

# TỐI ƯU HÓA HỆ PHỤ GIA CHẬM CHÁY TRONG CHẾ TẠO MÀNG PHỦ CHẬM CHÁY THÂN THIỆN MÔI TRƯỜNG

KS. Lê Cao Chiến; TS. Trịnh Minh Đạt; KS. Lê Thị Song Hà; KS. Vũ Ngọc Quỳnh  
TT. Vật liệu hữu cơ và Hóa phẩm xây dựng, Viện Vật liệu xây dựng

Nhân bài ngày 04/11/2014, chấp nhận đăng ngày 10/04/2015

## TÓM TẮT

Quá trình chế tạo màng phủ chậm cháy trên cơ sở chất tạo màng hệ nước phụ thuộc nhiều yếu tố như: tỷ lệ chất tạo màng, tỷ lệ dung môi pha loãng, tỷ lệ phụ gia chậm cháy, điều kiện công nghệ và tỷ lệ các loại phụ gia cải thiện màng phủ khác.... Trong đó, tính chất chậm cháy của màng phủ thuộc nhiều nhất vào tỷ lệ các thành phần phụ gia chậm cháy bao gồm: Ammonium Polyphosphat (APP), Pentaerythritol (PER) và Melamin (ME). Kết hợp các kết quả nghiên cứu thực nghiệm và ứng dụng qui hoạch thực nghiệm để tìm cấp phối tối ưu. Từ kế hoạch bậc nhất hai mức tối ưu cho thấy hàm mục tiêu ít bị ảnh hưởng bởi tỷ lệ dung môi pha loãng. Sau đó, tối ưu hóa hai tỷ lệ APP, PER bằng phương pháp kế hoạch bậc hai tâm xoay. Kết quả cho thấy tỷ lệ sử dụng APP tối ưu là 0,574 và tỷ lệ PER là 0,156 so với tổng lượng phụ gia chậm cháy sử dụng. Chất tạo màng chế tạo theo cấp phối tối ưu được phủ lên mẫu gỗ cho thấy tính chậm cháy đạt mức V-0 theo ANSI/UL94:2010 và màng phủ sau khô không ảnh hưởng đến màu sắc bề mặt gỗ.

Từ khóa: Phụ gia chậm cháy, màng phủ chậm cháy, qui hoạch thực nghiệm trực giao bậc II tâm xoay.

## ABSTRACT

The formulation of waterborne flame retardant coating depends on many factors such as the ratio of binder, water dilution ratio, flame retardant additives ratio, technological conditions and other additives ratio etc. This study focused on the optimization of ingredient additives which include: Ammonium Polyphosphates (APP), Pentaerythritol (PER), Melamine (ME) and water dilution ratio (Water/Binder-WB). The formulation for the flame retardant coating was optimized by combining the results from laboratory studies with the experimental design. A two-level full factorial design for three factors showed that the objective function was not much affected by water dilution ratio. Afterwards Central Composite Design based response surface methodology (RSM) was used in optimizing the APP ratio and PER ratio. The results showed that the optimal ratio of APP and PER were respectively 0.574 and 0.156. The flame retardant coating fabricated using the optimal formulation was covered on the wood samples. Its properties reached the level V-0 according to ANSI/UL94:2010 and the coating after being dried did not affect wood grain colour.

**Keywords:** Flame retardant coating, optimization, experimental design, wood coatings.

## 1. Giới thiệu

Theo thống kê của Cục phòng cháy chữa cháy và cứu nạn cứu hộ, trong năm 2013 cả nước xảy ra gần 2600 vụ cháy tăng gần 10% so với năm 2012, làm chết 124 người và bị thương 349 người. Thiệt hại về tài sản ước tính hơn 1500 tỷ đồng. Năm 2013 những vụ cháy liên quan đến nhà cao tầng, chợ, trung tâm thương mại, khu chung cư có chiều hướng gia tăng

Với tình hình cháy nổ xảy ra ngày càng tăng như hiện nay, đặc biệt thường xảy ra ở những tòa nhà cao tầng, các cửa hàng, siêu thị,... cùng với công tác chữa cháy đang gặp rất nhiều khó khăn về cả người và phương tiện, thì biện pháp cấp bách được đề cao là công tác phòng cháy, đây là biện pháp tích cực chủ động, cơ bản và hiệu

quả nhất. Tuy việc phòng cháy triệt để phải loại trừ được toàn bộ các nguồn gốc gây cháy ra khỏi các hoạt động của con người, nhưng thực tế người ta vẫn chưa làm được điều đó, vì đây là một vấn đề hết sức phức tạp, khó khăn. Nhiều vụ cháy xảy ra do nguyên nhân ngoài khả năng khống chế của con người như: động đất, núi lửa, sét đánh... Vì thế, song song với công tác nghiên cứu giải quyết tận gốc các nguồn gốc gây cháy và nổ, người ta đã và đang tiến hành sử dụng các vật liệu chậm cháy trong các hoạt động của đời sống con người, nhằm hạn chế đến mức thấp nhất hậu quả do các vụ cháy gây ra. Một trong số các vật liệu chậm cháy được sử dụng phổ biến trên thế giới là sơn và màng phủ chậm cháy.

Qua nghiên cứu lý thuyết và thực nghiệm thăm dò, nhóm nghiên cứu nhận thấy rằng có nhiều yếu tố ảnh

hường đến tính chất chậm cháy của màng phủ khi sử dụng trên vật liệu gỗ. Trong đó tỷ lệ sử dụng các phụ gia chậm cháy APP, PER và ME có ảnh hưởng lớn đến đặc tính chậm cháy của màng phủ. Để số thí nghiệm khảo sát là ít nhất mà vẫn xác định được các điều kiện tối ưu với hàm mục tiêu là tối thiểu độ tổn hao khối lượng sau cháy, nhóm nghiên cứu đã sử dụng phương pháp qui hoạch thực nghiệm, xác định được phương trình hồi qui đang tuyến tính hoặc phi tuyến, từ đó cho phép xác định được cấp phủ tối ưu trong chế tạo màng phủ với mục tiêu nêu trên

Quá trình khảo sát, phân tích số liệu và tính toán tối ưu nhóm nghiên cứu sử dụng phần mềm MS Excel và Maple 17.0.

**2. Vật liệu và phương pháp thí nghiệm**

**2.1. Nguyên vật liệu chính và dụng cụ thử nghiệm**

- Chất tạo màng: nhũ tương Vinyl Acrylic và Vinyl Axetat Veova - EMULTEX 8200 của hãng Synthomer (Anh). Phụ gia chậm cháy là hệ phụ gia tương phẳng gồm 3 tác nhân: tác nhân axit hóa Amonium polyphosphate (APP) - là dạng APP II có liên kết chéo / nhánh của SinoHarvest (Trung Quốc), phụ gia cacbon hóa Pentaerythritol (PER) của Shandong Xinruida Chemical (Trung Quốc) và phụ gia nở phẳng melamin (ME) của Metal & Plastic Co., Nanjing Aoshuo., Ltd... (Trung Quốc).

- Dụng cụ thử nghiệm là đèn đốt Busen

**2.2. Phương pháp nghiên cứu**

**2.2.1. Nghiên cứu lý thuyết**

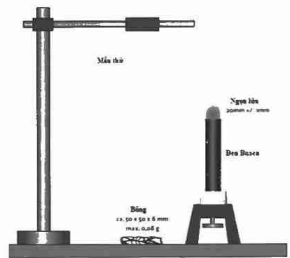
Nghiên cứu lý thuyết cơ chế cháy vật liệu gỗ, nguyên lý và các cơ chế chậm cháy của các loại phụ gia chậm cháy phổ biến hiện nay như phụ gia hệ gốc halogen, hệ phụ gia gốc photpho, hệ phụ gia hydroxit kim loại và hệ phụ gia

gốc nitơ. Trên cơ sở đó, nhóm nghiên cứu đã thực hiện các nghiên cứu thăm dò trên hệ phụ gia kết hợp giữa hệ phụ gia gốc phospho và hệ phụ gia gốc nitơ cho phép xác định sơ bộ các giá trị chế tạo màng phủ, hạn chế số lượng thí nghiệm xa vùng tối ưu, trong đó tỷ lệ các cấu tử trong hệ phụ gia chậm cháy sử dụng là quan trọng nhất. Chẳng hạn, khi chế tạo màng phủ chậm cháy tương phẳng thì tỷ lệ APP thường từ 0,4 đến 0,7, tỷ lệ PER từ 0,15 đến 0,25 và tỷ lệ ME từ 0,14 đến 0,24 [1, 2, 3, 4, 5].

**2.2.2. Nghiên cứu thực nghiệm**

**a) Phương pháp thử nghiệm [6]**

- Mẫu được giữ thẳng đứng và đặt ngọn lửa mỗi ở cuối mẫu thử. Ngọn lửa mỗi được duy trì trong 10s. Sau đó, khi ngọn lửa trên mẫu thử tắt tiếp tục đốt thêm 10s nữa. Mỗi lần thử trên 5 mẫu thử. Mức yêu cầu chia thành 3 mức (Bảng 1).



Hình 1. Phương pháp thử nghiệm ANSI/UL94:2010 đánh giá mức V-0, V-1, V-2

**Bảng 1. Các mức yêu cầu trong tiêu chuẩn ANSI/UL94:2010**

Kí hiệu	Yêu cầu
V-0	<ul style="list-style-type: none"> <li>Mẫu phải không cháy quá 10s sau một trong hai lần mỗi lửa</li> <li>Tổng thời gian cháy không vượt quá 50s cho toàn bộ 5 mẫu thử</li> <li>Mẫu không được cháy thành ngọn lửa hoặc cháy hồng đến đầu kẹp mẫu</li> <li>Mẫu không được nhỏ giọt đốt cháy bông</li> <li>Không có mẫu nào cháy hồng lưu lại quá 30s sau khi bỏ lửa mỗi</li> </ul>
V-1	<ul style="list-style-type: none"> <li>Mẫu phải không cháy quá 30s sau một trong hai lần mỗi lửa</li> <li>Tổng thời gian cháy không vượt quá 250s cho toàn bộ 5 mẫu thử</li> <li>Mẫu không được cháy thành ngọn lửa hoặc cháy hồng đến đầu kẹp mẫu</li> <li>Mẫu không được nhỏ giọt đốt cháy bông</li> <li>Không có mẫu nào cháy hồng lưu lại quá 60s sau khi bỏ lửa mỗi</li> </ul>
V-2	<ul style="list-style-type: none"> <li>Mẫu phải không cháy quá 30s sau một trong hai lần mỗi lửa</li> <li>Tổng thời gian cháy không vượt quá 250s cho toàn bộ 5 mẫu thử</li> <li>Mẫu không được cháy thành ngọn lửa hoặc cháy hồng đến đầu kẹp mẫu</li> <li>Mẫu có thể nhỏ giọt đốt cháy bông</li> <li>Không có mẫu nào cháy hồng lưu lại quá 60s sau khi bỏ lửa mỗi</li> </ul>

- Xác định độ tổn hao khối lượng sau cháy: Que thử là các thanh bằng tre có kích thước 125mm × 13mm × 5mm. Que thử được sấy khô tới điều kiện không đổi trước khi tiến hành phủ dung dịch nghiên cứu. Sau đó que thử được phủ bằng 2 lớp màng phủ. Tiến hành để khô sau 48h và sấy khô tới khối lượng không đổi, cân khối lượng mẫu thử -  $m_0$  (g). Tiến hành thử cháy theo phương pháp UL94 - phương pháp đốt theo chiều dọc để xác định mức V-0, V-1, V-2. Sau khi kết thúc quá trình đốt cháy, tiến hành cân lại khối lượng mẫu thử -  $m_1$  (g). Độ tổn hao khối lượng sau cháy được xác định bằng công thức:

$$\Delta m = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100, \%$$

b) Quy hoạch thực nghiệm:

Như đã nêu trên, quá trình chế tạo màng phủ phụ thuộc vào nhiều yếu tố, trong đó các yếu tố về tỷ lệ các cấu tử trong hệ phụ gia chậm cháy ảnh hưởng nhiều nhất đến tính chậm cháy của sản phẩm tạo thành. Tiến hành quy hoạch thực nghiệm cấp I cho các nghiên cứu ban đầu. Để có mô tả tương thích bằng những mặt phi tuyến, phải tiến hành quy hoạch thực nghiệm cấp II nhằm giải quyết những vấn đề mà quy hoạch cấp I không giải quyết được. Nhằm cung cấp tối đa các thông tin để người nghiên cứu đạt được kết quả tốt nhất, nhanh nhất và tiết kiệm nhất, nhóm nghiên cứu đã lựa chọn phương án quy hoạch thực nghiệm trực giao cấp II để tính toán tối ưu với 3 yếu tố tỷ lệ các cấu tử APP, PER, và tỷ lệ dung môi pha loãng trong hệ phụ gia chậm cháy lựa chọn

3. Kết quả nghiên cứu

3.1. Kế hoạch thực nghiệm bậc nhất hai mức tối ưu

Để thực hiện kế hoạch thực nghiệm bậc nhất và nhằm giảm bớt số lượng thí nghiệm, sau khi tiến hành các khảo sát thăm dò, nhóm nghiên cứu đã chọn các biến thực, biến mã và khoảng biến thiên của các biến thí nghiệm dựa theo [7, 8].

- Tỷ lệ APP trên tổng khối lượng bột (APP/B) mã hóa là  $X_1$ , thay đổi từ 0,55 đến 0,65.

- Tỷ lệ PER trên tổng khối lượng bột (PER/B) mã hóa là  $X_2$ , thay đổi từ 0,18 đến 0,22.

- Tỷ lệ chất tạo màng so với nước pha loãng (N/CTM) mã hóa là  $X_3$ , thay đổi từ 1,80 đến 2,80. Số thí nghiệm theo quy hoạch là:  $N = 2^k = 2^3 = 8$  thí nghiệm, từ đó xây dựng được bảng kế hoạch thực nghiệm.

Từ cấp phối thí nghiệm. Nhóm thực hiện đã tiến hành xác định độ tổn hao khối lượng sau cháy của mẫu thử sau phủ theo quy hoạch bậc nhất, được chỉ ra trong bảng 2.

3.1.1 Kiểm tra độ tin cậy của mô hình thực nghiệm theo chuẩn Cochran

Giả thiết mô hình thực nghiệm là đáng tin cậy, khi đó kỳ vọng và phương sai của  $\xi$  lần lượt là  $E\xi = 0$ ,  $D\xi = \sigma^2$ , nghĩa là  $\xi \sim N(0, \sigma^2)$ . Do đó ta tiến hành kiểm định giả thuyết  $H_0: D\xi = \sigma^2$ , đối thuyết  $H_1: D\xi \neq \sigma^2$ .

Từ các giá trị thực nghiệm thu được trong bảng, tiến hành kiểm tra độ tin cậy của các kết quả tìm được theo chuẩn số Cochran. Quá trình tính toán thu được  $G_{\text{obs}}$  -  $G_{\alpha}$ ; công nhận  $H_0$ , như vậy các giá trị thực nghiệm thu được là đáng tin cậy.

3.1.2. Tinh phương trình hồi quy của kế hoạch thực nghiệm bậc nhất

Phương trình hồi quy có dạng:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3$$

Trong đó Y là hàm mục tiêu - độ tổn hao khối lượng sau cháy khi phủ mẫu; và hệ số b đặc trưng cho ảnh hưởng của các yếu tố đến tính chất chậm cháy của hệ màng phủ. Được tính theo công thức sau:

$$b_0 = \frac{1}{N} \sum Y_i; b_1 = \frac{1}{N} \sum X_{1i} Y_i; b_m = \frac{1}{N} \sum X_m Y_i; b_{mk} = \frac{1}{N} \sum X_m X_k Y_i$$

Bảng 2. Kết quả thử nghiệm theo từng thí nghiệm

STT	Biến mã			Độ tổn hao khối lượng sau cháy, %				Phương sai ( $S_i^2$ )
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$\Delta m_1$	$\Delta m_2$	$\Delta m_3$	$\Delta \bar{m}$	
1	+1	+1	+1	31,23	30,95	30,47	30,88	0,15
2	-1	+1	+1	30,51	31,2	29,47	30,39	0,76
3	+1	-1	+1	40,12	39,24	40,17	39,84	0,27
4	-1	-1	+1	30,82	31,12	30,21	30,72	0,22
5	+1	+1	-1	30,12	29,99	31,01	30,37	0,31
6	-1	+1	-1	34,89	33,13	35,01	34,34	1,11
7	+1	-1	-1	43,17	44,22	43,41	43,60	0,30
8	-1	-1	-1	29,17	28,83	30,01	29,34	0,37

Từ số liệu thực nghiệm, áp dụng công thức ta có phương trình hồi quy của kế hoạch thực nghiệm bậc nhất có dạng như sau:

$$Y = 33,686 + 2,489X_1 - 2,188X_2 - 0,727X_3 - 3,359X_1X_2 - 0,085X_1X_3 - 0,133X_2X_3 + 1,200X_1X_2X_3$$

3.1.3. Kiểm tra tính có nghĩa của các hệ số trong phương trình hồi quy

Để kiểm tra tính có nghĩa của các hệ số trong phương trình hồi quy thu được, tiến hành kiểm định giả thuyết  $H_0$ :

$$\theta_j = 0, \text{ đối thuyết } H_1: \theta_j \neq 0. \text{ Ta có thống kê } t_{\theta_j} = \frac{b_j - \theta_j}{S_{b_j}} = \frac{b_j}{S_{b_j}}$$

(do  $\theta_j = 0$ ), do đó  $t_{\theta_j}$  tuân theo phân phối Student.

$t_{b_{\text{bảng}}} > t_{\theta_j}$  - Chấp nhận  $H_0$ , hay các hệ số  $b$  của biến nào trong phương trình hồi quy mà có  $|b_j| \leq S_{b_j} \times t_{b_{\text{bảng}}} = 1,407$ , thì hệ số đó không ảnh hưởng hoặc có ảnh hưởng không đáng kể đến hàm mục tiêu. Tiến hành loại bỏ các hệ số ảnh hưởng ít đến hàm mục tiêu thu được phương trình hồi quy rút gọn:

$$Y = 33,686 + 2,489X_1 - 2,188X_2 - 3,359X_1X_2$$

3.1.4. Kiểm tra tính tương hợp của mô hình

Để phương trình thu được phù hợp với thực nghiệm thì hai phương sai của chúng phải bằng nhau. Do đó giả thuyết  $H_0: S_{\text{ph}}^2 = S_{\text{th}}^2$ , đối thuyết  $H_1: S_{\text{ph}}^2 \neq S_{\text{th}}^2$ . Chọn thống

kê  $F_{\text{ph}} = \frac{S_{\text{ph}}^2}{S_{\text{th}}^2}$  tuân theo phân phối Fisher.

Tra bảng chuẩn số Fisher [9]  $F_{\alpha(1;2;2)}$  với mức ý nghĩa  $\alpha = 0,05$ ;  $f_1 = n - 1 = 4$ ,  $f_2 = m - 1 = 2$ , ta có  $F_{\text{bảng}} = F_{0,05(4;2)} = 19,25$ .

Vì có  $F_{\text{bảng}} = 19,3 > F_{\text{ph}} = 1,1451$  - Chấp nhận  $H_0$  - do đó mô hình thực nghiệm tìm được phản ánh đúng quy luật phụ thuộc bậc nhất của hàm mục tiêu độ tổn hao khối lượng sau cháy vào các biến thí nghiệm  $X_1, X_2$ .

3.2. Thí nghiệm tìm miền dừng

Từ kết quả thực nghiệm thu được, tiến hành thí nghiệm tìm vùng dừng với các kết quả thí nghiệm theo bảng 3.

Kết quả thực nghiệm cho thấy khi tỷ lệ APP/B = 0,59 và PER/B = 0,18, thu được độ tổn hao khối lượng sau

cháy nhỏ nhất. Do đó, sử dụng cấp phối này làm cấp phối tại tâm cho kế hoạch bậc hai để tìm điểm cực trị theo phương pháp đáp ứng bề mặt (RSM).

3.3. Kế hoạch thực nghiệm bậc hai tâm xoay

Từ kết quả khảo sát bậc nhất và thí nghiệm tìm miền dừng, nhóm nghiên cứu tiến hành thí nghiệm bậc hai với các tỷ lệ được lựa chọn như sau:

- Tỷ lệ tác nhân axit hóa APP/B mã hóa là  $X_1$  thay đổi từ 0,57 đến 0,61;

- Tỷ lệ tác nhân than hóa PER/B mã hóa là  $X_2$  thay đổi từ 0,16 đến 0,20;

- Tỷ lệ dung dịch chất tạo màng và bột, đề tài giữ nguyên tỷ lệ để khảo sát là 18/82;

- Tỷ lệ chất tạo màng và nước, đề tài giữ nguyên tỷ lệ khảo sát là 24,85/57,15.

Số điểm thí nghiệm là  $N = 2^k + 2k + m = 2^2 + 2 \cdot 2 + 5 = 13$  thí nghiệm.

Kết quả thí nghiệm độ tổn hao khối lượng sau cháy theo quy hoạch bậc hai trình bày trong Bảng 4.

3.3.1. Xác định phương trình hàm hồi quy bậc hai

Phương trình hồi quy có dạng:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{12}X_1X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2$$

Hệ số hồi quy trong đa thức bậc hai được xác định theo công thức sau [9, 10]:

$$b_0 = \frac{1}{N} \sum Y_i; \quad b_j = \frac{\sum_{i=1}^n X_{ij} Y_i}{\sum_{i=1}^n X_{ij}^2};$$

$$b_{ij} = \frac{\sum_{i=1}^n X_{ij} X_{ij} Y_i}{\sum_{i=1}^n (X_{ij})^2}; \quad b_{ii} = \frac{\sum_{i=1}^n X_{ii} X_{ii} Y_i}{\sum_{i=1}^n (X_{ii})^2}$$

Từ số liệu thực nghiệm, áp dụng công thức ta có phương trình hồi quy của kế hoạch thực nghiệm bậc hai có dạng như sau:

$$Y = 26,0898 + 3,4222X_1 + 2,7947X_2 - 1,0414X_1X_2 + 2,1166X_1^2 + 1,4797X_2^2$$

Bảng 3. Kết quả thử nghiệm tìm miền dừng

STT	APP/B	PER/B	Cấp phối màng phủ (g)					Tổn hao khối lượng sau cháy (%)
			N	CTM	APP	PER	ME	
1	0,65	0,22	57,15	24,85	11,70	3,96	2,34	34,34
2	0,59	0,18	57,15	24,85	10,62	3,24	4,14	30,01
3	0,50	0,16	57,15	24,85	9,00	2,88	6,12	31,56

Bảng 4. Kết quả thử nghiệm theo từng thí nghiệm

STT	Biến thực		Cấp phối thực nghiệm, (g)					Δm (%)
	APP/B	PER/B	CTM	N	APP	PER	ME	
1	0,61	0,20	57,15	24,85	10,98	3,60	3,42	37,89
2	0,57	0,20	57,15	24,85	10,25	3,60	4,14	33,23
3	0,61	0,16	57,15	24,85	10,98	2,88	4,14	35,22
4	0,57	0,16	57,15	24,85	10,26	2,88	4,86	26,39
5	0,618	0,18	57,15	24,85	11,12	3,24	3,64	37,22
6	0,562	0,18	57,15	24,85	10,12	3,24	4,64	27,40
7	0,59	0,208	57,15	24,85	10,62	3,74	3,64	35,72
8	0,59	0,152	57,15	24,85	10,52	2,74	4,64	26,63
9	0,59	0,18	57,15	24,85	10,62	3,24	4,14	20,56
10	0,59	0,18	57,15	24,85	10,62	3,24	4,14	22,97
11	0,59	0,18	57,15	24,85	10,62	3,24	4,14	21,03
12	0,59	0,18	57,15	24,85	10,62	3,24	4,14	24,99
13	0,59	0,18	57,15	24,85	10,62	3,24	4,14	21,08

3.3.2. Kiểm tra ý nghĩa các hệ số trong hàm hồi quy

Độ lệch tiêu chuẩn  $S_{y_j}$  của phân bố  $y_j$  được xác định theo công thức:

$$S_{y_j} = \sqrt{\frac{S_{y_j}^2}{\sum_{i=1}^{13} X_{ij}^2}}$$

Trong đó:

-  $\sum_{i=1}^{13} X_{ij}^2$  - tổng bình phương của vectơ cột  $X_j$  của ma trận thực nghiệm;

-  $S_{y_j}^2$  - phương sai lập:

$$S_{y_j}^2 = \frac{1}{m-1} \sum (Y_{ij} - \bar{Y}_j)^2 = \frac{13\ 6550}{4} = 3.4138$$

Để kiểm tra tính có nghĩa của các hệ số trong phương trình hồi quy thu được, tiến hành kiểm định giả thuyết  $H_0: \theta_j = 0$ , đối thuyết  $H_1: \theta_j \neq 0$ . Ta có thống kê:

$$t_{y_j} = \frac{b_j - \theta_j}{S_{y_j}} = \frac{b_j}{S_{y_j}}$$

(do  $\theta_j = 0$ ), do đó  $t_{y_j}$  tuân theo phân phối Student, tra bảng ta được chuẩn số Student là:  $t_{\alpha/2; n-5} = 2,132$  [9]. Tính hệ số phương sai của hệ số hồi quy

Hệ số  $b_{12}$  thu được ảnh hưởng không đáng kể đến hàm mục tiêu, do đó có thể loại bỏ hệ số  $b_{12}$  trong phương trình hàm mục tiêu, vậy phương trình hàm hồi quy bậc hai về tổn hao khối lượng sau cháy của hệ màng phủ nghiên cứu như sau:

$$Y = 26,0898 + 3,4222X_1 + 2,7947X_2 + 2,1166X_1^2 + 1,4797X_2^2$$

3.3.3. Kiểm tra tính tương hợp của mô hình theo chuẩn số Fisher

Để phương trình thu được phù hợp với thực nghiệm thì hai phương sai của chúng phải bằng nhau. Do đó giả thuyết  $H_0: S_{mnh}^2 = S_{\theta_j}^2$ , đối thuyết  $H1: S_{mnh}^2 \neq S_{\theta_j}^2$ . Chọn thống kê

$$F_{\theta_j} = \frac{S_{mnh}^2}{S_{\theta_j}^2}$$

tuân theo phân phối Fisher.

Phương sai mô hình được tính theo công thức:

$$S_{mnh}^2 = \frac{\sum (Y_i - \bar{Y})^2}{N - 1}$$

Với phương sai mô hình tính toán được:

$$S_{mnh}^2 = \frac{\sum (Y_i - \bar{Y})^2}{N - 1} = \frac{163\ 9108}{13 - 5} = 20.4889$$

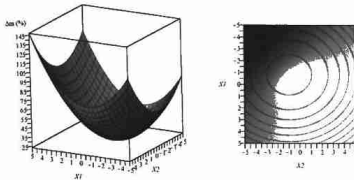
Kết quả tính toán thu được  $F_{\text{bính}} = 6,04 > F_n = 6,0019$  - Chấp nhận  $H_0$  - do đó mô hình thực nghiệm tìm được phản ánh đúng quy luật phụ thuộc của hàm mục tiêu độ tổn hao khối lượng sau cháy vào các biến thí nghiệm  $X_1, X_2$ .

Từ phương trình hồi quy bậc hai thu được, sử dụng phần mềm Maple 17.0. Biểu diễn ảnh hưởng của tỷ lệ phụ gia APP/B và tỷ lệ phụ gia PER/B tới hàm mục tiêu của hệ màng phủ nghiên cứu như hình 2 và hình 3

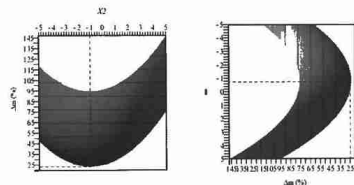
Hàm hồi quy về độ suy giảm khối lượng sau cháy khi phủ mẫu lên mẫu thử đạt giá trị cực tiểu tại  $X_1 = -0,8$  và  $X_2 = -1,2$ . Vì vậy nhóm nghiên cứu đã sử dụng các giá trị này làm căn cứ xác định cấp phối tối ưu trong nghiên cứu chế tạo màng phủ (Bảng 5).

Bảng 5. Kết quả cấp phối tối ưu trong chế tạo màng phủ chậm cháy

Biến mã		Tỷ lệ		Cấp phối tối ưu, (%)				
$X_1$	$X_2$	APP/B	PER/B	CTM	N	APP	PER	ME
-0,8	-1,2	0,574	0,156	57,15	24,85	10,33	2,81	4,86



Hình 2. Bề mặt thể hiện sự phụ thuộc của tỷ lệ phụ gia APP và PER đến tính chất chậm cháy của hệ màng phủ



Hình 3. Ảnh hưởng của biến mã đến tính chất chậm cháy của hệ màng phủ

#### 4. Kết luận

- Quá trình xác định cấp phối tối ưu của hệ phụ gia chậm cháy là giai đoạn quan trọng nhất trong quy trình công nghệ chế tạo màng phủ chậm cháy, quyết định đến tính chất chậm cháy của màng phủ;

- Sử dụng phương pháp quy hoạch thực nghiệm trực giao bậc 2 tám xoay, nhóm nghiên cứu đã xác định được các tỷ lệ tối ưu cho cấp phối chế tạo màng phủ như sau: tỷ lệ phụ gia APP là 10,33%, tỷ lệ phụ gia PER là 2,81% và tỷ lệ phụ gia ME là 4,86% so với tổng khối lượng thành phần cấp phối. Với tỷ lệ này, khi áp dụng màng phủ lên vật liệu nhựa hay gỗ, thử nghiệm khả năng chậm cháy theo tiêu chuẩn ANSI/UL94:2010, mẫu thử có độ suy giảm khối lượng cháy thấp nhất, đồng thời đạt mức V-0, là mức cao nhất trong phương pháp thử cháy dọc theo tiêu chuẩn. Ngoài ra, màng phủ sau khô không màu nên không ảnh hưởng đến ngoại quan sản phẩm và phù hợp để ứng dụng phủ bảo vệ đồ nội, ngoại thất gỗ thành phẩm./.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Guojian Wang, Jiayun Yang, "Influences of molecular weight of epoxy binder on fire protection of waterborne intumescent fire resistive coating", *Surface & Coatings Technology* 206, pp 2146-2151, 2012.
- [2]. Guojian Wang, Yilong Wang, Jiayun Yang, "Influences of polymerization degree of ammonium polyphosphate on fire protection of waterborne intumescent fire resistive coating", *Surface & Coatings Technology* 206, pp 2275-2280, 2012.
- [3]. Chih-Shen Chuang et al, "Fire retardancy and CO/CO2 emission of intumescent coatings on thin plywood panel with waterborne vinyl acetate-acrylic resin", *Wood Sci Technol* 47, pp 353-367, 2013.
- [4]. Gilman, J.W and Kashiwagi, "Intumescent flame retardant", a Biweekly capsule newsletter highlighting NIST activities, research and service - *Fire Science*, 1997.
- [5]. Camino G., Costa L., Martinasso G., "Intumescent Fire retardant Systems", *Polymer Degradation and Stability*, 23, 359-376, 1989.
- [6]. UL 94-2010 Standard for Safety, Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances, Underwriters Laboratories Inc, 2010.
- [7]. Gopal K, Kanji, "100 STATISTICAL TESTS", SAGE Publications Ltd, 2006.
- [8]. GS, TSHK, Nguyễn Minh Tuyền, "Giáo trình Phương pháp Quy hoạch thực nghiệm", NXB Xây dựng, 2007.
- [9]. PGS, TS, Bùi Minh Trí, "Xác suất thống kê và quy hoạch thực nghiệm", NXB Khoa học và kỹ thuật, 2005.