ẢNH HƯỞNG CỦA OLIGOME DẦU LANH EPOXY HÓA (OELO) ĐẾN TÍNH CHẤT CƠ HỌC CỦA POLYME EPOXY

PHẦN 2. ĐỘ BỀN DAI TÁCH LỚP VÀ TÍNH CHẤT CƠ HỌC CỦA VẬT LIỆU POLYME COMPOZIT TRÊN CƠ SỞ NHỰA EPOXY EPIKOTE 828/OELO GIA CƯỜNG VẢI THỦY TINH, ĐÓNG RẤN BẰNG XYANETYLDIETYLENTRIAMIN

Đặng Hữu Trung^{1*}, Trần Hải Ninh¹, Trần Vĩnh Diệu¹, Nguyễn Thị Bích Thủy², Đoàn Thị Yến Oanh³

¹Trung tâm Nghiên cứu vật liệu polyme, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

²Bộ Giao thông Vận tải

³Nhà Xuất bản Khoa học tự nhiên và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 15-4-2014

Abstract

Epoxy resins are thermosetting polymers for many applications with required high modulus and strength, low creep, and good ferformance at elevated temperatures. However, their brittleness, low toughness, and poor impact resistance result in their limitation of applications. In this work, oligomers of epoxidized linseed oil (OELO) were dispersed in the epoxy resin epikote 828 matrix. The obtained testing results showed that the Izod impact strength of glass fabric/epoxy composites significantly increased by 37.2 % from 179.05 KJ/m² to 245.65 KJ/m² just by adding 6 phr (part per hundred of resin) OELO. While the mode-I interlaminar fracture toughness for crack initiation and propagation also improved by 13.2 % and 12.5 % respectively, by content of 6 phr OELO in compositions. The fracture surfaces of specimens were observed by scanning electron microscopy, and the interlaminar fracture toughness was analysed.

Keywords: Interlaminar fracture toughness, Epoxy resin, Cyanethyldiethylenetriamine, Epikote 828, Epoxidized linseed oil, glass fiber.

1. MỞ ĐẦU

Hiện nay phần lớn vật liệu compozit chất lượng cao được chế tạo trên cơ sở nhựa nhiệt rắn, tuy nhiên ở loại vật liệu này vẫn tồn tại những khuyết điểm như khả năng chống lại lực va đập và tách lớp trong vật liệu thấp. Độ bền dai tách lớp (G_{IC}) là đại lượng đánh giá khả năng chống lại sự phát triển vết nứt tách lớp của vật liệu compozit gia cường bằng sợi liên tục. Để cải thiện khả năng chống phá hủy tách lớp của nhựa epoxy có rất nhiều phương án được thực hiện bằng cách đưa các phần tử kích thước nano như nanoclay, ống cacbon nano, vi hạt cao su, đưa pha tăng dai phân tán vào nền epoxy... [1-5].

G. Romhány và cộng sự [6] đã dung ống cacbon nano với hàm lượng 0,3 % KL phân tán vào nền epoxy, kết quả đã làm tăng độ bền dai phá hủy tách lớp (G_{IC}) lên 69 % so với mẫu không có ống cacbon nano. Nguyen Tien Phong và cộng sự [7] đã dùng sợi nano-Polyvinyl ancol (nPVA) với đường kính 40-80 nm phân tán vào nền epoxy ở hàm lượng 0,1 %KL đã cải thiện được độ bền dai phá hủy tách lớp, G_{IC} tăng 65 % và G_{IP} tăng 73 % so với mẫu không có mặt nPVA. T. H. Hsich et al. [8] đã nghiên cứu ảnh hưởng của các phần tử nanosilica và các vi hạt cao su CTBN, năng lượng phá hủy của polyme epoxy tăng từ 77 lên 212 J/m² (tăng 175 %) khi có mặt 20 %KL nanosilica. Đặc biệt, năng lượng phá hủy tách lớp tăng từ 439 lên 1316 J/m² (tăng 199,7 %) khi có mặt 10 % KL nanosilica và 9 % KL vi hạt cao su CTBN.

Dầu thực vật, ví dụ dầu lanh đang được chú ý vì không những thân thiện với môi trường, tái tạo được, không độc hại và giá thành hạ mà còn có khả năng epoxy hóa để trở thành hợp chất có hàm lượng nhóm epoxy khá cao 22,9 %. Sản phẩm này đã được sử dụng để cải thiện các tính chất cơ học của polyme epoxy [9-12].

Ở công trình [13] chúng tôi đã khảo sát hàm lượng oligome hóa dầu lanh epoxy hóa (OELO) đến tính chất cơ lý của màng phủ và độ bền dai phá hủy K_{IC} của nhựa nền epoxy Epikote 828, kết quả cho thấy với hàm lượng 6 PKL của OELO đạt kết quả tốt nhất. TCHH, T. 52(3), 2014

Trong nghiên cứu này sử dụng 6 PKL của OELO đưa vào nhựa epoxy Epikote 828, gia cường bằng vải thủy tinh, với chất đóng rắn XEDETA để xác định các tính chất cơ học và đặc biệt là độ bền dai phá hủy tách lớp của vật liệu.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và vật liệu

Dầu lanh epoxy hóa, Akcros (Anh) có hàm lượng nhóm epoxy 22,9 %.

Nhựa epoxy Epikote 828 (Shell Chemicals), có hàm lượng nhóm epoxy 22,6 %.

OELO được tổng hợp tại Trung tâm Nghiên cứu vật liệu polyme, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội có hàm lượng nhóm epoxy 17,8 %.

Xyanetyldietylentriamin (XEDETA), được tổng hợp theo tài liệu [15].

Vải thủy tinh C 360 g/m² (Trung Quốc).

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Tính toán hàm lượng chất đóng rắn amin XEDETA.

Lượng chất đóng rắn amin X (g) cho 100 g nhựa epoxy được tính theo công thức:

$$X = \frac{E\frac{M}{n}}{43}K, \quad [g] \tag{1}$$

Trong đó:

E: Hàm lượng nhóm epoxy của nhựa epoxy.

M: Khối lượng phân tử của chất đóng rắn amin.

N: Số nguyên tử hydro hoạt động trong chất đóng rắn amin.

43: Khối lượng nhóm epoxy.

K: Hệ số điều chỉnh lượng chất đóng rắn.

2.2.2. Chế tạo mẫu dầm công-xôn kép (DCB)

Vật liệu compozit dạng tấm gồm 8 lớp vải được chế tạo theo phương pháp lăn ép bằng tay. Nhựa nền epoxy được đóng rắn ở nhiệt độ phòng bằng chất đóng rắn XEDETA với hệ số k = 1,2. Tỷ lệ khối lượng nhựa/sợi = 40/60. Để tạo vết nứt ban đầu, một tấm PTFE (polytetrafloetylen) dày khoảng 10 µm được đặt vào sau lớp vải thứ 4 sao cho chiều dài vết nứt ban đầu $a_0 = 50$ mm. Sau 24 giờ đóng rắn ở nhiệt độ phòng, tấm compozit tiếp tục được đóng rắn ở 100 °C trong 4 giờ.

Mẫu dầm công-xôn kép (DCB) có chiều dài 150 mm, chiều rộng 20 mm được cắt ra từ tấm compozit. Cạnh bên của mẫu được mài nhẫn và đánh dấu bằng sơn trắng với khoảng cách 1 mm để dễ dàng theo dõi chiều dài vết nứt phát triển. Hai khớp nối động bằng nhôm được dán vào hai mặt của mẫu ở phía cuối đầu có vết nứt tạo sẵn bằng keo dán 502. Hình 1 mô tả cấu hình của mẫu DCB dùng cho phương pháp xác định độ bền dai phá huỷ tách lớp theo phương thức I [14].



Hình 1: Mẫu dầm công xôn kép (DCB)

2.2.3. Thử độ dai phá hủy tách lớp biến dạng phẳng (Mode-I interlaminar fracture toughness test)

Phương pháp thử độ dai phá hủy tách lớp biến dạng phẳng được thực hiện theo tiêu chuẩn ASTM D5528-01 [14], trên máy đo cơ học đa năng LLOYD 500N (Anh) với tốc độ kéo 2 mm/phút. Lực tác dụng, độ dịch chuyển của chiều rộng vết nứt và chiều dài vết nứt được ghi lại trong quá trình vết nứt phát triển. Phương pháp hiệu chuẩn cải tiến (modified compliance calibration, MCC) được sử dụng để tính toán độ dai phá hủy tách lớp biến dạng phẳng của mẫu compozit. G_{IC} và G_{IP} được tính theo công thức sau:

$$G_{IC} = \frac{3m}{2(2h)} \left(\frac{P_c}{B}\right)^2 \left(\frac{BC}{N}\right)^{2/3} F , \quad [J/m^2] \quad (2)$$

$$G_{IP} = \frac{3m}{2(2h)} \left(\frac{P_p}{B}\right)^2 \left(\frac{BC}{N}\right)^{\frac{2}{3}} F, \quad [J/m^2] \quad (3)$$

$$F = 1 - \frac{3}{10} \left(\frac{\delta}{a}\right)^2 - \frac{3}{2} \left(\frac{\delta t}{a^2}\right)$$
(4)

$$N = 1 - \left(\frac{L'}{a}\right)^3 - \frac{9}{8} \left[1 - \left(\frac{L'}{a}\right)^2\right] \left(\frac{\delta t}{a^2}\right) - \frac{9}{35} \left(\frac{\delta}{a}\right)^2 \quad (5)$$

Trong đó:

 G_{IC} - độ dai phá hủy khi vết nứt bắt đầu xảy ra, $\mathrm{J/m^2},$

 G_{IP} - độ dai phá hủy của quá trình phát triển vết nứt, J/m²,

B - chiều rộng mẫu DCB, mm,

2h - chiều dày mẫu DCB, mm,

 P_c - lực lớn nhất khi vết nứt bắt đầu xảy ra, N,

 P_p - lực quá trình phát triển vết nứt, N,

 δ - độ dịch chuyển của chiều rộng vết nứt, mm,

a - chiều dài vết nứt, mm,

C - hệ số thuận tương ứng với chiều dài vết nứt.

$$C = \frac{\delta}{P} \tag{6}$$

N - hệ số hiệu chỉnh của δ khi xét đến ảnh hưởng của khớp nối động bằng nhôm đến độ cứng của mẫu,

F - hệ số hiệu chỉnh liên quan đến độ dịch chuyển vết nứt,

m - hệ số góc của đường thẳng biểu diễn mối quan hệ giữa $(BC/N)^{1/3}$ và (a/2h),

t - khoảng cách được định nghĩa trên hình 1, mm,

L' - khoảng cách từ tâm của chốt định vị trên khối nhôm đến cạnh của khối nhôm về phía chiều vết nứt phát triển (hình 1), mm.

2.2.4. Phương pháp xác định tính chất cơ học của vật liệu polyme compozit

Độ bền kéo được xác định trên máy INSTRON 5582-100 KN (Mỹ) theo tiêu chuẩn ASTM D638, tốc độ kéo 2 mm/phút, nhiệt độ 25 °C, độ ẩm 70 %.

Độ bền uốn được xác định trên máy INSTRON 5582-100 KN (Mỹ) theo tiêu chuẩn ASTM D790, tốc độ uốn 2 mm/phút, khoảng cách giữa hai gối đỡ bằng 80 mm, nhiệt độ 25 °C, độ ẩm 70 %.

Độ bền va đập Izod được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D256 trên máy Tinius Olsen (Mỹ), nhiệt độ 25 °C và độ ẩm 70 %.

2.2.5. Kính hiển vi điện tử quét

Cấu trúc hình thái học bề mặt phá hủy tách lớp của mẫu compozit có và không có OELO ở tỷ lệ khối lượng nhựa/sợi = 40/60, được quan sát trên kính hiển vi điện tử quét (SEM) JEOL JSM 6360LV (Nhật Bản). Trước khi quan sát bằng SEM, tất cả các mẫu được phủ bằng lớp mỏng Pt để tránh hiện tượng tích điện.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tính chất cơ học của vật liệu compozit trên nền epoxy Epikote 828/OELO gia cường bằng vải thủy tinh, sử dụng đóng rắn XEDETA

Đã tiến hành xác định tính chất cơ học của epoxy Epikote 828 và epoxy Epikote 828/6 PK của OELO, gia cường bằng vải thủy tinh C 360 g/m² với tỷ lệ khối lượng nhựa/sợi = 40/60, với chất đóng rắn XEDETA. Mẫu compozit được lăn ép bằng tay, sau 1 tuần mới đem đi cắt mẫu và xác định tính chất cơ học. Kết quả nhận được trình bày ở bảng 1.

TT	Vật liệu	Độ bền kéo, MPa	Modun kéo, GPa	Độ bền uốn, MPa	Modun uốn, GPa	Độ bền va đập, kJ/m ²
1	Epikote 828/XEDETA/ våi thủy tinh C 360 g/m ²	185,8	5,9	246,8	19,5	179,05
2	Epikote 828/XEDETA/OELO 6 PKL/våi thủy tinh C 360 g/m ²	229,6	3,3	227,1	20,3	245,67

Bảng 1: Tính chất cơ học của vật liệu compozit trên nền epoxy Epikote 828/OELO gia cường bằng vải thủy tinh, với chất đóng rắn XEDETA

Từ bảng 1 nhận thấy, khi đưa 6 PKL của OELO vào tổ hợp epoxy Epikote 828, đóng rắn bằng XEDETA với hệ số k = 1,2 gia cường bằng vải thủy tinh, độ bền kéo tăng từ 185,8 MPa lên 229,6 MPa (tăng 23,6 %), trong khi đó độ bền uốn lại giảm từ 246,8 MPa xuống 227,1 MPa (giảm 8,7 %). Tuy nhiên độ bền va đập Izod có khía tăng từ 179,05 kJ/m² lên 245,67 kJ/m² (tăng 37,2 %). Như vậy khi đưa 6 PKL của OELO vào vật liệu compozit, độ bến uốn lại kém hơn, còn độ bền kéo và độ bền va đập tăng lên đáng kể. Sự thay đổi các thông số có thể do OELO đóng vai trò như một pha tăng dai phân tán vào nền epoxy, làm cho mạng lưới không gian ba chiều của polyme epoxy linh động hơn dẫn tới vật liệu thu được có tính mềm dẻo hơn. TCHH, T. 52(3), 2014

3.2. Độ bền dai tách lớp của vật liệu compozit trên nền epoxy Epikote 828/OELO gia cường bằng vải thủy tinh, với chất đóng rắn XEDETA

3.2.1. Đường cong tác dụng lực-độ dịch chuyển

Đã sử dụng 6 PKL của OELO để biến tính nhựa nền epoxy Epikote 828, với chất đóng rắn XEDETA và gia cường bằng vải thủy tinh C 360 g/m² với tỷ lệ khối lượng nhựa/sợi = 40/60. Kết quả nhận được trình bày trên hình 2.

Hình 2 biểu diễn các đường cong đặc trưng cho

mối quan hệ giữa lực kéo P và độ dịch chuyển mở rộng vết nứt ô của mẫu DCB có và không có OELO. Ở mẫu có OELO quan sát thấy tốc độ dịch chuyển của vết nứt chậm và số lần khôi phục để hình thành vết nứt mới nhiều sơn so với mẫu không có OELO, điều này được thể hiện rất rõ trên đường cong đặc trưng tác dụng lực-độ dịch chuyển (hình 2). Ở mẫu không có OELO lực tác dụng lớn nhất khi vết nứt bắt đầu xuất hiện và đạt 24,1 N, nhỏ hơn nhiều so với mẫu có OELO 31,0 N. Sau khi xuất hiện vết nứt đầu tiên, lực tác dụng giảm dần và tỷ lệ nghịch với độ dịch chuyển.



Hình 2: Đường cong đặc trưng lực tác dụng-độ dịch chuyển của phép đo độ bền dai tách lớp trên mẫu DCB của vật liệu compozit sử dụng 0 PKL của OELO và 6 PKL của OELO

3.2.2. Độ bền dai tách lớp G_{IC}

Mối quan hệ giữa độ bền dai tách lớp G_{IC} với chiều dài vết nứt của vật liệu polyme compozit khi không có OELO và có OELO được trình bày trên hình 3.



Hình 3: Quan hệ giữa độ bền dai tách lớp G_{IC} và chiều dài vết nứt của mẫu vật liệu compozit sử dụng 0 PKL OELO và 6 PKL OELO

Kết quả trên hình 3 cho thấy, độ bền dai tách lớp ban đầu G_{IC} ở mẫu không biến tính OELO đạt 693,6 J/m², còn ở mẫu có biến tính 6 PKL của OELO đạt 784,7 J/m² (tăng 13,2 %). Trong khi đó

độ bền dai tách lớp của quá trình G_{IP} ở mẫu không có biến tính OELO đạt 735,1 J/m², mẫu có biến tính 6 PKL của OELO đạt 827,2 J/m² (tăng 12,5 %), (thể hiện trên hình 4). Như vậy, khi đưa 6 PKL của OELO vào nhựa nền, đã cải thiện đáng kể năng lượng phá hủy tách lớp của vật liệu epoxy Epikote 828 gia cường bằng vải thủy tinh.



Hình 4: Độ bền dai phá hủy tách lớp của mẫu vật liệu compozit không sử dụng và có sử dụng OELO

TCHH, T. 52(3), 2014

3.3. Ảnh SEM bề mặt phá hủy tách lớp của mẫu có và không có OELO biến tính

Để hiểu rõ cơ chế phá hủy tách lớp của mẫu khi có mặt OELO, đã tiến hành chụp ảnh SEM bề mặt



Hình 5: Ảnh SEM bề mặt phá hủy tách lớp của mẫu vật liệu compozit có và không có OELO

Quan sát ảnh SEM cho thấy, ở mẫu không có OELO bề mặt phá hủy của mẫu nhẵn hơn và trên bề mặt sợi có rất ít nhựa bám lại. Trong khi đó ở mẫu có 6 PKL OELO bề mặt phá hủy không nhẵn và lượng nhựa bám dính lên bề mặt sợi sau quá trình tách lớp nhiều hơn. Điều đó chứng tỏ khi có mặt OELO đã làm tăng khả năng liên kết giữa sợi và nền, kết quả dẫn đến năng lượng tách lớp cần thiết của mẫu có chứa 6 PKL OELO lớn hơn so với mẫu không chứa OELO. Như vậy, vai trò của OELO trong tổ hợp vật liệu đã được kiểm chứng và hoàn toàn phù hợp với kết quả nhận được nhờ ảnh SEM.

4. KÊT LUÂN

Khi đưa 6 PKL OELO phân tán vào nền epoxy Epikote 828, với chất đóng rắn XEDETA và gia cường bằng vải thủy tinh C 360 g/m² cho thấy: Độ bền kéo tăng từ 185,8 MPa lên 229,6 MPa (tăng 23,6%), độ bền uốn giảm từ 246,8 MPa xuống 227,1 MPa (giảm 8,7 %). Tuy nhiên, độ bền va đập Izod có khía tăng từ 179,05 KJ/m² lên 245,67 KJ/m² (tăng 37,2 %).

Độ bền dai phá hủy tách lớp của mẫu vật liệu có chứa 6 PKL OELO trong nhựa epoxy Epikote 828, đóng rắn bằng XEDETA, gia cường bằng vải thủy tinh C-360 g/m² luôn cao hơn từ 12-13 % so với mẫu nguyên thể.

Lời cảm ơn: Bài báo được hoàn thành với sự hỗ trợ kinh phí của Đề tài cấp bộ Giáo dục và Đào tạo, mã số B2012-01-35. Tác giả cảm ơn Phòng thí nghiệm Trọng điểm vật liệu Polyme và Compozit Trường Đại học Bách khoa Hà Nội đã tạo điều kiện thuận lợi trong thời gian nghiên cứu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- 1. Mehdi Barikani, Hossein Saidpour and Mutlu Sezen. Mode-I Interlaminar Fracture Toughness in Unidirectional Carbon-fiber/Epoxy Composites, Iranian Polymer Journal, **11(6)**, 413-423 (2002).
- K. L. Kepple, G. P. Sanborn, P. A. Lacasse, K. M. Gruenberg, W. J. Ready. *Improved fracture* toughness of carbon fiber composite functionalized with multi walled carbon nanotubes, Carbon, 46, 2026-2033 (2008).
- 3. K. P. Unnikrishnan, E. Thomas Thachil. *Toughening* of epoxy resins, Designed Monomers and Polymers, **9(2)**, 129-152 (2006).
- 4. C. A. May. *Epoxy resins: Chemistry and technology*, Marcel Dekker, Inc. USA (1998).
- P. K. Mallick. Fiber-Reinforced Composites. Materials, Manufacturing and Design, 3rd Edition. CRS Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton -London - New York (2008).
- 6. G. Romhány, G. Szebényi. Interlaminar fatigue crack growth behavior of MWCNT/carbon fiber reinforced hybrid composites monitored via newly developed acoustic emission method, eXPRESS Polymer Letters, 6(7), 572-580 (2012).
- 7. Nguyen Tien Phong, Mohamed H. Gabr, Kazuya Okubo, Bui Chuong, Toru Fujii. *Improvement in the mechanical performances of carbon fiber/epoxy composite with addition of nano-(Polyvinyl alcohol) fibers*, Composite Structures, **99**, 380-387 (2013).
- 8. T. H. Hsieh, A. J. Kinlosh, K. Masania, J. Soln Lee, A. C. Taylor, S. Sprenger. *The toughness of epoxy* polymers and fibre composites modified with rubber

phá hủy tách lớp của mẫu vật liệu epoxy Epikote 828, sử dụng đóng rắn XEDETA, gia cường bằng vải thủy tinh C 360 g/m², tỷ lệ khối lượng nhựa/sợi = 40/60.

Kết quả nhận được thể hiện trên hình 5.

microparticles and silica nanoparticles, J. Mater. Sci., **45**, 1193-1210 (2010).

- R. Raghavachar, R. J. Letasi, P. V. Kola, Z. Chen and J. L. Massingill. *Rubber-Toughening Epoxy Thermosets with Epoxidized Crambe Oil.* JAOCS, 76(4), 511-516 (1999).
- M. J. Laffan, S. T. Pinho, P. Robinson, A. J. McMillan. *Translaminar fracture toughness testing* of composites, Polymer Testing, **31**, 481-489 (2012).
- K. P. Unnikrishnan, E. Thomas Thachil. *Toughening* of epoxy resins, Designed Monomers and Polymers, 9(2), 129-152 (2006).
- 12. C. A. May. *Epoxy resins: Chemistry and technology*, Marcel Dekker, Inc. USA (1998).
- 13. Đặng Hữu Trung, Trần Hải Ninh, Trần Vĩnh Diệu,

Nguyễn Thị Bích Thủy, Đoàn Thị Yến Oanh. Ảnh hưởng của oligome dầu lanh epoxy hóa (OELO) đến tính chất cơ học của polyme epoxy, Phần 1. Ảnh hưởng của OELO đến tính chất cơ lý của màng và hệ số tập trung ứng suất tới hạn K_{IC} của epoxy epikote 828. Tạp chí Hóa học, **52(1)**, 112-116 (2014).

- 14. ASTM D5528-94a. Standard test method for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites.
- 15. Phan Thị Minh Ngọc, Bạch Trọng Phúc, Ngô Thị Thanh Vân. Tổng hợp và ứng dụng adduct dietylentriamin-acrylonitril làm chất đóng rắn cho nhựa epoxy trong vật liệu polyme compozit gia cường bằng sợi thủy tinh, Tạp chí Hóa học, **38(3)**, 45-49 (2000).

Liên hệ: Đặng Hữu Trung

Trung tâm Nghiên cứu vật liệu polyme, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội Số 1 Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam Email: trungsms.02@gmail.com Điện thoại: 0966991799.