

ẢNH HƯỞNG CỦA NANOCCLAY ĐẾN TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU POLYME COMPOZIT TRÊN CƠ SỞ NHỰA EPOXY DER 331 GIA CƯỜNG BẰNG SỢI THỦY TINH

Nguyễn Công Quyền^{1*}, Bùi Chương¹, Đoàn Thị Yên Oanh^{1,2}, Nguyễn Khánh Quyên³

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

²Nhà xuất bản Khoa học tự nhiên và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

³Viện Hóa Sinh và Tài liệu nghiệp vụ, Tổng cục Hậu cần – Kỹ thuật, Bộ Công an

Đến Tòa soạn 10-4-2015; Chấp nhận đăng 20-6-2015

Abstract

Polymer composite materials based on epoxy-nanoclay matrix and glass fiber reinforcement have been studied. The results show the addition of 2phr nanoclay I28E into epoxy DER331 system can improve wetting ability of matrix onto glass, that lead to enhanced adhesion between epoxy matrix and glass fiber reinforcement. As a consequence, the energy for layers separation G_{IC} and fatigue resistance of composites with epoxy-nanoclay matrix are considerable higher (1.5 and 1.7 times accordingly) than that of with neat epoxy matrix.

Keywords. Epoxy, nanoclay, contact angle, fatigue.

1. MỞ ĐẦU

Nhựa epoxy là một loại nhựa nền được sử dụng rộng rãi trong việc chế tạo các vật liệu compozit tiên tiến do những tính chất quý báu của nó [1-4]. Thời gian gần đây, các phụ gia nano được sử dụng rộng rãi nhằm tăng cường tính chất nhựa epoxy. Chẳng hạn, compozit nanoclay-epoxy có độ bền cơ học cao rõ rệt [5-7], hoặc khả năng bền nhiệt, chịu hóa chất được cải thiện [8, 9]. Một loại phụ gia nano khác là nanoxenlulo cũng tỏ ra có hiệu quả tích cực đến tính chất của nhựa epoxy, ví dụ tăng độ bền mỏi [10]. Tuy nhiên, chưa có nhiều công bố về ảnh hưởng của hệ nhựa nền epoxy-nanoclay đến tính chất của compozit nanoclay-epoxy/sợi gia cường, cụ thể là hệ epoxy-nanoclay/sợi thủy tinh.

Trong bài báo này trình bày một số kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nanoclay đến tính chất compozit từ hệ nhựa nền epoxy-nanoclay/sợi thủy tinh.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Nhựa epoxy DER-331 (Dow Chemicals): Hàm lượng nhóm epoxy 22,8 %, độ nhớt ở 25 °C 110-140 poise, khối lượng riêng ở 25 °C 1,16 g/cm³.

Nanoclay I28E (Nanocor).

Anhydrit 4-metylhexahydrophthalic, Jiaxing Alpharm (Trung Quốc): khối lượng riêng ở 25 °C 1,197 g/cm³, độ tinh khiết 99 %, nhiệt độ sôi 297 °C, độ nhớt ở 25 °C 0,58±0,6 poise.

Chất xúc tác đóng rắn 1-metylimidazol (NMI) (BASF).

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

2.2. Phương pháp thực nghiệm

2.2.1. Chế tạo vật liệu

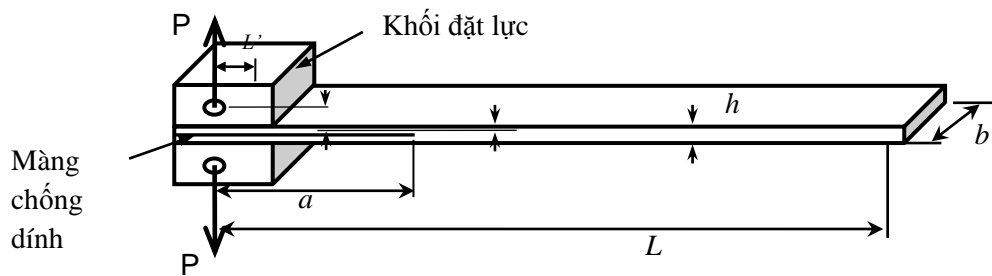
Vật liệu compozit trên cơ sở nhựa epoxy/sợi thủy tinh hoặc epoxy-nanoclay/sợi thủy tinh được chế tạo trong khuôn ép nóng, tỷ lệ sợi nhựa là 60(%) / 40 (%), nhiệt độ ép là 110 °C, thời gian 90 phút, áp lực ép 100 kg/cm².

Mẫu sau khi ép nóng được bảo quản, để ổn định sau 1 tuần thì tiến hành chế tạo mẫu đo bền mỏi, độ bền dai phá hủy, đo độ bền nhiệt (TGA).

2.2.2. Thực nghiệm

- Độ bền liên kết sợi nhựa (IFSS) xác định theo [12].

- Độ bền dai phá hủy tách lớp của vật liệu được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D5528-01 [11].
Mẫu các dạng như hình 1.



Hình 1:

Trong đó: L : chiều dài mẫu (157 mm); h : chiều dày mẫu (4 mm); b : chiều rộng mẫu (20 mm); a : chiều dài vết nứt tính bằng mm, trong đó đoạn vết nứt đầu tiên tính từ điểm đặt lực ở tâm của khối đặt lực tới điểm cuối của màng chống dính bằng 50 mm; Khối đặt lực bằng gỗ có kích thước (14 x 14 x 20) mm.

Phép đo thực hiện trên máy đo cơ học đa năng LLOYD 500 N (Anh) với tốc độ kéo 2 mm/phút.

Độ bền dai phá hủy được xác định theo công thức:

$$G_{ic} = \frac{3P\delta}{2b(a + \Delta l)} \times \frac{F}{N} \quad (1)$$

$$\text{hoặc} \quad G_{ic} = \frac{3P^2 C^{\frac{2}{3}}}{2 A_1 b h} \quad (2)$$

Trong đó:

+ G_{ic} : độ bền dai phá hủy tại thời điểm bắt đầu xuất hiện vết nứt, J/mm².

+ P : lực kéo (N).

+ δ : độ dịch chuyển trong phép đo kéo, mm.

+ a : chiều dài vết nứt, mm.

+ Δ : hệ số điều chỉnh chiều dài vết nứt.

+ b : chiều rộng mẫu, mm.

+ F : hệ số hiệu chỉnh cho δ .

+ N : hệ số điều chỉnh cho khối đặt lực.

+ $C = \delta/P$.

+ A_1 : độ dốc của đường thẳng biểu diễn quan hệ giữa a/h và $C^{1/3}$.

- Độ bền mỏi động xác định theo tiêu chuẩn ASTM D3479-96 (2007) trên thiết bị đo trên máy MPS 810 (Material Test System 810) của Mỹ, lực kéo đặt vào mẫu tương đương 70 % độ bền kéo của vật liệu, tần số dao động 2 Hz.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của nanoclay đến độ bền liên kết epoxy - sợi thủy tinh

Nhựa epoxy với 2 pkl nanoclay I28E được chế tạo theo phương pháp trình bày trong [13]. Sau khi nanoclay đã được phân tán đều, hệ epoxy/I28E được kiểm tra khả năng thấm ướt thủy tinh bằng cách xác định góc tiếp xúc tĩnh, kết quả được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1: Góc tiếp xúc tĩnh với bề mặt thủy tinh và độ bám dính (IFSS)

Nhựa nền	Góc tiếp xúc tĩnh (°)	Độ bám dính sợi thủy tinh (IFSS) (MPa)
Nhựa epoxy	40,45	17,04
Epoxy-nanoclay	28,24	29,08

Kết quả trên cho thấy, khi có mặt nanoclay nhựa epoxy thấm ướt thủy tinh tốt hơn khi không có nanoclay. Điều này có thể làm cho mức độ bám dính của nhựa epoxy đối với sợi thủy tinh tăng lên khi có nanoclay. Các kết quả xác định độ bám dính của nhựa epoxy có và không có nanoclay đối với sợi thủy tinh đã khẳng định nhận xét trên (bảng 1).

Bề mặt phá hủy của nhựa epoxy khi khảo sát độ bám dính nhựa – sợi được chụp ảnh SEM để đánh giá ảnh hưởng của nanoclay đến quá trình phá hủy (hình 2).

Kết quả chụp ảnh SEM cho thấy trong trường hợp có nanoclay, khi liên kết nhựa – sợi bị phá vỡ, bề mặt nhựa nền bị phá hủy khá đồng đều theo nhiều hướng khác nhau xung quanh chỗ tách sợi. Trái lại, nhựa nền không có nanoclay bị vỡ một mảng lớn và hầu như không có các phá hủy nhỏ (vết nứt) theo các hướng khác. Điều này cho phép rút ra hai nhận xét:

- Nanoclay trong nhựa nền có tác dụng ngăn chặn sự phát triển của vết nứt lớn, nhờ đó sự phá hủy mẫu epoxy có nanoclay bị cản trở mạnh hơn so với nhựa nền không có nanoclay.

- Nanoclay làm sự phân bố ứng suất phá hủy trên bề mặt tiếp xúc nhựa – sợi thủy tinh được đồng đều hơn, sự phá hủy xảy ra theo nhiều hướng, do đó khả năng chịu lực của liên kết sợi nhựa cao hơn.

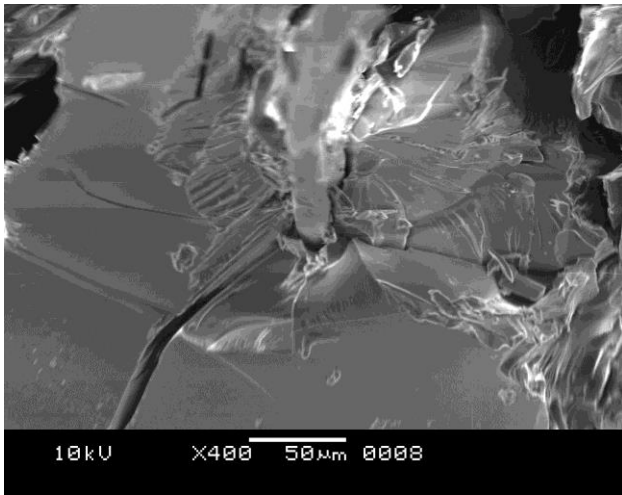
Như vậy, việc đưa nanoclay vào nhựa nền epoxy đã làm tăng liên kết nhựa – sợi thủy tinh nhờ tăng khả năng thấm ướt sợi của nhựa nền đồng thời hạn

chế được sự phát triển các vết nứt tại vùng tiếp xúc hai pha.

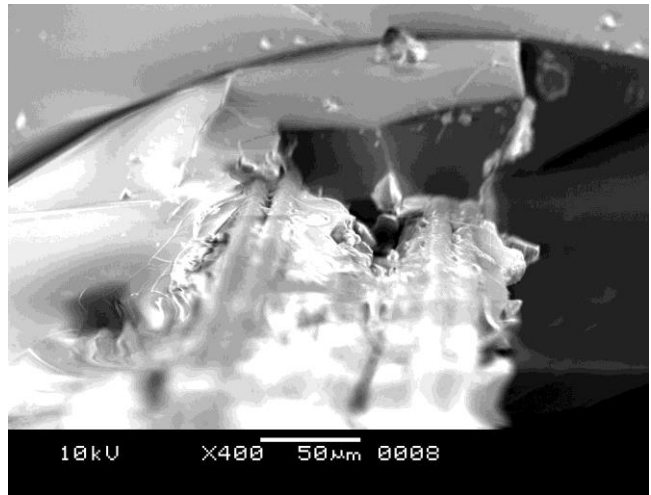
3.2. Ảnh hưởng của nanoclay đến tính chất composit epoxy-sợi thủy tinh

3.2.1. Khả năng chống tách lớp

Vật liệu composit được chế tạo từ nhựa epoxy

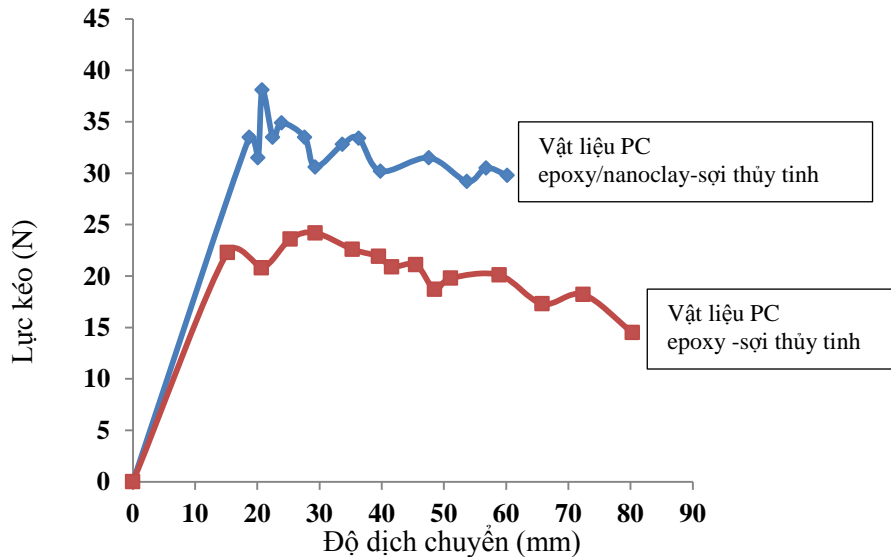


(a)



(b)

Hình 2: Ảnh SEM bề mặt của vật liệu composit sau khi đo độ bền liên kết sợi nhựa
(a) bề mặt của vật liệu epoxy/nanoclay gia cường sợi thủy tinh
(b) bề mặt của vật liệu epoxy gia cường sợi thủy tinh



Hình 3: Đồ thị lực – độ dịch chuyển trong phép đo độ bền phá hủy giữa các lớp trong vật liệu

Đồ thị trên hình 3 cho thấy, với cùng một mức độ tách lớp (xác định bởi khoảng cách giữa hai khối đặt lực), lực tách lớp của composit epoxy-nanoclay/sợi thủy tinh cao hơn so với composit epoxy/sợi thủy tinh tới 40-50 %. Có thể thấy rằng,

có và không có 2 pkl nanoclay I28E và sợi thủy tinh với tỷ lệ nhựa:sợi là 60:40 về khối lượng. Ảnh hưởng của nanoclay đến tính chất của vật liệu composit được đánh giá qua khả năng chống lại sự tách lớp khi vật liệu chịu lực theo chiều vuông góc với mặt phẳng sợi.

Trong hình 3 là đồ thị lực kéo tách lớp của composit sợi thủy tinh nền epoxy có và không có nanoclay.

độ bám dính cao hơn của hệ epoxy-nanoclay đối với sợi thủy tinh đã làm tăng lực tách lớp của composit epoxy-nanoclay/sợi thủy tinh so với hệ nhựa nền epoxy không có nanoclay.

Khả năng chống tách lớp của vật liệu composit

còn được xác định bởi năng lượng tách lớp, còn gọi là độ bền dai phá hủy G_{IC} . Giá trị G_{IC} được tính cho thời điểm bắt đầu xuất hiện vết nứt (G_{IC-O}) và giai đoạn phát triển vết nứt (G_{IC-P}). Kết quả được trình bày trong bảng 2.

Bảng 2: Giá trị G_{IC} trung bình của vật liệu compozit sợi thủy tinh

Nhựa nền	G_{IC-O} (J/m ²)	G_{IC-P} (J/m ²)
Epoxy/sợi thủy tinh	435,3	632,7
Epoxy-nanoclay/sợi thủy tinh	768,3	945,3

Kết quả trên bảng 2 cho thấy, năng lượng tách lớp trung bình của compozit nền epoxy-nanoclay cao hơn so với compozit nền epoxy rõ rệt, cả thời điểm xuất hiện vết nứt lần trong quá trình phát triển vết nứt. Điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả xác định độ bám dính nhựa – sợi thủy tinh ở trên (bảng 1).

3.2.2. Độ bền mỏi

Kết quả xác định độ bền mỏi của vật liệu compozit sợi thủy tinh nền epoxy có nanoclay và không có nanoclay được trình bày trong bảng 3.

Bảng 3: Độ bền mỏi của compozit sợi thủy tinh nền epoxy có và không có nanoclay

Nhựa nền	Lực kéo tối đa (MPa)	Độ bền mỏi (chu kỳ)
Epoxy/sợi thủy tinh	292,36	46.673
Epoxy-nanoclay/sợi thủy tinh	401,52	102.456

Kết quả trong bảng 3 cho thấy, độ bền mỏi thử kéo của compozit với nền epoxy-nanoclay cao hơn so với compozit nền không có nanoclay. Điều này có thể được giải thích bởi hai nguyên nhân:

- Nhựa nền epoxy-nanoclay có độ bám dính với sợi thủy tinh cao hơn so với epoxy không có nanoclay.

- Nanoclay có khả năng phân bố ứng suất phá hủy trên bề mặt tiếp xúc nhựa – sợi thủy tinh, đồng thời ngăn chặn sự phát triển vết nứt lớn trong nền nhựa.

4. KẾT LUẬN

1. Hệ nhựa epoxy-nanoclay I28E có khả năng thấm ướt bề mặt sợi thủy tinh tốt hơn khi không có

nanoclay. Nhờ vậy, lực bám dính lên sợi thủy tinh của hệ nhựa epoxy-nanoclay I28E cũng cao hơn đáng kể (khoảng 1,7 lần) so với hệ nhựa không có nanoclay.

2. Nanoclay bên cạnh khả năng tăng mức độ thấm ướt của nhựa nền đối với thủy tinh còn làm ứng suất trên bề mặt tiếp xúc nhựa – sợi thủy tinh phân bố đồng đều hơn, đồng thời cản trở sự phát triển vết nứt lớn.

3. Nhờ tác động tích cực của nanoclay đối với hệ nhựa nền epoxy, vật liệu compozit sợi thủy tinh với nhựa nền epoxy-nanoclay có độ bền dai phá hủy cao hơn khoảng 1,5 lần, độ bền mỏi cao hơn 1,7 lần so với compozit tương ứng không có nanoclay.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Marks Maurice. J, Pham Ha. Q. (2005), *Epoxy Resins*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
2. May. C. A. *Epoxy resins - Chemistry and Technology*, Marcel Dekker, Inc, USA (1988).
3. Mc. Grall Hill Inc. Epoxy resins, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, **6**, 209-270 (1992).
4. Trung tâm nghiên cứu vật liệu polyme - Trường ĐHBK Hà Nội. *Nghiên cứu xây dựng tổng quan điều tra tổng thể về lĩnh vực: Chiến lược phát triển các vật liệu tổ hợp (polyme compozit)*, Hà Nội (1999)
5. Future Technologies Division of VDI Technologiezentrum GmbH Graf - Recke – Str. *Industrial Application of Nanomaterials - Chances and Risks*, Düsseldorf, Germany (2004).
6. Lê Hoài Anh. *Nghiên cứu chế tạo vật liệu compozit epoxy đóng rắn bằng anhydrit lỏng gia cường sợi kevlar*, Luận án tiến sĩ hóa học, Hà Nội (2011).
7. Trần Vĩnh Diệu, Phan Thị Minh Ngọc, Nguyễn Văn Huynh, Vũ Xuân Bắc. *Nghiên cứu chế tạo vật liệu nanocompozit trên cơ sở nhựa epoxy mạch vòng no và nanoclay cloisite 20A. Phần 1- Ảnh hưởng của phương pháp chế tạo và hàm lượng nanoclay đến cấu trúc và tính chất cơ học của vật liệu*, Tạp chí Hóa học, **45(5A)**, 1-6 (2007).
8. Trần Vĩnh Diệu, Phan Thị Minh Ngọc, Nguyễn Văn Huynh, Vũ Xuân Bắc. *Nghiên cứu chế tạo vật liệu nanocompozit trên cơ sở nhựa epoxy mạch vòng no và nanoclay cloisite 20A. Phần 2- Ảnh hưởng của hàm lượng nanoclay đến tính chất nhiệt và độ hấp thụ nước, axit của vật liệu*, Tạp chí Hóa học, **45(5A)**, 7-11 (2007).
9. Lê Minh Đức, Mai Thị Phương Chi, Vũ Quốc Trung. *Chế tạo và khảo sát tính chất của nanocompozit clay-epoxy*, Tạp chí Hóa học, **51(1)**, 66-70 (2013).
10. Nguyễn Châu Giang. *Nghiên cứu chế tạo vi sợi xenlulo từ cây luồng và ứng dụng trong compozit*, Luận án tiến sĩ hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội (2012).

11. ASTM D5528-94a. *Standard test method for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites.*
12. Tran Vinh Dieu, Phan Thi Tuyet Mai, Tran Hai Ninh. *Mechanical properties of bamboo fiber mat polypropylene composites*, Tạp chí Hóa học, **45(5A)**, 170-175 (2007).
13. Nguyễn Công Quyền, Bùi Chương, Đoàn Thị Yên Oanh. *Nghiên cứu chế tạo vật liệu nanocomposit trên cơ sở nhựa epoxy và nanoclay. Phần 1: Nghiên cứu chế độ phân tán nanoclay vào nhựa epoxy, Ảnh hưởng của hàm lượng nanoclay đến tính chất cơ học của vật liệu*, Tạp chí Hóa học, **52(1)**, 76-80 (2014).

Liên hệ: Nguyễn Công Quyền

Trung tâm Nghiên cứu vật liệu polyme
Trường Đại học Bách khoa Hà Nội
Số 1, Đại Cồ Việt, Hà Nội, Việt Nam
E-mail: ncquyen2005@yahoo.com.vn.