

**BỘ CÔNG THƯƠNG
TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHIỆP HÀ NỘI**



TRƯỜNG CÔNG DOANH

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

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KỸ THUẬT HÓA HỌC

Hà Nội - 2025

**BỘ CÔNG THƯƠNG
TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHIỆP HÀ NỘI**



TRƯỜNG CÔNG DOANH

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

Ngành: Kỹ thuật hóa học
Mã số: 9.52.03.01

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KỸ THUẬT HÓA HỌC

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:
1. PGS.TS. HOÀNG MAI HÀ
2. PGS.TS. VŨ MINH TÂN

Hà Nội - 2025

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan nội dung luận án là công trình nghiên cứu của riêng tôi dưới sự hướng dẫn khoa học của PGS.TS. Hoàng Mai Hà và PGS.TS. Vũ Minh Tân. Những kết quả nghiên cứu được trình bày trong luận án là trung thực, không sao chép từ bất cứ công trình nghiên cứu nào khác.

Hà Nội, ngày 30 tháng 12 năm 2025

Trương Công Doanh

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, tôi xin được gửi lời cảm ơn chân thành tới Ban Giám hiệu, Trung tâm Đào tạo Sau đại học, khoa Công nghệ Hóa, trường Đại học Công nghiệp Hà Nội đã tạo điều kiện thuận lợi cho tôi hoàn thành quá trình học tập và nghiên cứu.

Tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới PGS.TS Hoàng Mai Hà và PGS.TS. Vũ Minh Tân đã luôn tận tình hướng dẫn, định hướng khoa học và động viên tôi trong quá trình nghiên cứu và hoàn thành luận án.

Tôi cũng xin cảm ơn các anh chị em tại Phòng Vật liệu tiên tiến và các phòng nghiên cứu khác thuộc Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tận tình giúp đỡ, hỗ trợ tôi trong quá trình nghiên cứu và thực hiện luận án.

Xin cảm ơn các thầy cô giáo, các đồng nghiệp đã có những lời khuyên quý báu cho tôi trong quá trình thực hiện luận án.

Cuối cùng, tôi xin bày tỏ lòng biết ơn tới gia đình đã luôn bên cạnh động viên, giúp đỡ, hỗ trợ tôi trong suốt quá trình nghiên cứu và hoàn thành luận án.

Xin chân thành cảm ơn!

MỤC LỤC

	TRANG
LỜI CAM ĐOAN.....	i
LỜI CẢM ƠN	ii
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ TỪ VIẾT TẮT	ix
DANH MỤC BẢNG BIỂU	xii
DANH MỤC HÌNH ẢNH	xiii
MỞ ĐẦU	1
1. Lý do lựa chọn đề tài.....	1
2. Mục đích, đối tượng và phạm vi nghiên cứu của luận án.....	3
3. Nội dung nghiên cứu	3
4. Phương pháp nghiên cứu.....	4
5. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn.....	5
6. Bố cục của luận án	6
CHƯƠNG 1 - TỔNG QUAN	7
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	7
1.1.1. Tổng quan về cơ chế cháy của vật liệu polyme và cơ chế hoạt động của các chất phụ gia trong việc chống cháy	7
1.1.1.1. Cơ chế cháy của vật liệu polyme.....	7
1.1.1.2. Cơ chế hoạt động của các chất phụ gia trong việc chống cháy	9
1.1.2. Một số chất phụ gia chống cháy hiện nay	12
1.1.2.1. Chất chống cháy chứa halogen.....	12
1.1.2.2. Chất chống cháy chứa photpho	12
1.1.2.3. Chất chống cháy dạng phòng nổ	14
1.1.2.4. Chất chống cháy vô cơ.....	15

1.2. TỔNG QUAN VỀ MỘT SỐ VẬT LIỆU CHỐNG CHÁY CẤU TRÚC NANO	18
1.2.1. Tổng quan về nano kẽm borat và ứng dụng làm phụ gia chống cháy ..	18
1.2.1.1. Tổng quan về kẽm borat.....	18
1.2.1.2. Một số phương pháp tổng hợp nano kẽm borat.....	19
1.2.1.3. Một số kết quả nghiên cứu sử dụng nano kẽm borat làm phụ gia chống cháy	22
1.2.2. Tổng quan về nano nhôm hydroxit và ứng dụng làm phụ gia chống cháy	23
1.2.2.1. Tổng quan về nhôm hydroxit.....	23
1.2.2.2. Một số phương pháp tổng hợp nano nhôm hydroxit.....	24
1.2.2.3. Một số kết quả nghiên cứu sử dụng nano nhôm hydroxit làm phụ gia chống cháy.....	28
1.2.3. Tổng quan về nano hydrotalcit và ứng dụng làm phụ gia chống cháy .	29
1.2.3.1. Tổng quan về hydrotalcit	29
1.2.3.2. Một số phương pháp tổng hợp nano hydrotalcit	31
1.2.3.3. Một số kết quả nghiên cứu sử dụng nano hydrotalcit làm phụ gia chống cháy	33
1.3. TỔNG QUAN VỀ TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO POLYME NANOCOMPOZIT CHỐNG CHÁY TRÊN NỀN NHỰA POLYPROPYLEN VÀ NHỰA EPOXY	34
1.3.1. Tình hình nghiên cứu chế tạo polyme nanocompozit chống cháy trên nền nhựa nhiệt dẻo polypropylen	34
1.3.1.1. Tổng quan về nhựa nhiệt dẻo polypropylen.....	34
1.3.1.2. Một số kết quả nghiên cứu chế tạo vật liệu nanocompozit chống cháy trên nền nhựa polypropylen	36
1.3.2. Tình hình nghiên cứu chế tạo polyme nanocompozit chống cháy trên nền nhựa nhiệt rắn epoxy	39

1.3.2.1. Tổng quan về nhựa nhiệt rắn epoxy	39
1.3.2.2. Một số kết quả nghiên cứu chế tạo vật liệu nanocompozit chống cháy trên nền nhựa epoxy	41
CHƯƠNG 2 - THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	47
2.1. HÓA CHẤT, THIẾT BỊ NGHIÊN CỨU.....	47
2.1.1. Hóa chất nghiên cứu	47
2.1.1.1. Hóa chất nghiên cứu tổng hợp các vật liệu vô cơ dạng tấm nano	47
2.1.1.2. Nguyên liệu, hóa chất nghiên cứu chế tạo polyme composít chống cháy	48
2.1.2. Thiết bị nghiên cứu	49
2.2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VÀ CHẾ TẠO VẬT LIỆU.....	49
2.2.1. Nghiên cứu tổng hợp các hạt vật liệu vô cơ dạng tấm nano	49
2.2.1.1. Tổng hợp nano kẽm borat	49
2.2.1.2. Tổng hợp nano nhôm hydroxit	50
2.2.1.3. Tổng hợp nano hydrotalcit.....	51
2.2.2. Biến tính các hạt vật liệu cấu trúc nano	53
2.2.2.1. Biến tính bề mặt của các tấm nano nhôm hydroxit.....	53
2.2.2.2. Biến tính các tấm nano hydrotalcit bằng tác nhân hữu cơ có khả năng chống cháy.....	54
2.2.3. Nghiên cứu chế tạo các polyme composít chống cháy	54
2.2.3.1. Chế tạo polyme composít chống cháy trên nền nhựa polypropylen ..	54
2.2.3.2. Chế tạo polyme composít chống cháy trên nền nhựa epoxy.....	55
2.3. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU HÌNH THÁI, CẤU TRÚC, TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU	58
2.3.1. Các phương pháp nghiên cứu hình thái, cấu trúc của vật liệu	58
2.3.1.1. Phương pháp phổ hồng ngoại.....	58
2.3.1.2. Giảm nhiễu xạ tia X	58

2.3.1.3. Kính hiển vi điện tử quét	58
2.3.2. Các phương pháp nghiên cứu tính chất của vật liệu	59
2.3.2.1. Xác định khả năng phân tán của vật liệu cấu trúc nano trong nền polyme	59
2.3.2.2. Đánh giá khả năng phân tán của vật liệu nano bằng EDX-mapping	59
2.3.2.3. Phân tích nhiệt trọng lượng	59
2.3.2.4. Xác định tính chất chống cháy theo chỉ số oxi giới hạn	59
2.3.2.5. Xác định tính chất chống cháy theo phương pháp đo cháy đứng UL94-V.....	60
2.3.2.6. Các phương pháp xác định tính chất cơ học	61
2.3.2.7. Phương pháp xác định hình thái cấu trúc than của vật liệu polyme composit.....	62
CHƯƠNG 3 - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	63
3.1. KẾT QUẢ TỔNG HỢP CÁC HẠT VÔ CƠ DẠNG TẤM NANO	63
3.1.1. Hình thái, cấu trúc và tính chất của vật liệu nano kẽm borat.....	63
3.1.1.1. Hình thái và cấu trúc của hạt nano kẽm borat tổng hợp được	63
3.1.1.2. Tính chất nhiệt của nano kẽm borat.....	65
3.1.1.3. Tính kỵ nước của hạt nano kẽm borat.....	66
3.1.2. Hình thái, cấu trúc và tính chất của vật liệu nano nhôm hydroxit	66
3.1.2.1. Hình thái và cấu trúc của hạt nano nhôm hydroxit tổng hợp được...	66
3.1.2.2. Tính chất nhiệt của nano nhôm hydroxit	71
3.1.2.3. Nghiên cứu biến tính bề mặt hạt nano nhôm hydroxit bằng tác nhân hữu cơ.....	72
3.1.3. Hình thái, cấu trúc và tính chất của vật liệu nano hydrotalcit	75
3.1.3.1. Hình thái và cấu trúc của hạt nano hydrotalcit tổng hợp được	75
3.1.3.2. Tính chất nhiệt của nano hydrotalcit	80

3.1.3.3. Nghiên cứu biến tính hạt nano hydrotalcit bằng tác nhân hữu cơ có khả năng chống cháy.....	80
3.2. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO POLYME NANOCOMPOZIT CHỐNG CHÁY	89
3.2.1. Kết quả nghiên cứu chế tạo vật liệu polyme compozit chống cháy trên nền nhựa polypropylen có sử dụng nano kẽm borat	89
3.2.1.1. Tính chất chống cháy của vật liệu polyme compozit trên nền nhựa polypropylen có chứa phụ gia nano kẽm borat.....	89
3.2.1.2. Tính chất nhiệt của vật liệu polyme compozit trên nền nhựa polypropylen có chứa phụ gia nano kẽm borat.....	92
3.2.1.3. Tính chất cơ học của vật liệu polyme compozit trên nền nhựa polypropylen có chứa phụ gia nano kẽm borat.....	95
3.2.2. Kết quả nghiên cứu chế tạo vật liệu polyme compozit chống cháy trên nền nhựa epoxy có sử dụng nano nhôm hydroxit	97
3.2.2.1. Tính chất chống cháy của vật liệu polyme compozit trên nền nhựa epoxy có chứa phụ gia nano nhôm hydroxit	97
3.2.2.2. Tính chất nhiệt của vật liệu polyme compozit trên nền nhựa epoxy có chứa phụ gia nano nhôm hydroxit	99
3.2.2.3. Cơ chế chống cháy của vật liệu polyme compozit trên nền nhựa epoxy có chứa phụ gia nano nhôm hydroxit.....	100
3.2.2.4. Tính chất cơ học của vật liệu polyme compozit trên nền nhựa epoxy có chứa phụ gia nano nhôm hydroxit.....	106
3.2.3. Kết quả nghiên cứu chế tạo vật liệu polyme compozit chống cháy trên nền nhựa epoxy có sử dụng nano hydrotalcit.....	108
3.2.3.1. Tính chất chống cháy của vật liệu polyme compozit trên nền nhựa epoxy có chứa phụ gia nano hydrotalcit	108
3.2.3.2. Tính chất nhiệt của vật liệu polyme compozit trên nền nhựa epoxy có chứa phụ gia nano hydrotalcit	110

3.2.3.3. <i>Cơ chế chống cháy của vật liệu polyme compozit trên nền nhựa epoxy có chứa phụ gia nano hydrotalcit</i>	112
3.2.3.4. <i>Tính chất cơ học của vật liệu polyme compozit trên nền nhựa epoxy có chứa phụ gia nano hydrotalcit</i>	120
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....	123
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ CỦA LUẬN ÁN	126
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	127

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ TỪ VIẾT TẮT

Viết tắt	Nghĩa tiếng Anh	Nghĩa tiếng Việt
ATH	Aluminum hydroxide	Nhôm hydroxit - $\text{Al}(\text{OH})_3$
APP	Ammonium polyphosphate	Amoni polyphosphat
APP@PEI		APP đã được biến đổi chức năng thông qua việc gắn polyethylenimine
CNTs	Carbon nanotubes	Ống nano cacbon
CTAB	Cetyltrimethyl ammonium bromide	Chất hoạt động bề mặt CTAB
1D	One-dimentional	Một chiều
2D	Two-dimensional	Hai chiều
DiDOPO	phenethyl-bridged DOPO derivative	dẫn xuất DOPO bắc cầu phenethyl
DOPO	9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphenanthrene-10-oxide	
DPER	Dipentaerythritol	
DTG	Derivative Thermogravimetry	Phân tích nhiệt trọng lượng vi sai
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy.	Phổ tán xạ năng lượng tia X
EEA	Ethylene ethyl acrylate	
EG	Expanded Graphite	Than chì phồng nở
EP	Epoxy	Nhựa epoxy
EVA	Ethylene vinyl acetate	
FE-SEM	Field Emission Scanning Electron Microscope	Kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường
FT-IR	Fourier-transform infrared	Phổ hồng ngoại biến đổi

	spectroscopy	Fourier
GO	Graphene oxide	Graphene ôxít
HĐBM		Chất hoạt động bề mặt
HDPE	High density polyethylene	Polyetylen tỷ trọng cao
HT	Hydrotalcite	Hydrotalcit
IFR	Intumescent flame retardant	Chất chống cháy dạng phồng nở
LDH	Layered double hydroxide	Hydroxit phân lớp kép
LDPE	Low-density polyethylene	Polyetylen tỷ trọng thấp
LLDPE	Linear Low Density Polyethylene	Polyethylene mạch thẳng tỷ trọng thấp
LOI	Limiting oxygen index	Chỉ số oxy giới hạn
MH	Magnesium hydroxide	Magiê hydroxit – $Mg(OH)_2$
MMT	Montmorillonite	Khoáng sét montmorillonit
MWCNT	Multiwalled carbon nanotubes	Ống nano cacbon đa tường
nATH	Nano aluminum trihydroxit	Nano nhôm hydroxit - $Al(OH)_3$
nHT	Nano hydrotalcite	Nano hydrotalcit
nZB	Nano zinc borate	Nano kẽm borat
OA	Oleic acid	Axít oleic
OMMT	Organically modified MMT	MMT biến tính hữu cơ
PE	Polyethylene	Nhựa Polyetylen
PEG	Poly(ethylene glycol)	Chất hoạt động bề mặt PEG
PEI	Polyethyleneimine	Polyetylenimin
PER	Pentaerythritol	Pentaerythritol
PET	Polyethylene terephthalate	Nhựa PET
PHRR	Peak of heat release rate	Đỉnh tốc độ tỏa nhiệt

PMMA	Polymethyl methacrylate	Nhựa PMMA
PP	Polypropylene	Nhựa Polypropylen
PVA	Poly(vinyl alcohol)	Nhựa PVA
PVC	Polyvinyl clorua	Nhựa PVC
PS	Polystyrene	Nhựa PS
PVP	Polyvinylpyrrolidone	Nhựa PVP
RP	Red Phosphorus	Phốt pho đỏ
Py-GC/MS	Pyrolysis Gas Chromatography-Mass Spectrometry	Sắc ký khí nhiệt phân khối phổ
SDBS	Sodium dodecylbenzenesulfonate	Natri dodecyl benzen sulfonat
SDS	Sodium dodecyl sulfate	Natri dodecyl sulfat
SEM	Scanning Electron Microscope	Kính hiển vi điện tử quét
NLS	Sodium lauryl sulfate	Natri lauryl sulfat
TEA	Triethanolamine	
TEM	Transmission electron microscopy	Kính hiển vi điện tử truyền qua
TGA	Thermogravimetric Analysis	Phân tích nhiệt trọng lượng
Tw80	Polysorbate 80	Chất hoạt động bề mặt Tween80
ZB	Zinc borate	Kẽm borat
UZB	Ultrafine zinc borate	Kẽm borat siêu mịn
XRD	X-Ray Diffraction	Giản đồ nhiễu xạ tia X

DANH MỤC BẢNG BIỂU

Bảng 1.1. Một số hợp chất kẽm borat thương mại.....	18
Bảng 2.1. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp nHT	53
Bảng 2.2. Thành phần phối trộn của các mẫu compozit trên nền nhựa PP chứa phụ gia nZB.....	55
Bảng 2.3. Thành phần phối trộn của các mẫu compozit trên nền nhựa EP chứa phụ gia nATH.....	56
Bảng 2.4. Thành phần phối trộn của các mẫu compozit trên nền nhựa EP chứa phụ gia nHT.....	57
Bảng 2.5. Tiêu chí phân loại khả năng chống cháy của vật liệu theo UL94-V	61
Bảng 3.1. Các điều kiện tổng hợp hạt nATH.....	67
Bảng 3. 2. Dữ liệu phân tích nhiệt trọng lượng của HT, DOPO và các mẫu DOPO-HT với tỷ lệ DOPO:HT khác nhau trong môi trường khí nitơ (N ₂) ...	85
Bảng 3.3. Khả năng chống cháy và tính chất cơ học của nhựa PP	90
Bảng 3.4. Dữ liệu phân tích nhiệt trọng lượng trong môi trường không khí của nhựa PP và mẫu compozit 7n-ZB/7RP/7EG/PP	93
Bảng 3.5. Khả năng chống cháy và tính chất cơ học của nhựa EP và các mẫu vật liệu compozit của nó chứa phụ gia nATH	97
Bảng 3.6. Dữ liệu phân tích nhiệt trọng lượng trong môi trường không khí của nhựa EP và các mẫu compozit của nó chứa phụ gia nATH.....	99
Bảng 3.7. Khả năng chống cháy và tính chất cơ học của nhựa EP và các mẫu compozit của nó chứa phụ gia nHT	109
Bảng 3.8. Dữ liệu phân tích nhiệt trọng lượng của nhựa EP và các mẫu compozit của nó chứa phụ gia nHT	111

DANH MỤC HÌNH ẢNH

Hình 1.1. Mô hình tam giác cháy với các yếu tố để hình thành và duy trì ngọn lửa ..	7
Hình 1.2. Sơ đồ biểu diễn quá trình đốt cháy điển hình của polyme	8
Hình 1.3. Cấu trúc hóa học của một số phụ gia chống cháy chứa photpho	13
Hình 1.4. Cấu trúc phân tử của Firebrake ZB ($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$) thương mại	19
Hình 1.5. Ảnh SEM của nano kẽm borat kỵ nước dạng đĩa	20
Hình 1.6. Ảnh FE-SEM của sản phẩm nano kẽm borat dạng sợi (a) và ảnh hưởng của hàm lượng kẽm borat đến lượng cacbon của các compozit trên nền PP và HDPE (b)	20
Hình 1.7. Ảnh SEM của $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt ở các điều kiện khác nhau	21
Hình 1.8. Cấu trúc tinh thể của Gibbsite	23
Hình 1.9. Ảnh SEM của hạt nATH được Prabhu tổng hợp kết tủa trong môi trường etanol (a) và Zhang tổng hợp kết tủa trong môi trường nước (b)	25
Hình 1.10. Ảnh SEM (a) và ảnh TEM (b) của thanh nano gibbsite đơn tinh thể được tổng hợp với sự có mặt của CTAB	25
Hình 1.11. Ảnh TEM của nATH được tổng hợp từ tiền chất hữu cơ nhôm alkoxit (a) và được tổng hợp từ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và NH_4OH (b)	26
Hình 1.12. Ảnh FE-SEM của tinh thể gibbsite dạng tấm ở pH=5 (a) và Boehmit ở pH=10 được tổng hợp từ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ và NH_4OH (b)	27
Hình 1.13. Mô hình cấu trúc của vật liệu hydrotalcite nói chung (a) và dạng cấu trúc brucite của hydrotalcite $\text{Mg}/\text{Al} - [\text{CO}_3]^{2-}$ (b)	30
Hình 1.14. Cấu trúc Polypropylen	35
Hình 1.15. Cơ chế hình thành lớp than cách nhiệt của polyme nanocompozit ..	43
Hình 2.1. Sơ đồ khối quy trình tổng hợp nZB	50

Hình 2.2. Sơ đồ khối quy trình tổng hợp nATH	51
Hình 2.3. Sơ đồ khối quy trình tổng hợp nHT	52
Hình 2.4. Mô hình thử nghiệm khả năng chống cháy theo phương pháp UL94-V	61
Hình 3.1. Ảnh SEM của hạt nZB không sử dụng các chất HĐBM (a) và có sử dụng chất HĐBM là OA (b).....	63
Hình 3.2. Phổ FT-IR (a) và giản đồ XRD (b) của nZB	64
Hình 3.3. Giản đồ TG và DTG của nZB.....	65
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)	66
Hình 3.5. Giản đồ XRD của các hạt nATH được tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau: (a) 80 °C, (b) 90 °C và (c) 100 °C.....	68
Hình 3.6. Ảnh SEM của các hạt nATH được tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau: (a) 80 °C, (b) 90 °C và (c) 100 °C.....	69
Hình 3.7. Giản đồ XRD của các hạt nATH được tổng hợp ở các thời gian khác nhau: (a) 24h, (b) 48h và (c) 72h.....	70
Hình 3.8. Ảnh SEM của các hạt nATH được tổng hợp ở các thời gian khác nhau: (a) 24h, (b) 48h và (c) 72h.....	71
Hình 3.9. Giản đồ TGA, DTG và DTA của nATH.....	72
Hình 3.10. Phổ FT-IR của nATH trước và sau khi biến tính với các hợp chất hữu cơ: (a) nATH, (b) nATH _{OA} , (c) nATH _{Tw80} và (d) nATH _{PEI}	73
Hình 3.11. 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)	74
Hình 3.12. Giản 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	76

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	77
Hình 3.14. Ảnh SEM của các mẫu nHT thu được ở các thời gian già hóa khác nhau: (a) 14h, (b) 24h và (c) 36h.....	78
Hình 3.15. 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.....	79
Hình 3.16. Biểu đồ TGA và DTG của nHT	80
Hình 3.17. Hình ảnh minh họa quá trình chế tạo vật liệu lai DOPO-HT	81
Hình 3.18. Phổ FT-IR (A) và biểu đồ XRD (B) của các mẫu: nHT (a), DOPO (b), HT ₁ (tỷ lệ DOPO:HT = 1:1) (c), HT ₂ (tỷ lệ DOPO:HT = 2:1) (d), HT ₃ (tỷ lệ DOPO:HT = 3:1) (e), HT ₄ (tỷ lệ DOPO:HT = 4:1) (f)	82
Hình 3.19. Ảnh SEM của các mẫu: nHT (a và hình chèn), DOPO (b), HT ₁ (tỷ lệ DOPO:HT = 1:1) (c và hình chèn), HT ₂ (tỷ lệ DOPO:HT = 2:1) (d), HT ₃ (tỷ lệ DOPO:HT = 3:1) (e) và HT ₄ (tỷ lệ DOPO:HT = 4:1) (f).....	84
Hình 3.20. Biểu đồ TGA (a) và DTG (b) của nHT, DOPO và các mẫu DOPO-HT với tỷ lệ DOPO:HT khác nhau trong môi trường khí nitơ (N ₂).....	84
Hình 3.21. Phổ FT-IR (A) và biểu đồ XRD (B) của các mẫu HT ₁ (a), HT ₂ (b), HT ₃ (c), HT ₄ (d) sau khi nung ở 900 °C	86
Hình 3.22. Biểu đồ XRD của các mẫu nanocompozit 3HT/7IFR/EP (a), 3HT ₁ /7IFR/EP (b), 3HT ₂ /7IFR/EP (c), 3HT ₃ /7IFR/EP (d), 3HT ₄ /7IFR/EP (e) ..	87
Hình 3.23. Biểu đồ phân bố của các nguyên tố Mg và Al trong các mẫu nanocompozit 3HT/7IFR/EP (a, b) và 3HT ₃ /7IFR/EP (c, d)	89
Hình 3.24. Ảnh SEM của mẫu compozit 7n-ZB/7RP/7EG/PP sau thử nghiệm cháy UL94-V ở các độ phóng đại khác nhau	91
Hình 3.25. Biểu đồ TGA (a) và DTG (b) của nhựa PP và mẫu compozit 7n-ZB/7RP/7EG/PP trong môi trường không khí	93

Hình 3.26. Giảm đồ XRD của mẫu compozit 7n-ZB/7RP/7EG/PP trước và sau khi nung ở 900 °C.....	94
Hình 3.27. Tính chất cơ học của PP và các compozit.....	95
Hình 3.28. Ảnh SEM bề mặt đứt gãy của các mẫu compozit 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):.....	96
Hình 3.29. Giảm đồ TGA (a) và DTG (b) của nhựa EP và các mẫu compozit của nó trong môi trường không khí	99
Hình 3.30. Hình ảnh cấu trúc than của nhựa EP và các mẫu compozit của nó sau khi nung ở 900 °C: EP (a); 10nATH _{PEI} /EP (b); 10APP@PEI/EP (c) và 3nATH _{PEI} /7IFR/EP (d).....	101
Hình 3.31. Phổ FT-IR (A) và XRD (B) của cặn than các mẫu compozit: 10APP@PEI/EP (a), 10nATH _{PEI} /EP (b) và 3nATH _{PEI} /7IFR/EP (c) sau khi nung ở 900 °C	102
Hình 3.32. Ảnh SEM và giảm đồ EDX của cặn than của các mẫu: 10APP@PEI/EP (a, a'), 10nATH _{PEI} /EP (b, b') và 3nATH _{PEI} /7IFR/EP (c, c') sau khi nung ở 900 °C.....	104
Hình 3.33. Hình ảnh minh họa cơ chế chống cháy của mẫu nanocompozit 3nATH _{PEI} /7IFR/EP	105
Hình 3.34. 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).....	107
Hình 3.35. Giảm đồ TGA và DTG của nhựa EP và các mẫu compozit của nó trong môi trường khí N ₂ (a, b) và không khí (c, d) trong đó: EP0: EP nguyên chất; EP1: 10APP@PEI/EP; EP2: 3HT/7IFR/EP; EP3: 3HT ₁ /7IFR/EP; EP4: 3HT ₂ /7IFR/EP; EP5: 3HT ₃ /7IFR/EP; EP6: 3HT ₄ /7IFR/EP.....	110
Hình 3.36. 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)	113

Hình 3.37. Ảnh SEM bề mặt của các mẫu 10APP@PEI/EP (a), 3HT ₁ /7IFR/EP (b, c), 3HT ₂ /7IFR/EP (d, e), 3HT ₃ /7IFR/EP (f–h) và 3HT ₄ /7IFR/EP (i) sau khi nung ở 900 °C.....	114
Hình 3.38. Phổ FT-IR (a) của các mẫu, phổ EDX của mẫu 3HT ₃ /7IFR/EP (b) và giản đồ XRD của các mẫu (c) sau khi nung ở 900 °C	116
Hình 3.39. Kết quả phân tích EDX của các hạt hình cầu trên bề mặt lớp than hóa của các mẫu 3HT ₁ /7IFR/EP (a, a') và 3HT ₃ /7IFR/EP (b, b').....	117
Hình 3.40. Hình ảnh minh họa cơ chế chống cháy của nanocompozit nền nhựa EP chứa APP@PEI và vật liệu hai DOPO-HT	118
Hình 3.41. Ảnh SEM bề mặt đứt gãy của các mẫu nanocompozit nền nhựa EP sau thử nghiệm kéo: 3HT/7IFR/EP (a, b) và mẫu 3HT ₃ /7IFR/EP (c, d).....	121

MỞ ĐẦU

1. Lý do lựa chọn đề tài

Ngày nay, vật liệu polyme đã trở nên rất phổ biến và được sử dụng rộng rãi trong hầu hết các lĩnh vực đời sống xã hội vì chúng có đặc tính ưu việt như trọng lượng nhẹ, độ bền cơ học vượt trội, độ ổn định hóa học cao, không bị ăn mòn và dễ gia công cũng như khả năng tạo hình sản phẩm rất đa dạng [1], [43]. Tuy nhiên, nhược điểm lớn nhất của các vật liệu có nguồn gốc polyme là hầu hết chúng đều rất dễ cháy do cấu trúc hóa học và thành phần hữu cơ của chúng, điều này cũng đã hạn chế đáng kể các ứng dụng thực tế của chúng trong nhiều ngành công nghiệp quan trọng, nhất là trong các lĩnh vực có yêu cầu cao về khả năng phòng chống cháy nổ như lĩnh vực điện - điện tử, xây dựng, ô tô, vận tải, dệt may và hàng không vũ trụ [8], [12], [39]. Để đáp ứng nhu cầu sử dụng rất lớn của các sản phẩm được làm từ vật liệu polyme, trong khi bảo đảm được các yêu cầu về an toàn phòng cháy, chữa cháy của con người cũng ngày càng cao nhằm giảm thiểu đến mức thấp nhất các thiệt hại về tính mạng con người cũng như tài sản vật chất, các nhà khoa học trên thế giới đã có nhiều nghiên cứu trong việc cải thiện tính chất chống cháy của các vật liệu có nguồn gốc từ polyme [32], [50], [111].

Về cơ bản, để thay đổi đặc tính dễ cháy vốn có của polyme, làm cho nó trở nên chậm cháy hoặc khó cháy, thậm chí là không cháy, các chất nền polyme thường được bổ sung thêm một số thành phần hóa học có khả năng ngăn cản sự cháy bằng phương pháp phản ứng hóa học hoặc phối trộn vật lý đơn thuần. Phương pháp phản ứng hóa học là đưa các nguyên tố hoặc nhóm chức có khả năng chống cháy vào cấu trúc polyme trong quá trình tổng hợp (dưới dạng monome hoặc tiền chất polyme) hoặc sau quá trình phản ứng (ví dụ: thông qua ghép hóa học). Ưu điểm của phương pháp này là vật liệu có tính ổn định cao, tuy nhiên nó thường khó thực hiện, chi phí để sản xuất rất tốn kém [50], [111]. Phương pháp phối trộn vật lý là bổ sung thêm các thành phần phụ

gia có khả năng chống cháy vào nền polyme tạo thành một loại vật liệu tổng hợp (được gọi là vật liệu polyme compozit), phương pháp này tuy dễ thực hiện do quá trình trộn vật lý tương đối đơn giản, chi phí thấp, nhưng tùy vào các thành phần phụ gia khác nhau cũng sẽ có những nhược điểm khác nhau.

Các phụ gia chống cháy hữu cơ thường cho hiệu quả chống cháy tốt. Tuy nhiên, nhược điểm chính của loại phụ gia này là thường chứa thành phần halogen, khi bị đốt cháy sẽ giải phóng một lượng lớn khói và khí độc, gây ra những tác động tiêu cực đến sức khỏe con người và môi trường [112]. Ngược lại, các vật liệu chống cháy vô cơ có ưu điểm là không độc hại, không bay hơi, không ăn mòn, giá thành thấp và có khả năng ức chế sự hình thành khói và khí độc trong quá trình cháy. Tuy nhiên, để đạt được hiệu quả chống cháy đáng kể, các hệ compozit thường phải sử dụng hàm lượng lớn chất chống cháy vô cơ. Điều này có thể dẫn đến hiện tượng kết tụ, phân tán không đồng đều, hình thành khuyết tật trên bề mặt vật liệu, đồng thời làm giảm các tính chất cơ lý do sự tương hợp kém giữa pha polyme hữu cơ và pha vô cơ [13], [122], [149].

Nhằm khắc phục các hạn chế nêu trên, các chất chống cháy vô cơ cần được nghiên cứu chế tạo ở dạng nano, đồng thời thực hiện biến tính bề mặt bằng các tác nhân hữu cơ thích hợp để cải thiện khả năng tương hợp và phân tán trong nền polyme. Giải pháp này không chỉ nâng cao hiệu quả chống cháy mà còn cho phép giảm hàm lượng phụ gia sử dụng, góp phần duy trì hoặc cải thiện các tính chất cơ lý của vật liệu [7], [51].

Do vậy, nghiên cứu sinh đã lựa chọn hướng nghiên cứu chế tạo polyme nanocompozit cho luận án với tên đề tài: “*Nghiên cứu tổng hợp kẽm borat, nhôm hydroxit và hydrotalcit dạng tấm nano ứng dụng chế tạo polyme compozit chống cháy*”.

2. Mục đích, đối tượng và phạm vi nghiên cứu của luận án

Luận án tập trung nghiên cứu việc tổng hợp một số vật liệu vô cơ có cấu trúc nano và ứng dụng chúng trong chế tạo polyme compozit chống cháy trên nền nhựa polypropylen (PP) và epoxy (EP).

Các mục tiêu cụ thể của nghiên cứu bao gồm: Tổng hợp và đặc trưng các vật liệu cấu trúc nano dạng tấm, gồm nano kẽm borat, nano nhôm hydroxit và nano hydrotalcit; chế tạo các mẫu vật liệu polyme compozit chống cháy trên cả nền nhựa nhiệt dẻo PP và nền nhựa nhiệt rắn EP, sử dụng các hạt nano vô cơ đã tổng hợp làm phụ gia.

Đối tượng nghiên cứu của luận án là các hạt nano vô cơ đã tổng hợp và các hệ polyme compozit chống cháy trên nền PP và EP. Phạm vi nghiên cứu tập trung vào việc khảo sát đặc trưng hình thái, cấu trúc, tính chất cơ bản của các hạt nano và ứng dụng chúng làm phụ gia chống cháy. Nghiên cứu tác dụng hiệp đồng của chúng với các hệ chất chống cháy khác trong việc nâng cao hiệu quả chống cháy cũng như hạn chế sự suy giảm cơ tính của compozit trên hai nền nhựa nghiên cứu.

3. Nội dung nghiên cứu

- Nghiên cứu tổng hợp và xác định hình thái, cấu trúc, tính chất của nano kẽm borat.
- Nghiên cứu tổng hợp và xác định hình thái, cấu trúc, tính chất của nano nhôm hydroxit.
- Nghiên cứu tổng hợp và xác định hình thái, cấu trúc, tính chất của nano hydrotalcit.
- 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*

Các vật liệu nano vô cơ được tổng hợp bằng phương pháp hóa học thông qua phản ứng kết tủa hoặc đồng kết tủa. Bên cạnh đó, một số vật liệu cấu trúc nano tổng hợp được còn được biến tính bề mặt hoặc lai ghép với các tác nhân hữu cơ nhằm nâng cao khả năng chống cháy và khả năng phân tán của chúng trong các nền polyme cụ thể.

** Phương pháp chế tạo vật liệu polyme composit chống cháy*

Các vật liệu nanocomposit chống cháy được chế tạo trên nền hai loại nhựa nền khác nhau là PP và EP thông qua các quy trình gia công phù hợp với đặc tính của từng loại vật liệu. Nanocomposit chống cháy trên nền nhựa PP được chế tạo bằng phương pháp trộn nóng chảy kết hợp ép nóng để tạo thành mẫu vật liệu. Trong khi đó, nanocomposit trên nền nhựa EP được chế tạo thông qua quá trình đóng rắn theo tỷ lệ thích hợp giữa nhựa EP và chất đóng rắn. Các phụ gia chống cháy được phân tán đều vào nhựa EP hoặc chất đóng rắn trước khi kết hợp với thành phần còn lại. Sau đó hỗn hợp nanocomposit dạng lỏng được rót vào khuôn silicon ở các kích thước tiêu chuẩn và được đóng rắn ở nhiệt độ phòng. Sau đó, các mẫu vật liệu được xử lý nhiệt để đảm bảo phản ứng đóng rắn xảy ra hoàn toàn nhằm đảm bảo tính đồng nhất và độ bền cơ lý cần thiết phục vụ cho quá trình khảo sát khả năng chống cháy và các tính chất cơ học.

** Phương pháp khảo sát đánh giá hình thái đặc trưng, tính chất của các vật liệu cấu trúc nano.*

- Cấu trúc, hình thái học của các vật liệu nano vô cơ được nghiên cứu bằng phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR), giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) và kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM).

- Đánh giá kết quả biến tính/hữu cơ hóa bề mặt các hạt nano vô cơ bằng kính hiển vi quang học, hiển vi điện tử quét, phổ hồng ngoại, giản đồ nhiễu xạ tia X, giá trị góc tiếp xúc giọt nước.

- Đánh giá khả năng phân tán của các hạt nano vô cơ trong chất nền polyme bằng kính hiển vi Eclipse Ts2 (Nikon, Nhật Bản). Sự phân bố của các nguyên tố Mg, Al, P, C, O và N trong các mẫu được phân tích bằng phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) trên thiết bị SEM S-4800 của hãng Hitachi thuộc Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

** Phương pháp khảo sát đánh giá tính chất của các vật liệu chống cháy.*

- Khảo sát tính chất nhiệt và động học phân hủy nhiệt của vật liệu bằng: Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA), phân tích nhiệt trọng lượng vi sai (DTG).

- Đánh giá khả năng chống cháy của vật liệu bằng: phép đo cháy đứng UL94-V, chỉ số oxi giới hạn LOI; phân tích cơ chế chống cháy của vật liệu thông qua các phép phân tích FT-IR, FE-SEM, EDX.

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 kẽm borat, nhôm hydroxit và hydrotalcit, 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 photpho (APP, photpho đỏ, graphit giãn nở) 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

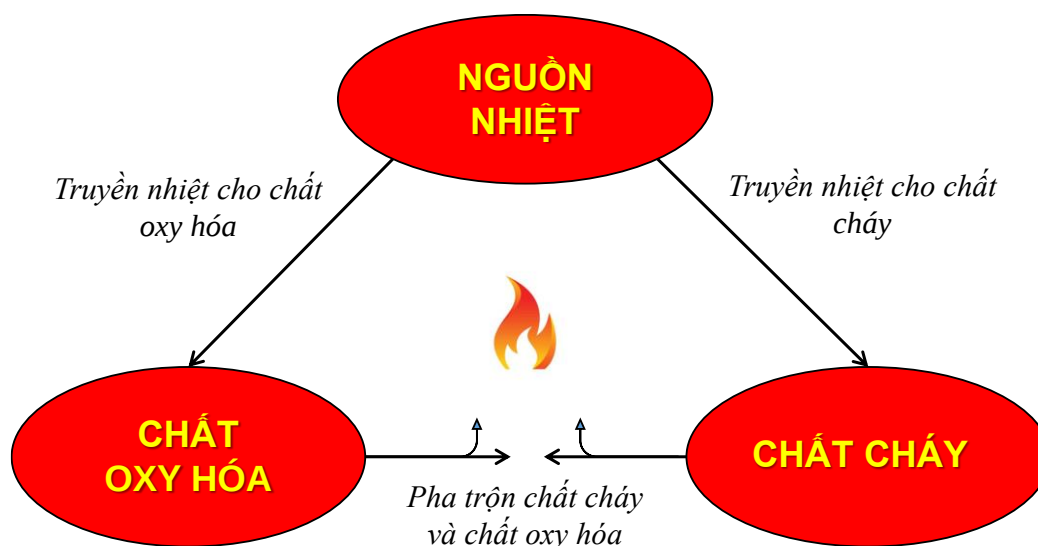
CHƯƠNG 1 - TỔNG QUAN

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

1.1.1. Tổng quan về cơ chế cháy của vật liệu polyme và cơ chế hoạt động của các chất phụ gia trong việc chống cháy

1.1.1.1. Cơ chế cháy của vật liệu polyme

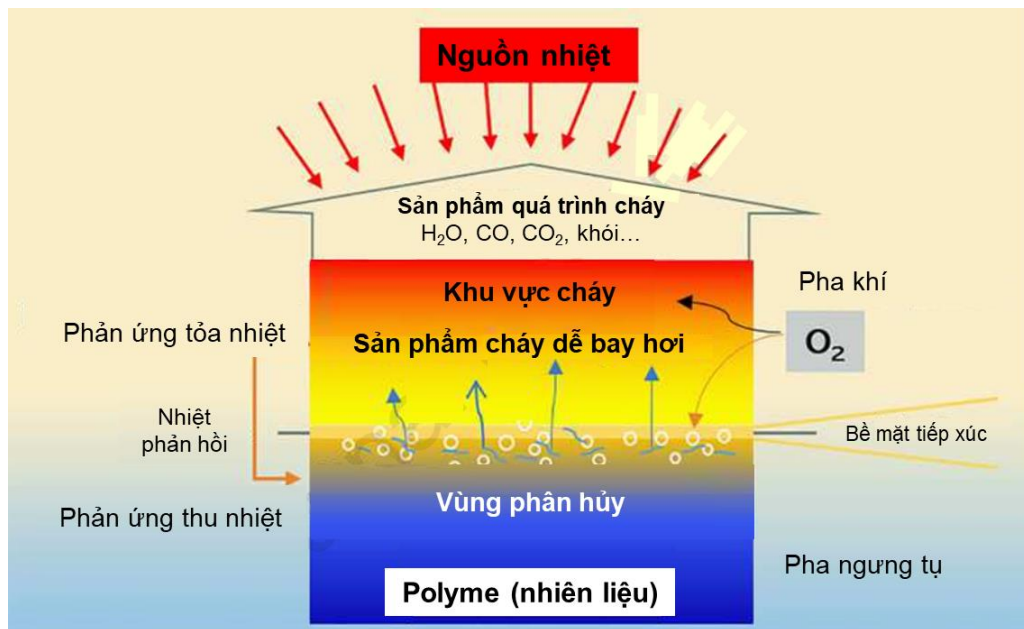
Phản ứng đốt cháy nói chung luôn phải có đủ ba yếu tố, bao gồm: chất cháy (hay còn gọi là nhiên liệu), nguồn nhiệt và chất oxy hóa (thường là oxy trong không khí), như được mô tả trong mô hình “tam giác cháy” (xem hình 1.1). Do polyme có cấu trúc hóa học chủ yếu gồm thành phần cacbon và hydro, cho nên phần lớn polyme rất dễ cháy và nó trở thành nguồn nhiên liệu mỗi khi có nguy cơ cháy xảy ra [39]. Để có những biện pháp phòng chống và ngăn cản sự cháy của vật liệu polyme, cần hiểu rõ được cơ chế phát sinh đám cháy và sự duy trì ngọn lửa.



Hình 1.1. Mô hình tam giác cháy với các yếu tố để hình thành và duy trì ngọn lửa

Khi vật liệu polyme là chất cháy, quá trình cháy bắt đầu bằng việc vật liệu hấp thụ nhiệt và bị phân hủy nhiệt, tạo thành các sản phẩm dễ bay hơi. Các

chất này khuếch tán vào không khí, kết hợp với oxy tạo thành hỗn hợp khí dễ cháy. Hỗn hợp khí sẽ bốc cháy khi đạt đến nhiệt độ tự bốc cháy, hoặc cháy ở nhiệt độ thấp hơn nếu có nguồn kích thích từ bên ngoài như tia lửa hay ngọn lửa. Phản ứng cháy giải phóng một lượng nhiệt lớn, tiếp tục gia nhiệt cho phần polyme chưa cháy, thúc đẩy quá trình phân hủy tiếp theo. Nhờ đó, ngọn lửa được duy trì như một chu trình khép kín. Thời gian cháy phụ thuộc vào lượng nhiệt sinh ra trong quá trình đốt cháy nhiên liệu. Sơ đồ tổng quát của quá trình này được trình bày ở hình 1.2 [122].



Hình 1.2. Sơ đồ biểu diễn quá trình đốt cháy điển hình của polyme

Cơ chế vật lý và hóa học trong quá trình cháy của polyme phụ thuộc vào bản chất và cấu trúc hóa học của vật liệu. Thành phần cấu tạo và phản ứng của polyme với nhiệt sẽ quyết định mức độ phát nhiệt, lượng khói và khí sinh ra khi cháy. Bên cạnh đó, tính chất vật lý như là nhựa nhiệt dẻo hay nhựa nhiệt rắn, và khả năng nóng chảy hoặc nhỏ giọt khi cháy cũng ảnh hưởng đáng kể đến tốc độ lan truyền ngọn lửa. Đối với polyme nhiệt dẻo, hiện tượng nhỏ giọt có thể thúc đẩy cháy lan, nhưng trong một số trường hợp, cũng có thể làm ngọn lửa tách khỏi vật liệu, góp phần làm đám cháy tự dập tắt (mặc dù trường hợp này ít có khả năng xảy ra) [122]. Hiểu rõ cơ chế cháy của

polyme là cơ sở để lựa chọn giải pháp phòng cháy và hạn chế cháy lan phù hợp cho từng loại vật liệu trong từng trường hợp cụ thể.

Dựa trên cơ chế cháy của polyme, quá trình đốt cháy có thể bị làm chậm hoặc gián đoạn thông qua các tác động vật lý và hóa học. Ba giải pháp chính thường được áp dụng để giảm nguy cơ cháy bao gồm: Cách ly vật liệu khỏi nguồn nhiệt bằng các biện pháp kỹ thuật; sử dụng polyme có khả năng bắt cháy thấp; và bổ sung phụ gia chống cháy trong quá trình chế tạo vật liệu. Trong đó, việc sử dụng phụ gia chống cháy là giải pháp phổ biến nhất nhờ chi phí thấp và khả năng áp dụng linh hoạt thông qua phối trộn vào nền polyme.

Tuy nhiên, phương pháp này cũng tồn tại những nhược điểm như khả năng phát sinh chất ô nhiễm, khó tái chế và ảnh hưởng đến tính chất cơ lý của vật liệu. Do đó, hiện nay có nhiều hướng nghiên cứu tập trung vào việc phát triển các loại phụ gia mới nhằm khắc phục các nhược điểm trên và nâng cao hiệu quả chống cháy. Đáng chú ý là các nghiên cứu ứng dụng vật liệu phụ gia nano trong chế tạo polyme compozit chống cháy, nhờ vào các đặc tính vượt trội mà công nghệ nano mang lại [8].

1.1.1.2. Cơ chế hoạt động của các chất phụ gia trong việc chống cháy

Khi chất phụ gia được kết hợp vào chất nền polyme để tạo ra compozit, nó có khả năng ngăn chặn hoặc làm chậm quá trình đốt cháy polyme ở các giai đoạn khác nhau liên quan đến quá trình đốt cháy polyme như: đốt nóng, nhiệt phân, đánh lửa, lan truyền sự phân hủy nhiệt (theo cơ chế cháy của polyme đã được trình bày ở trên) [12], [50]. Tùy vào cấu trúc của hợp chất mà các phụ gia có thể hoạt động chống cháy theo cơ chế vật lý hoặc cơ chế hóa học, cụ thể như sau:

+ Cơ chế vật lý

Chất phụ gia tham gia vào quá trình chống cháy theo cơ chế vật lý gồm ba giai đoạn như sau:

- Giai đoạn thứ nhất: Hiệu ứng làm mát đám cháy. Một số chất phụ gia khi bị phân hủy trong các phản ứng sẽ thu nhiệt, do đó sẽ gây ra sự giảm nhiệt độ của môi trường xung quanh, từ đó sẽ làm mát môi trường phản ứng xuống dưới nhiệt độ đốt cháy của polyme. Một số chất phụ gia tiêu biểu trong cách này có thể kể đến như nhôm hydroxit ($\text{Al}(\text{OH})_3$), bắt đầu phân hủy thu nhiệt ở khoảng 180 - 200 °C và giải phóng hơi nước cho đến khoảng 220 - 250 °C; hoặc magiê hydroxit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), bắt đầu phân hủy thu nhiệt ở khoảng 300 - 330 °C. Các phản ứng thu nhiệt khi phân hủy của các hydroxit này có tác dụng giảm nhiệt rõ rệt [13], [32].

- Giai đoạn thứ hai: Pha loãng nồng độ các chất bay hơi và oxy trong không khí. Một số chất phụ gia khi bị phân hủy bởi nhiệt sẽ giải phóng ra các khí trơ (như H_2O , CO_2 , NH_3 , v.v.), chúng sẽ pha loãng hỗn hợp các khí dễ cháy, từ đó làm giảm nồng độ của các nhiên liệu cháy và giảm khả năng bắt lửa. Bên cạnh đó, sự xuất hiện các khí trơ này cũng làm loãng nồng độ oxy hoạt động và làm giảm tốc độ quá trình cháy [1], [32].

- Giai đoạn thứ ba: Hình thành lớp than bảo vệ có thể đóng vai trò là tấm chắn để ngăn chặn cả sự truyền nhiệt lẫn sự khuếch tán nhiên liệu dễ cháy và oxy, giữa vùng ngọn lửa và vùng nhiệt phân. Một số chất phụ gia sau khi bị phân hủy nhiệt tạo thành sản phẩm hoặc bản thân chúng là những chất độn trơ sẽ dẫn đến sự hình thành lớp chất rắn bảo vệ giữa pha khí nơi xảy ra quá trình cháy và pha rắn nơi diễn ra quá trình phân hủy nhiệt, các lớp bảo vệ trên bề mặt vật liệu cháy này có độ bền nhiệt tương đối tốt và sẽ làm giảm quá trình truyền nhiệt từ đám cháy quay trở lại vật liệu cháy, do đó, sẽ làm gián đoạn sự phân hủy polyme và đám cháy sẽ được dập tắt. Bên cạnh đó, các lớp bảo vệ như vậy còn có tác dụng hạn chế việc khuếch tán sản phẩm phân hủy là các khí bay hơi dễ cháy vào pha khí, kết quả là đám cháy không được duy trì [32].

+ *Cơ chế hóa học*

Các chất phụ gia có khả năng chống cháy thông qua biến đổi hóa học của quá trình cháy có thể xảy ra ở pha khí hoặc pha ngưng tụ.

- Trong pha khí: Quá trình nhiệt phân các polyme sẽ tạo ra thành phần hoạt động, chúng phản ứng với oxy trong không khí tạo ra các gốc tự do $\text{OH}\cdot$, $\text{H}\cdot$, các gốc tự do có hoạt tính cao này có vai trò là chất xúc tác trong chuỗi phản ứng cháy, làm lan truyền ngọn lửa trên bề mặt polyme. Khi đó, các sản phẩm phân hủy của một số chất phụ gia sẽ tương tác hóa học với các gốc tự do, làm gián đoạn phản ứng cháy dây truyền và dập tắt ngọn lửa. Một trong những ví dụ điển hình hoạt động theo cơ chế này là các chất chống cháy có nguồn gốc từ halogen, khi bị nhiệt phân, chúng sẽ tạo thành hydro halogenua, những hydro halogenua dễ dàng phản ứng với các gốc tự do $\text{OH}\cdot$, $\text{H}\cdot$ để tạo thành các phân tử ít phản ứng hơn hoặc thậm chí trơ, qua đó làm cho đám cháy không được duy trì [12], [32].

- Trong cơ chế pha ngưng tụ, một số chất phụ gia trong polyme khi bị đốt cháy có thể xảy ra hai loại phản ứng hóa học như sau:

Thứ nhất, chất chống cháy có thể tham gia vào quá trình phản ứng phân mảnh, đẩy nhanh quá trình đứt gãy chuỗi polyme. Trong trường hợp này, polyme nhỏ giọt và do đó di chuyển ra khỏi vùng tác động của ngọn lửa, tuy nhiên cũng có khi quá trình nhỏ giọt kèm các giọt cháy lại có nguy cơ làm cho đám cháy lan rộng ra nhanh hơn [32].

Thứ hai, các chất chống cháy trực tiếp phản ứng với polyme ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ của quá trình nhiệt phân về sau. Tương tác như vậy thường xảy ra thông qua sự mất nước không oxy hóa của các polyme dẫn đến giảm lượng oxy của nó và cuối cùng dẫn đến sự hình thành lớp than cacbon. Điều này không chỉ làm giảm sự hình thành của CO và CO₂, mà kết quả chúng tạo thành một lớp cacbon hóa (giống như các chất phòng nổ) hoặc thủy tinh thể trên bề mặt polyme bằng cách biến đổi hóa học của chuỗi

polyme phân hủy. Lớp than hoặc lớp thủy tinh hóa này hoạt động như một lớp cách nhiệt vật lý giữa pha khí và pha ngưng tụ, điều này làm giảm tốc độ cháy rõ rệt [12], [32].

1.1.2. Một số chất phụ gia chống cháy hiện nay

1.1.2.1. Chất chống cháy chứa halogen

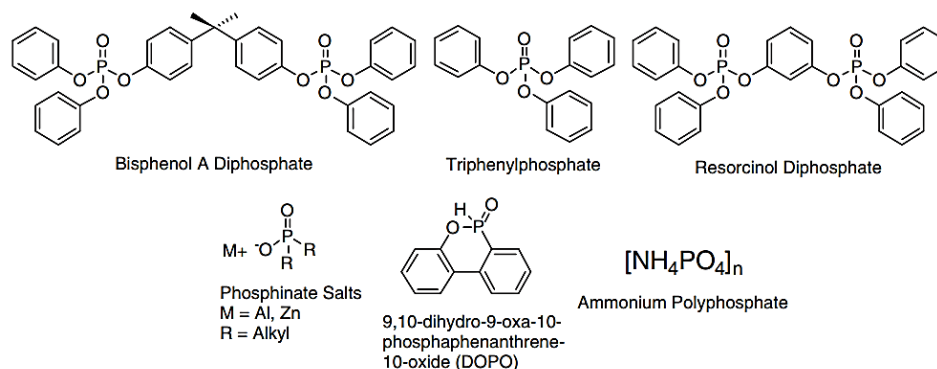
Chất chống cháy chứa halogen là các hợp chất có nhóm chức bao gồm các nguyên tố như clo và brom. Chúng có thể tồn tại dưới nhiều dạng cấu trúc hóa học khác nhau, từ các hydrocacbon no được halogen hóa một phần đến các hợp chất vòng thơm halogen hóa. Các hợp chất halogen hữu cơ được coi là nhóm phụ gia chống cháy hiệu quả nhất cho polyme nhờ cơ chế giải phóng các gốc halogen ($\text{Cl}\cdot$, $\text{Br}\cdot$) trong quá trình phân hủy nhiệt, các gốc này cắt đứt chuỗi phản ứng cháy, qua đó ức chế sự lan truyền của ngọn lửa [8].

Chất chống cháy chứa halogen đã được sử dụng từ những năm 1930 và nhanh chóng trở thành nhóm phụ gia chống cháy phổ biến nhờ hiệu quả cao và giá thành thấp, được ứng dụng rộng rãi trong nhiều loại polyme [8], [50]. Tuy nhiên, trong những năm gần đây, việc sử dụng chất chống cháy halogen có xu hướng giảm dần do có nhược điểm là khi cháy, chúng sinh ra lượng lớn khói và khí độc, đồng thời phát thải các sản phẩm ăn mòn như HCl và HBr , gây ảnh hưởng tiêu cực đến sức khỏe con người và môi trường [32], [112].

1.1.2.2. Chất chống cháy chứa photpho

Chất chống cháy chứa photpho là sự kết hợp photpho vào cấu trúc của một số hợp chất và cấu trúc này có thể thay đổi rất nhiều từ dạng vô cơ sang hữu cơ và giữa các trạng thái oxy hóa (0, +3, +5) [112]. Các dạng vô cơ của chất chống cháy photpho thường được sử dụng là hợp chất của photphat, nhưng riêng photpho đỏ do có cấu trúc độc đáo nên nó là chất chống cháy photpho đơn chất duy nhất được sử dụng. Một số ví dụ về cấu trúc của chất chống cháy dựa trên photpho phổ biến được thể hiện trong hình 1.3 [8], một

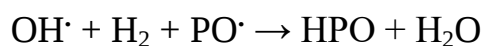
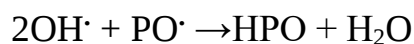
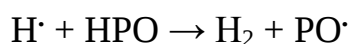
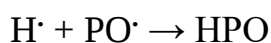
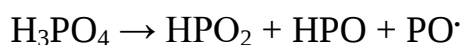
trong số đó đã được thương mại hóa nhiều nhất là 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphenanthrene-10-oxide (DOPO), và nó được sử dụng ngày càng nhiều trong các compozit trên nền nhựa EP.



Hình 1.3. Cấu trúc hóa học của một số phụ gia chống cháy chứa phốt pho

Các hợp chất phốt pho có đặc tính độc đáo ở chỗ chúng là chất chống cháy vừa có thể hoạt động ở pha hơi, vừa có thể hoạt động ở pha ngưng tụ, tùy thuộc vào cấu trúc hóa học và tương tác của chúng với polyme trong điều kiện cháy [17], [62], [118], [120].

Các hợp chất phốt pho đôi khi được kết hợp với các chất chống cháy khác để đạt được hiệu ứng hiệp đồng, ví dụ: khi tham gia cơ chế chống cháy ở pha hơi chúng có thể thể hiện hiệu ứng hiệp đồng khi kết hợp với halogen; còn ở pha ngưng tụ, chúng hiệp đồng với các chất phụ gia khác giúp tăng cường sự hình thành than hoặc độ bền oxy hóa của than được hình thành bởi chất chống cháy chứa phốt pho. Một số ví dụ về quá trình hóa học của phốt pho ở pha hơi như sau [8]:



Công nghệ chống cháy dựa trên photpho đã được phát triển từ những năm 1940–1950 và ngày càng được ứng dụng rộng rãi hơn, đặc biệt trong bối cảnh các vật liệu chống cháy chứa halogen không còn được ưu tiên sử dụng do những lý do đã trình bày ở trên [8]. Như đã đề cập, các hợp chất photpho có thể phát huy hiệu quả trong cả pha hơi và pha ngưng tụ, do đó có thể đạt hiệu suất cao ngay cả ở hàm lượng sử dụng thấp, nhất là khi kết hợp với các loại polyme có xu hướng tự tạo than khi cháy. Ngoài ra, chất chống cháy chứa photpho thường hoạt động tốt trong điều kiện cháy có dòng nhiệt cao và thông qua cơ chế tạo than, có thể nâng cao khả năng chống cháy khi được sử dụng đồng thời với các tác nhân chống cháy khác.

Tuy nhiên, chất chống cháy chứa photpho cũng tồn tại một số nhược điểm nhất định. Thứ nhất, phạm vi ứng dụng của chúng đối với các loại nền polyme còn tương đối hẹp, và đôi khi không phát huy hiệu quả rõ rệt trên các loại polyme như polyolefin hoặc polyme styrenic. Thứ hai, trong điều kiện cháy, các hợp chất này có thể làm tăng lượng khói và CO sinh ra do cơ chế ức chế cháy. Cuối cùng, một số nghiên cứu gần đây đã chỉ ra khả năng gây ảnh hưởng tiêu cực đến môi trường, đặc biệt là việc giải phóng phosphine (H_3P) độc hại [122].

1.1.2.3. Chất chống cháy dạng phòng nổ

Chất chống cháy dạng phòng nổ (Intumescent flame retardant, viết tắt là IFR) được đặt tên dựa trên cơ chế chống cháy đặc trưng của chúng trong điều kiện hỏa hoạn. Khi bị gia nhiệt, chúng sẽ trương nở (intumesce) và tạo ra lớp bọt cacbon xốp, có tác dụng cách nhiệt, cách ly oxy và bảo vệ lớp vật liệu bên dưới. Cơ chế này diễn ra chủ yếu trong pha ngưng tụ, trong đó nguồn than cacbon được hình thành từ các hợp chất hữu cơ hoặc chính nền polyme dưới tác động xúc tác axit (ví dụ: Amoni polyphosphat – APP). Ngoài các hệ IFR hóa học điển hình, một số vật liệu khác như graphite giãn nở (Expanded

Graphite – EG) cũng có khả năng tạo lớp bảo vệ, nhưng theo cơ chế trương nở vật lý chứ không phải cơ chế hóa học cung cấp than cacbon.

Các hệ IFR có thể khá đa dạng về cấu trúc và công thức [99], [100], nhưng nhìn chung thường bao gồm ba thành phần cơ bản: Chất xúc tác axit (acid source), có tác dụng thúc đẩy quá trình tạo than; chất cho than (carbon source), là nguồn để hình thành lớp cacbon ổn định nhiệt; và chất tạo khí (blowing agent), giải phóng các khí không cháy giúp lớp cacbon phòng nổ thành dạng bọt bảo vệ. Ba thành phần này phối hợp với nhau để tạo nên cơ chế phòng nổ đặc trưng, và mặc dù từng thành phần riêng lẻ cũng có khả năng chống cháy nhất định, chính sự kết hợp đồng bộ với các chất chống cháy khác mới mang lại hiệu quả bảo vệ tối ưu cho vật liệu khi tiếp xúc với nhiệt và ngọn lửa [72], [101].

Chất chống cháy dạng phòng nổ hiện được ứng dụng rộng rãi trong chế tạo sơn chống cháy cho kết cấu thép, bê tông, đồ nội thất và nhiều lĩnh vực đòi hỏi mức độ an toàn cháy nổ cao. Với cơ chế tạo lớp bọt cacbon xốp bảo vệ, IFR được đánh giá là nhóm phụ gia chống cháy hiệu quả và thân thiện môi trường, ngày càng thu hút sự quan tâm nghiên cứu và ứng dụng [8]. Tuy nhiên, các chất chống cháy phòng nổ vẫn tồn tại một số hạn chế đáng kể. Thứ nhất, chúng có khả năng hút ẩm cao, gây bất lợi trong các ứng dụng cần khả năng cách điện hoặc chống ăn mòn. Thứ hai, các hệ IFR có độ ổn định nhiệt thấp, thường chỉ bắt đầu phát huy tác dụng trong khoảng 180–240 °C, khiến cho phạm vi ứng dụng bị hạn chế, đặc biệt đối với những polyme có nhiệt độ gia công hoặc phân hủy cao hơn [8].

1.1.2.4. Chất chống cháy vô cơ

Các chất vô cơ phổ biến làm phụ gia chống cháy hiện nay gồm hydroxit kim loại, muối cacbonat kim loại và khoáng sét (clay), trong đó, một số được tổng hợp, số khác được khai thác và tinh chế từ tự nhiên. Chúng chống cháy chủ yếu qua cơ chế vật lý bằng hiệu ứng làm mát và pha loãng nhiên

liệu. Khi bị đốt nóng, các chất vô cơ phân hủy theo phản ứng thu nhiệt giúp làm nguội pha ngưng tụ, làm chậm quá trình phân hủy polyme. Sản phẩm nhiệt phân của chúng thường là các chất trơ, không cháy (thường là oxit kim loại, khí CO_2 và hơi nước) góp phần pha loãng nhiên liệu ở cả pha ngưng tụ và pha hơi bằng khí không cháy. Không phải tất cả các hydroxit hay muối cacbonat kim loại đều phù hợp làm chất chống cháy, chúng cần có nhiệt độ phân hủy trong khoảng $180 - 400\text{ }^\circ\text{C}$ để giải phóng hơi nước hoặc CO_2 trước khi polyme bị nhiệt phân.

Một số chất chống cháy vô cơ được sử dụng phổ biến hiện nay thuộc nhóm hydroxit kim loại, tiêu biểu là nhôm hydroxit $\text{Al}(\text{OH})_3$ và magie hydroxit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Các chất này hoạt động chủ yếu theo cơ chế phân hủy nhiệt, giải phóng hơi nước, từ đó hấp thụ nhiệt và làm loãng khí dễ cháy, góp phần ức chế quá trình cháy lan. Bên cạnh đó, các muối cacbonat kim loại như magie cacbonat (MgCO_3), nhất là ở dạng ngậm nước (hydromagnesit) cũng được sử dụng rộng rãi trong lĩnh vực vật liệu chống cháy, do có khả năng phân hủy ở nhiệt độ thấp, giải phóng đồng thời hơi nước và khí CO_2 , giúp cải thiện hiệu quả chống cháy cho vật liệu nền. Ngoài ra, một số chất chống cháy vô cơ khác cũng đã được thương mại hóa và ứng dụng hiệu quả trong thực tiễn. Có thể kể đến kẽm borat ($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$), thường được sử dụng kết hợp với các hệ chống cháy chứa halogen, photpho hoặc chất độn khoáng nhằm tăng cường hiệu suất chống cháy tổng thể. Các hợp chất silicat thường được sử dụng như chất độn hoặc thành phần trong hệ tiền gốm (preceramic systems), các chất này khi bị đốt nóng có thể tạo thành lớp gốm bảo vệ trên bề mặt vật liệu, góp phần cách nhiệt và ngăn ngọn lửa tác động trực tiếp đến nền polyme bên dưới [6], [61].

Về ưu điểm, các phụ gia chống cháy vô cơ đã được chứng minh là rất thân thiện với môi trường. Hơn nữa, trong điều kiện hỏa hoạn, chúng có xu hướng giảm khói đáng kể và giảm lượng khí thải độc hại tổng thể vì chất

khoảng khi phân hủy nhiệt sẽ thay thế nhiên liệu polyme dễ cháy bằng khí trơ không bắt lửa. Những chất phụ gia này cũng có giá thành khá rẻ và có thể dễ dàng được phủ chất hoạt động bề mặt để phân tán tốt hơn vào trong polyme. Tuy nhiên, những vật liệu này cũng có hai nhược điểm chính. Đầu tiên là chúng có hiệu suất chữa cháy thấp, vì vậy chúng chỉ có thể trì hoãn quá trình bắt lửa và làm chậm quá trình phát triển ngọn lửa, nhưng không thể ngăn chặn hoàn toàn nếu nhiệt lượng bên ngoài được cung cấp liên tục không đổi. Nhược điểm thứ hai là để chất phụ gia vô cơ có hiệu quả chống cháy cao hàm lượng phối trộn vào polyme phải lớn, điều này thường dẫn đến sự suy giảm mạnh các tính chất cơ học của polyme. Ví dụ, các hợp chất dây và cáp polyolefin chậm cháy với phụ gia khoáng thường sẽ có tải trọng từ 50 đến 70% trọng lượng để đạt được hiệu suất chống cháy theo quy định có thể chấp nhận được. Do đó, hiện nay phụ gia chống cháy vô cơ thường mới được ứng dụng rộng rãi trong một số loại polyme như polyolefin, cao su và các vật liệu polyme có thể chứa hàm lượng lớn chất phụ gia mà vẫn đảm bảo hiệu năng sử dụng [8].

Qua việc tìm hiểu các chất phụ gia chống cháy nêu trên, có thể nhận thấy rằng, các chất chống cháy có nguồn gốc hữu cơ có tác dụng chống cháy tốt, tuy nhiên nhược điểm chính của loại vật liệu chống cháy này là sinh ra một lượng lớn khói và khí độc trong quá trình đốt do thành phần của chúng chứa các hợp chất halogen. Đối với vật liệu chống cháy vô cơ, ưu điểm chính của loại vật liệu này là không độc hại, có khả năng ức chế khói và khí độc, không bay hơi, không ăn mòn và giá thành thấp. Tuy nhiên, để các polyme composit đạt được hiệu quả chống cháy đòi hỏi phải sử dụng hàm lượng lớn vật liệu chống cháy vô cơ, cùng với khả năng phân tán kém trên nền polyme, các chất phụ gia vô cơ sẽ làm giảm đi một số tính chất cơ lý vốn có của các vật liệu polyme. Các chất phụ gia chống cháy vô cơ nếu được nghiên cứu chế tạo ở dạng kích thước nano sẽ khắc phục được những nhược điểm nêu, do vật liệu cấu trúc nano có những đặc tính ưu việt đã được chứng minh qua nhiều

nghiên cứu trước đây. Bên cạnh đó, trong quá trình chế tạo, các chất hoạt động bề mặt được sử dụng sẽ có tác dụng điều khiển hình thái, kích thước hạt phù hợp, đồng thời các hạt nano vô cơ thu được có khả năng phân tán tốt hơn trong chất nền polyme do bề mặt vật liệu được hữu cơ hóa. Do vậy, việc nghiên cứu chế tạo các phụ gia chống cháy có cấu trúc nano đang là xu hướng được nhiều nhà khoa học quan tâm trong những năm gần đây.

1.2. TỔNG QUAN VỀ MỘT SỐ VẬT LIỆU CHỐNG CHÁY CẤU TRÚC NANO

1.2.1. Tổng quan về nano kẽm borat và ứng dụng làm phụ gia chống cháy

1.2.1.1. Tổng quan về kẽm borat

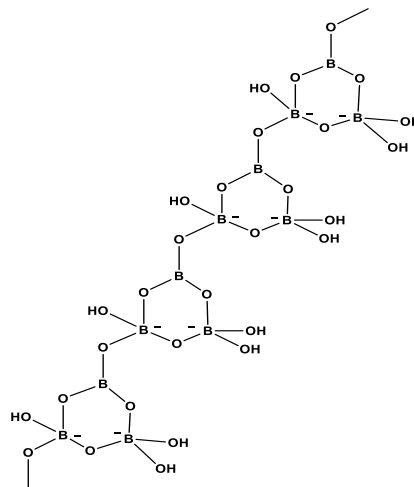
Kẽm borat (ZB) là một hợp chất vô cơ có nguồn gốc từ boron đa chức có công thức hóa học là $x\text{ZnO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, một số loại ZB khác nhau đã được nghiên cứu và tổng hợp, như trình bày trong bảng 1.1 [63].

Bảng 1.1. Một số hợp chất kẽm borat thương mại

Công thức	Nhiệt độ bắt đầu phân hủy (°C)	Tên thương mại
$2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	170	ZB-237
$2\text{ZnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	250	ZB-223
$2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$	290	Firebrake ZB, ZB-467
$2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$	-	Firebrake 500
$4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	>415	Firebrake 415

Kẽm borat với công thức hóa học là $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ là loại được sử dụng phổ biến nhất, hợp chất này chứa khoảng 13,5 % khối lượng là nước, quá trình khử nước xảy ra trong khoảng 290 - 450 °C, hấp thụ khoảng 503 J/g nhiệt lượng [7]. Sau khi khử nước, ZB ngậm nước tạo thành lớp muối thủy tinh bao phủ bề mặt vật liệu, lớp này hoạt động như một hàng rào cách nhiệt, bảo vệ nền polyme khỏi quá trình cháy, đồng thời giảm sự khuếch tán của các

khí dễ cháy sinh ra từ sự phân hủy của polyme. Quá trình khử nước hấp thụ nhiệt giúp hạ nhiệt độ vùng cháy, còn hơi nước sinh ra góp phần pha loãng oxy và các khí dễ cháy trong vùng phản ứng. Bên cạnh đó, các ion kẽm trong nền polyme còn xúc tiến quá trình hình thành các hydrocacbon mạch béo thay vì các hợp chất thơm như benzen, qua đó tăng cường phản ứng liên kết chéo, đồng thời giảm sự hình thành khói và muội than trong quá trình phân hủy nhiệt [7], [32], [111].



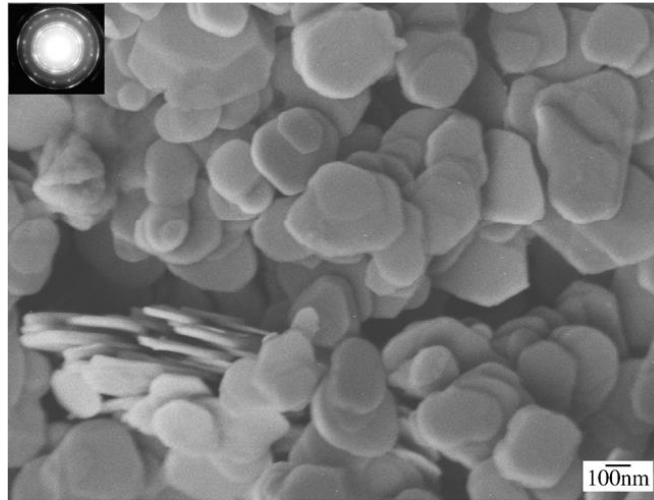
Hình 1.4. Cấu trúc phân tử của Firebrake ZB ($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$) thương mại (liên kết giữa các nguyên tử Zn – O không được thể hiện)

1.2.1.2. Một số phương pháp tổng hợp nano kẽm borat

- Phương pháp kết tủa

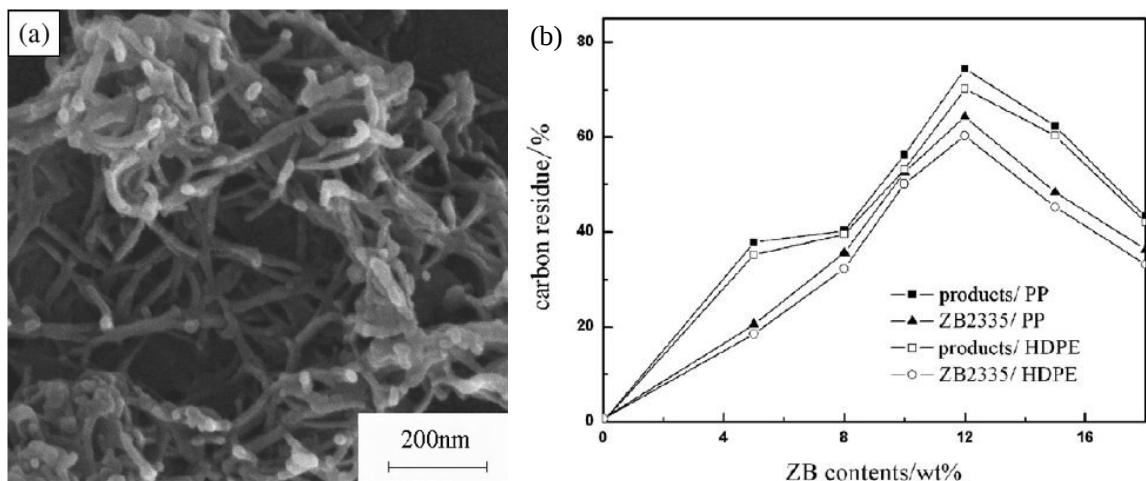
Phương pháp này đã được Tian và cộng sự đưa ra vào năm 2006 nhằm tổng hợp các hạt nano kẽm borat (nZB) kỵ nước có cấu trúc dạng đĩa (với công thức $\text{Zn}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) bằng phản ứng kết tủa một bước [145], [144]. Trong các nghiên cứu này, kẽm sulfat heptahydrat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) được nhỏ từ từ vào dung dịch có chứa natri borat decahydrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), etanol và axit oleic. Sau đó, hỗn hợp được gia nhiệt đến 70°C và khuấy trong 6,5 giờ để tạo kết tủa ZB. Sản phẩm cuối cùng được lọc sau đó được rửa bằng etanol và nước cất nhiều lần rồi đem sấy khô ở 80°C . Tỷ lệ tối ưu của OA là 1% khối lượng ZB và tỷ lệ các chất phản ứng tối ưu là từ 1,5:1 đến 2:1; cấu trúc

nano dạng đĩa với đường kính trung bình từ 100 đến 500 nm và độ dày khoảng 30 ± 5 nm đã được quan sát (xem hình 1.5).



Hình 1.5. Ảnh SEM của nano kẽm borat kỵ nước dạng đĩa

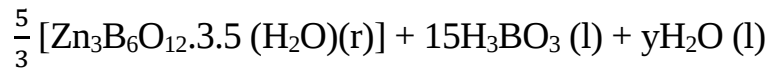
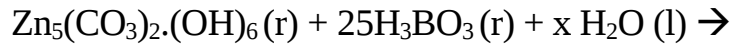
Nhóm nghiên cứu của Ting năm 2008 cũng đã công bố việc tổng hợp một dạng nZB với công thức $\text{ZnO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($y = 0,3-0,4$, $z = 1,0-1,4$) có cấu trúc vô định hình dạng lưới bằng phương pháp kết tủa đồng nhất [20]. Sản phẩm thu được có dạng sợi với chiều dài khoảng vài trăm nm và đường kính khoảng 15 nm, một số sợi vướng vào nhau tạo thành các mạng dạng cành hoặc liên kết với nhau (xem hình 1.6 a).



Hình 1.6. Ảnh FE-SEM của sản phẩm nano kẽm borat dạng sợi (a) và ảnh hưởng của hàm lượng kẽm borat đến lượng cacbon của các composit trên nền PP và HDPE (b)

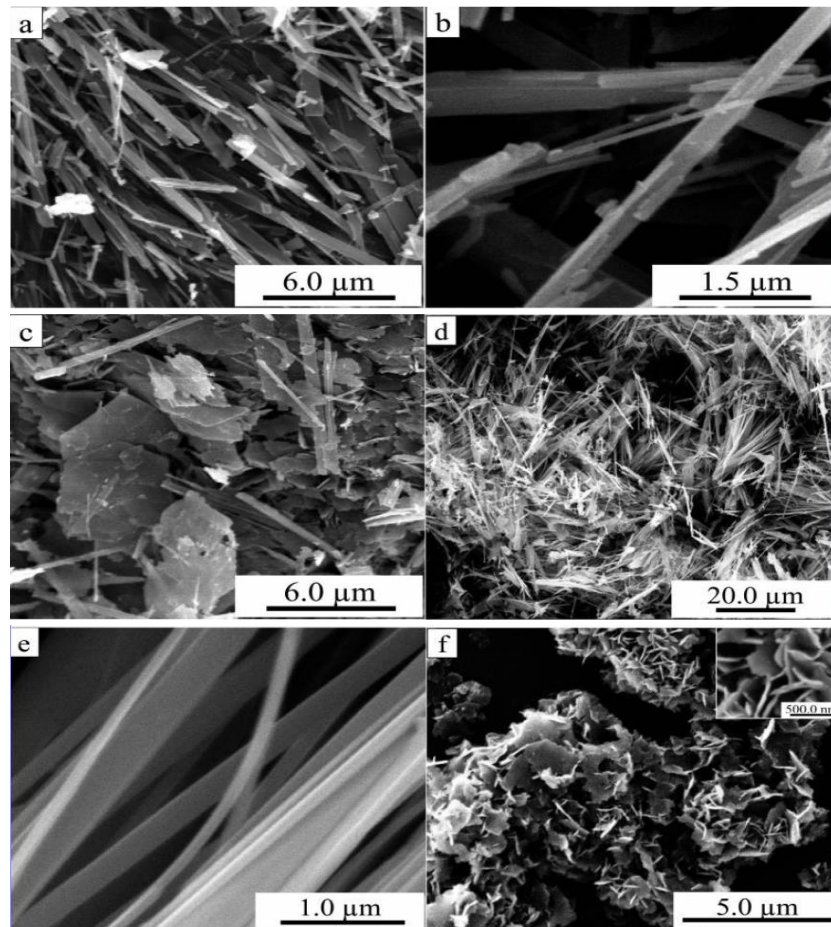
- Phương pháp siêu âm

Vardar và cộng sự đã tổng hợp nZB bằng phương pháp siêu âm, sử dụng tiền chất là hydrozincite $[\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6]$ và axit boric (H_3BO_3), phản ứng tổng hợp diễn ra trong điều kiện siêu âm với phương trình phản ứng như sau:



Phương pháp siêu âm là một ứng dụng mới trong tổng hợp ZB [27]. Các thông số tổng hợp bao gồm nhiệt độ phản ứng là 90°C và thời gian phản ứng 55 phút, tỷ lệ tối ưu của $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6 : \text{H}_3\text{BO}_3$ được tác giả xác định được là 1:5.

- Phương pháp thủy nhiệt



Hình 1.7. Ảnh SEM của $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt ở các điều kiện khác nhau

Shi và cộng sự [131], [132] đã tổng hợp thành công $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ cấu trúc nano và micro với nhiều hình thái khác nhau bằng phương pháp thủy nhiệt có sử dụng chất hoạt động bề mặt PEG300. Phản ứng được tiến hành giữa $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ và $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ trong autoclave, đồng thời khảo sát ảnh hưởng của các thông số như pH, nhiệt độ, thời gian, nồng độ và lượng PEG300 đến sự hình thành sản phẩm. Kết quả cho thấy nZB có thể thu được ở dạng que (chiều rộng 150 - 800 nm, chiều dài vài μm , độ dày ~ 70 nm) (xem hình 1.7) [133], hoặc ở dạng tấm mỏng 2D và 3D có đường kính khoảng vài trăm nanomet và chiều dày khoảng 30 nm. Các tác giả kết luận rằng tỷ lệ PEG300, nhiệt độ và thời gian phản ứng ảnh hưởng trực tiếp đến hình thái và kích thước hạt cuối cùng.

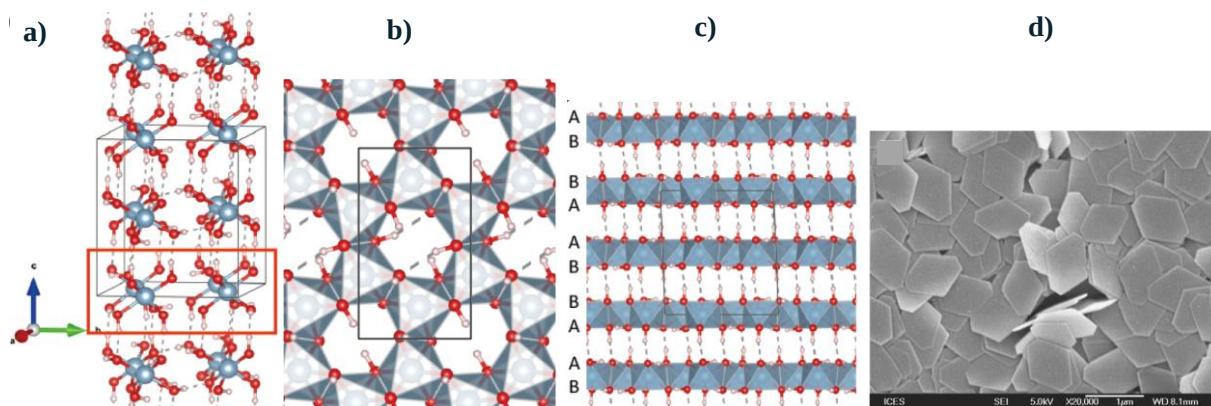
1.2.1.3. Một số kết quả nghiên cứu sử dụng nano kẽm borat làm phụ gia chống cháy

Có hàng loạt các nghiên cứu tổng hợp các loại ZB khác nhau để sử dụng như phụ gia chống cháy trong các loại polyme, trong đó ZB có công thức hóa học là $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ là loại được sử dụng phổ biến nhất. Nhóm của Z. Wu và cộng sự đã báo cáo việc sử dụng hạt nano kẽm borat siêu mịn (UZB) kết hợp với tổ hợp APP và Pentaerythritol (PER) trong vật liệu tổng hợp LDPE/IFR/UZB [150]. Kết quả cho thấy, khả năng chống cháy của vật liệu nano compozit được cải thiện đáng kể với chỉ số LOI đạt 26,2 % và đạt xếp hạng UL-94 V-0 khi hàm lượng các chất phụ gia lần lượt là 25,8 % của IFR và 4,2 % của UZB. Y. Zheng và cộng sự đã báo cáo về việc chế tạo nano sợi tinh thể (nanowhisker) kẽm borat ($4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) với việc sử dụng borax và este phosphat, sản phẩm nZB thu được có thể làm tăng đáng kể độ bền nhiệt của polyetylen (PE) [147]. S. Li và cộng sự đã công bố về việc tổng hợp hạt nZB dạng tấm mỏng (nanoflake) được xử lý bằng axit oleic (OA), việc bổ sung 2 % khối lượng hạt nZB này giúp cải thiện đáng kể tính ổn định nhiệt của PE [102].

1.2.2. Tổng quan về nano nhôm hydroxit và ứng dụng làm phụ gia chống cháy

1.2.2.1. Tổng quan về nhôm hydroxit

Nhôm hydroxit ($\text{Al}(\text{OH})_3$), tên tiếng Anh là Aluminum trihydroxide (ATH), là một hợp chất vô cơ phổ biến, tồn tại trong tự nhiên chủ yếu dưới dạng khoáng gibbsit. Ngoài gibbsit, còn có ba dạng tinh thể khác ít gặp hơn là bayerit, doyleit và nordstrandit. Tên gọi gibbsit được sử dụng rộng rãi tại Hoa Kỳ, trong khi tại châu Âu, khoáng chất này thường được gọi là hydrargillit, một thuật ngữ có nguồn gốc từ tiếng Hy Lạp, kết hợp giữa hydra (nước) và argylles (đất sét). Về sau, để phân biệt giữa các dạng tinh thể, gibbsit được dùng để chỉ $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$, còn $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$ được gọi là bayerit.



Hình 1.8. Cấu trúc tinh thể của Gibbsit

Một lớp của cấu trúc được thể hiện trong khung hình chữ nhật (a); Một mặt của một lớp $\text{Al}(\text{OH})_3$ (b); Trình tự xếp chồng của Gibbsit (c) và Ảnh SEM của Gibbsit tổng hợp có kích thước nano (d)

Cấu trúc tinh thể của gibbsit lần đầu tiên được đề xuất bởi Pauling vào năm 1930 và được xác nhận lại qua thực nghiệm bởi Megaw vào năm 1934 [60]. Gibbsit trong tự nhiên thường có cấu trúc tinh thể giả lục giác dạng phiến mỏng, trong khi gibbsit tổng hợp có hình thái phụ thuộc vào điều kiện kết tinh. Về đặc điểm cấu trúc, gibbsit thuộc hệ tinh thể đơn tà, gồm các lớp bát diện Al–O xếp chồng lên nhau (xem hình 1.8 a, b). Trong mỗi lớp, các đơn vị bát

diện liên kết với nhau tạo thành mạng vòng. Các lớp này được liên kết yếu với nhau thông qua các ion hiđro nằm giữa lớp, tạo nên cấu trúc phân lớp đặc trưng. Trật tự sắp xếp lớp theo kiểu AB–BA–AB–BA, trong đó BA là hình chiếu đối xứng của AB. Chính cấu trúc phân lớp này tạo nên mặt phân tách tinh thể rõ rệt theo mặt $\{001\}$. Các mặt tinh thể phổ biến khác là $\{100\}$ và $\{110\}$, do đó gibbsit thường kết tinh thành các tấm mỏng có hình giả lục giác (xem hình 1.8 d).

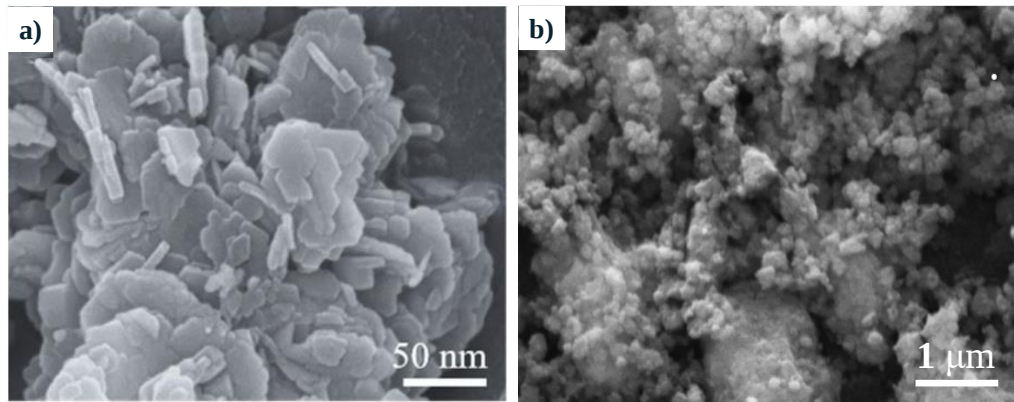
Gibbsit là một loại vật liệu quan trọng, nó được sử dụng rộng rãi trong rất nhiều các ứng dụng bao gồm chất chống cháy, chất hấp phụ, chất đánh bóng, chất độn, vật liệu phủ và chất tăng cường lưu biến [90], [97], [98], [103], [148]. Gibbsit cũng đã được sử dụng trong ngành y sinh như một chất hỗ trợ cho vắc xin và chất nền để điều trị trực tiếp các bệnh dạ dày [140], [75]. Hơn nữa, gibbsit còn là một tiền chất quan trọng nhất để điều chế các hợp chất nhôm khác nhau như $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ có diện tích bề mặt lớn, có nhiều ứng dụng trong ngành công nghiệp gốm sứ, luyện kim, làm chất hấp phụ hoặc chất hỗ trợ cho chất xúc tác [91], [103].

1.2.2.2. Một số phương pháp tổng hợp nano nhôm hydroxit

- Phương pháp kết tủa

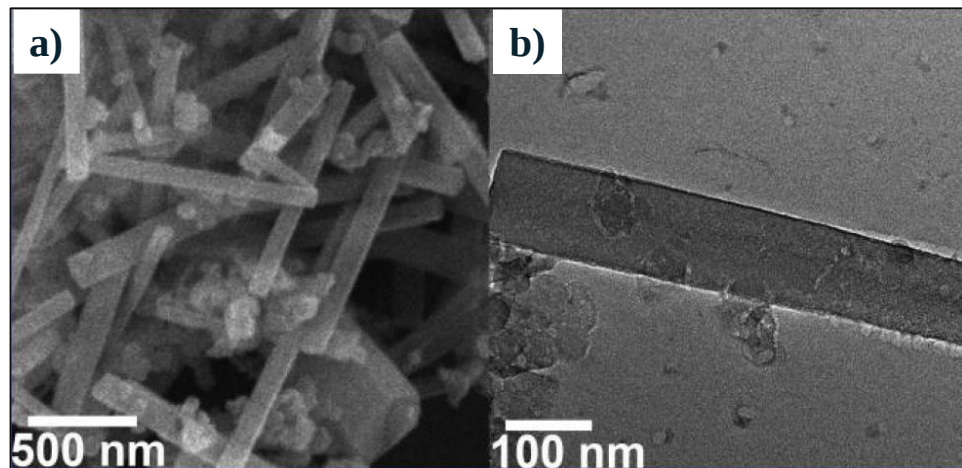
Trong phương pháp này, người ta tạo kết tủa $\text{Al}(\text{OH})_3$ bằng cách hòa tan natri aluminat (NaAlO_2) trong nước, sau đó thêm etanol lạnh ($\leq -20\text{ }^\circ\text{C}$) để tạo kết tủa $\text{Al}(\text{OH})_3$. Phương pháp này được Prabu và cộng sự công bố năm 2021 [105], các hạt nano ATH (nATH) thu được có dạng tấm, kích thước từ 20,4 đến 22,3 nm (xem hình 1.9 a). Một cách khác là có thể sử dụng các muối nhôm (như $\text{AlCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$) phản ứng với bazơ (NaOH , NH_4OH) trong nước có chứa các chất tạo phức và chất hoạt động bề mặt như ethylenediamine monohydrat và hydrazinehydrate để tạo kết tủa $\text{Al}(\text{OH})_3$ theo công bố của Zhang và cộng sự, năm 2022 (xem hình 1.9 b) [152]. Ưu điểm của phương

pháp này là dễ thực hiện, chi phí thấp, nhưng nhược điểm là khó kiểm soát kích thước và hình thái hạt, các hạt tạo ra không đồng đều và có độ kết tụ cao.



Hình 1.9. Ảnh SEM của hạt nATH được Prabu tổng hợp kết tủa trong môi trường etanol (a) và Zhang tổng hợp kết tủa trong môi trường nước (b)

- Phương pháp thủy nhiệt

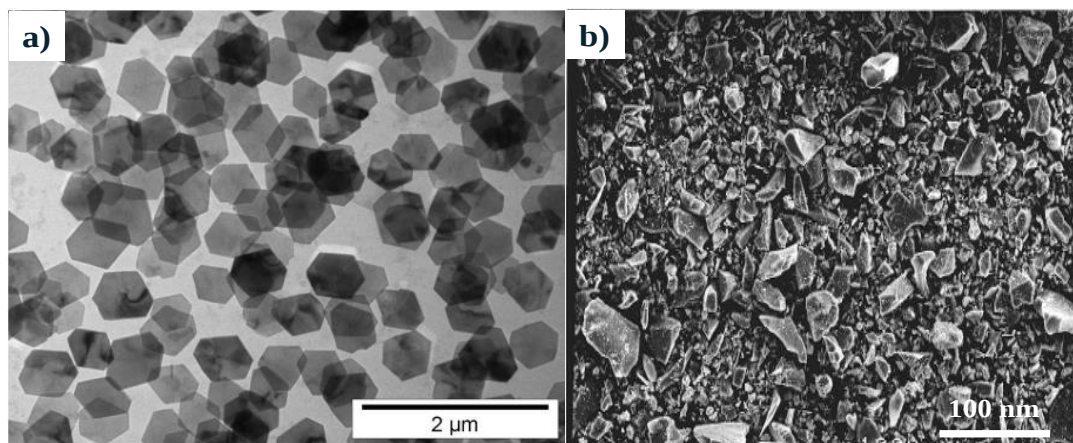


Hình 1.10. Ảnh SEM (a) và ảnh TEM (b) của thanh nano gibbsit đơn tinh thể được tổng hợp với sự có mặt của CTAB

Trong phương pháp này, người ta tiến hành phản ứng tổng hợp nATH trong môi trường nước ở nhiệt độ và áp suất cao, thường sử dụng muối nhôm và bazơ. Năm 2008, Liu và cộng sự [139] đã tổng hợp nano gibbsit (một loại thù hình của ATH) đơn tinh thể bằng phương pháp thủy nhiệt sử dụng dung dịch natri aluminat làm tiền chất nhôm và thêm chất hoạt động như cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) như một tác nhân điều chỉnh hình

dạng hạt. Kết quả thu được tinh thể gibbsit hình lăng trụ không cân đối dọc theo trục c, tuy nhiên, kích thước của vật liệu nano hình que này có chiều dài lên đến vài micromet (xem hình 1.10) với diện tích bề mặt riêng quá thấp đối với hầu hết các ứng dụng.

Việc kiểm soát các đặc trưng vật lý của gibbsit thông qua quá trình tổng hợp với các tiền chất là các hợp chất hữu cơ có thể đem lại những kết quả đầy hứa hẹn. Ví dụ, các hạt nATH có thể được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt với các tiền chất là nhôm alkoxit và HCl [11], [28], [52], [53]. Nhìn chung, quy trình này bao gồm hai bước: (1) thu được sol gel thông qua phản ứng của dung dịch nhôm alkoxit với HCl, sau đó khuấy trong 7-10 ngày ở nhiệt độ phòng; (2) đun nóng dung dịch sol đến 100 °C trong 3 ngày để thu được kết tủa gibbsit với hiệu suất khoảng 41-66 %. Các sản phẩm có dạng tấm với đường kính khoảng 200 nm. Tuy nhiên, quá trình này diễn ra chậm, mất khoảng hơn 10 ngày.

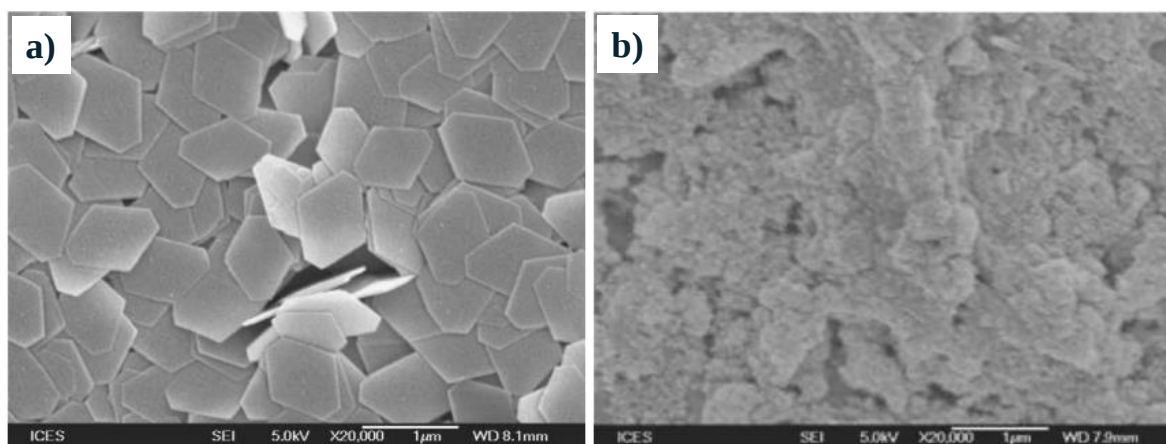


Hình 1.11. Ảnh TEM của nATH được tổng hợp từ tiền chất hữu cơ nhôm alkoxit (a) và được tổng hợp từ Al(NO₃)₃.6H₂O và NH₄OH (b)

Một phương pháp khác rút ngắn được thời gian tổng hợp xuống còn 4 ngày bằng cách chỉ sử dụng duy nhất nhôm alkoxit làm tiền chất và đưa vào bước gia nhiệt sơ bộ để tăng tốc quá trình thủy phân/ peptit hóa tiền chất [103]. Mặc dù vẫn thu được các nano dạng tấm với kích thước sắp xỉ 200 nm nhưng hiệu suất của phản ứng giảm xuống chỉ còn 30 %. Bên cạnh đó, các

tấm nano có kích thước lớn hơn (lên đến 1 μm) có thể được chuẩn bị bằng cách lặp lại quá trình phát triển mầm (bước 2 ở trên). Tuy nhiên, trong tất cả các trường hợp sử dụng các hợp chất hữu cơ, độ tinh khiết của các hạt nano thường không cao do dư lượng các hợp chất hữu cơ lẫn trong sản phẩm.

Đối với con đường sử dụng các tiền chất vô cơ, cách tiếp cận đơn giản nhất là sử dụng gel $\text{Al}(\text{OH})_3$ vô định hình như một tiền chất và kiểm soát các tính chất của gibbsit thông qua thời gian già hóa, nhiệt độ và pH của dung dịch. Trong phương pháp chuẩn bị gel phải được thực hiện cẩn thận vì quá trình này có thể ảnh hưởng đến chất lượng của sản phẩm. Ví dụ, một loại gel được kết tủa ở 75 °C bằng cách thêm dung dịch NH_4OH vào dung dịch nhôm nitrat hexahydrat ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) để điều chỉnh độ pH lên đến 8, sau đó hỗn hợp được ủ nhiệt trong hơn 2 ngày và tạo ra các hạt gibbsit không đồng đều có kích thước khoảng 10-20 μm (hình 1.11) [1157].



Hình 1.12. Ảnh FE-SEM của tinh thể gibbsit dạng tấm ở pH=5 (a) và Boehmit ở pH=10 được tổng hợp từ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ và NH_4OH (b)

Một loại gel tương tự được tổng hợp bằng cách thêm dung dịch amonia vào dung dịch nhôm nitrat nonahydrat ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) được chuẩn độ tới pH=5 và già hóa ở 100 °C trong 10 ngày để thu được gibbsit lục giác dạng tấm có kích thước đồng đều trong khoảng 600-800 nm (hình 1.12 a) [106]. Quy trình này tổng hợp được ATH dạng gibbsit chất lượng tốt hơn nhưng kích thước sản phẩm vẫn quá lớn và thời gian tổng hợp quá lâu đối với hầu

hết các ứng dụng. Khi pH của tiền chất gel là 7 và 10, sản phẩm thu được tương ứng là ATH vô định hình hoặc dạng boehmit (γ -AlOOH) với một lượng nhỏ bayerit (hình 1.12 b).

Nano gibbsit dạng tấm nhỏ hơn có thể được tổng hợp bằng cách già hóa ở nhiệt độ thấp hơn nhưng thời gian già hóa dài hơn nhiều và hiệu suất thấp hơn. Ví dụ, chuẩn bị gel bằng phản ứng giữa nhôm clorua (AlCl_3) và dung dịch NaOH ở khoảng pH $\sim 4,6$ và sau đó được già hóa ở 70°C trong vòng 1-4 tháng [90], [114] hoặc ở 50°C trong vòng 1-2 tháng [23], [49] thu được nano gibbsit dạng tấm với kích thước tương ứng xấp xỉ 200-300 nm và 100-200 nm.

1.2.2.3. Một số kết quả nghiên cứu sử dụng nano nhôm hydroxit làm phụ gia chống cháy

Nhôm hydroxit, được biết đến là chất chống cháy vô cơ được sử dụng rộng rãi nhất trên thế giới bởi tính linh hoạt và chi phí thấp. Nhôm hydroxit được sử dụng là phụ gia tăng khả năng chống cháy và giảm khói cho một loạt các polyme như: polyeste, acrylic, ethylene vinyl acetate, epoxy, polyvinyl clorua, cao su...[98]. Một số công trình nghiên cứu sử dụng nATH làm phụ gia chống cháy không những có khả năng phân tán tốt, đồng đều mà còn có thể tăng cường tương tác, giảm sức căng bề mặt của nền polyme và các hạt vô cơ, từ đó, cải thiện được tính chất cơ lý và khả năng chống cháy của vật liệu nano compozit [91], [121]. Theo nghiên cứu của nhóm tác giả P.C. Chen và L.C. Yang, nATH đã được chế tạo từ natri aluminat- một hóa chất vô cơ thương mại phổ biến, bằng phương pháp đồng kết tủa, nhóm tác giả đã thu được bột nATH với kích thước hạt tối ưu là 10,7 nm. Đồng thời, vật liệu compozit chống cháy nATH/LLDPE/etylen etyl acrylat (EEA) cho khả năng chống cháy rất tốt, chỉ số oxy giới hạn (LOI) cao hơn 28 %, tính chất cơ lý của vật liệu cao hơn so với vật liệu compozit sử dụng ATH thương mại [91].

Trong công bố của nhóm tác giả Z. Qin và cộng sự (năm 2016) về nghiên cứu ảnh hưởng nATH đến các đặc tính của vật liệu compozit chống

cháy, các kết quả cho thấy khi bổ sung 2 % nATH, vật liệu PP/APP/Dipentaerythritol (DPER)/2% nATH có chỉ số LOI đạt 31,2 %, cao hơn 4,6 % so với compozit PP/APP/DPER (26,6 %). Kết quả đo tính chất chống cháy bằng phương pháp đo cháy UL-94 (3,2 mm) cho thấy, khi thêm 1 - 2 % nATH, các mẫu compozit đều đạt V-0, nhưng ở hàm lượng 3 %, chỉ còn đạt V-1. Sự có mặt của nATH đã làm tăng diện tích bề mặt riêng của các hạt chống cháy, giúp chúng phân tán tốt hơn vào pha nền PP, từ đó cải thiện đáng kể tính chất cơ lý của vật liệu [149].

1.2.3. Tổng quan về nano hydrotalcit và ứng dụng làm phụ gia chống cháy

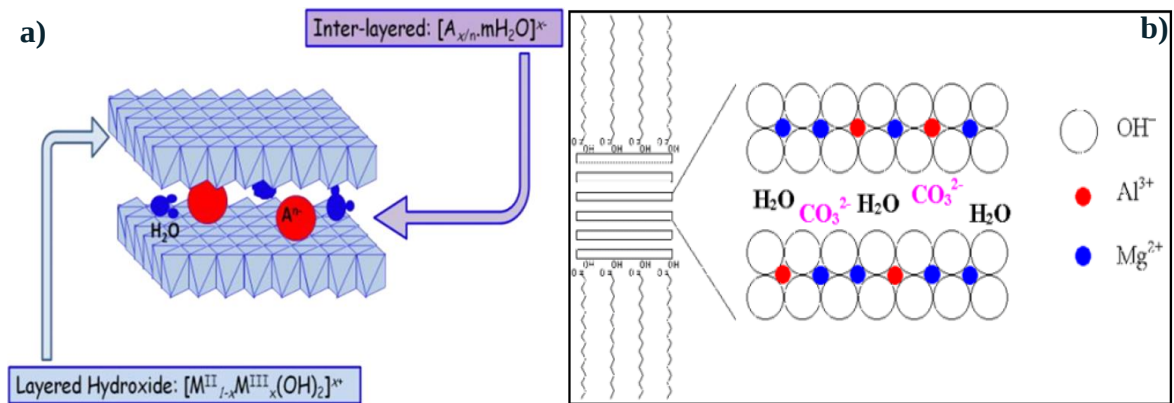
1.2.3.1. Tổng quan về hydrotalcit

Hydrotalcit (HT) là một loại hydroxit phân lớp kép (Layered double hydroxides), nó là hỗn hợp hydroxit của kim loại hóa trị II và kim loại hóa trị III, tạo thành các lớp bát diện mang điện tích dương. Để cấu trúc trung hòa về điện tích các anion bị hydrat hóa được đan xen vào khoảng trống giữa hai lớp bát diện (hình 1.13a) [81], [82].

Công thức tổng quát của HT có dạng $M^{II}(1-x)M^{III}x(OH)_2A_x/n + mH_2O$, trong đó: Kim loại hóa trị II như Mg, Ni, Zn, Ca, ...; Kim loại hóa trị III như Al, Fe, Cr, Co, ...; Giá trị x từ 0,2 đến 0,33 với $x = M^{III}/(M^{II} + M^{III})$. Để cấu trúc được trung hòa về điện tích, các anion A có điện tích m- bị hydrat hóa được định vị ở lớp trung gian, A là các anion vô cơ hoặc hữu cơ như: Anion halogen: F-, Cl-, Br- ...; Anion: NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} ...

Về đặc điểm cấu trúc, HT có cấu trúc của brucite (hình 1.13b). Trong đó, kim loại hóa trị II phối trí bát diện với những ion hydroxit xung quanh, tạo thành các lớp. Trong cấu trúc này, một vài nguyên tử kim loại hóa trị II (M^{II}) được thay thế bằng những nguyên tử kim loại hóa trị III (M^{III}) và tỉ lệ nguyên tử $M^{II}:M^{III}$ có thể thay đổi hoàn toàn. Sự thay thế M^{III} cho M^{II} tạo nên những lớp điện tích dương trên những lớp hydroxit kim loại, bởi vì kim loại hóa trị

III vẫn phối trí bát diện với những nhóm hydroxit. Những lớp điện tích dương trong HT được cân bằng bởi anion ở lớp trung gian, do đó, HT có khả năng trao đổi anion ở lớp trung gian. Ngoài những anion, các phân tử nước cũng được định vị ở lớp trung gian giữa những lớp hydroxit kim loại. Tương tác tĩnh điện giữa các lớp hydroxit kim loại với các anion ở lớp trung gian và liên kết hydrogen giữa các phân tử nước làm cho cấu trúc của HT có độ bền vững nhất định [85], [127].

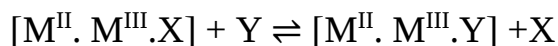


Hình 1.13. Mô hình cấu trúc của vật liệu hydrotalcit nói chung (a) và dạng cấu trúc brucite của hydrotalcit Mg/Al – [CO₃]²⁻ (b)

Hydrotalcit phân hủy hoàn toàn khi ở nhiệt độ cao để hình thành hỗn hợp oxit bazơ [85], [104]. Khi tăng nhiệt độ, nước ở lớp trung gian bị mất, kể là tách hydroxit và sự phân hủy lớp trung gian cacbonat thành CO₂. Việc loại bỏ CO₂ và H₂O từ cấu trúc HT, cuối cùng cho hỗn hợp oxit.

- Tính chất trao đổi anion [83], [85], [104], [127]: Đây là một tính chất quan trọng của các hợp chất hydroxit lớp kép, cấu trúc phân lớp của chúng cho phép trao đổi một lượng lớn anion nội bộ với các anion khác ở nhiều trạng thái khác nhau. Phản ứng trao đổi anion được xác định thông qua sự thay đổi khoảng cách giữa các lớp hydroxit liền kề, thay đổi này phụ thuộc vào hình dạng và mật độ điện tích của anion. Nhờ cấu trúc lớp và sự chèn anion vào các khoang giữa, hydrotalcit có khả năng phân tán và trao đổi anion

rất cao, khiến nó trở thành một trong những chất trao đổi anion quan trọng. Phản ứng trao đổi anion thường xảy ra dưới dạng cân bằng như sau:

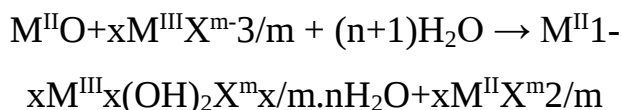


Sự trao đổi anion trong HT phụ thuộc chủ yếu vào tương tác tĩnh điện giữa các lớp hydroxit tích điện dương với các anion đang trao đổi và mức năng lượng tự do thấp nhất của sự hydrat hóa. Để có thể trao đổi anion hoàn toàn, dung dịch huyền phù HT được khuấy liên tục với lượng dư anion cần trao đổi; pH của quá trình trao đổi hoặc điều kiện lọc rửa và sấy khô ảnh hưởng đến quá trình trao đổi anion. pH luôn luôn phải nằm trong vùng tồn tại bền của lớp hydroxit và các anion bù trừ điện tích.

1.2.3.2. Một số phương pháp tổng hợp nano hydrotalcit

- Phương pháp muối – oxit

Do bản chất của các chất tham gia phản ứng nên dẫn đến tên gọi của quá trình tổng hợp này là phương pháp muối - oxit. Phản ứng chung của phương pháp này là:



Phương pháp này được sử dụng lần đầu tiên bởi Boelm, Steinle và Vieweger vào năm 1977 để điều chế HT [Zn-Cr-Cl]. Quá trình được thực hiện bằng cách cho huyền phù của ZnO phản ứng với lượng dư dung dịch $CrCl_3$ ở nhiệt độ phòng trong vài ngày và đã thu được một chất có thành phần hóa học duy nhất tương ứng với công thức $ZnCr(OH)_6Cl.12H_2O$, đặc trưng cho hợp chất HT. Hai nhà khoa học Lai và Howe năm 1981 đã điều chế ra loại vật liệu tương tự bằng cách cho $CrCl_3$ và ZnO ở dạng bùn lỏng sệt và khuấy trộn trong 10 giờ. Điều kiện này đã được mô phỏng trong phòng thí nghiệm Materiau và đã thu được HT [Zn-Cr-Cl] có trật tự kém. Tiếp đó De Roy, Besse và Bendot, năm 1985 đã phát triển phương pháp này để điều chế các

hợp chất khác nhau từ kim loại hóa trị II, hóa trị III và các anion, đặc biệt là HT [Zn-Cr-Cl], HT [Zn-Cr-NO₃], HT [Zn-Al-Cl]... [83], [85], [104], [127].

- Phương pháp xây dựng lại cấu trúc

Phương pháp này được Miyata đề xuất vào năm 1983, trong đó, dung dịch rắn $Mg_{1-3x}/2Al_xO$ được tạo thành bằng cách nung mẫu HT [Mg-Al-CO₃] trong khoảng nhiệt độ 500-800 °C. Sau đó hỗn hợp được hydrat hóa trong dung dịch nước chứa các anion khác tạo ra một HT mới. Phương pháp này chủ yếu dựa trên sự nung ở nhiệt độ cao của HT ban đầu. Hỗn hợp oxit sau khi nung được hydrat hóa trở lại với một anion khác để tạo ra một pha HT mới. Bên cạnh đó một số HT cũng được tạo thành từ phương pháp trao đổi ion [85], [127].

- Phương pháp đồng kết tủa

Phương pháp đồng kết tủa là một trong những cách tổng hợp phổ biến nhất để điều chế HT, dựa trên sự kết tủa đồng thời của các hydroxit kim loại hóa trị II và III. Feitknecht và Gerber lần đầu tiên áp dụng phương pháp này vào năm 1942 để điều chế HT [Mg-Al-CO₃] từ dung dịch loãng. Sau đó, Miyata và Okada (1977) tiếp tục phát triển phương pháp bằng cách điều chỉnh một vài tham số như nồng độ của các chất tham gia phản ứng (nồng độ dung dịch của hỗn hợp muối kim loại nằm trong khoảng 0,1 M đến 3,5 M và giảm đến giá trị từ 0,01 M đến 0,1 M trong dung dịch phản ứng) hoặc những điều kiện tẩy rửa và sự kiểm soát pH trong quá trình điều chế, những yếu tố này ảnh hưởng đáng kể đến quá trình hình thành HT [83], [85], [127].

Ưu điểm lớn của phương pháp là cho phép điều chế HT với thành phần xác định, dựa trên sự phối hợp đa dạng giữa các cation M^{2+} và M^{3+} . Các anion cũng có thể được ổn định thông qua tỷ lệ thích hợp của muối kim loại hoặc nhờ sự đồng kết tủa trong môi trường chứa anion tương ứng, với điều kiện thí nghiệm phù hợp. Quá trình đồng kết tủa phụ thuộc chủ yếu vào pH, yếu tố quyết định sự phân ly ion OH^- và phản ứng tạo thành $M^{II}1-xM^{III}x(OH)_2X^m-x/m.nH_2O$. Việc tổng hợp HT tuân theo các quy luật phản ứng vô cơ và chịu

ảnh hưởng bởi các điều kiện như pH, nhiệt độ, tốc độ cấp nguyên liệu và phương pháp già hóa.

1.2.3.3. Một số kết quả nghiên cứu sử dụng nano hydrotalcit làm phụ gia chống cháy

Do có thể tổng hợp được dễ dàng nên nano hydrotalcit (nHT) được ứng dụng ngày càng nhiều trong chế tạo vật liệu nanocompozit. Nanocompozit sử dụng phụ gia nHT có cơ tính và tính ổn định nhiệt được cải thiện rõ rệt, đồng thời thể hiện khả năng chống cháy tốt hơn so với compozit thông thường. Nhiều công trình nghiên cứu cho thấy nHT cũng có khả năng gia cường tính chất của polyme không kém gì clay trong metylmetacrylat, epoxy [65], [69], [104], [110], [151].

Tuy nhiên, để đáp ứng các yêu cầu về khả năng chống cháy cao trong công nghiệp, chẳng hạn như phải đạt xếp hạng UL-94 V-0 trong một số polyme nên lượng phụ gia nHT thường được yêu cầu sử dụng phải cao (lên đến 20% trọng lượng). Hàm lượng phụ gia cao như vậy gây bất lợi cho các tính chất cơ học và quang học của nền polyme, do đó, sự kết hợp giữa nHT với các chất chống cháy thông thường là một giải pháp đầy hứa hẹn để giảm lượng nHT sử dụng. Ví dụ, Zhao và cộng sự đã điều chế poly(vinyl alcohol) (PVA) chống cháy bằng cách kết hợp nHT và APP. Kết quả, khi thay thế 0,1-0,7 % trọng lượng APP bằng nHT, nanocompozit PVA cho thấy giá trị LOI lên tới 31,2 % và xếp hạng UL-94 V-0 [24]. Sự cải thiện về khả năng chống cháy có liên quan chặt chẽ đến chất lượng của lớp than được hình thành, do đó phụ thuộc vào sự phân tán của các tấm nHT trong chất nền polyme. Một lớp nHT phân tán tốt tạo điều kiện hình thành lớp than dày đặc và liên tục, có thể đóng vai trò là rào cản đối với sự truyền nhiệt và khối lượng, do đó bảo vệ lớp polyme bên dưới khỏi bức xạ nhiệt và ức chế giải phóng khí dễ cháy. Do đó việc nghiên cứu, chế tạo nHT bằng các phương pháp hữu cơ hóa để tăng khả năng phân tán của nó vào chất nền polyme có thể mang lại những cơ hội

mới cho việc chế tạo các vật liệu polyme compozit chống cháy trong tương lai [122].

1.3. TỔNG QUAN VỀ TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO POLYME NANOCOMPOZIT CHỐNG CHÁY TRÊN NỀN NHỰA POLYPROPYLEN VÀ NHỰA EPOXY

1.3.1. Tình hình nghiên cứu chế tạo polyme nanocompozit chống cháy trên nền nhựa nhiệt dẻo polypropylen

1.3.1.1. Tổng quan về nhựa nhiệt dẻo polypropylen

+ Khái niệm nhựa nhiệt dẻo

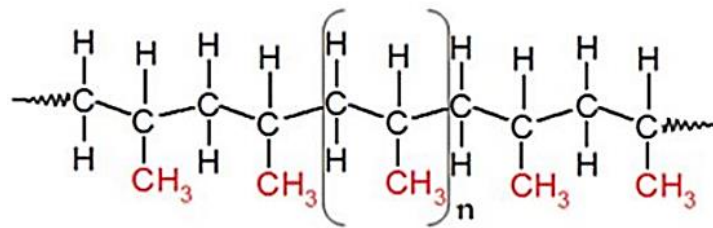
Nhựa nhiệt dẻo (tên tiếng Anh là Thermoplastic resin) là một loại vật liệu polyme có khả năng mềm hóa và chảy nhót khi gia nhiệt đến một nhiệt độ nhất định, và đông đặc trở lại khi làm nguội mà không xảy ra biến đổi hóa học trong cấu trúc phân tử. Hầu hết các nhựa nhiệt dẻo đều có khối lượng phân tử cao, với các chuỗi polyme tuyến tính hoặc phân nhánh nhẹ liên kết với nhau thông qua các lực tương tác yếu giữa các phân tử. Khi nhiệt độ tăng, các lực này bị suy giảm nhanh chóng, làm cho polyme chuyển sang trạng thái lỏng nhót. Ở trạng thái nóng chảy, nhựa nhiệt dẻo có thể dễ dàng gia công và định hình lại bằng nhiều phương pháp công nghệ polyme như ép phun, ép đùn, ép nén, cán màng, v.v. Khả năng tái định hình nhiều lần khi gia nhiệt là đặc điểm phân biệt cơ bản giữa nhựa nhiệt dẻo và nhựa nhiệt rắn (thermosetting resin).

Hiện nay, có hơn 40 loại nhựa nhiệt dẻo đã được nghiên cứu và sử dụng, trong đó một số loại phổ biến nhất bao gồm: Polypropylen, Polyetylen với các dạng như polyetylen tỷ trọng thấp (LDPE), polyetylen tỷ trọng cao (HDPE), polyetylen terephthalat (PET), poly(vinyl clorua) (PVC), poly(metyl metacrylat) (PMMA), polystyren (PS)...

+ Giới thiệu về nhựa polypropylen

Polypropylen là một loại polyme nhiệt dẻo thuộc nhóm polyme vinyl, được phát hiện lần đầu tiên vào năm 1954. Nhờ sở hữu nhiều đặc tính vượt trội về cơ học, nhiệt học và hóa học, PP đã nhanh chóng được thương mại hóa và hiện nay trở thành một trong những loại nhựa phổ biến nhất trong công nghiệp hiện đại.

Xét về cấu trúc phân tử, PP là polyme của propylene, trong đó mỗi nguyên tử cacbon trên mạch chính đều liên kết với một nhóm methyl. Cấu trúc này tạo nên tính bán tinh thể đặc trưng của vật liệu, đồng thời ảnh hưởng đáng kể đến các tính chất cơ lý và khả năng gia công của nó. Cấu trúc phân tử điển hình của PP được trình bày trong hình 1.14 [43].



Hình 1.14. Cấu trúc Polypropylen

Polypropylen có nhiều tính chất vật lý và hóa học ưu việt. Trước hết, PP có khả năng kháng hóa chất rất tốt, đặc biệt là đối với các dung dịch axit (dù là axit loãng hay đậm đặc), rượu, bazơ và một số dung môi hữu cơ như aldehyde, este, hydrocacbon mạch hở và xeton [43]. Về đặc tính nhiệt, PP có nhiệt độ nóng chảy tương đối cao (khoảng 160–180 °C), đồng thời có thể duy trì trạng thái ổn định ở nhiệt độ lên đến 150 °C nếu không chịu tác động cơ học. Cấu trúc bán tinh thể giúp vật liệu đạt độ cứng cao, trong khi khối lượng riêng thấp (xấp xỉ 0,90 g/cm³) mang lại lợi thế về trọng lượng, giúp tiết kiệm chi phí nguyên vật liệu và vận chuyển. Tuy nhiên, tính chất cơ lý của PP suy giảm đáng kể khi sử dụng ở điều kiện nhiệt độ dưới 0 °C, điều này phần nào hạn chế phạm vi ứng dụng của vật liệu trong môi trường lạnh [43].

Về mặt cơ học, PP có độ bền kéo đứt và độ bền xé cao, khả năng chống va đập tương đối tốt, đồng thời ít bị biến dạng dẻo dưới tải trọng, nhờ đó thường được sử dụng để sản xuất sợi và màng mỏng. Ngoài ra, PP còn có độ bóng bề mặt cao, khả năng truyền sáng tương đối tốt, cho phép in ấn sắc nét và rõ ràng trên bề mặt vật liệu. Về mặt an toàn, PP là vật liệu không màu, không mùi, không vị và không độc hại, phù hợp cho các ứng dụng trong ngành thực phẩm và y tế. Khi cháy, PP tạo ngọn lửa màu xanh nhạt, có dòng chảy dẻo và tỏa ra mùi đặc trưng giống cao su [94].

Là một polyme nhiệt dẻo điển hình, PP có thể được gia công bằng nhiều phương pháp tạo hình khác nhau như ép phun, ép đùn, cán màng... Những phương pháp này cho phép sản xuất ra các sản phẩm với hình dạng, kích thước và tính năng đa dạng, đáp ứng yêu cầu sử dụng trong nhiều ngành nghề khác nhau.

Với nhiều đặc tính ưu việt nêu trên, PP đã và đang được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như bao bì, dệt may, thiết bị y tế, vật liệu gia dụng, công nghiệp ô tô, xây dựng và kỹ thuật điện – điện tử [37], [108]. Không chỉ có giá thành thấp và dễ gia công, PP còn là vật liệu nền tiềm năng cho các nghiên cứu phát triển vật liệu composit, vật liệu chức năng và các ứng dụng kỹ thuật tiên tiến trong tương lai.

1.3.1.2. Một số kết quả nghiên cứu chế tạo vật liệu nanocomposit chống cháy trên nền nhựa polypropylen

Nhờ những đặc tính ưu việt, PP được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực. Tuy nhiên, PP là một polyme nhiệt dẻo dễ bắt lửa, khi cháy tạo ra giọt nóng chảy, tỏa nhiệt lớn và sinh khói độc, làm tăng nguy cơ cháy nổ và mất an toàn. Do đó, việc nâng cao khả năng chống cháy cho PP là yêu cầu cấp thiết nhằm mở rộng phạm vi ứng dụng của vật liệu này [153]. Để cải thiện khả năng chống cháy của PP, nhiều loại phụ gia hữu cơ và vô cơ đã được nghiên cứu và phát triển [18], [34], [124]. Trong đó, xu hướng được quan tâm

hiện nay là chế tạo vật liệu composit chứa các hạt phụ gia vô cơ như magie hydroxit, nhôm hydroxit, kết hợp với các hệ làm chậm cháy như amoni polyphosphat (APP), graphit giãn nở [32], [67], [79], [84], [119], [124], [128], [146], do chúng có ưu điểm là không sinh khí độc, ít khói và thân thiện với môi trường. Một số nghiên cứu tiêu biểu theo hướng này sẽ được trình bày dưới đây.

Wang và cộng sự [58], [77] đã sử dụng phụ gia nano MH để phân tán đồng nhất trong nền nhựa PP để cải thiện khả năng chống cháy của vật liệu, kết quả cho thấy với cùng một lượng bổ sung, các tính chất cơ học của vật liệu nanocomposit vượt trội hơn so với vật liệu tổng hợp thông thường. Tiếp đó, BX. Du và cộng sự đã chế tạo ống nano cacbon (Carbon nanotubes viết tắt là CNTs) bọc hydroxit phân lớp kép - LDH (LDH-w-CNTs) và nghiên cứu các ứng dụng chống cháy của chúng khi sử dụng làm phụ gia chống cháy cho PP. Người ta thấy rằng LDH-w-CNTs mang lại cho PP khả năng chống cháy tốt hơn nhiều so với việc sử dụng LDH hoặc CNTs đơn thuần. Họ đề xuất cơ chế giải thích cho tác dụng hiệp đồng này là do sự lắng đọng LDH trên bề mặt CNTs có thể ngăn chặn hiệu quả CNTs kết tụ trong chất nền polyme, do đó dẫn đến khả năng phân tán CNTs và khả năng chống cháy được tăng cường đáng kể [19].

Nhìn chung, những nghiên cứu nói trên đã chứng minh rõ ràng rằng sự kết hợp của nhiều vật liệu nano có thể dẫn đến khả năng bắt lửa giảm hơn nữa, đặc biệt là giảm tốc độ giải phóng nhiệt cực đại (PHRR), so với thành phần đơn lẻ bằng cách tận dụng các tính năng vật lý và hóa học độc đáo tương ứng của chúng. Tuy nhiên, từ góc độ của các ứng dụng thực tế, sự kết hợp của các vật liệu nano vẫn thể hiện các hiệu ứng chống cháy chưa thực sự cao cho sản phẩm nanocomposit (với yêu cầu thử nghiệm UL-94 đạt V-0 và giá trị LOI > 26 %), do đó việc nghiên cứu sử dụng kết hợp nhiều chất phụ gia nano

để chế tạo vật liệu polyme nanocompozit chống cháy vẫn cần có những bổ sung khi mà yêu cầu về khả năng phòng chống cháy nổ ngày càng cao.

Z. Qin và cộng sự (2016) cũng đã chứng minh hiệu quả rõ rệt của việc kết hợp nano nhôm hydroxit (nATH) với các phụ gia vô cơ và phospho trong vật liệu polypropylen (PP) nhằm cải thiện khả năng chống cháy của nền polyme này. Khi bổ sung một lượng nhỏ nATH vào hệ PP/APP/DPER, vật liệu thu được có tính ổn định nhiệt và khả năng chống cháy cao hơn đáng kể, đạt mức phân loại V-0 theo UL-94 và có chỉ số LOI tăng rõ rệt so với hệ không chứa nATH. Sự cải thiện này được cho là do nATH tăng khả năng phân tán và liên kết của các phụ gia chống cháy trong pha nền PP, qua đó tăng cường hiệu quả cộng hưởng giữa các thành phần chống cháy và giúp nền PP hình thành lớp than bảo vệ ổn định hơn trong quá trình cháy [149].

B. Du và cộng sự đã khảo sát khả năng chống cháy của hỗn hợp PP/IFR/nano bentonite hữu cơ, kết quả cho thấy: Việc thêm 28 % IFR cho phép vật liệu tổng hợp đạt được phân loại V-0 trong thử nghiệm UL-94 và tăng LOI từ 18,4 lên 30,7 %; trong khi việc thêm 2,6 % trọng lượng bentonit hữu cơ đã tăng LOI vật liệu composit đã tăng lên lên 32,8 % [13].

Gần đây nhất, trong nghiên cứu của F. Guo và các cộng sự (năm 2021) về việc sử dụng kết hợp magie hydroxit và graphene oxit để chuẩn bị vật liệu lai nano chip-in-flakes ($\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{GO}$, MGO) thông qua phương pháp thủy nhiệt một bước, sản phẩm nano thu được đã cải thiện khả năng chống cháy của PP. Các đánh giá về khả năng chống cháy cho thấy rằng chỉ LOI của PP nanocompozit với 50 % trọng lượng MGO đã được cải thiện lên 27,8 % với xếp hạng UL-94 V-0. Đồng thời, tốc độ giải phóng nhiệt cực đại, tổng lượng nhiệt giải phóng và tốc độ tạo khói của PP/MGO (PMG) đã giảm lần lượt là 80,5 %, 30,8 % và 79,4 %. Khi phân tích về cơ chế chống cháy, họ đã phát hiện ra rằng khả năng chống cháy và khử khói dễ thấy được cho là nhờ tác

dụng hiệp đồng giữa GO và $\text{Mg}(\text{OH})_2$ hướng tới hình thành lớp than cách nhiệt được tối ưu hóa [30].

1.3.2. Tình hình nghiên cứu chế tạo polyme nanocompozit chống cháy trên nền nhựa nhiệt rắn epoxy

1.3.2.1. Tổng quan về nhựa nhiệt rắn epoxy

+ Khái niệm về nhựa nhiệt rắn

Nhựa nhiệt rắn (tên tiếng Anh là Thermoset resin), là hợp chất cao phân tử có khả năng chuyển sang trạng thái không gian ba chiều dưới tác dụng của nhiệt độ hoặc phản ứng hóa học. Trong quá trình đóng rắn, nhựa nhiệt rắn hình thành các liên kết ngang vững chắc, khiến vật liệu không thể nóng chảy trở lại khi gia nhiệt. Khác với nhựa nhiệt dẻo, nhựa nhiệt rắn không có nhiệt độ nóng chảy xác định, và cũng không thể hòa tan sau khi đã đóng rắn hoàn toàn. Khi được ép dưới áp suất và gia nhiệt trong quá trình chế tạo, vật liệu sẽ nhanh chóng định hình và cố định trạng thái rắn. Cấu trúc hóa học ổn định này đồng thời ngăn cản sự tái sắp xếp phân tử, dẫn đến vật liệu phân hủy thay vì nóng chảy khi tiếp tục bị đốt nóng.

Vật liệu nhựa nhiệt rắn sở hữu nhiều đặc tính ưu việt như: độ cứng cao, tính giòn, khả năng chịu nhiệt vượt trội, khối lượng nhẹ, không dẫn điện và cách nhiệt tốt. Tuy nhiên, nhược điểm lớn nhất của loại nhựa này là khả năng tái chế thấp.

Một số loại nhựa nhiệt rắn phổ biến bao gồm: nhựa epoxy, polyurethan, polyester không no, và nhựa acrylic, thường được ứng dụng trong các lĩnh vực đòi hỏi tính ổn định cao như công nghiệp điện – điện tử, ô tô, hàng không, xây dựng và vật liệu phủ bề mặt.

+ Giới thiệu về nhựa epoxy

Nhựa EP là một loại polyme nhiệt rắn được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực công nghiệp và đời sống. Loại vật liệu này được nghiên cứu và phát

triển từ những năm 1930, với những đóng góp tiên phong của Pierre Castan (Thụy Sĩ, 1934) và S. O. Greenlee (Mỹ, 1936), những người đã đặt nền móng cho việc tổng hợp và thương mại hóa nhựa EP hiện đại [82], [112]. Ban đầu, nhựa EP được ứng dụng chủ yếu trong nha khoa và y học. Tuy nhiên, nhờ những đặc tính ưu việt như độ bền cơ học cao, khả năng kháng hóa chất, chống ẩm, chống ăn mòn và khả năng kết dính tốt, nhựa EP đã nhanh chóng mở rộng ứng dụng sang các lĩnh vực như xây dựng, điện – điện tử, chế tạo vật liệu composit, công nghiệp ô tô, hàng không – vũ trụ và nhiều ngành công nghiệp khác [44]. Nhựa EP thương mại phổ biến nhất gồm hai thành phần là bisphenol A (BPA) và epichlorohydrin. Trong quá trình đóng rắn, nhựa EP được trộn với các chất đóng rắn (curing agents hoặc hardeners) như amin, anhydride hoặc hợp chất phenolic. Khi phản ứng xảy ra, các nhóm epoxy tương tác với các tác nhân đóng rắn, tạo thành mạng lưới polyme không gian ba chiều, mang lại độ bền cơ học, khả năng chịu nhiệt và tính ổn định hóa học cao cho sản phẩm cuối cùng.

Tính chất của vật liệu EP phụ thuộc đáng kể vào sự kết hợp cụ thể giữa loại nhựa EP và tác nhân đóng rắn được sử dụng. Về mặt hóa học, các phân tử EP chứa nhóm epoxide – là một vòng ba cạnh bao gồm hai nguyên tử cacbon và một nguyên tử oxy – có khả năng tham gia phản ứng với nhiều loại tác nhân đóng rắn như amin, anhydride hoặc polyamide. Phản ứng giữa nhóm epoxide và chất đóng rắn tạo ra một mạng lưới polyme liên kết chéo ba chiều, góp phần nâng cao độ bền cơ học, khả năng kháng hóa chất và khả năng chịu tác động của dung môi. Về mặt vật lý, nhựa EP có độ cứng và độ bền nén cao, phù hợp cho các ứng dụng yêu cầu khả năng chịu lực trong thời gian dài. Tuy nhiên, độ bền kéo của EP chỉ ở mức trung bình so với các vật liệu composit gia cường và có thể là do tính chất giòn của vật liệu nền nhựa EP. Bên cạnh đó, nó có khả năng chống thấm nước và khí, giúp bảo vệ bề mặt trong môi trường ẩm ướt. Nhựa EP thường là chất cách điện hiệu quả nhưng có thể được điều chỉnh để có tính dẫn điện trong một số trường hợp đặc biệt. Với độ co

ngót thấp trong quá trình đóng rắn, EP giúp duy trì ổn định hình dạng và kích thước của sản phẩm. Ngoài ra, nó còn có độ bám dính cao với nhiều vật liệu như kim loại, gỗ, bê tông và nhựa tổng hợp khác [21], [88]. Do các tính chất cơ học nói trên mà hiện nay nhựa EP được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực, trong đó chúng hoạt động như vật liệu gia cường sợi, chất kết dính đa năng, lớp phủ hiệu suất cao và vật liệu đóng gói [35], [115], [123].

Tuy nhiên, một trong những hạn chế lớn nhất của nhựa EP là đặc tính dễ bắt cháy do giá trị chỉ số oxy giới hạn (LOI) thấp, thường chỉ khoảng 19 -20 % [5], [32]. Khi tiếp xúc với ngọn lửa hoặc nhiệt độ cao, EP phân hủy tạo thành các sản phẩm dễ cháy, đồng thời giải phóng lượng nhiệt lớn và sinh ra nhiều khói, bao gồm cả các khí độc như CO, CO₂ và các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi [29], [33], [134]. Đặc điểm này không chỉ làm giảm mức độ an toàn khi sử dụng mà còn hạn chế phạm vi ứng dụng của EP trong các lĩnh vực yêu cầu cao về tính chống cháy và bảo vệ môi trường. Do vậy việc nghiên cứu đưa các loại phụ gia chống cháy thích hợp vào chất nền nhựa EP để chế tạo composit nhằm tăng khả năng chống cháy đồng thời giữ được các đặc tính ưu việt vốn có của nhựa EP nguyên chất có ý nghĩa rất quan trọng.

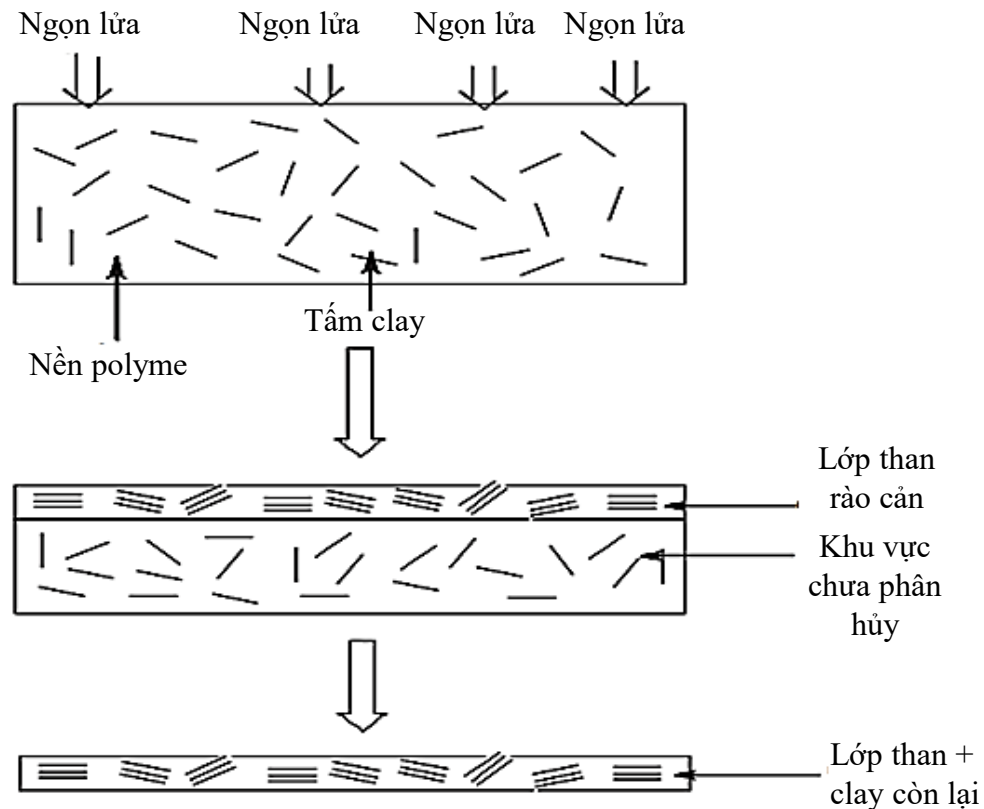
1.3.2.2. Một số kết quả nghiên cứu chế tạo vật liệu nanocomposit chống cháy trên nền nhựa epoxy

Trong những năm gần đây, nhiều nghiên cứu đã được công bố về việc sử dụng các chất phụ gia nhằm cải thiện khả năng chống cháy và giảm thiểu sự phát sinh khói trong quá trình đốt cháy của nhựa EP [80], [86], [91], [121], [138], [149]. Trong đó, việc ứng dụng các chất phụ gia có kích thước nano để chế tạo polyme composit chống cháy (polyme nanocomposit) được xem là một trong những hướng nghiên cứu tiên tiến, thu hút sự quan tâm rộng rãi trong lĩnh vực vật liệu chống cháy. Nghiên cứu về nanocomposit chống cháy trên nền nhựa EP bắt đầu phát triển từ đầu những năm 2000, tập trung chủ yếu

vào việc bổ sung các hạt nano như nanoclay và ống nano cacbon đa tường (MWCNTs) để nâng cao tính chống cháy của vật liệu.

Về hướng nghiên cứu sử dụng phụ gia là nanoclay có thể kể đến các nghiên cứu như sau: B. Guo và cộng sự (2004) nghiên cứu ảnh hưởng của việc phân tán montmorillonite hữu cơ (OMMT) đến tính ổn định nhiệt của epoxy nanocompozit [14], kết quả chỉ ra rằng sự hiện diện của OMMT làm thay đổi cơ chế phân hủy nhiệt của nhựa EP, dẫn đến sự hình thành lớp than cứng hơn, giúp bảo vệ vật liệu khỏi sự phân hủy nhiệt. Nghiên cứu của G. Camino và các cộng sự công bố năm 2005 về việc đánh giá tính chất nhiệt của nanocompozit epoxy-clay được tổng hợp bằng phương pháp trùng hợp tại chỗ, với việc bổ sung 10 % phụ gia chứa nano clay đã làm giảm tới 60 % tốc độ giải phóng nhiệt đỉnh (PHRR) so với nhựa EP nguyên chất [36]. Một nghiên cứu tương tự là công trình của tác giả W.S. Wang và cộng sự công bố năm 2008, các nhà nghiên cứu đã tổng hợp một loại đất sét hữu cơ chống cháy phản ứng chứa photpho (phosphorus-containing organoclay - RPC) làm phụ gia chống cháy để chế tạo epoxy nanocompozit, kết quả với mẫu chứa 5 % khối lượng phụ gia đã làm cho vật liệu compozit có chỉ số LOI đạt đến 34, đồng thời các tính chất cơ lý cũng được cải thiện đáng kể [126]. Kuan và cộng sự (2010) đã chế tạo một vật liệu compozit epoxy mới có CNTs thông qua phương pháp sol-gel, được phát hiện có khả năng chống cháy, xu hướng hình thành than và độ ổn định động học nhiệt được cải thiện [22]. Nhiệt độ chuyển tiếp thủy tinh (T_g) của nhựa EP và năng lượng hoạt hóa (E_a) xác định bằng DSC tăng theo hàm lượng CNTs tăng, lần lượt từ 118°C lên 160 °C và từ 194 °C lên 465 °C. Theo nghiên cứu của Nguyễn Tuấn Anh và các cộng sự, việc bổ sung chỉ 2 % nanoclay I.30E (về khối lượng) có thể làm cho vật liệu compozit trên nền nhựa EP (Epikote 240) cải thiện khả năng chống cháy với chỉ số oxy giới hạn (LOI) đạt 23,7 % và tốc độ đốt cháy đạt 22,59 mm/phút trong thử nghiệm UL-94 HB [117]. Điều này có thể được giải thích là do sự hình thành của một lớp than cách nhiệt (từ các tấm nano) và có độ thâm thấu

thấp như một lá chắn chống lại các sản phẩm cháy dễ bay hơi (xem hình 1.15) [51], [56], [57].



Hình 1.15. Cơ chế hình thành lớp than cách nhiệt của polyme nanocompozit

Đây có thể là cơ chế dẫn đến việc giảm tốc độ giải phóng nhiệt cực đại và ức chế dòng polyme (nóng chảy/nhỏ giọt) trong khi cháy, hiệu quả chống cháy ở mặt làm cho quá trình phân hủy và tỏa nhiệt của polyme khi cháy được kéo lan ra trong một thời gian dài hơn và làm cho đám cháy ít dữ dội hơn [70]. Ngoài ra, trong một số trường hợp, các tính chất cơ học cũng được cải thiện với sự kết hợp của các chất chống cháy kích thước nano này vì tỷ lệ bề mặt tiếp xúc (aspect ratios) và độ bền cơ học cũng như độ cứng cao [122].

Về hướng nghiên cứu sử dụng phụ gia là MWCNTs: Khả năng chống cháy của CNTs thường hiệu quả khi được sử dụng kết hợp với các chất chống cháy thông thường khác nhau bằng pha trộn đơn giản hoặc bằng các phản ứng hóa học. Điển hình cho việc kết hợp pha trộn đơn giản là nghiên

cứu W. Yan và cộng sự được công bố năm 2018, họ đã kết hợp giữa dẫn xuất DOPO (DiDOPO) và MWCNTs để nâng cao khả năng chống cháy của vật liệu EP. Sự kết hợp cho phép mẫu epoxy compozit đạt hiệu suất cháy tốt hơn do MWCNTs tạo ra hiệu ứng hàng rào bảo vệ trong pha ngưng tụ và DiDOPO thể hiện hiệu ứng ức chế ngọn lửa trong pha khí, dẫn đến hiệu suất chống cháy của vật liệu tổng hợp EP/DiDOPO/MWCNTs được cải thiện [125].

Trong khi đó, các kết quả liên quan đến hiệu ứng hiệp đồng trong cải thiện khả năng chống cháy giữa hai loại phụ gia nói trên cũng được công bố trong nghiên cứu của Sung Kyu Lee và cộng sự (2010) [109], khi đưa montmorillonite (MMT) và MWCNTs vào nền nhựa EP. Kết quả cho thấy, sự kết hợp giữa MMT và MWCNTs giúp tăng khả năng chống oxy hóa, thúc đẩy quá trình hình thành lớp than bảo vệ khi cháy, làm tăng chỉ số oxy giới hạn (LOI) của vật liệu epoxy compozit. Trong một nghiên cứu khác, các tác giả đã khảo sát mối liên hệ giữa hàm lượng cặn than sau khi cháy và chỉ số LOI của mẫu nhựa epoxy chứa đồng thời MMT và MWCNTs. Kết quả cho thấy việc đồng thời bổ sung MMT và MWCNTs giúp tăng cả lượng than còn lại sau cháy lẫn chỉ số LOI của mẫu vật liệu compozit. Hiệu ứng hiệp đồng giữa hai loại phụ gia được cho là bắt nguồn từ sự hình thành mạng lưới cấu trúc nhiều lớp có khả năng cản trở quá trình truyền nhiệt và khuếch tán sản phẩm phân hủy dễ cháy, từ đó làm chậm tốc độ phân hủy của polyme. Ngoài ra, nghiên cứu cũng cho thấy việc flo hóa các chất phụ gia MMT/MWCNTs trước khi đưa vào nhựa EP đã cải thiện rõ rệt mức độ phân tán của chúng trong nền polyme, góp phần nâng cao hiệu quả chống cháy tổng thể [54].

Gần đây, Nguyễn Tuấn Anh và cộng sự (2021) đã thực hiện nghiên cứu đánh giá hiệu ứng hiệp đồng giữa nanoclay loại I.30E và MWCNTs đối với tính chất chống cháy và cơ học của vật liệu epoxy nanocompozit. Kết quả cho thấy, khi phối trộn nanoclay I.30E (2 % khối lượng) và MWCNTs (0,02 %

khối lượng) vào nhựa EP dưới các điều kiện gia công thích hợp, vật liệu thu được có khả năng chống cháy đáng kể với chỉ số LOI đạt 25 %, tốc độ cháy trong thử nghiệm UL-94HB giảm còn 18,60 mm/phút. Đồng thời, vật liệu cũng thể hiện tính chất cơ học vượt trội, với độ bền kéo đạt 95,5 MPa, độ bền uốn 115,45 MPa, độ bền nén 219,10 MPa và độ bền va đập 22,30 kJ/m² [116].

Trong một nghiên cứu tiếp theo được công bố vào năm 2024, nhóm tác giả này tiếp tục sử dụng cellulose vi khuẩn (BC) kết hợp với MWCNTs làm phụ gia gia cường cho hệ nanocompozit trên nền nhựa EP. Ở tỷ lệ phối trộn 5% khối lượng BC và 0,5 % khối lượng MWCNTs, vật liệu thu được thể hiện hiệu quả gia cường tối ưu, đồng thời cải thiện rõ rệt tính chất chống cháy, với chỉ số LOI đạt 29,3 % và tốc độ cháy chậm còn 16,02 mm/phút [2]. Những kết quả này cho thấy tiềm năng ứng dụng của các hệ phụ gia lai trong việc cải thiện đồng thời tính chất cơ học và khả năng chống cháy của vật liệu composit nền nhựa EP.

Từ tổng quan về tình hình nghiên cứu chế tạo polyme composit chống cháy sử dụng các chất phụ gia nano, nghiên cứu sinh nhận thấy vật liệu polyme nanocompozit chống cháy có những ưu điểm độc đáo như độ ổn định nhiệt cao, khả năng chống cháy vượt trội và tính chất cơ học được cải thiện nên tiềm năng ứng dụng là rất lớn.

Mặc dù đã đạt được nhiều tiến bộ, nhưng việc nghiên cứu chế tạo vật liệu polyme nanocompozit chống cháy vẫn đối mặt với không ít thách thức. Trở ngại đầu tiên là khả năng phân tán phụ gia nano trong nền polyme, việc pha trộn vật lý thông thường thường không đảm bảo hiệu quả do sự phân tán phụ thuộc vào hình dạng hạt và độ tương thích bề mặt với nền hữu cơ. Trong khi đó, các phương pháp cải thiện như biến tính hóa học hoặc lai hóa hữu cơ-vô cơ được thực hiện trong nhiều công trình nghiên cứu trước đây liên quan đến các quy trình tổng hợp nhiều bước, phức tạp và khó kiểm soát

Bên cạnh đó, việc điều chế các chất chống cháy ở kích thước nano hiện chủ yếu vẫn ở quy mô phòng thí nghiệm, chưa đủ điều kiện để mở rộng ra quy mô công nghiệp. Điều này đòi hỏi cần có các nghiên cứu nhằm cải tiến quy trình và thiết lập công nghệ sản xuất phù hợp. Một thách thức khác là chi phí cao của các vật liệu nano, điển hình như graphene. Nguyên nhân chủ yếu do quy mô sản xuất còn hạn chế, nguồn nguyên liệu không sẵn có hoặc quy trình chế tạo phức tạp và tốn kém, khiến khả năng ứng dụng thực tế trong công nghiệp bị hạn chế.

Do đó, việc phát triển các loại phụ gia nano từ nguồn nguyên liệu dồi dào, quy trình chế tạo đơn giản và chi phí thấp (như hạt nano hydroxit kim loại) là hướng đi tiềm năng nhằm mở rộng ứng dụng trong quy mô công nghiệp. Đồng thời, cần tiếp tục nghiên cứu cơ chế hiệp đồng giữa các phụ gia nano và chất chống cháy truyền thống, nhằm tạo ra hệ vật liệu tối ưu về khả năng chống cháy, cơ tính và tính thân thiện với môi trường. Những nghiên cứu này sẽ thúc đẩy ứng dụng rộng rãi vật liệu polyme nanocompozit chống cháy trong các lĩnh vực như xây dựng, điện tử, nội thất, giao thông vận tải và hàng không vũ trụ...

CHƯƠNG 2 - THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. HÓA CHẤT, THIẾT BỊ NGHIÊN CỨU

2.1.1. Hóa chất nghiên cứu

2.1.1.1. Hóa chất nghiên cứu tổng hợp các vật liệu vô cơ dạng tấm nano

- Axit oleic (OA), độ tinh khiết $\geq 99,5$ %, xuất xứ Sigma-Aldrich;
- Etanol tuyệt đối (EtOH, $\geq 99,8$ %), xuất xứ Trung Quốc;
- Kẽm sulfat heptahydrat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), độ tinh khiết 99 %, xuất xứ Sigma-Aldrich;
- Magie nitrat hexahydrat ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), độ tinh khiết 99 %, xuất xứ Sigma-Aldrich;
- Natri cacbonat (Na_2CO_3) độ tinh khiết 99,5 %, xuất xứ Trung Quốc;
- Natri hydroxit (NaOH), độ tinh khiết ≥ 98 %, xuất xứ Trung Quốc;
- Natri tetraborat decahydrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), độ tinh khiết 98 %, xuất xứ Sigma-Aldrich;
- Nhôm nitrat nonahydrat ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), độ tinh khiết ≥ 98 %, xuất xứ Sigma-Aldrich;
- Polysorbate 80 (Tween 80, Tw80), khối lượng mol trung bình 1310, xuất xứ Sigma-Aldrich;
- Polyethyleneimine phân nhánh (PEI), độ tinh khiết 99 %, khối lượng phân tử trung bình ~ 300 , xuất xứ Sigma-Aldrich;
- 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO), độ tinh khiết 97 %, xuất xứ Công ty TNHH Hóa sinh Macklin, Thượng Hải, Trung Quốc.

2.1.1.2. Nguyên liệu, hóa chất nghiên cứu chế tạo polyme compozit chống cháy

Nguyên vật liệu, hóa chất nghiên cứu chế tạo polyme compozit trên nền nhựa polypropylen

+ Nhựa polypropylen thương mại mang nhãn hiệu Advanced-PP 1102K, có tỷ trọng 0,91 g/cm³ và chỉ số chảy khối nóng chảy (MFR) đo ở 230 °C, tải trọng 2,16 kg là 3,4 g/10 phút (theo ASTM D1238), xuất xứ Công ty Advanced Petrochemical, Saudi Arabia.

+ Các chất phụ gia chống cháy bao gồm:

- Hạt nZB có dạng tấm mỏng, đường kính khoảng 1,0 - 1,5 μm và độ dày xấp xỉ 90 nm, được nghiên cứu sinh nghiên cứu chế tạo tại phòng Vật liệu tiên tiến, Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam;

- Kẽm borat thương mại có độ tinh khiết 98,8 %, xuất xứ Trung Quốc;

- Graphit giãn nở nhiệt (Expandable Graphit - EG) có kích thước hạt +100 mesh, thể tích giãn nở = 280 ml/g), xuất xứ Trung Quốc;

- Phốt pho đỏ (Red Phosphorus – RP) có độ tinh khiết $\geq 97,0$ %, xuất xứ Sigma-Aldrich.

Nguyên vật liệu, hóa chất nghiên cứu chế tạo polyme compozit trên nền nhựa epoxy

+ Nguyên liệu chế tạo epoxy compozit bao gồm:

- Nhựa epoxy (mã LR 385), có khối lượng riêng 1,16 - 1,20 g/cm³, độ nhớt 700 - 1050 mPa·s, khối lượng đương lượng epoxy 160 - 170 g/eq, tương ứng với mật độ nhóm epoxy là 0,58 - 0,64 eq/100 g, xuất xứ Hexion Specialty Chemicals, CHLB Đức;

- Chất đóng rắn (mã LH-386), có khối lượng riêng 0,93 - 0,97 g/cm³, độ nhớt 40 - 90 mPas, chỉ số amin 480 - 550 mg KOH/g, xuất xứ Hexion Specialty Chemicals, CHLB Đức.

+ Các chất phụ gia chống cháy bao gồm:

- Các hạt nATH chưa biến tính và đã biến tính bề mặt, được nghiên cứu sinh nghiên cứu tổng hợp tại phòng Vật liệu tiên tiến, Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Các hạt nHT chưa biến tính và đã biến tính với DOPO, được nghiên cứu sinh nghiên cứu tổng hợp tại phòng Vật liệu tiên tiến, Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- APP thương mại (dạng II) xuất xứ Trung Quốc.

2.1.2. Thiết bị nghiên cứu

- Cân phân tích CPA 224S Sartorius (Thụy Sĩ);

- Tủ sấy Memmert (Đức);

- Máy lọc hút chân không JEIO TECH VE-11 (Hàn Quốc);

- Máy rửa siêu âm Elma SH-series;

- Máy khuấy từ gia nhiệt IKA C-MAG HS 10 (Đức);

- Máy ly tâm tốc độ cao Z216 M – Hermle (Đức);

- Máy trộn và máy đùn Haake Rheomix 610 (Đức);

- Máy ép thủy lực Toyoseiky (Nhật Bản).

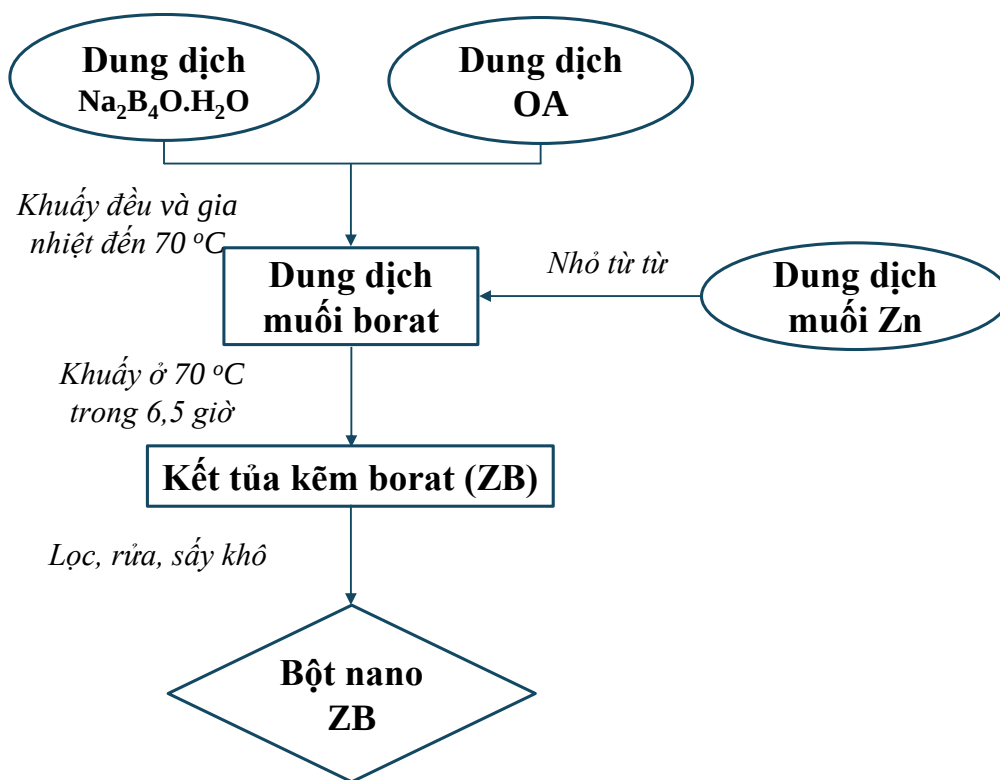
2.2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VÀ CHẾ TẠO VẬT LIỆU

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 phản ứng tạo kết tủa từ dung dịch đồng nhất theo quy trình tham khảo như sau [145]: Hai dung dịch bao gồm: 19,05 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ trong 100 ml nước cất và 1,25 g axit oleic (OA) trong 20 ml etanol tuyệt đối được đưa vào bình cầu ba cổ dung tích 500 ml có gắn thiết bị sinh hàn hồi lưu. Hệ được khuấy ở tốc độ 700 vòng/phút và gia nhiệt đến 70 °C. Tiếp theo, 28,76 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ được hòa tan trong 100 ml

nước và dung dịch này được nhỏ giọt vào hỗn hợp trên trong khoảng 30 phút. Sau khi thêm xong, hỗn hợp tiếp tục được khuấy ở 70 °C trong 6,5 giờ. Cuối cùng, kết tủa màu trắng được lọc và rửa nhiều lần bằng etanol và nước cất để loại bỏ các tiền chất còn dư, sau đó được sấy ở 80 °C trong 12 giờ trong tủ sấy để thu được nZB. Quy trình tổng hợp nZB được minh họa trong hình 2.1.

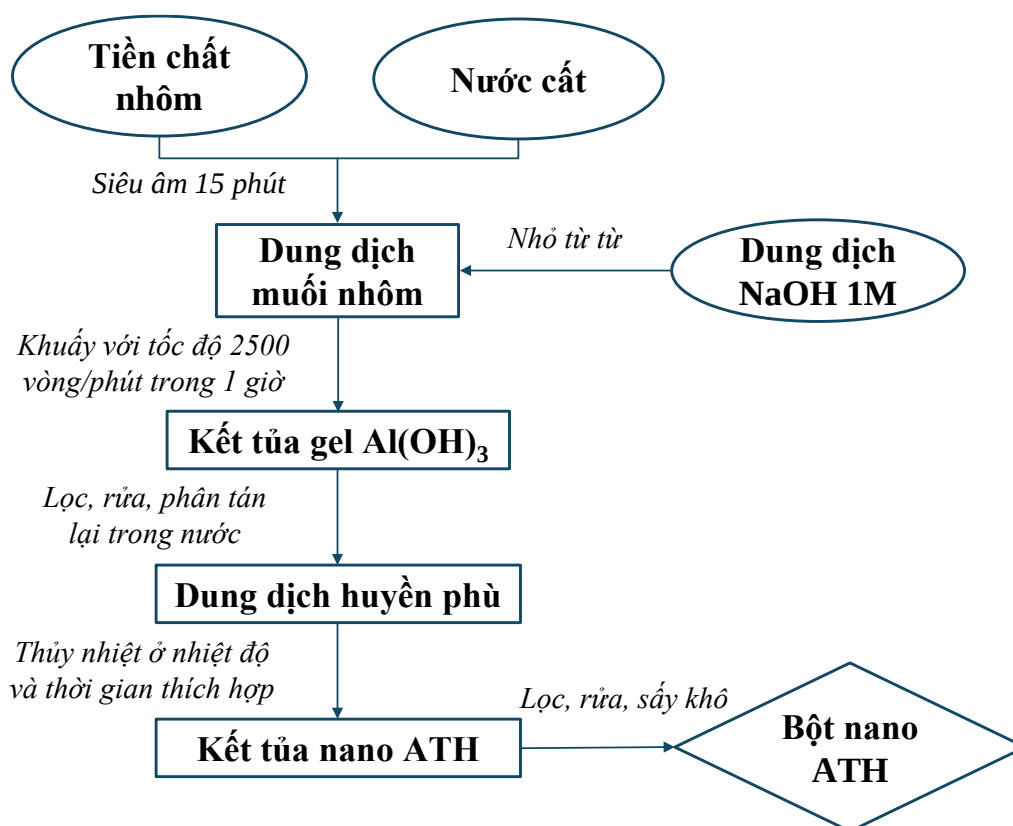


Hình 2.1. Sơ đồ khối quy trình tổng hợp nZB

2.2.1.2. Tổng hợp nano nhôm hydroxit

Nhôm hydroxit dạng tấm nano được tổng hợp theo quy trình cụ thể như sau: 60 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ được hòa tan trong 640 ml nước cất để tạo thành dung dịch đồng nhất. Tiếp theo, nhỏ từ từ 500 ml dung dịch NaOH nồng độ 1 M vào dung dịch muối nhôm này và duy trì độ pH của hỗn hợp phản ứng ở mức 5. Sau khi khuấy đều trong 1 giờ, phần kết tủa dạng gel được thu gom bằng cách ly tâm và rửa nhiều lần bằng nước để loại bỏ các tạp chất và tiền chất dư thừa. Sau đó, gel thu được được phân tán trong 320 ml dung dịch NaOH nồng độ 1 M để điều chỉnh độ pH đến 9. Sau đó, hỗn hợp này được

chuyển vào bình Teflon dung tích 500 ml, được chứa trong một bình thép autoclave khóa kín và gia nhiệt trong tủ sấy ở các nhiệt độ trong khoảng 80 – 100 °C và thời gian phản ứng từ 24 – 72 giờ, tùy theo điều kiện khảo sát. Sau thời gian phản ứng ở trong bình thủy nhiệt, sản phẩm là chất rắn màu trắng thu được bằng cách ly tâm, rửa nhiều lần bằng nước cất và sấy khô ở 80 °C trong 12 giờ. Nano nhôm hydroxit được tổng hợp theo trình tự được minh họa trong sơ đồ hình 2.2.

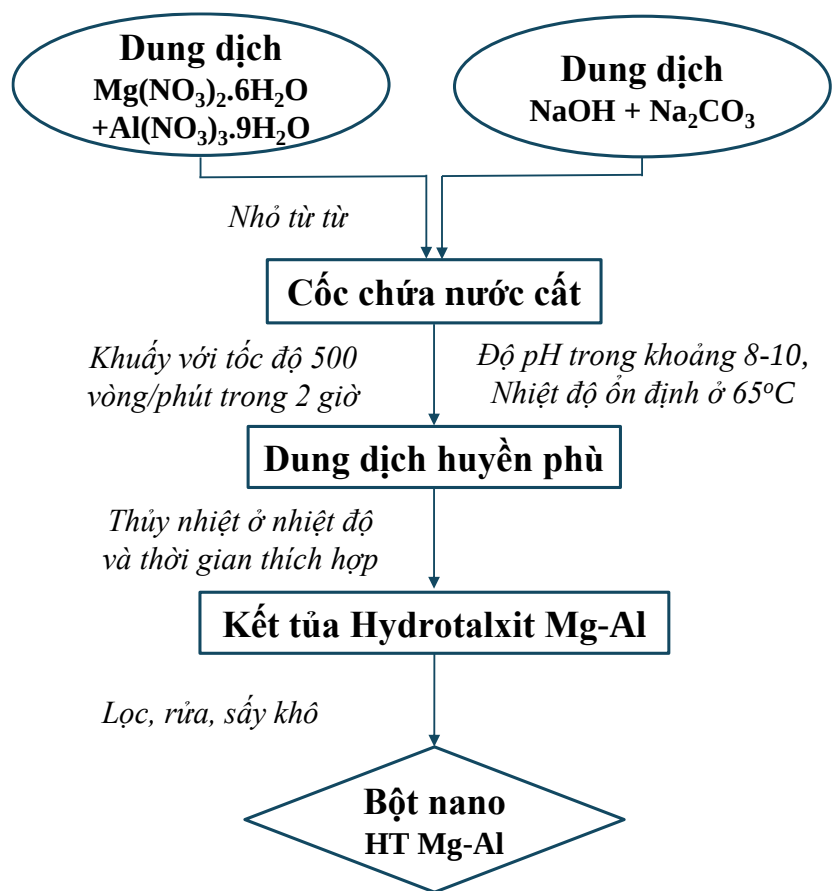


Hình 2.2. Sơ đồ khối quy trình tổng hợp nATH

2.2.1.3. Tổng hợp nano hydrotalcit

Hydrotalcit dạng tấm nano được tổng hợp theo các bước cụ thể như sau: Chuẩn bị dung dịch (1) chứa các muối $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ được hòa tan trong nước cất ở các tỷ lệ mol Mg/Al khác nhau (1,5; 2,0; 2,5 và 3,0). Dung dịch (2) chứa một lượng thích hợp của NaOH và Na_2CO_3 hòa tan trong nước cất sao cho sản phẩm cuối cùng có tỷ lệ mol $\text{Al}/\text{CO}_3^{2-}$ bằng 1,33, nồng độ các chất cụ thể theo bảng 2.1 dưới đây. Nhỏ đồng thời dung dịch (1)

và dung dịch (2) vào cốc thủy tinh đáy tròn (dung tích 2000 ml) đã chứa sẵn 500 ml nước, tốc độ nhỏ giọt được điều chỉnh để pH của dung dịch trong cốc phản ứng luôn nằm trong khoảng từ 8 – 10. Phản ứng được tiến hành ở 65 °C trên máy khuấy từ gia nhiệt, tốc độ khuấy 500 vòng/phút. Quy trình tổng hợp hạt nHT (Mg-Al) theo phương pháp đồng kết tủa được thể hiện theo sơ đồ trong hình 2.3.



Hình 2.3. Sơ đồ khối quy trình tổng hợp nHT

Sau khi kết thúc quá trình nhỏ giọt của dung dịch (1) và dung dịch (2), khuấy thêm ở nhiệt độ 65 °C trong vòng 2 giờ nữa. Hỗn hợp thu được là dung dịch huyền phù có kết tủa màu trắng, hỗn hợp này được ủ nhiệt ở các nhiệt độ và thời gian khác nhau, các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp được thể hiện trong bảng 2.1. Kết thúc thời gian ủ nhiệt, kết tủa thu được đem lọc, rửa nhiều lần bằng nước cất, sau đó đem được sấy trong 24 giờ ở 70 °C thu được các hạt nHT dạng bột.

Bảng 2.1. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp nHT

TT	Yếu tố khảo sát	Tỉ lệ mol phản ứng		Nhiệt độ kết tinh	Thời gian kết tinh
		Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O		
1	Tỉ lệ Mg/Al = 1,5 / 1	1,5	1,0	90°C	18 h
2	Tỉ lệ Mg/Al = 2,0 / 1	2,0	1,0	90°C	18 h
3	Tỉ lệ Mg/Al = 2,5 / 1	2,5	1,0	90°C	18 h
4	Tỉ lệ Mg/Al = 3,0 / 1	3,0	1,0	90°C	18h
5	Thời gian kết tinh	2,5	1,0	90°C	8h
6	Thời gian kết tinh	2,5	1,0	90°C	14h
7	Thời gian kết tinh	2,5	1,0	90°C	18h
8	Thời gian kết tinh	2,5	1,0	90°C	24h
9	Thời gian kết tinh	2,5	1,0	90°C	36h
10	Nhiệt độ kết tinh	2,5	1,0	80°C	24h
11	Nhiệt độ kết tinh	2,5	1,0	90°C	24h
12	Nhiệt độ kết tinh	2,5	1,0	100°C	24h

2.2.2. Biến tính các hạt vật liệu cấu trúc nano

2.2.2.1. Biến tính bề mặt của các 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 (tỉ 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}, nATH_{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 nHT 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 nHT 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 nHT 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 HT₁ (tỷ lệ DOPO:HT là 1:1), HT₂ (tỷ lệ DOPO:HT là 2:1), HT₃ (tỷ lệ DOPO:HT là 3:1), và HT₄ (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

Trước tiên, nhựa PP và các phụ gia chống cháy được sấy khô ở 80 °C trong 12 giờ nhằm loại bỏ hoàn toàn độ ẩm trước khi tiến hành chế tạo compozit. Các mẫu compozit được chuẩn bị bằng phương pháp trộn nóng chảy, với công thức phối trộn được trình bày chi tiết trong bảng 2.2.

Hỗn hợp polyme và phụ gia được đưa vào buồng trộn của máy trộn kín Haake Rheomix 610 (Đức) với hai rotor đối ngược và tiến hành trộn ở 175 °C, tốc độ quay 50 vòng/phút trong 8 phút. Hỗn hợp compozit nóng chảy sau đó được lấy ra, cho vào khuôn và ép thành tấm có kích thước 150 × 150 × 3,2 mm bằng máy ép thủy lực Toyoseiky (Nhật Bản) ở 200 °C trong 4 phút, dưới áp lực 10 - 12 MPa. Sau khi ép, mẫu được làm nguội đến nhiệt độ phòng, sau

đó tháo khuôn và để ổn định trong điều kiện môi trường phòng thí nghiệm ít nhất 24 giờ trước khi tiến hành các phép đo. Cuối cùng, các tấm composit được cắt thành mẫu thử theo kích thước tiêu chuẩn tương ứng với từng phép đo cơ lý và khả năng chống cháy [3].

Bảng 2.2. Thành phần phối trộn của các mẫu composit trên nền nhựa PP chứa phụ gia nZB

TT	Mẫu	Thành phần (% khối lượng)				
		PP	nZB	ZB	RP	EG
1	PP	100	-	-	-	-
2	21n-ZB/PP	79	21	-	-	-
3	21ZB/PP	79	-	21	-	-
4	21RP/PP	79	-	-	21	-
5	21EG/PP	79	-	-	-	21
6	7ZB/7RP/7EG/PP	79	-	7	7	7
7	7n-ZB/7RP/7EG/PP	79	7	-	7	7

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

+ *Biến tính amoni polyphosphat với polyetylenimin*

Amoni polyphosphat đã được biến tính bằng polyetylenimin thông qua các tương tác tĩnh điện và liên kết hydro, tạo thành APP@PEI. Quy trình biến tính cụ thể như sau: 210 ml etanol tuyệt đối được trộn với 10 ml nước cất để tạo thành hỗn hợp dung môi (gọi là dung môi A). Sau đó, 3,5 g PEI được hòa tan trong 20 ml dung môi A dưới môi trường khí N₂. Đồng thời, 10 g APP được phân tán trong 200 ml dung môi A còn lại trong bình ba cổ, được gia nhiệt đến 90 °C và khuấy liên tục dưới dòng khí N₂. Dung dịch PEI sau đó được bơm nhanh vào bình phản ứng chứa APP đang khuấy liên tục để đảm bảo phân tán đồng nhất, và hỗn hợp tiếp tục được duy trì ở 90 °C với khuấy liên tục trong 2 giờ trong môi trường khí trơ. Sau khi phản ứng kết thúc, chất rắn thu được được lọc và rửa nhiều lần bằng etanol để loại bỏ PEI dư, sau đó

sấy chân không ở 80 °C trong khoảng 24 giờ để thu được bột APP@PEI màu trắng.

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

Bảng 2.3. Thành phần phối trộn của các mẫu compozit trên nền nhựa EP chứa phụ gia nATH

TT	Mẫu	Thành phần (% khối lượng)					
		EP	APP@PEI	nATH	nATH _{OA}	nATH _{Tw80}	nATH _{PEI}
1	EP	100	-	-	-	-	-
2	10APP@PEI/EP	90	10	-	-	-	-
3	3nATH/7IFR*/EP	90	7	3	-	-	-
4	3nATH _{OA} /7IFR/EP	90	7	-	3	-	-
5	3nATH _{Tw80} /7IFR/EP	90	7	-	-	3	-
6	3nATH _{PEI} /7IFR/EP	90	7	-	-	-	3
7	1nATH _{PEI} /9IFR/EP	90	9	-	-	-	1
8	5nATH _{PEI} /5IFR/EP	90	5	-	-	-	5
9	10nATH _{PEI} /EP	90	-	-	-	-	10

(*) IFR: APP@PEI

Các mẫu vật liệu compozit trên nền EP được chế tạo thông qua quá trình đóng rắn truyền thống, với tỷ lệ khối lượng chất đóng rắn so với nhựa EP được sử dụng là 34:100 (theo khuyến nghị của Hexion Specialty Chemicals, nhà cung cấp nhựa EP mã LR385). Quá trình chế tạo nanocompozit được tiến hành như sau: Một lượng xác định chất phụ gia chống cháy được phân tán trong chất đóng rắn bằng cách khuấy trộn cơ học ở tốc độ khoảng 200 vòng/phút trong 15 phút. Khi phối trộn, nếu đưa phụ gia trực tiếp vào nhựa EP, các nhóm amin trong PEI có thể phản ứng sớm với các nhóm chức hoạt tính của EP, làm sai lệch tỷ lệ đóng rắn. Do đó, phụ gia được phân tán trong pha chất đóng rắn trước để tránh phản ứng sớm này, đồng thời đảm bảo quá trình đóng rắn diễn ra ổn định và đồng nhất hơn. Đồng thời, chất đóng rắn là

hệ gốc amin có độ phân cực cao và tương thích tốt với các nhóm amin trong PEI, giúp các hạt phụ gia phân tán đồng đều, giảm hiện tượng kết tụ và tăng độ tương hợp với nền nhựa EP. Hỗn hợp sau đó được xử lý bằng sóng siêu âm trong 10 phút nhằm tăng cường độ phân tán của các hạt phụ gia và loại bỏ các bọt khí hình thành trong quá trình khuấy trộn. Tiếp theo, nhựa EP được bổ sung vào hệ, hỗn hợp được khuấy nhẹ với tốc độ khoảng 100 vòng/phút trong 10 phút để đảm bảo độ đồng nhất trước khi thực hiện các bước tiếp theo. Khi hỗn hợp trở nên đồng nhất, nó được đổ vào khuôn silicon được chuẩn bị theo các kích thước tiêu chuẩn của các phép đo. Sau khi đóng rắn ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ, các mẫu vật liệu epoxy composit tiếp tục được ủ ở 60 °C trong 12 giờ để phản ứng đóng rắn xảy ra hoàn toàn. Thành phần phối trộn của các mẫu epoxy composit được trình bày trong bảng 2.3.

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

Bảng 2.4. Thành phần phối trộn của các mẫu composit trên nền nhựa EP chứa phụ gia NHT

TT	Mẫu	Thành phần (% khối lượng)						
		EP	APP@PEI	HT	HT ₁	HT ₂	HT ₃	HT ₄
1	EP	100	-	-	-	-	-	-
2	10APP@PEI/EP	90	10	-	-	-	-	-
3	3HT [*] /7IFR ^{**} /EP	90	7	3	-	-	-	-
4	3HT ₁ /7IFR/EP	90	7	-	3	-	-	-
5	3HT ₂ /7IFR/EP	90	7	-	-	3	-	-
6	3HT ₃ /7IFR/EP	90	7	-	-	-	3	-
7	3HT ₄ /7IFR/EP	90	7	-	-	-	-	3

(*) HT: Hydrotalcit không biến tính; HT₁: DOPO:HT = 1:1; HT₂: DOPO:HT = 2:1; HT₃: DOPO:HT = 3:1; HT₄: DOPO:HT = 4:1

(**) IFR: APP@PEI

Các mẫu epoxy compozit chống cháy sử dụng phụ gia nHT được chế tạo tương tự với mẫu epoxy compozit chống cháy sử dụng phụ gia nATH. Công thức của các mẫu được trình bày trong bảng 2.4.

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. Các mẫu vật liệu nano được sấy khô, nghiền mịn với KBr tinh khiết, ép thành màng mỏng và được phân tích phổ hồng ngoại trên máy quang phổ L1600400 Spectrum two DTGS (PerkinElmer, Mỹ) trong vùng từ 450 - 4000 cm^{-1} , tại Phòng Hóa được, Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.3.1.2. Giảm đồ nhiễu xạ tia X

Giảm đồ 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. Cấu trúc tinh thể của các hạt nano và cấu trúc lớp than hình thành sau khi đốt của mẫu compozit được nghiên cứu bằng giảm đồ XRD trên máy D8 Advance (Brucker, Đức), sử dụng nguồn bức xạ Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) trong phạm vi 2θ từ 10° đến 70° 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 quang học (Nikon, Nhật Bản). Các mẫu nATH, nATH_{OA}, nATH_{Tw80} hoặc nATH_{PEI} được phân tán với tỉ lệ khối lượng 3 % trong môi trường chất đông rắn bằng cách khuấy và siêu âm. Tiếp theo, nhựa EP được thêm vào hỗn hợp và khuấy cho đến khi đồng nhất. Sau đó, hỗn hợp được quét thành một lớp rất mỏng trên các đế kính thủy tinh đã được làm sạch. Chúng được đông rắn ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ và ở 60 °C trong 12 giờ trước khi quan sát.

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

Khả năng phân tán của các hạt nano cũng được đánh giá thông qua sự phân bố của nguyên tố Mg, Al, P, C, O và N trong các mẫu 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. Khoảng nhiệt độ đo từ nhiệt độ phòng đến 900 °C trong môi trường không khí, tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút.

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) là nồng độ oxy tối thiểu (tính theo phần trăm thể tích trong hỗn hợp oxy/nitơ) cần thiết để duy trì

sự cháy liên tục của vật liệu polyme trong điều kiện kiểm soát, thông số này được xác định theo phương pháp mô tả trong tiêu chuẩn ASTM D2863. Các phép đo chỉ số LOI của các mẫu được thực hiện trên thiết bị Yasuda No.214 (Nhật Bản) của phòng thí nghiệm trọng điểm Vật liệu polyme và composit, Đại học Bách khoa Hà Nội. Kích thước mẫu composit để thực hiện phép đo là $125 \times 13 \times 3,2$ mm.

Nguyên tắc đo: Mẫu được đặt thẳng đứng trong ống hình trụ có cung cấp hỗn hợp khí nitơ và oxy. Tùy theo loại vật liệu mà chọn giá trị LOI ban đầu, ngọn lửa sẽ được đốt ở phần trên mẫu, khi mẫu bắt đầu cháy, di chuyển ngọn lửa và bắt đầu bấm thời gian, nếu mẫu tắt trong vòng 3 phút, tiếp tục tăng giá trị LOI, lặp lại quy trình đến khi đạt giá trị LOI thấp nhất mà mẫu cháy hơn 3 phút, ghi nhận giá trị LOI này.

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

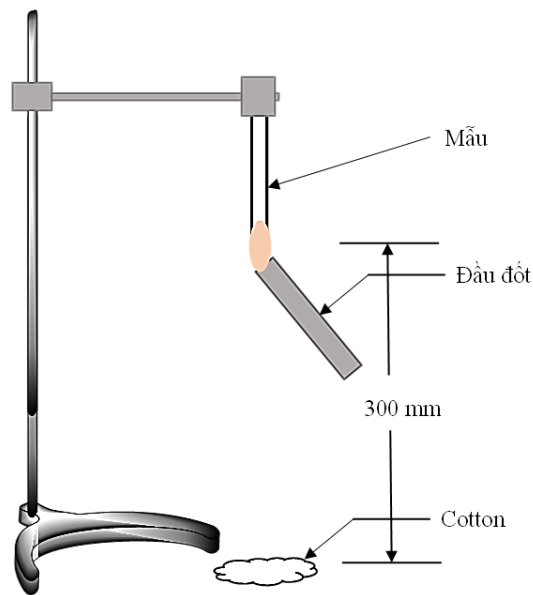
UL94-V (Vertical Burning Test) là phương pháp thử nghiệm khả năng chống cháy của vật liệu khi thử nghiệm với ngọn lửa theo phương thẳng đứng. Phương pháp này được áp dụng dựa theo tiêu chuẩn ASTM D3801. Các phép đo UL94-V được thực hiện trên thiết bị GT-MC35F-2 (Gester, Trung Quốc) tại Phòng Polyme chức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

Nguyên tắc đo: Mẫu đo có kích thước $125 \times 13 \times 3,2$ mm. Mẫu được đặt thẳng đứng cố định một đầu bởi giá đỡ. Đặt ngọn lửa có chiều cao trung bình 20 mm dưới đầu mẫu sao cho nghiêng một góc 45° trong 10 giây, sau đó đưa ngọn lửa ra ngoài, ghi nhận thời gian cháy lần một của mẫu cho đến khi tắt. Thời gian cháy lần hai được thực hiện đo ngay lập tức sau đó và tương tự như lần một. Đo 5 mẫu, ghi lại thời gian cháy, thời gian phát sáng sau khi cháy, khả năng cháy tối đa, và sự nhỏ giọt của vật liệu nếu có.

Tiêu chí đánh giá kết quả đo của phương pháp đo cháy đứng UL94-V được trình bày trong bảng 2.5.

Bảng 2.5. 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	$\leq 10s$	$\leq 30s$	$\leq 30s$
Tổng thời gian cháy và thời gian phát sáng sau lần đốt thứ hai của mỗi mẫu (t_2+t_3)	$\leq 30s$	$\leq 60s$	$\leq 60s$
Tổng thời gian cháy sau lần đốt sau hai lần đốt của 5 mẫu	$\leq 50s$	$\leq 250s$	$\leq 250s$
Ngọn lửa cháy tới tay cầm	Không	Không	Không
Cho phép mẫu cotton đặt bên dưới bắt cháy do sự nhỏ giọt của mẫu	Không	Không	Có



Hình 2.4. Mô hình thử nghiệm khả năng chống cháy theo phương pháp UL94-V

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 polyme 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. Thử nghiệm kéo được thực hiện theo tiêu chuẩn ISO 527 với tốc

độ kéo 50 mm/ phút, các mẫu thử nghiệm có hình mái chèo với chiều dài đo là 50 mm, bề rộng phần thân mái chèo là 5 mm, bề dày là 3 mm.

Độ bền va đập Izod không khía của các mẫu polyme compozit được 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, theo tiêu chuẩn ASTM D4812 với kích thước mẫu $64 \times 13 \times 3$ mm.

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 cũng 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

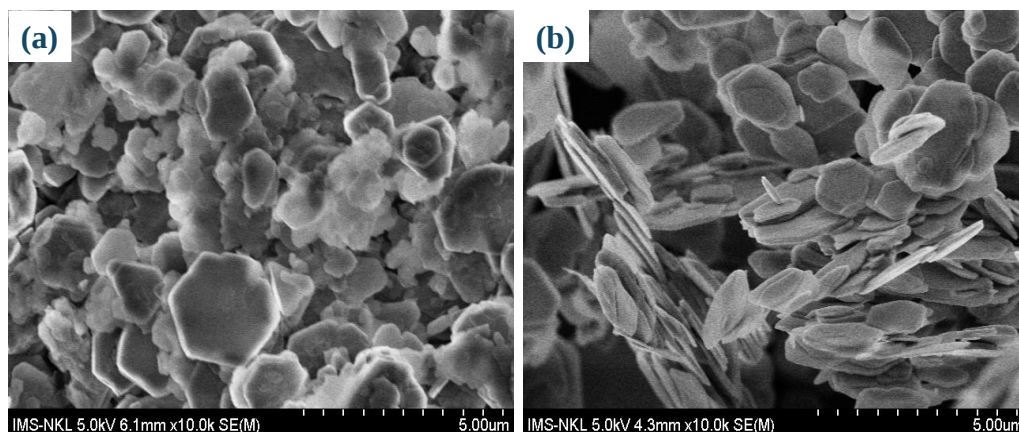
3.1. KẾT QUẢ TỔNG HỢP CÁC HẠT VÔ CƠ DẠNG TẤM NANO

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

Với điều kiện nhiệt độ phản ứng là 70 °C, thời gian phản ứng như đã mô tả ở phần thực nghiệm, hình thái các hạt nZB thu được khi không sử dụng chất HDBM và khi có sử dụng chất HDBM là OA đã được quan sát thông qua ảnh SEM (hình 3.1).

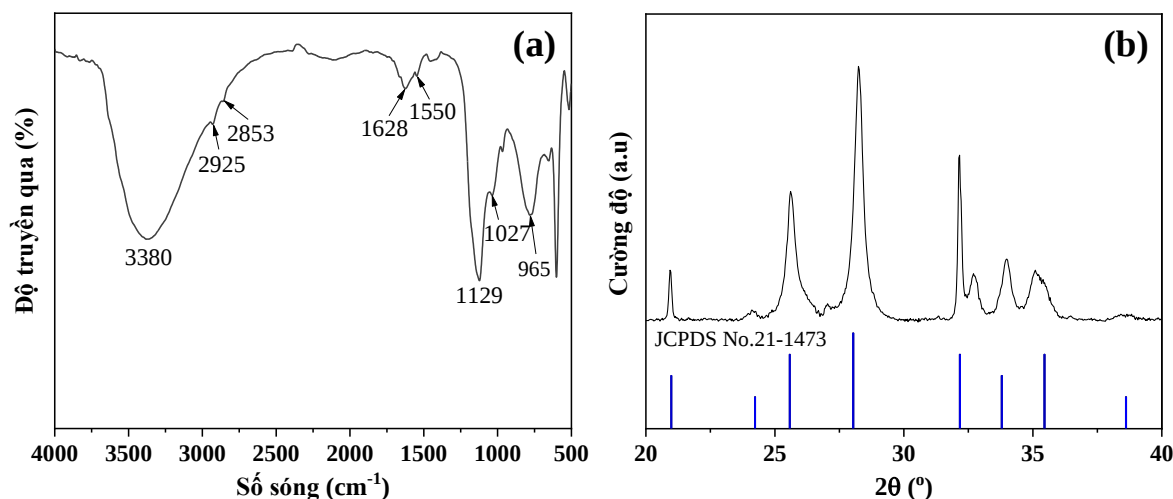


Hình 3.1. Ảnh SEM của nZB không sử dụng các chất HDBM (a) và có sử dụng chất HDBM là OA (b)

Nhìn chung, các hạt nZB tổng hợp được đều có dạng hình đa diện đặc trưng. Tuy nhiên, đối với mẫu không sử dụng OA (hình 3.1a), kích thước hạt phân bố không đồng đều, với đường kính dao động lớn trong khoảng từ 0,5 μm đến 2,5 μm. Trong khi đó, mẫu tổng hợp có sử dụng OA (hình 3.1b) cho thấy hình thái hạt có dạng tấm nano (nanoplatelets) với kích thước đồng đều hơn, đường kính khoảng 1,0 - 1,5 μm và độ dày xấp xỉ 90 nm.

+ Cấu trúc của hạt nano kẽm borat tổng hợp được

Các đặc trưng cấu trúc của các hạt nZB tổng hợp được, được nghiên cứu thông qua phổ FT-IR và giản đồ XRD, được thể hiện trong hình 3.2.



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

Trên phổ FT-IR (hình 3.2 a), đỉnh hấp thụ tại 3380 cm^{-1} tương ứng với dao động kéo giãn của liên kết O–H, trong khi đỉnh tại 1628 cm^{-1} là do dao động uốn của liên kết H–O–H, cho thấy hợp chất thu được có chứa phân tử nước kết tinh. Đỉnh tại 1129 cm^{-1} là đặc trưng cho dao động kéo giãn của liên kết B(3)–O, và đỉnh tại 654 cm^{-1} phản ánh dao động uốn trong mặt phẳng của liên kết B(3)–O. Hai đỉnh tại 1027 cm^{-1} và 965 cm^{-1} lần lượt tương ứng với dao động kéo giãn bất đối xứng và đối xứng của liên kết B(4)–O. Ngoài ra, đỉnh tại 510 cm^{-1} được cho là do dao động của liên kết kim loại-oxy (M–O), trong đó M là ion kim loại [64], [66], [144]. Những dao động đặc trưng này xác nhận sự hiện diện của các liên kết đặc trưng trong cấu trúc ZB.

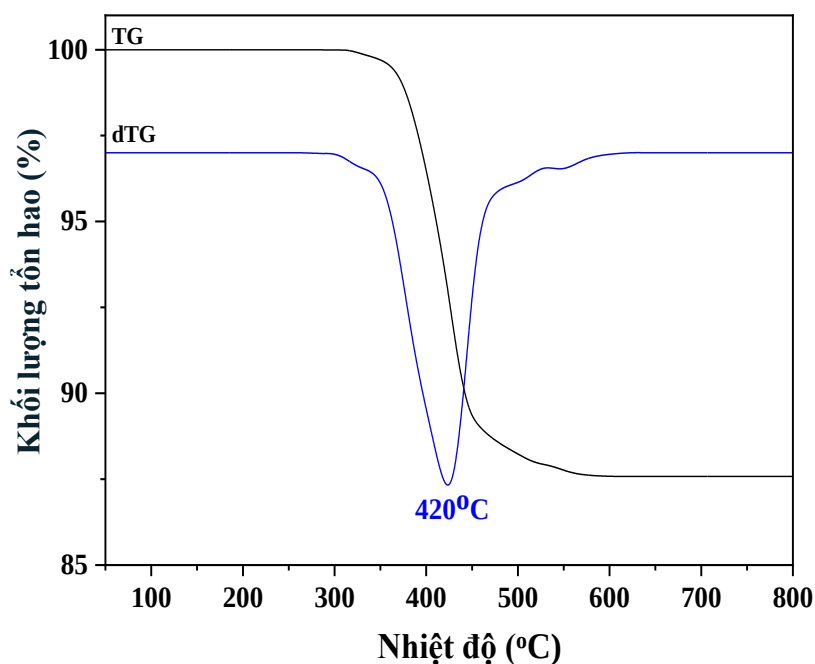
Bên cạnh đó, các đỉnh tại 2925 cm^{-1} và 2853 cm^{-1} lần lượt là dao động kéo giãn bất đối xứng và đối xứng của nhóm –CH, còn đỉnh tại 1550 cm^{-1} là dao động kéo giãn đối xứng của nhóm –COO trong nhóm carboxylat của acid oleic [48]. Sự xuất hiện của các đỉnh này chứng tỏ chất hoạt động bề mặt đã được hấp phụ lên bề mặt vật liệu.

Giản đồ nhiễu xạ tia X (hình 3.2b) thể hiện các đỉnh nhiễu xạ rõ nét, cho thấy vật liệu tổng hợp có mức độ kết tinh cao. Tất cả các đỉnh thu được đều phù hợp với dữ liệu của pha tinh thể $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ theo thư viện phổ

nhiều xạ ICDD (số hiệu 21-1473) và phù hợp với các công bố trước đó [145]. Không phát hiện thấy bất kỳ đỉnh nhiễu xạ đặc trưng nào của tạp chất, chất chưa phản ứng hoặc sản phẩm phụ, điều này cho thấy mẫu tổng hợp có độ tinh khiết cao. Như vậy, có thể khẳng định sản phẩm thu được là pha tinh thể $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

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.



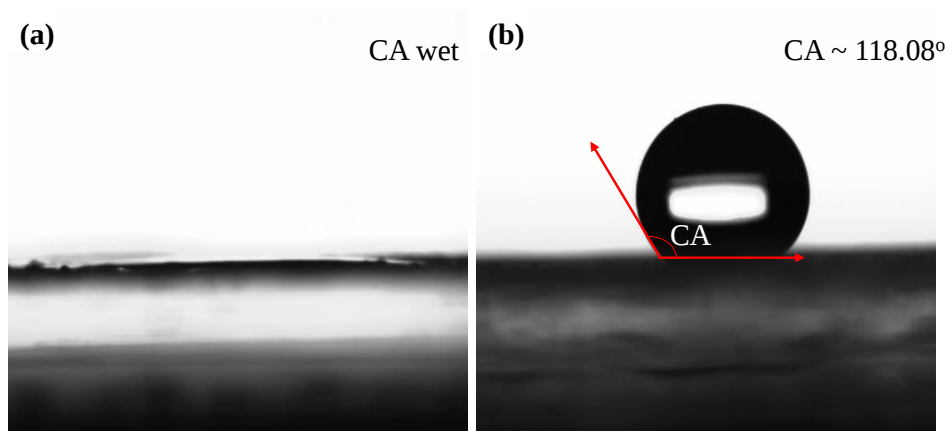
Hình 3.3. Giải đồ TG và DTG của nZB

Qua kết quả phân tích nhiệt (hình 3.3) có thể thấy rằng mẫu ZB phân hủy trong khoảng nhiệt độ từ 285 - 600 °C và phân hủy mạnh nhất ở 420 °C. Nhiệt độ này tương ứng với nhiệt độ phân hủy của ZB có cấu hình $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [26], [63]. Bên cạnh đó, tổng khối lượng mất đi trong khoảng nhiệt độ trên là 12,42 % được cho là sự bay hơi của tinh thể nước có trong ZB và hàm lượng này tương đương với hàm lượng của nước trong công thức $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Từ các kết quả phổ FT-IR, giản đồ nhiễu xạ tia X và

phân tích nhiệt trọng lượng có thể kết luận rằng sản phẩm nZB tổng hợp được có cấu hình $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

3.1.1.3. Tính kỵ nước của hạt nano kẽm borat

Mức độ kỵ nước của hạt ZB được xác định qua giá trị góc tiếp xúc với nước. Hình 3.4 cho thấy hình ảnh góc tiếp xúc của các giọt nước trên bề mặt của các mẫu ZB tổng hợp không có và có axit oleic. Như trong hình 3.4a, giọt nước bị hấp thụ nhanh chóng ngay sau khi nó tiếp xúc với bề mặt của bột ZB nguyên chất với giá trị góc tiếp xúc xấp xỉ 0° . Kết quả này cho thấy rằng sản phẩm là một vật liệu siêu ưa nước, dẫn đến sự phân tán kém của vật liệu trong các nền polyme hữu cơ. Tuy nhiên, với sự bao phủ của axit oleic trên bề mặt, hình dạng của giọt nước đặt trên bề mặt nZB là hình cầu với sự gia tăng đáng kể giá trị góc tiếp xúc lên khoảng $118,08^\circ$, điều này cho thấy bề mặt nZB chuyển từ siêu ưa nước sang kỵ nước (hình 3.4b) [9].



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 và tính chất của vật liệu nano nhôm hydroxit

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

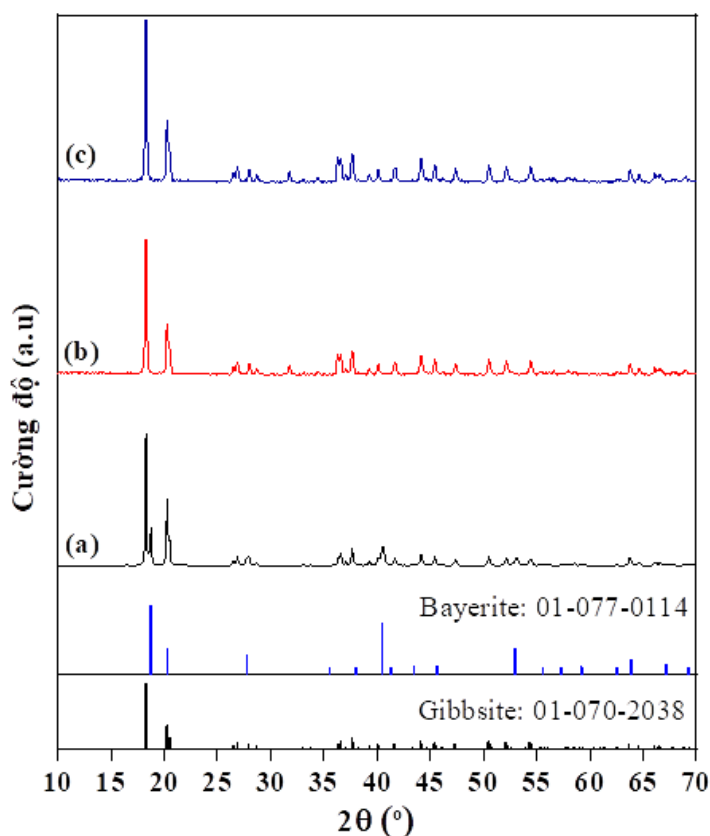
Các điều kiện để tổng hợp hạt nATH đã được khảo sát và trình bày trong bảng 3.1 dưới đây, sự ảnh hưởng của các điều kiện tổng các kết quả thu được cụ thể như sau:

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

Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt đến hình thái và đặc điểm cấu trúc hạt nATH:

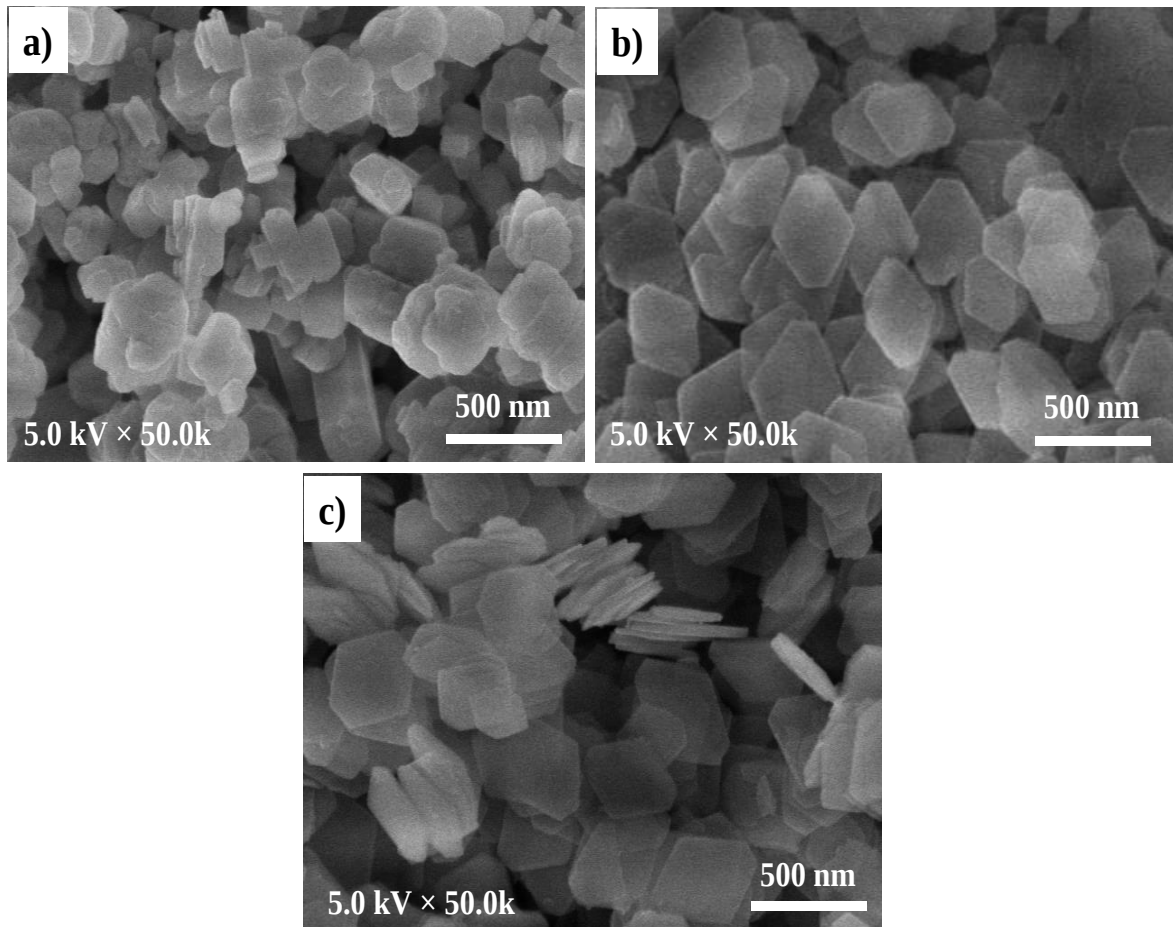
Các nhiệt độ để tổng hợp hạt nATH theo phương pháp thủy nhiệt lần lượt là 80, 90 và 100 °C với thời gian phản ứng được thực hiện ở 72 giờ, các mẫu sản phẩm tương ứng được ký hiệu lần lượt là nATH-1, nATH-2 và nATH-3 (xem trong bảng 3.1). Cấu trúc của sản phẩm của ba mẫu này được đánh giá bằng phép đo nhiễu xạ tia X (XRD) và kết quả được thể hiện trong hình 3.5. Giản đồ XRD của mẫu nATH-1 cho thấy sản phẩm là hỗn hợp của hai dạng tinh thể khác nhau, trong đó gibbsite chiếm khoảng 77,7% và bayerite chiếm khoảng 22,3 %, tỉ lệ này phù hợp với các dữ liệu tham khảo trong cơ sở dữ liệu ICDD, tương ứng với PDF #33-0018 (gibbsite) và PDF #20-0011 (bayerite) [73], [152]. Trong khi đó, các giản đồ XRD của hai mẫu nATH-2 và nATH-3 thu được ở nhiệt độ thủy nhiệt cao hơn cho thấy các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại các góc 2θ là khoảng $18,31^\circ$ (ứng với mặt tinh thể (002)) và $20,35^\circ$ (ứng với mặt (200)) [136]. Điều này cho thấy sản phẩm chủ yếu là gibbsite tinh khiết với mức độ kết tinh cao hơn so với mẫu nATH-1.



Hình 3.5. Giảm đồ XRD của các hạt nATH được tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau: (a) 80 °C, (b) 90 °C và (c) 100 °C

Mặt khác, nhiệt độ trong quá trình thủy nhiệt cũng ảnh hưởng đáng kể đến hình dạng và kích thước hạt của sản phẩm nATH, có thể quan sát được điều này qua ảnh SEM của các mẫu như được thể hiện trong hình 3.6. Khi phản ứng được thực hiện ở 80 °C, sản phẩm thu được là các tấm nano có dạng đa giác với kích thước không đồng đều (hình 3.6a). Ở các mức nhiệt độ cao hơn, các tinh thể ATH hình thành với cấu trúc tấm nano đều đặn, có dạng lục giác. Phân tích thống kê kích thước hạt dựa trên ảnh SEM cho thấy, đường kính trung bình của hạt tăng từ 386 ± 21 nm ở 90 °C (hình 3.6b) lên 437 ± 26 nm ở 100 °C (hình 3.6c). Tuy nhiên, độ dày trung bình của các tấm nano nATH tổng hợp được ở cả hai nhiệt độ 90 và 100 °C đều tương đương nhau, khoảng 30 nm. Ngoài ra, theo bảng 3.1, hiệu suất phản ứng đạt cao nhất khi tổng hợp thủy nhiệt ở 90 °C, khoảng 82,5 %. Từ những kết quả trên, có thể

thấy rằng nhiệt độ thủy nhiệt 90 °C là điều kiện thích hợp để tổng hợp các tấm nATH có hiệu suất cao, hình dạng đồng đều và kích thước ổn định.

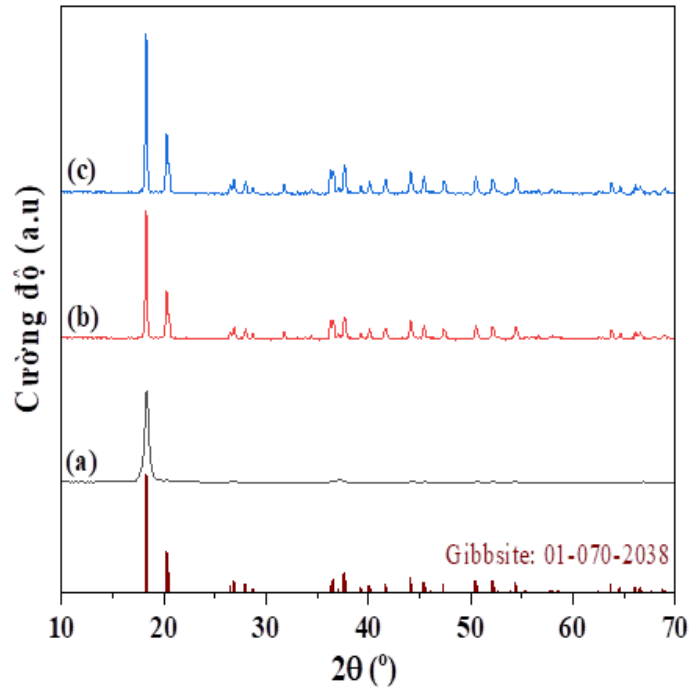


Hình 3.6. Ảnh SEM của các hạt nATH được tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau: (a) 80 °C, (b) 90 °C và (c) 100 °C

Ảnh hưởng của thời gian kết tinh đến hình thái và đặc điểm cấu trúc hạt nATH:

Để khảo sát sự ảnh hưởng của thời gian kết tinh (hay thời gian thủy nhiệt) đến hình thái và đặc điểm cấu trúc hạt nATH, các mẫu được tổng hợp cùng ở nhiệt độ 90 °C với các thời gian thủy nhiệt khác nhau bao gồm 24 giờ, 48 giờ và 72 giờ (tương ứng là các mẫu được ký hiệu là nATH-2, nATH-4 và nATH-5 như trong bảng 3.1). Kết quả cho thấy, nếu thời gian thủy nhiệt tạo kết tinh là 24 giờ thì lượng sản phẩm tạo thành được rất ít, với hiệu suất chỉ

đạt 8,2 %. Tuy nhiên, khi kéo dài thời gian tổng hợp, hiệu suất thu được tăng lên rõ rệt, đạt từ 32,3 % sau 48 giờ và lên đến 82,5 % sau 72 giờ.

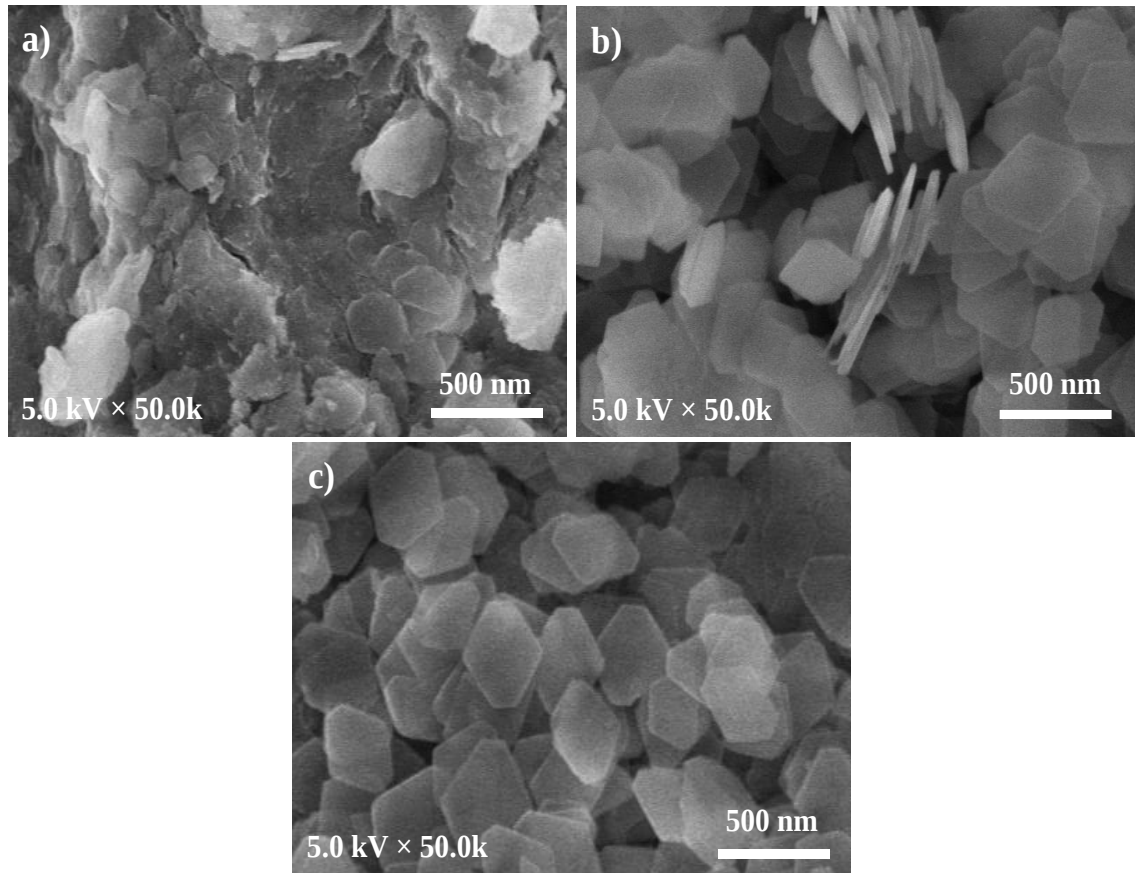


Hình 3.7. Giảm đồ XRD của các hạt nATH được tổng hợp ở các thời gian khác nhau: (a) 24h, (b) 48h và (c) 72h

Đồng thời, qua phân tích giảm đồ XRD của các mẫu nATH được tổng hợp ở các thời gian thủy nhiệt khác nhau (được thể hiện trong hình 3.7) kết quả cho thấy: Ở mẫu nATH-4 (sau 24 giờ), giảm đồ XRD cho thấy sự hình thành ban đầu của tinh thể, thể hiện qua sự xuất hiện của đỉnh nhiễu xạ rộng tại góc 2θ xấp xỉ $18,31^\circ$, tương ứng với mặt tinh thể (002) của khoáng gibbsite [136]. Trong khi đó, ở các mẫu nATH-2 và nATH-5 (tương ứng sau 48 giờ và 72 giờ), xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ rõ nét tại 2θ xấp xỉ $18,31^\circ$ và $20,35^\circ$, đặc trưng cho cấu trúc tinh thể của gibbsite. Điều này cho thấy các mẫu này chủ yếu gồm gibbsite có độ tinh khiết cao, phù hợp với dữ liệu trong cơ sở dữ liệu ICDD, PDF #33-0018 (gibbsite).

Hình thái của các hạt nATH thu được theo từng thời gian tổng hợp thủy nhiệt khác nhau được thể hiện qua ảnh SEM trong hình 3.8. Với mẫu nATH sau 24 giờ cho thấy phần lớn vật liệu vẫn ở trạng thái vô định hình, chỉ một

phần nhỏ chuyển sang dạng tinh thể với cấu trúc tấm nano lục giác chưa hoàn chỉnh (hình 3.8a), kết quả này phù hợp với phân tích giản đồ XRD ở trên.

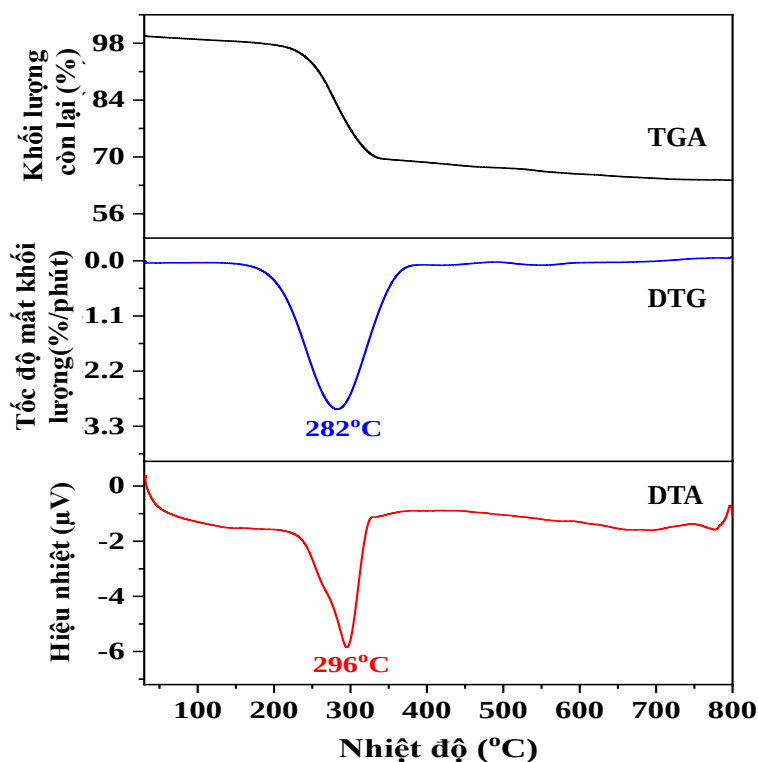


Hình 3.8. Ảnh SEM của các hạt nATH được tổng hợp ở các thời gian khác nhau: (a) 24h, (b) 48h và (c) 72h

Ngược lại, ở các mẫu thu được sau 48 giờ và 72 giờ, hình thái vật liệu đã hoàn toàn chuyển sang dạng tấm nano lục giác với đường kính dao động từ 345 đến 386 nm (hình 3.8b và c). Có thể nhận thấy kích thước hạt giữa các mẫu không chênh lệch nhiều, nhưng hiệu suất sản phẩm sau 72 giờ là cao nhất. Vì vậy, điều kiện tổng hợp tối ưu được lựa chọn là nhiệt độ thủy nhiệt 90 °C và thời gian phản ứng 72 giờ, nhằm tạo ra các tấm nATH phù hợp cho việc chế tạo vật liệu nanocompozit chống cháy sau này.

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, thể hiện qua giản đồ TG, DTG và DTA tron hình 3.9.



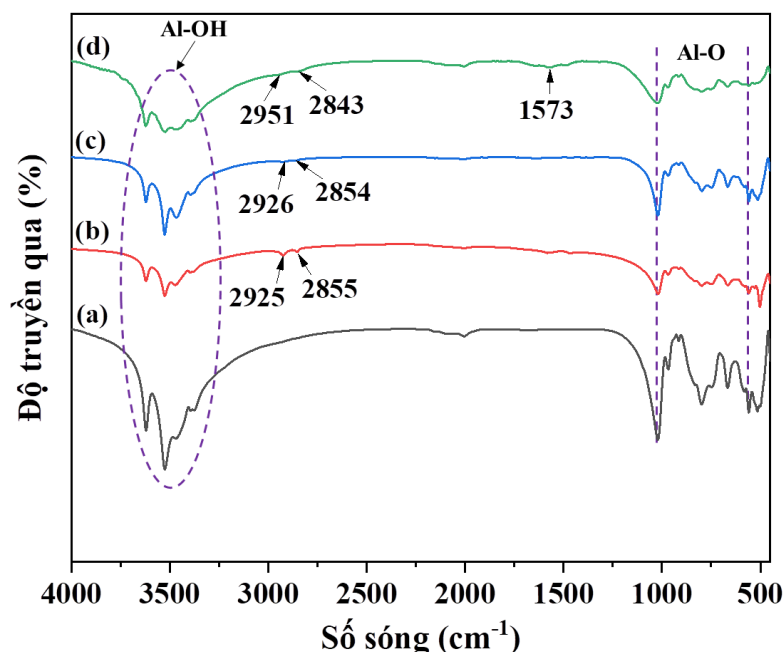
Hình 3.9. Giải đồ TGA, DTG và DTA của nATH

Quan sát hình 3.9 cho thấy có sự suy giảm nhẹ khối lượng ở nhiệt độ dưới 180 °C, có thể là do sự bay hơi của nước hấp phụ vật lý trên bề mặt vật liệu. Giai đoạn phân hủy chính của mẫu xảy ra trong khoảng nhiệt độ từ 180 – 380 °C và tạo đỉnh thu nhiệt ở khoảng 296 °C. Giai đoạn này liên quan tới quá trình phân hủy thu nhiệt của nhôm hydroxit giải phóng hơi nước và hình thành nhôm oxit (Al_2O_3). Tổng khối lượng mất đi của mẫu khoảng 35,73 % hoàn toàn tương thích với khối lượng nước mất đi từ nhôm hydroxit tính toán theo lý thuyết.

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

Để cải thiện khả năng tương thích với nền polyme, bề mặt hạt nATH được biến tính với các tác nhân hữu cơ bao gồm axit oleic, tween 80 và polyethylenimine, thu được các mẫu nATH_{OA} , $\text{nATH}_{\text{Tw80}}$ và nATH_{PEI} . Hiệu

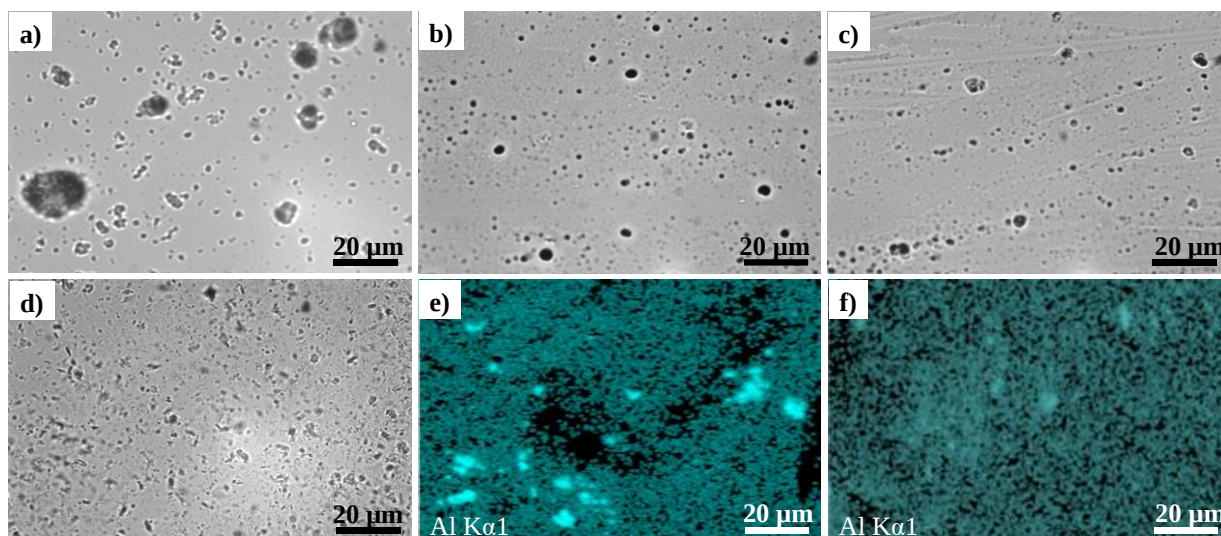
quả bao phủ bề mặt của các tác nhân này được đánh giá bằng phổ FT-IR, đối chiếu với mẫu nATH chưa biến tính; kết quả được trình bày tại hình 3.10.



Hình 3.10. Phổ FT-IR của nATH trước và sau khi biến tính với các hợp chất hữu cơ: (a) nATH, (b) nATH_{OA}, (c) nATH_{Tw80} và (d) nATH_{PEI}

Trong tất cả các phổ FT-IR thể hiện trong hình 3.10, đều xuất hiện các đỉnh hấp thụ đặc trưng của Al(OH)₃ tại vùng 3397–3623 cm⁻¹ (thể hiện dao động kéo giãn của liên kết O–H), cũng như tại 1023 và 559 cm⁻¹ (dao động kéo giãn của liên kết Al–O) [130]. Bên cạnh đó, phổ FT-IR của các mẫu nATH_{OA} và nATH_{Tw80} xuất hiện thêm các đỉnh mới tại khoảng 2925 và 2855 cm⁻¹, tương ứng với dao động kéo giãn đối xứng và bất đối xứng của nhóm –CH₂ trong cấu trúc của axit oleic và Tween 80 [113]. Tương tự, ở mẫu nATH_{PEI}, cũng ghi nhận các đỉnh tại 2951 và 2843 cm⁻¹, phản ánh dao động kéo giãn của nhóm –CH₂ trong phân tử PEI. Ngoài ra, ở mẫu nATH_{PEI} xuất hiện thêm đỉnh tại 1573 cm⁻¹ là đặc trưng cho dao động uốn của liên kết N–H trong PEI [41]. Các kết quả trên cho thấy bề mặt các tấm nATH đã được bao phủ thành công bởi các tác nhân biến tính.

Để đánh giá hiệu quả của các hợp chất hữu cơ bao phủ bề mặt đối với khả năng phân tán của nATH trong chất nền polyme, các hạt nATH trước và sau khi biến tính đã được phân tán vào trong chất nền EP và đánh giá mức độ phân tán qua ảnh minh họa ở hình 3.11. Có thể thấy rõ rằng các tấm nATH trước biến tính có xu hướng kết tụ thành từng cụm lớn (xem hình 3.11a) do không tương thích với nền polyme hữu cơ. Tuy nhiên, hiện tượng kết tụ này được cải thiện rõ rệt sau khi biến tính bề mặt. Trong số các mẫu được khảo sát, mẫu nATH_{PEI} cho thấy khả năng phân tán tốt nhất trong nền polyme, với các tấm nano tách biệt rõ ràng (xem hình 3.11d). Sự cải thiện này có được là nhờ vào PEI chứa nhiều nhóm amin ($-NH_2$, $-NH$) có khả năng phản ứng với vòng oxiran trong nhựa EP, từ đó tăng đáng kể mức độ tương thích giữa nATH_{PEI} và nền polyme.



Hình 3.11. 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)

Ngoài ra, sự phân tán của nATH trong vật liệu nanocompozit còn được đánh giá bằng phương pháp phân tích bản đồ nguyên tố SEM-EDX. Hình 3.11e và hình 3.11f thể hiện bản đồ phân bố nguyên tố nhôm ở trong hai mẫu

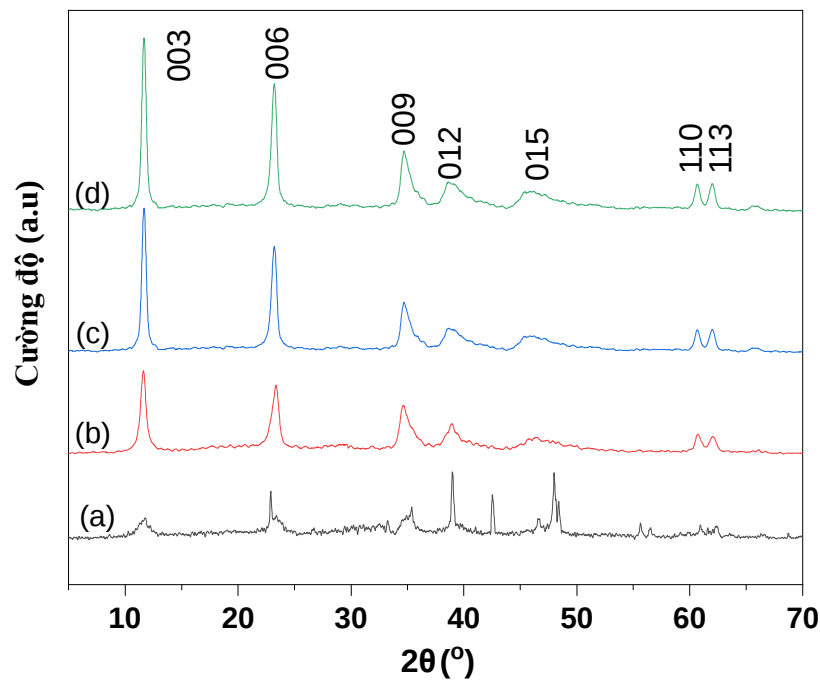
compozit lần lượt là 3nATH/7IFR/EP 3nATH_{PEI}/7IFR/EP, tương ứng với hai loại hạt nATH và nATH_{PEI} được sử dụng làm phụ gia phối trộn vào chất nền EP. Kết quả cho thấy các nguyên tố nhôm trong mẫu nanocompozit 3nATH/7IFR/EP phân bố tập trung ở một số vùng nhất định, phản ánh hiện tượng kết tụ của nATH chưa biến tính bề mặt trong nền polyme. Trong khi đó, hình 3.11f thể hiện sự phân bố đồng đều của các nguyên tố nhôm, chứng tỏ sự phân tán đồng đều của các hạt nATH_{PEI} trong mẫu nanocompozit 3nATH_{PEI}/7IFR/EP.

3.1.3. Hình thái, cấu trúc và 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 trong dung dịch phản ứng ban đầu đến hình thái, cấu trúc của vật liệu đã được khảo sát. Hình 3.12 thể hiện giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu nHT thu được sử dụng các tỷ lệ mol Mg/Al khác nhau bao gồm 1,5; 2,0; 2,5 và 3,0. Có thể thấy rằng độ tinh thể của sản phẩm tăng dần khi tỷ lệ mol Mg/Al tăng. Cụ thể, từ giản đồ XRD của các mẫu cho thấy rằng cấu trúc tinh thể của nHT đã hình thành, được đặc trưng tại các vị trí $2\theta \sim 11,61^\circ, 23,41^\circ, 34,65^\circ, 39,01^\circ, 46,22^\circ, 60,66^\circ$ và $62,13^\circ$ tương ứng với các mặt tinh thể (003), (006), (009), (012), (015), (110) và (113). Sự xuất hiện của các mặt tinh thể (009), (012), (015), (110) và (113) chỉ ra rằng sản phẩm thu được có cấu trúc lục giác có đối xứng 3R hình thoi (ICDD PDF # #70-2151) [95]. Tuy nhiên, cường độ các đỉnh nhiễu xạ của mẫu nHT với tỷ lệ Mg/Al = 1,5 tương đối thấp và xuất hiện nhiều đỉnh nhiễu, cho thấy mẫu này có độ tinh thể và độ tinh khiết thấp. Các mẫu thu được ở tỷ lệ Mg/Al = 2,0; 2,5 và 3,0 có các đỉnh nhiễu xạ rõ nét và sắc nhọn hơn và không còn xuất hiện các pic nhiễu. Điều này cho thấy cấu trúc tinh thể của vật liệu nHT ngày càng trở nên rõ ràng hơn khi tỷ lệ mol Mg/Al tăng dần.

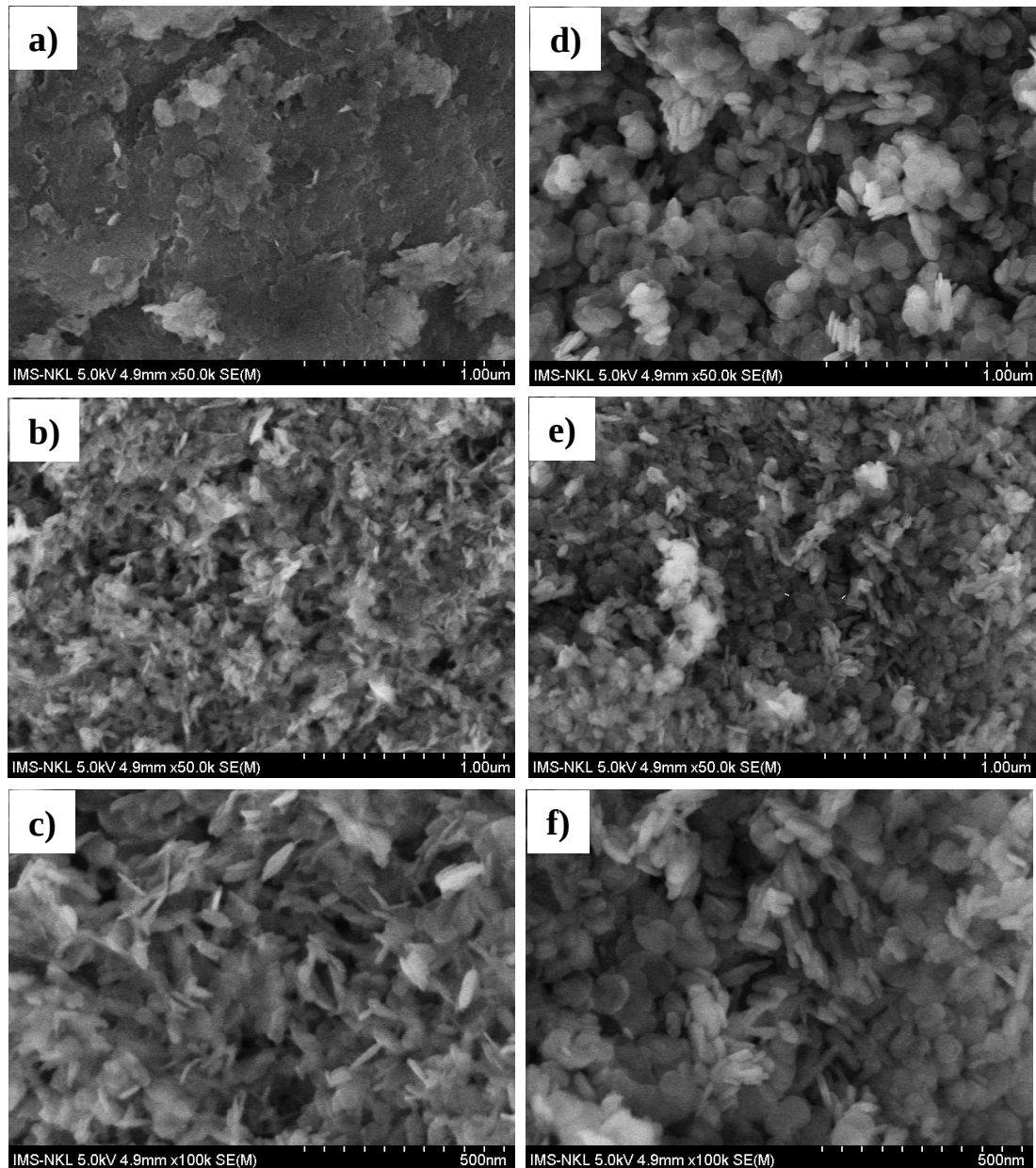


Hình 3.12. Giải đồ XRD của các mẫu nHT

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

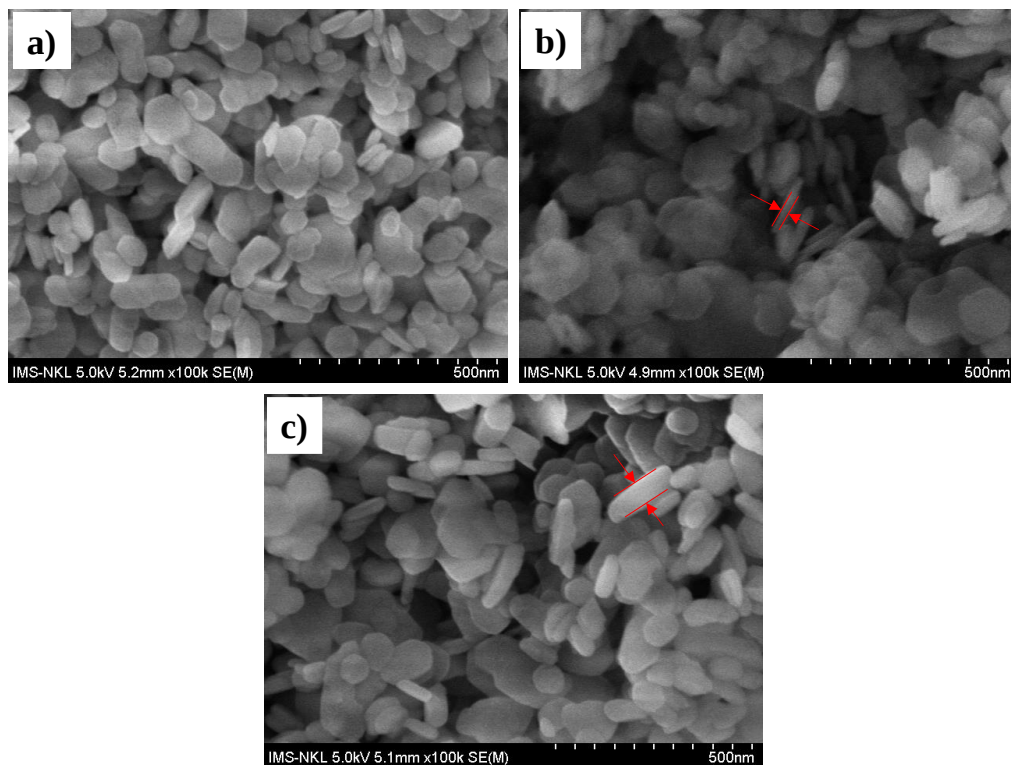
Hình thái của các mẫu cũng được quan sát bằng ảnh SEM (hình 3.13). Quan sát hình 3.13a có thể thấy rằng cấu trúc sản phẩm thu được chưa đạt yêu cầu và độ co cụm cao giữa các hạt nano. Kết quả này hoàn toàn tương đồng với kết quả phân tích giải đồ XRD ở trên. Đối với mẫu thu được từ tỷ lệ Mg/Al = 2.0 (hình 3.13b, c), các hạt phân tách nhau rõ ràng hơn. Tuy nhiên, hình thái hạt vẫn chưa đồng đều, kết quả này cũng phù hợp với độ tinh thể thấp của mẫu được phản ánh trong kết quả XRD (hình 3.12b).

Quan sát hình 3.13d có thể thấy rằng hình thái cấu trúc vật liệu nano dạng tấm 6 cạnh tương đối đồng đều với đường kính ~ 100 nm và chiều dày ~ 20 nm. Kích thước hạt của mẫu thu được ở tỷ lệ Mg/Al = 3,0 giảm so với mẫu Mg/Al = 2,5, tuy nhiên kích thước các tấm không đồng đều, dao động trong khoảng 55-85 nm. Vì vậy, tỷ lệ mol Mg/Al = 2,5 được lựa chọn để khảo sát những yếu tố ảnh hưởng tiếp theo.



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 già hóa đến hình thái, cấu trúc của hạt nano hydrotalcit

Ảnh hưởng của thời gian già hóa (14 giờ, 24 giờ và 36 giờ) đến cấu trúc hình thái của nHT đã được khảo sát trong điều kiện: tỷ lệ mol Mg/Al = 2,5, nhiệt độ già hóa 90 °C. Hình 3.14 thể hiện ảnh SEM của các sản phẩm thu được.



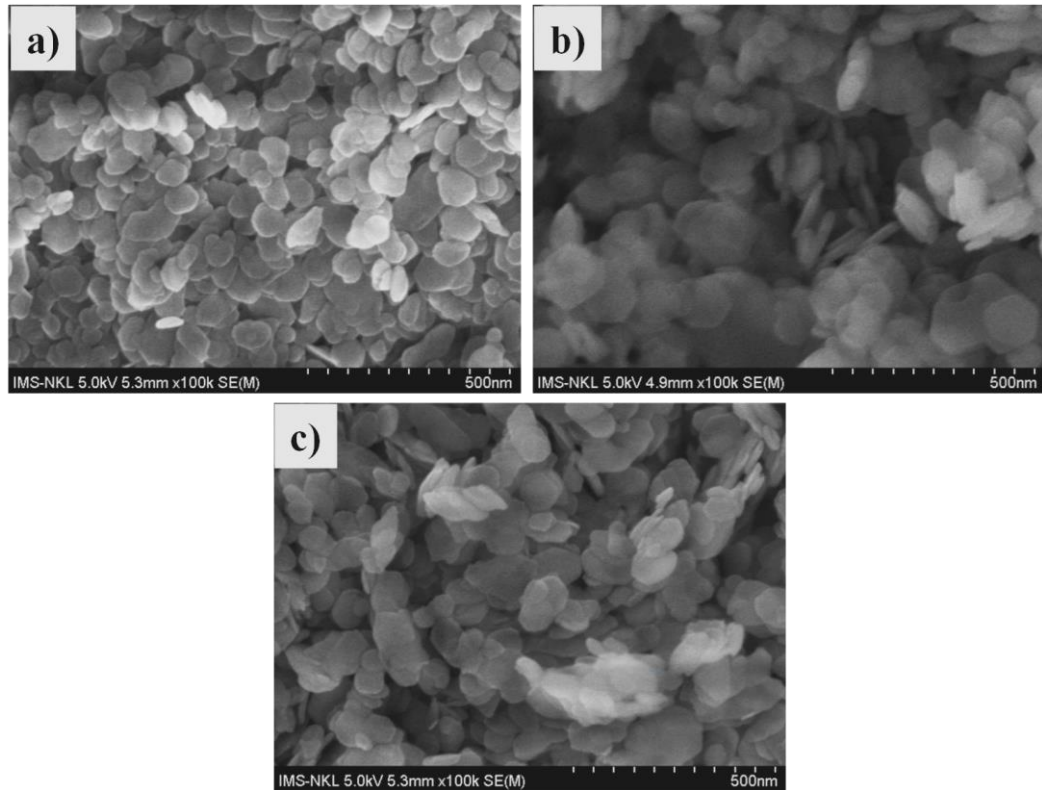
Hình 3.14. Ảnh SEM của các mẫu nHT thu được ở các thời gian già hóa khác nhau: (a) 14h, (b) 24h và (c) 36h

Quan sát hình 3.14a có thể thấy rằng vật liệu đã hình thành cấu trúc tinh thể rõ ràng trong thời gian già hóa 14 giờ. Tuy nhiên, hình thái và kích thước hạt thu được sau 14 giờ không đồng đều. Kích thước hạt của vật liệu có dao động lớn trong khoảng từ 50 nm đến 150 nm, trong đó kích thước hạt nhỏ chiếm ưu thế. Đối với mẫu thu được sau 24 giờ, hình thái của vật liệu là dạng tấm mỏng sáu cạnh với chiều dày khoảng 20 nm và kích thước tương đối đồng đều trong khoảng 140-150 nm. Trong khi đó, mẫu được già hóa trong thời gian dài hơn (36 giờ) có xu hướng phát triển mặt tinh thể (003) khiến chiều dày của vật liệu tăng lên đáng kể (~ 45 nm). Vì vậy, 24 giờ là thời gian hóa thích hợp để thu được sản phẩm có hình thái và kích thước đồng đều.

+ *Ảnh hưởng của nhiệt độ già hóa đến hình thái, cấu trúc của hạt nano hydrotalcit*

Ảnh hưởng của nhiệt độ già hóa ở 80, 90 và 100 °C đến hình thái của nHT cũng đã được khảo sát dưới điều kiện: tỷ lệ mol Mg/Al = 2,5, thời gian

già hóa 24 giờ. Hình 3.15 thể hiện hình thái của các vật liệu thu được ở các nhiệt độ già hóa khác nhau.

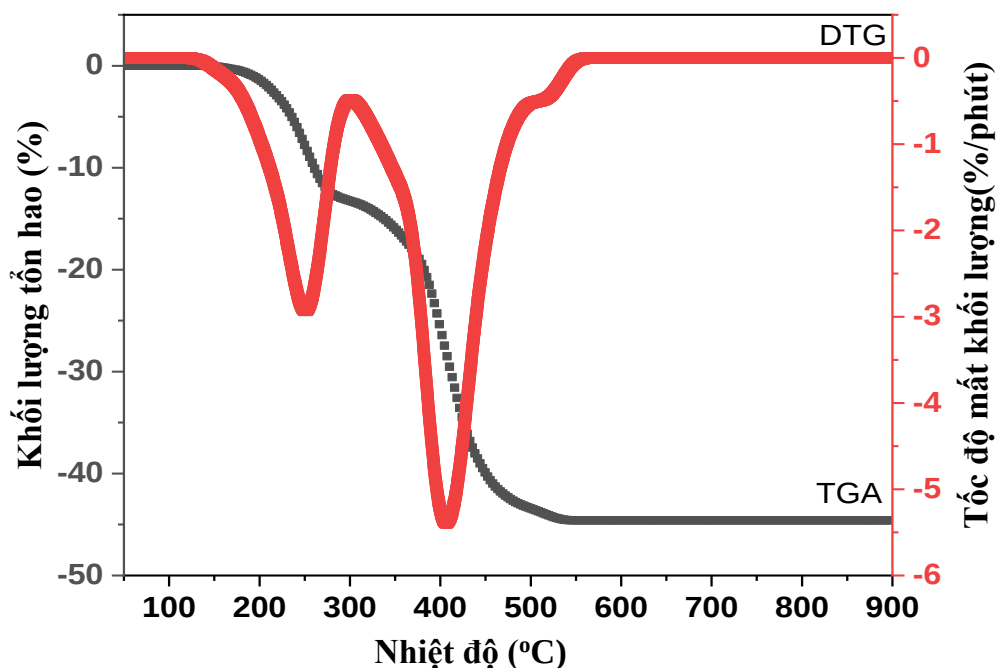


Hình 3.15. Ảnh SEM của các mẫu nHT thu được ở các nhiệt độ già hóa khác nhau: (a) 80 °C, (b) 90 °C và (c) 100 °C

Có thể thấy rằng cấu trúc dạng tấm đã được hình thành trong cả ba điều kiện nhiệt độ tổng hợp. Tuy nhiên, mẫu thu được ở 80 °C không thể hiện cấu trúc hexagol rõ nét (hình 3.15a). Bên cạnh đó, kích thước hạt của mẫu thu được ở nhiệt độ này tương đối nhỏ, chỉ khoảng 80 nm. Ở 90 °C, sản phẩm thu được là các tấm mỏng với sáu cạnh rõ ràng với kích thước hạt đồng đều khoảng 150 nm và chiều dày khoảng 20 nm (hình 3.15b). Khi nhiệt độ tiếp tục tăng lên 100 °C, kích thước hạt trở nên không đồng đều, xuất hiện nhiều khối lớn với cấu trúc không xác định (hình 3.15c). Vì vậy, để thu được các hạt nano với cấu trúc và hình thái đồng nhất thì 90 °C là nhiệt độ già hóa tối ưu.

3.1.3.2. Tính chất nhiệt của nano hydrotalcit

Tính chất nhiệt của nHT được tổng hợp theo tỷ lệ mol $\text{Mg}/\text{Al} = 2,5$ ở nhiệt độ già hóa 90°C và thời gian già hóa 24 h cũng đã được phân tích bằng TGA, kết quả được thể hiện qua Biểu đồ TGA và DTG ở hình 3.16.



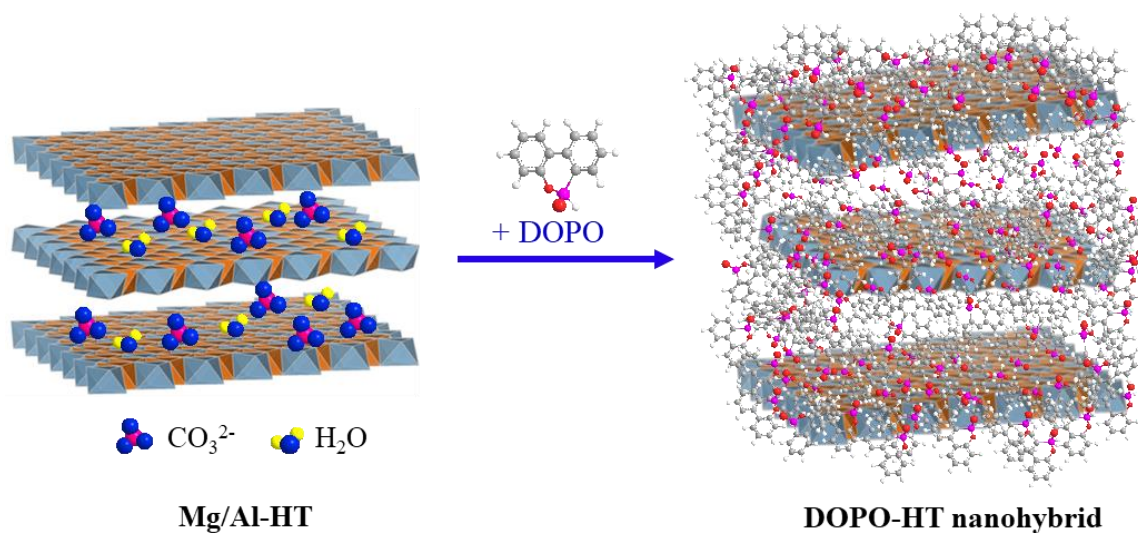
Hình 3.16. Biểu đồ TGA và DTG của nHT

Có thể thấy rằng nHT xảy ra hai giai đoạn mất khối lượng. Giai đoạn đầu tiên xảy ra trong khoảng nhiệt độ từ 130 đến 300 °C, mất khoảng 11,61 % khối lượng do sự loại bỏ nước bề mặt và nước xen kẽ trong các lớp của nHT. Giai đoạn hai xảy ra trong khoảng nhiệt độ từ 300 đến 560 °C, với 29,82 % khối lượng bị suy giảm, liên quan tới sự phân hủy của các nhóm hydroxyl và ion cacbonat (CO_3^{2-}) xen kẽ để hình thành các hỗn hợp oxit kim loại [10], [16], [68], [89].

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 hydrotalcit sau khi biến tính

Các phương pháp phổ FT-IR, giản đồ XRD và ảnh SEM của các mẫu nHT chưa biến tính, DOPO và các vật liệu DOPO-HT với các tỷ lệ khối lượng khác nhau giữa DOPO và nHT (từ HT₁ đến HT₄) đã được sử dụng để xác định hình thái, cấu trúc các hạt nHT sau khi được biến tính với DOPO.

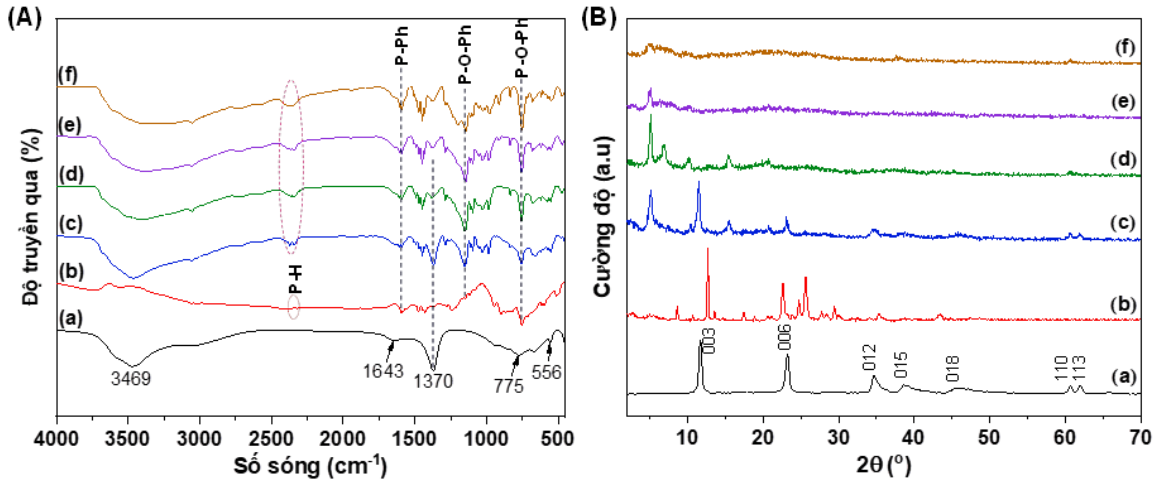


Hình 3.17. Hình ảnh minh họa quá trình chế tạo vật liệu lai DOPO-HT

Kết quả về phân tích phổ FT-IR được trình bày trong hình 3.18A. Các đỉnh đặc trưng của nHT bao gồm: đỉnh tại 3469 cm^{-1} tương ứng với dao động kéo giãn của nhóm hydroxyl ($-\text{OH}$) có liên kết phối trí với các ion kim loại; đỉnh tại 1643 cm^{-1} ứng với dao động uốn của các phân tử nước nằm giữa các lớp; đỉnh tại 1370 cm^{-1} đại diện cho dao động kéo giãn của các ion cacbonat; và các đỉnh trong vùng $500\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ là do dao động kéo giãn của liên kết kim loại-oxy (Mg-O và Al-O).

Ngoài các đỉnh đặc trưng của nHT, phổ FT-IR của các vật liệu DOPO-HT cho thấy sự xuất hiện của các dải hấp thụ đặc trưng cho DOPO, cụ thể là đỉnh tại 1590 cm^{-1} (liên kết P-Ph) và các đỉnh tại 1143 cm^{-1} và 757 cm^{-1} (liên kết P-O-Ph) [15]. Đáng chú ý, dao động uốn của phân tử nước xen kẽ giữa các lớp của HT không còn xuất hiện trong phổ FT-IR của DOPO-HT, điều này cho thấy DOPO đã xen kẽ vào giữa các lớp của HT, từ đó thay thế và loại bỏ các phân tử nước xen kẽ. Bên cạnh đó, các dải dao động kéo giãn của liên

kết P–H trong phân tử DOPO có sự dịch chuyển từ 2435 cm^{-1} và 2384 cm^{-1} (ở DOPO tự do) sang 2373 cm^{-1} và 2342 cm^{-1} (ở DOPO-HT), có thể là do sự hình thành liên kết hydro giữa các nhóm P–H của DOPO và nhóm hydroxyl trong cấu trúc HT.

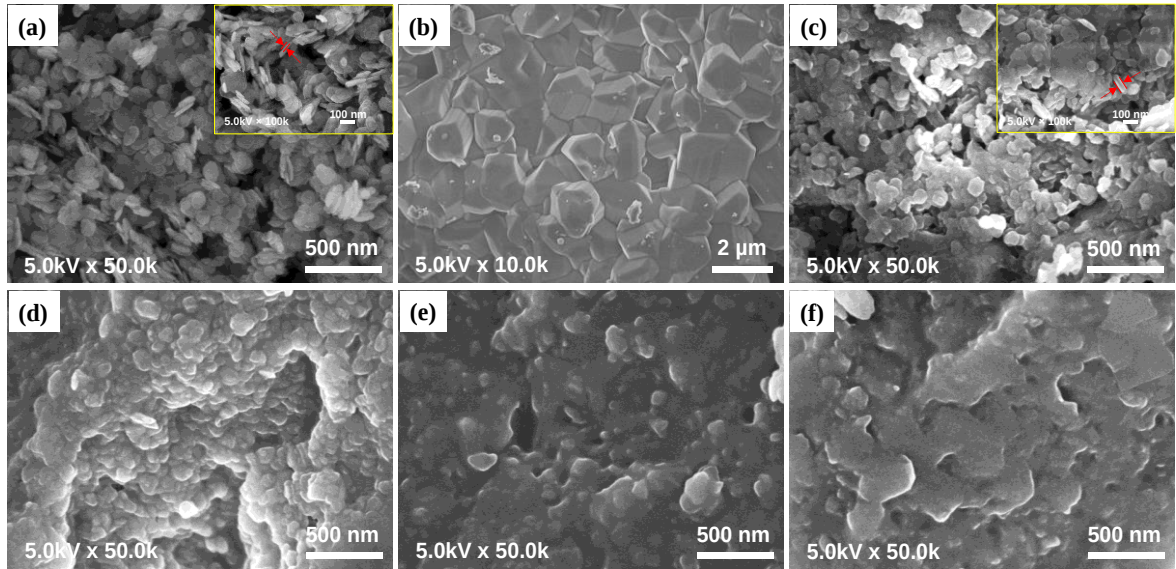


Hình 3.18. Phổ FT-IR (A) và giản đồ XRD (B) của các mẫu: nHT (a), DOPO (b), HT₁ (tỉ lệ DOPO:HT = 1:1) (c), HT₂ (tỉ lệ DOPO:HT = 2:1) (d), HT₃ (tỉ lệ DOPO:HT = 3:1) (e), HT₄ (tỉ lệ DOPO:HT = 4:1) (f)

Hình 3.18B thể hiện các giản đồ XRD của nHT, DOPO và các vật liệu DOPO-HT với các tỷ lệ khối lượng DOPO:HT khác nhau. So với mẫu nHT ban đầu, đỉnh nhiễu xạ (003) của HT trong mẫu HT₁ có sự dịch chuyển về phía góc 2θ thấp hơn, từ $11,64^\circ$ (ứng với khoảng cách lớp $d_{003} \sim 7,6\text{ \AA}$) sang $11,47^\circ$ ($d_{003} \sim 7,7\text{ \AA}$) và $5,12^\circ$ ($d_{003} \sim 17,2\text{ \AA}$). Sự dịch chuyển này chứng tỏ đã có sự xen kẽ của các phân tử DOPO vào giữa các lớp của HT, dẫn đến sự gia tăng khoảng cách lớp. Các nguyên tử hydro hoạt động trong phân tử DOPO dễ dàng hình thành liên kết hydro với một lượng lớn các nhóm hydroxyl trong lớp bát diện của cấu trúc HT [25], [93], qua đó thúc đẩy quá trình chèn DOPO vào giữa lớp. Tuy nhiên, sự xuất hiện của nhiều đỉnh nhiễu xạ tại vùng góc thấp cho thấy quá trình xen kẽ diễn ra không đồng đều giữa các lớp HT, dẫn đến sự sai khác trong các giá trị khoảng cách lớp (d-spacing). Đối với mẫu HT₂ (tỉ lệ DOPO:HT = 2:1), khoảng cách lớp tiếp tục tăng so với mẫu HT₁ (tỉ lệ DOPO:HT = 1:1), với các giá trị d_{003} vào khoảng $8,7\text{ \AA}$, $12,9\text{ \AA}$ và $17,3\text{ \AA}$,

trong đó các lớp có khoảng cách lớn chiếm ưu thế. Khi tỷ lệ khối lượng DOPO:HT tăng lên 3:1 và 4:1 (tương ứng với các mẫu HT₃ và HT₄), giản đồ XRD chỉ ghi nhận một đỉnh nhiễu xạ duy nhất tại $2\theta \approx 5,05^\circ$, với cường độ thấp và độ rộng đỉnh lớn. Sự suy giảm cường độ và gia tăng độ rộng đỉnh cho thấy cấu trúc tinh thể của nHT bị phá vỡ đáng kể, phản ánh mức độ mất trật tự cao do sự xen cài của lượng lớn các phân tử DOPO vào giữa các lớp HT. Mức độ mất trật tự này tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình tách lớp (exfoliation) của HT, giúp tăng khả năng phân tán trong nền polyme, từ đó nâng cao hiệu quả gia cường của vật liệu cấu trúc tấm mỏng.

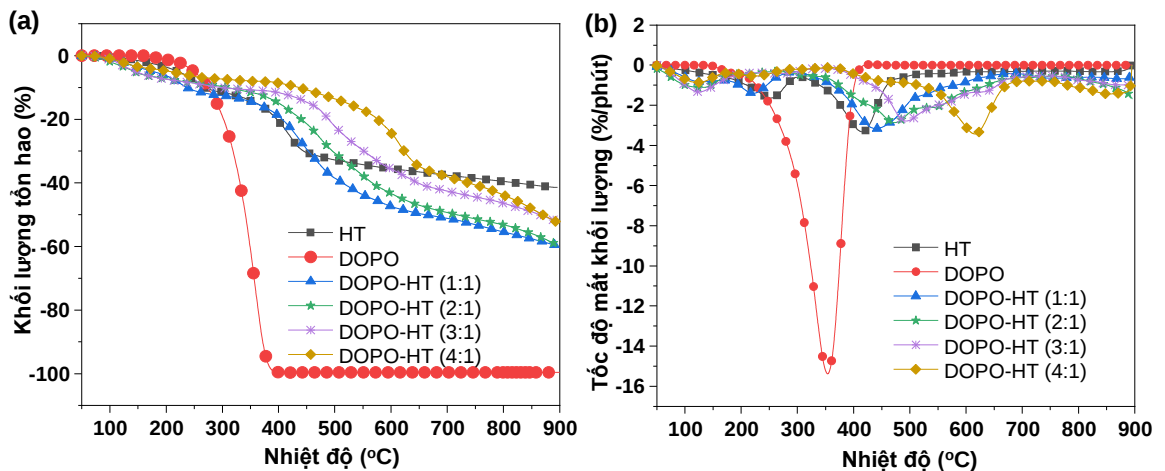
Hình thái của vật liệu của nHT trước và sau khi biến tính quan sát bằng ảnh SEM (hình 3.19). Hình 3.19a cho thấy nHT có dạng tấm lục giác với độ dày trung bình khoảng 20 nm. Trong khi đó, DOPO tồn tại dưới dạng các khối tinh thể lớn, có hình dạng góc cạnh rõ nét, phản ánh xu hướng kết tinh và kết tụ đặc trưng của hợp chất này (hình 3.19b). Sau khi được biến tính, hình thái của các mẫu DOPO-HT thay đổi đáng kể. Đối với mẫu HT₁, chiều dày của vật liệu nHT tăng đáng kể so (hình 3.19c và hình chèn), chỉ ra sự xen kẽ thành công của các phân tử DOPO vào giữa các lớp của HT dẫn đến sự tăng lên của chiều dày vật liệu. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả XRD đã phân tích ở trên. Bên cạnh đó, DOPO không còn tồn tại dưới dạng các khối tinh thể lớn. Thay vào đó, chúng tồn tại ở dạng xen kẽ và một phần nhỏ hình thành một lớp phủ bao bọc bên ngoài các hạt nHT. Sự thay đổi này cũng đã giải thích cho sự biến mất của các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của DOPO trên giản đồ XRD của các mẫu DOPO-HT. Khi tăng hàm lượng DOPO, các hạt nHT bị bao bọc hoàn toàn bởi DOPO (hình 3.19d - f). Đặc biệt, ở mẫu HT₄, các hạt nano gần như không còn được nhận diện rõ ràng. Qua các ảnh SEM quan sát được cho thấy quá trình xen lớp và bóc tách cấu trúc lớp của HT bởi DOPO diễn ra hiệu quả. Kết quả này phù hợp với các phân tích XRD đã trình bày ở trên, góp phần khẳng định sự biến đổi cấu trúc thành công của vật liệu HT sau khi được biến tính với DOPO.



Hình 3.19. 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)

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

Tính chất nhiệt của các chất phụ gia chống cháy được nghiên cứu bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) trong môi trường khí nitơ, với các giản đồ TGA và DTG được thể hiện tại hình 3.20. Các thông số nhiệt quan trọng bao gồm nhiệt độ khi tốc độ mất khối lượng cực đại (T_{max}) và hàm lượng than còn dư tại 900 °C được liệt kê trong bảng 3.2.



Hình 3.20. 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)

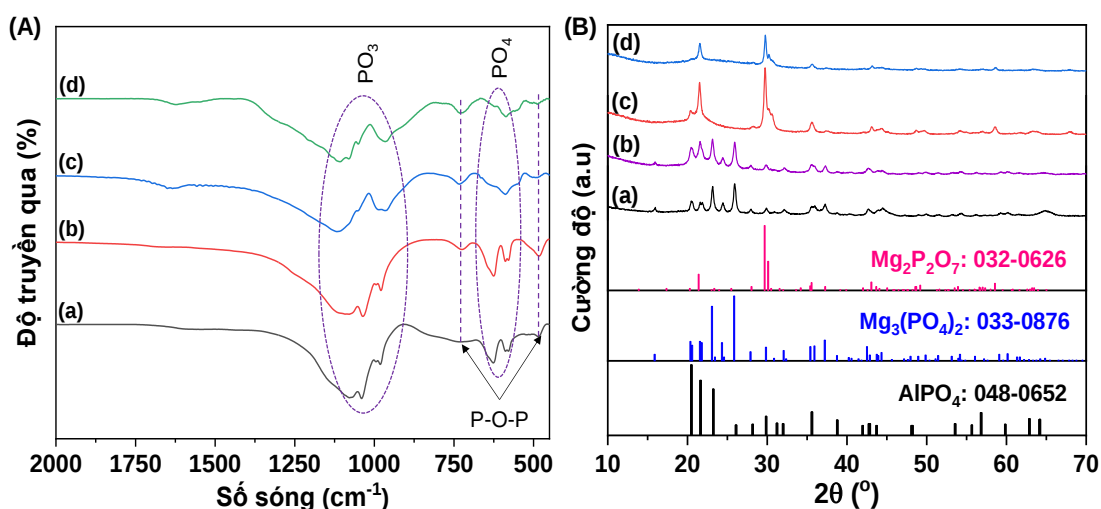
Bảng 3. 2. Dữ liệu phân tích nhiệt trọng lượng của HT, DOPO và các mẫu DOPO-HT với tỷ lệ DOPO:HT khác nhau trong môi trường khí nitơ (N₂)

Mẫu	T _{5%} (°C)	T _{max1} (°C)	T _{max2} (°C)	Hàm lượng than ở 900°C (%)	Hàm lượng than theo lý thuyết (%)
HT	221,11	252,5	415,38	58,57	-
DOPO	250,8	353,4	-	0,4	-
HT ₁ (DOPO- HT tỷ lệ 1:1)	176,89	222,5	438,95	40,34	29,49
HT ₂ (DOPO- HT tỷ lệ 2:1)	148,21	129,72	473,09	43,92	22,19
HT ₃ (DOPO- HT tỷ lệ 3:1)	147,28	125,18	493,67	47,78	14,94
HT ₄ (DOPO- HT tỷ lệ 4:1)	204,64	121,83	615,72	47,06	12,03

Vật liệu nHT thể hiện hai giai đoạn mất khối lượng, gồm giai đoạn diễn ra dưới 300 °C, chủ yếu do sự bay hơi của nước và giai đoạn thứ hai, bắt đầu từ trên 300 °C, liên quan đến sự phân hủy của các nhóm hydroxyl và ion cacbonat (CO₃²⁻) trong lớp xen kẽ như kết quả phân tích ở trên. DOPO phân hủy nhiệt nhanh chóng trong khoảng từ 250 °C đến 400 °C, với hàm lượng than còn dư gần như không đáng kể (0,4%), cho thấy khả năng ổn định nhiệt kém của chất chống cháy này. Ngược lại, tính chất nhiệt của các hợp chất DOPO-HT khác biệt rõ rệt so với các tiền chất ban đầu. Khi tăng tỷ lệ khối lượng DOPO so với HT, các giá trị T_{max1} của các mẫu DOPO-HT giảm dần và thấp hơn đáng kể so với cả DOPO và HT. Sự suy giảm này có thể được giải thích là do sự tái sắp xếp cấu trúc của DOPO sau quá trình xen lớp, điều đã được minh chứng thông qua các kết quả phân tích XRD và ảnh SEM của các mẫu DOPO-HT (hình 3.18B và hình 3.19c–f). Ngược lại, các giá trị T_{max2} của DOPO-HT lại tăng dần và cao hơn đáng kể so với HT. Bên cạnh đó, hàm lượng than còn dư ở 900 °C của tất cả các vật liệu lai nano đều cao hơn nhiều so với giá trị tính toán. Trong số đó, mẫu HT₃ (tỷ lệ DOPO:HT = 3:1) cho kết

quả lượng than dư cao nhất (khoảng 47,78%), phản ánh sự tương tác hiệp đồng mạnh mẽ giữa thành phần hữu cơ và vô cơ trong cấu trúc vật liệu lai.

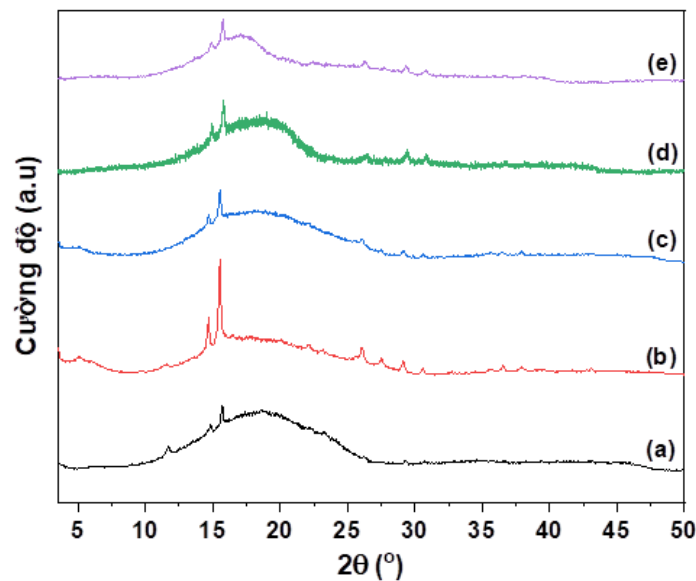
Để giải thích về tính chất nhiệt của các hợp chất DOPO-HT, cặn than sau quá trình nung ở 900 °C trong môi trường khí nitơ được phân tích bằng FT-IR và XRD (hình 3.21). Như thể hiện ở hình 3.21a, phổ FT-IR của tất cả các phần than dư đều xuất hiện các dải hấp thụ ở vùng 1117 - 96 cm^{-1} (biến dạng PO_3), 730 và 488 cm^{-1} (biến dạng P-O-P), cùng 625 - 588 cm^{-1} (biến dạng PO_4) [42], [47], [78], [135], cho thấy sự hiện diện của các hợp chất phosphat. Giảm đồ XRD của phần than của các mẫu được trình bày trong hình 3.21b. Ở các mẫu HT_1 và HT_2 các pha tinh thể bao gồm hỗn hợp nhôm phosphat (AlPO_4) và magiê phosphat ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$), với các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại 2θ khoảng 20,50°, 21,65°, 23,27°, 29,96° và 35,63° (ICDD PDF # 00-048-0652) và 20,37°, 20,58°, 21,57°, 21,79°, 23,09°, 24,48°, 25,99°, v.v. (ICDD PDF # 00-033-0876), tương ứng. Trong khi đó, bên cạnh AlPO_4 , giảm đồ XRD của cặn than mẫu HT_3 và HT_4 cho thấy sự hình thành piro magiê phosphat ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$), thể hiện qua các đỉnh ở 2θ khoảng 21,47°, 29,78°, 30,20° và 35,69° (ICDD PDF # 00-032-0626). Những kết quả này cho thấy đã có sự tương tác hóa học giữa HT và DOPO trong quá trình gia nhiệt.



Hình 3.21. Phổ FT-IR (A) và giảm đồ XRD (B) của các mẫu HT_1 (a), HT_2 (b), HT_3 (c), HT_4 (d) sau khi nung ở 900 °C

Do đó, sự tăng lên của giá trị $T_{\max 2}$ và hàm lượng than của các hợp chất DOPO-HT có thể được giải thích như sau: Trong quá trình phân hủy, DOPO tạo ra các dạng chứa phốt pho như gốc $\text{PO}^{\bullet}$, axit phosphoric và axit polyphosphoric [25], [129]. Đồng thời, sự phân hủy nhiệt của HT giải phóng H_2O và CO_2 , cùng với sự hình thành các oxit kim loại như MgO và Al_2O_3 . Các oxit này sau đó có thể phản ứng với axit phosphoric để tạo thành các hợp chất phosphat kim loại bền vững, như AlPO_4 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ và $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Các hợp chất phosphat này giúp ngăn chặn quá trình phân hủy tiếp theo của axit phosphoric và axit poliphosphoric ở nhiệt độ cao, từ đó góp phần nâng cao độ ổn định nhiệt của phần cặn than. Ngoài ra, $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ được cho là mang lại hiệu quả bảo vệ nhiệt vượt trội hơn so với $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, điều này giải thích cho việc mẫu HT_3 và HT_4 (4:1) có lượng cặn than dư cao hơn so với HT_1 và HT_2 .

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



Hình 3.22. Giảm 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)

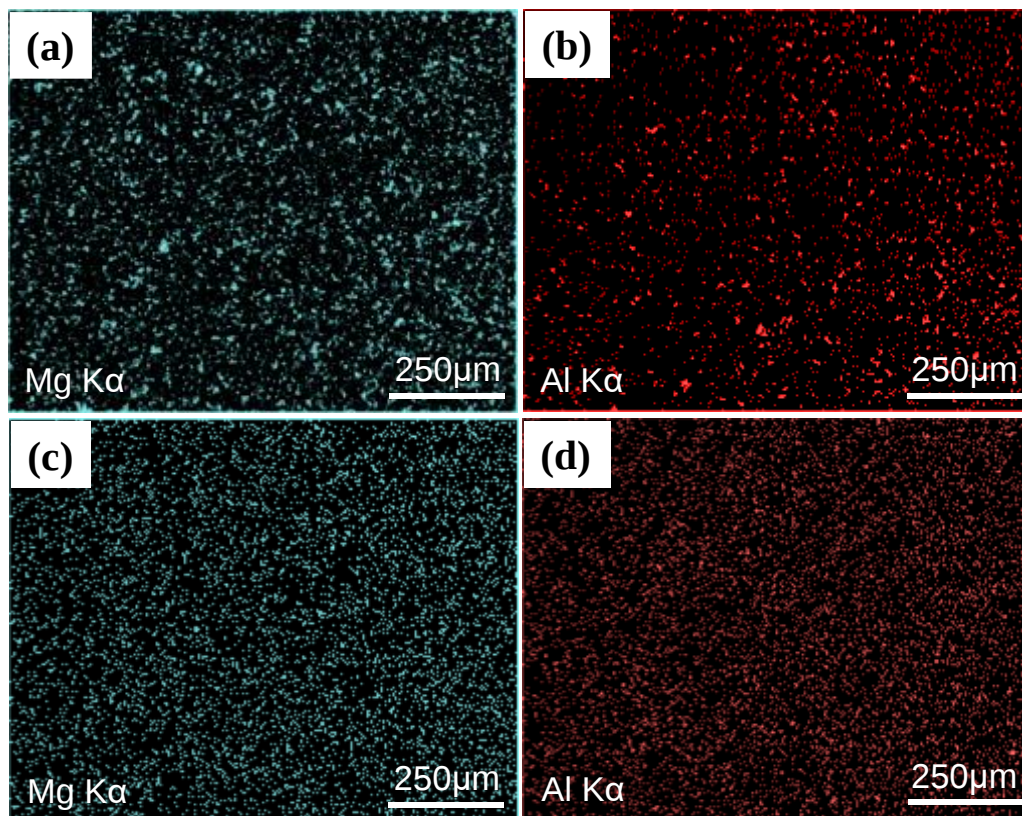
Khả năng phân tán của các hạt nHT sau biến tính với DOPO trong nền nhựa EP được đánh giá thông qua phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) và bản đồ nguyên tố SEM-EDX. Hình 3.22 trình bày giảm đồ XRD của các mẫu

nanocompozit từ 3HT/7IFR/EP đến 3HT₄/7IFR/EP. Tất cả các mẫu đều thể hiện rõ các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của APP (dạng II) tại các góc 2θ khoảng $14,86^\circ$, $15,69^\circ$, $22,14^\circ$, $26,21^\circ$, $27,54^\circ$, $29,11^\circ$ và $30,60^\circ$ [38]. Ngoài ra, trong giản đồ XRD của mẫu 3HT/7IFR/EP (hình 3.22a), các đỉnh nhiễu xạ tại $11,7^\circ$ và $23,23^\circ$ trùng khớp với phổ của HT ban đầu (hình 3.18B), cho thấy quá trình đưa vật liệu HT không biến tính vào nhựa EP không làm xảy ra hiện tượng xen kẽ hoặc bóc tách đáng kể. Đối với mẫu nanocompozit 3HT₁/7IFR/EP, các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của HT có sự dịch chuyển nhẹ về $5,08^\circ$ và $11,56^\circ$, so với các vị trí $5,12^\circ$ và $11,64^\circ$ trong mẫu HT₁ (hình 3.22b). Sự dịch chuyển này cho thấy khoảng cách giữa các lớp (d-spacing) của HT đã tăng lên sau khi phân tán HT₁ vào nền nhựa EP.

Trong trường hợp của mẫu 3HT₂/7IFR/EP, xuất hiện một đỉnh rộng với cường độ thấp tại khoảng $2\theta \sim 5,06^\circ$ (hình 3.22c), phản ánh trạng thái xen kẽ và tách lớp một phần của vật liệu HT trong hệ composit. Trong khi đó, ở các mẫu 3HT₃/7IFR/EP và 3HT₄/7IFR/EP (hình 3.22d, e), không quan sát thấy các đỉnh nhiễu xạ rõ ràng trong vùng góc hẹp, chứng tỏ khả năng tách lớp tốt của HT trong các nanocompozit này. Kết quả này được giải thích là do cấu trúc lớp của HT₃ và HT₄ có mức độ mất trật tự cao, giúp phân tử epoxy dễ dàng xâm nhập vào giữa các lớp của HT. Hơn nữa, nhóm hoạt động P-H trong DOPO có thể dễ dàng phản ứng với các nhóm chức trong phân tử epoxy, như liên kết đôi C=C chưa no, từ đó cải thiện khả năng tương hợp tại giao diện và thúc đẩy sự khuếch tán sâu hơn của các phân tử epoxy vào trong cấu trúc lớp của HT.

Để đánh giá khả năng phân tán của các hạt nano trong chất nền EP, sự phân bố của các nguyên tố magiê và nhôm trong các mẫu nanocompozit 3HT/7IFR/EP và 3HT₃/7IFR/EP cũng đã được đánh giá bằng phương pháp SEM-EDX và kết quả được thể hiện trong hình 3.23. Đối với mẫu 3HT/7IFR/EP, các nguyên tố Mg và Al phân bố không đồng đều, cho thấy

hiện tượng kết tụ của các tấm nHT trong nền EP (hình 3.23a và b). Ngược lại, các nguyên tố kim loại trong cấu trúc HT được phân bố đồng đều trong mẫu 3HT₃/7IFR/EP (hình 3.23 c và d), điều này cho thấy hợp chất HT₃ đã được phân tán tốt trong nền nhựa EP.



Hình 3.23. Bản đồ phân bố 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 có 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

Tính chất chống cháy của nhựa PP và các compozit được nghiên cứu bằng thử nghiệm cháy đứng UL94-V và giá trị LOI. Khả năng chống cháy của các vật liệu được thể hiện trong bảng 3.3.

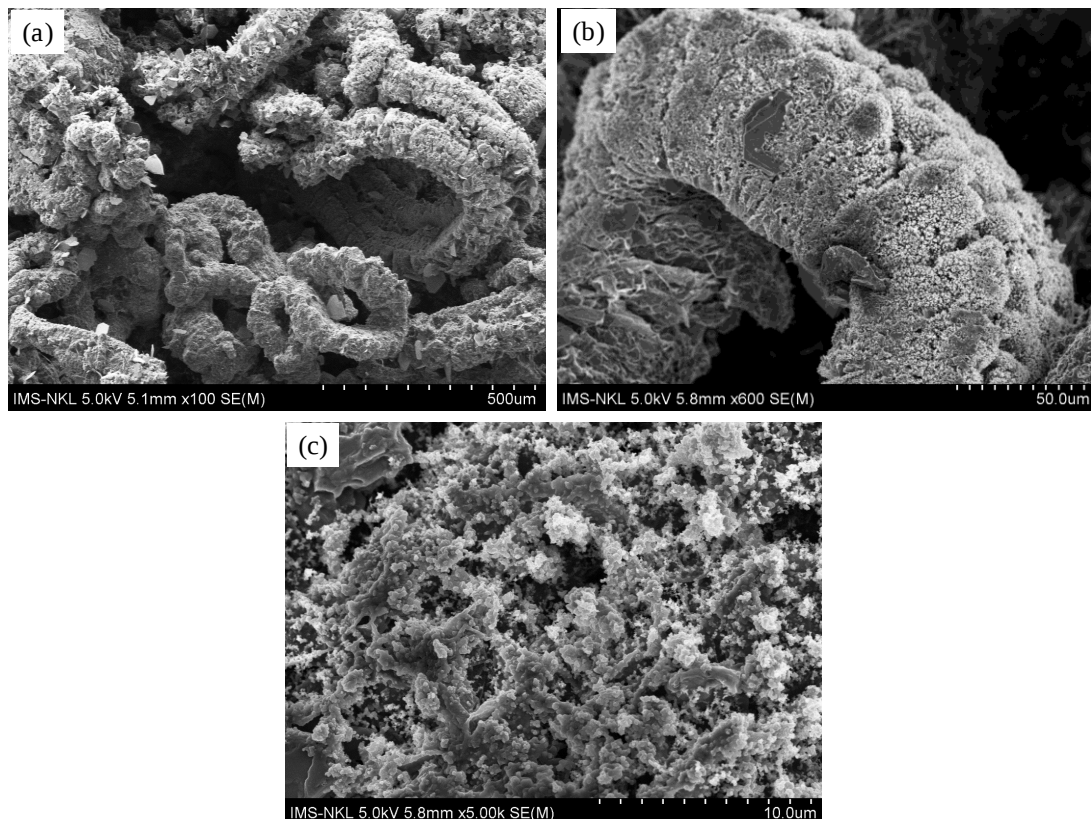
Bảng 3.3. Khả năng chống cháy và tính chất cơ học của nhựa PP
và các mẫu vật liệu compozit của nó

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 trong bảng 3.3 cho thấy việc sử dụng ZB dạng nano mang lại hiệu quả chống cháy cao hơn so với ZB thông thường, cả trong hệ đơn lẻ và trong hệ chống cháy nhiều phụ gia. Cụ thể, đối với hệ đơn lẻ, mẫu 21n-ZB/PP có giá trị LOI đạt 19,7%, cao hơn so với mẫu 21ZB/PP (19,3%), cho thấy khả năng cải thiện nhất định về tính chống cháy ngay cả khi cả hai mẫu đều chưa đạt xếp hạng UL94-V. Sự gia tăng LOI này phản ánh hiệu quả phân tán tốt hơn của nZB trong nền polyme, giúp tăng cường khả năng ức chế quá trình cháy so với ZB có kích thước micro.

Đối với hệ compozit chứa đồng thời ba chất chống cháy ZB/RP/EG, sự khác biệt giữa ZB và nZB trở nên rõ rệt hơn. Mẫu 7ZB/7RP/7EG/PP đạt xếp hạng UL94-V1 với giá trị LOI là 23,2%, trong khi mẫu tương ứng sử dụng nZB (7n-ZB/7RP/7EG/PP) vẫn duy trì xếp hạng UL94-V1 nhưng có giá trị LOI tăng lên 23,7%. Điều này cho thấy hiệu quả chống cháy được cải thiện khi thay thế ZB bằng nZB ở cùng hàm lượng phụ gia.

Để nghiên cứu hiệu ứng chống cháy hiệp đồng của các chất chống cháy trong composit chứa cả ba chất chống cháy, cấu trúc bề mặt than của mẫu composit 7n-ZB/7RP/7EG/PP sau thử nghiệm UL94-V đã được quan sát bằng ảnh SEM và kết quả được thể hiện trong hình 3.24. Cơ chế chống cháy hiệp đồng của ba phụ gia chống cháy nano ZB, RP và EG có thể được giải thích như sau. Đối với EG, vật liệu này giãn nở ở khoảng trên 250 °C và hình thành một lớp than cách nhiệt lớn trên bề mặt vật liệu cháy với kích thước lớn hơn nhiều so với kích thước ban đầu của nó, từ đó cung cấp một hiệu quả chống cháy tuyệt vời cho polyme (hình 3.24a) [74]. EG là một chất chống cháy hiệu quả đối với nhựa nhiệt rắn [46], [72], [74]. Tuy nhiên, tính chất nóng chảy của nhựa nhiệt dẻo khiến lớp than của EG không bền trên bề mặt các polyme này. Vì vậy, hiệu quả chống cháy của EG trên nhựa nhiệt dẻo thấp hơn trên nhựa nhiệt rắn.



Hình 3.24. Ảnh SEM của mẫu composit 7n-ZB/7RP/7EG/PP sau thử nghiệm cháy UL94-V ở các độ phóng đại khác nhau

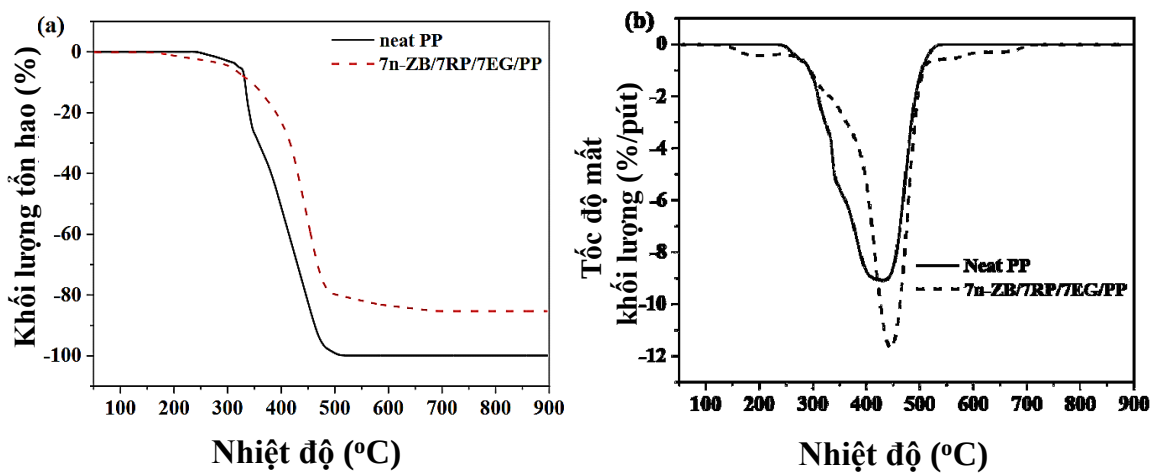
Sự kết hợp của ZB, RP và EG giúp cấu trúc than của compozit trở nên ổn định hơn, bền hơn và giảm được hiện tượng nhỏ giọt của polyme, do đó nâng cao được hiệu quả chống cháy của EG trong nhựa nhiệt dẻo. Oxit phospho từ quá trình oxi hóa của RP có thể phản ứng với hơi nước để hình thành một lớp màng oxit phosphoric hoặc polyphosphoric bao phủ trên bề mặt vật liệu cháy, từ đó cải thiện hiệu quả chống cháy của compozit [40], [45]. Nước giải phóng ra từ quá trình phân hủy của ZB có thể tăng tốc quá trình chuyển hóa của lớp axit từ RP. Hơn nữa, sự phân hủy của ZB có thể hình thành một lớp thủy tinh trên bề mặt than và gia cường cho cấu trúc than của compozit. Bên cạnh đó, các sản phẩm phân hủy của ZB và RP có thể phản ứng với nhau và hình thành hợp chất kẽm photphat bền nhiệt bao phủ trên bề mặt vật liệu cháy và lớp than của EG và nâng cao độ bền cho lớp than của compozit (hình 3.24b, c).

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

Sự phân hủy oxi hóa nhiệt của nhựa PP và mẫu compozit 7n-ZB/7RP/7EG/PP đã được phân tích bằng phương pháp TGA trong không khí. Hình 3.25 đã thể hiện giản đồ TGA và DTG của nhựa PP và nanocompozit PP7. Bên cạnh đó, các dữ liệu cụ thể bao gồm nhiệt độ mất 5 % khối lượng ($T_{5\%}$), nhiệt độ mất khối lượng lớn nhất (T_{max}) và hàm lượng than ở 900 °C đã được liệt kê trong bảng 3.4.

Quan sát hình 3.30 a có thể thấy rằng nhựa PP nguyên chất chỉ trải qua một giai đoạn phân hủy duy nhất. Vật liệu này bị phân hủy hoàn toàn ở nhiệt độ 510 °C, trong đó nhiệt độ bắt đầu mất khối lượng 5 % ($T_{5\%}$) là 320,6 °C, nhiệt độ có sự phân hủy cực đại (T_{max}) là 431,9 °C và lượng tro còn lại ở 900 °C chỉ là 0,1 %. Đối với vật liệu nanocompozit 7n-ZB/7RP/7EG/PP, nhiệt độ $T_{5\%}$ giảm xuống so với PP nguyên chất, điều này là do quá trình mất nước sớm của nZB xảy ra ở khoảng 180 °C [103]. Tuy nhiên, T_{max} của nanocompozit lại tăng rõ rệt, đạt tới 445,7 °C. Bên cạnh đó, lượng tro còn lại

sau khi gia nhiệt đến 900 °C cũng cao hơn nhiều, vào khoảng 14,67 %. Kết quả này cho thấy, trong quá trình phân hủy, các chất chống cháy đã tạo thành một lớp chắn cách nhiệt, làm hạn chế sự truyền nhiệt vào bên trong vật liệu, từ đó làm chậm tốc độ phân hủy. Như vậy, có thể khẳng định rằng tính ổn định nhiệt của composit trên nền nhựa PP được cải thiện đáng kể nhờ sự phối hợp của ba chất phụ gia chống cháy nZB, RP và EG.



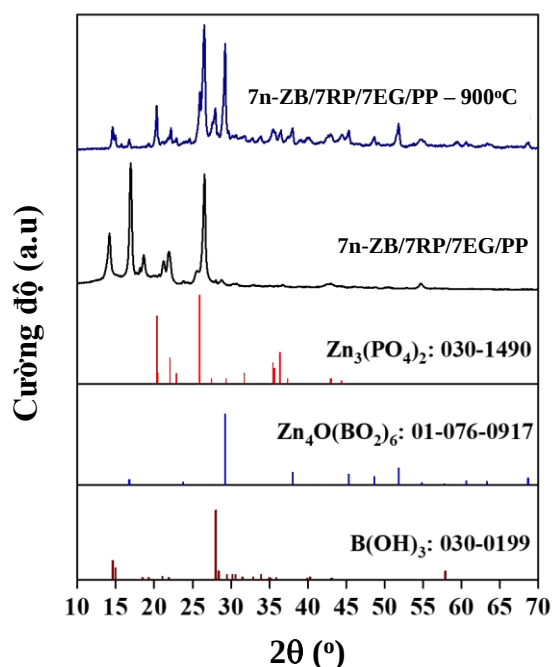
Hình 3.25. Biểu đồ TGA (a) và DTG (b) của nhựa PP và mẫu composit 7n-ZB/7RP/7EG/PP trong môi trường không khí

Bảng 3.4. Dữ liệu phân tích nhiệt trọng lượng trong môi trường không khí của nhựa PP và mẫu composit 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

Để xác định thành phần của lớp than, mẫu composit 7nZB/7RP/7EG/PP đã được nung tới 900 °C với tốc độ gia nhiệt 10 °C/ phút và phần than còn lại được nghiên cứu bởi phương pháp nhiễu xạ tia X. Hình 3.26 thể hiện biểu đồ XRD của mẫu composit 7n-ZB/7RP/7EG/PP trước và sau khi nung ở 900 °C (7n-ZB/7RP/7EG/PP-900°C). Biểu đồ XRD của mẫu trước khi nung thể hiện sự có mặt của PP ở các vị trí 14,18°, 16,87°, 18,71°, 21,27° và 22,10° (ICDD PDF # 061-1416), graphite giãn nở nhiệt ở 26,64° và 54,75° (ICDD PDF # 056-

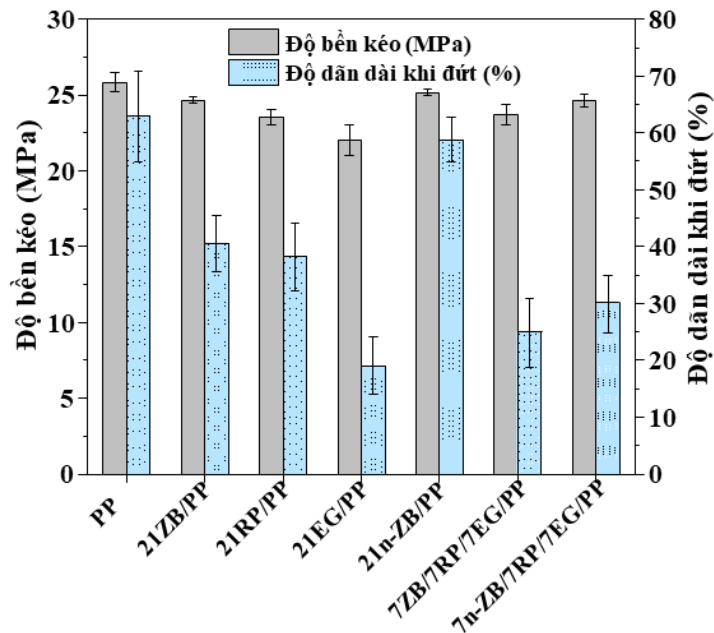
0159) và ZB có các đỉnh nhiễu xạ trùng với vị trí đỉnh nhiễu xạ của PP (ICDD PDF # 35-0433). Sau khi nung, ngoài sự có mặt của các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho EG (ICDD PDF # 056-0159), giản đồ XRD của mẫu 7n-ZB/7RP/7EG/PP-900°C còn chỉ ra sự có mặt của các hợp chất phân hủy của ZB bao gồm $B(OH)_3$ ở vị trí $14,53^\circ$, $14,90^\circ$ và $28,06^\circ$ (ICDD PDF # 030-0199) và $Zn_4O(BO_2)_6$ ở vị trí $29,33^\circ$, $38,11^\circ$, $45,33^\circ$, $48,73^\circ$ và $51,84^\circ$ (ICDD PDF # 01-076-0917). Bên cạnh đó, giản đồ XRD của 7n-ZB/7RP/7EG/PP-900°C cũng đã cho thấy sự hình thành hợp chất kẽm photphat $Zn_3(PO_4)_2$ ở vị trí $20,42^\circ$, $22,25^\circ$, $25,94^\circ$, $35,35^\circ$ và $36,27^\circ$ (ICDD PDF # 030-1490). Điều này chứng tỏ đã xảy ra sự tương tác của hai phụ gia chống cháy ZB và RP để hình thành một hợp chất bền nhiệt. Hơn thế nữa, sự tồn tại của các đỉnh nhiễu xạ của EG ở giản đồ XRD của 7n-ZB/7RP/7EG/PP-900°C đã chứng minh rằng lớp than của EG vẫn được bảo vệ tốt ở nhiệt độ cao. Những kết quả này đã giải thích cho tính chất chống cháy và sự bền nhiệt cao của mẫu composit 7n-ZB/7RP/7EG/PP với một lượng than lớn còn lại trong kết quả phân tích TGA ở nhiệt độ cao.



Hình 3.26. Giản đồ XRD của mẫu composit 7n-ZB/7RP/7EG/PP trước và sau khi nung ở 900 °C

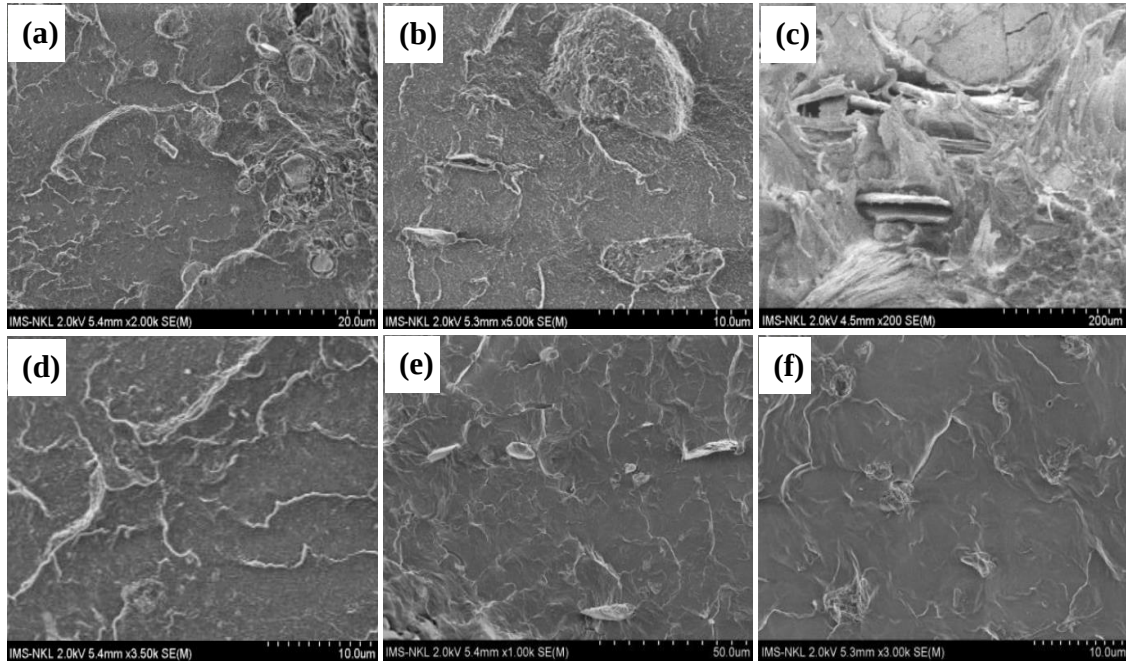
3.2.1.3. Tính chất cơ học của vật liệu polyme compozit trên nền nhựa polypropylen có chứa phụ gia nano kẽm borat

Độ bền kéo, độ giãn dài khi đứt và độ bền va đập Izod (mẫu không khía) của nhựa PP và các compozit chống cháy được thể hiện trong bảng 3.3 và hình 3.27. Nhìn chung, cơ tính của compozit với nền nhựa PP bị suy giảm sau khi bổ sung thêm các chất độn, trong đó EG gây ra sự suy giảm mạnh nhất trong các loại chất độn. Cụ thể, độ bền kéo, độ giãn dài khi đứt và độ bền va đập của mẫu compozit 21EG/PP chứa 21% khối lượng EG đã giảm tương ứng khoảng 14,78%, 69,70% % và 81,36% so với nhựa PP ban đầu.



Hình 3.27. Tính chất cơ học của PP và các compozit

Để lý giải xu hướng này, hình thái bề mặt của các mẫu compozit được đánh giá bằng ảnh SEM và thể hiện trong hình 3.28. Sự suy giảm tính chất cơ học của compozit có thể bắt nguồn từ sự tương tác kém giữa các hạt phụ gia vô cơ với nền polyme hữu cơ, cùng với kích thước hạt lớn, đặc biệt là ở EG, tạo ra các khuyết tật trong cấu trúc compozit và khoảng hở giữa hạt phụ gia và nền polyme. Những đặc điểm này có thể quan sát được rõ ràng trong các ảnh ở hình 3.28 (a–c), và chính chúng đã cản trở quá trình di chuyển của các chuỗi đại phân tử trong vật liệu [87].



Hình 3.28. 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)

Ngoài ra, sự ảnh hưởng của ZB thương mại và nZB đến tính chất cơ học của vật liệu composit cũng đã được nghiên cứu. So với PP nguyên chất, độ bền kéo và độ giãn dài khi đứt của mẫu nanocomposit chứa 21 % nZB (21n-ZB/PP) chỉ giảm nhẹ lần lượt 0,67 MPa và 4,08 %. Hơn nữa, việc thay thế các hạt ZB kích thước micromet bằng nZB trong hệ composit chứa cả ba loại phụ gia giúp cải thiện rõ rệt tính chất cơ học của vật liệu. Cụ thể, so sánh tính chất cơ học của mẫu composit 7ZB/7RP/7EG/PP với mẫu 7n-ZB/7RP/7EG/PP, độ bền kéo và độ giãn dài đã tăng lần lượt từ 23,69 MPa lên 24,62 MPa và từ 30,17 % lên 35,12 % khi ZB thương mại được thay bằng nZB trong thành phần phụ gia chế tạo composit. Nguyên nhân chính của sự cải thiện này là do kích thước nhỏ hơn của các hạt nZB và bề mặt kỵ nước của chúng, giúp tăng độ tương thích giữa phụ gia và nền polyme, từ đó nâng cao khả năng phân tán của hạt nZB trong nền vật liệu. So với composit chứa ZB kích thước micromet (hình 3.28 e), có thể nhận thấy rằng bề mặt của composit chứa nZB trở nên mịn hơn và không còn hiện tượng kết tụ kích thước lớn, khó phân tán (hình 3.28 f).

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

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

Khả năng chống cháy của EP và vật liệu compozit của nó đã được đánh giá bằng các thử nghiệm UL94-V và LOI, và kết quả được tóm tắt trong bảng 3.5. Trong đó, EP là vật liệu dễ cháy, cháy hết sau lần đánh lửa đầu tiên. Việc đưa APP@PEI vào nhựa EP đã cải thiện đáng kể khả năng chống cháy của polyme. Cụ thể, vật liệu compozit 10APP@PEI/EP đạt xếp hạng UL-94 V-0 và giá trị LOI (28,9 %) của nó tăng đáng kể so với mẫu EP (21,1 %).

Bảng 3.5. Khả năng chống cháy và tính chất cơ học của nhựa EP và các mẫu vật liệu compozit 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	3nATH/7IFR/EP	V-1	0,9	13,6	28,5	58,82 ± 0,7	14,54 ± 0,6
4	3nATH _{OA} /7IFR/EP	V-0	1,0	2,5	30,7	66,15 ± 0,3	21,54 ± 0,2
5	3nATH _{Tw80} /7IFR/EP	V-0	0,8	3,2	29,4	64,22 ± 0,5	19,83 ± 0,5
6	3nATH _{PEI} /7IFR/EP	V-0	0,6	0,8	31,1	67,80 ± 0,2	22,68 ± 0,1
7	1nATH _{PEI} /9IFR/EP	V-0	3,4	2,6	29,8	62,89 ± 0,1	20,15 ± 0,2
8	5nATH _{PEI} /5IFR/EP	V-1	3,1	15,4	28,1	68,44 ± 0,5	23,46 ± 0,4
9	10nATH _{PEI} /EP	Không xếp hạng	Cháy hết	-	22,8	71,65 ± 0,4	29,70 ± 0,3

^a t_1 : Thời gian tự dập tắt sau lần đánh lửa đầu tiên; ^b t_2 : Thời gian tự dập tắt sau lần đánh lửa thứ hai

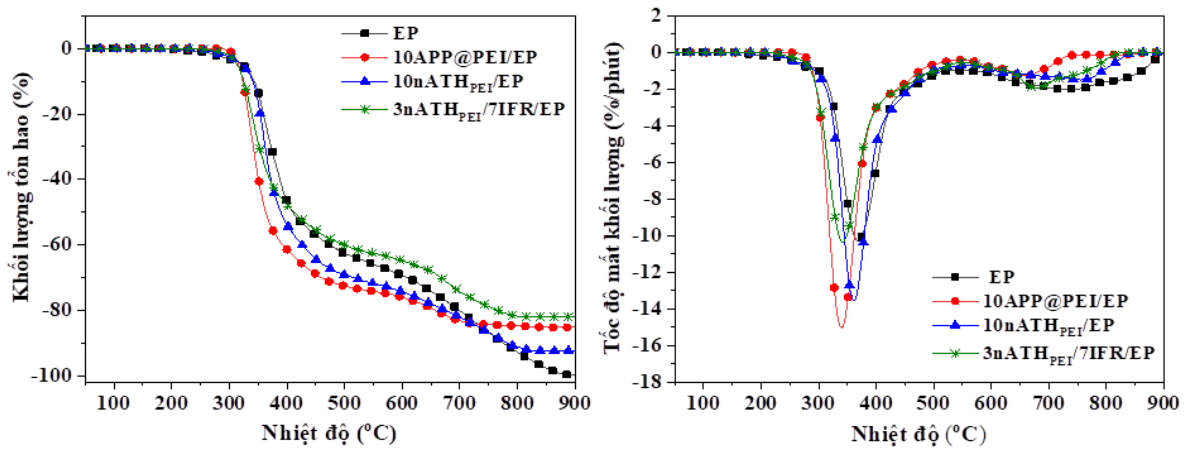
Tính chất chống cháy của vật liệu compozit chứa APP@PEI và nATH cũng đã được nghiên cứu, với tổng hàm lượng phụ gia trong mẫu (10 %). So với nATH chưa biến tính, nATH được biến tính bằng hợp chất hữu cơ cho hiệu quả tốt hơn khi phối hợp với APP@PEI, góp phần nâng cao khả năng chống cháy của vật liệu compozit. Đối với mẫu 3nATH/7IFR/EP, khả năng chống cháy giảm nhẹ so với mẫu 10APP@PEI/EP, với xếp hạng UL-94 đạt mức V-1 và giá trị LOI là 28,5 %. Hiện tượng này được cho là do sự kết tụ của các tấm nATH chưa biến tính, có năng lượng bề mặt cao và khả năng tương thích kém với nền nhựa EP, dẫn đến phân tán không đồng đều và hiệu quả bảo vệ thấp hơn trong quá trình cháy. Ngược lại, khi sử dụng nATH đã được biến tính, khả năng chống cháy của vật liệu được cải thiện rõ rệt. Giá trị LOI của các mẫu 3nATH_{OA}/7IFR/EP, 3nATH_{Tw80}/7IFR/EP và 3nATH_{PEI}/7IFR/EP lần lượt đạt 30,7; 29,4 và 31,1 %. Trong đó, mẫu chứa nATH được biến tính bằng PEI (3nATH_{PEI}/7IFR/EP) thể hiện hiệu suất chống cháy cao nhất. Kết quả này được lý giải bởi khả năng phân tán tốt của nATH_{PEI} trong nền EP, như đã được chứng minh qua ảnh hiển vi quang học và sự phân bố nguyên tố quan sát được bằng phương pháp SEM-EDX như đã nêu.

Ngoài ra, tác động của hàm lượng nATH_{PEI} lên khả năng chống cháy của vật liệu compozit 10APP@PEI/EP đã được nghiên cứu. Như được chỉ ra trong bảng 3.5, việc thay thế một lượng nhỏ APP@PEI (≤ 3 % khối lượng) bằng nATH_{PEI} dẫn đến sự cải thiện đáng kể khả năng chống cháy của vật liệu compozit. Thời gian tự dập tắt của mẫu compozit trong thử nghiệm UL94-V giảm đáng kể ($t_1 = 0,6$ giây và $t_2 = 0,8$ giây) và giá trị LOI tăng lên 31,1 % khi 3 % APP@PEI được thay thế bằng nATH_{PEI}. Tuy nhiên, với hàm lượng nATH_{PEI} cao hơn, khả năng chống cháy của vật liệu nanocompozit có xu hướng giảm. Vật liệu nanocompozit 5nATH_{PEI}/5IFR/EP chỉ đạt xếp hạng V-1 UL-94 ($t_1 = 3,1$ giây và $t_2 = 15,4$ giây) với giá trị LOI là 28,1 %. Sự cải thiện khả năng chống cháy của 10APP@PEI/EP khi kết hợp với một lượng

nATH_{PEI} thích hợp được cho là nhờ vào tác dụng chống cháy hiệp đồng giữa APP@PEI và nATH.

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

Tính chất nhiệt của các mẫu vật liệu compozit trên nền nhựa EP được thể hiện qua giản đồ TGA và DTG của EP và vật liệu compozit 10APP@PEI/EP, 10nATH_{PEI}/EP và 3nATH_{PEI}/7IFR/EP trong điều kiện khí quyển được minh họa trong hình 3.29 và dữ liệu chi tiết được tổng hợp trong bảng 3.6.



Hình 3.29. Giản đồ TGA (a) và DTG (b) của nhựa EP và các mẫu compozit của nó trong môi trường không khí

Bảng 3.6. Dữ liệu phân tích nhiệt trọng lượng trong môi trường không khí của nhựa EP và các mẫu compozit của nó chứa phụ gia nATH

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
10nATH _{PEI} /EP	322,2	361,12	764,43	7,62
3nATH _{PEI} /7IFR/EP	314,21	341,65	679,76	17.98

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

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

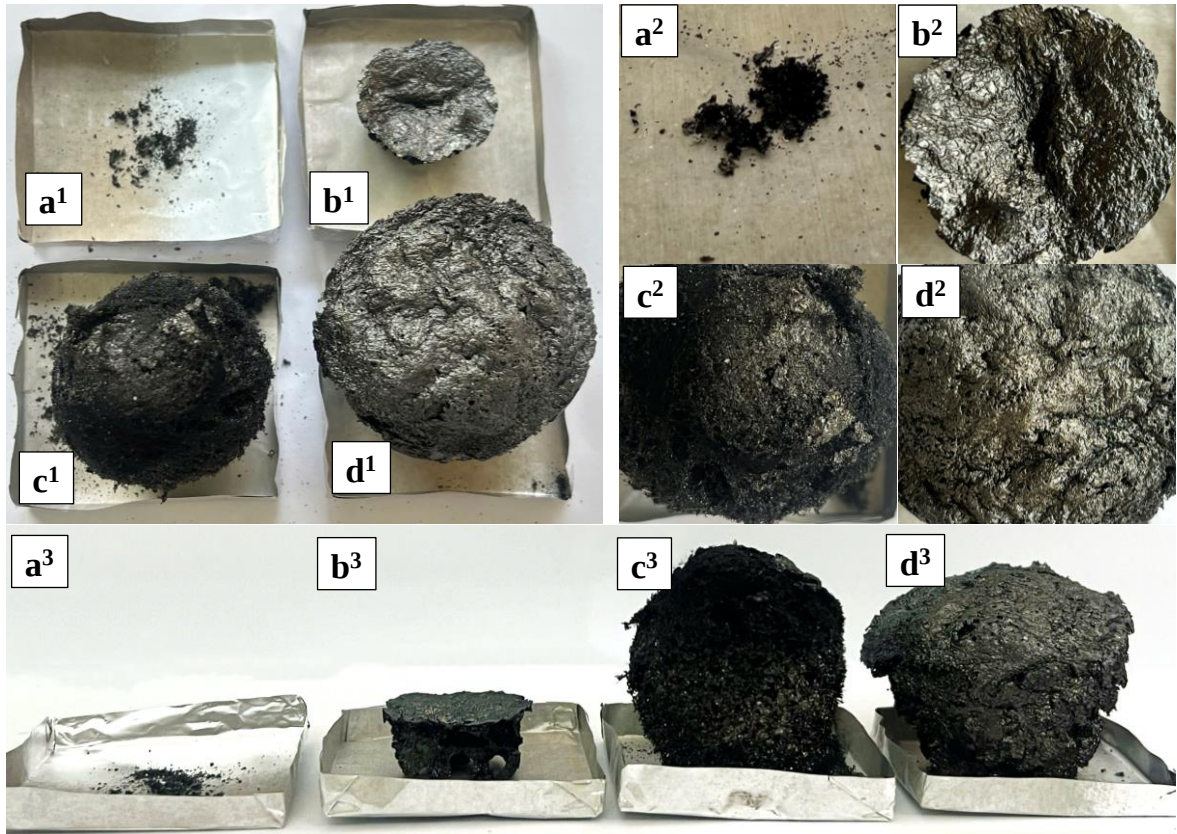
Nhựa EP trải qua hai giai đoạn phân hủy trong điều kiện khí quyển và chỉ còn lại 0,12 % ở 900 °C. Đối với 10APP@PEI/EP, giá trị $T_{\max1}$ và $T_{\max2}$ của vật liệu compozit này giảm đáng kể so với mẫu tham chiếu. Tuy nhiên, lượng than của 10APP@PEI/EP ở 900 °C là khoảng 14,75 %, cao hơn nhiều so với nhựa EP. Những kết quả này có thể là do sự hình thành axit phosphoric và polyphosphoric từ quá trình phân hủy APP. Sau đó, các axit này đẩy nhanh quá trình phân hủy EP (mất nước và cacbon hóa) để tạo ra lớp than trương nở, có tác dụng bảo vệ hiệu quả nền polyme bên trong khỏi ngọn lửa [143].

So với nhựa EP, giá trị $T_{5\%}$ và $T_{\max1}$ của nanocompozit 10nATH_{PEI}/EP giảm lần lượt 5,34 và 17,19 °C. Sự giảm này có thể là do quá trình tách nước thu nhiệt của Al(OH)₃ ở khoảng 220 °C [45], [149]. Tuy nhiên, $T_{\max2}$ của nanocompozit này tăng mạnh 40,28 °C. Hơn nữa, lượng than của 10nATH_{PEI}/EP ở 900 °C là 7,62 %, cao hơn một chút so với lượng dư được tính toán là 6,63 %. Những dữ liệu này cho thấy độ ổn định oxy hóa nhiệt của EP được tăng cường nhờ việc bổ sung nATH_{PEI}. Trong trường hợp của 3nATH_{PEI}/7IFR/EP, sự mất khối lượng của nanocompozit chủ yếu xảy ra trong phạm vi nhiệt độ từ 300 đến 500 °C. Giá trị $T_{5\%}$ và $T_{\max1}$ thay đổi không đáng kể so với giá trị của 10APP@PEI/EP. Ngược lại, $T_{\max2}$ của nanocompozit là 679,76 °C, cao hơn khoảng 20,61 °C so với 10APP@PEI/EP. Hơn nữa, ở nhiệt độ trên 500 °C, lượng than của 3nATH_{PEI}/7IFR/EP là cao nhất trong số các vật liệu compozit chống cháy và đạt 17,98 % ở 900 °C. Kết quả này chứng minh rằng sự kết hợp của APP@PEI và nATH_{PEI} cải thiện độ ổn định oxy hóa nhiệt của vật liệu compozit. Sự cải thiện này là do sự hình thành của nhôm photphat có độ ổn định nhiệt cao, hạn chế sự phân hủy của cấu trúc than trương nở ở nhiệt độ cao do APP@PEI/EP tạo ra.

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

Để phân tích cơ chế chống cháy của các mẫu vật liệu compozit, nhựa EP nguyên chất và các mẫu compozit của nó gồm: 10nATH_{PEI}/EP; 10APP@PEI/EP và 3nATH_{PEI}/7IFR/EP được nung ở nhiệt độ 900 °C với tốc

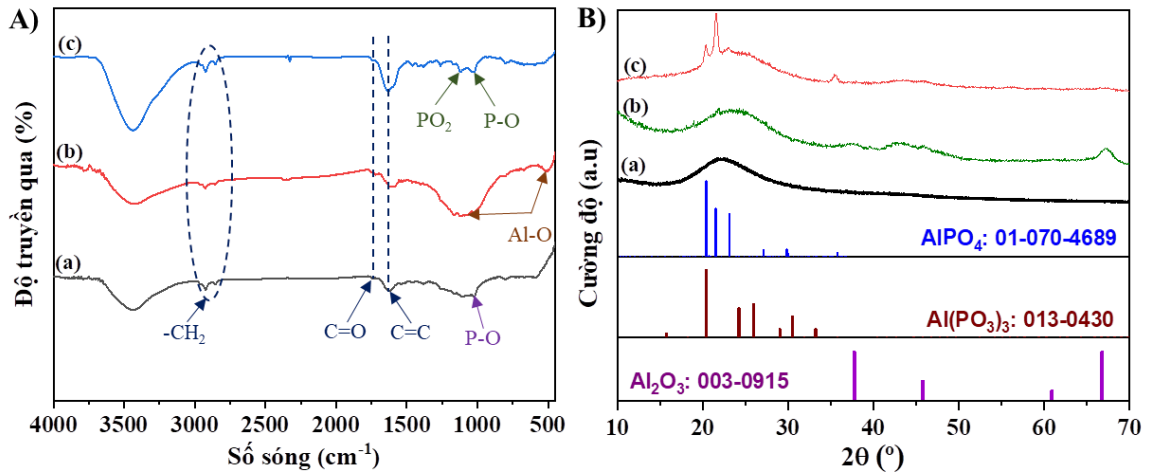
độ 10 °C/phút (khối lượng của các mẫu đem nung bằng nhau). Sau đó, cặn than của các mẫu được phân tích bằng FT-IR, XRD và EDX để nghiên cứu hiệu ứng chống cháy hiệp đồng giữa APP@PEI và nATH_{PEI}.



Hình 3.30. Hình ảnh cấu trúc than của nhựa EP và các mẫu composit của nó sau khi nung ở 900 °C: EP (a); 10nATH_{PEI}/EP (b); 10APP@PEI/EP (c) và 3nATH_{PEI}/7IFR/EP (d)

Trong hình 3.30 mô tả cấu trúc than của các mẫu sau khi nung. Có thể thấy rằng lượng than của nhựa EP nguyên chất không đáng kể (hình 3.30a), phù hợp với dữ liệu TGA. Ngược lại, việc đưa chất chống cháy vào đã thúc đẩy đáng kể sự hình thành than. Trong số các vật liệu composit chống cháy, 10nATH_{PEI}/EP để lại thể tích than nhỏ nhất, tuy nhiên, cấu trúc than của nó lại rất chắc đặc (hình 3.30b). Vật liệu composit 10APP@PEI/EP tạo thành cấu trúc than xốp lớn hơn đáng kể so với 10nATH_{PEI}/EP (hình 3.30c). Tuy nhiên, lớp than này tương đối mềm và dễ bị hư hỏng. Sự trương nở của nano composit 3nATH_{PEI}/7IFR/EP sau khi nung tương tự như của composit

10APP@PEI/EP; tuy nhiên, bề mặt lớp than của nó trở nên liên tục và đặc hơn đáng kể, như quan sát thấy trong hình 3.30d. Kết quả cho thấy việc kết hợp một lượng nhỏ $n\text{ATH}_{\text{PEI}}$ vào compozit APP@PEI/EP giúp gia cố cấu trúc than của compozit, ngăn chặn hiệu quả các vật liệu bên dưới khỏi bị đốt cháy thêm.



Hình 3.31. Phổ FT-IR (A) và giản đồ XRD (B) của cặn than các mẫu compozit: 10APP@PEI/EP (a), 10 $n\text{ATH}_{\text{PEI}}$ /EP (b) và 3 $n\text{ATH}_{\text{PEI}}$ /7IFR/EP (c) sau khi nung ở 900 °C

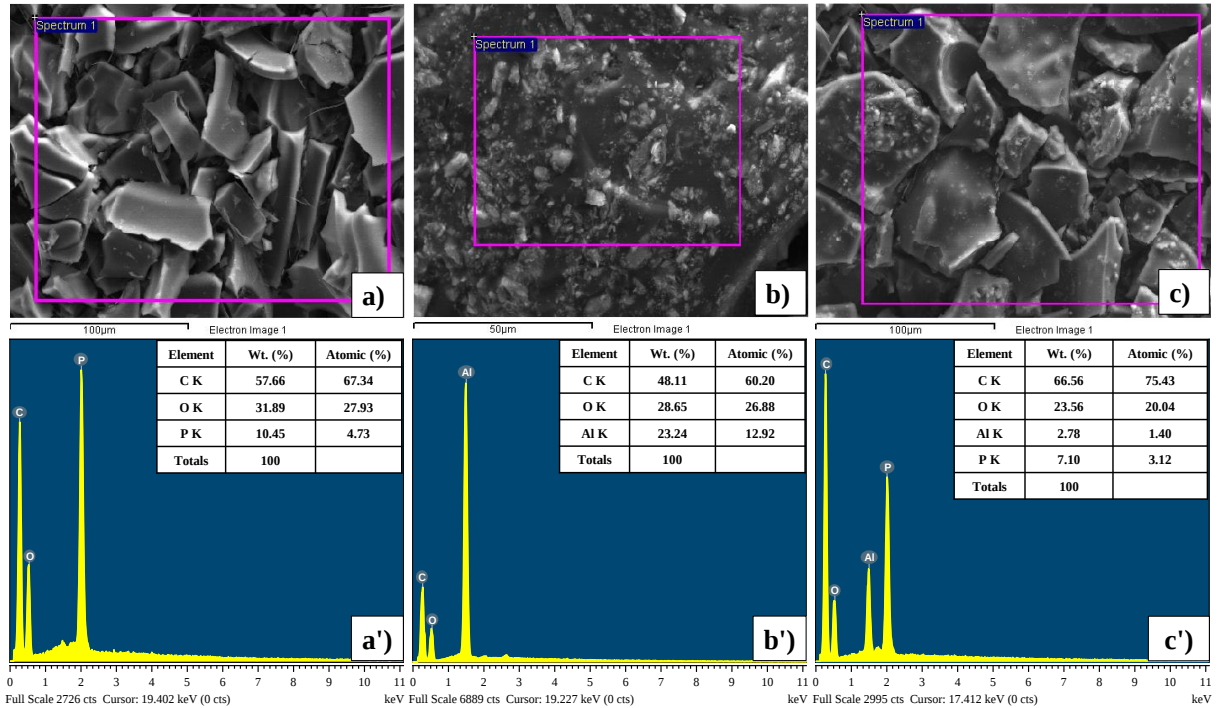
Thành phần hóa học của cặn than được phân tích bằng FT-IR, XRD và EDX. Hình 3.31 minh họa phổ FT-IR và mẫu XRD của vật liệu compozit 10APP@PEI/EP, 10 $n\text{ATH}_{\text{PEI}}$ /EP và 3 $n\text{ATH}_{\text{PEI}}$ /7IFR/EP sau khi nung. Như thể hiện trong hình 3.31A, tất cả các phổ IR đều xuất hiện các đỉnh ở 2926 và 2854 cm^{-1} (dao động $-\text{CH}_2$), 1744 cm^{-1} (dao động $\text{C}=\text{O}$) và 1625 cm^{-1} (dao động $\text{C}=\text{C}$ trong vòng thơm) [31], [71], [76], [143]. Kết quả này cho thấy trong quá trình phân hủy nhiệt của vật liệu compozit có thể xảy ra quá trình thơm hóa và cacbon hóa. Ngoài ra, phổ FT-IR của cặn 10APP@PEI/EP thể hiện một đỉnh ở 1024 cm^{-1} được cho là do kéo giãn P-O [129], [136], cho thấy sự hình thành cấu trúc than giàu photpho khi có mặt APP@PEI.

Đối với 10 $n\text{ATH}_{\text{PEI}}$ /EP, phổ FT-IR cho thấy sự tồn tại của nhóm oxit nhôm (Al_2O_3) ở 1018-1163 cm^{-1} (Al-O kéo dài) và 514 cm^{-1} (O-Al-O uốn

cong) [130], được tạo ra từ quá trình tách nước của nATH. Tuy nhiên, các đỉnh hấp thụ của Al_2O_3 biến mất trong phổ FT-IR của $3\text{nATH}_{\text{PEI}}/7\text{IFR}/\text{EP}$. Thay vào đó, cường độ của đỉnh hấp thụ ở 1030 cm^{-1} tăng lên do sự chồng lấn của các dao động P-O trong cấu trúc than và hợp chất muối phosphat kim loại. Ngoài ra, một đỉnh mới được quan sát thấy ở 1119 cm^{-1} , tương ứng với PO_2 trong cấu trúc chuỗi, tại đây, các nguyên tử oxy của nhóm phosphat (P-O) có thể đồng thời gắn với nguyên tử nhôm, hình thành các liên kết cầu P-O-Al (muối phosphat nhôm) [113]. Kết quả chứng minh rằng, ngoài cấu trúc than giàu phốt pho, một hợp chất muối phosphat kim loại được hình thành trong quá trình đốt cháy nanocompozit $3\text{nATH}_{\text{PEI}}/7\text{IFR}/\text{EP}$ thông qua sự tương tác giữa các sản phẩm phân hủy của nATH và APP. Không có đỉnh nhiễu xạ rõ ràng nào được nhìn thấy trong giản đồ XRD của các mẫu than $10\text{APP}@ \text{PEI}/\text{EP}$, chứng tỏ rằng cấu trúc than của vật liệu này tồn tại chủ yếu ở pha vô định hình. Đối với $10\text{nATH}_{\text{PEI}}/\text{EP}$, sự tồn tại của Al_2O_3 trong dư lượng được xác nhận bởi các đỉnh ở $2\theta \sim 37,69^\circ$, $45,72^\circ$ và $67,24^\circ$ (ICDD PDF # 003-0915). Tuy nhiên, các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của Al_2O_3 không còn tồn tại trong cấu trúc than của $3\text{nATH}_{\text{PEI}}/7\text{IFR}/\text{EP}$. Thay vào đó, giản đồ XRD của mẫu than này thể hiện sự xuất hiện của nhôm phosphat (AlPO_4) ở $2\theta \sim 20,32^\circ$, $21,60^\circ$, $22,91^\circ$ và $35,48^\circ$ (ICDD PDF # 01-070-4689). Kết quả chứng minh rằng toàn bộ lượng Al_2O_3 được tạo ra do quá trình tách nước của nATH phản ứng với các sản phẩm phân hủy của APP để tạo ra hợp chất nhôm phốt phát có độ bền nhiệt cao.

Hình 3.32 mô tả kết quả phân tích SEM-EDX của các cận than. Để đảm bảo thành phần đồng nhất, các cận than của vật liệu composit được nghiền trước khi tiến hành đo. Ngoài lớp than tương tự của vật liệu composit $10\text{APP}@ \text{PEI}/\text{EP}$ (hình 3.32a), một hợp chất mới được hình thành và chủ yếu tập trung vào cấu trúc than của vật liệu nanocomposit $3\text{nATH}_{\text{PEI}}/7\text{IFR}/\text{EP}$ (hình 3.32c). Hiện tượng này phù hợp với phân tích XRD đã thảo luận trước đó, xác nhận sự hiện diện của tinh thể nhôm phosphat trong cấu trúc than của

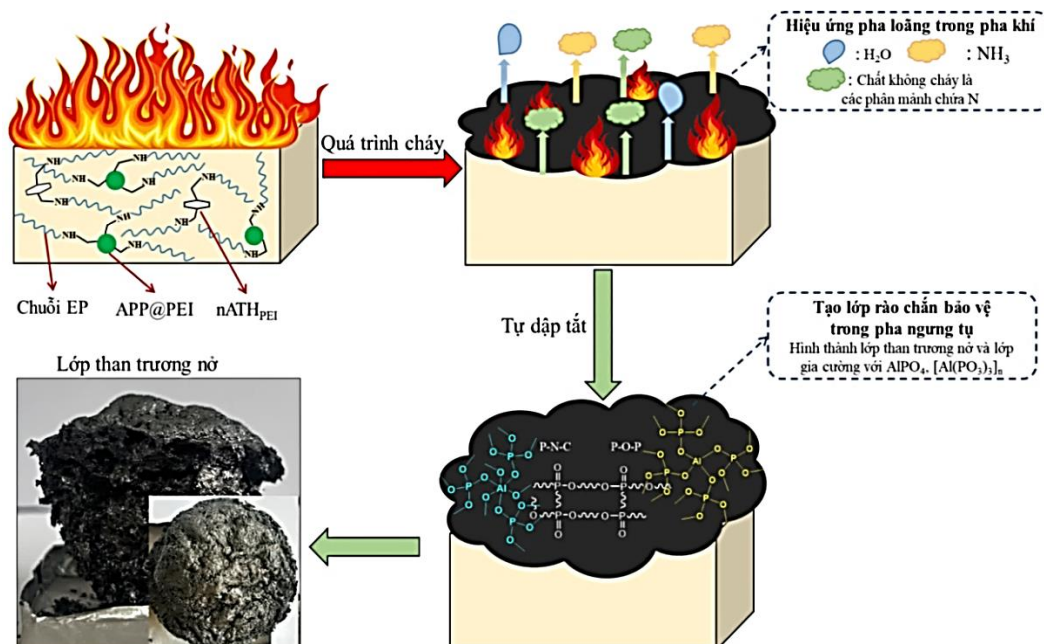
vật liệu nanocompozit. Các mẫu EDX xác định các nguyên tố như C, O, P và Al trong than. Ngược lại, nguyên tố N không có trong các cặn than, cho thấy rằng NH_3 và các khí không cháy chứa N được giải phóng trong quá trình phân hủy vật liệu [154], [155], [156].



Hình 3.32. Ảnh SEM và giản đồ EDX của cặn than của các mẫu 10APP@PEI/EP (a, a'), 10nATH_{PEI}/EP (b, b') và 3nATH_{PEI}/7IFR/EP (c, c') sau khi nung ở 900 °C.

Dựa trên các thảo luận trên và các nghiên cứu trước đây, cơ chế chống cháy của 3nATH_{PEI}/7IFR/EP có thể được mô tả trong hình 3.33. Ở nhiệt độ thấp, APP, PEI và chất đóng rắn amin của EP bắt đầu phân hủy, giải phóng NH_3 và H_2O , đóng vai trò là khí thổi cho hệ thống chống cháy trương nở. Đồng thời, nano $\text{Al}(\text{OH})_3$ trải qua quá trình phân hủy thu nhiệt, tạo ra H_2O và Al_2O_3 . Sau đó, axit phosphoric và các dẫn xuất poly-/ultra-/pyro của nó được tạo ra thông qua quá trình cắt mạch của APP [4], [59], [107]. Các dẫn xuất này thúc đẩy các phản ứng tách nước, este hóa và thom hóa trong hỗn hợp giữa EP và APP, tạo ra cấu trúc than giàu photpho. Bên cạnh đó, một phần axit phosphoric phản ứng với Al_2O_3 để tạo ra nhôm phosphat, một hợp chất có độ bền nhiệt cao. Khi

hiệt độ tăng, các nhóm P-N-C được hình thành nhưng cuối cùng phân hủy thành các khí không cháy chứa N ở nhiệt độ cao hơn [142].



Hình 3.33. Hình ảnh minh họa cơ chế chống cháy của mẫu nanocompozit 3nATH_{PEI}/7IFR/EP

Tuy nhiên, các cấu trúc vòng thơm chứa P-O-P, C=C, C=O vẫn còn trong lớp than, và sự hiện diện của nhôm phosphat có tác dụng gia cố cho cấu trúc than này. Kết quả là, một lớp than ổn định nhiệt tốt hơn được hình thành, hoạt động như một rào cản ức chế sự truyền nhiệt từ ngọn lửa đến vật liệu bên trong và hạn chế sự khuếch tán của các sản phẩm phân hủy dễ cháy vào vùng cháy. Do đó, cơ chế chống cháy pha ngưng tụ của nanocompozit cho thấy hiệu quả cao hơn.

Dựa trên các thảo luận ở trên và các nghiên cứu đã công bố, cơ chế chống cháy của nanocompozit 3nATHPEI/7IFR/EP được minh họa trong Hình 3.33. Ở giai đoạn gia nhiệt ban đầu, APP, PEI và chất đóng rắn amin của EP bắt đầu phân hủy, giải phóng NH₃ và H₂O [142]. Các khí không cháy này đóng vai trò là tác nhân thổi, thúc đẩy quá trình trương nở của hệ chống cháy trương nở, đồng thời góp phần làm loãng hỗn hợp khí cháy trong pha khí. Song song với đó, nano Al(OH)₃ trải qua quá trình phân hủy thu nhiệt,

tạo ra H_2O và Al_2O_3 , qua đó làm giảm nhiệt độ cục bộ của vùng cháy và tăng cường hiệu ứng pha loãng trong pha khí.

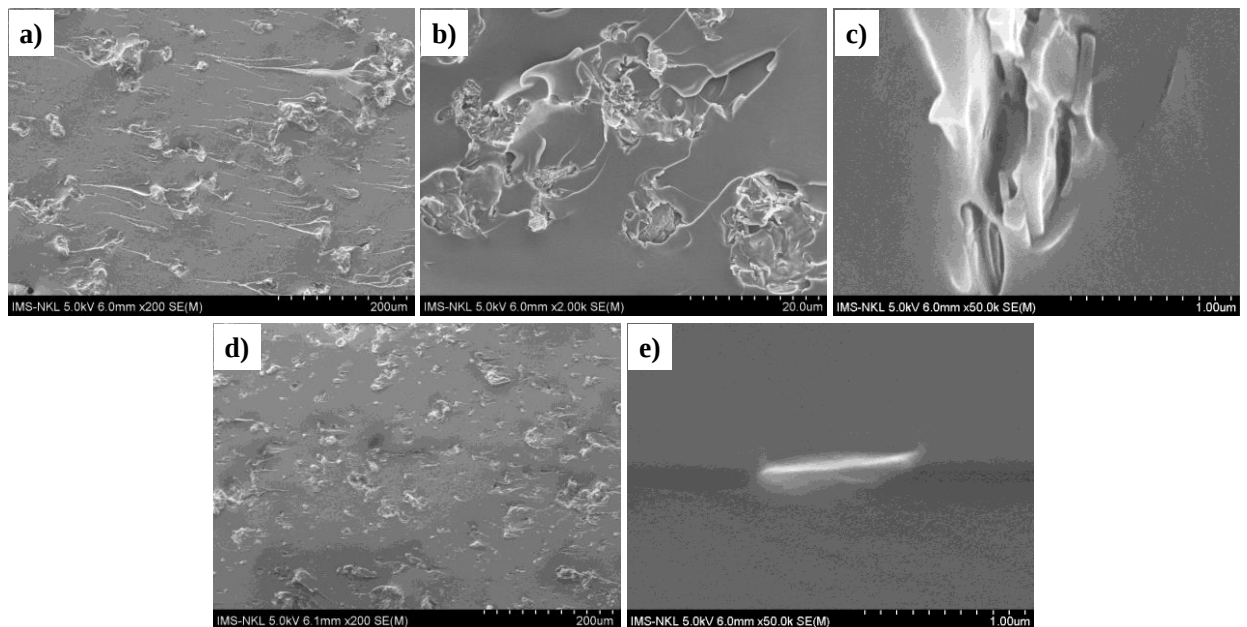
Khi nhiệt độ tiếp tục tăng, APP bị cắt mạch tạo thành axit phosphoric và các dẫn xuất poly-/ultra-/pyro [4], [59], [107]. Các hợp chất này thúc đẩy các phản ứng tách nước, este hóa và thơm hóa trong hỗn hợp giữa EP và APP, dẫn đến sự hình thành cấu trúc than giàu photpho. Đồng thời, một phần axit phosphoric phản ứng với Al_2O_3 để tạo thành nhôm phosphat, là hợp chất có độ bền nhiệt cao, góp phần gia cố cấu trúc lớp than. Ở nhiệt độ cao hơn, các cấu trúc trung gian chứa liên kết P–N–C được hình thành và sau đó phân hủy, giải phóng các khí không cháy chứa nitơ, tiếp tục làm giảm nồng độ oxy và các sản phẩm phân hủy dễ cháy trong vùng ngọn lửa [142].

Sau quá trình cháy, các cấu trúc vòng thơm chứa liên kết P–O–P, C=C và C=O vẫn được duy trì trong lớp than, trong khi sự hiện diện của nhôm phosphat đóng vai trò như một pha gia cường vô cơ, làm tăng độ bền cơ học và độ ổn định nhiệt của lớp than. Kết quả là, một lớp than trương nở, bền nhiệt và liên tục được hình thành, hoạt động như một hàng rào hiệu quả ngăn cản sự truyền nhiệt từ ngọn lửa vào vật liệu bên trong, đồng thời hạn chế sự khuếch tán của các sản phẩm phân hủy dễ cháy ra vùng cháy. Do đó, hiệu quả chống cháy của mẫu nanocompozit được xác định là kết quả của cơ chế hiệp đồng giữa pha khí và pha ngưng tụ, trong đó cơ chế chống cháy trong pha ngưng tụ đóng vai trò chủ đạo.

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

Để đánh giá tính chất cơ học của vật liệu nanocompozit trên nền nhựa EP, các chỉ số về độ bền kéo và độ bền va đập Izod (không khía) của nhựa EP và vật liệu composít của nó đã được đo thử nghiệm và được trình bày trong bảng 3.5. Việc bổ sung APP@PEI ảnh hưởng tiêu cực đến các tính chất cơ học của nhựa EP. Cụ thể, độ bền kéo và độ bền va đập của 10APP@PEI/EP giảm lần lượt 28,50 % và 72,63 % so với nhựa EP nguyên chất. Mặc dù khả năng tương thích của APP trong nền nhựa EP được cải thiện sau khi biến tính

bằng PEI, nhưng hiện tượng tụ cụm, kết khối của các hạt vi mô vẫn xảy ra (xem hình 3.34a, b, d). Bên cạnh đó, kích thước hạt lớn của phụ gia này là một yếu tố khác gây ra sự suy giảm các tính chất cơ học của vật liệu composit. Việc thay thế một phần APP@PEI bằng các tấm nATH chưa qua biến tính cải thiện được tính chất cơ học của vật liệu composit. Sự kết tụ của các tấm nATH chưa biến tính được quan sát thấy trong hình 3.11e và hình 3.34c. Ngoài ra, các khuyết tật thể hiện trong hình 3.34c chỉ ra khả năng tương thích kém của phụ gia này với nền nhựa EP. Do đó, tính chất gia cường của vật liệu có cấu trúc nano không được khai thác hiệu quả.



Hình 3.34. Ảnh SEM bề mặt đứt gãy của các mẫu nanocomposit nền nhựa EP sau thử nghiệm kéo: 3nATH/7IFR/EP (a, b, c) và 3nATH_{PEI}/7IFR/EP (d, e)

Ngược lại, việc sử dụng các tấm nATH được biến tính bề mặt làm tăng đáng kể các tính chất cơ học của 10APP@PEI/EP. Trong số đó, nATH_{PEI} mang lại hiệu ứng gia cường tốt nhất cho vật liệu composit. Độ bền kéo và độ bền va đập của 3nATH_{PEI}/7IFR/EP tăng lần lượt khoảng 13,30 % và 80,43 % so với 10APP@PEI/EP. Hình 3.11f và hình 3.34d xác nhận sự phân tán đồng đều của nATH_{PEI} trong vật liệu nanocomposit. Độ bám dính giao diện tốt giữa các hạt phụ gia với nền nhựa EP cũng được thể hiện rõ trong hình 3.34e. Những kết quả này giải thích cho sự cải thiện các tính chất cơ học của 3nATH_{PEI}/7IFR/EP. Mặt khác, ảnh hưởng của hàm lượng nATH_{PEI} đến các

tính chất cơ học của vật liệu nanocompozit cũng đã được đánh giá. Kết quả cho thấy cả độ bền kéo và độ bền va đập của nanocompozit đều tăng dần khi tỷ lệ APP@PEI được thay thế bằng nATH_{PEI} tăng từ 1 % lên 10 %. Tuy nhiên, dựa trên các kết quả và thảo luận ở trên, có thể kết luận rằng hỗn hợp 3 % nATH_{PEI} và 7 % APP@PEI là công thức tiềm năng để phát triển hệ nanocompozit epoxy có hiệu quả chống cháy cao và tính chất cơ học tốt.

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

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

Ảnh hưởng của nHT đến khả năng chống cháy của vật liệu polyme compozit trên nền nhựa EP đã được đánh giá bằng các thử nghiệm UL94-V và LOI và kết quả được tổng hợp trong bảng 3.7. Như đã phân tích ở các phần trên, các kết quả phản ánh đặc tính dễ cháy của nhựa EP nguyên chất cũng như tác động cải thiện khả năng chống cháy của phụ gia APP@PEI (với hàm lượng 10 %) đối với vật liệu epoxy compozit cũng được nhắc lại để so sánh với tác dụng của các mẫu phụ gia nHT khi đưa vào nhựa EP. Cụ thể, vật liệu compozit 10APP@PEI/EP đánh giá theo UL-94 đạt phân loại V-0 và giá trị LOI (28,9 %) của nó tăng đáng kể so với mẫu EP (21,1 %). Ngoài ra, hiệu ứng hiệp đồng giữa APP@PEI với hạt nHT chưa biến tính hoặc đã biến tính với DOPO (từ HT₁ đến HT₄) đối với khả năng chống cháy của nhựa EP cũng được nghiên cứu, trong khi tổng hàm lượng phụ gia được giữ ở mức 10 % khối lượng. Mẫu compozit 3HT/7IFR/EP, chứa 7 % APP@PEI và 3 % HT, cho thấy khả năng chống cháy giảm rõ rệt so với 10APP@PEI/EP, chỉ đạt phân loại V-1 trong thử nghiệm UL-94 và giá trị LOI giảm còn 25,9 %. Sự suy giảm này được cho là do một phần sản phẩm phân hủy của APP và HT phản ứng với nhau tạo thành các hợp chất phosphat kim loại có tác dụng gia cường cho lớp than nhưng làm giảm thể tích lớp than trương nở. Bên

cạnh đó, hiện tượng kết tụ của các tấm nano vô cơ cũng góp phần làm giảm khả năng chống cháy của mẫu 3HT/7IFR/EP.

Bảng 3.7. 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	^a t ₁ (s)	^b t ₂ (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/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

^at₁: Thời gian duy trì sự cháy sau lần đốt đầu tiên; ^bt₂: Thời gian duy trì sự cháy sau lần đốt thứ hai.

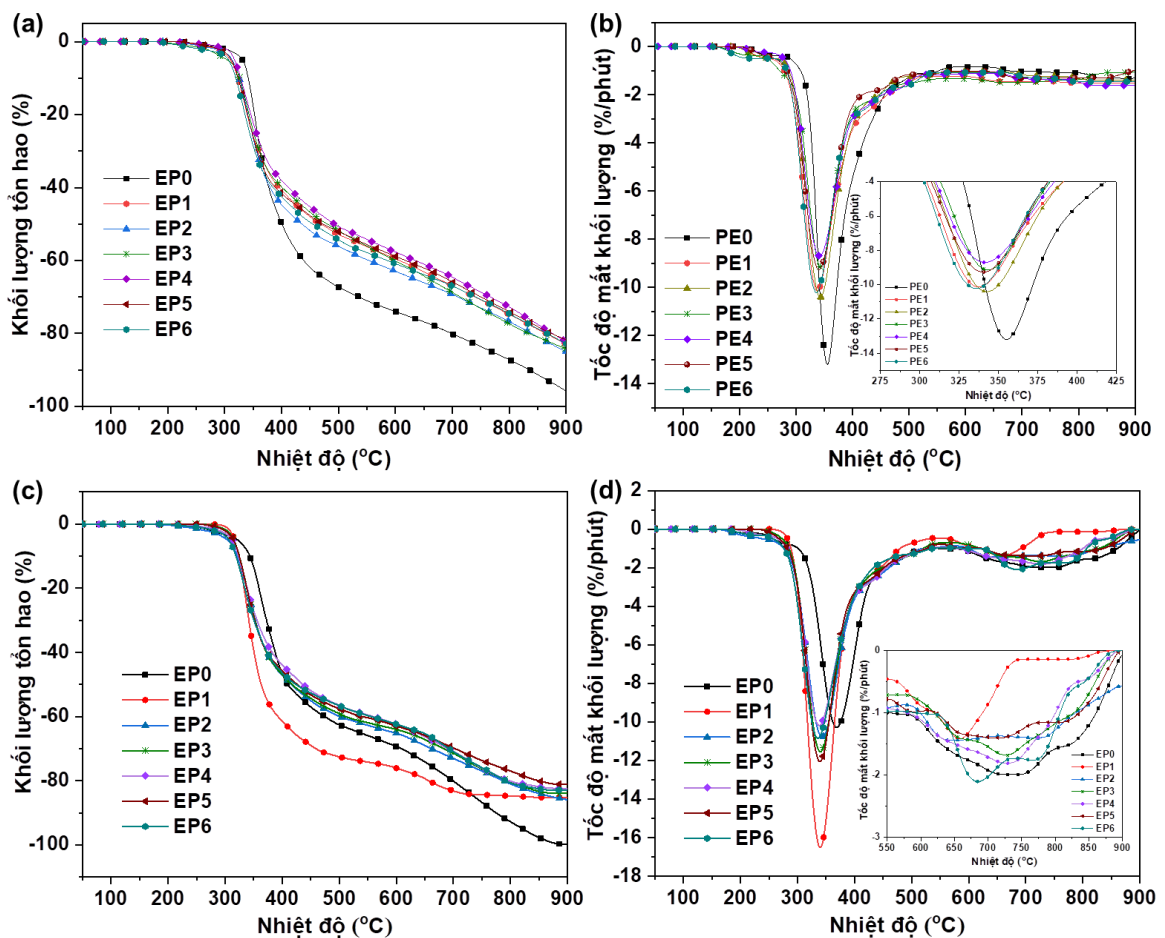
*IFR: APP@PEI

Ngược lại, khi thay thế một phần APP@PEI bằng các vật liệu HT biến tính với DOPO, khả năng chống cháy của vật liệu composit đã được cải thiện. Hiệu quả chống cháy của các mẫu nanocomposit tăng dần khi tỷ lệ khối lượng DOPO:HT trong các hợp chất DOPO-HT tăng từ 1:1 lên 3:1. Đáng chú ý, mẫu 3HT₃/7IFR/EP, chứa 7 % APP@PEI và 3 % HT₃ thể hiện khả năng chống cháy tốt nhất, với thời gian tự tắt cháy ngắn nhất trong thử nghiệm UL-94 V (t₁ = 0,7 giây và t₂ = 0,5 giây) và giá trị LOI cao nhất là 32 %. Kết quả này cho thấy có sự tương tác hiệp đồng giữa vật liệu lai DOPO-HT và APP@PEI trong việc cải thiện hiệu quả chống cháy. Tuy

nhiên, khi tỷ lệ DOPO:HT tiếp tục tăng lên 4:1 (HT₄), khả năng chống cháy của mẫu 3HT₄/7IFR/EP có xu hướng giảm so với mẫu 3HT₃/7IFR/EP.

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

Hình 3.35 thể hiện giản đồ TGA và DTG của nhựa EP và các mẫu compozit của nó trong môi trường khí nitơ và không khí, cùng với các dữ liệu tương ứng được tổng hợp trong bảng 3.8.



Hình 3.35. Giản đồ TGA và DTG của nhựa EP và các mẫu compozit 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

Trong môi trường nitơ (hình 3.35a, b), tất cả các mẫu đều cho thấy quá trình phân hủy chủ yếu diễn ra trong một giai đoạn. So với EP nguyên chất,

nhệt độ bắt đầu mất khối lượng 5 % ($T_{5\%}$) và nhiệt độ mất khối lượng tối đa ($T_{\max}$) của các mẫu composit đều giảm. Sự giảm này được giải thích do tác dụng xúc tác của các chất chống cháy, thúc đẩy quá trình phân hủy polyme diễn ra sớm hơn và tăng cường sự hình thành than [25]. Tuy nhiên, các composit lại cho thấy tốc độ mất khối lượng tối đa ($R_{\max}$) giảm đáng kể và hàm lượng than còn lại ở 900 °C tăng lên rõ rệt. Kết quả này khẳng định sự có mặt của chất chống cháy làm tăng cường sự hình thành than, đóng vai trò quan trọng trong việc nâng cao khả năng chống cháy của vật liệu composit nền EP. Mẫu 3HT/7IFR/EP có hàm lượng than giảm so với 10APP@PEI/EP, hiện tượng này được lý giải do việc bổ sung nHT chưa qua biến tính có thể phản ứng với APP làm giảm sự hình thành cấu trúc than trương nở. Ngược lại, mẫu nano composit 3HT₃/7IFR/EP cho lượng than dư cao nhất tại 900 °C, khoảng 17,53 %, cho thấy tính ổn định nhiệt vượt trội và khả năng tạo than hiệu quả hơn ở nhiệt độ cao.

Bảng 3.8. Dữ liệu phân tích nhiệt trọng lượng của nhựa EP và các mẫu composit của nó chứa phụ gia nHT

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

Để đánh giá rõ hơn tính chất nhiệt dưới điều kiện thực tế, phân tích TGA cũng được thực hiện trong môi trường không khí (hình 3.35c, d). Tất cả các mẫu đều trải qua quá trình phân hủy hai giai đoạn, tương tự như trong môi trường nitơ, các giá trị $T_{5\%}$ và T_{max1} của composit giảm so với nhựa EP nguyên chất, do tác dụng xúc tác của chất chống cháy trong việc thúc đẩy các phản ứng khử nước và quá trình cacbon hóa của nền EP. Nhựa EP có tốc độ mất khối lượng tối đa giai đoạn 1 (R_{max1}) thấp nhất (10,29 %), nhưng tốc độ mất khối lượng tối đa giai đoạn 2 (R_{max2}) cao nhất (1,99 %), cùng với lượng than còn dư rất thấp (0,12 %), cho thấy vật liệu gần như bị oxy hóa hoàn toàn.

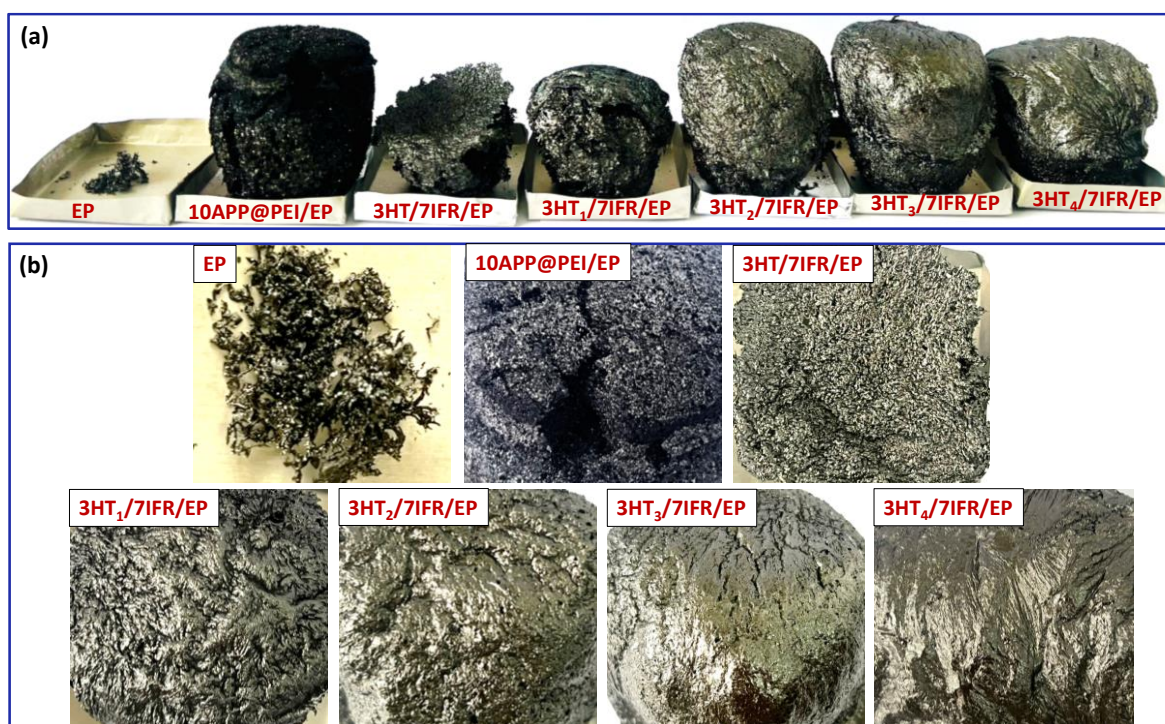
Đối với mẫu 10APP@PEI/EP, giá trị T_{max2} giảm đáng kể, khoảng 60,6 °C so với EP. Hơn nữa, lượng than còn dư của 10 APP@PEI/EP trong không khí thấp hơn so với trong môi trường nitơ, cho thấy lớp than trương nở ở nhiệt độ cao có tính ổn định nhiệt kém khi tiếp xúc với oxy, tức là dễ bị oxy hóa và phân hủy. Đối với 3HT/7IFR/EP, T_{max2} dịch chuyển lên nhiệt độ cao hơn nhiều, tăng 123,36 °C so với 10APP@PEI/EP, chứng tỏ sự cải thiện đáng kể về độ ổn định nhiệt khi một phần APP@PEI được thay thế bằng nHT. Tương tự như mẫu 10APP@PEI/EP, các mẫu 3HT₁/7IFR/EP đến 3HT₄/7IFR/EP, cả giá trị T_{max2} và lượng than dư đều cao hơn 10APP@PEI/EP, xác nhận việc bổ sung các chất chống cháy nHT lai DOPO đã nâng cao đáng kể tính ổn định nhiệt, oxy hóa của composit chứa APP@PEI. Trong tất cả các mẫu nêu trên, mẫu nano composit 3HT₃/7IFR/EP có lượng than còn dư là cao nhất ở 900 °C, phản ánh hiệu quả tạo than vượt trội và dẫn đến khả năng chống cháy ưu việt của mẫu vật liệu này.

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

Để nghiên cứu hiệu ứng hiệp đồng về khả năng chống cháy giữa vật liệu nanohybrid DOPO-HT và APP@PEI, cũng như ảnh hưởng của các hạt nHT biến tính với DOPO đến cơ chế chống cháy của vật liệu nanocomposit,

nhựa EP và các mẫu composit của nó với khối lượng bằng nhau được nung đến 900 °C với tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút. Phần than còn lại sau quá trình gia nhiệt được phân tích bằng các phương pháp SEM, FT-IR, XRD và EDX.

Hình 3.36 cho thấy ảnh chụp trực quan phần than còn lại của các mẫu. Nhựa EP gần như không để lại phần than dư, điều này phù hợp với kết quả phân tích TGA. Ngược lại, việc bổ sung các phụ gia chống cháy đã cải thiện rõ rệt khả năng hình thành than của các mẫu composit. Mẫu composit 10APP@PEI/EP tạo ra một lớp than trương nở lớn, tuy nhiên lớp than này khá mềm và dễ vỡ về mặt cơ học.

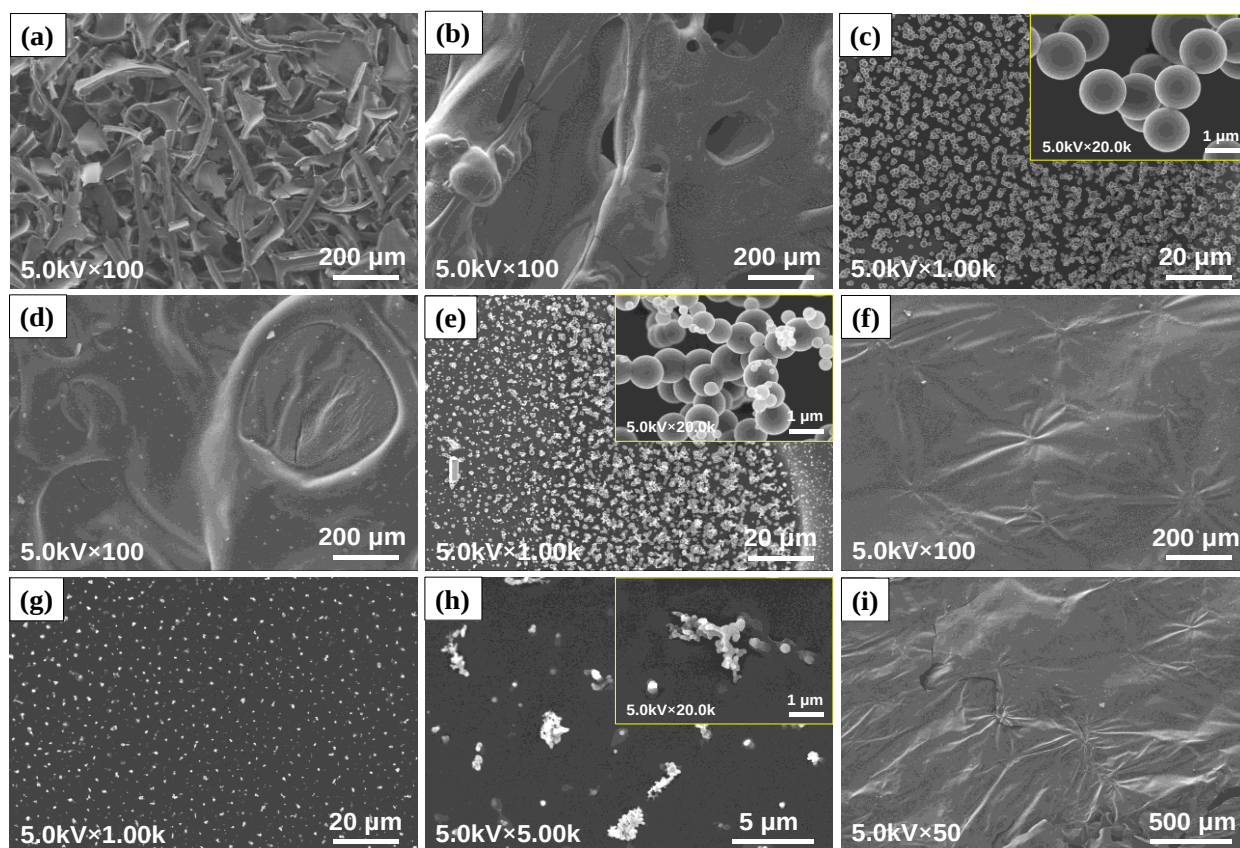


Hình 3.36. Ảnh chụp trực quan lớp than của nhựa EP và các mẫu composit của nó sau khi nung ở 900 °C: Nhìn ngang (a) và nhìn từ trên xuống (b)

Sự có mặt của 3 % khối lượng nHT trong mẫu 3HT/7IFR/EP làm giảm đáng kể thể tích tổng của lớp than so với mẫu 10APP@PEI/EP; tuy nhiên, phần than thu được lại cứng và chắc hơn nhiều. So với mẫu 10APP@PEI/EP, lớp than của các mẫu composit từ 3HT₁/7IFR/EP đến 3HT₃/7IFR/EP thể hiện bề mặt ngày càng liên mạch và đặc chắc hơn, chứng tỏ hiệu ứng gia cường

cấu trúc than của DOPO-HT nanohybrid khi kết hợp với APP@PEI trong composit.

Hơn nữa, thể tích của phần than tăng dần từ 3HT₁/7IFR/EP đến 3HT₃/7IFR/EP, cho thấy sự hình thành lớp than trương nở tốt hơn khi tỷ lệ khối lượng DOPO-HT tăng từ 1:1 đến 3:1. Đáng chú ý, thể tích lớp than của 3HT₃/7IFR/EP vượt qua cả 10APP@PEI/EP, dẫn đến khả năng chống cháy vượt trội của composit này. Trong khi đó, mẫu 3HT₄/7IFR/EP cho thấy sự giảm nhẹ về thể tích phần than so với 3HT₃/7IFR/EP và bề mặt lớp than có vẻ giòn hơn, cho thấy bền kết cấu của than bị suy giảm độ khi hàm lượng DOPO trong vật liệu lai DOPO-HT cao hơn.



Hình 3.37. 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

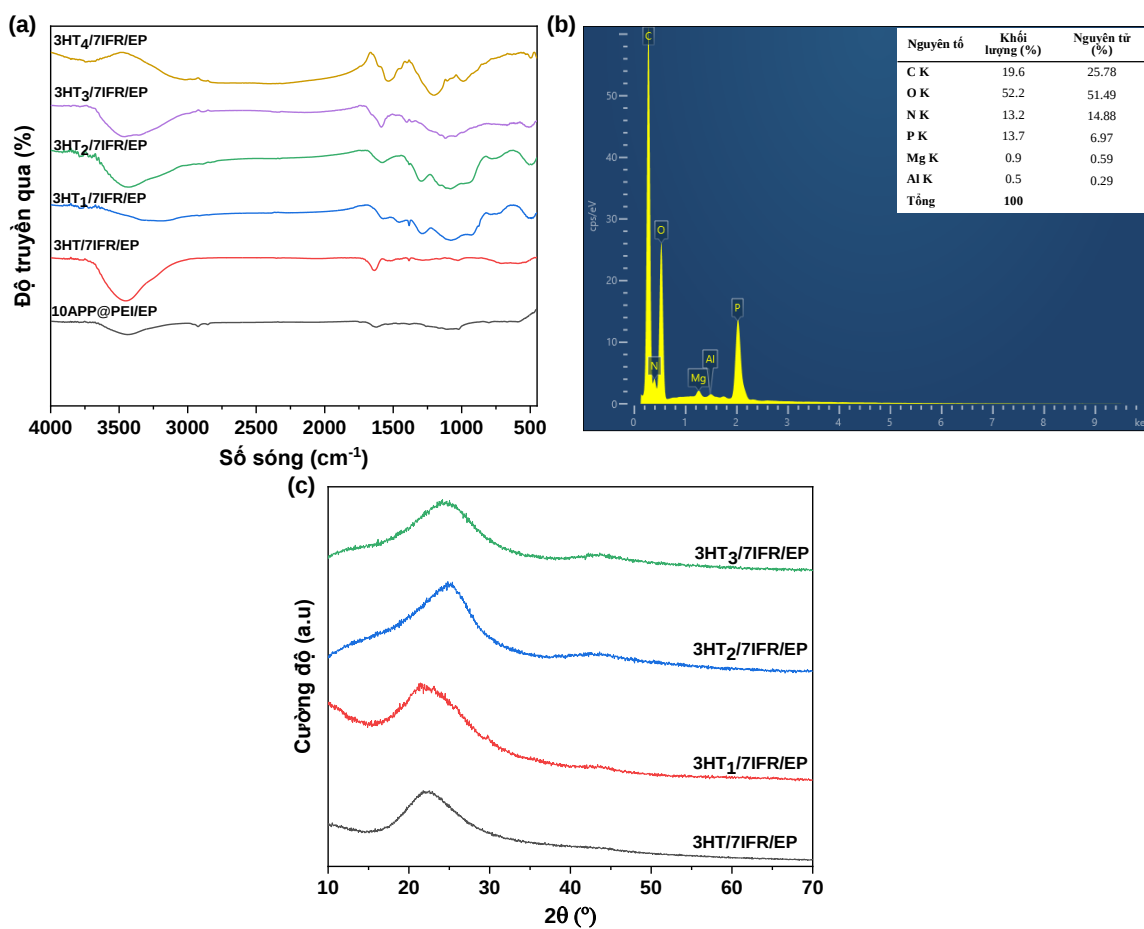
Cấu trúc vi mô của bề mặt lớp than của các mẫu được quan sát bằng ảnh SEM, như thể hiện trong hình 3.37. Lớp than của composit 10APP@PEI/EP (hình 3.37a) bao gồm các sợi đan lổn lẻo tạo thành một cấu trúc xốp và dễ gãy. Mặc dù lớp than này có thể làm chậm sự truyền nhiệt và oxy vào bên trong vật liệu, từ đó nâng cao khả năng chống cháy, nhưng hình thái xốp và độ bền cơ học kém khiến nó dễ bị phá vỡ dưới nhiệt độ cao hoặc đối lưu mạnh. Do đó, mặc dù góp phần hình thành lớp than trương nở, hiệu quả bảo vệ của lớp than này vẫn còn hạn chế nếu không được gia cường thêm.

Ngược lại, bề mặt lớp than của các mẫu 3HT₁/7IFR/EP đến 3HT₃/7IFR/EP thể hiện hình thái liên tục và đặc chắc (hình 3.37b, d, f), cho thấy độ bền cấu trúc than được cải thiện. Tuy nhiên, lớp than của 3HT₄/7IFR/EP có vẻ mỏng hơn so với các nano composit khác, với sự xuất hiện của các vết nứt trên bề mặt cấu trúc than (hình 3.37i). Đáng chú ý, nhiều hạt hình cầu với đường kính khoảng 1 - 1,4 μm được quan sát thấy trên bề mặt lớp than của mẫu 3HT₁/7IFR/EP và mẫu 3HT₂/7IFR/EP (hình 3.37c, e), trong khi các hạt nhỏ hơn ($<200\text{ nm}$) xuất hiện trong cấu trúc than của mẫu 3HT₃/7IFR/EP và mẫu 3HT₄/7IFR/EP (hình 3.37g, h), cho thấy sự hình thành của các cấu trúc than đa thành phần.

Thành phần hóa học của các phần cặn than được xác định bằng các phân tích FT-IR, XRD và EDX, với kết quả thể hiện trong hình 3.38. Trong phổ FT-IR (hình 3.38a), tất cả các mẫu than cặn đều thể hiện các dải hấp thụ tại $2925\text{--}2854\text{ cm}^{-1}$ (dao động kéo giãn --CH_2) và $1536\text{--}1636\text{ cm}^{-1}$ (dao động kéo giãn C=C trong vòng thơm) [128], [154], [155], [156], cho thấy hiện tượng thơm hóa và cacbon hóa đã xảy ra trong quá trình phân hủy nhiệt. Ngoài ra, sự xuất hiện của một đỉnh tại 1024 cm^{-1} , tương ứng với dao động kéo giãn P--O [55], [129], xác nhận sự hình thành cấu trúc than giàu phospho.

Trong than của mẫu 3HT/7IFR/EP, các dải hấp thụ bổ sung được quan sát tại 1385 , $691\text{--}588$ và 460 cm^{-1} , lần lượt được gán cho dao động P=O , PO_4

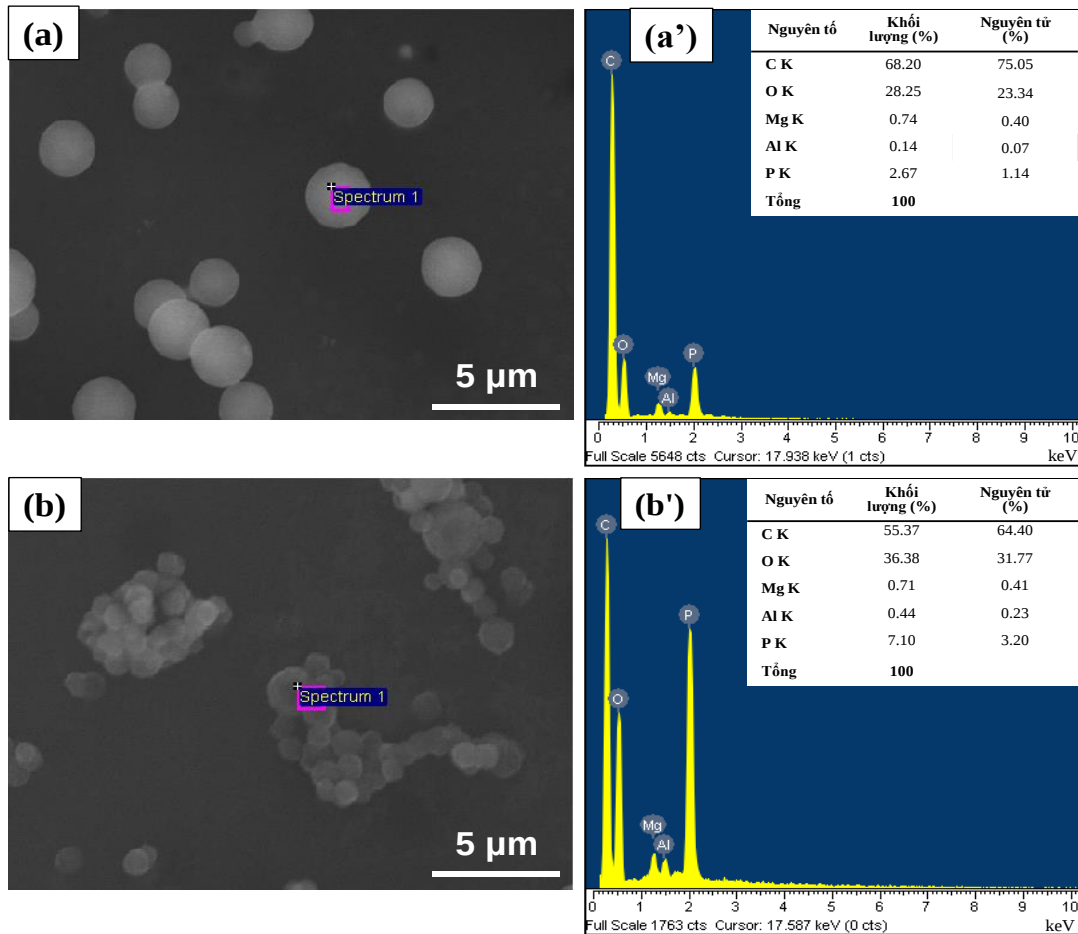
và M–O [141], [156], gợi ý sự hình thành các hợp chất phosphat kim loại. Đối với các mẫu từ 3HT₁/7IFR/EP đến 3HT₄/7IFR/EP, ngoài các đỉnh hấp thụ tương tự như 3HT/7IFR/EP, xuất hiện thêm một dải phổ rộng với cường độ cao trong khoảng 1202–926 cm⁻¹, được quy cho dao động chồng lấp của các nhóm P–O, P–N–C và PO₃ [156]. Kết quả này chứng tỏ cấu trúc than P–N–C của composit chứa APP@PEI có thể được bảo vệ khỏi sự phân hủy ở nhiệt độ cao nhờ sự hiện diện của các vật liệu lai DOPO-HT.



Hình 3.38. 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

Phân tích EDX trên mẫu than 3HT₃/7IFR/EP (hình 3.38b) củng cố thêm nhận định này, khi cho thấy sự hiện diện của nguyên tố N trong cấu trúc than sau khi nung ở 900 °C, cùng với các nguyên tố C, O, P, Mg và Al. Các giản đồ XRD (hình 3.38c) cho thấy các thành phần tạo nên cấu trúc than của các

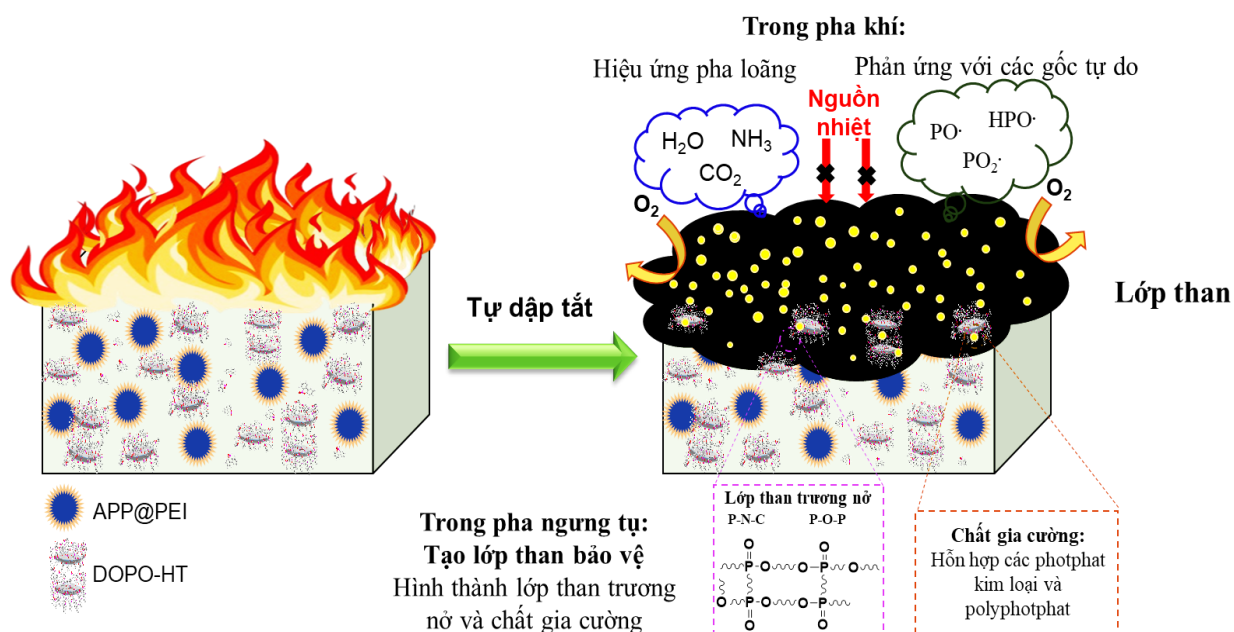
compozit chống cháy tồn tại chủ yếu ở pha vô định hình, bao gồm cả cấu trúc than giàu phospho và các muối phosphat kim loại.



Hình 3.39. 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')

Các hạt hình cầu được quan sát trên bề mặt than của 3HT₁/7IFR/EP và 3HT₃/7IFR/EP cũng đã được phân tích bằng kỹ thuật hiển vi điện tử quét kết hợp phổ tán xạ năng lượng (SEM-EDX) để xác định thành phần của chúng (hình 3.39). Tỷ lệ mol giữa phospho và tổng các nguyên tố kim loại (P/(Mg+Al)) được đo trong phần cận than là 2,43 đối với 3HT₁/7IFR/EP và 5,0 đối với 3HT₃/7IFR/EP, cao hơn đáng kể so với các giá trị theo tỷ lệ hóa học lý thuyết của các phosphat kim loại vô cơ điển hình như AlPO₄, Mg₃(PO₄)₂ và Mg₂P₂O₇. Những tỷ lệ P/kim loại cao này cho thấy các cấu trúc hình cầu nhiều khả năng là hỗn hợp phức tạp của phosphat kim loại,

pyrophosphat và polyphosphat, thay vì tồn tại dưới dạng một pha phosphat đơn lẻ xác định rõ. Thành phần này phản ánh các tương tác hiệp đồng giữa các hợp chất giàu phospho và ion kim loại trong quá trình phân hủy nhiệt và hình thành lớp than.



Hình 3.40. Hình ảnh minh họa cơ chế chống cháy của nanocompozit nền nhựa EP chứa APP@PEI và vật liệu hai DOPO-HT

Dựa trên các phân tích trên và các tài liệu trước đây, một cơ chế chống cháy hiệp đồng giữa các hợp chất DOPO-HT và APP@PEI trong nền nhựa EP được đề xuất như minh họa trong hình 3.40. Khi tiếp xúc với nhiệt, nhóm DOPO phân hủy tạo ra các gốc phản ứng chứa phospho ($\text{PO}\cdot$, $\text{PO}_2\cdot$ và $\text{HPO}\cdot$), có khả năng loại bỏ hiệu quả các gốc tự do lan truyền ngọn lửa ($\text{H}\cdot$, $\text{O}\cdot$ và $\text{OH}\cdot$), từ đó làm gián đoạn các phản ứng chuỗi cháy. Sau đó, axit phosphoric và các dẫn xuất của nó (như poly, ultra, và pyrophosphoric axit), được hình thành từ quá trình nhiệt phân của DOPO và APP, xúc tác cho các phản ứng khử nước, este hóa và thom hóa của mạch epoxy. Các phản ứng này thúc đẩy sự hình thành lớp than giàu phospho. Hơn nữa, một lượng lớn khí không cháy (NH_3 , H_2O và CO_2), được giải phóng từ sự phân hủy của chất đóng rắn PEI, APP và HT, làm loãng nồng độ oxy xung quanh vùng cháy. Các khí này cũng

đóng vai trò như chất tạo bọt, hỗ trợ sự giãn nở của cấu trúc cacbon để tạo ra lớp than chống cháy có cấu trúc trương phòng và xốp. Lớp than cách nhiệt này đóng vai trò như hàng rào hiệu quả ngăn cản sự truyền nhiệt và truyền khối giữa hai pha, từ đó bảo vệ chất nền polyme bên dưới khỏi sự cháy. Ngoài ra, axit phosphoric và các dẫn xuất có thể phản ứng với MgO , Al_2O_3 , sản phẩm phân hủy của HT để tạo thành hỗn hợp phosphat kim loại và polyphosphat. Hỗn hợp này tăng cường tính toàn vẹn cấu trúc của lớp than trương phòng, làm cho lớp than trở nên liên kết chặt chẽ, liên tục và rắn chắc hơn. Kết quả là hiệu quả chống cháy pha rắn của nanocompozit được cải thiện đáng kể.

Dựa trên các phân tích ở trên và các nghiên cứu đã công bố trước đây, cơ chế chống cháy hiệp đồng của nanocompozit nền nhựa EP chứa tổ hợp phụ gia APP@PEI và vật liệu lai DOPO-HT được đề xuất như minh họa trong Hình 3.40. Khi tiếp xúc với nhiệt, các nhóm DOPO trong cấu trúc DOPO-HT bắt đầu phân hủy, tạo ra các gốc phản ứng chứa phospho ($\text{PO}^\bullet$, $\text{PO}_2^\bullet$ và $\text{HPO}^\bullet$) [8] ở trạng thái hoạt động cao. Các gốc này có khả năng phản ứng cao với các gốc tự do lan truyền ngọn lửa ($\text{H}^\bullet$, $\text{O}^\bullet$ và $\text{OH}^\bullet$), từ đó làm gián đoạn các phản ứng chuỗi cháy và làm chậm quá trình lan truyền ngọn lửa trong giai đoạn đầu. Song song với đó, APP@PEI và HT trải qua quá trình phân hủy nhiệt, giải phóng một lượng đáng kể các khí không cháy như NH_3 , H_2O và CO_2 . Các khí này có tác dụng pha loãng hỗn hợp khí cháy, làm giảm nồng độ oxy cũng như các sản phẩm phân hủy dễ cháy trong vùng ngọn lửa. Đồng thời, sự giải phóng khí với tốc độ cao còn đóng vai trò thúc đẩy sự giãn nở của lớp cacbon hình thành, qua đó hỗ trợ hiệu quả cho cơ chế chống cháy trương nở. Như vậy, trong hệ vật liệu nghiên cứu, cơ chế chống cháy trong pha khí được thể hiện chủ yếu thông qua hiệu ứng pha loãng, làm nguội và hạn chế sự lan truyền của ngọn lửa, đóng vai trò hỗ trợ cho cơ chế pha ngưng tụ.

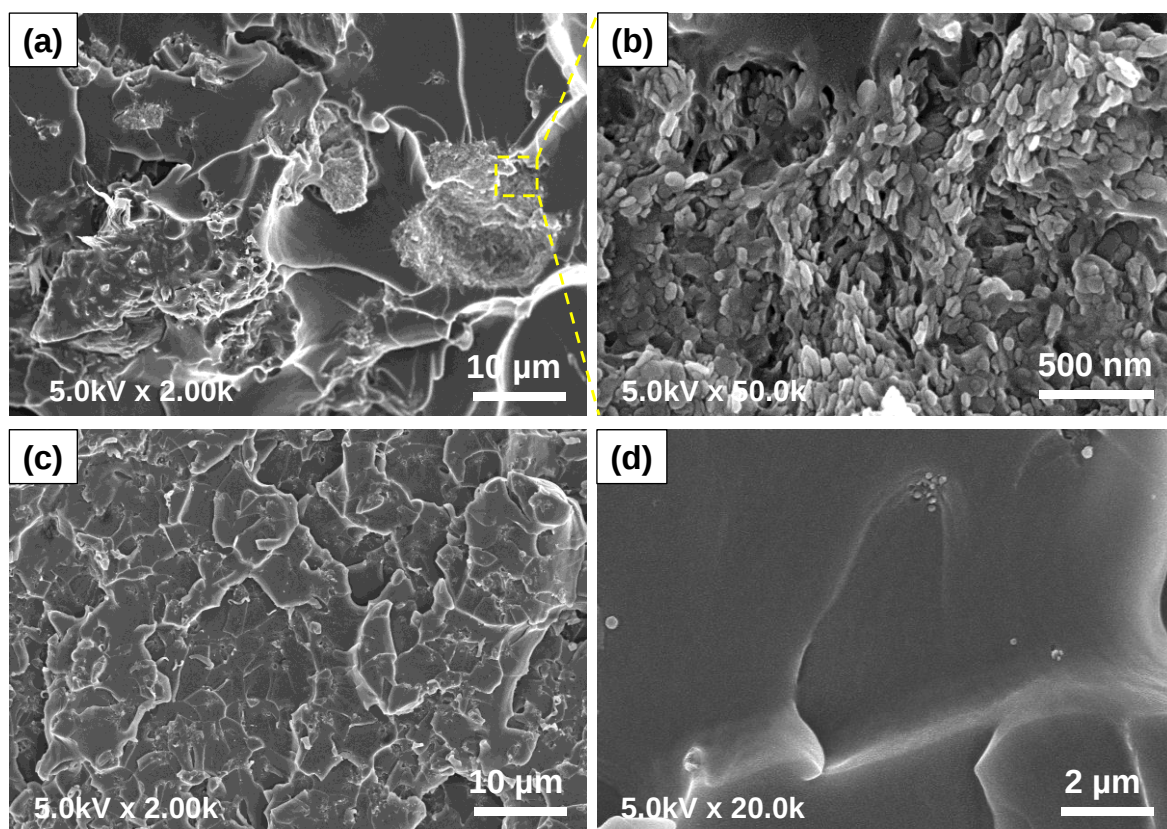
Khi nhiệt độ tiếp tục tăng, quá trình phân hủy của DOPO-HT và APP dẫn đến sự hình thành axit phosphoric và các dẫn xuất như poly, ultra, và pyrophosphoric axit. Các hợp chất này xúc tác cho các phản ứng khử nước, este hóa và thơm hóa của mạch epoxy, thúc đẩy sự hình thành lớp than giàu phospho. Đồng thời, axit phosphoric và các dẫn xuất của nó có thể phản ứng với MgO và Al_2O_3 sinh ra từ sự phân hủy của HT để tạo thành các phosphat kim loại và polyphosphat bền nhiệt. Các pha vô cơ này đóng vai trò như khung gia cường, làm tăng độ liên kết, tính liên tục và độ ổn định nhiệt của lớp than trương nở.

Kết quả là, một lớp than trương phòng, xốp nhưng bền nhiệt và rắn chắc được hình thành, hoạt động như một hàng rào hiệu quả ngăn cản sự truyền nhiệt và truyền khối giữa vùng cháy và vật liệu bên trong. Do đó, hiệu quả chống cháy cao của nanocompozit nền nhựa epoxy chứa APP@PEI và DOPO-HT được xác định là kết quả của cơ chế hiệp đồng giữa pha khí và pha ngưng tụ, trong đó cơ chế chống cháy trong pha ngưng tụ đóng vai trò chủ đạo, còn cơ chế pha khí góp phần hỗ trợ làm giảm tốc độ và cường độ quá trình cháy.

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

Để đánh giá tính chất cơ học của vật liệu nanocompozit trên nền nhựa EP, các chỉ số về độ bền kéo và độ bền va đập Izod (không khía) của nhựa EP và vật liệu composit chứa các phụ gia APP@PEI và HT của nó đã được đo thử nghiệm và được trình bày trong bảng 3.7. Các kết quả cho thấy, composit 10APP@PEI/EP cho thấy sự suy giảm đáng kể về hiệu suất cơ học so với EP nguyên chất. Cụ thể, độ bền kéo và độ bền va đập của EP giảm từ 83,69 MPa và 45,92 KJ/m² xuống còn 59,84 MPa và 12,57 KJ/m², tương ứng, sau khi thêm 10 % khối lượng APP@PEI. Mặc dù việc biến tính với PEI giúp cải thiện sự tương thích giữa APP và chất nền EP, tuy nhiên sự kết tụ của các hạt

vi mô vẫn còn tồn tại, như quan sát trong hình 3.41a. Ngoài ra, kích thước hạt lớn của phụ gia này cũng góp phần làm giảm các tính chất cơ học của compozit 10APP@PEI/EP. Việc thay thế một phần APP@PEI bằng các hạt nHT không biến tính chỉ mang lại sự cải thiện nhẹ trong cơ tính của vật liệu compozit. Sự cải thiện hạn chế này được cho là do hiện tượng kết tụ của các tấm nHT chưa biến tính, thể hiện rõ trong hình 3.23a, b và hình 3.41a, b. Thêm vào đó, các khuyết tật quan sát thấy ở hình 3.41b cho thấy sự tương thích kém giữa hạt phụ gia vô cơ và chất nền polyme, làm giảm hiệu quả gia cường mà vật liệu cấu trúc nano mang lại.



Hình 3.41. 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)

Ngược lại, việc bổ sung hạt nHT đã được biến tính với hợp chất hữu cơ DOPO dẫn đến sự cải thiện đáng kể trong tính chất cơ học, với sự gia tăng dần đều khi tỉ lệ khối lượng DOPO:HT tăng từ 1:1 đến 3:1. Đáng chú ý, nanocompozit 3HT₃/7IFR/EP tăng 15,02 % độ bền kéo và 79,63 % độ bền va

đập so với compozit 10APP@PEI/EP. Sự phân tách tốt các tấm nHT trong nền vật liệu nanocompozit 3HT₃/7IFR/EP, được chứng minh bởi giản đồ XRD (hình 3.22d) và kết quả EDX (hình 3.23c, d), được cho là đóng vai trò chính trong việc cải thiện tính chất cơ học của nanocompozit. Mặc dù vẫn còn một số hạt nano được quan sát trong hình 3.41d, về cơ bản các tấm HT đã phân tách tốt trong nền nhựa EP. Hơn nữa, HT₃ do có thành phần DOPO nên bề mặt giàu nhóm chức, có thể tạo liên kết hydro hoặc tương tác tĩnh điện với APP@PEI, giúp tăng tính tương hợp và hạn chế sự kết tụ trong nền nhựa EP (Hình 3.41c).

Tuy nhiên, nanocompozit 3HT₄/7IFR/EP, chứa DOPO-HT với tỉ lệ khối lượng 4:1, cho thấy sự giảm nhẹ về tính chất cơ học so với 3HT₃/7IFR/EP. Sự suy giảm này có thể giải thích do hàm lượng vật liệu cấu trúc nano giảm, vốn đóng vai trò là tác nhân gia cường chính. Ngoài ra, nồng độ DOPO cao có thể làm cản trở quá trình đóng rắn EP do phản ứng với các nhóm epoxy, ảnh hưởng đến mật độ mạng liên kết chéo trong nhựa EP và từ đó làm giảm các tính chất cơ học của compozit.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

1. Kết luận

Sau quá trình nghiên cứu và thực hiện luận án, chúng tôi đã đạt được các kết quả như sau:

1. Đã tổng hợp được hạt 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 sự có mặt của chất hoạt động bề mặt là axit oleic, sản phẩm có dạng tấm mỏng đường kính 1,0–1,5 μm , bề dày ~ 90 nm, có tính kỵ nước và tương hợp tốt với nền nhựa PP.

2. Đã tổng hợp được hạt nATH bằng phương pháp thủy nhiệt, sản phẩm có dạng tấm lục giác đường kính 200–300 nm, bề dày ~ 50 nm, chủ yếu ở pha gibbsit; sau khi biến tính bề mặt bằng PEI thu được ATH_{PEI} có khả năng phân tán đồng đều trong nền nhựa EP.

3. Đã tổng hợp được hạt nHT bằng phương pháp đồng kết tủa, sản phẩm có dạng tấm mỏng đồng đều đường kính 150–200 nm, chiều dày ~ 20 nm; sau khi lai hóa với chất hữu cơ DOPO có khả năng chống cháy thu được DOPO-HT phân tán tốt trong nền nhựa EP.

4. Đã chế tạo thành công hệ vật liệu polyme compozit trên nền nhựa PP, trong đó sự kết hợp giữa nZB, RP và EG tạo nên hiệu ứng chống cháy hiệp đồng rõ rệt. Mẫu vật liệu 7n-ZB/7RP/7EG/PP trong thử nghiệm UL-94 đạt phân loại V-1 và có chỉ số LOI = 23,7%, đồng thời hạn chế sự suy giảm cơ tính so với vật liệu nền.

5. Đã chế tạo thành công các hệ vật liệu polyme compozit trên nền nhựa EP, khi kết hợp các chất phụ gia giữa hạt nATH_{PEI} hay vật liệu nanohybrid DOPO-HT với APP@PEI đều tạo ra hiệu ứng hiệp đồng mạnh mẽ, các mẫu vật liệu tiêu biểu như 3 nATH_{PEI} /7IFR/EP và 3HT₃/7IFR/EP trong thử nghiệm UL-94 đều đạt phân loại V-0 và có chỉ số LOI > 30%, đồng thời hạn chế được đáng kể sự suy giảm cơ tính so với vật liệu nền. Đã đề xuất được cơ chế

chống cháy dựa trên tác dụng hiệp đồng của các thành phần phụ gia trong các mẫu vật liệu composit nền nhựa EP.

2. Những đóng góp mới và kiến nghị

A. Những đóng góp mới của luận án

- Tổng hợp thành công nZB dạng tấm có tính kỵ nước cao nhờ sử dụng axit oleic làm chất hoạt động bề mặt trong quá trình tổng hợp. Nghiên cứu đã làm rõ hiệu ứng hiệp đồng rõ rệt giữa nZB, EG và RP trong hệ polyme composit nền PP. Polyme nanocomposit chứa nZB thể hiện khả năng chống cháy và cơ tính vượt trội so với vật liệu sử dụng ZB thương mại kích thước micromet.

- Tổng hợp thành công nATH dạng tấm bằng phương pháp thủy nhiệt và biến tính bề mặt bằng PEI, tạo vật liệu nATH_{PEI} có khả năng phân tán cao trong nền nhựa EP. Luận án đã chứng minh hiệu ứng hiệp đồng tối ưu giữa nATH_{PEI} và APP@PEI, mẫu composit trên nền nhựa EP chứa các phụ gia này đạt khả năng chống cháy UL-94 V-0 và LOI = 31,1%, đồng thời cải thiện đáng kể cơ tính. Cơ chế chống cháy được làm rõ dựa trên sự hình thành pha nhôm photphat bền nhiệt trong lớp than bảo vệ.

- Tổng hợp và ứng dụng nanohybrid DOPO-HT (hydrotalcit Mg/Al xen kẽ DOPO) làm chất chống cháy hiệp đồng cho nhựa EP. Nghiên cứu đã xác định với tỷ lệ tối ưu DOPO/HT = 3/1, vật liệu lai DOPO-HT đạt hiệu ứng hiệp đồng tốt nhất với APP@PEI, mẫu composit trên nền nhựa EP chứa các phụ gia này cho khả năng chống cháy UL-94 V-0, LOI = 32% và tăng cường cơ tính rõ rệt.

B. Kiến nghị về hướng nghiên cứu tiếp theo

Từ những kết quả nghiên cứu đạt được, luận án đã chứng minh tính hiệu quả và tiềm năng ứng dụng các vật liệu vô cơ dạng nano như nZB, nATH và nHT, đặc biệt khi được biến tính bề mặt hoặc lai ghép với các hợp chất hữu

cơ không chứa halogen để chế tạo polyme nanocompozit chống cháy. Kết quả cho thấy vai trò quan trọng của phụ gia nano vô cơ 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, thân thiện với môi trường.

Trong thời gian tới, hướng nghiên cứu này có thể được tiếp tục tối ưu hóa quy trình tổng hợp và biến tính phụ gia nano, cải thiện khả năng phân tán và mở rộng khảo sát sang các hệ polyme khác nhằm khai thác triệt để tiềm năng của vật liệu nano trong lĩnh vực polyme composít chống cháy. Do vậy, nghiên cứu sinh kiến nghị Viện Hóa học – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam và Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội tiếp tục quan tâm, tạo điều kiện để hướng nghiên cứu này được tiếp tục phát triển, góp phần thúc đẩy ứng dụng vật liệu polyme composít chống cháy sử dụng phụ gia nano vô cơ vào thực tiễn sản xuất.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ CỦA LUẬN ÁN

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.
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>.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Tiếng Việt

- [1] Đỗ Quang Kháng, *Vật liệu polyme - Quyển 2*. NXB Khoa học Tự nhiên và Công nghệ, Hà Nội, 2013.
- [2] Nguyễn Tuấn Anh, Trương Hoàng Sơn, “Nghiên cứu chế tạo vật liệu nanocomposite trên cơ sở nền nhựa epoxy gia cường bằng cellulose vi khuẩn/MWCNTs”, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội*, 60(8/2024), pp. 143-151, 2024, Doi: <http://doi.org/10.57001/huinh5804.2024.278>.
- [3] Thái Hoàng, Nguyễn Vũ Giang, Nguyễn Thúy Chinh, “Nghiên cứu chế tạo vật liệu compozit trên cơ sở Polypropylen và tro bay ở trạng thái nóng chảy”, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, 49(3), pp. 79-85, 2011.

Tiếng Anh

- [4] A. Amirsalari, S. Farjami Shayesteh, “Effects of pH and calcination temperature on structural and optical properties of alumina nanoparticles”, *Superlattices and Microstructures*, 82, pp. 507-524, 2015, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.01.044>.
- [5] A. Bifulco, C.D. Varganici, L. Rosu, F. Mustata, D. Rosu and S. Gaan, “Recent advances in flame retardant epoxy systems containing non-reactive DOPO based phosphorus additives”, *Polymer Degradation and Stability*, 200, 109962, 2022, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.109962>.
- [6] A. Hermansson, T. Hjertberg, B.A. Sultan, “Linking the flame-retardant mechanisms of an ethylene–acrylate copolymer, chalk and silicone elastomer system with its intumescent behavior”, *Fire and Materials*, 29(6), pp. 407-423, 2005. Doi: <https://doi.org/10.1002/fam.910>.
- [7] A.B. Morgan, C.A. Wilkie. *Flame retardant polymer nanocomposites*. Wiley Interscience, New Jersey, 2007.
- [8] A.B. Morgan, J.W. Gilman, “An overview of flame retardancy of polymeric materials: application, technology, and future directions”, *Fire*

- and Materials*, 37(4), pp. 259-279, 2012, Doi: <https://doi.org/10.1002/fam.2128>.
- [9] A.K. Kota, G. Kwon, A. Tuteja, “The Design and Applications of Superomniphobic Surfaces”, *NPG Asia Materials*, 6, e109, 2014, Doi: <https://doi.org/10.1038/am.2014.34>.
- [10] A.M. Cardinale, C. Carbone, S. Consani, M. Fortunato, N. Parodi, “Layered Double Hydroxides for Remediation of Industrial Wastewater from a Galvanic Plant”, *Crystals*, 10(6), 443, 2020, Doi: <https://doi.org/10.3390/cryst10060443>.
- [11] A.M. Wierenga, T.A.J. Lenstra, A.P. Philipse, “Aqueous dispersions of colloidal gibbsite platelets- synthesis, characterisation and intrinsic viscosity measurements”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 134(3), pp. 359-371, 1998, Doi: [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(97\)00224-0](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(97)00224-0).
- [12] A.R. Horrocks, D. Price, *Fire Retardant Materials*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, 2001.
- [13] B. Du, Z. Guo, P. Song, H. Liu, Z. Fang, Y. Wu, “Flame retardant mechanism of organobentonite in polypropylene”, *Applied Clay Science*, 45(3), pp. 178-184, 2009, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.05.003>.
- [14] B. Guo, D. Jia, C. Cai, “Effects of organo-montmorillonite dispersion on thermal stability of epoxy resin nanocomposites”, *European Polymer Journal*, 40(8), pp. 1743-1748, 2004, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.03.027>.
- [15] B. Liu, X. Gao, Y. Zhao, L. Dai, Z. Xie, Z. Zhang, “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, 2017, Doi: <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1085-7>.
- [16] B. Rezaei, M. Heidarbeigy, A.A. Ensafi, M. Dinari, “Electrochemical determination of papaverine on Mg-Al layered double hydroxide/graphene oxide and CNT modified carbon paste electrode”, *IEEE Sensors Journal*,

- 16(10), pp. 3496-3503, 2016, Doi: <https://doi.org/10.1109/JSEN.2016.2533429>.
- [17] B. Scharitel, R. Kunze, D. Neubert, U. Braun, “Red phosphorus–controlled decomposition for fire retardant PA 66”, *Journal of Applied Polymer Science*, 83(3), pp. 2060-2071, 2002, Doi: <https://doi.org/10.1002/app.10144>.
- [18] B. Xu, X. Wu, W. Ma, L. Qian, F. Xin, Y. Qiu, “Synthesis and characterization of a novel organic-inorganic hybrid char-forming agent and its flame-retardant application in polypropylene composites”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 134, pp. 231-242, 2018, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.06.013>.
- [19] B.X. Du, Z.P. Fang, “The preparation of layered double hydroxide wrapped carbon nanotubes and their application as a flame retardant for polypropylene”, *Nanotechnology*, 21(31), pp. 315603-8, 2010, Doi: [10.1088/0957-4484/21/31/315603](https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/31/315603).
- [20] C. Ting, D. Jian-Cheng, W. Long-Shuo, Y. Fan, F. Gang, “Synthesis of a new netlike nano zinc borate”, *Materials Letters*, 62(14), pp.2057-2059, 2008, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.11.015>.
- [21] C.A. May, *Epoxy Resins: Chemistry and Technology, 2nd Revised and Expanded Edition*, Marcel Dekker (CRC Press), New York, 1988.
- [22] C.F. Kuan, W.J. Chen, Y.L. Li, C.H. Chen, H.C. Kuan, C.L. Chiang, “Flame retardance and thermal stability of carbon nanotube epoxy composite prepared from sol–gel method”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71(4), pp. 539-543, 2010, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2009.12.031>.
- [23] C.K. Kumara, W.J. Ng, A. Bandara, R. Weerasooriya “Nanogibbsite: synthesis and characterization”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 352(2), pp. 252–258, 2010, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.08.083>.
- [24] C.X. Zhao, Y. Liu, D.Y. Wang, D.L. Wang, Y.Z. Wang, “Synergistic effect of ammonium polyphosphate and layered double hydroxide on flame retardant properties of poly (vinyl alcohol)”, *Polymer Degradation and*

- Stability*, 93(7), pp. 1323-1331, 2008, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.04.002>.
- [25] D. Meng, Z. Ma, Q. Leng, Z. Zhang, H. Ning, X. Peng, Y. Wang, “A flame-retardant DOPO-MgAl-LDH was prepared and applied in poly (methyl methacrylate) resin”, *Polymers for Advanced Technologies*, 31(1), pp. 73-85, 2019, Doi: <https://doi.org/10.1002/pat.4748>.
- [26] D.M. Schubert, “Hydrated Zinc Borates and Their Industrial Use”. *Molecules*, 24(13), 2419, 2019, Doi: [10.3390/molecules24132419](https://doi.org/10.3390/molecules24132419).
- [27] D.S. Vardar, A.S. Kipcak, F.T. Senberber, E.M. Derun, N. Tugrul, S. Piskin, “Zinc Borate Synthesis Using Hydrozincite and Boric Acid with Ultrasonic Method”, *World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Chemical and Molecular Engineering*, 9(8), pp. 1052-1055, 2015, Doi: doi.org/10.5281/zenodo.1109439.
- [28] D.V.D. Beek, H.N.W. Lekkerkerker, “Liquid crystal phases of charged colloidal platelets”, *Langmuir*, 20(20), pp. 8582-8586, 2004, Doi: <https://doi.org/10.1021/la049455i>.
- [29] E.N. Kalali, W. Guo, X. Wang, W. Xing, L. Song, Y. Hu, “Effect of metalbased nanoparticles decorated graphene hybrids on flammability of epoxy nanocomposites”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 129, 105694, 2020, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.105694>.
- [30] F. Guo, Y. Zhang, Y. Jia, L. Cai, L. Li, “Magnesium hydroxide/graphene oxide chip in flakes structure and its fire-retardant reinforcement of polypropylene”, *Journal of Polymer Research*, 28, 393, 2021, Doi: <https://doi.org/10.1007/s10965-021-02764-y>.
- [31] F. Kang, H.C. Han, D.T. He, M. Yi, R.F. Wang, M. Zhou, “Biomimetic flow field flame retardant modification of sisal fiber and its polypropylene composites”, *Industrial Crops and Products*, 223, 120176, 2025, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.120176>.
- [32] F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J.-M. Lopez-Cuesta, Ph. Dubois, “New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals

- to nanocomposites”, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 63(3), pp. 100-125, 2009, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.mser.2008.09.002>.
- [33] F. Luo, K. Wu, H. Guo, Q. Zhao, M. Lu, “Simultaneous reduction and surface functionalization of graphene oxide for enhancing flame retardancy and thermal conductivity of mesogenic epoxy composites”, *Polymer International*, 66(1), pp. 98-107, 2017, Doi: <https://doi.org/10.1002/pi.5249>
- [34] F. Qi, M. Tang, N. Wang, N. Liu, X. Chen, Z. Zhang, K. Zhang, X. Lu, “Efficient organic–inorganic intumescent interfacial flame retardants to prepare flame retarded polypropylene with excellent performance”, *The Royal Society of Chemistry*, 7, pp. 31696-31706, 2017, Doi: <https://doi.org/10.1039/C7RA04232A>.
- [35] F.L. Jin, S.J. Park, “Recent Advances in Carbon-Nanotube-Based Epoxy Composites”, *Carbon Letters*, 14(1), pp. 1-13, 2013, Doi: <https://doi.org/10.5714/CL.2012.14.1.001>.
- [36] G. Camino, G. Tartaglione, A. Frache, C. Manfredi, G. Costa, “Thermal and combustion behaviour of layered silicate–epoxy nanocomposites”, *Polymer Degradation and Stability*, 90(2), pp. 354-362, 2005, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.02.022>.
- [37] G. Gleixner, “Flame retardant PP fibres-latest developments”, *Chemical Fibers International*, 51, pp. 422-434, 2001.
- [38] G. Liu, W. Chen, J. Yu, “A novel process to prepare ammonium polyphosphate with crystalline form II and its comparison with melamine polyphosphate”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(23), PP. 12148-12155, 2010, Doi: <https://doi.org/10.1021/ie1014102>.
- [39] G. Páli, H. Macskásy, *Plastics: Their behavior in fires*, Elsevier, New York, 1991.
- [40] G. Si, D. Li, Y. You, X. Hu, “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, 2017. Doi: <https://doi.org/10.1002/pc.23781>.

- [41] H. Liu, Y. Zhou, Y. Yang, K. Zou, R.Wu, K. Xia, S. Xie, "Synthesis of polyethylenimine/graphene oxide for the adsorption of U(VI) from aqueous solution", *Applied Surface Science*, 471, pp. 88-95, 2019, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.231>.
- [42] H. Yu, J. Young, H. Wu, W. Zhang, J.M. Rondinelli, P.S. Halasyamani, "M₄Mg₄(P₂O₇)₃ (M = K, Rb): Structural Engineering of Pyrophosphates for Nonlinear Optical Applications", *Chemistry of Materials*, 29(4), pp. 1845-1855, 2017, Doi: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00167>.
- [43] H.A. Maddah, "Polypropylene as a Promising Plastic: A Review", *American Journal of Polymer Science*, 6(1), pp. 1-11, 2016, Doi: [10.5923/j.ajps.20160601.01](https://doi.org/10.5923/j.ajps.20160601.01)
- [44] H.Q. Pham, M.J. Marks, "Epoxy Resins", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 13, 2005, Doi: https://doi.org/10.1002/14356007.a09_547.pub2.
- [45] H.T. Nhung, N.T. Nhan, H.T. Oanh, N.T.T. Trang, D.Q. Tham, T.N. Ha, N.V. Tuye, H.M. Ha, "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), 50317, 2021, Doi: <https://doi.org/10.1002/app.50317>.
- [46] H.T. Nhung, P.D. Linh, N.T. Hanh, H.T. Oanh, D.T.H. Yen, N.T. Nhan, N.D. Tuyen, P.D. Long, T.T. Ha, T.N. Ha, N.T. Tung, H.M. Ha, "Influence of Organoclay on the Flame Retardancy and Thermal Insulation Property of Expandable Graphite/Polyurethane Foam", *Journal of Chemistry*, 2019, Doi: <https://doi.org/10.1155/2019/4794106>.
- [47] I.H. Lee, S.H. Shin, F. Foroutan, N.J. Lakhkar, M.S. Gong, J.C. Knowles, "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, 2013, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.11.036>.
- [48] J. Ibarra, J. Melendres, M. Almada, M.G. Burboa, P. Taboada, J. Juárez, M.A. Valdez, "Synthesis and characterization of magnetite/PLGA/chitosan

- nanoparticles”, *Materials Research Express*, 2(9), 095010, 2015, Doi: 10.1088/2053-1591/2/9/095010.
- [49] J. Rosenqvist, P. Persson, S. Sjöberg, “Protonation and Charging of Nanosized Gibbsite (α -Al(OH)₃) Particles in Aqueous Suspension”, *Langmuir*, 18(12), pp. 4598-4604, 2002, Doi: <https://doi.org/10.1021/la015753t>.
- [50] J. Troitzsch, *International Plastics Flammability Handbook: Principles, Regulations, Testing, and Approval*, Hanser Publishers, Munich, 1990.
- [51] J. Zhu, F.M. Uhl, A.B. Morgan, C.A. Wilkie, “Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability”, *Chemistry of Materials*, 13(12), pp. 4649-4654, 2001. Doi: <https://doi.org/10.1021/cm010451y>.
- [52] J.E.G.J. Wijnhoven, “Seeded growth of monodisperse gibbsite platelets to adjustable sizes”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 292(2), pp. 403-409, 2005. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.06.018>.
- [53] J.E.G.J. Wijnhoven, D.D. van't Zand, D. van der Beek, H.N.W. Lekkerkerker, “Sedimentation and phase transitions of colloidal gibbsite platelets”, *Langmuir*, 21(23), pp. 10422-10427, 2005. Doi: <https://doi.org/10.1021/la0513860>.
- [54] J.S. Im, S.K. Lee, S.J. In, Y.S. Lee, “Improved flame retardant properties of epoxy resin by fluorinated MMT/MWCNT additives”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89(2), pp. 225-232, 2010, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.08.003>.
- [55] J.S. Wang, D.Y. Wang, Y. Liu, X.G. Ge, Y.Z. Wang, “Polyamide-enhanced flame retardancy of ammonium polyphosphate on epoxy resin”, *Journal of Applied Polymer Science*, 108(4), pp. 2644-2653, 2008, Doi: <https://doi.org/10.1002/app.27522>.
- [56] J.W. Gilman, C.L. Jackson, A.B. Morgan, R. Harris, E. Manias, E.P. Giannelis, M. Wuthenow, D. Hilton, S.H. Phillips, “Flammability properties of polymer-layered silicate nanocomposites. polypropylene and

- polystyrene nanocomposites” *Chemistry of Materials*, 12(7), pp. 1866-1873, 2000. Doi: <https://doi.org/10.1021/cm0001760>.
- [57] J.W. Gilman, R.H. Harris, J.R. Shields, T. Kashiwagi, A.B. Morgan, “A study of the flammability reduction mechanism of polystyrene-layered silicate nanocomposite: layered silicate reinforced carbonaceous char”, *Polymers for Advanced Technologies*, 17(4), pp. 263-271, 2006, Doi: <https://doi.org/10.1002/pat.682>.
- [58] J.W. Yang, J. Zhang, L.S. Tang, “Flame retardant synergism of bentonite and magnesium hydroxide in polypropylene”, *Asian Journal of Chemistry*, 25(11), 2013, Doi: <https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.14282>.
- [59] K. Lertjiamratn, P. Prasertthdam, M. Arai, J. Panpranot, “Modification of acid properties and catalytic properties of AlPO_4 by hydrothermal pretreatment for methanol dehydration to dimethyl ether”, *Applied Catalysis A: General*, 378(1), pp. 119-123, 2010, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.02.013>.
- [60] K. Wefers, C. Misra, *Oxides and hydroxides of aluminum*, Alcoa Technical Paper 1987, No.19. OCLC 894928306.
- [61] K.H. Kramer, P. Blomqvist, P.V. Hees, U.W. Gedde, “On the intumescence of ethylene –acrylate copolymers blended with chalk and silicone”, *Polymer Degradation and Stability*, 92(10), pp. 1899-1910, 2007, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.06.014>.
- [62] K.H. Pawlowski, B. Scharrel, “Flame retardancy mechanisms of triphenyl phosphate, resorcinol bis(diphenyl phosphate) and bisphenol A bis(diphenyl phosphate) in polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends”, *Polymer International*, 56(11), pp. 1404-1414, 2007. Doi: <https://doi.org/10.1002/pi.2290>.
- [63] K.K. Shen, “Chapter 11 - Review of Recent Advances on the Use of Boron-based Flame Retardants”, *Polymer Green Flame Retardants*, pp. 367-388, 2014, Doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53808-6.00011-1>.
- [64] L. Jun, X. Shuping, G. Shiyang, “FT-IR and Raman spectroscopic study of hydrated borates”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and*

- Biomolecular Spectroscopy*, 51(4), pp. 519-532, 1995, Doi: [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(94\)00183-C](https://doi.org/10.1016/0584-8539(94)00183-C).
- [65] L. Wang, K. Zhang, H. He, W. Sun, Q. Zong, G. Liu, “Enhanced corrosion resistance of MgAl hydrotalcite conversion coating on aluminum by chemical conversion treatment”, *Surface and Coatings Technology*, 235, pp. 484-488, 2013, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.08.007>.
- [66] L. Zhihong, H. Mancheng, “Synthesis, characterization, and thermochemistry of a new form of $2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ ”, *Thermochimica Acta*, 414(2), pp. 215-218, 2004, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2003.12.026>.
- [67] L.A. Savas, M. Dogan, “Flame retardant effect of zinc borate in polyamide 6 containing aluminum hypophosphite”, *Polymer degradation and stability*, 165, pp. 101-109, 2019, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.05.005>.
- [68] L.G.T Gouveia, C.B. Agustini, O.W. Perez-Lopez, M. Gutterres, “CO₂ adsorption using solids with different surface and acid-base properties”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 103823, 2020, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103823>.
- [69] Lv. Shichang, W. Zhou, H. Miao, W. Shi, “Preparation and properties of polymer/LDH nanocomposite used for UV curing coatings”, *Progress in Organic Coatings*, 65(4), pp. 450-456, 2009, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2009.04.001>.
- [70] M. Bartholmai, B. Schartel, “Layered silicate polymer nanocomposites: new approach or illusion for fire retardancy? Investigations of the potentials and the tasks using a model system”, *Polymers for Advanced Technologies*, 15(7), pp. 355-364, 2004, Doi: <https://doi.org/10.1002/pat.483>.
- [71] M. Liao, H. Chen, L. Deng, X. Wei, Z. Zou, H. Wang, S. Chen, Z. Zhu, “Tannic acid-polyethyleneimine modified ammonium polyphosphate: For efficient flame retardant and UV resistant of polylactic acid”, *Reactive and*

Functional Polymers, 192(7), 105735, 2023, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2023.105735>.

- [72] M. Modesti, A. Lorenzetti, F. Simioni, G. Camino, “Expandable graphite as an intumescent flame retardant in polyisocyanurate-polyurethane foams”, *Polymer Degradation and Stability*, 77(2), pp. 195-202, 2002, Doi: [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00034-4](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00034-4).
- [73] M. Sassi, Z. Wang, E.D. Walter, X. Zhang, H. Zhang, X.S. Li, A. Tuladhar, M. Bowden, HF Wang, S.B. Clark, K.M. Rosso, “Surface Hydration and Hydroxyl Configurations of Gibbsite and Boehmite Nano-Plates”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(9), pp. 5275–5285, 2020, Doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00659>.
- [74] M. Thirumal, D. Khastgir, N.K. Singha, B.S. Manjunath, Y.P. Naik, “Effect of expandable graphite on the properties of intumescent flame-retardant polyurethane foam”, *Journal of Applied Polymer Science*, 110(5), pp. 2586-2594, 2008, Doi: <https://doi.org/10.1002/app.28763>.
- [75] M. Ulanova, A. Tarkowski, M. Hahn-Zoric, L.A. Hanson, “The Common vaccine adjuvant aluminum hydroxide up-regulates accessory properties of human monocytes via an interleukin-4- dependent mechanism”, *ASM Journals, Infection and Immunity*, 69(2), pp. 1151-1159, 2001, Doi: <https://doi.org/10.1128/iai.69.2.1151-1159.2001>.
- [76] M. Wan, C. Shi, L. Chen, L. Deng, Y. Qin, H. Che, J. Jing, J. Li, X. Qian, “Core-shell flame retardant/APP-PEI@MXene@ZIF-67: A nanomaterials self-assembly strategy towards reducing fire hazard of thermoplastic polyurethane”, *Polymer Degradation and Stability*, 226, 110821, 2024, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2024.110821>.
- [77] M. Wang, X.F. Zeng, J.Y. Chen, J.X. Wang, L.L. Zhang, J.F. Chen, “Magnesium hydroxide nanodispersion for polypropylene nanocomposites with high transparency and excellent fire-retardant properties”, *Polymer Degradation and Stability*, 146, pp. 327-333, 2017. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.10.016>.

- [78] M.Á. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J.M. Marinas, F.J. Romero, F.J. Urbano, “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, 2002, Doi: [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00463-0](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00463-0).
- [79] M.A. Fichera, U. Braun, B. Schartel, H. Sturm, U. Knoll, C. Jäger, “Solid-state NMR investigations of pyrolysis and thermo-oxidative decomposition products of a polystyrene/red phosphorus/ magnesium hydroxide system”, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 78, pp. 378-386, 2007, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.09.013>.
- [80] M.A. Iqbal, M.A. Iqbal, M. Fedel, “Fire Retardancy of Aluminum Hydroxide Reinforced Flame Retardant Modified Epoxy Resin Composite”, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 91(4), pp. 680-686, 2018, Doi: <https://doi.org/10.1134/S1070427218040225>.
- [81] M.A. Ulibarri, I. Pavlovic, C. Barriga, M.C. Hermosin, J. Cornejo, “Adsorption of anionic species on hydrotalcite-like compounds: effect of interlayer anion and crystallinity”, *Applied Clay Science*, 18(1-2), pp. 17-27, 2001, Doi: [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(00\)00026-0](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(00)00026-0).
- [82] M.A. Ulibarri, I. Pavlovic, C. Barriga, M.C. Hermosin, J. Cornejo, “Hydrotalcite-like compounds as potential sorbents of phenols from water”, *Applied Clay Science*, 10(1-2), pp. 131-145, 1995, Doi: [https://doi.org/10.1016/0169-1317\(95\)00020-5](https://doi.org/10.1016/0169-1317(95)00020-5).
- [83] M.C. Hermosin, I. Pavlovic, M.A. Ulibarri, J. Cornejo, “Hydrotalcite as sorbent for trinitrophenol sorption capacity and mechanism”, *Water Research*, 30(1), pp. 171-177, 1996. Doi: [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(95\)00088-3](https://doi.org/10.1016/0043-1354(95)00088-3).
- [84] M.E. Üreyen, E. Kaynak, “Effect of Zinc Borate on Flammability of PET Woven Fabrics”, *Advances in Polymer Technology*, 2019, Doi: <https://doi.org/10.1155/2019/7150736>.
- [85] M.J dos Reis, F. Silvério, J. Tronto, J.B Valim, "Effects of pH, temperature, and ionic strength on adsorption of sodium dodecylbenzenesulfonate into

- Mg-Al-CO₃ layered double hydroxides”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65(2-3), pp. 487-492, 2004, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2003.09.020>.
- [86] M.J. Xu, G.R. Xu, Y. Leng, B. Li, “Synthesis of a novel flame retardant based on cyclotriphosphazene and DOPO groups and its application in epoxy resins”, *Polymer Degradation and Stability*, 123, pp. 105-114, 2016, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.11.018>.
- [87] M.M.Y. Zaghloul, M.M.Y. Zaghloul, “Influence of Flame Retardant Magnesium Hydroxide on the Mechanical Properties of High Density Polyethylene Composites”, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 36(24), pp. 1-15, 2017, Doi: <http://doi:10.1177/0731684417727143>.
- [88] M.M.Y. Zaghloul, M.M.Y. Zaghloul, M. Fuseini, “Recent progress in Epoxy Nanocomposites: Corrosion, structural, flame retardancy and applications - A comprehensive review”, *Polymers for Advanced Technologies*, 34(11), pp. 3438-3472, 2023, Doi: <https://doi.org/10.1002/pat.6144>.
- [89] N. Fajrina, N. Yusof, A.F. Ismail, J. Jaafar, F. Aziz, W.N.W. Salleh, N.A.H. M. Nordin, “MgAl-CO₃ layered double hydroxide as potential filler in substrate layer of composite membrane for enhanced carbon dioxide separation”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 106164, 2021, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106164>.
- [90] N. Huittinen, T. Rabung, J. Lutzenkirchen, S.C. Mitchell, B.R. Bickmore, J. Lehto, H. Geckeis, “Sorption of Cm(III) and Gd(III) onto gibbsite, alpha-Al(OH)₃: A batch and TRLFS study”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 332(1), pp. 158-164, 2009, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.12.017>.
- [91] P.C. Chen, L.C. Yang, “Optimization and Characterization of Nano Aluminum Trihydrate-Based Flame-Retardant Materials in the Rotating Packed Bed Reactor”, *Materials Sciences and Applications*, 9(13), 2018, Doi: <https://doi.org/10.4236/msa.2018.913075>.

- [92] P.S. Santos, H.S. Santos, S.P. Toledo, “Standard transition aluminas. Electron microscopy studies”, *Materials Research*, 3(4), pp. 104-114, 2000, Doi: <https://doi.org/10.1590/S1516-14392000000400003>.
- [93] Q. Wang, D. O'Hare, “Large-scale synthesis of highly dispersed layered double hydroxide powders containing delaminated single layer nanosheets”, *Chemical Communications*, 49(56), pp. 6301-6303, 2013, Doi: <https://doi.org/10.1039/C3CC42918K>.
- [94] Q.T.H Shubhra, A.K.M.M Alam, M.A Quaiyyum, “Mechanical properties of polypropylene composites: A review”, *Journal of thermoplastic composite materials*, 26(3), 2011, Doi: <https://doi.org/10.1177/0892705711428659>.
- [95] R. Benhiti, A.A. Ichou, A. Zaghloul, G. Carja, M. Zerbet, F. Sinan, M. Chiba, “RETRACTED ARTICLE: Kinetic, isotherm, thermodynamic and mechanism investigations of dihydrogen phosphate removal by MgAl-LDH”, *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 6, 16, 2021, Doi: <https://doi.org/10.1007/s41204-023-00315-y>.
- [96] R. Weerasooriya, H.J. Tobschall, H.K.D.K. Wijesekara, E.K.I.A.U.K. Arachchige, K.A.S. Pathirathne, “On the mechanistic modeling of As(III) adsorption on gibbsite”, *Chemosphere*, 51(9), pp. 1001-1013, 2003, Doi: [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00157-7](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00157-7).
- [97] R. Weerasooriya, W. Seneviratne, H.A. Kathriarachchi, H.J. Tobschall, “Thermodynamic assessment of Hg(II)-gibbsite interactions”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 301(2), p. 452-460, 2006, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.05.054>.
- [98] R.K. Mishra, T. Eren, D.Y. Wang, “Inorganic Polymers as Flame-Retardant Materials”, *Chapter 8 in book: Smart Inorganic Polymers: Synthesis, Properties, and Emerging Applications in Materials and Life Sciences*, Published by Wiley-VCH, pp. 197-241, 2019, Doi: <https://doi.org/10.1002/9783527819140.ch8>.

- [99] S. Bourbigot, M.L. Bras, S. Duquesne, M. Rochery, “Recent advances for intumescent polymers”, *Macromolecular Materials and Engineering*, 289(6), pp. 499-511, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1002/mame.200400007>.
- [100] S. Bourbigot, S. Duquesne, “Fire retardant polymers: recent developments and opportunities”, *Journal of Materials Chemistry*, 17(22), pp. 2283-2300, 2007, Doi: <https://doi.org/10.1039/B702511D>.
- [101] S. Duquesne, R. Delobel, M. Le Bras, G. Camino, “A comparative study of the mechanism of action of ammonium polyphosphate and expandable graphite in polyurethane”, *Polymer Degradation and Stability*, 77(2), pp. 333-344, 2007, Doi: [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00069-1](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00069-1).
- [102] S. Li, B. Long, Z. Wang, Y. Tian, Y. Zheng, Q. Zhang, “Synthesis of hydrophobic zinc borate nano-flakes and its effect on flame retardant properties of polyethylene”, *Journal of Solid State Chemistry*, 183(4), pp. 957-962, 2010, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.02.017>.
- [103] S. Louaer, Y. Wang, L. Guo, “Fast synthesis and size control of gibbsite nanoplatelets, their pseudomorphic dehydroxylation, and efficient dye adsorption”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(19), pp. 9648-9655, 2013, Doi: <https://doi.org/10.1021/am402677v>.
- [104] S. Miyata, “Physico-Chemical Properties of Synthetic Hydrotalcites in Relation to Composition”, *Clays and Clay Minerals*, 28(1), pp. 50-56, 1980, Doi: <https://doi.org/10.1346/CCMN.1980.0280107>.
- [105] S. Prabu, M. Vinu, K.Y. Chiang, “Metal nanoparticles supported on crystalline Al(OH)₃ Nano sheets for efficient catalytic hydrogen production from hydrous hydrazine in aqueous solution”, *International Journal of Energy Research*, pp. 1-18, 2021, Doi: <https://doi.org/10.1002/er.6975>.
- [106] S. Shen, P.S. Chow, F. Chen, S. Feng, R.B.H. Tan, “Synthesis of submicron gibbsite platelets by organic-free hydrothermal crystallization process”, *Journal of Crystal Growth*, 292(1), pp. 136-142, 2006, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2006.04.081>.
- [107] S. Wang, Q. Fang, C. Liu, J. Zhang, Y. Jiang, Y. Huang, M. Yang, Z. Tan, Y. He, B. Ji, C. Qi, Y. Chen, “Biomass tannic acid intermediated surface

- functionalization of ammonium polyphosphate for enhancing fire safety and smoke suppression of thermoplastic polyurethane”, *European Polymer Journal*, 187, 111897, 2023, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.111897>.
- [108] S. Zhang, A.R. Horrocks, “A review of flame retardant polypropylene fibers”, *Progress in Polymer Science*, 28(11), pp. 1517-1538, 2003, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.09.001>.
- [109] S.K. Lee, B.C. Bai, J.S. Im, S.J. In, Y.S. Lee. “Flame retardant epoxy complex produced by addition of montmorillonite and carbon nanotube”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16(6), pp. 891-895, 2010, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.09.014>.
- [110] S.K. Poznyak, J. Tedim, L.M. Rodrigues, A.N. Salak, M.L. Zheludkevich, L.F.P. Dick, M.G.S. Ferreira, “Novel Inorganic Host Layered Double Hydroxides Intercalated with Guest Organic Inhibitors for Anticorrosion Applications”. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 1(10), pp. 2353-2362, 2009, Doi: <https://doi.org/10.1021/am900495r>.
- [111] S.M. Lomakin, G.E. Zaikov, *New concepts in polymer science: Modern polymer flame retardancy, VSP, Utrecht*, Taylor & Francis Group, 2003, Doi: <https://doi.org/10.1201/9780429070754>.
- [112] S.V. Levchik, E.D. Weil, “A review of recent progress in phosphorus-based flame retardants”, *Journal of Fire Sciences*, 24(5), pp. 345-364, 2006, Doi: <https://doi.org/10.1177/073490410606842>.
- [113] S.Y. Qin, J. Feng, L. Rong, H.Z. Jia, S. Chen, X.J. Liu, G.F. Luo, R.X. Zhuo, X.Z. Zhang, “Theranostic GO-Based Nanohybrid for Tumor Induced Imaging and Potential Combinational Tumor Therapy”, *Nano-micro Small*, 10(3), pp. 599-608, 2014, Doi: <https://doi.org/10.1002/smll.201301613>.
- [114] T. Hiemstra, H. Yong, H.W. Van Riemsdijk, “Interfacial Charging Phenomena of Aluminum (Hydr)oxides”, *Langmuir*, 15(18), pp. 5942–5955, 1999, Doi: <https://doi.org/10.1021/la981301d>.
- [115] T. Na, K. Shao, J. Zhu, H. Sun, D. Xu, Z. Zhang, C.M. Lew, G. Zhang, “Composite membranes based on fully sulfonated poly(aryl ether

- ketone)/epoxy resin/different curing agents for direct methanol fuel cells”, *Journal of Power Sources*, 230, pp. 290-297, 2013, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.082>.
- [116] T.A. Nguyen, “Study on the Synergies of Nanoclay and MWCNTs to the Flame Retardant and Mechanical Properties of Epoxy Nanocomposites”, *Journal of Nanomaterials*, pp. 1-8, 2021, Doi: <https://doi.org/10.1155/2021/5536676>.
- [117] T.A. Nguyen, T.M.H Pham, Q.T. Nguyen , T.H. Dang, T.H. Do, “Study on Mechanical Properties and Fire Resistance of Epoxy Nanocomposite Reinforced with Environmentally Friendly Additive: Nanoclay I.30E”, *Journal of Nanomaterials*, pp. 1-13, 2020, Doi: <http://dx.doi.org/10.1155/2020/3460645>.
- [118] U. Braun, AI. Balabanovich, A. Scharrel, U. Knoll, J. Artner, M. Ciesielski, M. Doring, R. Perez, JKW. Sandler, V. Alstadt, T. Hoffmann, D. Pospiech, “Influence of oxidation state of phosphorus on the decomposition and fire behavior of flame-retarded epoxy resin composites”, *Polymer*, 47(26), pp. 8495–8508, 2006, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.10.022>.
- [119] U. Braun, B. Scharrel, “Flame retardant mechanisms of red phosphorus and magnesium hydroxide in high impact polystyrene”, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 205, pp. 2185-2196, 2004, Doi: <https://doi.org/10.1002/macp.200400255>.
- [120] U. Braun, H. Bahr, H. Sturm, B. Scharrel, “Flame retardancy mechanisms of metal phosphinates and metal phosphinates in combination with melamine cyanurate in glass-fiber reinforced poly(1,4-butylene terephthalate): the influence of metal cation”, *Polymers for Advanced Technologies*, 19(6), pp. 680-692, 2008, Doi: <https://doi.org/10.1002/pat.1147>.
- [121] V.K. Abitha, A.V. Rane, R. Uday, N. Samarth, A.V. Rane, V. Kamble, “Studies in Effect of Nano Aluminium Trihydroxide Concentration on Flame Retardant Properties of Ethylene Propylene Diene Rubber”,

- Advanced Engineering Forum*, 14, pp. 3-18, 2015, Doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AEF.14.3>.
- [122] W. He, P. Song, B. Yu, Z. Fang, H. Wang, “Flame retardant polymeric nanocomposites through the combination of nanomaterials and conventional flame retardants”, *Progress in Materials Science*, 114, 100687, 2020, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100687>.
- [123] W. Jiang, F.L. Jin, S.J. Park, “Thermo-mechanical behaviors of epoxy resins reinforced with nano- Al_2O_3 particles”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(2), pp. 594-596, 2012, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2011.11.140>.
- [124] W. Wang, P. Wen, J. Zhan, N. Hong, W. Cai, Z. Gui, Y. Hua, “Synthesis of a novel charring agent containing pentaerythritol and triazine structure and its intumescent flame retardant performance for polypropylene”, *Polymer Degradation and Stability*, 144, pp. 454-463, 2017, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.09.011>.
- [125] W. Yan, J. Yu, M. Zhang, T. Wang, C. Wen, S. Qin, W. Huang, “Effect of multiwalled carbom nanotubes and phenethyl-bridged DOPO derivative on flame retardancy of epoxy resin”, *Journal of Polymer Research*, 25(72), 2018, Doi: <https://doi.org/10.1007/s10965-018-1472-z>.
- [126] W.S. Wang, H.S. Chen, Y.W. Wu, T.Y. Tsai, Y.W. Chen-Yang, “Properties of novel epoxy/clay nanocomposites prepared with a reactive phosphorus-containing organoclay”, *Polymer*, 49(22), pp. 4826-4836, 2008, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.08.019>.
- [127] W.T. Reichle, S.Y. Kang, D.S. Everhardt, “The nature of the thermal decomposition of a catalyically active anionic clay mineral”, *Journal of Catalysis*, 101(2), pp. 352-359, 1986, Doi: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(86\)90262-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(86)90262-9).
- [128] X. Chen, J. Yu, S. Guo, “Structure and Properties of Polypropylene Composites Filled with Magnesium Hydroxide”, *Polymer Engineering & Science*, 102(5), pp. 4943-4951, 2006, Doi: <https://doi.org/10.1002/app.24938>.

- [129] X. Chen, Y. Ma, S. Liu, A. Zhang, W. Liu, S. Huang, “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, 2025, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2024.04.003>.
- [130] X. Du, Y. Wang, X. Su, J. Li, “Influences of pH value on the microstructure and phase transformation of aluminum hydroxide”, *Powder Technology*, 192(1), pp. 40-46, 2009. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2008.11.008>.
- [131] X. Shi, L. Yuan, X. Sun, C. Chang, J. Sun, “Controllable synthesis of $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nano-/microstructures with different morphologies: Influence of hydrothermal reaction parameters and formation mechanism”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(10), pp. 3558-3567, 2008, Doi: <https://doi.org/10.1021/jp7103962>.
- [132] X. Shi, M. Li, H. Yang, S. Chen, L. Yuan, K. Zhang, J. Sun, “PEG-300 assisted hydrothermal synthesis of $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nanorods”, *Materials Research Bulletin*, 42(9), pp.1649-1656, 2007. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.11.034>.
- [133] X. Shi, Y. Xiao, L. Yuan, J. Sun, “Hydrothermal synthesis and characterization of 2D and 3D $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nano/microstructures with different morphologies”, *Powder Technology*, 189(3), pp. 462-465, 2009, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2008.07.007>.
- [134] X. Wang, L. Song, W. Pornwannchai, Y. Hu, B. Kandola, “The effect of graphene presence in flame retarded epoxy resin matrix on the mechanical and flammability properties of glass fiber-reinforced composites”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 53, pp. 88-96, 2013, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.05.017>.
- [135] X. Yu, Q. Zhan, *Phosphate-mineralization microbe repairs heavy metal ions that formed nanomaterials in soil and water*, IntechOpen, chapter 7, 2019, Doi: 10.5772/intechopen.84296.
- [136] X. Zhang, X. Zhang, T.R. Graham, C.I. Pearce, B.L. Mehdi, A.T. N'Diaye, S. Kerisit, O.D. Browning, S.B. Clark, K.M. Rosso, “Fast Synthesis of

- Gibbsite Nanoplates and Process Optimization using Box-Behnken Experimental Design”, *Crystal Growth & Design*, 17(12), pp. 6801-6808, 2017, Doi: <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01400>.
- [137] Y. Cesteros, P. Salagre, F. Medina, J.E. Sueiras, “A New Route to the Synthesis of Fine-Grain Gibbsite”, *Chemistry of Materials*, 13(8), pp. 2595-2600, 2001, Doi: <https://doi.org/10.1021/cm011007y>.
- [138] Y. Feng, C. He, Y.F. Wen, Y.S. Ye, X.P. Zhou, X.L. Xie, Y.W. Mai, “Superior flame retardancy and smoke suppression of epoxy-based composites with phosphorus/nitrogen co-doped graphene”, *Journal of Hazardous Materials*, 346, pp. 140-151, 2018, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.12.019>.
- [139] Y. Liu, D. Ma, R.A. Blackley, W. Zhou, X. Han, X. Bao, “Synthesis and characterization of gibbsite nanostructures”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(11), pp. 4124-4128, 2008, Doi: <https://doi.org/10.1021/jp7101572>.
- [140] Y. Shi, H. HogenEsch, F.E. Regnier, S.L. Hem, “Detoxification of endotoxin by aluminum hydroxide adjuvant”, *Vaccine*, 19(13-14), pp. 1747-1752, 2001, Doi: [https://doi.org/10.1016/S0264-410X\(00\)00394-7](https://doi.org/10.1016/S0264-410X(00)00394-7).
- [141] Y. Sui, X. Dai, P. Li, C. Zhang, “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, 110601, 2021, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110601>.
- [142] Y. Tan, Z.B. Shao, L.X. Yu, Y.J. Xu, W.H. Rao, L. Chen, Y.Z. Wang, “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, 2016, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.07.004>.
- [143] Y. Tan, Z.B. Shao, X.F. Chen, J.W. Long, L. Chen, Y.Z. Wang, “Novel Multifunctional Organic–Inorganic Hybrid Curing Agent with High Flame-Retardant Efficiency for Epoxy Resin”, *ACS Applied Materials &*

- Interfaces*, 7(32), pp. 17919-17928, 2015, Doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b04570>.
- [144] Y. Tian, Y. Guo, M. Jiang, Y. Sheng, B. Hari, G. Zhang, Y. Jiang, B. Zhou, Y. Zhu, Z. Wang, "Synthesis of Hydrophobic Zinc Borate Nanodiscs for Lubrication", *Materials Letters*, 60(20), pp. 2511-2515, 2006, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.01.108>.
- [145] Y. Tian, Y. He, L. Yu, Y. Deng, Y. Zheng, F. Sun, Z. Liu, Z. Wang, "In situ and one-step synthesis of hydrophobic zinc borate nanoplatelets", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 312(2-3), pp. 99-103, 2008, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.06.029>.
- [146] Y. Xu, M. Tang, X. Chen, M. Chen, J. Yu, Y. Ma, Z. Sun, Z. Zhang, J. Lv, "Effect of red Phosphorus Masterbatch on Flame retardancy and thermal Stability of Polypropylene/thermoplastic Polyurethane Blends", *Polymers and Polymer Composites*, 23(2), 2015, Doi: <https://doi.org/10.1177/096739111502300208>.
- [147] Y. Zheng, Y. Tian, H. Ma, Y. Qu, Z. Wang, D. An. Synthesis and performance study of zinc borate nano-whiskers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 339(1-3), pp. 178-1841, May 2009. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.02.018>.
- [148] Y.Y. Yen, H.T. Wang, W.J. Guo, "Synergistic effect of aluminum hydroxide and nanoclay on flame retardancy and mechanical properties of EPDM composites", *Journal of Applied Polymer Science*, 130(3), pp. 2042-2048, 2013, Doi: <https://doi.org/10.1002/app.39394>.
- [149] Z. Qin, D. Li, Q. Li, R. Yang, "Effect of nano-aluminum hydroxide on mechanical properties, flame retardancy and combustion behavior of intumescent flame retarded polypropylene" *Materials & Design*, Vol. 89, pp. 988-995, 2016, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.10.007>
- [150] Z. Wu, Y. Hu, W. Shu, "Influence of ultrafine zinc borate on the thermal degradation behavior of a low-density polyethylene/intumescent flame

- retardant system”, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 15(4), pp. 260-265, 2009, Doi: <https://doi.org/10.1002/vnl.20215>.
- [151] Z. Yang, H. Fischer, J. Cerezo, J. M. C. Mol, R. Polder, “Modified hydrotalcites for improved corrosion protection of reinforcing steel in concrete – preparation, characterization, and assessment in alkaline chloride solution”, *Materials and Corrosion*, 67(7), pp. 721-738, 2016, Doi: <https://doi.org/10.1002/maco.201508618>.
- [152] Z. Zhang, Y. Li, L. Li, X. Zhang, Y. Wang, “Synthesis and Characterization Of High Purity $\text{Al}(\text{OH})_3$ Nanoparticles Through Aqueous Precipitation Method”, *SSRN Electronic Journal*, 2022, Doi: 10.2139/ssrn.4292876.
- [153] Z. Zhang, Z. Han, Y.T. Pan, D. Li, D.Y. Wang, R. Yang “Dry synthesis of mesoporous nanosheet assembly constructed by cyclomatrix polyphosphazene frameworks and its application in flame retardant polypropylene”, *Chemical Engineering Journal*, 395, 125076, 2020, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125076>
- [154] Z.B. Shao, C. Deng, Y. Tan, L. Yu, M.J. Chen, L. Chen, Y.Z. Wang, “Ammonium polyphosphate chemically-modified with ethanolamine as an efficient intumescent flame retardant for polypropylene”, *Journal of Materials Chemistry A*, 2(34), pp. 13955-13965, 2014, Doi: <https://doi.org/10.1039/C4TA02778G>.
- [155] Z.B. Shao, C. Deng, Y. Tan, M.J. Chen, L. Chen, Y.Z. Wang, “An efficient mono-component polymeric intumescent flame retardant for polypropylene: preparation and application”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(10), pp. 7363-7370, 2014, Doi: <https://doi.org/10.1021/am500789q>.
- [156] Z.B. Shao, C. Deng, Y. Tan, M.J. Chen, L. Chen, Y.Z. Wang, “Flame retardation of polypropylene via a novel intumescent flame retardant: Ethylenediamine-modified ammonium polyphosphate”, *Polymer Degradation and Stability*, 106, pp. 88-96, 2014, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.10.005>.