

ẢNH HƯỞNG CỦA OLIGOME DẦU LẠNH EPOXY HÓA (OELO) ĐẾN TÍNH CHẤT CƠ HỌC CỦA POLYME EPOXY

PHẦN 1. ẢNH HƯỞNG CỦA OELO ĐẾN TÍNH CHẤT CƠ LÝ CỦA MÀNG VÀ HỆ SỐ TẬP TRUNG ỨNG SUẤT TỚI HẠN K_{IC} CỦA EPOXY EPIKOTE 828

Đặng Hữu Trung^{1*}, Trần Hải Ninh¹, Trần Vĩnh Diệu¹, Nguyễn Thị Bích Thủy², Đoàn Thị Yến Oanh^{1,3}

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

²Viện Khoa học và Công nghệ Giao thông vận tải, Bộ Giao thông Vận tải

³Nhà Xuất bản Khoa học tự nhiên và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đền Tòa soạn 15-11-2013

Abstract

Epoxy resins are considered as one of the most important classes of thermosetting polymers for many industrial applications, but unfortunately they are characterized by a relatively low toughness. In this work, oligomer of epoxidized linseed oil (OELO) was used as a modifier for epoxy polymer. Different contents of OELO are evaluated for effecting on the most of mechanical properties of the epoxy resin. The fracture toughness of epoxy resin significantly increased by 64.4 % from 1.46 MPa.m^{1/2} to 2.40 MPa.m^{1/2} just by adding 6 phr (part per hundred of resin) OELO. Impact strength, cupping and scratch properties of polymer films significantly increased 96.4 %, 115 % and 260 %, respectively with content 10 phr OELO in compositions.

Keywords: Fracture toughness, epoxy resin, cyanethyldiethylenetriamine, epikote 828, epoxidized linseed oil.

1. MỞ ĐẦU

Ngày nay vấn đề sử dụng nguồn nguyên liệu có khả năng tái tạo và thân thiện với môi trường rất được chú trọng. Việc tìm ra một dòng vật liệu polyme compozit có nguồn gốc từ thiên nhiên, có khả năng phân hủy sinh học là vô cùng cấp thiết, nhằm làm giảm thiểu tác động đến môi trường. Dầu thực vật là một sản phẩm quan trọng, không những thân thiện với môi trường, có thể tái tạo được, không độc hại, giá thành rẻ mà còn tham gia vào phản ứng epoxy hóa các nối đôi trong dầu thực vật tạo thành dầu thực vật có chứa nhóm epoxy. Sản phẩm này được sử dụng trực tiếp rất rộng rãi làm chất hóa dẻo và chất ổn định cho polyme [1-4].

Trong công trình này đã dùng OELO, là sản phẩm nhận được sau khi oligome hóa dầu lanh epoxy hóa (ELO) để biến tính nhựa epoxy nhằm nâng cao các tính chất cơ học của polyme epoxy.

Để đánh giá được vai trò của OELO có mặt trong vật liệu epoxy Epikote 828 đã xác định tính chất cơ lý của màng và hệ số tập trung ứng suất tới hạn K_{IC} ở dạng khối của nhựa nền epoxy Epikote 828 với các tỷ lệ OELO khác nhau. Trong đó K_{IC} là một thông số quan trọng để dự đoán trạng thái ứng

suất hay nói cách khác là mật độ tập trung ứng suất tại vùng đỉnh của vết nứt xuất hiện trong vật liệu do lực tác động bên ngoài hoặc do ứng suất dư [5-7].

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

- Dầu lanh epoxy hóa, Akros (Anh) có hàm lượng nhóm epoxy 22,9 %.
- Nhựa epoxy Epikote 828 (Shell Chemicals), có hàm lượng nhóm epoxy 22,6 %.
- OELO được tổng hợp tại Trung tâm Nghiên cứu Vật liệu Polyme, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội có hàm lượng nhóm epoxy 17,86 %.
- Xyanetyldietyltri amin (XEDETA), tổng hợp theo tài liệu [8].

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Xác định hàm lượng nhóm epoxy

Hàm lượng nhóm epoxy được xác định theo phương pháp nitrat thủy ngân với dung dịch phản ứng HCl/dioxan [9].

2.2.2. Tính toán hàm lượng chất đóng rắn amin XEDETA

Lượng chất đóng rắn amin X (g) cho 100 g nhựa epoxy được tính theo công thức:

$$X = \frac{E \cdot M}{43 \cdot n} \cdot k$$

Trong đó:

E : Hàm lượng nhóm epoxy.

M : Khối lượng phân tử của chất đóng rắn amin.

n : Số nguyên tử hydro hoạt động trong chất đóng rắn amin.

43: Khối lượng nhóm epoxy.

k : Hệ số điều chỉnh lượng chất đóng rắn.

2.2.3. Kính hiển vi điện tử quét

Cấu trúc hình thái học của bề mặt phá hủy của các mẫu composit được quan sát trên kính hiển vi điện tử quét (SEM) JEOL JSM 6360LV (Nhật Bản). Trước khi quan sát bằng SEM, tất cả các mẫu được phủ bằng một lớp mỏng Pt để tránh hiện tượng tích điện.

2.2.4. Phương pháp xác định tính chất cơ lý của màng phủ

- Độ bền va đập được xác định theo tiêu chuẩn ASTM 2794 trên dụng cụ Erichsen, model 304.

- Độ cứng tương đối được xác định theo tiêu chuẩn ISO 1522 trên dụng cụ con lắc Erichsen, model 299.

- Độ ép dãn được xác định theo tiêu chuẩn ISO 1520-1973 (E) trên thiết bị Erichsen, model 200.

- Độ bền uốn dẻo được xác định theo tiêu chuẩn ISO 1519-2000, trên dụng cụ Erichsen, model 266.

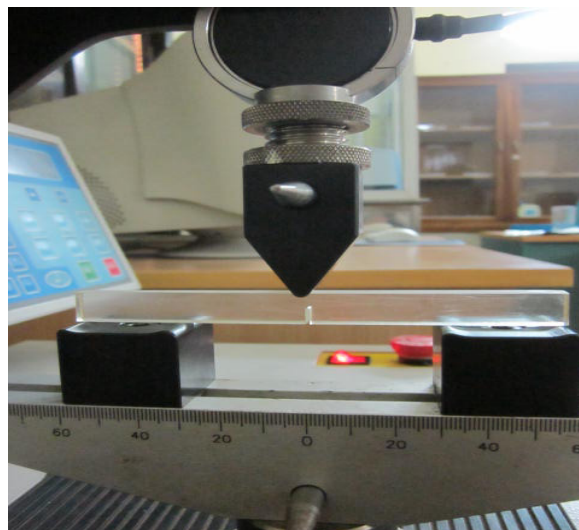
- Độ bền cào xước được xác định theo tiêu chuẩn ISO 1518, trên dụng cụ Erichsen, model 239/1.

2.2.5. Phương pháp xác định độ bền cơ học của vật liệu composit [10]

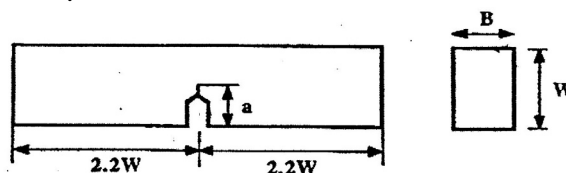
Độ bền dai phá hủy của nhựa nền được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D5045-99 theo phương pháp uốn ba điểm có khía đơn (single-edge-notch bending, SENB) trên máy LLoyd 500 N (Anh) được trình bày trên hình 1, với tốc độ thử 10 mm/phút ở nhiệt độ phòng, khoảng cách giữa hai gối đỡ $S = 45$ mm.

Mẫu xác định độ bền dai phá hủy được đổ trong khuôn silicon có kích thước: dài×rộng×đầy = 120×11,2×6 mm, được tạo vết nứt ban đầu trong

khuôn một cách đều đặn. Mẫu xác định độ bền dai phá hủy của nhựa nền trình bày trên hình 2.



Hình 1: Thiết bị xác định độ bền dai phá hủy của nhựa nền theo tiêu chuẩn ASTM D5054-99



Hình 2: Mẫu xác định độ bền dai phá hủy của nhựa nền theo kiểu uốn ba điểm

Độ bền dai phá hủy được đặc trưng bằng hệ số tập trung ứng suất tới hạn K_{IC} và được xác định theo công thức:

$$K_{IC} = \left(\frac{P_Q}{BW^{1/2}} \right) f(x)$$

Với $f(x)$ là hệ số điều chỉnh và được xác định bằng biểu thức sau:

$$f(x) = 6x^{1/2} \frac{[1.99 - x(1-x)(2.15 - 3.93x + 2.7x^2)]}{(1+2x)(1-x)^{3/2}}$$

Trong đó: P_Q - lực, N

B - chiều dày mẫu, cm

W - chiều rộng mẫu, cm

a - chiều dài vết nứt, cm

$x = a/W$; $0,45 \leq a/W \leq 0,55$.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của hàm lượng OELO đến tính chất cơ lý của màng polyme trên cơ sở nhựa epoxy Epikote 828 đóng rắn bằng XEDETA

Màng polyme epoxy được chế tạo bằng cách hòa

tan nhựa epoxy trong hỗn hợp dung môi butanol/xylene = 3/7 (thể tích), sau đó bổ sung chất đóng rắn với $k = 1,2$ và tạo màng bằng máy quay ly tâm. Đóng rắn màng ở nhiệt độ phòng trong ba ngày rồi tiếp tục đóng rắn sâu ở nhiệt độ 120 °C trong ba giờ để đạt được mức đóng rắn cao nhất. Để các mẫu

ở nhiệt độ phòng trong một tuần trước khi thử các tính chất cơ lý.

Biến tính nhựa epoxy bằng OELO là phương pháp đưa pha tăng dai phân tán vào nền epoxy. Đã khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng OELO ở các tỷ lệ 4, 6, 8, 10 và 12 PKL so với 100 PKL Epikote 828. Kết quả nhận được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1: Ảnh hưởng của hàm lượng OELO đến tính chất cơ lý của màng polyme epoxy Epikote 828

TT	Thành phần tổ hợp OELO/Epikote 828 (PKL)	Độ bền va đập, inch.pounds	Độ bền uốn dẻo, mm	Độ cứng tương đối	Độ ép dãn, mm	Độ bền cao xước, N
1	0/100	28	8	0,81	4,4	5
2	4/100	40	4	0,80	7,0	20
3	6/100	45	3	0,78	9,3	20
4	8/100	48	1	0,75	9,5	18
5	10/100	55	1	0,73	9,5	18
6	12/100	42	2	0,70	9,0	18

(Chú ý: chiều dày màng 45-50 μm).

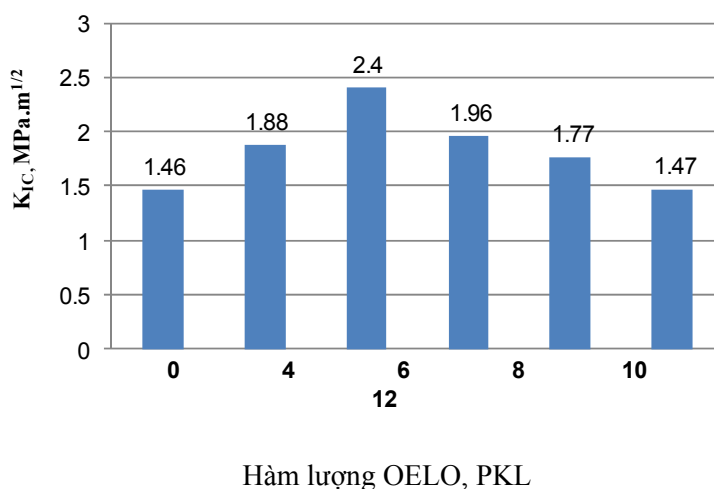
Từ bảng 1 nhận thấy, khi tăng hàm lượng OELO từ 0 lên 10 PKL, độ bền va đập tăng từ 28 lên 55 Pound.inch (tăng 96,4 %), độ ép dãn tăng từ 4,4 lên 9,5 mm (tăng 115 %), còn độ bền cao xước tăng từ 5 lên 18 N (tăng 260 %). Nếu tăng hàm lượng OELO lên 12 PKL hầu hết các tính chất cơ lý vừa nêu đều giảm. Riêng độ cứng tương đối giảm đều đặn, tỷ lệ nghịch với hàm lượng OELO, từ 0,81 giảm xuống 0,70 (giảm 13 %). Như vậy, hàm lượng 10 PKL OELO là giá trị tốt nhất.

3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng OELO đến hệ số tập trung ứng suất tới hạn K_{IC} của polyme trên cơ sở nhựa epoxy Epikote 828 đóng rắn bằng XEDETA

Độ bền dai phá hủy của nhựa nền (K_{IC}) là hệ số tập trung ứng suất tới hạn mà tại đó bắt đầu xuất hiện sự phát triển của vết nứt trong vật liệu. Là một thông số quan trọng để dự đoán trạng thái ứng suất hay nói cách khác là mật độ tập trung ứng suất tại vùng đỉnh của vết nứt xuất hiện trong vật liệu do lực tác động bên ngoài hoặc do ứng suất dư.

Đã tiến hành xác định hệ số K_{IC} của tổ hợp nhựa Epikote 828 và OELO để đánh giá ảnh hưởng của OELO đến độ bền dai phá hủy của vật liệu. Kết quả nhận được trình bày trên hình 3.

Kết quả trên hình 3 cho thấy, sự có mặt của OELO đã cải thiện đáng kể hệ số tập trung ứng suất tới hạn K_{IC} của nhựa nền Epikote 828.



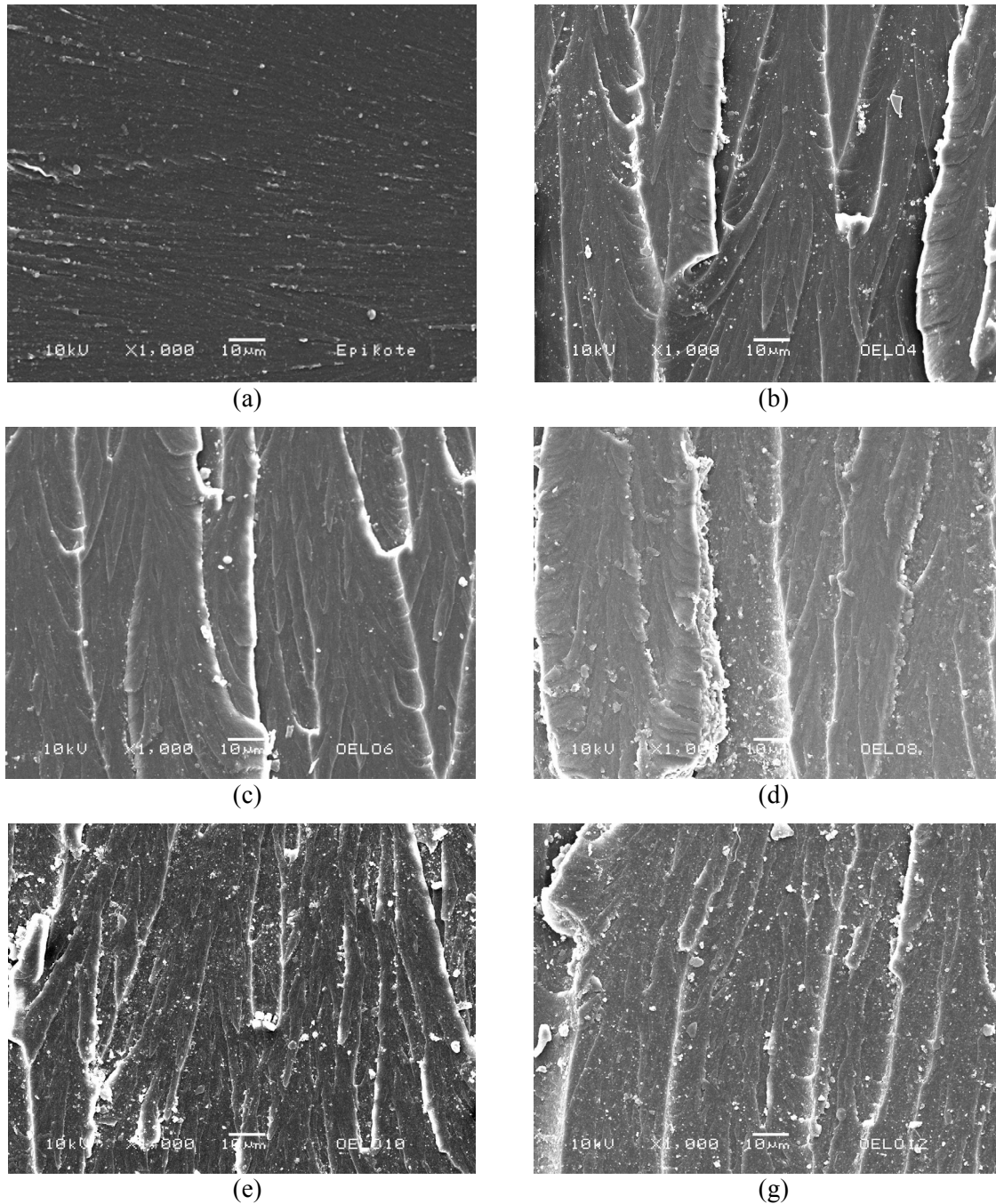
Hình 3: Đồ thị ảnh hưởng của hàm lượng OELO đến độ bền dai phá hủy (K_{IC}) của nhựa epoxy Epikote 828 đóng rắn bằng XEDETA

Cụ thể khi tăng hàm lượng OELO từ 0 đến 6 PKL so với 100 PKL Epikote 828, hệ số K_{IC} tăng từ $1,46 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ lên $2,40 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ (tăng 64,4 %), nếu tiếp tục tăng các hàm lượng OELO lên 8; 10 và 12 PKL, hệ số K_{IC} lại giảm xuống còn $1,47 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ (giảm 63,2 %) ở hàm lượng 12 PKL. Có hiện tượng đó là do khi hàm lượng OELO cao hơn 6 PKL, độ bền kết dính nội trong polyme epoxy bị suy giảm và hiệu ứng tăng độ bền dai không được phát huy nên hệ số K_{IC} giảm. Như vậy ở tỷ lệ OELO/Epikote 828

= 6/100 PKL cho độ bền dai phá hủy (K_{IC}) tốt nhất.

3.3. Khảo sát hình thái cấu trúc của vật liệu ở các hàm lượng OELO khác nhau

Để nghiên cứu ảnh hưởng của OELO đến tính chất cơ học của vật liệu epoxy Epikote 828, đã tiến hành chụp ảnh SEM bề mặt phá hủy của vật liệu ở các tỷ lệ OELO khác nhau. Kết quả nhận được thể hiện trên hình 4.



Hình 4: Ảnh SEM bề mặt phá hủy của mẫu xác định độ bền dai phá hủy (K_{IC}) với các hàm lượng OELO khác nhau: (a) mẫu không chứa OELO; (b) mẫu chứa 4 PKL OELO; (c) mẫu chứa 6 PKL OELO; (d) mẫu chứa 8 PKL OELO; (e) mẫu chứa 10 PKL OELO và (g) mẫu chứa 12 PKL OELO

Quan sát ảnh SEM bề mặt phá hủy của mẫu vật liệu trên hình 4 nhận thấy sự khác biệt rất rõ về cấu trúc hình thái của vật liệu. Ở mẫu không chứa OELO (hình 4a) quan sát thấy bề mặt phá hủy nhẵn, còn ở các mẫu có chứa các hàm lượng OELO khác nhau (hình 4b, 4c, 4d, 4e và 4g) không quan sát thấy tách pha như khi sử dụng cao su lỏng [11]; các vết nứt gãy gỗ ghê và rất đa dạng. Mặc dù không xảy ra tách pha nhưng có thể giả thiết là làm thay đổi biến dạng nứt (crack deflection), kim hãm nứt (crack pinning) và bắc cầu nứt (crack bridging) thuộc phạm trù của các cơ chế dai hóa chủ yếu và kết quả là làm tăng độ bền dai [12, 13].

4. KẾT LUẬN

Hàm lượng OELO có ảnh hưởng đáng kể đến tính chất cơ lý của màng polyme epoxy. Ở tỷ lệ OELO/Epikote 828 = 10/100 PKL; độ bền va đập, độ ép dẫn và độ bền cào xước đạt các giá trị tương ứng 55 pound.inch, 9,5 mm và 18N, nghĩa là tăng tương ứng 100%; 115% và 260%. Trên và dưới tỷ lệ nêu trên các tính chất cơ lý như độ bền va đập, độ ép dẫn và độ bền cào xước đều giảm; riêng độ cứng tương đối giảm cùng với tăng hàm lượng OELO.

Đã xác định độ bền dai phá hủy (K_{IC}) của nhựa nền và ảnh SEM bề mặt phá hủy của mẫu ở các tỷ lệ OELO khác nhau. Kết quả cho thấy ở tỷ lệ OELO/Epikote 828 = 6/100 PKL là tốt nhất, độ bền dai phá hủy tăng 64,4 % (từ 1,46 lên 2,40 MPa.m^{1/2}).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. R. Raghavachar, R. J. Letasi, P. V. Kola, Z. Chen and J. L. Massingill. *Rubber-Toughening Epoxy Thermosets with Epoxidized Crambe Oil*, JAOCS, **76(4)**, 511-516 (1999).
2. M. J. Laffan, S. T. Pinho, P. Robinson, A. J. McMillan. *Translaminar fracture toughness testing of composites*, Polymer Testing, **31**, 481-489 (2012).

Liên hệ: Đặng Hữu Trung

Trung tâm Nghiên cứu vật liệu Polyme,
 Trường Đại học Bách khoa Hà Nội
 Số 1 Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam
 Email: trungsms.02@gmail.com
 Điện thoại: 0966991799.

3. K. P. Unnikrishnan, E. Thomas Thachil. *Toughening of epoxy resins*, Designed Monomers and Polymers, **9(2)**, 129-152 (2006).
4. C. A. May. *Epoxy resins: Chemistry and technology*, Marcel Dekker, Inc. USA (1998).
5. Habibollah Baharvand and Azam Rahimi. *Dispersion Pathway on Increasing Toughness of Epoxy Resins*. Iranian Polymer Journal **15 (2)**, 163-168 (2006).
6. N. Chikhi, S. Fellahi, M. Bakar. *Modification of epoxy resin using reactive liquid (ATBN) rubber*, European Polymer Journal, **38**, 251-264 (2002).
7. Payam Saadati, Habibollah Baharvand, Azam Rahimi, and Jalil Morshedian. *Effect of Modified Liquid Rubber on Increasing Toughness of Epoxy Resins*, Iranian Polymer Journal, **14(7)**, 637-646 (2005).
8. Phan Thị Minh Ngọc, Bạch Trọng Phúc, Ngô Thị Thanh Vân. *Tổng hợp và ứng dụng adduct dietyltri-amin-acrylonitril làm chất đóng rắn cho nhựa epoxy trong vật liệu polyme compozit gia cường bằng sợi thủy tinh*, Tạp chí Hóa học, **38(3)**, 45-49 (2000).
9. Trần Vĩnh Diệu. *Nghiên cứu trong lĩnh vực tổng hợp và ứng dụng các polyme trên cơ sở laccol*. Luận án Tiến sĩ khoa học hóa học, Matxcova, 256-257 (1982).
10. ASTM D 5045-99 Standard Test Methods for plane-strain fracture toughness and strain energy release rate of plastic materials.
11. Trần Vĩnh Diệu, Vũ Mạnh Cường, Đoàn Thị Yến Oanh, Nguyễn Việt Thái. *Nghiên cứu nâng cao tính chất cơ lý của màng polyme epoxy sử dụng chất đóng rắn xyanetyldietyltri-amin và biến tính bằng cao su tự nhiên lỏng epoxy hóa*, Tạp chí Hóa học, **50(3)**, 369-373 (2012).
12. Elastomer Technology Handbook. Edited by Nicholas P. Cheremisinoff, Ph.D. CRC Press Boca Raton Ann Arbor London, Tokyo. Chapter 18. Toughening concept in rubber modified high performance epoxies. Hugn Jue Sue, Eddy I. Garcia Meitin, and Dale M. Pickelman. p 662-699 (1993).
13. M. E. Frigione, L. Mascia and D. Acierno. *Review. Oligomeric and Polymeric Modifiers for Toughening of Epoxy Resins*, Eur. Polym. J., **31(11)**, 1021-1029 (1995).