

EFFECT OF DIBUTYL PHTHALATE AND DIOCTYL PHTHALATE PLASTICIZER RATIOS ON THE PROPERTIES OF NITROCELLULOSE-BASED ADHESIVES

Luu Van Tuynh^{1*}, Phan Van Truong¹, Nguyen Van Thanh¹, Nguyen Trung Thuy²

¹Institute of Tropical Durability - Joint Vietnam-Russia Tropical Science and Technology Research Center

²Air Force - Air Defence Academy

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 19/9/2025	This study focuses on evaluating the effects of the plasticizers dibutyl phthalate and dioctyl phthalate on the properties of nitrocellulose-based adhesives, with the aim of optimizing application performance under Vietnam's hot and humid conditions. Adhesive samples containing 20-60% plasticizer by weight (relative to nitrocellulose) were examined for viscosity, adhesion strength, and film flexibility. In particular, the samples were tested for their sealing ability in aqueous environments and their thermal-humidity resistance when applied to black powder charges. The results showed that dibutyl phthalate achieved optimal performance at a ratio of 33-36%, producing stable films with fast drying time, good moisture resistance, and high mechanical strength. Dioctyl phthalate performed well at 43-46%, but exhibited longer drying times and tended to lose stability at higher concentrations. Compared to dioctyl phthalate, dibutyl phthalate demonstrated superior transparency, durability, and protective capability under harsh environmental conditions, while requiring a lower dosage - making it more suitable for industrial production and defense-related applications. The results of this research provide a scientific basis for selecting suitable plasticizers in nitrocellulose adhesive formulations and support the development of specialized bonding materials for use in harsh environmental conditions.
Revised: 24/10/2025	
Published: 27/10/2025	
KEYWORDS	
Nitrocellulose-based adhesives	
Plasticizer	
Dibutyl phthalate	
Dioctyl phthalate	
Phthalate ester	

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA TỶ LỆ THÀNH PHẦN CHẤT HÓA ĐEO DIBUTYL PHTHALATE VÀ DIOCTYL PHTHALATE ĐẾN TÍNH CHẤT KEO TRÊN CƠ SỞ NITROCELLULOSE

Luu Văn Tuynh^{1*}, Phan Văn Trường¹, Nguyễn Văn Thành¹, Nguyễn Trung Thủy²

¹Viện Độ bền Nhiệt đới - Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga, ²Học viện Phòng không - Không quân

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 19/9/2025	Nghiên cứu này tập trung đánh giá ảnh hưởng của chất hóa dẻo dibutyl phthalate và dioctyl phthalate, đến các tính chất của keo trên cơ sở nitrocellulose, nhằm tối ưu hóa hiệu quả ứng dụng trong điều kiện nhiệt ẩm đặc trưng tại Việt Nam. Các mẫu keo chứa từ 20-60% chất hóa dẻo (tính theo khối lượng nitrocellulose) được khảo sát về độ nhớt, độ bền kết dính, độ linh hoạt của màng keo. Đặc biệt, các mẫu keo được kiểm tra khả năng tạo độ kín trong môi trường nước và khả năng chịu nhiệt ẩm khi phủ lên bầu thuốc đen. Kết quả cho thấy dibutyl phthalate đạt hiệu quả tối ưu ở tỷ lệ 33-36%, tạo màng keo ổn định, khô nhanh, chống ẩm tốt và có độ bền cơ học cao. Dioctyl phthalate cho hiệu quả tốt ở tỷ lệ 43-46%, nhưng có thời gian khô kéo dài và dễ mất ổn định ở hàm lượng cao. So với dioctyl phthalate, dibutyl phthalate có ưu điểm vượt trội về độ trong suốt, độ bền và khả năng bảo vệ trong môi trường khắc nghiệt, đồng thời sử dụng với hàm lượng thấp hơn, phù hợp cho sản xuất công nghiệp và ứng dụng trong lĩnh vực quốc phòng. Các kết quả nghiên cứu trong bài báo này góp phần định hướng cho việc lựa chọn chất hóa dẻo phù hợp trong chế tạo keo nitrocellulose, đồng thời định hướng phát triển vật liệu kết keo chuyên dụng cho môi trường khắc nghiệt, với tiềm năng ứng dụng trong quốc phòng.
Ngày hoàn thiện: 24/10/2025	
Ngày đăng: 27/10/2025	
TỪ KHÓA	
Keo trên cơ sở nitrocellulose	
Chất hóa dẻo	
Dibutyl phthalate	
Dioctyl phthalate	
Phthalate ester	

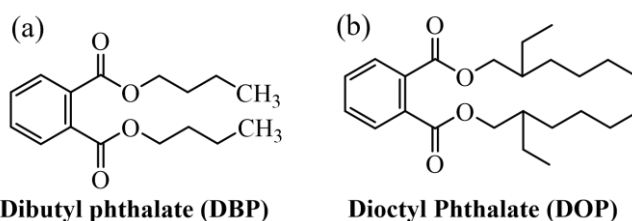
DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.13646>

* Corresponding author. Email: luutuynhmta@gmail.com

1. Giới thiệu

Keo trên cơ sở nitrocellulose (NC) là một loại polymer este hóa từ cellulose, nổi bật với đặc tính khô nhanh, tạo màng bền chắc và khả năng kết dính tốt với các bề mặt phân cực [1]-[3]. Trong lĩnh vực sản xuất quốc phòng, loại keo này đóng vai trò như một lớp phủ bảo vệ cho các thành phần nhạy cảm như ngòi nổ, thuốc đen, thuốc nổ và thuốc phóng [4]. Lớp phủ này hoạt động như một màng chắn chống ẩm hiệu quả, ngăn chặn sự xâm nhập của hơi nước từ môi trường bên ngoài - yếu tố gây suy giảm hiệu năng, độ ổn định và tuổi thọ của vật liệu nổ. Đồng thời, lớp phủ nitrocellulose còn có tác dụng ổn định hóa học cho các thành phần nhạy cảm như thuốc nổ và thuốc phóng, hạn chế quá trình oxy hóa và phân hủy không mong muốn trong quá trình lưu kho hoặc vận chuyển [5]. Tuy nhiên, trong điều kiện khí hậu nhiệt đới nóng ẩm đặc trưng của Việt Nam, các hệ keo nitrocellulose truyền thống đang bộc lộ một số hạn chế đáng kể. Cụ thể, độ bám dính của màng keo lên các bề mặt kim loại hoặc vật liệu nền có xu hướng suy giảm theo thời gian do ảnh hưởng của độ ẩm cao và nhiệt độ biến động. Khả năng chống thấm của lớp phủ cũng giảm dần, dẫn đến hiện tượng thẩm thấu hơi nước vào bên trong cấu trúc vật liệu, gây ảnh hưởng đến độ ổn định hóa học của các thành phần nổ [6], [7].

Trước thực trạng đó, việc nghiên cứu và chế tạo một hệ keo phủ mới có tính chất bám dính tốt hơn, ổn định hơn và tương thích với điều kiện môi trường Việt Nam là rất cần thiết. Đây không chỉ là yêu cầu về mặt kỹ thuật mà còn là yếu tố đảm bảo độ an toàn và hiệu quả sử dụng trong các sản phẩm quốc phòng. Trong thành phần hệ keo nitrocellulose, các chất hóa dẻo đóng vai trò quan trọng trong việc điều chỉnh các đặc tính cơ lý của màng keo sau khi tạo thành. DBP (Dibutyl phthalate) và DOP (Diethyl phthalate) là hai chất hóa dẻo thuộc nhóm phthalate ester với cấu trúc phân tử như biểu diễn trong Hình 1, thường được sử dụng để tăng độ mềm dẻo, độ bám dính và khả năng tạo màng của hệ keo [8]-[10].



Hình 1. Cấu trúc phân tử của DBP và DOP

Chính vì vậy, trong bài báo này, nhóm tác giả nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ hai chất hóa dẻo DBP và DOP đến các tính chất của hệ keo trên cơ sở nitrocellulose để tối ưu hóa công thức keo, hướng đến việc cải tiến hiệu năng sử dụng trong điều kiện thực tế nhiệt ẩm. Các khảo sát được thực hiện với các tỷ lệ khối lượng chất hóa dẻo là 20%, 30%; 40%; 50%; và 60% nhằm đánh giá sự ảnh hưởng của các chất hóa dẻo đến tính chất màng keo và hệ keo trên cơ sở nitrocellulose. Đặc biệt, nhóm nghiên cứu đã thực hiện kiểm tra độ kín của màng keo khi phủ bảo vệ khỏi thuốc đen, đồng thời đánh giá khả năng chịu nhiệt ẩm của hệ keo theo tiêu chuẩn TCVN 7699-2-30:2007 [11], hướng đến ứng dụng hiệu quả hơn trong điều kiện môi trường đặc thù tại Việt Nam.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Hóa chất

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu bao gồm: Nitrocellulose NC1/4 ($[C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n$, Merck, Đức), Dibutyl phthalate (DBP, $C_{16}H_{22}O_4$, Sigma-Aldrich, Mỹ), Diethyl phthalate (DOP, $C_{24}H_{38}O_4$, Sigma-Aldrich, Mỹ), Butyl acetate ($C_6H_{12}O_2$, Singapore), xylene ($C_6H_4(CH_3)_2$, Singapore), Ethyl acetate ($C_4H_8O_2$, Xilong, Trung Quốc), nhựa maleic biến tính M113 (Việt Nam), nhựa Alkyd-QA-111-60 (Trung Quốc), phụ gia 2020- Silicone-based defoamer (Evonik, Đức), và phụ gia 3030- Leveling agent (BYK-Chemie, Đức).

2.2. Chế tạo keo trên cơ sở nitrocellulose với tỷ lệ DBP và DOP khác nhau

Trong khuôn khổ bài báo này, chúng tôi trình bày quy trình chế tạo keo nitrocellulose nhằm khảo sát ảnh hưởng của chất hóa dẻo DBP và DOP đến tính chất hệ keo. Tỷ lệ nhựa alkyd và nhựa maleic được cố định ở mức 10% so với khối lượng nitrocellulose loại NC1/4. Hàm lượng chất hóa dẻo DBP hoặc DOP được thay đổi theo các mức 20%, 30%, 40%, 50% và 60% (so với khối lượng nitrocellulose), với hàm lượng chất rắn của keo được hiệu chỉnh trong khoảng $22 \pm 2\%$. Từ đó, các công thức phối trộn cụ thể được xây dựng như trình bày trong Bảng 1 và Bảng 2.

Dung môi nền được phối trộn từ butyl acetate, xylene và ethyl acetate theo tỷ lệ 2:2:1, khuấy nhẹ 10 phút. Sau đó, thêm nhựa maleic, nhựa alkyd và phụ gia 2020 (chống tạo bọt), 3030 (tăng độ mịn), khuấy 10–15 phút. Nitrocellulose NC1/4 được bổ sung từ từ, khuấy liên tục 1 giờ để tạo dung dịch trong, đồng nhất. Chất hóa dẻo DBP hoặc DOP được thêm theo tỷ lệ trong Bảng 1 và Bảng 2, khuấy tiếp 30 phút. Hỗn hợp được đóng kín, để yên 72 giờ để ổn định. Dung dịch keo thu được trong, không phân lớp hay lắng cặn, được lọc và bảo quản trong bình sạch, kín, nơi khô thoáng, tránh ánh sáng và nhiệt.

Bảng 1. Bảng % khối lượng các thành phần của các hệ keo trên cơ sở nitrocellulose với tỷ lệ DBP khác nhau

Ký hiệu mẫu	Khối lượng từng thành phần				
	NC1/4	DBP	Nhựa alkyd	Nhựa Maleic	Dung môi
M0	100	0	10	10	425,5
DBP20	83,3	16,7	8,3	8,3	413,4
DBP30	77,0	23,0	7,7	7,7	409,2
DBP40	71,5	28,5	7,1	7,1	404,9
DBP50	66,7	33,3	6,7	6,7	402,1
DBP60	62,5	37,5	6,25	6,25	398,9

Bảng 2. Bảng % khối lượng các thành phần của các hệ keo trên cơ sở nitrocellulose với tỷ lệ DOP khác nhau

Ký hiệu mẫu	Khối lượng từng thành phần				
	NC1/4	DBP	Nhựa alkyd	Nhựa Maleic	Dung môi
M0	100	0	10	10	425,5
DOP20	83,3	16,7	8,3	8,3	413,4
DOP30	77	23	7,7	7,7	409,2
DOP40	71,5	28,5	7,1	7,1	404,9
DOP50	66,7	33,3	6,7	6,7	402,1
DOP60	62,5	37,5	6,25	6,25	398,9

2.3. Nghiên cứu tính chất keo chế tạo được

Các mẫu keo chế tạo được nghiên cứu đánh giá tính chất chất lượng theo Tiêu chuẩn kỹ thuật Nga TU 6-10-1293-78 [12]. Một mẫu keo 50 mL được rót vào ống thủy tinh dung tích 100 mL và quan sát dưới ánh sáng khuếch tán để đánh giá độ trong, độ đồng nhất, hiện tượng lắng, độ đục và sự phân tách pha. So sánh màu sắc theo thang iodine được thực hiện theo tiêu chuẩn GOST 19266-73 [13]. Độ nhớt của mẫu keo được xác định theo GOST 8420-74 [14] bằng thiết bị đo độ nhớt VZ-246. Hàm lượng chất không bay hơi được xác định theo GOST 17537-72 [15]. Giá trị axit được xác định theo phương pháp B của GOST 23955-80 [16] nhằm xác định lượng axit tự do thông qua phản ứng trung hòa với dung dịch KOH 0,01 N. Thời gian khô đạt cấp độ 3 được xác định theo GOST 19007-73 [17]. Độ bám dính giữa vải và gỗ được đánh giá theo TY 6-10-1293-78 [18]. Thêm nữa, các mẫu keo được phủ đều lên kính (90×120 mm, dày 1,2 mm) và để khô ở 20°C trong 1 giờ, đạt mức khô cấp 3. Độ dẻo được đánh giá bằng cách uốn gấp mẫu 180° liên tiếp 5 lần để mô phỏng khả năng chịu biến dạng cơ học. Ngoài ra, các liên kết đặc trưng của mẫu keo được nghiên cứu thông qua phổ FT-IR (PerkinElmer SpectrumTwo TM).

2.4. Kiểm tra độ kín trong môi trường nước và đánh giá thử nghiệm nhiệt ẩm chu kỳ của màng keo khi bảo vệ bầu thuốc đen

Phương pháp kiểm tra độ kín của màng keo nitrocellulose chế tạo được thực hiện nhằm đánh giá khả năng bảo vệ bầu thuốc đen khỏi sự xâm nhập của nước trong điều kiện môi trường ẩm. Thử nghiệm được tiến hành theo quy trình do nhà máy Z121 xây dựng, kết hợp với kiểm tra độ ổn định nhiệt ẩm. Cụ thể, bầu thuốc đen được phủ các màng keo sẽ được ngâm trong nước ở độ sâu 100 mm, duy trì nhiệt độ khoảng 30 °C trong thời gian 24 giờ. Sau khi ngâm, mẫu được vớt lên, lau khô bằng giấy thấm và tiếp tục sấy ở nhiệt độ 30 °C trong 30 phút. Sau khi các mẫu đạt yêu cầu về độ kín, các mẫu vật liệu được đưa vào thử nghiệm nhiệt ẩm trong 72 giờ theo tiêu chuẩn TCVN 7699-2-30:2007 [11]. Sau quá trình, các mẫu được theo dõi định kỳ để ghi nhận những thay đổi về hình dạng, màu sắc, độ bám dính hoặc các đặc tính cơ lý khác.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Ảnh hưởng của chất hóa dẻo DBP và DOP đến đặc tính của các hệ keo chế tạo được

Bảng 3. Bảng số liệu các đặc tính của các hệ keo M0, DBP20, DBP30, DBP40, DBP50, DBP60, DOP20, DOP30, DOP40, DOP50 và DOP60 theo chỉ tiêu kỹ thuật

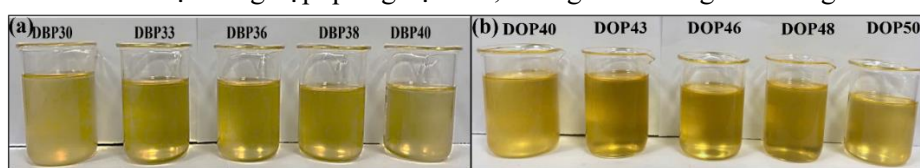
Chỉ tiêu kỹ thuật	M0	DBP20	DBP30	DBP40	DBP50	DBP60	DOP20	DOP30	DOP40	DOP50	DOP60	Yêu cầu cần đạt
Màu theo thang Iodine	Sáng hơn	Sáng hơn	Sáng hơn	Sáng hơn	Sáng hơn	Sáng hơn	Sáng hơn	Sáng hơn	Sáng hơn	Sáng hơn	Sáng hơn	≤1400 mg I2/100mL
Độ nhớt phễu BZ1,s Hàm	195 ± 2	119,75 ± 2	78,5 ± 1	63,29 ± 1	32,26 ± 0,5	16,75 ± 0,5	135,66 ± 2	98,12 ± 2	76,4 ± 1	60,61 ± 1	33,82 ± 0,5	60-80
lượng chất không bay hơi, %	23,28 ± 0,05	22,38 ± 0,05	22,15 ± 0,05	22 ± 0,05	21,82 ± 0,05	21,67 ± 0,5	22,39 ± 0,06	22,15 ± 0,05	21,9 ± 0,05	21,8 ± 0,05	21,69 ± 0,05	20-23
Chỉ số axit, mgKOH/g	0,15 ± 0,001	0,14 ± 0,001	0,14 ± 0,001	0,13 ± 0,001	0,12 ± 0,001	0,12 ± 0,001	0,14 ± 0,001	0,14 ± 0,001	0,13 ± 0,001	0,12 ± 0,001	0,12 ± 0,001	≤ 0,5
Thời gian khô cấp 3 Độ bền kết	18 ± 0,5	22 ± 0,5	25 ± 0,5	33 ± 0,5	50 ± 1	Không khô	21 ± 0,5	28 ± 0,5	35 ± 0,5	58 ± 1	Không khô	≤ 60
đính vải với gỗ, N/m	605,3 ± 10	898,1 ± 15	1250,7 ± 15	1915,7 ± 15	2504,2 ± 15	515,7 ± 10	795,8 ± 10	1098,7 ± 15	1512,3 ± 15	2044,2 ± 15	602,6 ± 10	≥ 637

Bảng 3 tổng hợp các đặc tính của hệ keo chế tạo so với chỉ tiêu kỹ thuật tiêu chuẩn. Với hệ keo sử dụng DBP, khi tăng hàm lượng từ 20% lên 30% và 40%, độ nhớt giảm từ 119,75 xuống 78,50 và 63,29 giây (đạt yêu cầu 60–80 giây), trong khi độ bền kết dính tăng từ 898,1 lên 1250,7 và đạt 1915,7 N/m (vượt chuẩn ≥ 637 N/m). Tuy nhiên, ở mức 50% và 60%, độ nhớt giảm quá thấp (32,26 và 16,75 giây), thời gian khô tăng lên 50 phút và mẫu DBP60 không khô, cho thấy mất ổn định màng keo. Do đó, vùng tỷ lệ 30–40% là tối ưu cho DBP. Tương tự, hệ keo sử dụng DOP cho thấy độ nhớt giảm từ 98,12 xuống 76,40 và 60,61 giây khi tăng hàm lượng từ 30% lên 40% và 50%, đều nằm trong giới hạn kỹ thuật. Độ bền kết dính tăng từ 1098,7 lên 1512,3 và đạt 2044,2 N/m. Tuy nhiên, ở mức DOP60, độ nhớt giảm còn 33,82 giây và mẫu không khô, cho thấy hiện tượng quá hóa dẻo. Vì vậy, vùng 40–50% là phù hợp để khảo sát DOP, đảm bảo hiệu năng kết dính và độ ổn định của hệ keo. Các kết quả này là do chất hóa dẻo DBP và DOP có vai trò làm giảm lực tương tác giữa các chuỗi polymer nitrocellulose, từ đó làm tăng độ linh động phân tử, giảm độ nhớt và cải thiện khả năng tạo màng mềm dẻo [19] – [21]. Khi hàm lượng chất hóa dẻo vượt quá mức tối ưu, hiện tượng quá hóa dẻo xảy ra, làm suy giảm cấu trúc polymer, giảm độ kết dính và cản trở quá trình bay hơi dung môi, dẫn đến màng keo kém ổn định. Dựa

trên kết quả khảo sát ban đầu, vùng tỷ lệ DBP (30–40%) và DOP (40–50%) cho thấy hiệu năng kết dính và độ ổn định tốt.

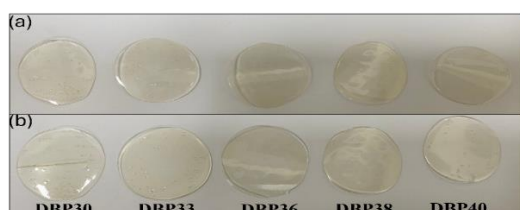
3.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của chất hóa dẻo DBP và DOP đối với hệ keo trên cơ sở nitrocellulose trong khoảng tỷ lệ tối ưu

Dựa trên khảo sát ban đầu, nhóm nghiên cứu tiếp tục đánh giá ảnh hưởng của DBP trong hệ keo nitrocellulose với các tỷ lệ 30%, 33%, 36%, 38% và 40% và ảnh hưởng của DOP trong hệ keo nitrocellulose với các tỷ lệ 40%, 43%, 46%, 48% và 50%. Hình ảnh các mẫu DBP30 đến DBP40 (Hình 2.a) cho thấy màu sắc và độ trong suốt không thay đổi rõ rệt khi tăng hàm lượng DBP, do DBP là chất lỏng không màu, hòa tan tốt, không phản ứng với các thành phần khác và phân tán đều trong hệ keo. Tương tự như vậy thì với các mẫu DOP40, DOP43, DOP46, DOP48 và DOP50 (Hình 2.b) màu sắc và độ trong suốt cũng không có sự khác biệt. Điều này chứng minh DBP và DOP có độ tương hợp quang học cao, không ảnh hưởng đến vẻ ngoài sản phẩm.

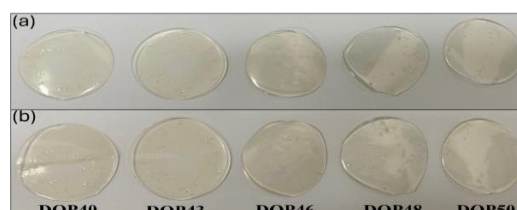


Hình 2. Hình ảnh các mẫu keo (a) DBP30, DBP33, DBP36, DBP38, DBP40 và (b) DOP40, DOP43, DOP46, DOP48, DOP50

Các mẫu DBP30-DBP40, DOP40–DOP50 được uốn gấp 5 lần ở góc 180° để mô phỏng biến dạng cơ học thực tế, nhằm đánh giá độ linh hoạt và độ bền màng keo ở các tỷ lệ khác nhau. Hình 3 hiển thị hình ảnh các màng keo DBP30, DBP33, DBP36, DBP38, DBP40 trước và sau khi uốn gấp mẫu ở góc 180° liên tiếp 5 lần. Từ hình ảnh cho thấy mẫu DBP30 xuất hiện vết rạn rõ ràng trên màng keo, trong khi các mẫu còn lại DBP33, DBP36, DBP38, DBP40 với tỷ lệ DBP cao hơn không quan sát thấy có dấu hiệu rạn nứt. Kết quả này là do chất hóa dẻo DBP có khả năng chèn vào giữa các chuỗi polymer, làm giảm lực tương tác giữa chúng và tăng khoảng cách giữa các mạch polymer [8], [9]. Nhờ đó, vật liệu trở nên mềm dẻo hơn, dễ uốn cong mà không bị phá vỡ cấu trúc. Khi hàm lượng DBP tăng, độ linh hoạt của màng keo được cải thiện rõ rệt, giúp vật liệu chịu được biến dạng cơ học mà không xuất hiện vết nứt.



Hình 3. Hình ảnh (a) trước và (b) sau khi uốn gấp mẫu ở góc 180° liên tiếp 5 lần của các mẫu màng keo DBP30, DBP33, DBP36, DBP38, DBP40

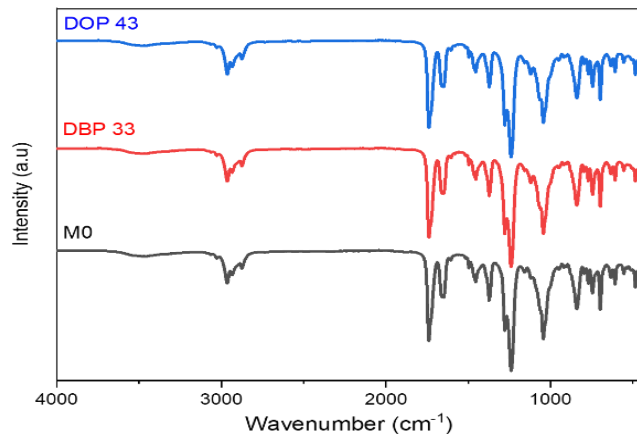


Hình 4. Hình ảnh (a) trước và (b) sau khi uốn gấp mẫu ở góc 180° liên tiếp 5 lần của các mẫu màng keo DOP40, DOP43, DOP46, DOP48, DOP50

Dựa trên kết quả phần 3.1 và các nghiên cứu trước về DBP, nhóm tiếp tục khảo sát ảnh hưởng của DOP trong khoảng 40–50%, với các mức cụ thể: 40%, 43%, 46%, 48% và 50%. Các mẫu màng keo tương ứng (DOP40–DOP50) được uốn gấp 5 lần ở góc 180° để mô phỏng biến dạng cơ học thực tế. Hình ảnh các mẫu DOP40–DOP50 trước và sau khi uốn gấp được thể hiện trong Hình 4. Kết quả cho thấy chỉ mẫu màng keo DOP40 xuất hiện vết rạn nhẹ, trong khi các mẫu còn lại không có dấu hiệu rạn nứt. Điều này cho thấy DOP bắt đầu phát huy hiệu quả hóa dẻo rõ rệt từ tỷ lệ 43% trở lên. DOP là một chất hóa dẻo có cấu trúc phân tử dài (Hình 1.b), giúp tăng khoảng cách giữa các chuỗi polymer nitrocellulose, từ đó làm giảm lực tương tác nội phân tử và tăng độ linh hoạt của màng keo [21]. Khi được sử dụng ở mức phù hợp, DOP giúp màng keo duy trì trạng thái

mềm dẻo, chịu được biến dạng mà không bị phá vỡ cấu trúc. Việc không xuất hiện vết rạn ở các mẫu màng keo DOP43, DOP46, DOP48, DOP50 cho thấy khả năng tương thích tốt giữa DOP và nitrocellulose, và hiệu quả của việc cải thiện tính cơ học của keo trong điều kiện ứng suất lặp lại.

Hình 5 biểu diễn phổ FT-IR của các mẫu M0, DBP 33 và DOP 43. Phổ FT-IR của mẫu M0 (không chứa DBP hay DOP) thể hiện rõ các dao động đặc trưng của nitrocellulose. Cụ thể, các đỉnh tại 1660 cm^{-1} và 1280 cm^{-1} được quy gán cho dao động kéo giãn bất đối xứng và đối xứng của nhóm nitrate ($-\text{NO}_3$). Đỉnh tại 840 cm^{-1} phản ánh dao động hóa trị của liên kết NO, đặc trưng cho cấu trúc ester nitrate. Trong vùng $1200\text{--}950\text{ cm}^{-1}$, xuất hiện các dải phổ liên quan đến nhóm hydroxyl còn dư của nitrocellulose, với dao động O-H kéo giãn nằm trong khoảng $3600\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$. Ngoài ra, có sự khác biệt rõ rệt giữa các vân phổ trong vùng $1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, được gán cho dao động hóa trị của liên kết C-O trong vòng glucopyranose, và vùng $750\text{--}690\text{ cm}^{-1}$, có liên quan đến dao động đặc trưng của nhóm nitrate [22]. Việc bổ sung DBP và DOP trong các mẫu đại diện DBP33 và DOP43 không làm thay đổi hình dạng phổ FT-IR của nitrocellulose, do cả hai chất hóa dẻo này không tạo liên kết cộng hóa trị với khung phân tử cellulose. Với cấu trúc phân tử ổn định, DBP và DOP chỉ tương tác với nitrocellulose thông qua lực Van der Waals hoặc tương tác vật lý, không hình thành liên kết hóa học mới. Do đó, không xuất hiện thêm các đỉnh hấp thụ mới trong phổ FT-IR sau khi bổ sung các chất hóa dẻo này.



Hình 5. Phổ FT-IR của các mẫu keo M0, DBP33 và DOP43



Hình 6. Hình ảnh các mẫu bầu thuốc đen được phủ các mẫu keo chế tạo được ngâm trong nước sau 24 giờ

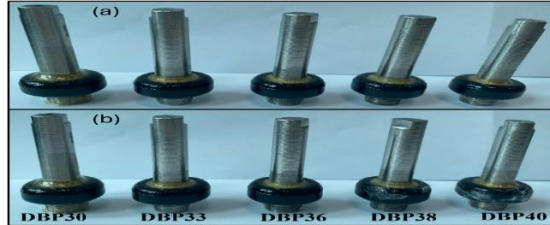
3.3. Nghiên cứu độ kín trong môi trường nước và thử nghiệm nhiệt ẩm các mẫu keo phủ trên bầu thuốc đen

Bảng 4. Bảng kết quả khối lượng trước và sau ngâm của bầu thuốc đen được phủ các mẫu keo chế tạo được ngâm trong nước sau 24 giờ

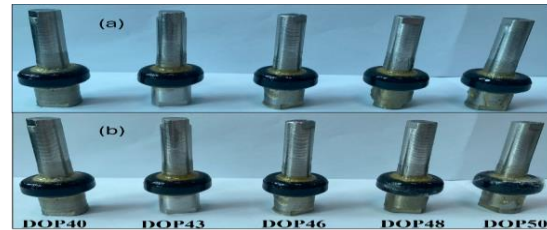
Khối lượng	DBP30	DBP33	DBP36	DBP38	DBP40	DOP40	DOP43	DOP46	DOP48	DOP50
Trước (gam)	34,68	34,63	34,71	34,66	34,68	34,66	34,70	34,66	34,65	34,72
Sau (gam)	34,70	34,64	34,72	34,67	34,69	34,67	34,72	34,68	34,66	34,73

Nghiên cứu đồng thời đánh giá khả năng bảo vệ bầu thuốc đen, yếu tố quan trọng đối với độ ổn định và an toàn của sản phẩm quốc phòng. Hình ảnh các bầu thuốc đen được phủ các màng keo và kết quả khối lượng kiểm tra được thể hiện trong Hình 6 và Bảng 4 cho thấy tất cả các mẫu đều đạt yêu cầu kỹ thuật, với mức tăng khối lượng sau khi ngâm nước dao động từ 0,01 đến 0,02 gam thấp hơn nhiều so với ngưỡng cho phép. Cụ thể, các mẫu DBP30, DBP33, DBP36, DBP38 và DBP40 đều có sai lệch khối lượng không vượt quá 0,02 gam. Tương tự, các mẫu DOP40, DOP43, DOP46, DOP48 và DOP50 cũng cho kết quả tương đương. Điều này chứng minh rằng

màng keo chế tạo được không chỉ có khả năng chống thấm nước hiệu quả mà còn duy trì độ ổn định cao trong điều kiện môi trường ẩm kéo dài, phù hợp với khí hậu nhiệt đới gió mùa, độ ẩm cao quanh năm của Việt Nam.



Hình 7. Hình ảnh bầu thuốc đen (a) ngay khi phủ 72 giờ và (b) sau khi chạy nhiệt ẩm DBP30, DBP33, DBP36, DBP38, DBP40



Hình 8. Hình ảnh bầu thuốc đen (a) sau khi phủ 72 giờ và (b) sau khi chạy nhiệt ẩm các mẫu keo DOP40, DOP43, DOP46, DOP48, DOP50

Sau khi các mẫu đạt tiêu chuẩn được thử nghiệm chạy nhiệt ẩm, tính chất của các keo DBP30, DBP33, DBP36, DBP38, DBP40 chế tạo được cũng được đánh giá trong điều kiện thực tế bằng cách phủ trực tiếp các mẫu keo lên bề mặt bầu thuốc đen sau 72 giờ, như thể hiện trong Hình 7.a. Sau khi phủ 72 giờ, các mẫu tiếp tục được chạy nhiệt ẩm, các mẫu thu được như trong Hình 7.b. Kết quả cho thấy DBP30 tạo màng giòn nhẹ, độ linh hoạt thấp; DBP33 cho màng ổn định, cân bằng giữa độ cứng và độ dẻo; DBP36 tạo màng mềm, bám tốt, linh hoạt cao và kết dính tốt. Tuy nhiên, ở tỷ lệ DBP 38–40%, màng keo trở nên quá mềm, xuất hiện hiện tượng chảy dầu và dính bông, đặc biệt DBP40 dễ hư hỏng, không đảm bảo khả năng bảo vệ và bám dính, có thể quan sát cụ thể trên Hình 7.b. Kết quả này là do chất hóa dẻo DBP làm giảm nhiệt độ chuyển thủy tinh và tăng thể tích tự do trong mạng lưới polymer, giúp vật liệu mềm hơn và linh hoạt hơn [21]. Tuy nhiên, khi tỷ lệ DBP cao, DBP làm suy yếu liên kết giữa các chuỗi polymer của NC, dẫn đến giảm độ bền cơ học và khả năng bám dính. Các quan sát cùng với kết quả đo đạc trên cho thấy tỷ lệ DBP khoảng 36% không chỉ tối ưu về độ bám dính mà còn đảm bảo tính ổn định của màng keo trong điều kiện nhiệt ẩm thực tế.

Hình ảnh thực tế của các mẫu keo chứa thành phần hóa dẻo DOP cũng được đánh giá thông qua nghiên cứu phủ trực tiếp các mẫu keo DOP40, DOP43, DOP46, DOP48, DOP50 lên bề mặt bầu thuốc đen và chạy nhiệt ẩm, như thể hiện trong Hình 8.a và Hình 8.b. Quan sát cho thấy mẫu DOP40 tạo màng hơi cứng, dễ nứt cạnh do tỷ lệ DOP chưa đủ để hóa dẻo hiệu quả. Mẫu DOP43 có màng ổn định, đàn hồi tốt, cho thấy tỷ lệ này phù hợp để làm mềm màng keo mà vẫn giữ độ bền cơ học. DOP46 cho màng mềm, bám tốt, không bong mép, đạt độ linh hoạt cao trong điều kiện nhiệt ẩm. Tuy nhiên, từ DOP48 trở đi, màng bắt đầu dính nhẹ, kém ổn định bề mặt; DOP50 trở nên quá mềm, xuất hiện trượt mép do quá hóa dẻo, làm giảm độ bền liên kết. Kết quả này phù hợp với cơ chế DOP làm giảm nhiệt độ chuyển thủy tinh (T_g) của nitrocellulose, tăng độ mềm và khả năng biến dạng, nhưng khi vượt ngưỡng tối ưu sẽ gây mất ổn định mạng polymer.

4. Kết luận

Màng keo DBP cho thấy hiệu quả tối ưu trong khoảng tỷ lệ 33–36%, với độ nhớt ổn định (63–78 giây), độ bền kết dính cao (1250–1915 N/m), thời gian khô nhanh (25–33 phút), và tạo màng keo linh hoạt, trong suốt, không nứt gãy khi uốn. Màng keo DBP cũng duy trì độ kín tốt khi phủ lên bầu thuốc đen trong điều kiện nhiệt ẩm, với mức thấm ẩm không vượt quá giới hạn cho phép ($\leq 0,05$ g). Mẫu DBP36 đặc biệt nổi bật với độ bám dính tốt, khả năng chịu biến dạng cao và độ ổn định lâu dài. Trong khi đó, DOP đạt hiệu quả ở tỷ lệ 43–46%, nhưng thời gian khô kéo dài (35–58 phút) và dễ mất ổn định khi hàm lượng cao ($\geq 48\%$), gây hiện tượng chảy dầu, mềm quá mức và giảm khả năng bảo vệ.

DBP có khối lượng phân tử nhỏ hơn, thâm nhập tốt hơn vào mạng nitrocellulose, đạt hiệu quả hóa dẻo ở tỷ lệ thấp hơn, giúp tiết kiệm nguyên liệu và tăng độ ổn định. Nhờ hiệu năng cao ở hàm

lượng thấp, DBP là lựa chọn phù hợp hơn cho sản xuất công nghiệp và ứng dụng quốc phòng trong khí hậu nhiệt đới.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trung tâm Nhiệt đới Việt Nam – Nga, mã số ĐB.N1.24/24.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] X. Zhang, Y. Zhou, Z. Li, J. Zhu, J. Ren, X. Duan, J. Shen, X. Duan, and C. Pei, "High-performance, formaldehyde-free, multi-functional nitrocellulose adhesive in various environments," *Chemical Engineering Journal*, vol. 511, 2025, Art. no. 162064.
- [2] E. B. Secor, T. Z. Gao, A. E. Islam, R. Rao, S. G. Wallace, J. Zhu, K. W. Putz, B. Maruyama, and M. C. Hersam, "Enhanced conductivity, adhesion, and environmental stability of printed graphene inks with nitrocellulose," *Chemistry of Materials*, vol. 29, pp. 2332-2340, 2017.
- [3] Z. Wang, T. Zhang, B. Zhao, and Y. Luo, "Effect of nitrocellulose (NC) on morphology, rheological and mechanical properties of glycidyl azide polymer based energetic thermoplastic elastomer/NC blends," *Polym. Int.*, vol. 66, pp. 705-711, 2017.
- [4] X. Liang, H. Jiang, X. Pan, *et al.*, "Analysis and characterization of nitrocellulose as binder optimized by 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 143, pp. 113–126, 2021.
- [5] C. Pu, X. Meng, Y. Luan, *et al.*, "Mechanism and influence factors of mechanical sensitivity of nitrocellulose," *Cellulose*, vol. 32, pp. 5903–5915, 2025.
- [6] V. A. Malchevsky, "Mechanical Properties of Nitrocellulose Composite Materials," in *Processing by Centrifugation*, L. L. Regel, and W. R. Wilcox eds., Springer, Boston, MA, 2021.
- [7] L. F. M. Silva and C. Sato, *Design of Adhesive Joints Under Humid Conditions*, Springer Berlin, Heidelberg, vol. 461, 2013.
- [8] I. F. Etuk and U. E. Inyang, "Applications of various plasticizers in the plastic industry-review," *Int. J. Eng. Mod. Technol.(IJEMT)*, vol. 10, pp. 38-54, 2024.
- [9] C. J. Howick, "Plasticizers," in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley-Interscience, 2025, pp.1-36.
- [10] W. Xu, H. Luo, H. Chen, *et al.*, "Unveiling the influence of nitrogen content of nitrocellulose on the permeation and migration of dibutyl phthalate in oblate spherical propellants," *Journal of Materials Science*, vol. 59, pp. 17782–17796, 2024.
- [11] General Department of Standards, Metrology and Quality, *TCVN 7699-2-30:2007. Environmental testing - Part 2-30: Tests - Test A: Damp heat, cyclic (12 h+ 12 h cycle)*, (in Vietnamese), 2007.
- [12] Ministry of Chemical Industry, *TU 6-10-1293-78. Nitro Adhesive AK-20 – Technical Specifications*. USSR, 1978.
- [13] Gosstandart, *GOST 19266-73. Paint and Varnish Materials – Method for Determining Color Using the Iodometric Scale*. USSR, 1973.
- [14] Gosstandart, *GOST 8420-74. Paint and Varnish Materials – Methods for Determining Conditional Viscosity (with Amendments No. 1 and 2)*. USSR, 1974.
- [15] Gosstandart, *GOST 17537-72. Paint and Varnish Materials – Methods for Determining the Mass Fraction of Volatile and Non-Volatile, Solid, and Film-Forming Substances*. USSR, 1972.
- [16] Gosstandart, *GOST 23955-80 (ST SEV 1444-87). Paint and Varnish Materials – Methods for Determining Acid Number*. USSR, 1980.
- [17] Gosstandart, *GOST 19007-73. Paintwork materials — Method for determination of drying time and degree*. USSR, 1973.
- [18] Ministry of Chemical Industry, *TY 6-10-1293-78. Nitrocellulose Adhesive AK-20 – Technical Specifications*. USSR, 1978.
- [19] M. Ema, "Antiandrogenic effects of dibutyl phthalate and its metabolite, monobutyl phthalate, in rats," *Congenital anomalies*, vol. 42, no. 4, pp. 297–308, 2002.
- [20] National Center for Biotechnology Information, *Dibutyl Phthalate. PubChem Compound Summary for CID 3026*, 2024.
- [21] R. Wei, S. Huang, and Z. Wang, "Effect of plasticizer dibutyl phthalate on the thermal decomposition of nitrocellulose," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 134, pp. 953–969, 2025.
- [22] M. López-López, M. A. F. de la Ossaa, J. S. Galindoa, J. L. Ferrandoa, A. Vegaa, M. Torrea, and C. García-Ruiz, "New protocol for the isolation of nitrocellulose from gunpowders: Utility in their identification," *Talanta*, vol. 81, pp. 1742–1749, 2010.