



Original Article

Synthesis of DOPO Derivatives for the Fabrication of Flame Retardant Epoxy Composites

Trinh Duc Cong¹, Nguyen Linh Chi¹, Nguyen Ha Thanh^{1,2}, Dang Thi Tuyet Anh^{1,2},
Ban Van Phuc¹, Hoang Mai Ha^{1,2}, Tran Quang Vinh^{1,2}, Le Nhat Thuy Giang^{1,2},
Nguyen Thi Quynh Giang^{1,2}, Nguyen Van Tuyen^{1,2,*}

¹*Institute of Chemistry, Vietnam Academy of Science and Technology,
18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi, Vietnam*

²*Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology,
18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi, Vietnam*

Received 19 October 2023

Revised 26 October 2023; Accepted 18 January 2024

Abstract: Four flame-retardant DOPO derivatives were successfully synthesized by Pudovik reaction, including 6,6'-([1,1'-biphenyl]-4,4'-diylbis(azanediyl))bis (thiophen-2-ylmethylene)bis(dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinine 6-oxide) 5a, 6,6'-(((sulfonylbis(4,1-phenylene))bis(azanediyl)) bis(thiophen-2-ylmethylene))bis(dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinine 6-oxide) 5b, 6,6'-((1,4-phenylenebis(azanediyl))bis(furan-2-ylmethylene))bis(dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinine 6-oxide) 5c and 6,6'-((oxybis(4,1-phenylene))bis(1-(thiophen-2-yl)ethane-2,1-diyl))bis(dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinine 6-oxide) 5d. Among them, flame retardants 5a and 5d were synthesized for the first time. DOPO derivatives were combined with functionalized ammonium polyphosphate using polyethyleneimine (PEI-APP) as flame retardant systems for epoxy composites. The combination of compound 5a and PEI-APP gave the materials with the best flame retardancy. 6wt% of PEI-APP/6% of 5a promoted the composite material to a V-0 rating in the UL-94 vertical burning test, and the limiting oxygen index reached 28.9%. Flame retardants' impact on the mechanical and physical properties of epoxy resin was also evaluated. The combination of 5a with PEI-APP showed the least decrease in the mechanical strength of the epoxy composite.

Keywords: DOPO-based flame retardant, Pudovik reaction, flame retardancy, epoxy resin, PEI-APP.

* Corresponding author.

E-mail address: ngvtuyen@hotmail.com

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5605>

Nghiên cứu tổng hợp một số dẫn xuất DOPO ứng dụng chế tạo compozit chống cháy trên nền epoxy

Trịnh Đức Công¹, Nguyễn Linh Chi¹, Nguyễn Hà Thanh^{1,2}, Đặng Thị Tuyết Anh^{1,2},
Bàn Văn Phúc¹, Hoàng Mai Hà^{1,2}, Trần Quang Vinh^{1,2}, Lê Nhật Thùy Giang^{1,2},
Nguyễn Thị Quỳnh Giang^{1,2}, Nguyễn Văn Tuyền^{1,2,*}

¹Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

²Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 19 tháng 10 năm 2023

Chỉnh sửa ngày 26 tháng 10 năm 2023; Chấp nhận đăng ngày 18 tháng 01 năm 2024

Tóm tắt: Bốn dẫn xuất DOPO có khả năng chống cháy đã được nghiên cứu tổng hợp thành công bằng phản ứng Pudovik, gồm có 6,6'-([1,1'-biphenyl]-4,4'-diylbis(azanediyl))bis(thiophen-2-ylmethylene))bis(dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinine 6-oxide) 5a, 6,6'-(((sulfonylbis(4,1-phenylene)) bis(azanediyl)) bis(thiophen-2-ylmethylene))bis(dibenzo[c,e][1,2] oxaphosphinine 6-oxide) 5b, 6,6'-((1,4-phenylenebis(azanediyl))bis(furan-2-ylmethylene))bis (dibenzo[c,e][1,2] oxaphosphinine 6-oxide) 5c và 6,6'-((oxybis(4,1-phenylene))bis(1-(thiophen-2-yl)ethane-2,1-diyl))bis(dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinine 6-oxide) 5d. Trong đó, 2 hợp chất chống cháy 5a và 5d là các chất mới, lần đầu tiên được tổng hợp. Các dẫn xuất DOPO đã được nghiên cứu kết hợp với ammonium polyphosphate biến tính với polyethyleneimine (PEI-APP) làm hệ chất chống cháy để chế tạo vật liệu compozit trên cơ sở nhựa epoxy. Kết quả thu được cho thấy, trong số bốn dẫn xuất DOPO đã tổng hợp được, dẫn xuất DOPO 5a khi kết hợp với PEI-APP tạo ra vật liệu compozit có khả năng chống cháy cao nhất. Với 6% khối lượng PEI-APP kết hợp với 6% khối lượng dẫn xuất DOPO 5a, vật liệu compozit đạt mức V0 theo phương pháp UL-94 và chỉ số oxy giới hạn (LOI) đạt 28,9. Ảnh hưởng của các chất chống cháy đối với tính chất cơ lý của nhựa epoxy cũng đã được đánh giá. Kết quả độ bền va đập, độ bền uốn và độ bền kéo của nhựa epoxy đều giảm khi sử dụng các chất phụ gia. Trong đó, độ suy giảm tính chất cơ lý của mẫu compozit trên cơ sở nhựa epoxy sử dụng dẫn xuất DOPO 5a kết hợp với PEI-APP là nhỏ nhất.

Từ khóa: Dẫn xuất DOPO, phản ứng Pudovik, compozit chống cháy, nhựa epoxy, PEI-APP.

1. Mở đầu

Các vụ cháy nổ để lại hậu quả rất lớn cả về người và tài sản. Do vậy, việc phát triển các chất chống cháy và tổ hợp chống cháy là vô cùng cần thiết và đã được nghiên cứu chế tạo từ nhiều năm qua. Trong đó, các chất chống cháy chứa halogenua được sử dụng lần đầu tiên từ những năm 1930 và trở nên phổ biến bởi hiệu

quả chống cháy cao. Tuy nhiên, các chất này gây nhiều lo ngại về tính an toàn của chúng với sức khỏe con người và với môi trường [1, 2]. Bởi vậy, một số quốc gia trên thế giới đã ban hành các quy định cấm các chất chống cháy chứa halogenua trên thị trường. Trong khi đó, các chất chống cháy khác, mà đặc biệt là các chất chứa phốt-pho đã được phát triển nhằm đạt được tiêu chí thân thiện với môi trường và an toàn cho sức khỏe [2].

9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenan threne-10-oxide (DOPO) được giới thiệu lần đầu tiên vào năm 1972 bởi tập đoàn hóa chất

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: ngvtuyen@hotmail.com

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5605>

Sanko và được ứng dụng như chất đầu cho tổng hợp các hợp chất chống cháy phốt-pho hữu cơ [3]. Liên kết H-P=O trong phân tử có khả năng phản ứng cao, do vậy, các dẫn xuất của DOPO dễ dàng được tổng hợp thông qua các phản ứng như phản ứng Pudovik, phản ứng Phospha-Michael và phản ứng Kabachnik-Fields [3, 4]. Trong số đó, một vài nghiên cứu về các hợp chất chống cháy chứa DOPO cho nhựa epoxy thể hiện độ bền nhiệt tốt với khả năng chống cháy cao. Ví dụ, Xiwei Xu và cộng sự đã công bố tổng hợp hợp chất 6,6'-(((methylenebis(4,1-phenylene)))bis(azanediyl)) bis((4-hydroxy-3-methoxyphenyl) methylene)) bis(dibenzo [c,e][1, 2] oxaphosphinine 6-oxide) (MP) là một dẫn xuất của DOPO có tác dụng hỗ trợ chống cháy đối với APP trong nhựa epoxy. Cụ thể, xếp hạng UL-94 V-0 đạt được với 3% khối lượng MP và 7% khối lượng APP, tương đương với kết quả thu được khi sử dụng 15% khối lượng APP trong chống cháy [5]. Peng Wang và đồng nghiệp tiến hành nghiên cứu một hợp chất tổng hợp mới DAP. Việc sử dụng 10% khối lượng DAP trên nhựa epoxy đã cho thấy hiệu quả trong việc cải thiện khả năng chống cháy, với kết quả đạt được là xếp hạng V-0 và chỉ số LOI đạt mức 36,1% [6]. Hợp chất DHI được tổng hợp bởi nhóm nghiên cứu của Lei Li thể hiện mức xếp hạng V-0 trong thử nghiệm UL-94 và chỉ số LOI ở mức 36,5% khi sử dụng ở tỉ lệ 23,3% khối lượng trong nhựa epoxy [7]. Tuy nhiên, xét về các tính chất cơ lý, nhựa epoxy sử dụng các chất chống cháy chứa DOPO vẫn còn nhiều nhược điểm cần được cải thiện [8-10].

Polyamine đa nhánh polyethyleneimine (PEI) với vai trò là chất đóng rắn được phát hiện có ảnh hưởng lớn đến độ bền cơ học của nhựa epoxy [11-14]. Trong một công bố của Felix N. Nguyen và cộng sự, PEI khi được thêm vào nhựa epoxy có khả năng tăng cường độ cứng của tổ hợp nhựa [14]. Vốn dĩ các amine no như PEI rất dễ cháy [15-17], tuy nhiên, khi PEI kết hợp với ammonium polyphosphate (APP) đã tạo ra một hợp chất chống cháy có hiệu quả cao [18]. Dựa trên ý tưởng này, nghiên cứu của chúng tôi hướng đến phát triển một công thức tổ hợp giữa PEI-APP và các dẫn xuất

chứa DOPO nhằm tận dụng điểm mạnh của mỗi thành phần.

Trong nghiên cứu này, bốn hợp chất chứa DOPO 5a-d được tổng hợp từ phản ứng Pudovik hai bước, trong đó có hai hợp chất mới 5a và 5d. Cấu trúc của các hợp chất đã tổng hợp được xác định dựa trên các phương pháp phổ NMR. Các vật liệu composit đã chế tạo được đánh giá khả năng chống cháy với thử nghiệm cháy đứng UL-94, đo chỉ số LOI, thử nghiệm các tính chất cơ lý gồm độ bền va đập (không khía), độ bền kéo, độ bền uốn và các tính chất đặc trưng gồm kính hiển vi điện tử quét và phân tích nhiệt trọng lượng.

2. Thử nghiệm

2.1. Hoá chất và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất được mua và sử dụng ngay không qua tinh chế từ các nhà cung cấp Sigma-Aldrich (Merck, Đức) và tập đoàn AK Scientific (Mỹ).

Phổ IR được đo trên máy Perkin Elmer (viên nén KBr). Mẫu vật liệu được ép viên với KBr theo tỷ lệ 1mg mẫu/100 mg KBr và ghi phổ trong khoảng số sóng từ 400-4000 cm^{-1} . Phổ $^1\text{H-NMR}$ và $^{13}\text{C-NMR}$ được xác định sử dụng phổ kế Bruker Advance III-600 MHz (Thụy Sĩ) với TMS làm chất nội chuẩn.

Khả năng chống cháy của các mẫu vật liệu được đánh giá bằng phương pháp UL-94-V và được thực hiện theo ASTM D 3801-96 trên thiết bị đo cháy Atlas Electric HVUL-94 (Atlas Electric Devices Co. Ltd, Mỹ). Mẫu kiểm tra có kích thước 125 x 13 x 3 mm^3 . 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. Ngay lập tức đặt ngọn lửa vào đầu mẫu thực hiện thao tác lần hai, tiếp tục ghi nhận thời gian cháy. 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.

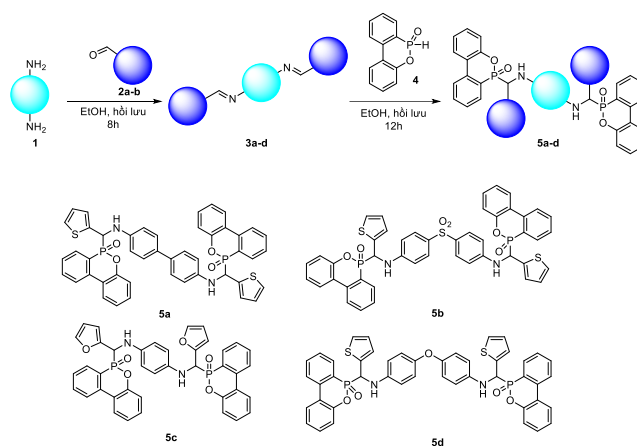
Chỉ số oxy tới hạn (LOI) của các vật liệu được đo trên thiết bị JF-3 (Jiangning Analytical

Instrument Factory, Trung Quốc) theo tiêu chuẩn GB/T 10707-2008 với độ dày của tấm composit là 3,4 mm. Mẫu được đặt thẳng đứng trong ống hình trụ có cung cấp hỗn hợp khí nitơ và oxy. Tùy theo loại vật liệu ta 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.

Tính chất cơ lý của các vật liệu được đánh giá theo bài kiểm tra độ bền va đập Izod trên thiết bị TM2101-T5 (Trung Quốc) theo tiêu chuẩn ASTM D256 với tốc độ va đập 3,5 m/s, độ bền uốn đo theo tiêu chuẩn ASTM D790 (2,8 mm/min) trên thiết bị ba điểm bend

fixtures machine G1095, Vương quốc Anh và độ bền kéo đo theo tiêu chuẩn ASTM D638 (5 mm/min) trên thiết bị GT-7010-D2ELP Gotech Testing Machine, Đài Loan.

Hình thái của các vật liệu được xác định bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên thiết bị Jeol JSM-7500F (Nhật Bản). Mẫu được phân tán trong ethanol và phủ một lớp mỏng lên giá đỡ mẫu. Tiếp theo, mẫu được sấy khô và phủ lên bề mặt một lớp vàng cực mỏng và tiến hành ghi ảnh. Tính chất nhiệt của các vật liệu được đánh giá bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TG-dTG) trong khoảng nhiệt độ 30-800 °C với tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút trong dòng khí argon, trên thiết bị Labsys TG, SETARAM (Pháp).



Sơ đồ 1. Quy trình tổng hợp các hợp chất 5a-d.

2.2. Quy trình tổng hợp và xác định cấu trúc

6,6'-([1,1'-Biphenyl]-4,4'-diylbis(azanediyl))bis(thiophen-2-ylmethylene) bis(dibenzo[*c,e*][1,2]oxaphosphinine 6-oxide) 5a được tổng hợp như sau: Hòa tan benzidine (15 g, 81,4 mmol, 1 đương lượng) trong 50 ml ethanol và đưa vào bình cầu hai cổ. 2-thiophenecarboxaldehyde (20 g, 179 mmol, 2,2 đương lượng) được trộn lẫn với 50 ml ethanol và đưa vào phản ứng từ từ qua phễu nhỏ giọt. Phản ứng được khuấy và đun hồi lưu ở 80 °C trong 8 giờ. Phản ứng được làm nguội về nhiệt độ phòng, chất rắn sinh ra sau phản ứng được lọc rửa với ethanol và làm khô dưới

áp suất giảm thu được chất trung gian 3a. Chất trung gian 3a (27 g, 72,5 mmol, 1 đương lượng) được trộn với DOPO (34,5 g, 159 mmol, 2,2 đương lượng) và 100 ml ethanol trong bình cầu 500 ml. Phản ứng được đun ở 80 °C trong 12 giờ. Sản phẩm rắn sau phản ứng được rửa nhiều lần với ethanol thu được một hợp chất dạng rắn màu nâu là hợp chất 5a (53 g, hiệu suất: 91%). Mp. 245 °C. IR (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3288, 3063, 3028, 1612, 1502, 1475, 1430, 1325, 1236, 1198, 1116, 1043, 921, 821, 785, 752, 693. $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, DMSO) δ 8,24 - 8,15 (m, 5H), 8,04 (td, $J = 9,9, 4,2$ Hz, 2H), 7,92 - 7,81 (m, 1H), 7,75 (dt, $J = 21,9, 7,9$ Hz, 3H), 7,55 (td, $J = 7,5, 3,1$ Hz, 2H), 7,43 (dq, $J =$

12,6, 7,4 Hz, 6H), 7,34 – 7,28 (m, 3H), 7,27 – 7,18 (m, 1H), 7,18 – 7,03 (m, 10H), 7,02 – 6,92 (m, 3H), 6,77 – 6,71 (m, 1H), 6,69 (dd, J = 8,8, 6,8 Hz, 4H), 6,56 (dt, J = 10,4, 5,5 Hz, 2H), 6,19 – 5,81 (m, 1H), 5,42 (ddd, J = 16,5, 10,2, 5,4 Hz, 2H). ¹³C NMR (126 MHz, DMSO) δ 138,47, 135,44, 133,86, 131,85, 130,79, 129,95, 126,89, 126,77, 126,05, 125,93, 125,73, 124,78, 123,99, 121,58, 121,51, 119,98, 113,97, 48,55.

6,6'-(((Sulfonylbis(4,1-phenylene))bis(azanediyl))bis(thiophen-2-ylmethylene))bis(dibenzo[*c,e*][1,2]oxaphosphinine 6-oxide) **5b** được tổng hợp theo quy trình trong sơ đồ 1 sử dụng diaminodiphenylsulfone (15 g, 60,4 mmol, 1 đương lượng), 2-thiophencarboxaldehyde (14,9 g, 132,9 mmol, 2,2 đương lượng) và DOPO (26,1 g, 120,9 mmol, 2,2 đương lượng). Hợp chất **5b** thu được ở dạng chất rắn màu vàng (41 g, hiệu suất: 86%). Mp. 247 °C. IR (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 2924, 2854, 1732, 1593, 1465, 1377, 1272, 1142, 1072, 918, 754. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 8,07 – 7,71 (m, 3H), 7,58 – 7,40 (m, 3H), 7,40 – 7,28 (m, 1H), 7,27 – 7,09 (m, 2H), 7,09 – 7,01 (m, 1H), 7,01 – 6,90 (m, 1H), 6,86 – 6,67 (m, 1H), 6,57 – 6,44 (m, 3H), 6,42 – 6,06 (m, 1H), 5,18 – 5,01 (m, 1H). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 151,18, 151,15, 149,89, 149,18, 149,12, 149,06, 137,24, 137,16, 136,82, 136,74, 136,37, 134,29, 134, 17, 134,15, 132,28, 132,20, 131,74, 131,67, 131,56, 131,48, 131,10, 131,06, 131,00, 130,86, 130,83, 130,56, 130,46, 130,03, 129,14, 129,10, 128,74, 128,67, 128,59, 128,31, 128,21, 127,32, 127,19, 127,11, 127,06, 126,20, 126,04, 125,29, 125,25, 125,18, 125,06, 124,07, 124,00, 123,76, 122,24, 121,86, 121,79, 121,71, 121,45, 121,29, 120,57, 120,52, 120,48, 120,43, 120,33, 113,99, 113,96, 113,37, 113,22, 113,16, 77,50, 53,62.

6,6'-((1,4-Phenylenebis(azanediyl))bis(furan-2ylmethylene))bis(dibenzo[*c,e*] [1, 2] oxaphosphinine 6-oxide) **5c** được tổng hợp theo quy trình trong sơ đồ 1 sử dụng *p*-phenylenediamine (10 g, 92 mmol, 1 đương lượng), furfural (19,55 g, 203 mmol, 2,2 đương lượng) và DOPO (37,8 g, 175 mmol, 2,2 đương lượng). Hợp chất **5c** thu được dưới dạng chất

rắn màu nâu (47,1 g, hiệu suất: 85%). Mp. 236 °C. IR (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3293, 1607, 1594, 1582, 1514, 1476, 1448, 1431, 1237, 1196, 1147, 1116, 1008, 908, 815, 753. ¹H NMR (600 MHz, DMSO) δ 8,16 (m, 2H), 7,92 (m, 1H), 7,75 (m, 1H), 7,51 (m, 2H), 7,39 (m, 1H), 7,29 (m, 1H), 7,06 (m, 1H), 6,36 (m, 4H), 5,50 (dd, J = 11,1, 3,3 Hz, 1H), 5,00 (dd, J = 17,0, 10,6 Hz, 1H). ¹³C NMR (151 MHz, DMSO) δ 148,94, 148,88, 148,79, 142,92, 139,04, 138,95, 135,35, 133,73, 131,54, 130,68, 128,39, 128,31, 125,59, 124,65, 123,99, 123,93, 123,43, 122,66, 121,55, 121,49, 119,89, 119,85, 114,99, 110,63, 109,21, 109,16, 52,63, 51,88.

6,6'-((Oxybis(4,1-phenylene))bis(1-(thiophen-2-yl)ethane-2,1-diyl))bis(dibenzo[*c,e*] [1, 2] oxaphosphinine 6-oxide) **5d**: được tổng hợp theo quy trình trong sơ đồ 1 sử dụng diaminodiphenyl ether (15 g, 75 mmol, 1 đương lượng), 2-thiophencarboxaldehyde (18,5 g, 164,8 mmol, 2,2 đương lượng) và DOPO (33,1 g, 153 mmol, 2,2 đương lượng). Hợp chất **5d** thu được dưới dạng chất rắn màu trắng (53 g, hiệu suất: 93%). **5d**: mp. 140 °C. IR (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3293, 3064, 1607, 1594, 1582, 1497, 1476, 1430, 1229, 1116, 919, 827, 755, 702. ¹H NMR (600 MHz, DMSO) δ 8,23 – 8,10 (m, 3H), 8,07 – 7,97 (m, 1H), 7,88 – 7,70 (m, 2H), 7,55 (td, J = 7,6, 3,8 Hz, 1H), 7,51 – 7,40 (m, 4H), 7,32 (qd, J = 4,2, 1,6 Hz, 2H), 7,24 – 7,16 (m, 1H), 7,15 – 7,06 (m, 2H), 7,00 – 6,92 (m, 2H), 6,72 – 6,59 (m, 3H), 6,57 – 6,46 (m, 2H), 6,35 (dddd, J = 12,5, 10,4, 4,8, 2,3 Hz, 1H), 6,01 – 5,72 (m, 1H), 5,41 – 5,07 (m, 1H). ¹³C NMR (151 MHz, DMSO) δ 149,37, 149,23, 149,11, 148,88, 148,82, 148,66, 142,33, 142,26, 138,47, 138,39, 135,55, 135,25, 133,83, 133,39, 131,83, 130,75, 130,57, 128,41, 128,33, 128,24, 128,16, 127,97, 127,29, 126,92, 126,88, 126,77, 126,70, 126,55, 126,36, 126,10, 126,04, 125,71, 125,51, 124,73, 124,62, 124,03, 123,97, 123,89, 123,14, 122,36, 121,58, 121,36, 120,15, 119,94, 118,73, 118,61, 118,54, 118,42, 114,75, 114,64, 62,84, 53,16, 52,42, 52,33.

Tổng hợp PEI-APP: pha một hỗn hợp gồm etanol (210 ml)/nước (10 ml). PEI (7 g) cân vào

bình cầu ba cổ cỡ 500 ml, thêm vào 100 ml hỗn hợp dung môi trên. Sau khi khuấy 30 phút trong môi trường N₂, APP (10 g) được thêm vào bình cầu cùng với 120 ml dung môi còn lại. Phản ứng được khuấy thêm 4 giờ trong môi trường khí trơ. Chất rắn màu trắng thu được sau phản ứng được lọc rửa với etanol, sấy khô trong 4 giờ ở 80 °C và nghiền thành dạng bột (hiệu suất 65%) và không tinh chế gì thêm. FTIR (KBr, cm⁻¹): 3058 (N-H muối amine), 1689 (N-H), 1613 (N-H), 1466 (C-H alkane), 1442 (C-H alkane), 1252 (C-N amine), 1198 (P=O), 1015 (C-N amine).

2.3. Phương pháp chuẩn bị các mẫu nhựa epoxy tổ hợp

Nhựa epoxy LR 385 (7,56 g) được trộn với chất đóng rắn LH-368 (3,24 g) và được đổ vào các khuôn có kích thước 125 mm x 13 mm x 3,2 mm và 75 mm x 13 mm x 3,2 mm. Các mẫu được đóng rắn trong 8h ở nhiệt độ phòng. Đối với các mẫu composit, hỗn hợp nhựa epoxy, PEI-APP và dẫn xuất DOPO (với khối lượng được liệt kê trong Bảng 1) được khuấy trong 30 phút. Sau đó, chất đóng rắn LH-368 được thêm vào và hỗn hợp phản ứng được khuấy thêm 2 phút trước khi đổ vào khuôn với kích thước được mô tả như trên.

Bảng 1. Thành phần các mẫu nghiên cứu

Mẫu	Nhựa epoxy (g)	Chất đóng rắn (g)	PEI-APP (g)	Dẫn xuất DOPO			
				5a	5b	5c	5d
EP	8,4	3,6	-	-	-	-	-
EP/12HD5a	8,4	3,6	-	1,44	-	-	-
EP/12HD5b	8,4	3,6	-	-	1,44	-	-
EP/12HD5c	8,4	3,6	-	-	-	1,44	-
EP/12HD5d	8,4	3,6	-	-	-	-	1,44
EP/12PEI-APP	8,4	3,6	1,44	-	-	-	-
EP/6PEI-APP.6HD5a	8,4	3,6	0,72	0,72	-	-	-
EP/6PEI-APP.6HD5b	8,4	3,6	0,72	-	0,72	-	-
EP/6PEI-APP.6HD5c	8,4	3,6	0,72	-	-	0,72	-
EP/6PEI-APP.6HD5d	8,4	3,6	0,72	-	-	-	0,72

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Khả năng chống cháy

Khả năng hiệp đồng của các dẫn xuất DOPO đối với chất chống cháy PEI-APP được thể hiện rõ qua kết quả đánh giá khả năng chống cháy của vật liệu composit trên cơ sở nhựa epoxy trong Bảng 2. Nhựa EP ban đầu có khả năng bắt cháy cao khi đánh giá bằng phương pháp UL-94 và LOI. Các mẫu composit trên cơ sở nhựa epoxy chỉ sử dụng các dẫn xuất

DOPO ở hàm lượng 12% khối lượng đều cho khả năng chống cháy không tốt, tương tự như mẫu EP. Ngược lại, với hàm lượng chất chống cháy PEI-APP là 12% khối lượng, mẫu EP/12PEI-APP đã đạt được khả năng chống cháy khá tốt, với thời gian dập tắt ngọn lửa là 24-28 giây. Kết quả này cho thấy vật liệu đạt được khả năng chống cháy V1 theo phương pháp UL-94. Ngoài ra, chỉ số LOI của vật liệu đạt 27,6%, trở thành vật liệu có khả năng tự dập tắt ngọn lửa [20, 21]. Hàm lượng 12% khối

lượng được lựa chọn cho các khảo sát tiếp theo nhằm đánh giá tác dụng hiệp trợ của các dẫn xuất DOPO đối với chất chống cháy PEI-APP, giúp tiếp tục tăng cường hơn nữa khả năng chống cháy của vật liệu composit trên cơ sở nhựa epoxy, bằng cách thay thế 50% chất chống cháy PEI-APP bằng các dẫn xuất DOPO.

Bốn loại dẫn xuất DOPO khác nhau (5a, 5b, 5c, 5d) đã tổng hợp được khảo sát khả năng phối hợp với PEI-APP làm hệ chống cháy cho vật liệu composit trên cơ sở nhựa epoxy. Kết quả trong Bảng 2 cho thấy các mẫu

composit trên cơ sở nhựa epoxy thu được đều có khả năng chống cháy tốt, với các thông số t1, t2 của chỉ tiêu UL-94, chỉ số LOI đều đạt ngang hoặc được cải thiện hơn so với mẫu EP/12PEI-APP. Kết hợp với kết quả đã thu được ở trên về khả năng chống cháy của vật liệu composit trên cơ sở nhựa epoxy khi sử dụng đơn lẻ 12% khối lượng dẫn xuất DOPO hoặc 12% khối lượng PEI-APP đã cho thấy rõ hiệu ứng hiệp trợ của các dẫn xuất DOPO giúp tăng cường hiệu quả của hệ chống cháy gồm dẫn xuất DOPO và PEI-APP.

Bảng 2. Kết quả khả năng chống cháy của các vật liệu

STT	Vật liệu	Tính chất chống cháy			
		t1 (s)	t2 (s)	UL-94 rating	LOI (%)
1	EP	t1= Cháy hết		NQ	19,2
2	EP/12HD5a	t1= Cháy hết		NQ	-
3	EP/12HD5b	t1= Cháy hết		NQ	-
4	EP/12HD5c	t1= Cháy hết		NQ	-
5	EP/12HD5d	t1= Cháy hết		NQ	-
6	EP/12PEI-APP	24	28	V1	27,6
7	EP/6PEI-APP.6HD5a	2	5	V0	28,9
8	EP/6PEI-APP.6HD5b	23	26	V1	27,8
9	EP/6PEI-APP.6HD5c	5	9	V0	28,4
10	EP/6PEI-APP.6HD5d	26	28	V1	27,4

t1 và t2 là thời gian cần thiết để các mẫu tự tắt lửa sau khi đốt 10s.

NQ: không đạt tiêu chuẩn.

Trong số 4 mẫu sử dụng các dẫn xuất DOPO, các mẫu composit EP/6PEI-APP.6HD5a và EP/6PEI-APP.6HD5c cho kết quả chống cháy cao hơn so với hai mẫu EP/6PEI-APP.6HD5b và EP/6PEI-APP.6HD5d, với khả năng chống cháy đạt mức V0 theo phương pháp UL-94 và chỉ số LOI cao, lần lượt là 28,9 và 28,4%. Kết quả này cho thấy dẫn xuất DOPO 5a và 5c có khả năng hiệp đồng với PEI-APP tốt hơn so với các dẫn xuất DOPO 5b và 5d.

Dẫn xuất DOPO 5a và 5c có đặc điểm chứa tương ứng 2 và 1 vòng benzen làm cầu nối cho

hai nhóm amin bậc 2. Khả năng chống cháy của mẫu EP/6PEI-APP.6HD5a (T = 2-5 s; chỉ số LOI: 28,9%) nhỉnh hơn so với mẫu EP/6PEI-APP.6HD5c (T = 5-9 s; chỉ số LOI: 28,4%). Kết quả này cho thấy cấu trúc với cầu nối hai nhóm amin bậc hai là 2 vòng benzen của dẫn xuất DOPO 5a cho hiệu quả hiệp trợ PEI-APP tốt hơn.

Trong khi đó, dẫn xuất DOPO 5b và 5d tương tự như 5a, chứa 2 vòng benzen ở vị trí cầu nối 2 nhóm amin bậc hai. Tuy nhiên, hai vòng benzen này được nối với nhau qua cầu S (dẫn xuất DOPO 5b) và O (dẫn xuất DOPO 5d).

Kết quả cho thấy khả năng chống cháy của vật liệu composit trên cơ sở nhựa epoxy sử dụng dẫn xuất DOPO 5b và 5d kém hơn so với dẫn xuất DOPO 5a. Như vậy, dẫn xuất DOPO 5a là phù hợp nhất và có tác dụng hiệp trợ tốt nhất cho hệ chống cháy gồm dẫn xuất DOPO và PEI-APP để cải thiện khả năng chống cháy cho vật liệu composit trên cơ sở nhựa epoxy.

3.2. Tính chất cơ lý và đặc trưng vật liệu composit

Sự kết hợp dẫn xuất DOPO và PEI-APP đã cải thiện đáng kể khả năng chống cháy của vật liệu composit trên cơ sở nhựa epoxy, tuy nhiên, cũng ảnh hưởng đáng kể đến độ bền của vật liệu. Kết quả thu được trong Bảng 3 cho thấy tính chất cơ lý của vật liệu thể hiện qua độ bền va đập, độ bền kéo và độ bền uốn đều giảm khi sử dụng các chất chống cháy dẫn xuất DOPO và/hoặc PEI-APP. Tính chất cơ lý của các mẫu sử dụng PEI-APP có độ giảm sâu hơn nhiều so

với sử dụng dẫn xuất DOPO. Khi phối hợp dẫn xuất DOPO và PEI-APP, các mẫu composit trên cơ sở nhựa epoxy thu được đều hạn chế được sự giảm tính chất cơ lý.

Trong đó, việc sử dụng dẫn xuất DOPO 5a kết hợp với PEI-APP cho kết quả tốt nhất so với 3 dẫn xuất DOPO 5b, 5c và 5d. Vật liệu composit sử dụng 6% dẫn xuất DOPO 5a kết hợp với 6% PEI-APP đạt các chỉ tiêu độ bền va đập, độ bền kéo và độ bền uốn đạt lần lượt là 23,52 kJ/m², 39,42 Mpa và 63,21 Mpa. So với nhựa epoxy ban đầu, các chỉ tiêu về độ bền của vật liệu composit này giảm khoảng 44-46%.

Kết quả nghiên cứu khả năng chống cháy và tính chất cơ lý cho thấy việc kết hợp giữa dẫn xuất DOPO 5a và PEI-APP tạo ra vật liệu composit trên cơ sở nhựa epoxy có khả năng chống cháy và tính chất cơ lý phù hợp.

Bảng 3. Tính chất cơ lý của các vật liệu composit

STT	Vật liệu	Độ bền va đập (không khía) (kJ/m ²)	Độ bền kéo (MPa)	Độ bền uốn (Mpa)
1	EP	42,18	72,42	115,8
2	EP/12HD5a	28,43	48,74	78,81
3	EP/12HD5b	26,19	43,15	67,35
4	EP/12HD5c	27,56	46,28	71,57
5	EP/12HD5d	26,54	45,49	73,14
6	EP/12PEI-APP	12,82	30,56	41,07
7	EP/6PEI-APP.6HD5a	23,52	39,42	63,21
8	EP/6PEI-APP.6HD5b	22,83	39,01	62,98
9	EP/6PEI-APP.6HD5c	21,71	37,22	60,12
10	EP/6PEI-APP.6HD5d	20,19	38,62	61,75

Tính chất cơ lý của các composit có thể được giải thích qua kết quả nghiên cứu hình thái bề mặt của các mẫu vật liệu bằng ảnh SEM (Hình 1). Việc bổ sung thêm các dẫn xuất DOPO và PEI-APP đã làm thay đổi tương đối rõ rệt hình thái bề mặt của vật liệu nhựa epoxy. Các phụ gia PEI-APP và dẫn xuất DOPO có thể quan sát được khá rõ trên ảnh SEM với sự phân

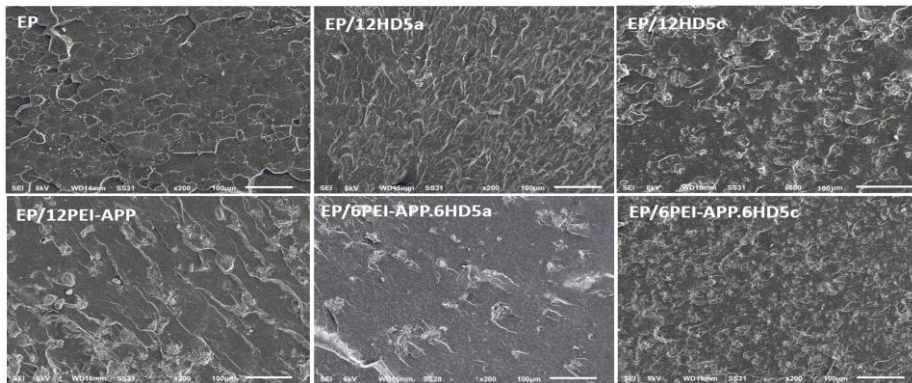
bố khá đồng đều trên bề mặt vật liệu. Kết quả này cho thấy hệ phụ gia chống cháy có thể phát huy được hết tác dụng với sự phân bố đồng đều này. Nhìn chung, bề mặt của vật liệu khi đưa thêm các phụ gia chống cháy không có hiện tượng bị phá vỡ hoặc tạo lỗ rỗng trên bề mặt. Vật liệu composit trên cơ sở nhựa epoxy sử dụng dẫn xuất DOPO 5a kết hợp với PEI-APP

có hình thái tương đối mịn thể hiện khả năng tương hợp tốt của phụ gia với nền epoxy. Cấu trúc ưa hữu cơ của dẫn xuất DOPO 5a giúp tăng khả năng tương hợp của chúng với nền epoxy.

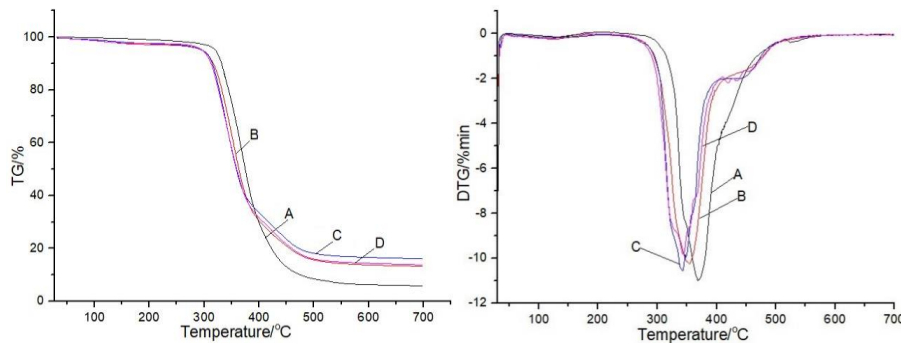
Kết quả đánh giá khả năng chống cháy và tính chất cơ lý thu được ở trên một lần nữa được làm rõ qua kết quả đặc trưng phân tích nhiệt của các mẫu composít. Hình 2 và Bảng 4 mô tả kết quả phân tích nhiệt TG-DTG của các mẫu nghiên cứu. Nhựa EP phân hủy ở 368,7 °C, trong khi đó, các vật liệu composít trên cơ sở nhựa EP sử dụng các phụ gia PEI-APP và các hệ chống cháy gồm dẫn xuất DOPO/PEI-APP đều phân hủy nhiệt sớm hơn so với nhựa EP

ban đầu. Đây là kết quả thể hiện cơ chế chống cháy của các phụ gia chống cháy PEI-APP hay các dẫn xuất DOPO.

Các phụ gia này tạo ra lớp than bảo vệ, ngăn cách nhựa nền tiếp xúc trực tiếp với nguồn nhiệt, qua đó tạo ra khả năng chống cháy cho vật liệu. Ngoài ra, hàm lượng chất rắn (tro) còn lại ở 700 °C cũng cho thấy kết quả các mẫu composít sử dụng các chất chống cháy đều cho hàm lượng tro còn lại cao hơn so với mẫu EP. Lớp than hình thành trong quá trình cháy của các mẫu composít có tác dụng bảo vệ vật liệu, hạn chế tác dụng của quá trình phân hủy nhiệt.



Hình 1. Ảnh SEM của các vật liệu composít trên nền nhựa epoxy sử dụng dẫn xuất DOPO và PEI-APP.



Hình 2. Kết quả phân tích nhiệt của các vật liệu. EP (A); EP/6PEI-APP.6HD5a (B); EP/6PEI-APP.6HD5c (C); EP/12PEI-APP (D).

Bảng 4. Dữ liệu phân tích nhiệt của các vật liệu

Mẫu	T _{max} (°C)	Hàm lượng chất rắn còn lại ở 700 °C (%)
EP	368,7	5,93
EP/12PEI-APP	337,3	13,34
EP/6PEI-APP.6HD5c	340,5	13,70
EP/6PEI-APP.6HD5a	349,5	16,22

Kết quả TG-dTG cũng cho phép giải thích cho tính chất cơ lý của các mẫu vật liệu. Kết quả tính chất cơ lý thu được trong Bảng 3 đã cho thấy, khi sử dụng các chất phụ gia chống cháy đã ảnh hưởng làm giảm cơ tính so với vật liệu EP ban đầu, theo chiều hướng giảm dần EP > EP/6PEI-EP.6HD5a > EP/6PEI-EP.6HD5c > EP/12PEI-APP. Kết quả TG-dTG cũng cho thấy kết quả này, với nhiệt độ xảy ra quá trình phân hủy nhiệt của các mẫu vật liệu tương ứng theo chiều hướng này là 368,7 °C > 349,5 °C > 340,5 °C > 337,3 °C. Nhiệt độ phân hủy cao hơn cho thấy khả năng bền nhiệt của mẫu tốt hơn, nhờ có cấu trúc vững chắc, thể hiện qua tính chất cơ lý tốt hơn, với lưu ý, độ bền nhiệt không tỷ lệ thuận với khả năng chống cháy.

4. Kết luận

Các dẫn xuất DOPO được tổng hợp từ phản ứng Pudovik đã cho kết quả khả quan khi hiệp đồng với PEI-APP làm chất chống cháy sử dụng cho nhựa epoxy. Với tổng hàm lượng phụ gia là 12% khối lượng (6% PEI-APP và 6% dẫn xuất DOPO 5a), vật liệu composit trên cơ sở nhựa epoxy thu được có khả năng chống cháy được cải thiện rõ rệt (đạt V0 theo phương pháp UL-94 và chỉ số LOI đạt 28,9%) so với nhựa epoxy và so với các mẫu sử dụng đơn lẻ các phụ gia PEI-APP hoặc dẫn xuất DOPO. Không những thế, vật liệu composit sử dụng tổ hợp PEI-APP và dẫn xuất DOPO 5a còn cho thấy tính chất cơ lý tốt hơn nhờ khả năng tương hợp tốt của dẫn xuất DOPO 5a với nền nhựa epoxy. Các kết quả thu được cũng có thể gợi mở tiềm năng ứng dụng của hệ chất chống cháy gồm dẫn xuất DOPO 5a kết hợp với PEI-APP cho các loại nhựa nền khác.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam theo đề tài mã số “TĐPCCC.03/21–23”.

Tài liệu tham khảo

- [1] T. R. Hull, R. J. Law, A. Bergman, Environmental Drivers for Replacement of Halogenated Flame

- Retardants, in: C. D. Papaspyrides, P. Kiliaris (Eds.), *Polymer Green Flame Retardants*, Elsevier, Amsterdam, 2014, pp. 119-179.
- [2] A. B. Morgan, Regulations and Other Developments/Trends/Initiatives Driving Non-Halogenated Flame Retardant use, in A. B. Morgan (Ed.), *Non-Halogenated Flame Retardant Handbook*, Wiley, New Jersey, 2022, pp. 1-22.
- [3] K. A. Salmeia, S. Gaan, An Overview of some Recent Advances in DOPO-Derivatives: Chemistry and Flame Retardant Applications, *Polym, Degrad, Stab*, Vol. 113, 2015, pp. 119-134, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.12.014>.
- [4] S. Wendels, T. Chavez, M. Bonnet, K. A. Salmeia, S. Gaan, Recent Developments in Organophosphorus Flame Retardants Containing P-C Bond and Their Applications, *Materials*, Vol. 10, 2017, pp. 784, <https://doi.org/10.3390/ma10070784>.
- [5] X. Xu, S. Wang, S. Ma, W. Yuan, Q. Li, J. Feng, J. Zhu, Vanillin-Derived Phosphorus-Containing Compounds and Ammonium Polyphosphate as Green Fire-Resistant Systems for Epoxy Resins with Balanced Properties, *Polym, Adv, Technol*, Vol. 30, 2019, pp. 264-278, <https://doi.org/10.1002/pat.4461>.
- [6] P. Wang, F. Yang, L. Li, Z. Cai, Flame-Retardant Properties and Mechanisms of Epoxy Thermosets Modified with Two Phosphorus-Containing Phenolic Amines, *J. Appl. Polym. Sci*, Vol. 133, 2016, pp. 43953, <https://doi.org/10.1002/app.43953>.
- [7] L. Li, S. Li, H. Wang, Z. Zhu, X. Yin, J. Mao, Low Flammability and Smoke Epoxy Resins with a Novel DOPO-Based Imidazolone Derivative, *Polym, Adv, Technol*, Vol. 32, 2021, pp. 294-303, <https://doi.org/10.1002/pat.5085>.
- [8] H. Wang, S. Li, Z. Zhu, X. Yin, L. Wang, Y. Weng, X. Wang, A Novel DOPO-Based Flame Retardant Containing Benzimidazolone Structure with High Charring Ability Towards Low Flammability and Smoke Epoxy Resins, *Polym, Degrad, Stab*, Vol. 183, 2021, pp. 109426, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109426>.
- [9] Y. Q. Shi, T. Fu, Y. J. Xu, D. F. Li, X. L. Wang, Y. Z. Wang, Novel Phosphorus-Containing Halogen-Free Ionic Liquid Toward Fire Safety Epoxy Resin with Well-Balanced Comprehensive Performance, *Chem, J. Eng*, Vol. 354, 2018, pp. 208-219, <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2018.08.023>.

- [10] Z. Yao, L. Qian, Y. Qiu, Y. Chen, B. Xu, Flame Retardant and Toughening Behaviors of Bio-Based DOPO-Containing Curing Agent in Epoxy Thermoset, *Polym, Adv, Technol*, Vol. 31, 2019, pp. 461-471, <https://doi.org/10.1002/pat.4782>.
- [11] D. Santiago, X. F. Francos, X. Ramis, J. M. Salla, M. Sangermano, Comparative Curing Kinetics and Thermal-Mechanical Properties of DGEBA Thermosets Cured with a Hyperbranched Poly(ethyleneimine) and an Aliphatic Triamine, *Thermochim, Acta*, Vol. 526, 2011, pp. 9-21, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.08.016>.
- [12] X. F. Francos, D. Santiago, F. Ferrando, X. Ramis, J. M. Salla, A. Serra, M. Sangermano, Xavier Fernández-Francos, David Santiago, Francesc Ferrando, Xavier Ramis, Josep M. Salla, Àngels Serra, Marco Sangermano, Network Structure and Thermomechanical Properties of Hybrid DGEBA Networks Cured with 1-methylimidazole and Hyperbranched Poly(ethyleneimine)s, *J. Polym, Sci. B: Polym, Phys*, Vol. 50, 2012, pp. 1489-1503, <https://doi.org/10.1002/polb.23145>.
- [13] F. N. Nguyen, A. M. Saks, J. C. Berg, Use of Polyethyleneimine Dendrimer as a Novel Graded-Modulus Interphase Material in Polymeric Composites, *J. Adhes, Sci. Technol*, Vol. 21, 2007, pp. 1375-1393, <https://doi.org/10.1163/156856107782313610>.
- [14] F. N. Nguyen, J. C. Berg, Novel Core-Shell (Dendrimer) Epoxy Tougheners: Processing and Hot-Wet Performance, *Compos, Part a Appl, Sci, Manuf*, Vol. 39, 2008, pp. 1007-1011, <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.03.005>.
- [15] F. G. Garcia, B. G. Soares, V. J. R. R. Pita, P. Sánchez, J. Rieumont, Mechanical Properties of Epoxy Networks Based on DGEBA and Aliphatic Amines, *J. Appl, Polym, Sci*, Vol. 106, 2007, pp. 2047-2055, <https://doi.org/10.1002/app.24895>.
- [16] C. H. Lin, C. C. Feng, T. Y. Hwang, Preparation, Thermal Properties, Morphology, and Microstructure of Phosphorus-Containing Epoxy/SiO₂ and Polyimide/SiO₂ Nanocomposites, *Eur, J. Polym*, Vol. 43, 2007, pp. 725-742, <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.12.030>.
- [17] S. Yang, J. Wang, S. Huo, M. Wang, J. Wang, Preparation and Flame Retardancy of a Compounded Epoxy Resin System Composed of Phosphorus/Nitrogen-Containing Active Compounds, *Polym, Degrad, Stab*, Vol. 121, 2015, pp. 398-406, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.10.006>.
- [18] 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, *Polym, Degrad, Stab*, Vol. 131, 2016, pp. 62-70, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.07.004>.