

## TÍNH CHẤT CƠ HỌC CỦA COMPOZIT TỪ NHỰA EPOXY MẠCH VÒNG NO EPR 760 ĐÓNG RẮN NÓNG GIA CƯỜNG BẰNG MAT LAI TẠO DỨA DẠI/THỦY TINH

Đến Toà soạn 6-12-2008

TRẦN VĨNH DIỆU, PHAN THỊ MINH NGỌC, NGUYỄN ĐẮC THÀNH,  
NGUYỄN PHẠM DUY LINH, NGUYỄN THANH NHÀN  
Trung tâm Nghiên cứu vật liệu polyme, Trường ĐHBK Hà Nội

### ABSTRACT

*This paper shows the research results of mechanical properties of hybrid sisal/glass fiber mats reinforced hot cured saturated cyclic epoxy resin EPR760 composites. Mechanical properties of obtained composites are higher in comparison with those of virgin epoxy resin, especially in impact strength is 67% higher. The effect of alkali treatment (NaOH 0.1 N, 72 hours, at room temperature) of sisal fiber on the interfacial shear strength (IFSS) and mechanical properties of composites were studied. It was shown that average IFSS of treated fiber is 135% higher; tensile strength, flexural strength and impact strength of treated fibers are 151%, 110% and 55% respectively higher than those of untreated fibers. In order to improve mechanical properties of composites, sisal fiber mat was replaced partly by glass fiber mat (hybridization). Owing to the superior properties of glass fibers, the mechanical properties of the hybrid composites increase with the increasing of weight fraction of glass fiber. The observation has shown that optimum glass fiber loading for the hybrid composite was 50wt%. The effect of sisal fiber content on mechanical properties of composites was investigated. The most effective content of sisal fiber was 45wt%. Scanning electron microscopic studies were carried out to estimate the fiber-matrix adhesion.*

### I - MỞ ĐẦU

Vật liệu polyme compozit (PC) gia cường bằng sợi hóa học, đặc biệt là sợi thủy tinh, nhờ có nhiều tính chất ưu việt và giá thành hợp lý nên vẫn được coi trọng trong nhiều ngành kinh tế. Mặc dù vậy, sợi thủy tinh không phân hủy trong môi trường khi trở thành rác thải và nếu sử dụng phương pháp đốt để tái tạo năng lượng thì sợi thủy tinh không cháy mà nóng chảy vón thành cục gây tắc lò. Trên quan điểm bảo vệ môi trường, trong những năm gần đây nhiều nước trên thế giới quan tâm nhiều đến nghiên cứu và ứng dụng sợi thực vật là nguồn nguyên

liệu có khả năng tái tạo làm chất gia cường cho vật liệu PC [1, 2]. Nhược điểm cố hữu của compozit sợi thực vật là có độ hút ẩm cao hơn compozit sợi thủy tinh nhưng nếu có giải pháp thích hợp về xử lý bề mặt sợi thực vật, thiết kế vật liệu và kết cấu hợp lý, có thể khắc phục hay hạn chế nhược điểm đó. Compozit sợi sisal (dứa dại) đã được đề cập trong các công trình [3 - 5].

Ở Việt Nam, tiếp theo những công trình nghiên cứu trước đây [6, 7], công trình này tập trung vào nghiên cứu sử dụng sợi dứa dại để gia cường cho nhựa epoxy mạch vòng no EPR 760 đóng rắn nóng.

## II - THỰC NGHIỆM

### 1. Nguyên liệu và hóa chất

Nhựa epoxy mạch vòng no EPR 760 (khối lượng riêng 1,2252 g/cm<sup>3</sup>, hàm lượng nhóm epoxy 24,8%) và chất đóng rắn EPH 860 (khối lượng riêng 1,1898 g/cm<sup>3</sup>) do Hãng Bakelite A. G. (Đức) cung cấp.

Sợi dừa đại lấy từ cây trồng ở Tỉnh Ninh Thuận do Trung tâm Nghiên cứu vật liệu polyme, Trường Đại học Bách khoa, ĐHQG Thành phố Hồ Chí Minh cung cấp.

Mat C-glass loại 450 g/m<sup>2</sup> (Trung Quốc)

Xúc tác triethylamin

NaOH 96% (Trung Quốc).

### 2. Phương pháp chế tạo vật liệu

#### a) Chế tạo mat từ sợi dừa đại

Sợi dừa đại được cắt thành đoạn có kích thước 2 cm và 5 cm rồi đem xử lý bằng dung dịch NaOH 0,1 N trong 72 giờ ở nhiệt độ phòng [8]. Sợi sau khi xử lý được rửa đến trung tính rồi để khô tự nhiên trong 48 giờ. Chế tạo tấm mat bằng phương pháp sa lắng ngẫu nhiên sợi dừa đại trong nước. Để tấm mat tạo thành trên lưới thép cho ráo bớt nước rồi sấy ở 85-90°C đến hàm ẩm khoảng 12%. Mat sợi dừa đại nhận được có chỉ số 330-340 g/m<sup>2</sup>.

#### b) Chế tạo vật liệu PC

Vật liệu PC trên nền nhựa epoxy EPR 760 gia cường bằng mat lai tạo dừa đại/thủy tinh theo cấu trúc xen kẽ được chế tạo theo phương pháp ép nóng trong khuôn. Các tấm mat được tẩm tổ hợp bao gồm nhựa epoxy, chất đóng rắn và chất xúc tác theo tỷ lệ xác định. Xếp các tấm mat dừa đại và thủy tinh đã tẩm tổ hợp nhựa vào khuôn với số lớp được tính toán trước rồi ép trên máy thủy lực có gia nhiệt để nhận được mẫu vật liệu PC có chiều dày cần thiết.

### 3. Phương pháp xác định cấu trúc hình thái và độ hấp thụ nước của vật liệu PC

#### a) Cấu trúc hình thái của vật liệu PC được xác định trên kính hiển vi điện tử quét JEOL 6360 LV (Nhật Bản)

#### b) Độ hấp thụ nước được xác định theo phương pháp tăng khối lượng (tiêu chuẩn ASTM D5229)

### 4. Các phương pháp xác định tính chất vật liệu PC

#### a) Phương pháp xác định độ bền trượt giữa các pha (Interfacial Shear Strength- IFSS)

IFSS được xác định theo tài liệu [9]. Chuẩn bị mẫu thử bằng cách lấy tổ hợp bao gồm nhựa epoxy, chất đóng rắn và xúc tác đã được trộn đều rồi được nhỏ lên sợi dừa đại tạo thành 2 giọt hình cầu ở hai đầu khoảng đo, gia nhiệt trong tủ sấy ở nhiệt độ và thời gian đảm bảo cho tổ hợp epoxy đóng rắn hoàn toàn.

Xác định IFSS trên máy LLOYD 0,5 KN của Anh với tốc độ kéo 5 mm/phút và được tính theo công thức:

$$IFSS = \frac{F}{L_1 \cdot L_2}$$

Trong đó:

F: Lực rút sợi khỏi nhựa, N.

L<sub>1</sub>: Chiều dài sợi bị bọc nhựa, mm.

L<sub>2</sub>: Chu vi sợi, mm.

#### b) Phương pháp xác định tính chất cơ học vật liệu PC

Độ bền kéo được xác định theo tiêu chuẩn ISO 178-1993 trên máy INSTRON 100 KN của Mỹ với tốc độ kéo 5 mm/phút, nhiệt độ 26°C và độ ẩm 75%.

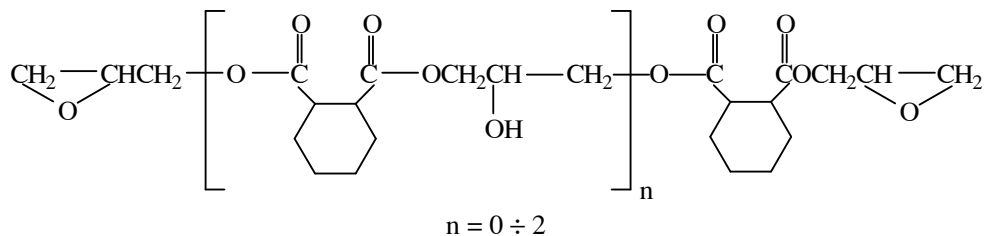
Độ bền uốn được xác định theo tiêu chuẩn ISO 178-1993 trên máy INSTRON 100 KN của Mỹ với tốc độ uốn 5 mm/phút.

Độ bền va đập được xác định theo tiêu chuẩn ISO 179-1993 trên máy Radmana ITR-2000 của Úc với tốc độ 3,5 m/s.

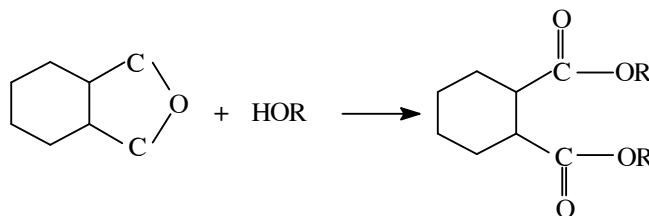
## III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 1. Phản ứng đóng rắn nhựa epoxy

Nhựa epoxy EPR 760 được tổng hợp từ hexahydrophthalic axit và epicyclohydrin [10], do đó phản ứng tạo thành nhựa epoxy xảy ra tương tự như trường hợp của epoxydian và nhựa có công thức tổng quát như sau:

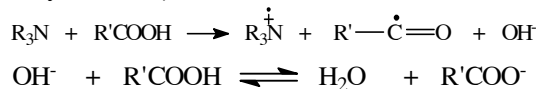


Cơ chế phản ứng đóng rắn bằng anhidrit khá phức tạp, song giai đoạn đầu tiên của phản ứng là mở vòng anhidrit bằng nhóm hydroxylancol (hay vết nước):



Phản ứng của axit cacboxylic với nhóm epoxy không có xúc tác thường xảy ra rất chậm kể cả khi tăng nhiệt độ. Tùy thuộc vào yêu cầu về tính chất của sản phẩm, chu trình đóng rắn có thể kéo dài 16 - 32 giờ ở 120 - 150°C [11]. Để giảm nhiệt độ và thời gian đóng rắn thường dùng các amin bậc ba để xúc tác cho phản ứng [12]. Thường dùng hơn cả là dimethylbenzylamin hay các amin bậc ba khác.

Amin bậc ba có khả năng chuyển axit cacboxylic thành anion thông qua tạo phức chuyển dời điện tích.



Do  $R'COO^-$  có độ nucleofil cao nên dễ dàng tấn công mở vòng nhóm epoxy.

Tiến hành đóng rắn nhựa epoxy theo chế độ đã được công bố trong công trình [13]: Tỷ lệ các cấu tử EPR 760: EPH860 = 100:44,4 PTL; xúc tác TEA 7% mol tính theo nhóm epoxy; nhiệt độ 100°C và thời gian 180 phút.

## 2. Khảo sát ảnh hưởng của xử lý kiềm đến IFSS và tính chất cơ học của vật liệu PC

### a) Ảnh hưởng của xử lý kiềm đến IFSS

IFSS của sợi và nhựa nền có ý nghĩa quan trọng trong việc đánh giá hiệu quả quá trình xử lý sợi và dự đoán một số tính chất của vật liệu

PC tạo thành. IFSS của sợi-nhựa càng cao thì tính chất cơ học của vật liệu composit nhận được càng tốt.

Để khảo sát ảnh hưởng của quá trình xử lý kiềm đến IFSS của sợi-nhựa epoxy đã tiến hành xử lý sợi ở nhiệt độ phòng với nồng độ dung dịch kiềm 0,1N và thời gian xử lý 72 giờ, sau đó tạo mẫu với nhựa epoxy đóng rắn nóng.

Kết quả về phân bố IFSS của sợi nhựa được trình bày trên hình 1.

Từ hình 1 nhận thấy IFSS của sợi-nhựa của sợi đã xử lý NaOH tập trung trong khoảng (6,7-8,8 MPa) cao hơn hẳn so với sợi chưa xử lý (1,8-2,8 MPa) và IFSS trung bình của sợi qua xử lý (7,81 MPa) tăng 94% so với sợi chưa xử lý (2,67 MPa).

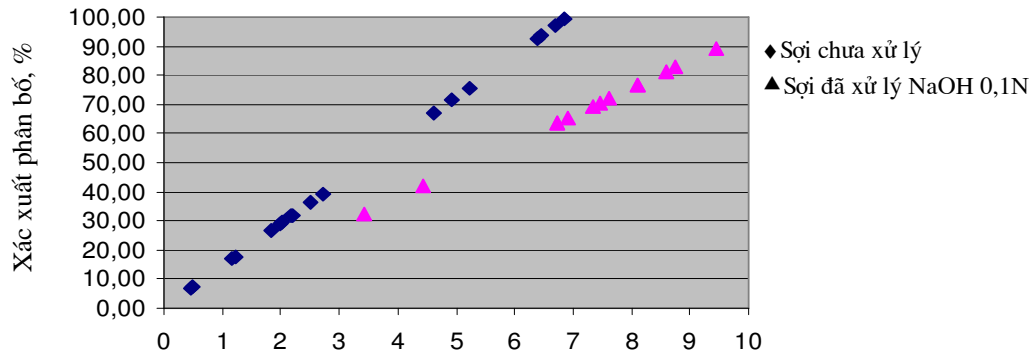
Điều này có thể được giải thích nhờ ảnh SEM của sợi đã và chưa xử lý (hình 2).

Quan sát bề mặt sợi trước và sau khi xử lý nhận thấy xuất hiện các lỗ hốc, khe rãnh làm tăng bề mặt tiếp xúc sợi-nhựa và điều này dẫn đến tăng độ bền bám dính sợi-nhựa nền.

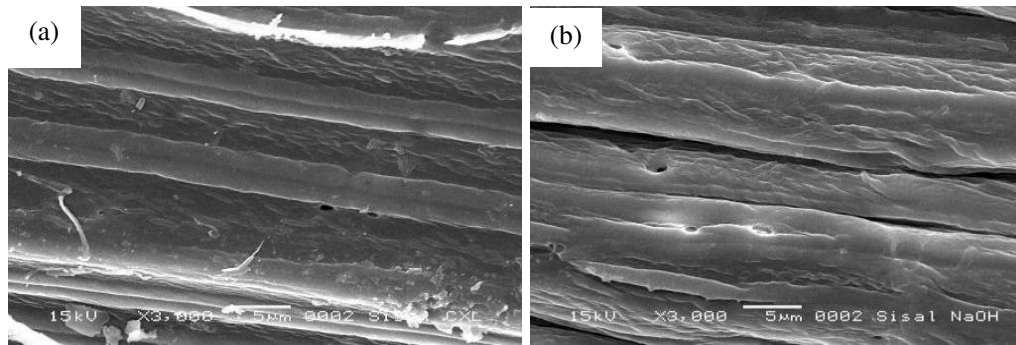
### Ảnh hưởng của xử lý kiềm đến tính chất cơ học của vật liệu PC

Để khảo sát ảnh hưởng của xử lý kiềm đến tính chất của vật liệu PC đã tiến hành chế tạo vật liệu PC trên cơ sở nhựa epoxy EPR 760 gia cường bằng 45% (theo khối lượng) sợi dứa đại.

Kết quả xác định tính chất cơ học được trình bày trên bảng 1.



Hình 1: Phân bố độ bền bám dính sợi-nhựa của sợi dứa dại trước và sau khi xử lý bằng NaOH 0,1 N



Hình 2: Ảnh SEM của sợi chưa xử lý (a) và đã xử lý bằng NaOH 0,1 N

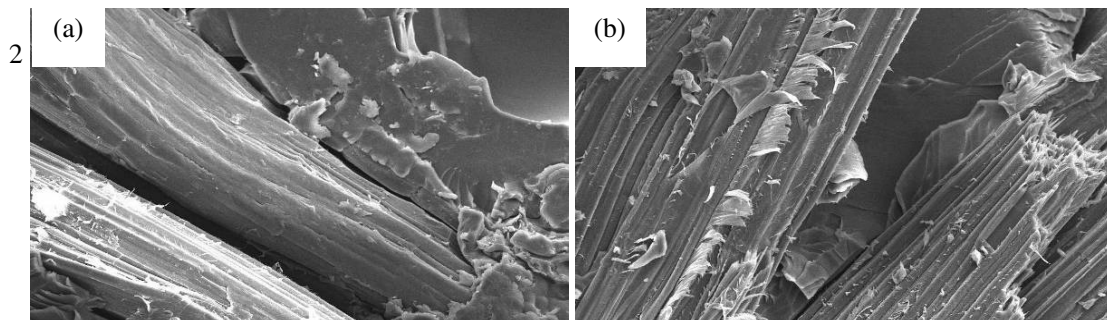
Bảng 1: Tính chất cơ học của vật liệu PC trên cơ sở nhựa epoxy EPR 760 gia cường bằng sợi dứa dại

Vật liệu PC	Độ bền kéo, MPa	Modun kéo, GPa	Độ bền uốn, MPa	Modun uốn, GPa	Độ bền va đập, KJ/m <sup>2</sup>
PC - Sợi dứa dại KXL	16,76	0,75	37,73	1,53	10,31
PC — Sợi dứa dại XLK	42,12	1,15	79,4	3,66	15,93
Nhựa epoxy EPR 760	35,17	35,17	68,97	2,0	9,55

Chú thích: KXL — không xử lý, XLK — xử lý kiềm

Số liệu trên bảng 1 cho thấy PC sợi dứa dại xử lý kiềm có tính chất cơ học cao hơn PC sợi chưa xử lý. Mức độ tăng độ bền của vật liệu với sợi xử lý kiềm có độ bền kéo tăng 151%, độ bền uốn tăng 110%, độ bền va đập tăng 55%.

Tính chất cơ học của vật liệu PC của sợi xử lý kiềm tăng có thể lý giải nhờ ảnh SEM chụp bề mặt phá hủy vật liệu composit sợi dứa dại trước và sau khi xử lý kiềm trình bày ở hình 3.



Hình 3: Ảnh SEM chụp bề mặt phá hủy composit sợi chưa xử lý (a) và xử lý kiềm (b)  
 Quan sát ảnh SEM (a) và (b) nhận thấy ở vật liệu PC với sợi chưa xử lý (a), trên bề mặt phá hủy sợi dứa dài tuột ra khỏi nhựa nên chứng tỏ liên kết kém giữa bề mặt sợi-nhựa. Đối với vật liệu PC gia cường bằng sợi đã xử lý, vật liệu bị phá hủy do sợi gia cường bị đứt gãy. Điều này minh chứng cho sự liên kết tốt giữa sợi với nhựa nền.

### 3. Nghiên cứu chế tạo vật liệu PC trên cơ sở nhựa epoxy EPR 760 gia cường bằng mat lai tạo dứa dại/ thủy tinh

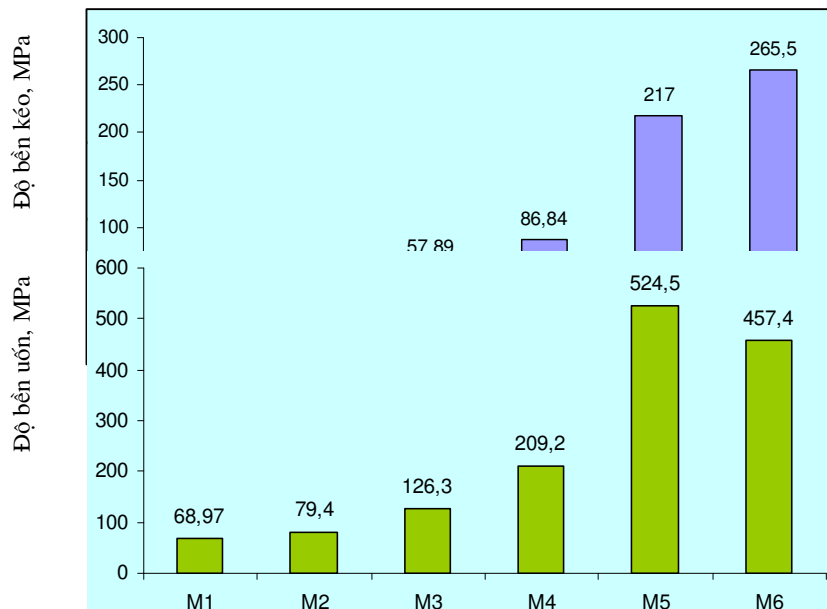
*Khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ mat dứa dại/ thủy tinh đến tính chất cơ học của vật liệu PC*

Để khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng mat dứa dại/ thủy tinh đến tính chất cơ học của vật liệu PC đã tiến hành chế tạo vật liệu PC từ nhựa epoxy EPR 760 gia cường 45% (theo khối lượng) mat lai tạo với các tỷ lệ mat dứa dại/ thủy tinh thay đổi 25/75, 50/50 và 75/25 theo cấu trúc xen kẽ. Ký hiệu của các mẫu được trình bày ở bảng 2.

**Bảng 2. Tỷ lệ khối lượng giữa mat dứa dại và mat thủy tinh**

Mẫu	Hàm lượng mat (khối lượng)	
	Dứa dại	Thủy tinh
M1	Nhựa epoxy	
M2	100	0
M3	75	25
M4	50	50
M5	25	75
M6	0	100

Kết quả xác định tính chất cơ học của vật liệu PC với các tỷ lệ lai tạo mat dứa dại/thủy tinh khác nhau được thể hiện trên hình 4.



Các tỷ lệ lai tạo mat dứa dai/thủy tinh (khối lượng)

Hình 4: Ảnh hưởng của tỷ lệ lai tạo mat dứa dai/thủy tinh đến tính chất kéo và uốn của vật liệu PC

Các kết quả xác định tính chất cơ học của vật liệu PC trình bày trên hình 4 cho thấy tính chất cơ học của vật liệu giảm khi tăng hàm lượng mat dứa dai. ở tỷ lệ mat dứa dai/ thủy tinh = 50/50, tính chất cơ học của vật liệu không giảm nhiều mà hàm lượng sợi mat dứa dai đạt khá cao.

Vật liệu composit có tỷ lệ sợi dứa dai/ thủy tinh bằng 50/50 là lựa chọn tốt nhất để chế tạo vật liệu PC.

*Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng mat dứa dai đến tính chất cơ học của vật liệu PC*

Tính chất cơ học của vật liệu PC trên cơ sở nhựa epoxy đóng rắn nóng gia cường bằng mat dứa dai được khảo sát với các hàm lượng mat dứa dai đã xử lý kiềm 0,1N trong 72 giờ ở nhiệt độ phòng tương ứng là 40%, 45%, 50%, 55% phân khối lượng. Các kết quả xác định tính chất của vật liệu PC trình bày ở bảng 3.

Bảng 3: Ảnh hưởng của hàm lượng mat dứa dai đến tính chất cơ học của vật liệu PC

Hàm lượng sợi (% khối lượng)	Độ bền kéo, MPa	Modun kéo, GPa	Độ bền uốn, MPa	Modun uốn, GPa	Độ bền va đập, KJ/m <sup>2</sup>
EP	35,17	35,17	68,97	2,0	9,55
40	20,89	1,83	51,2	2,65	7,4
<b>45</b>	<b>42,12</b>	<b>1,15</b>	<b>79,4</b>	<b>3,66</b>	<b>15,93</b>
50	38,3	1,56	63,22	2,89	24,67
55	34,56	1,97	47,5	2,15	26,15

Các kết quả xác định tính chất cơ học của vật liệu PC trình bày ở bảng 3 cho thấy, độ bền kéo và độ bền uốn của vật liệu đạt cao nhất ở hàm lượng mat dứa dai 45% khối lượng, trong khi đó độ bền va đập tăng cùng với tăng hàm lượng mat dứa dai.

Vật liệu PC với hàm lượng mat dứa dai 45% khối lượng là lựa chọn tốt nhất cho việc chế tạo vật liệu PC trên cơ sở nhựa epoxy EPR 760 gia cường bằng mat dứa dai.

**KẾT LUẬN**

1. Đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng của phương pháp xử lý kiềm đến độ bám dính sợi-nhựa epoxy EPR 760 và tính chất cơ học của vật liệu PC. Kết quả là sau khi xử lý kiềm độ bền trượt trung bình tăng từ 2,67 MPa lên 7,81 MPa tăng 94%, độ bền kéo tăng 151% và độ bền uốn tăng 110% và độ bền va đập tăng 55% so với vật liệu PC với sợi chưa xử lý.
2. Khi lai tạo mat dứa dai/ thủy tinh, hàm lượng mat dứa dai càng cao tính chất cơ học của vật liệu càng giảm. Tỷ lệ mat dứa dai/ thủy tinh= 50/50 là tối ưu để chế tạo vật liệu PC.
3. Đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng sợi dứa dai đến tính chất của vật liệu PC trên cơ sở nhựa epoxy EPR 760. Hàm lượng sợi dứa dai 45% khối lượng là hàm lượng tối ưu để chế tạo vật liệu PC.

**TÀI LIỆU THAM KHẢO**

1. Mwai kambo L. Y. Review of the History, Properties and Application of Plantfibers. Africal Journal of Science and Technology. Science and Engineering Series, Vol. 7, No. 2, pp. 120-133 (2006).
2. A. K. Bledzki, J. Gassan, “Composites reinforced with cellulose based fibres”, Prog. Polym. Sci., V.24, p.221-274, 1999.

3. Min Zhi Rong, Ming Qiu Zhang, Yuan Liu, Hui Ming Yan, Gui Chen Yang, and Han Min Zeng. Interfacial Interaction in Sisal/Epoxy Composites and its Influence on Impact Performance. *Polymer Composites*, Vol. 23, No. 2, pp. 182-192 (2002).
4. Piedad Ganan, Saioa Garbizu, Rogrigo Liano-Ponte, Inaki Mondragon. Surface Modification of Sisal Fibers: Effects on the Mechanical and Thermal Properties of Their Epoxy Composites. *Polymer Composite*, pp. 121-127 (2005).
5. Navin Chand, U.K. Dwivedi. Influence of Fiber Orientation on High Stress Wear Behavior of Sisal Fiber-Reinforced Epoxy Composites. *Polymer Composites*, pp. 437-441 (2007).
6. Trần Vĩnh Diệu, Phan Thị Minh Ngọc, Nguyễn Đắc Thành, Nguyễn Phạm Duy Linh, Bùi Văn Tiến, Nguyễn Thị Thanh Nhân. Tính chất sợi dứa dại (sisal) Việt Nam. *Tạp chí Hóa học*, T. 47, No. 1, tr. 75-80 (2009).
7. Trần Vĩnh Diệu, Phan Thị Minh Ngọc, Nguyễn Đắc Thành, Nguyễn Phạm Duy Linh, Bùi Văn Tiến. Tính chất cơ học của vật liệu polyme compozit từ nhựa epoxy DER-331 gia cường bằng mat lai tạo dứa dại/thủy tinh. *Tạp chí Hóa học*, T. 47, No. 3, tr. 355-362 (2009).
8. Abhijit P. Deshpande, M. Bhaskar Rao, C. Lakshmana Rao, "Extraction of Bamboo Fibers and Their Use as Reinforcement in Polymeric Composites", *J. App. Polym. Sci*, Vol. 76, p. 83-92 (2000).
9. Miller B., Muri P. and Rebenfeld P. A. Microband Method for Determination of the Shear Strength of a Fiber/Resin Interface. *Composites Sci. and Tech.*, Vol. 28, pp. 17-32 (1987).
10. Bakelite A. G. Technical Information.
11. A. A. Blagonravova, A. I. Nepomniashi. *Lakokra-xochnuie xmolur. M.*, "Khimia", str. 248 (1989).
12. J. A. Brydson. *Plastics Materials. Fifth Edition Butterworths London Boston*, pp. 711 (1989).
13. Trần Vĩnh Diệu, Hoàng Nam, Nguyễn Thị Thủy. Nghiên cứu quá trình đóng rắn và xác định tính chất của vật liệu compozit trên cơ sở nhựa epoxy mạch vòng no gia cường bằng bột thạch anh. *Tạp chí Hóa học*, T. 39, No. 2, 1-8 (2001).
- 14.