

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

## PHẦN II - ẢNH HƯỞNG CỦA NANOCCLAY ĐẾN SỰ ĐÓNG RẮN CỦA HỆ EPOXY DER-331/MTHPA/DMP-30

Đến Tòa soạn 26-01-2010

LÊ HOÀI ANH<sup>1</sup>, BÙI CHUÔNG<sup>2</sup>, TRẦN NHƯ THỌ<sup>3</sup>, VŨ ĐÌNH KHIÊM<sup>1</sup>, ĐINH THỊ LIÊN<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Viện Kỹ thuật Hóa Sinh và Tài liệu Nghiệp vụ (E17) - Bộ Công an

<sup>2</sup>Trung tâm Nghiên cứu vật liệu polyme, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

<sup>3</sup>Viện Khoa học & Công nghệ Quân sự - Bộ Quốc phòng

### ASBTRACT

*Nanoclays were added to DER-331 epoxy cured with metyltetra hydro phatalic anhydride (MTHPA) and DMP-30 catalyst. Effect of adding nanoclay to the epoxy on cure reaction of the composites was studied by measuring gel contents. X-ray diffraction (XRD) technique was employed to investigate the inter-planar distance between the nanoclay platelets in different samples. Scanning electron microscopy (SEM) was used to investigate the morphology of composites. The mechanical properties of the composites were characterized in terms of tensile, flexural and compression tests. The results show that adding nanoclay to the epoxy composites decreases the gel contents of epoxy but increases the mechanical properties of the epoxy composites by 16% in tensile, 10% in compression and 16% in flexural strength.*

### I - MỞ ĐẦU

Những năm gần đây, đã có nhiều công trình khoa học nghiên cứu về vật liệu nanoclay polyme compozit nói chung và vật liệu nanoclay polyme compozit trên cơ sở nhựa epoxy nói riêng. Các công trình nghiên cứu đã chứng minh rằng, chỉ với một hàm lượng rất nhỏ vài phần trăm trọng lượng nanoclay thì vật liệu polyme compozit trên nền nhựa epoxy đã mang lại nhiều tính chất ưu việt hơn so với ban đầu. Tính chất cơ học, tính chất nhiệt, khả năng chống cháy, bền hoá chất, chống thấm khí... đều tăng lên [1-3]. F. H. Chowdhury và các đồng nghiệp sử dụng 2% nanoclay trong hệ epoxy-nanoclay gia

cường bằng vải cacbon thì độ bền uốn đã tăng từ 306 MPa lên 383 MPa, modun tăng từ 35 GPa lên 40 GPa, modun tích trữ tăng 52%, nhiệt độ thủy tinh tăng lên 13°C (từ 82°C lên 95°C) [4]. Yuan Xu, Suong Van Hoa đã sử dụng 4% nanoclay trong hệ epoxy đóng rắn bằng 4,4'-diaminodiphenylsulfone (DDS) gia cường bằng sợi cacbon. Kết quả cho thấy, độ bền uốn của vật liệu đã tăng 38% và độ dai va đập tăng 85% so với ban đầu [5].

Tuy nhiên, bên cạnh những tác dụng tích cực thì vật liệu này cũng gây nên những hạn chế làm giảm một số tính chất của vật liệu ban đầu. Nguyên nhân là do với mỗi loại nanoclay thì quá trình chế tạo, biến tính khác nhau dẫn đến

khả năng tương hợp với vật liệu cũng khác nhau [1, 2].

Chúng tôi đã nghiên cứu và tìm được điều kiện đóng rắn hệ DER-331/MTHPA/DMP-30 có các tính chất tốt nhất với tỷ lệ mol MTHPA/DER-331 là 0,75/1 và DMP-30/DER-331 là 0,0028/1 ở nhiệt độ 115°C trong 3 giờ. Bài báo này trình bày các kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của nanoclay đến nhiệt độ đóng rắn cũng như thành phần các cấu tử trong hệ. Một số tính chất của hệ có nanoclay cũng được khảo sát.

## II - THỰC NGHIỆM

### 1. Nguyên liệu và hóa chất

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

- Chất đóng rắn metyltetra hydro phtalic anhydrit (MTHPA) của hãng 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.

- Nanoclay I28E và I30E của hãng Nanocor (Hoa Kỳ).

- Nanoclay 6A của hãng Southclay (Hoa Kỳ).

### 2. Chế tạo vật liệu

Nanoclay được đưa vào nhựa epoxy DER-331 và khuấy với tốc độ 2000 vòng/phút trong 2 giờ, sau đó được trộn với MTHPA và DMP-30 theo tỷ lệ định trước. Mẫu được hút chân không để loại bỏ hết bọt khí và cho đóng rắn ở nhiệt độ quy định.

### 3. Phương pháp nghiên cứu

- Hàm lượng phần gel được xác định bằng cách trích ly trong axeton trên dụng cụ Soxhlet trong 16 giờ.

- Phổ nhiễu xạ tia X được ghi trên máy Siemens D5005.

- Ảnh SEM được chụp trên máy JSM-6868 LV, JEOL (Nhật Bản). Nguồn bức xạ có hiệu điện thế 25kV, mức độ phóng đại 10.000 lần.

- Tính chất cơ học: Độ bền uốn được xác định theo tiêu chuẩn ISO 178 1993 (E), độ bền nén xác định theo tiêu chuẩn ISO 604 1993 (E), độ bền kéo được xác định theo tiêu chuẩn ISO 3268 1978 (E) trên máy Tinius Olsen H100KT Hounfield, tốc độ kéo 2 mm/phút.

## III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 1. Phổ XRD của các mẫu epoxy

Trên hình 1 trình bày phổ XRD của các mẫu epoxy với các nanoclay I30E, I28E và 6A.

Kết quả tính khoảng cách cơ sở d của các nanoclay trên từ phổ XRD được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1: Khoảng cách d của các mẫu nanoclay trước và sau khi phân tán vào nền epoxy

STT	Mẫu	Khoảng cách cơ sở $d_{100}$ , Å	Khoảng cách sau khi phân tán vào pha nền, Å
1	I28E	23,338	37,55
2	I30E	26,715	Tróc lớp
3	6A	37,11	35,46

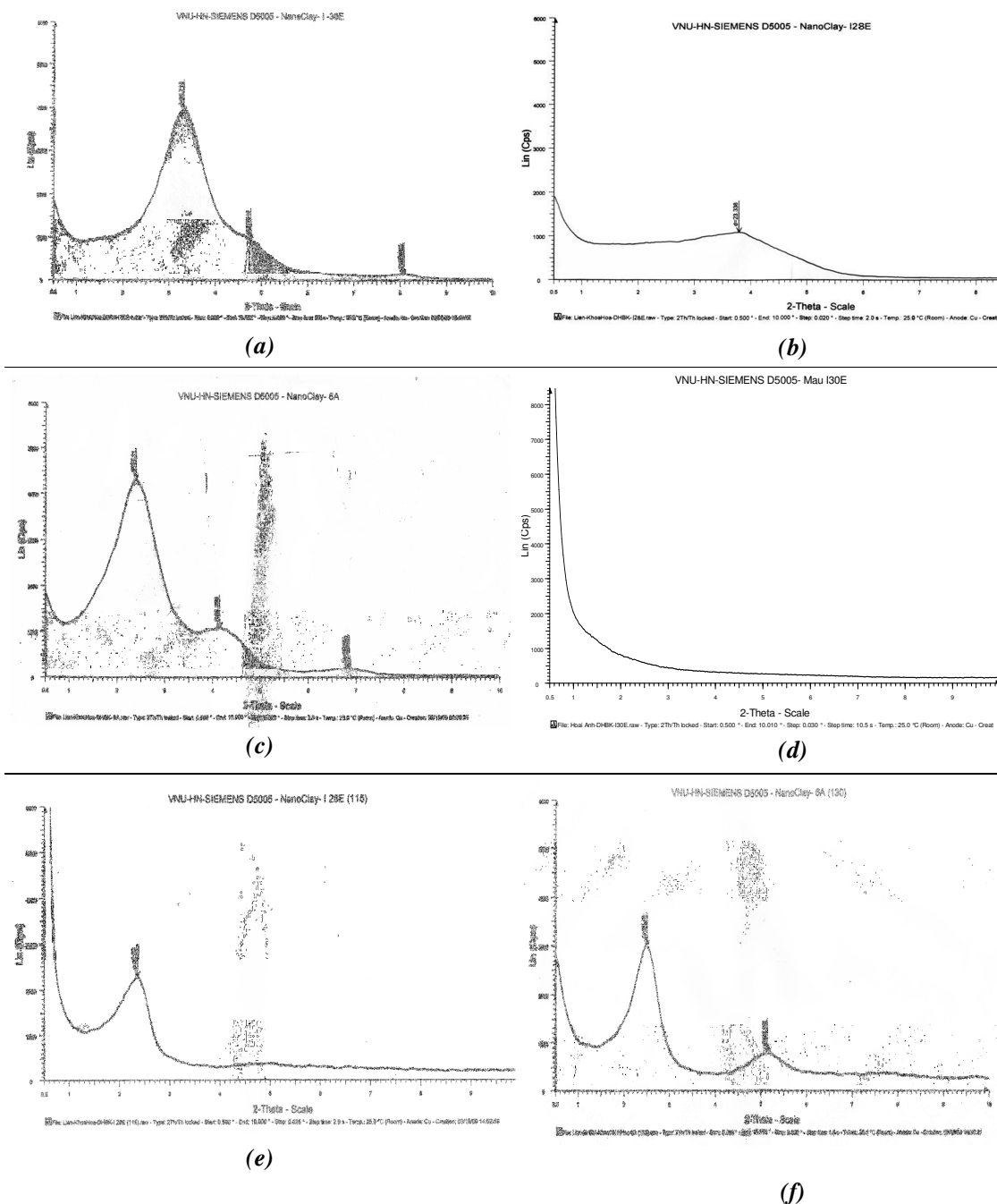
Các kết quả trên cho thấy, với phương pháp trộn cơ học như trên, chỉ có I28E và I30E có khả năng phân tán xen kẽ hoặc bóc lớp trong nền epoxy DER-331.

### 2. Ảnh hưởng của nanoclay đến nhiệt độ đóng rắn

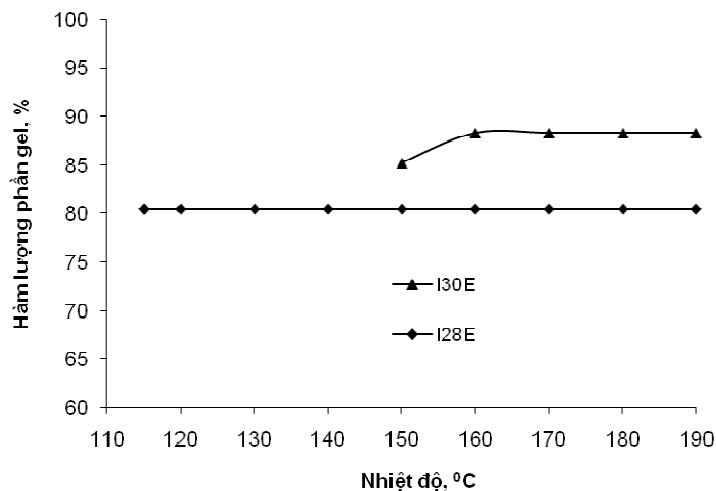
Nhựa epoxy DER-331 được trộn với 3 phần khối lượng (PKL) nanoclay và đóng rắn bằng MTHPA với tỷ lệ mol MTHPA/DER-331 là

0,75 và DMP-30/DER-331 là 0,0028. Khảo sát

hàm lượng phần gel ở các nhiệt độ đóng rắn từ 115°C đến 190°C. Kết quả được trình bày ở hình 2.



Hình 1: Phổ XRD của nanoclay I30E(a), I28E(b) và 6A(c) và các mẫu tương ứng sau khi phân tán trong nền epoxy: I30E(d), I28E(e) và 6A(f)

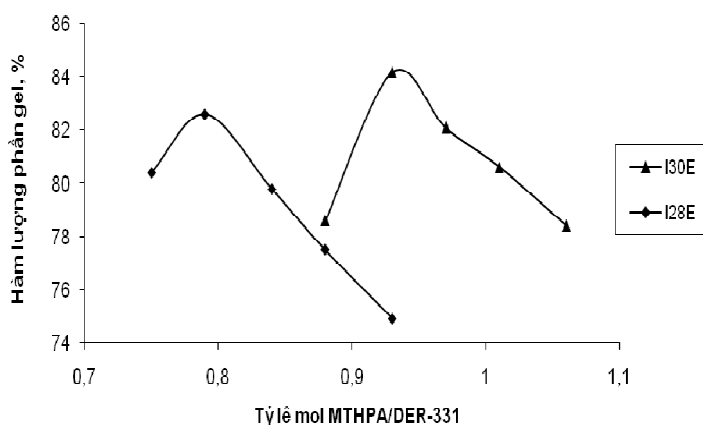


Hình 2: Ảnh hưởng của nanoclay đến hàm lượng phân gel ở các nhiệt độ đóng rắn khác nhau

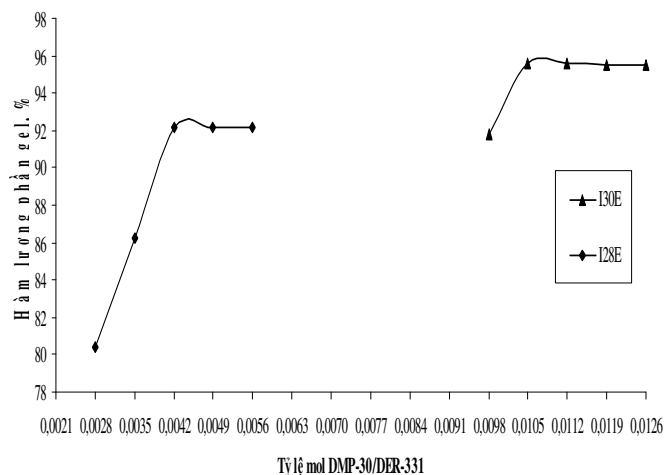
Có thể nhận thấy khi đưa nanoclay vào hàm lượng phân gel của hệ giảm đi so với khi không có nanoclay: Mẫu với I30E đạt 88,3% và mẫu I28E đạt 80,4%. Ngoài ra, nhiệt độ đóng rắn ứng với phân gel cao nhất cũng tăng: Với mẫu có I30E, nhiệt độ này đạt tới 160°C nghĩa là tương đương với mẫu không có DMP-30. Mẫu I28E tuy có phân gel ổn định từ 115°C nhưng cũng không vượt quá 80%. Điều này chứng tỏ việc đưa nanoclay vào làm giảm mức độ đóng rắn của hệ DER-331/MTHPA/DMP-30.

### 3. Ảnh hưởng nanoclay đến hệ đóng rắn và xúc tác đóng rắn

Việc giảm hàm lượng phân gel và tăng nhiệt độ đóng rắn khi đưa nanoclay vào hệ có thể do nanoclay tương tác với các chất đóng rắn và xúc tác đóng rắn làm giảm hoạt tính của các chất này. Để kiểm tra giả thiết này, đã khảo sát ảnh hưởng của nanoclay đến hàm lượng phân gel khi thay đổi lượng đóng rắn MTHPA (hình 3) và DMP-30 (hình 4). Trong cả hai trường hợp nhiệt độ đóng rắn là 115°C, thời gian 3 giờ, hàm lượng nanoclay là 3 PKL.



Hình 3: Ảnh hưởng của MTHPA đến hàm lượng phân gel (tỷ lệ mol DMP-30/DER-331 = 0,0028/1)



Hình 4: Ảnh hưởng của DMP-30 đến hàm lượng phân gel (Tỷ lệ mol MTHPA/DER-331 = 0,75/1)

Kết quả trên hình 3 cho thấy, mặc dù tỷ lệ MTHPA/DER-331 thay đổi trong một khoảng rộng nhưng hàm lượng phân gel chỉ đạt tới khoảng 82% đến 84%, nhỏ hơn so với khi không có nanoclay (94% đến 95%). Có nghĩa là nanoclay ít ảnh hưởng đến lượng MTHPA dư, do đó việc giảm mức độ đóng rắn ít phụ thuộc vào MTHPA.

Cũng tương tự, khi lượng DMP-30 nhỏ (0,0028 mol/mol epoxy), hàm lượng phân gel của mẫu có nanoclay I28E chỉ đạt 80% (so với 95% của mẫu không có nanoclay), còn mẫu với I30E thậm chí còn thấp hơn (hình 4). Tuy nhiên, khi lượng DMP-30 đủ lớn (0,0042 mol trong mẫu với I28E và 0,0105 mol trong mẫu với I30E), hàm lượng phân gel đã đạt tới 92 - 95%, tương đương mẫu với 0,0028 mol DMP-30 và không có nanoclay (hình 4).

Như vậy, sự giảm hàm lượng phân gel khi đưa nanoclay vào hệ epoxy là do tương tác giữa nanoclay và DMP-30. Để tìm hiểu bản chất tương tác này, chúng tôi đã chụp phổ hồng ngoại các hỗn hợp DMP-30/I30E, DMP-30/I28E. Kết quả cho thấy, so với phổ IR của DMP-30, I30E, I28E, phổ của hỗn hợp DMP-30/I28E và DMP-30/I30E không có thêm pic đặc trưng nào mới. Điều này chứng tỏ giữa nanoclay và DMP-30 không có tương tác hóa học. Nếu chú ý rằng nanoclay được biến tính bề

mặt bằng các alkyl amin, có thể giả thiết một phần DMP-30 đã bị hấp phụ bởi các lớp nanoclay do đó tác dụng xúc tác đóng rắn giảm đi. I30E được biến tính bằng muối octadexyl amoni (amin bậc bốn) có độ axit Lewis cao hơn I28E biến tính bằng amin bậc hai (octadecyl amin) sẽ hấp phụ DMP-30 mạnh hơn. Chỉ khi bổ sung DMP-30 đủ để bù đắp lượng hao hụt do hấp phụ, hàm lượng phân gel mới đạt mức như không có nanoclay. Cũng vì lí do trên, lượng DMP-30 cần thiết bổ sung vào mẫu có I30E cao hơn hẳn so với mẫu có I28E.

#### 4. Tính chất cơ học và cấu trúc hình thái vật liệu epoxy - nanoclay

Việc đưa nanoclay vào có tác dụng tăng cường tính chất cơ học của hệ nhựa epoxy (bảng 2).

Sự tăng tính chất cũng có thể nhận thấy khi quan sát bề mặt gãy của mẫu có và không có nanoclay (hình 5).

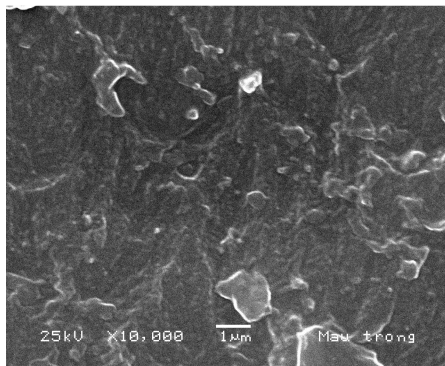
Qua các ảnh SEM nhận thấy rõ sự khác nhau trong cấu trúc bề mặt của mẫu pha nền có và không có nanoclay I30E. Mẫu pha nền không có nanoclay I30E có cấu trúc chưa bền chặt, bề mặt mẫu còn nhiều nhấp nhô và các hạt thô. Mẫu pha nền có nanoclay I30E chỉ với 3PKL nhưng cấu trúc đã bền chặt hơn đáng kể, nanoclay I30E đã làm giảm được các hạt thô và

san phẳng những nhấp nhô trên bề mặt. Kết quả này tạo sự đồng nhất trong cấu trúc của pha nền,

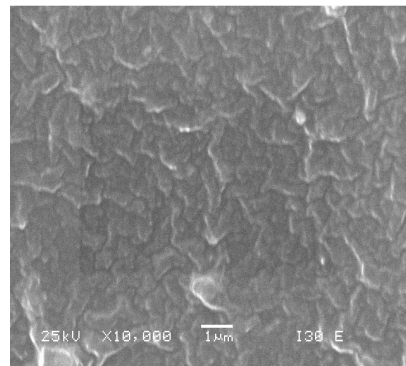
hạn chế gây ra những vết nứt do ứng suất nội từ đó cải thiện các tính chất cơ học.

Bảng 2: Tính chất cơ học của hệ epoxy có và không có nanoclay

STT	Mẫu	Tính chất cơ học		
		Độ bền kéo đứt, MPa	Độ bền nén, MPa	Độ bền uốn, MPa
1	DER-331/MTHPA/DMP-30/I30E	36,42	75,89	72,96
2	DER-331/MTHPA/DMP-30	31,53	68,70	63,12



(a)



(b)

Hình 5: Ảnh SEM bề mặt gãy mẫu epoxy không có (a) và có nanoclay I30E(b)

#### IV - KẾT LUẬN

1. Khi đưa nanoclay vào hệ epoxy DER-331/MTHPA/DMP-3 mức độ đóng rắn của hệ giảm xuống. Sự giảm này có thể giải thích là do một phần DMP-30 đã bị hấp phụ bởi nanoclay có bề mặt biến tính amin.

2. Nanoclay I30E có tác dụng tăng các chỉ tiêu độ bền của hệ epoxy nói trên. Khảo sát sơ bộ cho thấy với 3PKL I30E, các chỉ tiêu độ bền tăng khoảng 10% - 16%.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Jinwei Wang, Shuchao Qin. Materials

Letters, Vol. 61, 4222 - 4224 (2007).

2. Lei Wang, Ke Wang, Ling Chen, Yongwei Zhang, Chaobin He. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Vol. 37, 1890 - 1896 (2006).

3. F. Carrasco, P. Pagès. Polymer Degradation and Stability, Vol 93, P. 1000 - 1007 (2008).

4. F. H. Chowdhury, M. V. Hosur, S. Jeelani. Material Science and Engineering A, Vol. 421, 298 - 306 (2006).

5. Yuan Xu, Suong Van Hoa. Composite Science and Technology, Vol. 68, 854 - 861 (2008).

Liên hệ: **Bùi Chương**

Trung tâm NCVL POLYME, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

1 Đại Cồ Việt, Hà Nội.

Email: buichuong-pc@mail.hut.edu.vn

