



Ngày nhận bài: 28/9/2026; Ngày thẩm định: 19/10/2026; Ngày nhận đăng: 23/10/2026.

NGHIÊN CỨU CƠ CHẾ PHÂN HỦY NHIỆT PHA KHÍ CỦA TRIPHENYLPHOSPHINE OXIDE BẰNG PHƯƠNG PHÁP GFN2-XTB NHẪM ỨNG DỤNG TRONG VẬT LIỆU CHỐNG CHÁY

Đại úy, ThS NGUYỄN HỮU HIỆU

Khoa Khoa học cơ bản và Ngoại ngữ, Học viện Phòng cháy chữa cháy và Cứu nạn cứu hộ

*Tác giả liên hệ: Nguyễn Hữu Hiệu (Email: hieunh@daihocpecc.edu.vn)

Tóm tắt: Triphenylphosphine oxide (TPPO) đã được ghi nhận có tác dụng chống cháy chủ yếu ở pha khí trong một số hệ polyester và trong các thí nghiệm ngọn lửa pha tạp TPPO. Nghiên cứu này sử dụng GFN2-xTB để khảo sát giai đoạn chuyển TPPO thành các cấu tử phosphorus nhỏ thông qua ba lần phân cắt đồng ly P-C: $TPPO \rightarrow P(O)Ph_2\cdot \rightarrow P(O)Ph\cdot \rightarrow PO\cdot$. Các cấu tử được tối ưu trong pha khí; biến đổi hình học, điện tích riêng phần và năng lượng phân ly được phân tích, đồng thời đường phản ứng được thăm dò bằng NEB. TPPO tối ưu có $r(P-O) = 1,469 \text{ \AA}$ và $r(P-C)$ trung bình $= 1,822 \text{ \AA}$. Khi các nhóm phenyl lần lượt tách ra, liên kết P-C còn lại kéo dài đến $1,848 \text{ \AA}$, còn P-O chỉ biến đổi trong khoảng $1,455-1,472 \text{ \AA}$. Năng lượng phân ly của R1, R2 và R3 lần lượt là 107,35; 61,04 và 92,21 kcal/mol; bước đầu đòi hỏi năng lượng lớn nhất. Các hồ sơ NEB tăng gần đơn điệu và không có cực đại nội tại rõ, nên các giá trị trên được dùng như năng lượng phân ly đầu-cuối, không phải năng lượng hoạt hóa. Chuỗi tính toán giữ lại khung P-O và dẫn đến sự phát sinh gốc $PO\cdot$, một gốc đã được chứng minh có vai trò ức chế ngọn lửa tại pha khí. Kết quả này phù hợp với các quan sát thực nghiệm về ngọn lửa đã phát hiện PO , đồng thời ghi nhận $H\cdot$ và $OH\cdot$ giảm khi có TPPO, qua đó nối quá trình phân hủy TPPO với cơ chế ức chế gốc ở pha khí.

Từ khóa: TPPO, GFN2-xTB, gốc tự do, cơ chế chống cháy pha khí, PO , phân hủy nhiệt, polymer chống cháy.

Abstract: Triphenylphosphine oxide (TPPO) has been reported to exert its flame-retardant effect predominantly in the gas phase in several polyester systems and in TPPO-doped flame experiments. In this study, GFN2-xTB was used to investigate the conversion of TPPO into small phosphorus-containing species through three consecutive homolytic P-C bond cleavages: $TPPO \rightarrow P(O)Ph_2\cdot \rightarrow P(O)Ph\cdot \rightarrow PO\cdot$. The gas-phase structures were optimized, and changes in molecular geometry, partial charges, and dissociation energies were analyzed. The corresponding reaction pathways were also explored using the nudged elastic band (NEB) method. Optimized TPPO has a P-O bond length of $1.469 \text{ \AA}$ and an average P-C bond length of $1.822 \text{ \AA}$. As the phenyl groups are successively removed, the remaining P-C bond elongates to $1.848 \text{ \AA}$, whereas the P-O bond varies only within the range of $1.455-1.472 \text{ \AA}$. The dissociation energies of R1, R2, and R3 are 107.35, 61.04, and 92.21 kcal/mol, respectively, with the first cleavage requiring the largest amount of energy. The NEB profiles increase nearly monotonically and show no distinct internal maximum; therefore, these values are interpreted as endpoint dissociation energies rather than activation energies. Throughout the calculated sequence, the P-O unit is retained, and the pathway ultimately produces the $PO\cdot$ radical, which is known to participate in gas-phase flame inhibition. This result is consistent with flame experiments in which PO has been detected, and the concentrations of $H\cdot$ and $OH\cdot$ have been found to decrease in the presence of TPPO, thereby linking TPPO decomposition to radical-inhibition chemistry in the gas phase.

Keywords: TPPO, GFN2-xTB, Free radicals, Gas-phase flame-retardant mechanism, PO , Thermal decomposition, Flame-retarded polymers.

1. Đặt vấn đề

Trong quá trình cháy của polymer, nhiệt từ ngọn lửa truyền trở lại bề mặt vật liệu, duy trì quá trình nhiệt phân và tạo các sản phẩm bay hơi dễ cháy. Khi đi vào vùng phản ứng, các sản phẩm này bị oxy hóa qua mạng phản ứng gốc, trong đó $H\cdot$, $O\cdot$ và $OH\cdot$ giữ vai trò quan trọng; phản ứng phân nhánh $H\cdot + O_2 \rightarrow O\cdot + OH\cdot$ góp phần duy trì mật độ gốc hoạt động. Chất chống cháy chứa phosphorus có thể can thiệp vào vòng phản hồi này ở pha ngưng tụ, pha khí hoặc đồng thời ở cả hai pha. Ở pha khí, cơ chế thường gắn với sự hình thành các cấu tử phosphorus kích thước nhỏ có khả năng làm suy giảm nồng độ gốc hoạt động. Các tổng quan gần đây cho thấy mức đóng góp của từng cơ chế phụ thuộc mạnh vào cấu trúc chất chống cháy, trạng thái oxi hóa của P và nền polymer [1–3].

Triphenylphosphine oxide (TPPO) là trường hợp phù hợp để khảo sát riêng nhánh pha khí. Trên poly(ethylene terephthalate) (PET), TPPO làm giảm khả năng duy trì cháy nhưng chỉ gây thay đổi nhỏ đối với động học nhiệt phân của polymer [4,5]. Bostic cũng cho thấy hiệu ứng chống cháy biểu hiện chủ yếu sau khi các sản phẩm chứa phosphorus đi vào pha hơi [6]. Vì vậy, trong nghiên cứu này PET/TPPO được dùng như hệ thực nghiệm tham chiếu cho hoạt tính pha khí của TPPO, chứ không phải là đối tượng mô phỏng. Phần tính toán chỉ khảo sát TPPO cô lập sau khi đã đi vào pha khí; tương tác trực tiếp giữa TPPO và PET không được đưa vào mô hình.

Ở cấp độ ngọn lửa, Shmakov và cộng sự ghi nhận sự suy giảm nồng độ $H\cdot$ và $OH\cdot$ khi một lượng nhỏ TPPO được đưa vào ngọn lửa CH_4 /không khí/ N_2 ; vùng phản ứng đồng thời mở rộng và nhiệt độ sau ngọn lửa giảm [7,8]. Trong các hệ organophosphorus khác, PO, PO_2 , HOPO và $HOPO_2$ cũng đã được phát hiện trong vùng cháy và được đưa vào các cơ chế động học ức chế gốc [9–11]. Gần đây, Tomasik và cộng sự cho thấy ở một hệ phosphoramidate trên cotton, sự hình thành $PO\cdot$ phụ thuộc mạnh vào tương tác với nền và không xuất hiện từ các cấu tử P(V) cô lập theo đường đơn phân tử [12]. Kết quả này không thể chuyển trực tiếp sang TPPO, nhưng cho thấy đường tạo $PO\cdot$ cần được xem xét cùng điều kiện vật

liệu và môi trường phản ứng. Với TPPO, khoảng trống cần làm rõ vẫn là bước chuyển từ một phân tử mang ba nhóm phenyl sang các cấu tử phosphorus nhỏ trước khi mạng phản ứng ức chế gốc diễn ra.

Để khảo sát riêng giai đoạn phân mảnh nội tại này, nghiên cứu sử dụng GFN2-xTB, một mô hình hóa học lượng tử liên kết chặt mở rộng bán thực nghiệm, tự nhất quán, được phát triển cho tính nhanh cấu trúc và năng lượng của các hệ phân tử [13,14]. Chuỗi phân cắt đồng ly P–C được khảo sát nhằm theo dõi biến đổi cấu trúc quanh P và xác định năng lượng cần cho từng lần tách phenyl. Kết quả được đối chiếu với các quan sát thực nghiệm về TPPO trong PET và trong ngọn lửa; không sử dụng một phương pháp hóa học lượng tử khác làm chuẩn so sánh. Mục tiêu của bài báo là xác định liệu có một nhánh phân ly khả dĩ từ TPPO tới $PO\cdot$ trong pha khí và bước nào đòi hỏi năng lượng lớn nhất trên nhánh phản ứng đã chọn.

2. Phương pháp tính toán

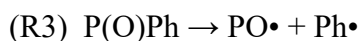
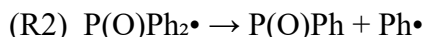
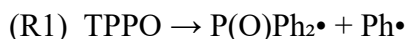
2.1. Mô hình phân tử và tối ưu cấu trúc

Trong nghiên cứu này, GFN2-xTB được dùng để tối ưu hình học, tính năng lượng điện tử và xác định điện tích riêng phần. Theo mô tả gốc của Bannwarth và cộng sự, GFN2-xTB là mô hình hóa học lượng tử liên kết chặt mở rộng bán thực nghiệm, tự nhất quán; phương pháp bao gồm mô tả điện tĩnh đa cực và đóng góp phân tán phụ thuộc mật độ [13,14]. Vì vậy, bài báo sử dụng thuật ngữ “liên kết chặt mở rộng GFN2-xTB” và không đồng nhất phương pháp này với DFTB. Các hệ được khảo sát trong pha khí, điện tích tổng bằng 0, không dùng mô hình dung môi. Tham số nhiệt độ điện tử (etemp) được đặt bằng 300K để xử lý phân bố chiếm mức điện tử; đây không phải nhiệt độ nhiệt động của hệ. TPPO và các cấu tử chứa phosphorus sau từng bước phân cắt được tối ưu đến ngưỡng lực 0,02 eV/Å, tối đa 200 bước. Độ dài và góc liên kết được lấy từ tọa độ tối ưu; điện tích riêng phần được lấy từ đầu ra GFN2-xTB và chỉ dùng để theo dõi xu hướng trong cùng mô hình.

2.2. Đường phân hủy gốc tự do

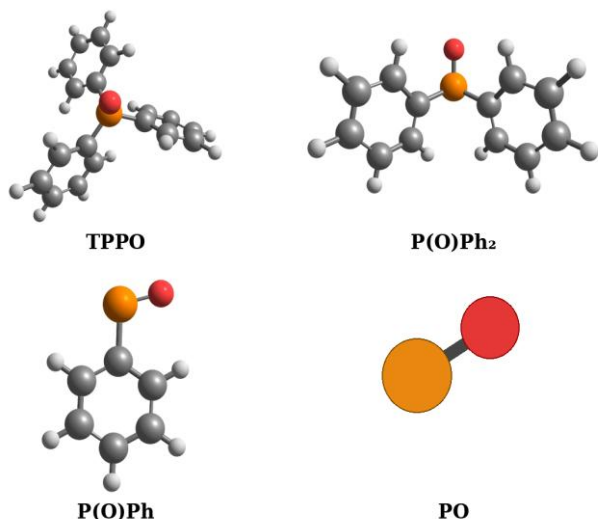
Đường phân hủy được xây dựng theo ba lần phân cắt đồng ly liên tiếp của liên kết P–C. Ký hiệu

Ph• chỉ gốc phenyl; sau mỗi lần phân cắt, mảnh chứa phosphorus được biểu diễn bằng gốc tương ứng:



Năng lượng phân ly của từng bước được xác định theo biểu thức $\Delta E_i = \Sigma E(\text{sản phẩm}) - E(\text{chất phản ứng})$, trong đó E là năng lượng điện tử của từng cấu trúc sau tối ưu. Ba chặng được tính riêng; năng lượng tích lũy tại mỗi trạng thái được lấy bằng tổng các ΔE từ TPPO đến trạng thái đó. Các giá trị trong Bảng 2 vì thế là chênh lệch năng lượng đầu–cuối của nhánh phân cắt P–C đã chọn, không bao gồm entropy ở nhiệt độ ngọn lửa, va chạm với O_2 hay các gốc $\text{H}\bullet/\text{O}\bullet/\text{OH}\bullet$, hoặc tương tác với nền polymer.

2.3. Thăm dò đường phản ứng bằng NEB



Hình 1: Cấu trúc tối ưu của TPPO và các cấu tử chứa phosphorus dọc theo đường phân cắt P–C.

Mỗi chặng P–C được thăm dò bằng phương pháp dải đàn hồi định hướng (nudged elastic band, NEB) với 7 ảnh, kể cả hai đầu mút. Các cấu trúc trung gian được tạo bằng nội suy theo thể năng cặp phụ thuộc ảnh (IDPP); biến thể CI-NEB được dùng để đưa ảnh có năng lượng cao nhất về phía điểm yên ngựa, sau đó tối ưu bằng thuật toán MDMin. Ngưỡng lực đặt ở 0,05 eV/Å, tối đa 400 bước. Thư viện ASE được dùng để quản lý cấu trúc và thực hiện NEB [15,16]. Phép thăm dò nhằm kiểm tra liệu dọc theo tọa độ kéo giãn P–C có xuất hiện một cực đại nội tại tách biệt với trạng thái sản phẩm hay không. Khi không xác định được cực đại như vậy, nghiên cứu chỉ báo cáo chênh

lệch năng lượng đầu–cuối và không gán năng lượng hoạt hóa.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Biến đổi cấu trúc quanh nguyên tử phosphorus

Các thông số hình học trong Bảng 1 được trích trực tiếp từ các cấu trúc đã tối ưu bằng GFN2-xTB, còn điện tích riêng phần được lấy từ đầu ra của cùng phép tính. Cấu trúc TPPO sau tối ưu có $r(\text{P–O}) = 1,469$ Å; ba liên kết P–C gần tương đương, với giá trị trung bình 1,822 Å. Góc O–P–C trung bình là $113,2^\circ$, còn góc C–P–C trung bình là $105,4^\circ$. Sau khi tách nhóm phenyl thứ nhất, $r(\text{P–O})$ hầu như không thay đổi, đạt 1,472 Å, trong khi $r(\text{P–C})$ trung bình tăng nhẹ lên 1,826 Å. Sự biến đổi rõ hơn xuất hiện ở $\text{P(O)Ph}\bullet$: liên kết P–C còn lại dài 1,848 Å, lớn hơn 0,026 Å so với giá trị trung bình trong TPPO, trong khi P–O rút xuống 1,459 Å. Khi chỉ còn $\text{PO}\bullet$, $r(\text{P–O})$ giảm nhẹ thêm xuống 1,455 Å.

Bảng 1: Thông số cấu trúc và điện tích riêng phần từ GFN2-xTB.

Cấu tử	$r(\text{P–O})$ (Å)	$r(\text{P–C})_{\text{tb}}$ (Å)	$q(\text{P})$ (e)	$q(\text{O})$ (e)
TPPO	1,469	1,822	+0,065	–0,353
$\text{P(O)Ph}_2\bullet$	1,472	1,826	+0,117	–0,338
$\text{P(O)Ph}\bullet$	1,459	1,848	+0,225	–0,298
$\text{PO}\bullet$	1,455	—	–0,005	–0,002

Bảng 1 cho thấy phần P–O ít biến đổi về hình học trong suốt quá trình mất phenyl: độ dài liên kết chỉ dao động 0,017 Å. Ngược lại, P–C còn lại kéo dài khi số nhóm phenyl giảm. Điện tích riêng phần trên P đồng thời tăng từ +0,065 e trong TPPO lên +0,225 e ở $\text{P(O)Ph}\bullet$, còn điện tích trên O trở nên kém âm hơn. Dù các giá trị điện tích phụ thuộc mô hình GFN2-xTB, xu hướng này cho thấy môi trường điện tử quanh P được tái tổ chức sau mỗi lần tách phenyl. Vì thế, ba bước phân cắt P–C không thể xem là ba lần lặp của cùng một liên kết trong một khung phân tử bất biến.

Độ dài P–C cũng không quyết định trực tiếp năng lượng phân ly. Ở $P(O)Ph\bullet$, liên kết P–C còn lại dài nhất nhưng bước tách phenyl cuối không phải bước có năng lượng thấp nhất. Năng lượng phản ứng còn phụ thuộc độ ổn định của các mảnh sau phân ly và sự tái phân bố điện tử trên phần P–O. Do đó, dữ liệu hình học được dùng để giải thích xu hướng cấu trúc, còn mức thuận lợi của từng bước phải được đánh giá từ năng lượng phân ly.

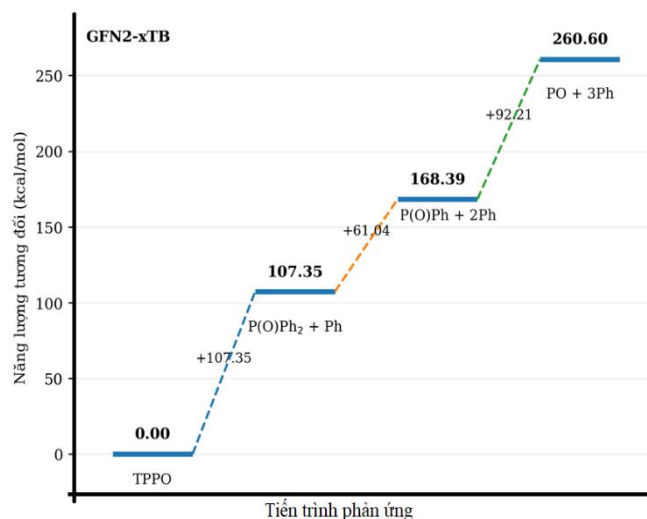
3.2. Năng lượng của chuỗi phân cắt P–C

Bảng 2: Năng lượng phân ly theo từng bước của chuỗi tạo $PO\bullet$.

Bước	Phản ứng	ΔE bước (kcal/mol)	E tích lũy (kcal/mol)
R1	$TPPO \rightarrow P(O)Ph_2\bullet + Ph\bullet$	107,35	107,35
R2	$P(O)Ph_2\bullet \rightarrow P(O)Ph + Ph\bullet$	61,04	168,39
R3	$P(O)Ph \rightarrow PO\bullet + Ph\bullet$	92,21	260,60

Theo cách xác định ΔE ở Mục 2.2, R1 có năng lượng phân ly 107,35kcal/mol, lớn nhất trong ba bước. Sau khi $P(O)Ph_2\bullet$ hình thành, R2 chỉ cần 61,04 kcal/mol, thấp hơn R1 43,1%; R3 tăng trở lại 92,21 kcal/mol. Như vậy, trở ngại năng lượng tập trung chủ yếu ở lần tách phenyl đầu tiên. Việc mất nhóm phenyl thứ nhất làm thay đổi môi trường liên kết quanh P, giúp bước tiếp theo ít tốn năng lượng hơn; tuy nhiên, R3 tăng trở lại cho thấy không thể mô tả chuỗi này đơn giản bằng giả thiết các liên kết P–C yếu dần theo số phenyl còn lại.

Mức 260,60kcal/mol ở cuối chuỗi là tổng chênh lệch năng lượng của ba trạng thái phân ly so với TPPO, không phải một hàng rào duy nhất. Trong ngọn lửa, $P(O)Ph_2\bullet$ hoặc $P(O)Ph\bullet$ có thể phản ứng với O_2 , $H\bullet$, $O\bullet$ hay $OH\bullet$ trước khi tiếp tục mất phenyl, làm thay đổi đường năng lượng so với phân ly đơn phân tử cô lập. Vì vậy, R1–R3 được xem như đường cơ sở dẫn TPPO về $PO\bullet$. Năng lượng cao của R1 cho thấy bước khởi tạo là vị trí cần chú ý khi xét các kênh có sự hỗ trợ của oxy hoặc gốc tự do, nhưng các kênh đó chưa được mô hình hóa trong nghiên cứu này.



Hình 2: Năng lượng tương đối của chuỗi $TPPO \rightarrow P(O)Ph_2\bullet \rightarrow P(O)Ph\bullet \rightarrow PO\bullet$ tính bằng GFN2-xTB.

3.3. Hồ sơ NEB và bản chất của bước phân ly

Kết quả NEB không cho thấy cực đại nội tại rõ giữa trạng thái còn liên kết và trạng thái các mảnh đã tách rời. R1 và R2 dừng ở giới hạn 400 bước với lực cực đại lần lượt khoảng 0,066 và 0,055 eV/Å; R3 đạt xấp xỉ ngưỡng 0,050 eV/Å sau 161 bước. Ở cả ba chặng, năng lượng tăng gần liên tục về phía sản phẩm phân ly. Vì vậy, các giá trị 107,35; 61,04 và 92,21 kcal/mol được dùng như chênh lệch năng lượng đầu–cuối, không phải năng lượng hoạt hóa hay năng lượng trạng thái chuyển tiếp.

Hồ sơ gần đơn điệu phù hợp với một tọa độ trong đó hai mảnh gốc được kéo tách dần khỏi nhau. Kết quả này không có nghĩa phân hủy TPPO trong ngọn lửa là không có hàng rào; O_2 và các gốc $H\bullet$, $O\bullet$, $OH\bullet$ có thể mở những đường phản ứng khác, kể cả các bước tấn công gốc hoặc oxy hóa hỗ trợ phân cắt P–C. NEB ở đây chủ yếu xác định bản chất của đường phân ly được mô hình hóa và giới hạn cách diễn giải năng lượng.

3.4. Từ phân hủy TPPO đến chu trình ức chế gốc ở pha khí

Chuỗi R1–R3 nối trực tiếp quá trình phân hủy TPPO với hóa học ức chế gốc ở pha khí: các nhóm phenyl lần lượt rời khỏi P trong khi khung P–O được giữ lại, và cấu tử cuối là $PO\bullet$. PO cùng HPO và các dạng oxy hóa tiếp theo của phosphorus đã được phát hiện trong ngọn lửa và xuất hiện trong nhiều cơ chế động học [4,9–11,17]. Ở một chu trình đơn giản, $PO\bullet$ bắt $H\bullet$ theo phản ứng $H\bullet + PO\bullet + M \rightarrow HPO\bullet + M$;

HPO• sau đó phản ứng với H• để tạo H₂ và hoàn nguyên PO•. Kết quả ròng là hai gốc H• được chuyển thành H₂, làm giảm mật độ gốc có khả năng tiếp tục phản ứng phân nhánh.

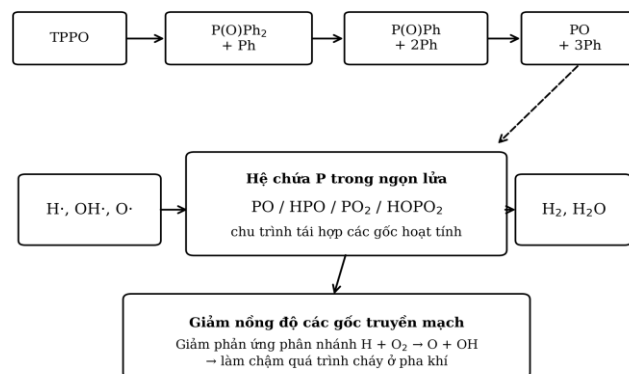
Trong môi trường oxy hóa hơn, mạng phản ứng mở rộng sang PO₂, HOPO và HOPO₂. Các nghiên cứu thực nghiệm và động học cho thấy những chu trình này có thể tiêu hao cả H• và OH•, với mức đóng góp thay đổi theo tỷ lệ tương đương của ngọn lửa [9–11]. Vì vậy, PO• không nên được xem là sản phẩm chống cháy cuối cùng, mà là một điểm nhập vào mạng phản ứng phosphorus kích thước nhỏ. Cơ chế tổng thể gồm hai giai đoạn: TPPO tạo cấu tử P nhỏ, sau đó các cấu tử này tham gia mạng phản ứng gốc của ngọn lửa.

Phân chia hai giai đoạn cũng làm rõ phạm vi của phép tính. Việc PO• có khả năng tái hợp H• không tự chứng minh rằng TPPO sẽ tạo PO• với tốc độ đáng kể trong mọi điều kiện cháy; ngược lại, xác định được đường TPPO → PO• cũng chưa đủ để khẳng định ngọn lửa bị ức chế. GFN2-xTB chỉ mô tả khả năng hình thành cấu tử P nhỏ từ TPPO cô lập. Hiệu ứng ròng đối với ngọn lửa cần được kiểm tra bằng dữ liệu thực nghiệm về nồng độ gốc, nhiệt độ và thành phần phosphorus trong vùng cháy.

Mỗi lần cắt P–C đồng thời sinh một gốc phenyl. Ph• có thể tham gia oxy hóa hydrocarbon hoặc các phản ứng tạo cấu tử thơm lớn hơn, trong khi nhánh chứa phosphorus tiếp tục đi theo hướng PO/PO₂/HOPO/HOPO₂. Do đó, phân hủy TPPO tạo hai dòng phản ứng có tác động khác nhau đến cháy. Phép tính cô lập không xác định được cân bằng cuối cùng giữa hai đóng góp này; tuy nhiên, thực nghiệm cho thấy H•, OH• và nhiệt độ đều giảm khi có TPPO [7,8], cho thấy trong điều kiện đã khảo sát hiệu ứng ức chế của nhánh phosphorus chiếm ưu thế ở mức quan sát được.

Thành phần cấu tử phosphorus còn phụ thuộc điều kiện oxy hóa. Ở vùng giàu nhiên liệu, PO và HPO thường rõ hơn; khi môi trường oxy hóa tăng, PO₂, HOPO và HOPO₂ trở nên quan trọng hơn [9–11]. Vì vậy, PO• của chuỗi R1–R3 nên được xem là tiền chất phản ứng nhanh. Sau khi hình thành, số phận của nó phụ thuộc vào O₂ và các gốc H•, O•, OH• tại

vị trí phản ứng, nên cùng một đường phân hủy ban đầu của TPPO có thể đi vào những chu trình ức chế khác nhau trong ngọn lửa.



Hình 3: Liên hệ giữa chuỗi tạo PO• từ TPPO và cơ chế ức chế gốc ở pha khí.

3.5. Đối chiếu với bằng chứng thực nghiệm

Dữ liệu thực nghiệm cho phép kiểm tra cơ chế ở hai mức. Trên PET/TPPO, hiệu quả giảm cháy không đi kèm với biến đổi đủ lớn của động học nhiệt phân để giải thích hoàn toàn bằng pha ngưng tụ; các nghiên cứu của Bostic, Hastie và McBee đều chỉ về vai trò của TPPO hoặc cấu tử chứa phosphorus sau khi đi vào pha hơi [4–6]. Ở cấp độ ngọn lửa, Shmakov và cộng sự dùng khoảng 0,0190 ± 0,001% thể tích TPPO trong ngọn lửa CH₄/không khí/N₂ giàu nhiên liệu và ghi nhận nhiệt độ sau ngọn lửa giảm từ khoảng 1970 xuống 1840 K, vùng phản ứng rộng hơn khoảng 1,6–1,7 lần, đồng thời cực đại H• và OH• giảm [7,8]. Những quan sát này phù hợp với cơ chế trong đó các cấu tử phosphorus nhỏ từ TPPO tác động trực tiếp lên mạng gốc pha khí.

Việc phát hiện PO trong ngọn lửa chứa TPPO là điểm đối chiếu trực tiếp nhất với đường phân hủy GFN2-xTB. Tính toán cho thấy phần P–O được duy trì qua ba lần mất phenyl, nên về mặt cấu trúc có thể đi từ TPPO tới PO• mà không phải phá P–O ở giai đoạn đầu. Tuy nhiên, thực nghiệm chưa cho biết PO được tạo hoàn toàn qua ba lần phân cắt đồng ly tuần tự hay qua các kênh có H•, O•, OH• hoặc O₂ tham gia. Sự phù hợp giữa tính toán và thực nghiệm vì thế nằm ở sản phẩm và chiều biến đổi cấu trúc, không phải ở việc xác nhận một đường động học duy nhất.

3.6. Ý nghĩa đối với nghiên cứu vật liệu polymer chống cháy

Đối với vật liệu polymer chống cháy, ý nghĩa chính của kết quả nằm ở việc xác định bước khởi tạo của nhánh tạo cấu tử phosphorus nhỏ. R1 đòi hỏi năng lượng lớn nhất; sau khi $P(O)Ph_2\bullet$ hình thành, năng lượng cho lần mất phenyl tiếp theo giảm đáng kể. Điều này gợi ý rằng tốc độ cung cấp phosphorus cho mạng ức chế pha khí có thể nhạy với các quá trình làm yếu hoặc phá liên kết P–C đầu tiên sau khi TPPO đi vào vùng nóng. Giả thuyết này có thể kiểm chứng bằng cách theo dõi sản phẩm chứa phosphorus theo nhiệt độ và thời gian lưu, thay vì chỉ dựa vào một chỉ tiêu cháy cuối cùng.

Việc kiểm chứng ở cấp vật liệu cần kết hợp nhiều phép đo theo đúng trình tự cơ chế. TGA/DTG xác định khoảng nhiệt độ nền polymer và TPPO mất khối lượng; TGA-FTIR hoặc Py-GC/MS theo dõi dạng hóa học của các sản phẩm chứa phosphorus rời pha ngưng tụ. MBMS hoặc quang ion hóa VUV phù hợp hơn nếu cần quan sát trực tiếp PO và các cấu tử PO_xH_y trong vùng khí [9,17,18]. Cone calorimetry và LOI vẫn cần để đánh giá hiệu quả chống cháy tổng thể, nhưng không tự phân biệt được đóng góp của pha khí và pha ngưng tụ. Với TPPO, dữ liệu $H\bullet$, $OH\bullet$ và thành phần phosphorus trong ngọn lửa là lớp bằng chứng trực tiếp hơn cho cơ chế đang xét.

Mô hình hiện tại chỉ khảo sát nhánh phân cắt P–C tuần tự và chưa bao quát các kênh cạnh tranh. Hệ mô phỏng cũng không chứa O_2 , các gốc hoạt động của ngọn lửa hoặc nền polymer, nên những phản ứng được hỗ trợ bởi $H\bullet$, $O\bullet$, $OH\bullet$ hay tương tác với vật liệu chưa được mô tả. Kết quả gần đây trên một hệ phosphoramidate/cotton cho thấy nền vật liệu có thể làm thay đổi rõ đường hình thành $PO\bullet$ [12]; vì vậy, kết quả của TPPO cô lập trong nghiên cứu này không được dùng để khái quát trực tiếp cho mọi polymer. Các mức năng lượng là năng lượng điện tử của cấu tử cô lập, không phải hàm tự do Gibbs ở nhiệt độ cháy và không thể dùng để suy trực tiếp nhiệt độ phân hủy, LOI, UL-94 hay pHRR. Giá trị của mô hình nằm ở việc xác định một nhánh cơ chế cụ thể để kiểm chứng tiếp: phần P–O được bảo toàn trong khi P–C phân cắt

từng bước, tạo $PO\bullet$ trước khi các chu trình tái hợp gốc diễn ra.

4. Kết luận

GFN2-xTB cho thấy một nhánh phân hủy P–C tuần tự của TPPO theo chuỗi $TPPO \rightarrow P(O)Ph_2\bullet \rightarrow P(O)Ph\bullet \rightarrow PO\bullet$. Trên nhánh này, phần P–O ít biến đổi về hình học, trong khi năng lượng phân ly của R1, R2 và R3 lần lượt là 107,35; 61,04 và 92,21 kcal/mol; R1 là bước đòi hỏi năng lượng lớn nhất. Các phép NEB không xuất hiện cực đại nội tại rõ, vì vậy các giá trị trên được hiểu là chênh lệch năng lượng phân ly đầu–cuối, không phải năng lượng hoạt hóa. Điểm cuối $PO\bullet$ phù hợp về mặt định tính với các thí nghiệm ngọn lửa đã phát hiện cấu tử PO và ghi nhận sự suy giảm $H\bullet$, $OH\bullet$ khi có TPPO. Kết quả hỗ trợ một đường liên hệ ở cấp phân tử giữa phân hủy TPPO và cơ chế ức chế gốc trong pha khí, nhưng không xác lập một đường động học duy nhất và không được khái quát trực tiếp cho mọi nền polymer. Việc kiểm chứng tiếp cần gắn phân tích sản phẩm nhiệt phân với phép đo trực tiếp các cấu tử phosphorus trong hệ vật liệu cụ thể. ■

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Scharrel, B. (2010), Phosphorus-based flame retardancy mechanisms—Old hat or a starting point for future development? *Materials*, 3(10), 4710–4745. <https://doi.org/10.3390/ma3104710>.
2. Korobeinichev, O., Shmakov, A., Paletsky, A., Trubachev, S., Shaklein, A., Karpov, A., Sosnin, E., Kostitsa, S., Kumar, A., & Shvartsberg, V. (2022), Mechanisms of the action of fire-retardants on reducing the flammability of certain classes of polymers and glass-reinforced plastics based on the study of their combustion. *Polymers*, 14(21), 4523. <https://doi.org/10.3390/polym14214523>.
3. Selvaraj, K., He, H., Liu, L., Sponton, M., Mangalaraja, R. V., Kannaiyan, D., Sun, N., Hu, Y., & Yu, B. (2026). Organic phosphorus chemistry for fire-safe polymeric materials: Research progress and future perspectives. *Progress in Polymer Science*, 180, 102152. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2026.102152>.
4. Hastie, J. W. (1973). Molecular basis of flame inhibition. *Journal of Research of the National Bureau of Standards, Section A*, 77A(6), 733–754. <https://doi.org/10.6028/jres.077A.045>.

5. Hastie, J. W., & McBee, C. L. (1975). Mechanistic studies of triphenylphosphine oxide-poly(ethyleneterephthalate) and related flame retardant systems (NBSIR 75-741). National Bureau of Standards. <https://doi.org/10.6028/NBS.IR.75-741>.
6. Bostic, J. E., Jr. (1972). The effects of triphenylphosphine oxide on the thermal decomposition and combustion of poly(ethylene terephthalate) [Doctoral dissertation, Clemson University]. Archived Dissertations, 9.
7. Shmakov, A. G., Shvartsberg, V. M., Korobeinichev, O. P., Beach, M. W., Hu, T. I., & Morgan, T. A. (2007). Structure of a freely propagating rich CH₄/air flame containing triphenylphosphine oxide and hexabromocyclododecane. *Combustion and Flame*, 149(4), 384–391. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2007.03.002>.
8. Shmakov, A. G., Shvartsberg, V. M., Korobeinichev, O. P., Beach, M. W., Hu, T. I., & Morgan, T. A. (2007). On the mechanism of action of phosphorus-containing retardants. *Mendeleev Communications*, 17(3), 186–187. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2007.05.019>.
9. Korobeinichev, O. P., Ilyin, S. B., Shvartsberg, V. M., & Chernov, A. A. (1999). The destruction chemistry of organophosphorus compounds in flames—I: Quantitative determination of final phosphorus-containing species in hydrogen-oxygen flames. *Combustion and Flame*, 118(4), 718–726. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(99\)00030-9](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(99)00030-9).
10. Jayaweera, T. M., Melius, C. F., Pitz, W. J., Westbrook, C. K., Korobeinichev, O. P., Shvartsberg, V. M., Shmakov, A. G., Rybitskaya, I. V., & Curran, H. J. (2005). Flame inhibition by phosphorus-containing compounds over a range of equivalence ratios. *Combustion and Flame*, 140(1–2), 103–115. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2004.11.001>.
11. Korobeinichev, O. P., Shvartsberg, V. M., Shmakov, A. G., Bolshova, T. A., Jayaweera, T. M., Melius, C. F., Pitz, W. J., Westbrook, C. K., & Curran, H. J. (2005). Flame inhibition by phosphorus-containing compounds in lean and rich propane flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30(2), 2353–2360. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2004.08.095>.
12. Tomasik, N., Otto, R., Preußner, A. M., Greenhill, J., Somnitz, H., Mayer-Gall, T., & Atakan, B. (2026). On the hunt for the PO radical: How substrate interactions shape the gas-phase mechanism of phosphoramidate flame retardants. *Polymer Degradation and Stability*, 248, 112025. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2026.112025>.
13. Bannwarth, C., Ehlert, S., & Grimme, S. (2019). GFN2-xTB—An accurate and broadly parametrized self-consistent tight-binding quantum chemical method with multipole electrostatics and density-dependent dispersion contributions. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 15(3), 1652–1671. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.8b01176>.
14. Bannwarth, C., Caldeweyher, E., Ehlert, S., Hansen, A., Pracht, P., Seibert, J., Spicher, S., & Grimme, S. (2021). Extended tight-binding quantum chemistry methods. *WIREs Computational Molecular Science*, 11, e1493. <https://doi.org/10.1002/wcms.1493>.
15. Henkelman, G., Uberuaga, B. P., & Jónsson, H. (2000). A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *The Journal of Chemical Physics*, 113(22), 9901–9904. <https://doi.org/10.1063/1.1329672>.
16. Larsen, A. H., Mortensen, J. J., Blomqvist, J., et al. (2017). The atomic simulation environment—A Python library for working with atoms. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(27), 273002. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa680e>.
17. Salmeia, K. A., Fage, J., Liang, S., & Gaan, S. (2015). An overview of mode of action and analytical methods for evaluation of gas phase activities of flame retardants. *Polymers*, 7(3), 504–526. <https://doi.org/10.3390/polym7030504>.
18. Liang, S., Hemberger, P., Neisius, N. M., Bodi, A., Grützmacher, H., Levalois-Grützmacher, J., & Gaan, S. (2015). Elucidating the thermal decomposition of dimethyl methylphosphonate by vacuum ultraviolet photoionization: Pathways to the PO radical, a key species in flame-retardant mechanisms. *Chemistry – A European Journal*, 21(3), 1073–1080. <https://doi.org/10.1002/chem.201404271>.