

## NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU POLYME COMPOZIT TỪ HỆ NHỰA EPOXY/DDS GIA CƯỜNG SỢI THỦY TINH CÓ MẬT VI SỢI XENLULO

### PHẦN 3. ẢNH HƯỞNG CỦA VI SỢI XENLULO HÌNH THÀNH DO VI KHUẨN ĐẾN ĐỘ BỀN DAI PHÁ HỦY CỦA VẬT LIỆU POLYME COMPOZIT TỪ NHỰA EPOXY

Phan Thị Minh Ngọc<sup>1</sup>, Vũ Minh Đức<sup>1\*</sup>, Phạm Thị Lánh<sup>1</sup>, Đoàn Thị Yến Oanh<sup>1,2</sup>, Ngô Huy Đô<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Nhà Xuất bản Khoa học tự nhiên và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đền Tòa soạn 7-10-2014; Chấp nhận đăng 13-2-2015

#### Abstract

Using bacterial cellulose as additive is the most effective means for improving performance of epoxy composites. This paper presents an experimental investigation the influence of bacterial cellulose (BC) on interlaminar fracture toughness of glass fibers reinforced epoxy composites. The interlaminar fracture toughness measured from the double cantilever beam (DCB) with 0.0 to 0.4 %BC contents. The tests showed significant improvements with 0.3 % BC contents: the fracture ( $G_{I0}$  and  $G_{IC-p}$ ) of ER/glass fibers/0.3 %BC increased by 128.8 % and 111.0 %, respectively in comparison with the neat epoxy composites.

**Keywords.** Epoxy, bacterial cellulose.

#### 1. MỞ ĐẦU

Một trong những vật liệu polyme compozit ra đời sớm nhất và được ứng dụng nhiều nhất là compozit nền nhựa epoxy gia cường bằng sợi thủy tinh [1]. Do có nhiều tính năng ưu việt như: tính chất cơ học cao, ổn định kích thước, thẩm thấu khí, hơi ẩm và các hợp chất hydrocacbon thấp, bền nhiệt, bền hóa chất, khả năng chịu ăn mòn tốt và đặc biệt có độ co ngót thấp khi đóng rắn nên được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực kinh tế như: giao thông, thông tin liên lạc, điện, điện tử, xây dựng [2, 3]. Tuy nhiên, nhựa epoxy sau khi đóng rắn có mật độ liên kết ngang dày đặc do đó độ cứng và nhiệt độ thủy tinh hóa ( $T_g$ ) tương đối cao. Ngoài ra, độ bền dai phá hủy (năng lượng tách lớp) thấp của vật liệu là một trong những nhược điểm lớn nhất, hạn chế việc ứng dụng rộng rãi của chúng để chế tạo các chi tiết kết cấu chịu lực của ô tô, máy bay. Một trong những biện pháp tăng độ bền dai cho vật liệu là bổ sung các phần tử gia cường có kích thước micro/nano như: cacbon nano tube, nano clay, nano silica, nano bạc... và gần đây là vi sợi xenlulo hình thành do vi khuẩn (bacterial cellulose - BC) [4-8].

Trong công trình nghiên cứu này đã tiến hành nghiên cứu chế tạo vật liệu compozit từ nhựa epoxy epikote 828 đóng rắn bằng diaminodiphenyl sunfon

(DDS) và khảo sát ảnh hưởng của BC đến độ bền dai phá hủy của vật liệu.

#### 2. THỰC NGHIỆM

##### 2.1. Hóa chất

- Nhựa epoxy epikote 828, Shell Chemicals có hàm lượng nhóm epoxy 22,63 %, độ nhớt 12-14 Pas (25 °C).

- 4,4'-diamino diphenyl sunfon (DDS) 97 %, MERCK (Đức) có khối lượng phân tử 248,31 g/mol, điểm chảy 174-177 °C.

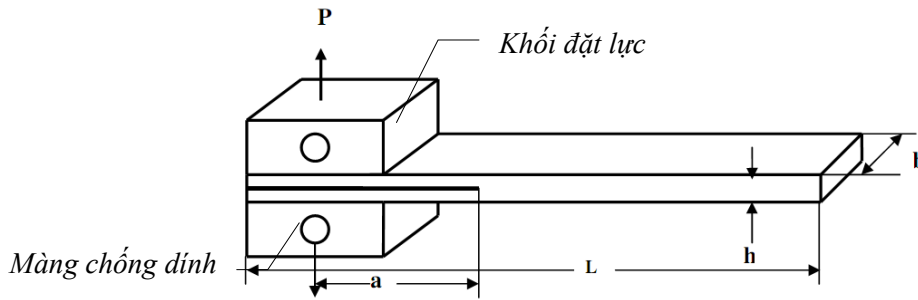
##### 2.2. Phương pháp xác định độ bền dai phá hủy $G_{IC}$

Độ bền dai phá hủy giữa các lớp (interlaminar fracture toughness mode I) của vật liệu compozit được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D5528-01.

Mẫu đo có dạng thanh được trình bày trên hình 1.

Khối đặt lực làm bằng gỗ có kích thước: 14×14×20 mm.

Độ bền dai phá hủy được tính theo 2 phương pháp MBT (Modified beam theory method) (1) và MCC (Modified compliance calibration method) (2) [9].



Hình 1: Mẫu đo độ bền dai phá hủy giữa các lớp của vật liệu compozit

L: chiều dài mẫu (157 mm); h: chiều dày mẫu (3-4 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.

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

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

Trong đó:  $G_{ic}$ : Độ bền phá hủy tại thời điểm bắt đầu xuất hiện vết nứt,  $J/mm^2$ ; P: lực kéo, N;  $\delta$ : độ dịch chuyển trong phép đo kéo, mm; a: chiều dài vết nứt, mm;  $\Delta$ : hệ số hiệu chỉnh chiều dài vết nứt; b: chiều rộng mẫu, mm; N: hệ số hiệu chỉnh cho khối đặt lực; F: hệ số hiệu chỉnh cho  $\delta$ ; h: chiều dày mẫu, mm;  $C = \delta/P$ ;  $A_1$ : độ dốc của đường thẳng biểu diễn quan hệ giữa  $a/h$  và  $C^{1/3}$ .

Phép đo được thực hiện trên thiết bị Lloyd 500 N (Anh) với tốc độ kéo 3 mm/phút. Thời điểm bắt đầu xuất hiện vết nứt là thời điểm bắt đầu quan sát thấy vết nứt trên cạnh mẫu đo qua kính phóng đại (x 30).



Hình 2: Hình ảnh phép đo độ bền dai phá hủy giữa các lớp của vật liệu compozit

### 2.3. Phương pháp xác định hình thái cấu trúc của vật liệu

Để nghiên cứu bề mặt phá hủy của vật liệu đã dùng phương pháp: kính hiển vi điện tử quét (SEM

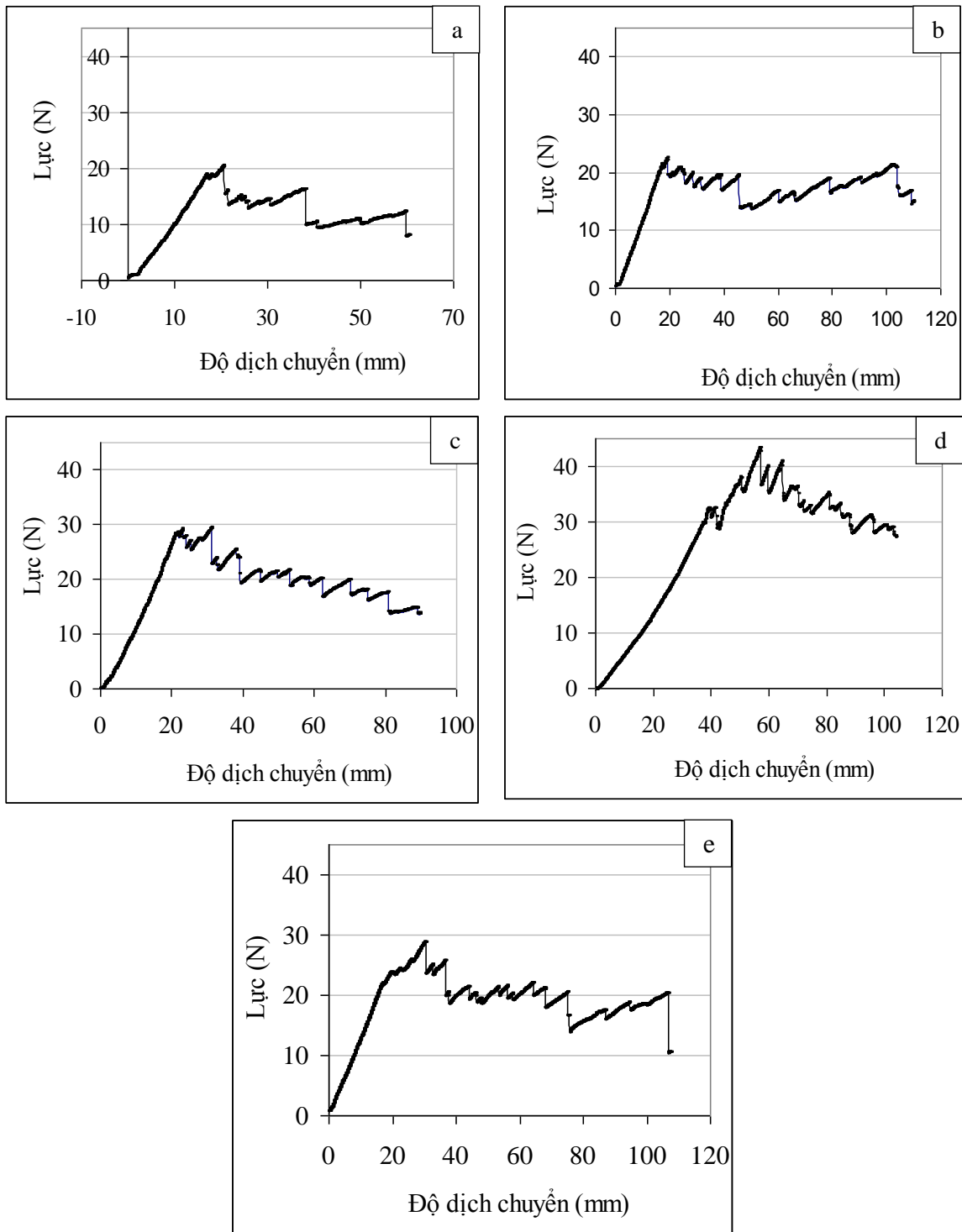
- Scanning Electron Microscopy) ở các độ phóng đại khác nhau. Mẫu được phủ một lớp mỏng platin trước khi quan sát trên kính hiển vi điện tử.

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Ảnh hưởng của hàm lượng BC đến độ bền dai phá hủy của vật liệu compozit được đánh giá thông qua năng lượng tách lớp  $G_{IC}$  khi tách hai lớp vải thủy tinh gia cường trong vật liệu compozit. Sự thay đổi lực cần thiết để xảy ra sự tách lớp vật liệu khi tăng độ dịch chuyển của hai má kẹp mẫu được thể hiện trên hình 3a, b, c, d, e.

Đồ thị trên hình 3a cho thấy, khi vật liệu không có BC, các bước tách lớp khá dài, không đều đặn trong khi các vật liệu có BC, đặc biệt là 0,3 % BC (hình 3d), các bước tách lớp là bước ngắn, xảy ra một cách đều đặn chứng tỏ hệ vật liệu ổn định hơn hệ không có BC. Ngoài ra, để tạo ra vết nứt dài khoảng 70 cm khi tiến hành thử nghiệm vật liệu, quãng đường dịch chuyển của hai má kẹp với vật liệu không có BC chỉ hơn 60 mm và lực cần thiết chỉ nằm trong khoảng từ 8-20 N trong khi tất cả các vật liệu có BC với hàm lượng từ 0,1 đến 0,4 % thì độ dịch chuyển của hai má kẹp cần hơn 100 mm và lực cần thiết để xảy ra sự tách lớp cũng lớn hơn khá nhiều so với vật liệu không có BC. Cụ thể, lực cần thiết để xảy ra sự tách lớp đối với vật liệu 0,1 % BC là 14-20 N, 0,2 % BC là 14-30 N, 0,3 % BC là 27-45 N và 0,4 % BC là 14-30 N. Điều này càng chứng tỏ sự tách lớp ở vật liệu không có BC xảy ra dễ dàng hơn hẳn các vật liệu có BC.

Trên cơ sở xác định lực tách lớp kết hợp với số liệu ghi lại độ dài vết nứt trong quá trình tách lớp đã tính toán giá trị năng lượng tách lớp tại thời điểm bắt đầu xuất hiện vết nứt ( $G_{I0}$ ) và trong quá trình phát triển vết nứt ( $G_{IC-P}$ ) theo 2 phương pháp khác nhau. Kết quả được trình bày trên hình 4 và bảng 1.



Hình 3: Đồ thị Lực - độ dịch chuyển vết nứt của vật liệu epoxycompozit gia cường vải thủy tinh có mặt BC đóng rắn DDS

a - 0 %BC, b - 0,1 %BC, c - 0,2 %BC, d - 0,3 %BC, e - 0,4 %BC

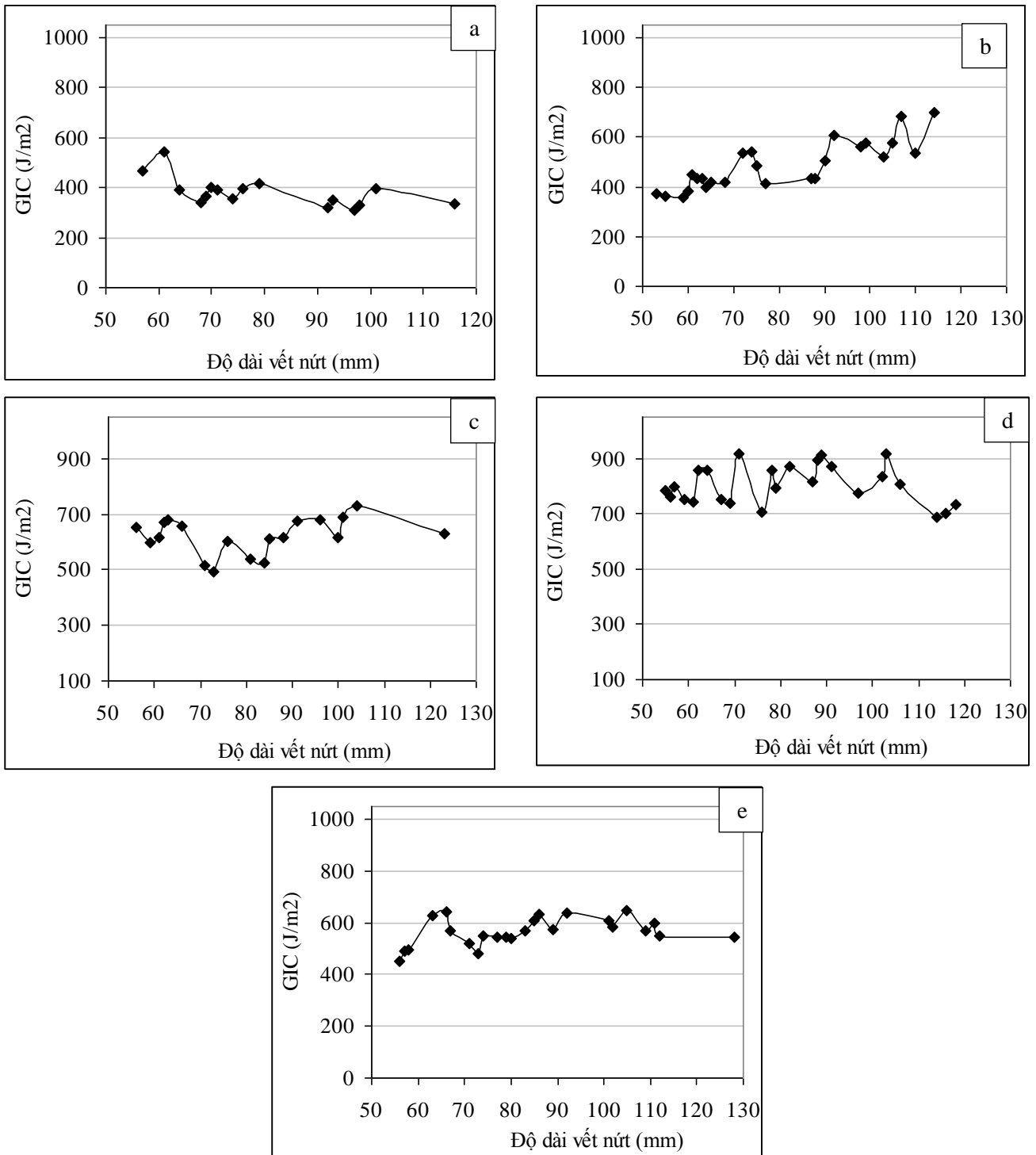
Các kết quả trên đồ thị hình 4 cho thấy, năng lượng  $G_{IC-P}$  của vật liệu không có BC là khá nhỏ, chủ yếu nằm trong khoảng 300 đến 400  $J/m^2$ , vết nứt dài và phát triển nhanh thể hiện qua độ dịch chuyển vết nứt lớn ở mỗi bước của quá trình tách lớp. Trái lại, khi có BC trong vật liệu composit, giá trị  $G_{IC-P}$  khá cao, tăng đáng kể so với vật liệu không có BC,

các vết nứt ngắn và đều đặn. Điều này chứng tỏ độ dai của vật liệu có BC cao hơn và sự tách lớp của vật liệu composit xảy ra khó khăn hơn so với vật liệu không có BC.

Từ các kết quả trên bảng 1 nhận thấy, giá trị độ bền dai phá hủy vật liệu composit epoxy/vải thủy tinh đóng rắn DDS trong giai đoạn phát triển vết nứt

( $G_{IC-P}$ ) cao hơn so với thời điểm bắt đầu xuất hiện vết nứt ( $G_{I0}$ ) tính theo cả 2 phương pháp MCC và MBT. Khi hàm lượng BC tăng từ 0 đến 0,3 %, giá trị  $G_{I0}$  và  $G_{IC-P}$  cũng tăng theo. Vật liệu có 0,3 %BC cho độ bền dai lớn nhất, giá trị  $G_{I0}$  đạt  $728,7 \text{ J/m}^2$ , tăng

128,8 % so với không có BC, giá trị  $G_{IC-P}$  đạt  $804,9 \text{ J/m}^2$ , tăng 111,0 % so với khi không có BC (tính theo phương pháp MBT). Khi tiếp tục tăng hàm lượng BC lên 0,4 %, độ bền dai phá hủy lại giảm xuống.



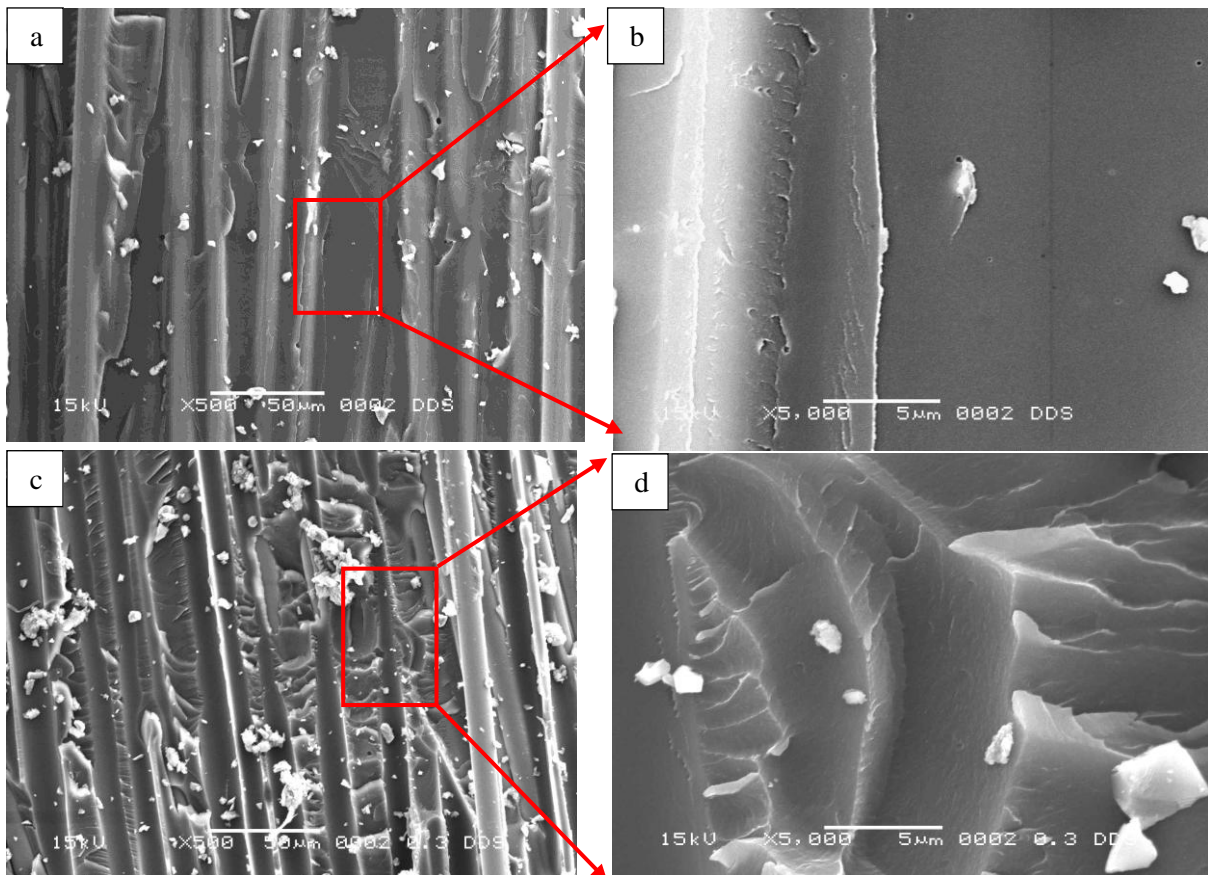
Hình 4: Đồ thị quá trình phát triển vết nứt của vật liệu epoxycompozit gia cường vải thủy tinh có mặt BC  
 a - 0 %BC, b - 0,1 %BC, c - 0,2 %BC, d - 0,3 %BC, e - 0,4 %BC

Ảnh hưởng của BC đến sự tách lớp của vật liệu compozit epoxy/vải thủy tinh cũng được nghiên cứu

dựa trên hình thái học bề mặt phá hủy tách lớp của vật liệu (hình 5).

Bảng 1: Ảnh hưởng của hàm lượng BC đến độ bền dai phá hủy vật liệu compozit epoxy/vải thủy tinh tại thời điểm bắt đầu xuất hiện vết nứt ( $G_{10}$ ) và giai đoạn phát triển vết nứt ( $G_{IC-P}$ ) tính theo 2 phương pháp MBT và MCC

Hàm lượng BC, %	$G_{10}$ (MBT), J/m <sup>2</sup>	$G_{10}$ (MCC), J/m <sup>2</sup>	$G_{IC-P}$ (MBT), J/m <sup>2</sup>	$G_{IC-P}$ (MCC), J/m <sup>2</sup>
0,0	318,5	304,3	381,4	383,3
0,1	311,5	392,0	485,0	595,6
0,2	664,1	724,7	620,7	644,8
<b>0,3</b>	<b>728,7</b>	<b>778,4</b>	<b>804,9</b>	<b>846,3</b>
0,4	374,9	418,8	582,8	565,7



Hình 5: Ảnh SEM bề mặt phá hủy vật liệu compozit epoxy/vải thủy tinh đóng rắn DDS không có BC (a,b) và có 0,3 % BC (c,d) sau khi xác định độ bền dai phá hủy

Quan sát ảnh SEM trên hình 5a và 5c nhận thấy, ở độ phóng đại cỡ 500 lần, có thể quan sát một cách tổng quát xu hướng phá hủy vật liệu dưới tác dụng của lực tách lớp. Nhìn chung, quá trình phá hủy chủ yếu xảy ra trong pha nền và ở bề mặt phân chia pha giữa sợi thủy tinh và nhựa. Ở vật liệu không có BC, bề mặt phá hủy tương đối phẳng, hẳn trong khi vật liệu có 0,3 % BC bề mặt phá hủy gồ ghề, nhấp nhô và sự phá hủy không theo bất kỳ một hướng nhất định nào. Số lượng các vết nứt ở vật liệu có 0,3 % BC lớn hơn rất nhiều so với vật liệu không có BC, nhưng khá ngắn và đổi hướng liên tục. Như vậy, BC

đã có tác dụng ngăn chặn và làm đổi hướng vết nứt trong vật liệu làm tăng độ bền dai của vật liệu epoxy compozit.

Để minh chứng rõ hơn những nhận định trên, đã tiến hành chụp SEM bề mặt phá hủy vật liệu sau khi xác định  $G_{IC}$  ở các độ phóng đại cao hơn (5000 lần) Kết quả thể hiện trên hình 5b và 5d.

#### 4. KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu chế tạo và khảo sát ảnh hưởng của BC đến độ bền dai phá hủy của vật liệu

nanocomposit epoxy/sợi thủy tinh đóng rắn DDS và nhận thấy: khi có 0,3 %BC, vật liệu có độ bền dai phá hủy ( $G_{IC-P}$ ,  $G_{10}$ ) tăng lần lượt là 129 % và 111 % so với khi không có BC. Sự có mặt của BC trong nhựa epoxy với hàm lượng thích hợp (0,3 %) có tác dụng ngăn chặn và/hoặc đổi hướng vết nứt trong vật liệu.

**Lời cảm ơn.** Các tác giả trân trọng cảm ơn Phòng thí nghiệm trọng điểm Vật liệu Polyme và Composit-Trường Đại học Bách khoa Hà Nội và đề tài “Nâng cao tính chất cơ học của vật liệu composit nền nhựa nhiệt rắn (epoxy, polyeste không no) có mặt vi sợi xenlulo”, Mã số ĐT-PTNTĐ. 2011-C/01 đã hỗ trợ về cơ sở vật chất và tài trợ kinh phí để thực hiện nghiên cứu này.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. L. Pilato. *Epoxy Resins: A Century of Progress*, Springer Heidelberg Dordrecht London New York, p. 1-25 (2010).
2. Clayton A. May, Yoshio Tanaka. *Epoxy resin*, Chemistry and Technology, Marcel Dekker, Inc, New York and Basel, Chapter 4 (1988).
3. H. Lee and K. Neville. *Handbook of epoxy resins*, McGraw Hill, New York, 3-10 (1973).
4. A. Yasmin, J. J. Luo, J. L. Abot, I. M. Danied. *Mechanical and Thermal Behavior of Clay/Epoxy Nanocomposites*, Composites Science and Technology, **66**, 2415-2422 (2006).
5. Florian H. Gojny, Kcarl Schulte. *Functionalisation effect on the thermo-mechanical behaviour of multi-wall carbon nanotubes/epoxy-composites*, Composites Science and Technology, Elsevier (2004).
6. L. Valentini, D. Puglia, E. Frulloni, I. Armentano, J. M. Kenny, S. Santucii. Composites Science and Technology, **64**, 23-33 (2004).
7. Galina Zamfirova. Sabina Cherneva, Valentin Gaydarov, Nikolay Djourellov. *Nanocomposites based on epoxy resin. Simulation of microindentation process*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. Available online 26 March 2014
8. W. K. Czaja, D. J. Young, M. Kawecki, R. M. Brown. The future prospects of microbial cellulose in biomedical applications, *Biomacromolecules*, **8**, 1-12 (2007).
9. J.D. Fontana, C.G. Joerke, M. Baron, M. Maraschin, A.G. Ferreira, I. Torriani, et al. *Acetobacter cellulose biofilms search for new modulators of cellulogenesis and native membrane treatments*, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **63(65)**, 327-338 (1997).
10. ASTM D 5528-01 (Reapproved 2007). *Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites*, ASTM International, W. Conshohocken, Pa. (first issued in 1994).

#### Liên hệ: Vũ Minh Đức

Trung tâm Nghiên cứu vật liệu polyme,  
 Trường Đại học Bách khoa Hà Nội  
 Số 1, Đại Cồ Việt, quận Hai Bà Trưng, Hà Nội  
 E-mail: duc.vuminh@hust.edu.vn  
 Điện thoại: 0945.46.75.76.