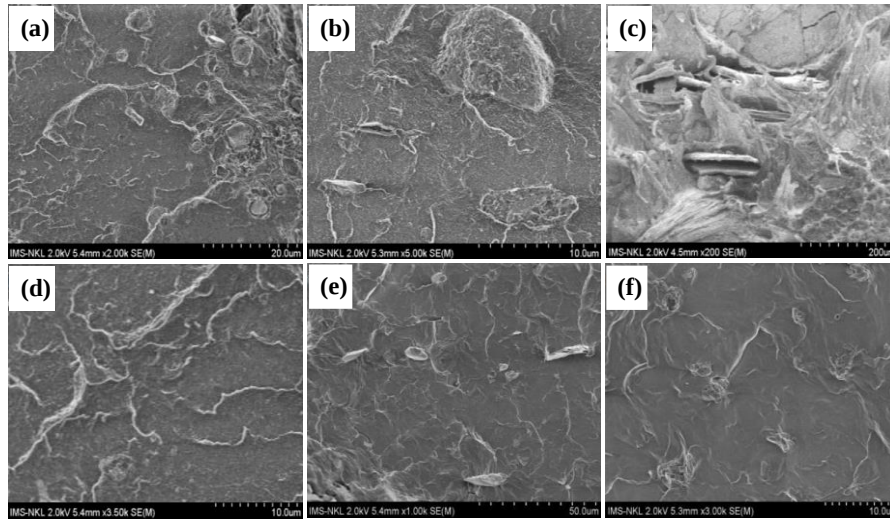
Hình 3.20. Giản đồ XRD của mẫu composit 7n-ZB/7RP/7EG/PP trước và sau khi nung ở 900 °C

3.2.1.3. Tính chất cơ học của vật liệu nanocompozit trên nền nhựa polypropylen có chứa phụ gia nano kẽm borat

Kết quả cơ tính (bảng 3.3, hình 3.27) cho thấy phụ gia chống cháy làm giảm độ bền kéo, độ giãn dài khi đứt và độ bền va đập của PP, với EG gây suy giảm mạnh nhất (mẫu 21EG/PP giảm lần lượt 14,78%, 69,70% và 81,36%), do tương tác kém với nền polyme và kích thước hạt lớn tạo khuyết tật cấu trúc (hình 3.28); thay thế ZB micromet bằng nZB cải thiện rõ rệt cơ tính, mẫu 7n-ZB/7RP/7EG/PP đạt độ bền kéo 24,62 MPa và độ giãn dài 35,12% nhờ phân tán tốt hơn.



Hình 3.21. Tính chất cơ học của PP và các composit



Hình 3.22. Ảnh SEM bề mặt đứt gãy của các mẫu composit nền PP sau thử nghiệm kéo: 21ZB/PP (a), 21RP/PP (b), 21EG/PP (c), 21n-ZB/PP (d), 7ZB/7RP/7EG/PP (e) và 7n-ZB/7RP/7EG/PP (f)

3.2.2. Kết quả nghiên cứu chế tạo vật liệu polyme composit chống cháy trên nền nhựa epoxy sử dụng nano nhôm hydroxit

3.2.2.1. Tính chất chống cháy của vật liệu polyme composit trên nền nhựa epoxy có chứa phụ gia nano nhôm hydroxit

Kết quả thử nghiệm UL94-V và LOI (bảng 3.5) cho thấy EP nguyên chất dễ cháy (LOI = 21,1%), trong khi 10APP@PEI/EP đạt V-0 và LOI 28,9%; thay một phần APP@PEI bằng nATH_{PEI} nâng LOI lên 31,1% và rút ngắn thời gian cháy ($t_1 = 0,6$ s, $t_2 = 0,8$ s) ở hàm lượng $\leq 3\%$ nhờ phân tán tốt và hiệu ứng hiệp đồng, nhưng khi hàm lượng nATH_{PEI} cao hơn, khả năng chống cháy giảm, với mẫu 5nATH_{PEI}/5IFR/EP chỉ đạt V-1 và LOI = 28,1%, cho thấy hàm lượng nATH_{PEI} tối ưu là 3%.

Bảng 3.4. Khả năng chống cháy và tính chất cơ học của nhựa EP và các mẫu vật liệu composit của nó chứa phụ gia nATH

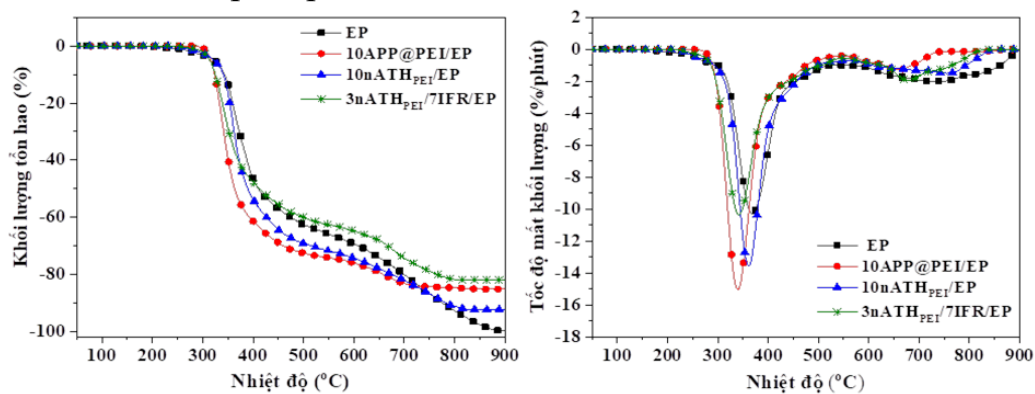
TT	Mẫu	UL94-V (3,2 mm)			LOI (%)	Độ bền kéo (MPa)	Độ bền va đập (KJ/m ²)
		Đánh giá	t_1^a (s)	t_2^b (s)			
1	EP	Không xếp hạng	Cháy hết	-	21,1	83,69 ± 0,2	45,92 ± 0,1
2	10APP@PEI/EP	V-0	3,3	5,8	28,9	59,84 ± 0,6	12,57 ± 0,3
3	3ATH/7IFR/EP	V-1	0,9	13,6	28,5	58,82 ± 0,7	14,54 ± 0,6
4	3ATH _{OA} /7IFR/EP	V-0	1,0	2,5	30,7	66,15 ± 0,3	21,54 ± 0,2
5	3ATH _{Tw80} /7IFR/EP	V-0	0,8	3,2	29,4	64,22 ± 0,5	19,83 ± 0,5
6	3ATH _{PEI} /7IFR/EP	V-0	0,6	0,8	31,1	67,80 ± 0,2	22,68 ± 0,1
7	1ATH _{PEI} /9IFR/EP	V-0	3,4	2,6	29,8	62,89 ± 0,1	20,15 ± 0,2
8	5ATH _{PEI} /5IFR/EP	V-1	3,1	15,4	28,1	68,44 ± 0,5	23,46 ± 0,4

9	10ATH _{PEI} /EP	Không xếp hạng	Cháy hết	-	22,8	71,65 ± 0,4	29,70 ± 0,3
---	--------------------------	----------------	----------	---	------	-------------	-------------

^at₁: Thời gian tự dập tắt sau lần đánh lửa đầu tiên; ^bt₂: Thời gian tự dập tắt sau lần đánh lửa thứ hai

3.2.2.2. Tính chất nhiệt của vật liệu polyme compozit trên nền nhựa epoxy có chứa phụ gia nano nhôm hydroxit

Phân tích phổ TGA/DTG (hình 3.29, bảng 3.6) cho thấy EP phân hủy qua hai giai đoạn, còn 0,12 % khối lượng ở 900 °C, trong khi 10APP@PEI/EP tạo 14,75 % than nhờ cacbon hóa từ sản phẩm phân hủy APP; mẫu 10nATH_{PEI}/EP có T_{max2} tăng 40,28 °C và 7,62 % than, chứng tỏ nATH_{PEI} tăng cường ổn định oxy hóa nhiệt, còn 3nATH_{PEI}/7IFR/EP đạt than cao nhất (17,98 %) và T_{max2} tăng 20,61 °C so với 10APP@PEI/EP, phản ánh hiệu ứng hiệp đồng của APP@PEI và nATH_{PEI} qua việc hình thành nhôm photphat bền nhiệt.



Hình 3.23. Giản đồ TGA (a) và DTG (b) của EP và các mẫu compozit của nó trong môi trường không khí

Bảng 3.5. Dữ liệu phân tích nhiệt trọng lượng trong môi trường không khí của nhựa EP và các mẫu compozit chứa phụ gia nATH của nó

Mẫu	T _{5%} ^a (°C)	T _{max1} ^b (°C)	T _{max2} ^c (°C)	Cặn than ở 900°C (%)
EP	317,54	368,31	714,15	0,12
10APP@PEI/EP	316,24	339,72	659,15	14,75
10ATH _{PEI} /EP	322,2	361,12	764,43	7,62
3ATH _{PEI} /7IFR/EP	314,21	341,65	679,76	17.98

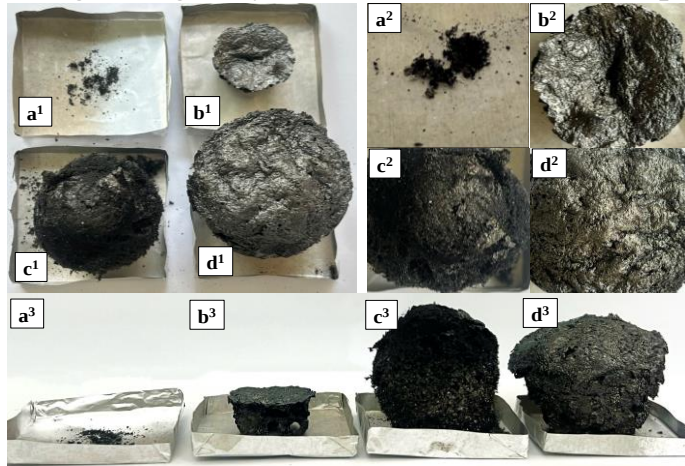
^aT_{5%}: Nhiệt độ khi mất 5% khối lượng;

^{b, c}T_{max}: Nhiệt độ khi tốc độ phân hủy lớn nhất

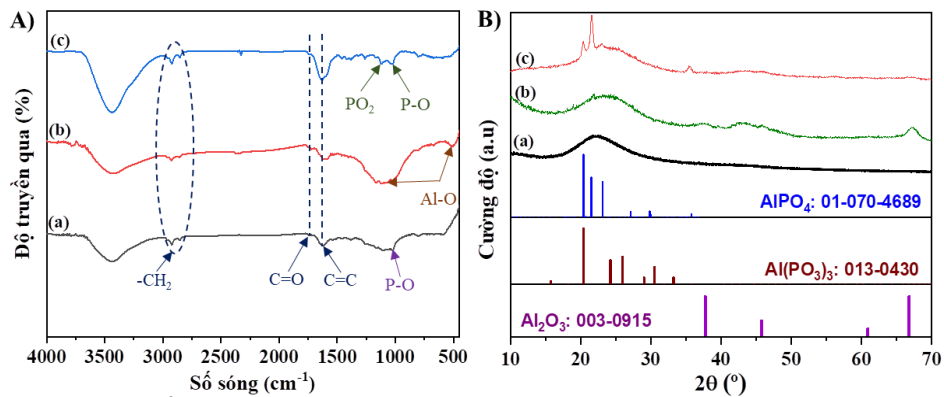
3.2.2.3. Cơ chế chống cháy của vật liệu polyme compozit trên nền nhựa epoxy có chứa phụ gia nano nhôm hydroxit

Dựa trên đánh giá hình ảnh than (hình 3.30), phân tích FT-IR (hình 3.31A), XRD (hình 3.31B) và SEM-EDX (hình 3.32), cơ chế chống cháy của nanocompozit epoxy chứa nATH được đề xuất là: APP@PEI phân hủy sinh ra axit phosphoric và khí NH₃, H₂O sẽ làm loãng tác nhân cháy, trong khi nATH phân hủy tạo H₂O và Al₂O₃ phản ứng với sản phẩm APP thành AlPO₄ bền nhiệt, giúp gia cường lớp than. Nhờ đó, lớp than của 3nATH_{PEI}/7IFR/EP đặc chắc, liên tục và bền

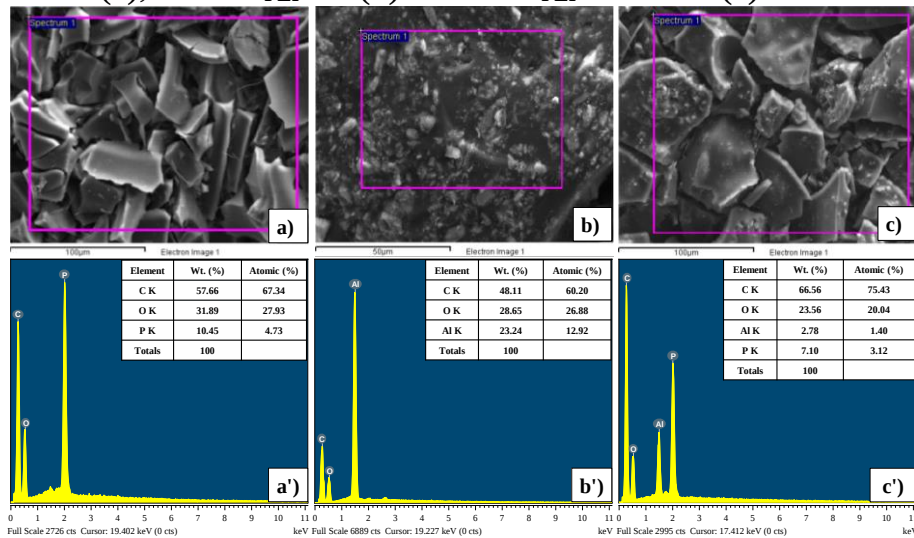
vững hơn, tạo cơ chế chống cháy pha ngưng tụ hiệu quả, rào cản truyền nhiệt và khối, nâng cao khả năng chống cháy; cơ chế dự kiến được mô phỏng ở hình 3.33.



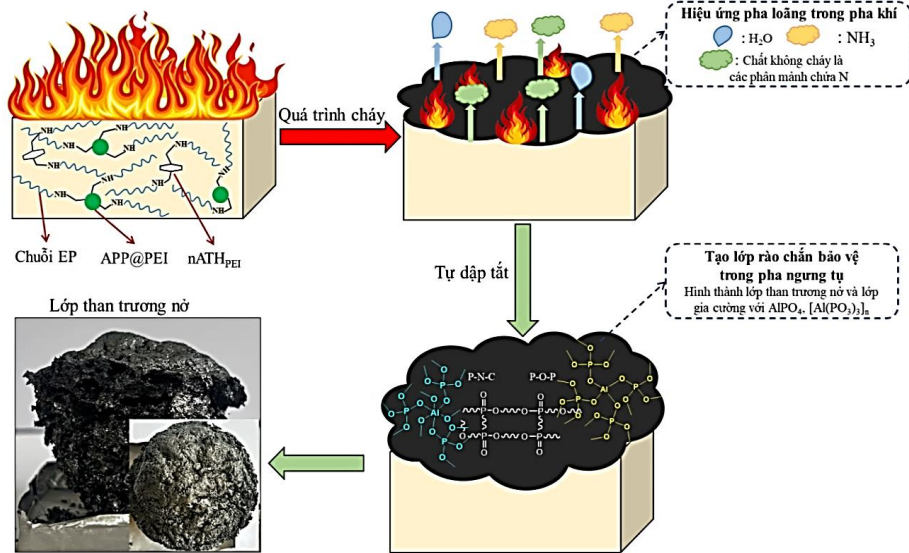
Hình 3.24. Hình ảnh cấu trúc than của EP và các mẫu composit của nó sau khi nung ở 900 °C: EP (a); 10ATH_{PEI}/EP (b); 10APP@PEI/EP (c) và 3ATH_{PEI}/7IFR/EP (d)



Hình 3.25. Phổ FT-IR (A) và XRD (B) của cặn than các mẫu composit: 10APP@PEI/EP (a), 10ATH_{PEI}/EP (b) và 3ATH_{PEI}/7IFR/EP (c) sau khi nung ở 900 °C

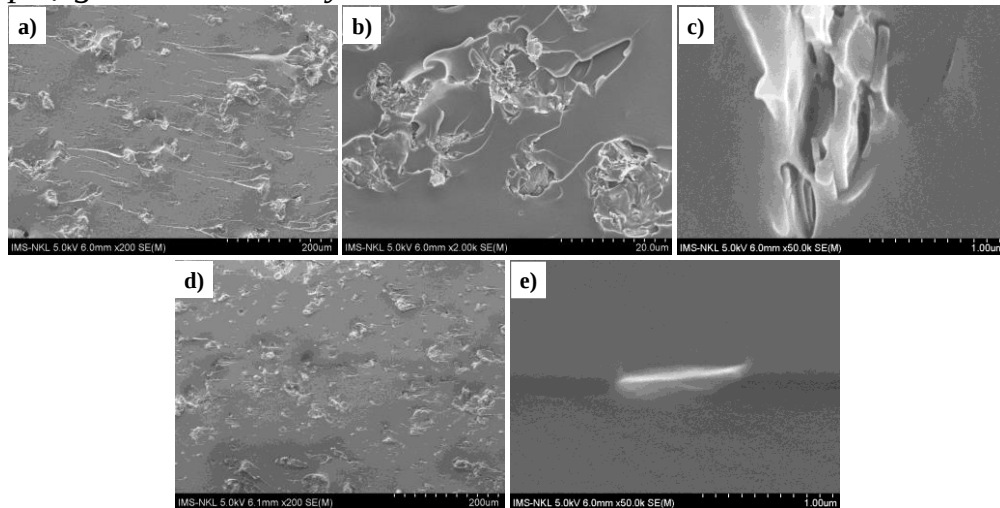


Hình 3.26. Ảnh SEM và giản đồ EDX của cặn than của các mẫu 10APP@PEI/EP (a, a'), 10ATH_{PEI}/EP (b, b') và 3ATH_{PEI}/7IFR/EP (c, c') sau khi nung ở 900 °C



Hình 3.27. Hình ảnh minh họa cơ chế chống cháy của mẫu nanocompozit 3nATH_{PEI}/7IFR/EP

3.2.2.4. Tính chất cơ học của vật liệu polyme composit trên nền nhựa epoxy có chứa phụ gia nano nhôm hydroxit



Hình 3.28. Ảnh SEM bề mặt đứt gãy của các mẫu nanocompozit nền nhựa EP sau thử nghiệm kéo: 3nATH/7IFR/EP (a, b, c) và 3nATH_{PEI}/7IFR/EP (d, e)

Việc bổ sung APP@PEI đơn lẻ làm suy giảm rõ rệt cơ tính của nhựa EP (bảng 3.5), trong khi thay thế một phần bằng nATH chưa xử lý không cải thiện được do hiện tượng kết tụ, khuyết tật và tương thích kém với nền polyme (ảnh SEM, hình 3.34). Ngược lại, nATH xử lý bề mặt (nATH_{PEI}) mang lại hiệu ứng gia cường đáng kể: hệ 3nATH_{PEI}/7IFR/EP có độ bền kéo và va đập tăng lần lượt 13,30% và 80,43% so với 10APP@PEI/EP nhờ phân tán đồng đều và bám dính giao diện tốt. Kết quả cho thấy cơ tính nanocompozit tăng theo hàm lượng nATH_{PEI}, với công thức 3 wt% nATH_{PEI} và 7 wt% APP@PEI là tối ưu, vừa đảm bảo chống cháy vừa duy trì cơ tính ưu việt.

3.2.3. Kết quả nghiên cứu chế tạo vật liệu polyme composit chống cháy trên nền nhựa epoxy sử dụng nano hydrotalcit

3.2.3.1. Tính chất chống cháy của vật liệu polyme composit trên nền nhựa epoxy có chứa phụ gia nano hydrotalcit

Khả năng chống cháy của nanocompozit epoxy được đánh giá bằng UL-94 và LOI, kết quả tổng hợp trong bảng 3.7. Bổ sung 10% APP@PEI nâng LOI từ 21,1%

lên 28,9% và đạt V-0, trong khi thay thế 3% nHT chưa biến tính làm giảm UL-94 xuống V-1 và LOI 25,9% do kết tụ hạt. Sử dụng HT biến tính DOPO (DOPO-HT) cải thiện hiệu quả nhờ hiệp đồng với APP@PEI, tăng theo tỷ lệ DOPO:HT đến 3:1, trong đó 3HT₃/7IFR/EP đạt LOI 32% và thời gian tự tắt ngắn nhất, còn tỷ lệ 4:1 giảm hiệu quả; do đó, thành phần tối ưu là 7% APP@PEI và 3% HT₃ (DOPO:HT = 3:1).

Bảng 3.6. Khả năng chống cháy và tính chất cơ học của nhựa EP và các mẫu composit của nó chứa phụ gia nHT

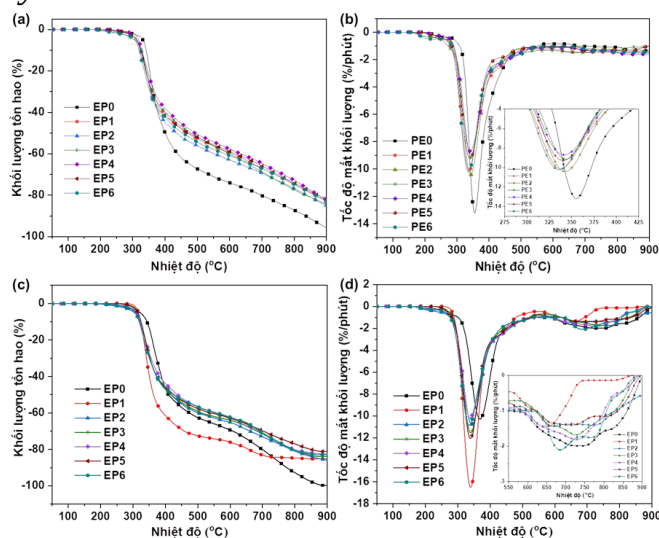
TT	Mẫu	UL94-V (3,2 mm)			LOI (%)	Độ bền kéo (MPa)	Độ bền va đập (KJ/m ²)
		Đánh giá	t_1^a (s)	t_2^b (s)			
1	EP	Không xếp hạng	Cháy hết	-	21,1	83,69 ± 0,2	45,92 ± 0,1
2	10APP@PEI/EP	V-0	3,3	5,8	28,9	59,84 ± 0,6	12,57 ± 0,3
3	3HT ₃ /7IFR*/EP	V-1	1,5	14,3	25,9	62,53 ± 0,3	12,62 ± 0,5
4	3HT ₁ /7IFR/EP	V-0	0,8	8,9	27,6	63,08 ± 0,5	18,48 ± 0,2
5	3HT ₂ /7IFR/EP	V-0	1,0	3,3	30,7	66,22 ± 0,1	21,65 ± 0,3
6	3HT ₃ /7IFR/EP	V-0	0,7	0,5	32	68,83 ± 0,2	22,58 ± 0,1
7	3HT ₄ /7IFR/EP	V-0	0,9	1,7	30,7	65,36 ± 0,7	19,86 ± 0,4

^a t_1 : Thời gian duy trì sự cháy sau lần đốt đầu tiên; ^b t_2 : Thời gian duy trì sự cháy sau lần đốt thứ hai.

*IFR: APP@PEI

HT₁-HT₄: Các hạt nano HT được biến tính với DOPO theo tỉ lệ khối lượng DOPO: HT = 1:1; 2:1; 3:1; và 4:1.

3.2.3.2. Tính chất nhiệt của vật liệu polyme composit trên nền nhựa epoxy có chứa phụ gia nano hydrotalcit



Hình 3.29. Giảm đồ TGA và DTG của nhựa EP và các mẫu composit của nó trong môi trường khí N₂ (a, b) và không khí (c, d) trong đó: EP0: EP nguyên chất; EP1: 10APP@PEI/EP; EP2: 3HT/7IFR/EP; EP3: 3HT₁/7IFR/EP; EP4: 3HT₂/7IFR/EP; EP5: 3HT₃/7IFR/EP; EP6: 3HT₄/7IFR/EP

Bảng 3.7. Dữ liệu phân tích nhiệt trọng lượng của nhựa EP và các mẫu composit chứa phụ gia nHT của nó

Mẫu	Môi trường khí N ₂			Môi trường không khí			
	T _{5%} ^a (°C)	T _{max} ^b (°C)	Cặn than (%)	T _{5%} (°C)	T _{max} (°C)		Cặn than (%)
					1	2	
EP	331,52	354,95	3,2	317,54	368,31	718,45	0,12
10APP@PEI/EP	309,95	337,37	15,82	316,24	339,72	657,85	14,75
3HT/7IFR/EP	313,38	342,41	13,71	304,44	342,82	781,21	13,57
3HT ₁ /7IFR/EP	304,72	341,12	14,83	315,32	339,93	728,67	15,75
3HT ₂ /7IFR/EP	317,67	343,01	16,22	312,21	337,92	727,72	17,60
3HT ₃ /7IFR/EP	312,01	339,98	17,53	314,77	339,12	724,80	18,90
3HT ₄ /7IFR/EP	306,85	335,83	15,90	306,85	335,21	679,14	17,12

^a T_{5%}: Nhiệt độ khi mất 5% khối lượng

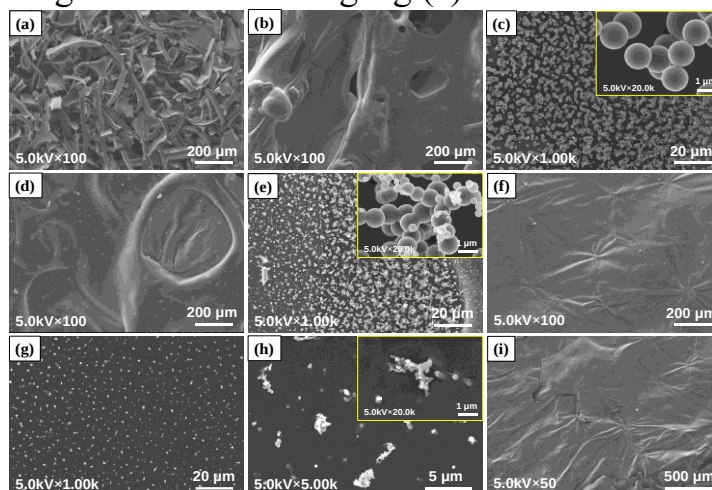
^b T_{max}: Nhiệt độ khi tốc độ phân hủy lớn nhất

Từ kết quả phân tích nhiệt được thể hiện trong hình 3.35 và bảng 3.8 cho thấy so với EP nguyên chất, các mẫu nanocomposit epoxy chứa phụ gia HT kết hợp APP@PEI bắt đầu phân hủy sớm hơn, do chất chống cháy xúc tiến quá trình khử nước và cacbon hóa, từ đó thúc đẩy sự hình thành lớp than bền vững. Đồng thời, tốc độ phân hủy tối đa giảm và lượng than dư tăng rõ rệt, khẳng định vai trò tích cực của chất chống cháy trong việc ổn định cấu trúc nhiệt. Trong môi trường không khí, các mẫu nanocomposit cũng thể hiện khả năng chống oxy hóa tốt hơn, đặc biệt mẫu 3HT₃/7IFR/EP cho hàm lượng than dư cao nhất (17,53% ở 900 °C). Kết quả này chứng tỏ việc bổ sung nano HT lai DOPO đã cải thiện đáng kể tính ổn định nhiệt và khả năng chống cháy của vật liệu nền nhựa EP.

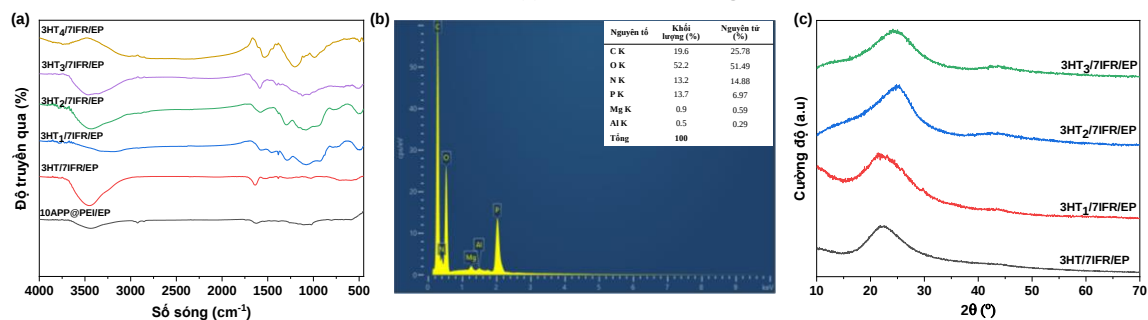
3.2.3.3. Cơ chế chống cháy của vật liệu polyme compozit trên nền nhựa epoxy có chứa phụ gia nano hydrotalcit



Hình 3.30. Ảnh chụp trực quan lớp than của nhựa EP và các mẫu compozit của nó sau khi nung ở 900 °C: Nhìn ngang (a) và nhìn từ trên xuống (b)

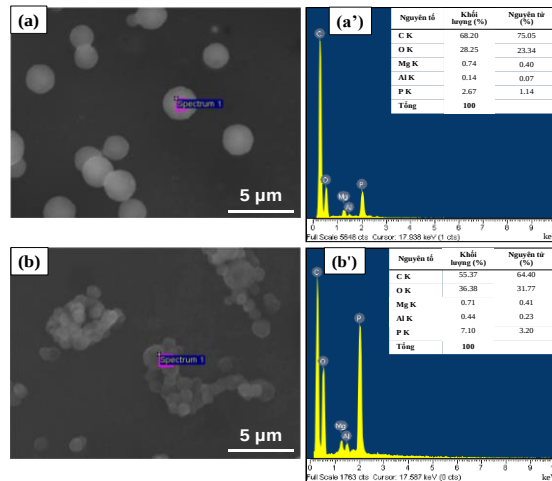


Hình 3.31. Ảnh SEM bề mặt của các mẫu 10APP@PEI/EP (a), 3HT₁/7IFR/EP (b, c), 3HT₂/7IFR/EP (d, e), 3HT₃/7IFR/EP (f–h) và 3HT₄/7IFR/EP (i) sau khi nung ở 900 °C



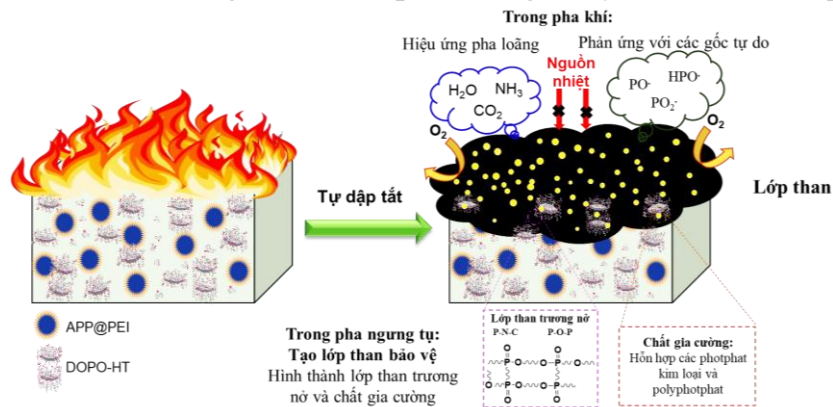
Hình 3.32. Phổ FT-IR (a) của các mẫu, phổ EDX của mẫu 3HT₃/7IFR/EP (b) và giản đồ XRD của các mẫu (c) sau khi nung ở 900 °C

Qua phân tích than dư bằng SEM, FT-IR, XRD và EDX (hình 3.36-3.39) cho thấy việc bổ sung nanohybrid DOPO-HT kết hợp APP@PEI cải thiện rõ lớp than liên tục, đặc chắc, giàu phospho, thay thế lớp than xốp, giòn của 10APP@PEI/EP. Ở mẫu 3HT₃/7IFR/EP, hiệu ứng cộng hưởng giữa DOPO-HT và APP@PEI tạo cấu trúc than tương đối ổn định, với P–N–C, polyphosphat và phosphat kim loại cũng có tính bền nhiệt.



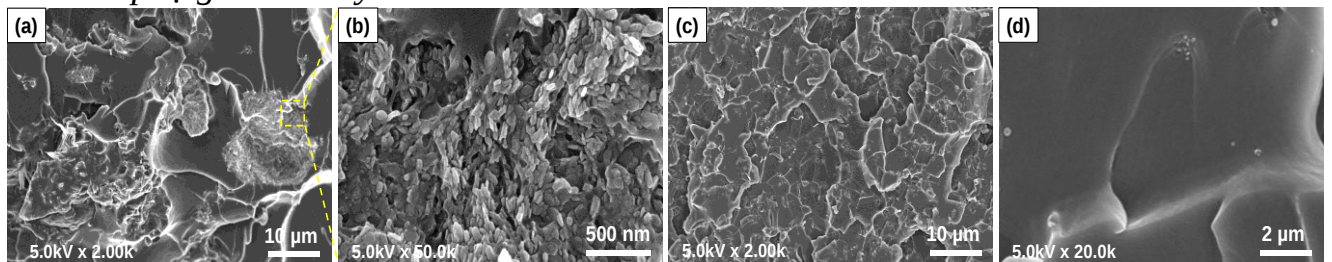
Hình 3.33. Kết quả phân tích EDX của các hạt hình cầu trên bề mặt lớp than hóa của các mẫu 3HT₁/7IFR/EP (a, a') và 3HT₃/7IFR/EP (b, b')

Cơ chế chống được cháy đề xuất như hình 3.40 là sự hiệp đồng giữa pha khí (triệt tiêu gốc tự do, giải phóng khí không cháy) và pha rắn (hình thành lớp than giàu phospho bền chắc), nâng cao hiệu quả chống cháy của nanocompozit epoxy.



Hình 3.34. Hình ảnh minh họa cơ chế chống cháy của nanocompozit nền nhựa EP chứa APP@PEI và vật liệu hai DOPO-HT

3.2.3.4. Tính chất cơ học của vật liệu polyme composit trên nền nhựa epoxy có chứa phụ gia nano hydrotalcit



Hình 3.35. Ảnh SEM bề mặt đứt gãy của các mẫu nanocompozit nền nhựa EP sau thử nghiệm kéo: 3HT/7IFR/EP (a, b) và mẫu 3HT₃/7IFR/EP (c, d)

Kết quả đo cơ tính (bảng 3.7) cho thấy sự có mặt của APP@PEI làm giảm độ bền kéo và độ bền va đập do hiện tượng kết tụ hạt và khả năng tương thích kém (thể hiện trong hình 3.41a, b). Việc thay thế một phần APP@PEI bằng HT chưa biến tính chỉ mang lại sự cải thiện hạn chế vì hiện tượng kết tụ vẫn tồn tại (hình 3.23a, b; 3.41a, b). Trong khi đó, nếu dùng HT được biến tính với DOPO, vật liệu thể hiện hiệu quả gia cường rõ rệt, đặc biệt ở tỉ lệ DOPO:HT = 3:1, nhờ khả năng phân tán tốt trong nền nhựa EP (hình 3.22d; 3.23c, d; 3.41c, d). Khi tăng tỉ lệ lên 4:1, nanocompozit lại có cơ tính suy giảm nhẹ do lượng hạt nano gia cường giảm

và sự có mặt của DOPO cản trở quá trình đóng rắn của EP. Những kết quả này khẳng định rằng tỉ lệ 3:1 là tối ưu cho nanocompozit chứa hydrotalcit biến tính.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

1. Kết luận

- Đã tổng hợp thành công nZB có công thức $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bằng phương pháp kết tủa với axit oleic; hạt dạng tấm mỏng, đường kính 1,0-1,5 μm , bề dày ~90 nm, kỵ nước và tương hợp tốt với nhựa PP.

- Đã tổng hợp thành công nATH bằng phương pháp thủy nhiệt, hạt dạng tấm lục giác, đường kính 200-300 nm, bề dày ~50 nm; sau khi biến tính bằng PEI phân tán đồng đều trong nhựa EP.

- Đã tổng hợp thành công nHT bằng phương pháp đồng kết tủa hạt dạng tấm đồng đều, đường kính 150-200 nm, bề dày ~20 nm; sau khi lai hóa với DOPO có khả năng tương hợp tốt, phân tán đều trong EP.

- Đã chế tạo thành công hệ vật liệu polyme compozit chống cháy trên nền nhựa PP, trong đó sự kết hợp giữa các phụ gia nZB, RP và EG tạo nên hiệu ứng hiệp đồng rõ rệt. Mẫu 7nZB/7RP/7EG/PP đạt phân loại chống cháy UL-94 V-1, có chỉ số LOI = 23,7% và duy trì tốt các tính chất cơ học so với vật liệu nền.

- Đã chế tạo thành công hệ vật liệu polyme compozit chống cháy trên nền nhựa EP, với sự phối hợp giữa hạt nATH_{PEI} , vật liệu nanohybrid DOPO-HT và APP@PEI tạo nên hiệu ứng hiệp đồng mạnh mẽ. Các mẫu $3\text{nATH}_{\text{PEI}}/7\text{IFR}/\text{EP}$ và $3\text{HT}_3/7\text{IFR}/\text{EP}$ đạt phân loại UL-94 V-0, có chỉ số LOI > 30%, đồng thời hạn chế được đáng kể sự suy giảm cơ tính so với vật liệu nền. Cơ chế chống cháy được xác định dựa trên tác dụng hiệp đồng của các thành phần phụ gia trong hệ vật liệu.

2. Kiến nghị

Từ các kết quả nghiên cứu đạt được, luận án đã khẳng định hiệu quả và tiềm năng ứng dụng của các vật liệu vô cơ dạng nano như nZB, nATH và nHT trong chế tạo polyme nanocompozit chống cháy, đặc biệt khi được biến tính bề mặt hoặc lai ghép với các hợp chất hữu cơ không chứa halogen. Các phụ gia nano vô cơ góp phần quan trọng trong việc nâng cao khả năng chống cháy, tính ổn định nhiệt và cơ học của vật liệu, đồng thời mở ra hướng phát triển các hệ vật liệu lai vô cơ – hữu cơ có hiệu quả cao và thân thiện môi trường. Trong thời gian tới, hướng nghiên cứu này cần được tiếp tục phát triển theo hướng tối ưu hóa quá trình tổng hợp, cải thiện khả năng phân tán và mở rộng ứng dụng trên các hệ polyme khác, góp phần thúc đẩy ứng dụng vật liệu polyme compozit chống cháy trong thực tiễn sản xuất.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ

- [1]. Cong Doanh Truong, Thi Nhung Hac, Thi Hanh Nguyen, Thi Thu Hien Nguyen, Tien Dat Doan, Minh Tan Vu, Mai Ha Hoang, (2022), “Synthesis of Nanoplatelet Zinc Borate and its Combination with Expandable Graphite and Red Phosphorus as Flame Retardants for Polypropylene”, VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology, Vol. 38 (No. 3), pp. 86-96, <https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5402>.
- [2]. Truong Cong Doanh, Nhung Hac Thi, Hong Tham Nguyen, Ho Thi Oanh, Tien Dat Doan, Nguyen Duc Tuyen, Minh-Tan Vu, Mai Ha Hoang (2025), “Preparation and synergistic effect of aluminum hydroxide nanoplates on the fire resistance and thermal stability of the intumescent flame retardant epoxy composite”, RSC Advances, Vol. 15, pp. 16814–16825, <https://doi.org/10.1039/D5RA00231A>.
- [3]. Nguyen Hong Tham, Nhung Hac Thi, Truong Cong Doanh, Tran Duc Long, Ho Thi Oanh, Tien Dat Doan, Nguyen Duc Tuy, Minh-Tan Vu, Mai Ha Hoang (2025), “Enhancement in the fire resistant efficiency of epoxy resin by synergistic effect between metal-organic frameworks and polyethyleneimine-modified ammonium polyphosphate”, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội, Tập 61, Số 7V, trang 170-180, 7/2025, <http://doi.org/10.57001/huih5804.2025.298>.
- [4]. Nhung Hac Thi, Truong Cong Doanh, Hong Tham Nguyen, Ho Thi Oanh, Tien Dat Doan, Mai Ha Hoang (2025), “DOPO-Intercalated Layered Double Hydroxide: A Synergistic Flame-Retardant Nanohybrid for High Performance Epoxy Composite”, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 0, e57993, <https://doi.org/10.1002/app.57993>.