

NGHIÊN CỨU HỆ EPOXY DER-331 ĐÓNG RẮN BẰNG METYLTETRA HYDRO PHTALIC ANHYDRIT (MTHPA) ĐỂ CHẾ TẠO VẬT LIỆU COMPOZIT TIÊN TIẾN

PHẦN I - NGHIÊN CỨU CHẾ ĐỘ ĐÓNG RẮN VÀ TÍNH CHẤT HỆ DER-331/MTHPA

Đến Tòa soạn 26-01-2010

BÙI CHƯỜNG¹, TRẦN NHƯ THỌ², LÊ HOÀI ANH³, VŨ ĐÌNH KHIÊM³, ĐINH THỊ LIÊN¹

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

²Viện Khoa học và Công nghệ quân sự - Bộ Quốc phòng

³Viện Kỹ thuật Hóa Sinh và Tài liệu Nghiệp vụ (E17) - Bộ Công an

ASBTRACT

The curing of DER-331 epoxy system with methyltetra hydrophthalic anhydride as curing agent, DMP-30 as catalyst has been studied for different ratio of curing agent, catalyst, curing temperature and time by measuring gel content. The aim of this work was to focused on studying the effect of the anhydride and DMP-30 concentration on the gel content of the system. By varying the temperature and time, the gel content also was found to depend on the curing temperature and time. The result shows that the gel content of this system reach the highest (95%) when the anhydride/catalyst/epoxy molar ratio was at 0.75/0.028/1. The optimum curing temperature and time were at 115°C within 3 hours. The mechanical and chemical resistance properties of this system were also characterized.

I - MỞ ĐẦU

Nhựa epoxy đóng vai trò quan trọng trong việc nghiên cứu chế tạo vật liệu compozit tiên tiến. Với những ưu điểm nổi bật về độ bền cơ học, nhẹ, dễ gia công, sửa chữa, vật liệu compozit trên cơ sở nhựa epoxy gia cường bằng các loại sợi, vải đã đáp ứng yêu cầu sử dụng trong nhiều lĩnh vực như công nghiệp đóng tàu, chế tạo ô tô, vật liệu xây dựng và đặc biệt là trong các lĩnh vực công nghệ cao như hàng không, vũ trụ, tên lửa,... [1, 2]. Mặc dù vậy, việc nghiên cứu nâng cao chất lượng, cải thiện các tính chất và tìm ra những hệ vật liệu mới để mở rộng lĩnh vực ứng dụng của loại vật liệu này vẫn luôn được đặt ra. Bài báo trình bày một số kết quả nghiên cứu chế tạo pha nền trên cơ sở nhựa epoxy DER-331 đóng rắn bằng metyلتetra hydro

phtalic anhydrit có mặt xúc tác DMP-30, ứng dụng để chế tạo vật liệu polyme compozit chất lượng cao [3, 4].

II - THỰC NGHIỆM

1. Các nguyên liệu và hóa chất chính

- Nhựa epoxy DER-331 (Dow Chemicals, Hoa Kỳ) có đương lượng epoxy 188,6 g/mol, độ nhớt ở 25°C: 1.348 poise.

- Chất đóng rắn metyلتetra hydro phtalic anhydrit (MTHPA) (Dow Chemicals, Hoa Kỳ) có khối lượng đương lượng anhydrit: 166, độ nhớt ở 25°C: 0,6 poise.

- Chất xúc tác đóng rắn 2,4,6-tri(dimetyl amino metyl) phenol (DMP-30) được tổng hợp

có khối lượng phân tử: 265, hàm lượng amin bậc 3: 15,85, độ nhớt ở 25°C: 3 poise.

2. Các phương pháp nghiên cứu

- Hàm lượng phân gel (HLPG) xác định bằng cách trích ly trong axeton trên dụng cụ Soxhlet trong 16 giờ.

- Độ thấm thấu chất lỏng xác định theo tiêu chuẩn GOST 5689-79 bằng cách chế tạo các mẫu nhựa hình tròn có đường kính 50 - 1 mm với chiều dày 3 - 0,2 mm và ngâm trong các môi trường theo từng khoảng thời gian sau đó cân lại mẫu và xác định sự thay đổi khối lượng.

3. Các phương pháp xác định tính chất cơ học của vật liệu

- Độ bền kéo đứt xác định theo tiêu chuẩn ISO 3268-1978 (E) trên máy Tinius Olsen

H100KT Hounfield, tốc độ kéo 2 mm/phút.

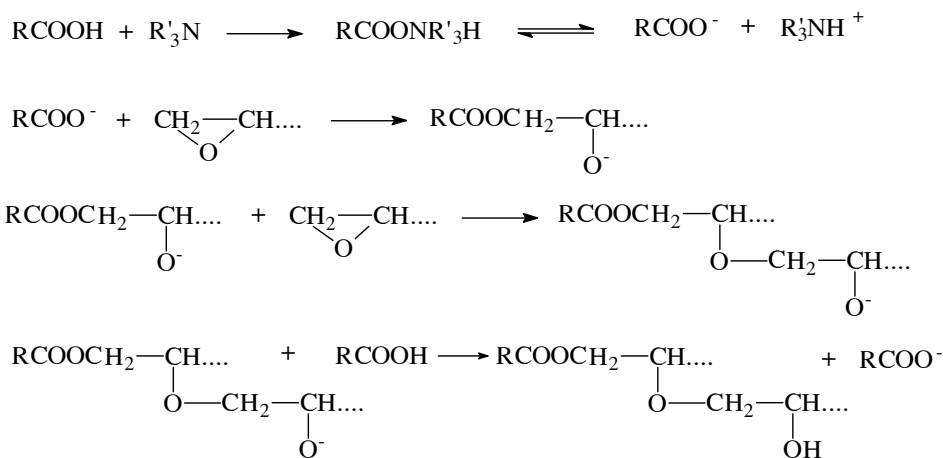
- Độ bền nén xác định theo tiêu chuẩn ISO 604-1993 (E) trên máy Tinius Olsen H100KT Hounfield, tốc độ nén 2 mm/phút.

- Độ bền uốn xác định theo tiêu chuẩn ISO 178-1993 (E) trên máy đo Tinius Olsen H100KT Hounfield với vận tốc 2 mm/phút.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Nghiên cứu chế độ đóng rắn hệ DER-331/MTHPA

Phản ứng đóng rắn nhựa epoxy bằng MTHPA với chất xúc tác là amin bậc 3 xảy ra theo cơ chế sau [6]:



Như vậy để khảo sát chế độ đóng rắn cần nghiên cứu cả tỷ lệ epoxy/anhydrit và hàm lượng chất xúc tác DMP-30.

a) Ảnh hưởng của tỷ lệ chất đóng rắn MTHPA

Nhựa epoxy DER-331 được đóng rắn bằng MTHPA có mặt xúc tác DMP-30 với tỷ lệ mol MTHPA/DER-331: 0,6 - 0,85 và DMP-30/DER-331: 0,0028. Kết quả xác định hàm lượng phân gel của hệ đã đóng rắn được trình bày trong hình 1 (nhiệt độ đóng rắn 115°C).

Từ kết quả hình 1 nhận thấy, khi hàm lượng MTHPA tăng, hàm lượng phân gel của hệ tăng. Tuy nhiên, khi tỷ lệ MTHPA/DER-331 vượt quá

0,75, MTHPA dư không tham gia vào phản ứng đóng rắn nên hàm lượng phân gel giảm. Điều này cũng phù hợp với kết quả của tác giả [5].

b) Ảnh hưởng của xúc tác DMP-30

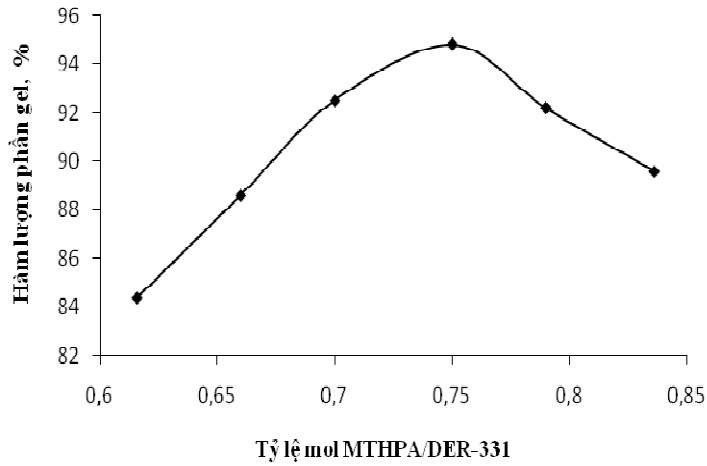
Chất xúc tác DMP-30 có tác dụng làm cho phản ứng đóng rắn của hệ MTHPA/DER-331 xảy ra dễ dàng hơn. Trong hình 2 trình bày ảnh hưởng của hàm lượng DMP-30 đến hàm lượng phân gel của hệ (nhiệt độ đóng rắn 115°C).

Từ hình 2 nhận thấy, hàm lượng phân gel đạt giá trị 94,8% khi tỷ lệ mol DMP-30/DER-331 là 0,0028/1 và không tăng lên nữa dù có tăng hàm lượng DMP-30. Như vậy lượng DMP-

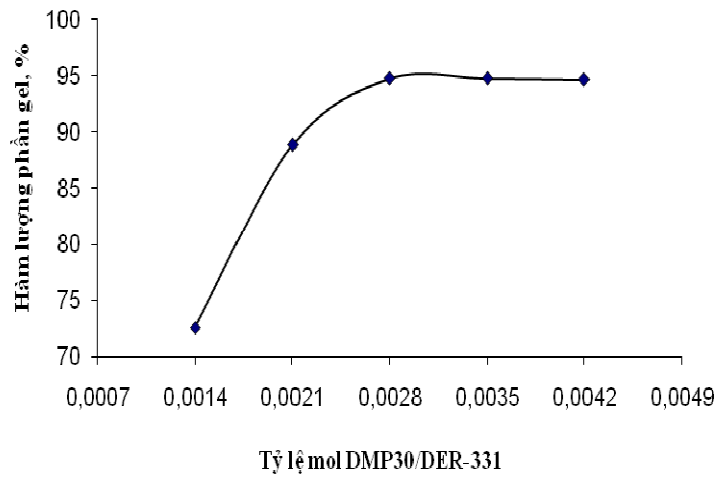
30 theo tỷ lệ mol DMP-30/DER-331 bằng 0,0028/1 là thích hợp cho phản ứng đóng rắn MTHPA/DER-331.

c) Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian đóng rắn

Trên hình 3 trình bày kết quả khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến mức độ đóng rắn khi có mặt DMP-30 với tỷ lệ mol DMP-30/DER-331 là 0,0028/1.



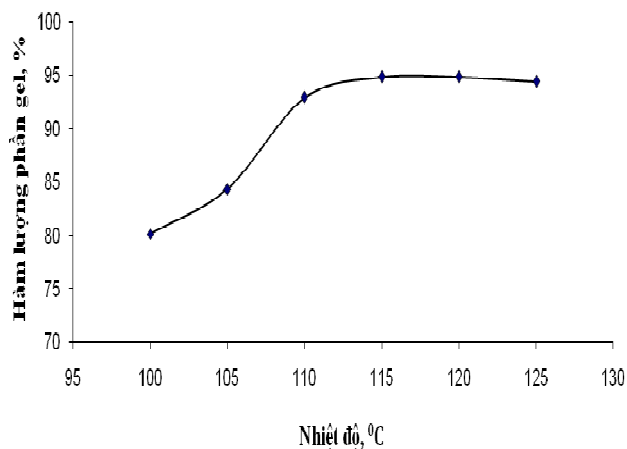
Hình 1: Ảnh hưởng của tỷ lệ MTHPA đến hàm lượng phân gel



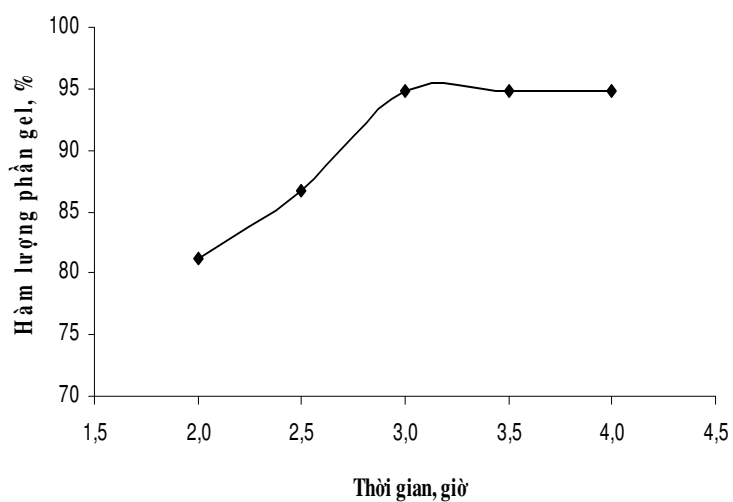
Hình 2: Ảnh hưởng của hàm lượng DMP-30 đến hàm lượng phân gel (tỷ lệ mol MTHPA/DER-331 = 0,75/1)

Từ hình 3 nhận thấy ở nhiệt độ 115°C hàm lượng phân gel đã đạt tới 94,8%. Tăng nhiệt độ đóng rắn cao hơn cũng không làm tăng hàm lượng phân gel.

Đã khảo sát ảnh hưởng của thời gian đóng rắn đến hàm lượng phân gel ở nhiệt độ 115°C. Kết quả trình bày ở hình 4.



Hình 3: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hàm lượng phân gel (tỷ lệ mol MTHPA/DER-331 = 0,75/1)



Hình 4: Ảnh hưởng của thời gian đóng rắn đến hàm lượng phân gel

Từ hình 4 nhận thấy, thời gian đóng rắn 3 giờ là thích hợp vì hàm lượng phân gel đạt giá trị cao nhất 94,8%.

2. Tính chất hệ epoxy đóng rắn bằng MTHPA

a) Tính chất cơ học

Vật liệu epoxy với tỷ lệ mol MTHPA/DER-331 = 0,75/1 và DMP-30/DER-331 = 0,0028/1 được đóng rắn ở 115°C trong 3 giờ, có độ bền kéo đứt 31,53 MPa, độ bền nén 68,7 MPa và độ bền uốn 63,12 MPa.

b) Độ chịu hóa chất

Mẫu vật liệu sau khi đóng rắn được ngâm vào nước và các dung dịch hóa chất khác nhau để xác định độ tăng khối lượng. Kết quả nhận được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1: Độ tăng khối lượng của mẫu trong môi trường lỏng

STT	Thời gian, ngày	H ₂ O, %	NaCl 10%, %	NaOH 10%, %	HCl 10%, %	H ₂ SO ₄ 10%, %
1	01	0	0,012	0,020	0	0,010
2	05	0,020	0,056	0,065	0,023	0,020
3	09	0,030	0,061	0,068	0,035	0,038
4	13	0,038	0,069	0,075	0,042	0,046
5	17	0,050	0,073	0,079	0,050	0,063
6	21	0,061	0,079	0,082	0,065	0,069
7	25	0,072	0,086	0,089	0,078	0,077
8	29	0,080	0,092	0,096	0,085	0,089
9	30	0,080	0,092	0,096	0,085	0,089
10	31	0,080	0,092	0,096	0,085	0,089

Từ bảng 1 cho thấy, trong tất cả các môi trường được khảo sát, độ tăng khối lượng của mẫu là không đáng kể. Điều này chứng tỏ với mức độ đóng rắn đạt được, hệ MTHPA/DER-331 có độ bền khá cao trong nước, các dung dịch NaCl, NaOH, HCl và H₂SO₄.

IV - KẾT LUẬN

1. Hệ epoxy DER-331 đóng rắn bằng MTHPA có mức độ đóng rắn cao nhất (94,8%) ở tỷ lệ mol MTHPA/DER-331 là 0,75/1 và DMP-30/DER-331 = 0,0028/1. Chế độ đóng rắn thích hợp nhất cho hệ này là nhiệt độ 115°C, thời gian 3 giờ.

2. Tính chất cơ học của hệ sau khi đóng rắn là: Độ bền kéo đứt: 31,5 MPa, độ bền nén: 68,7 MPa, độ bền uốn: 63,12 MPa.

3. Độ tăng khối lượng của nhựa epoxy sau 31 ngày ngâm trong nước, các dung dịch NaCl, NaOH, HCl và H₂SO₄ là không đáng kể chứng tỏ hệ vật liệu này có độ bền cao với các hóa chất

trên.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. H. M. Le Huy, V. Bellenger, J. Verdu, M. Paris. Polymer Degradation and Stability, Vol. 35, 77 - 86 (1992).
2. S. Montserrat, C. Flaque, M. Calafell, G. Andreu and J. Malek. Thermo Chimica Acta, Vol. 269 - 270, 213 - 229 (1995).
3. S. Montserrat, J. Malek and P. Colomer. Thermo Chimica Acta, Vol. 336, 65 - 71 (1999).
4. J. Munoz, H. Ku, F. Cardona and D. Rogers. Journal of Materials Processing Technology, Vol. 205, 486 - 492 (2008).
5. N. Boquilon, C. Fringant. Polymer, Vol. 41, 8603 - 8613 (2000).
6. A. F. Nikolaev. Synteticheskie polymeru i plasticheskie matxunaikosnove. Str. 669 - 672, izd. Khimia, Moskva (1964).