

# ẢNH HƯỞNG CỦA NANOCCLAY ĐẾN TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU EPOXY NOVOLAC ĐƯỢC BIẾN TÍNH BẰNG CARDANOL-REZOL

Nguyễn Hữu Niều, Nguyễn Đắc Thành, La Thị Thái Hà

Trung Tâm NCVL Polymer, Trường Đại Học Bách Khoa TP.HCM  
268 Lý Thường Kiệt - Quận 10 - Thành phố Hồ Chí Minh

---

## BẢN TÓM TẮT

Vật liệu composit trên nền nhựa epoxy novolac (DEN) có nhiều tính chất nổi bật, tuy nhiên do độ nhớt của DEN cao nên hạn chế trong gia công composit. Vì vậy, chúng tôi nghiên cứu biến tính DEN bằng phenol-cardanol-formandehyt, vừa có tác dụng hóa dẻo vừa làm chất mang nanoclay nhằm nâng cao cơ tính và độ bền nhiệt của composit. Khả năng phân tán clay được đánh giá bằng X-ray. Đánh giá tính chất vật liệu bằng TGA, DMTA, LLOYD.

## ABSTRACT

Nanocomposite based on nanoclay and resol which was modified with cardanol shows improvement for epoxy-glass-fiber-reinforced composite system. Dispersion of nanocomposite was investigated by X-ray showing good results obtained by in-situ polymerization method. Mechanical properties of the composite were improved by doping Nanocomposite of clay in cardanol-modified-resol into the epoxy matrix. The overall composite performance was enhanced. Additionally thermal stability of the system was investigated by TGA.

## 1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Nanocomposit là loại vật liệu mới đang được nghiên cứu triển khai ứng dụng ở nhiều nước trên thế giới và sẽ là vật liệu được ứng dụng mạnh mẽ của tương lai. Nghiên cứu về ảnh hưởng của sự phân tán trực tiếp nanoclay đến tính năng của vật liệu epoxy novolac (DEN438) bước đầu đã có những kết quả khá quan về độ bền nhiệt. Nhưng do DEN438 có độ nhớt cao nên đã hạn chế phần nào phương pháp chế tạo vật liệu nanocomposit (cụ thể là quá trình phân tán clay), cũng như sản phẩm thường dòn làm giảm khả năng ứng dụng của chúng.

Để khắc phục những nhược điểm trên, chúng tôi sử dụng tác nhân trung gian là nanocomposit trên cơ sở clay và nhựa rezol biến tính bằng cardanol (CMR) để tăng cường tính mềm dẻo và độ bền nhiệt cho hệ nhựa epoxy novolac. Với sự tham gia của độn với kích thước nano của clay dưới dạng các lớp silicat và clay trong polyme đã phần nào tăng

cường một số tính năng về độ bền cơ lý và độ bền nhiệt cho vật liệu. Trong bài báo này chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của nanoclay trong CMR được tổng hợp bằng phương pháp in-situ hoặc dung dịch đến tính chất của nhựa epoxy novolac.

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Nguyên liệu

➤ Nhựa epoxy novolac DEN 438 của Dow Chemical CO.LTD - Khối lượng đương lượng epoxy 176 ÷ 181, tỷ trọng (ở 25<sup>0</sup>C) 1,2 ÷ 1,24 g/cm<sup>3</sup>, điểm cháy 285<sup>0</sup>C.

➤ Nanoclay loại Cloisite 15A (hãng Southern Clay Products) là một loại Montmorillonit tự nhiên được biến tính bằng muối của amin bậc 4 (dimetyl dihydrogenat Tallow quaternary ammonium). CEC = 125, có màu trắng, tỉ trọng 1,66g/cm<sup>3</sup>, d<sub>001</sub>=31,5A<sup>0</sup>.

- Phenol công nghiệp có  $d=1.055\text{g/cm}^3$ ,  $t_{nc}=40,9\text{ }^\circ\text{C}$  và  $t_s=181,2\text{ }^\circ\text{C}$ .
- Formaldehyt công nghiệp có khối lượng riêng  $d=0,815\text{g/cm}^3$ ,  $t_{nc}^0=-92\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_s^0=-21\text{ }^\circ\text{C}$ .
- Cardanol được tách từ dầu vỏ hạt điều. Tỷ trọng:  $0,93\div 0,95$ , độ nhớt ở  $25\text{ }^\circ\text{C}$ :  $40\div 60\text{cps}$ , nhiệt độ nóng chảy  $< 50\text{ }^\circ\text{C}$ .
- Polyamit B5 là sản phẩm công nghiệp, có màu vàng nhạt, hàm lượng chất đóng rắn là 50% so với hàm lượng epoxy novolac.
- Sợi thủy tinh loại Mat-300, sản phẩm của hãng KCC, Thái Lan.

## 2.2. Phương pháp nghiên cứu

### 2.2.1. Tổng hợp nanocompozit từ rezol biến tính cardanol với clay (Clay-modified-rezol, CMR) bằng phương pháp insitu

Nhựa rezol (Phenol-Cardanol-Formaldehyt, PCF) được tổng hợp ở nhiệt độ  $60\div 70\text{ }^\circ\text{C}$  trong môi trường  $\text{pH}=7\div 8$  ( $\text{NH}_4\text{OH}$  25%). Tỷ lệ mol [phenol + cardanol]:formalin là 1:1,2 (trong đó tỉ lệ phenol/cardanol là 9/1 phần khối lượng).

Trong giai đoạn đầu của quá trình tổng hợp PCF (tạo các nhóm metylol), clay được phân tán từ từ vào hỗn hợp phản ứng theo các tỷ lệ :6%, 10%, 16% và 20% khối lượng PCF. Thời gian tổng hợp khoảng 3h÷5h. Sau đó sản phẩm được tách nước, sấy chân không trong thời gian 4 giờ ở áp suất  $p=30\text{ inHg}$ . CMR thu được có màu vàng sậm và độ nhớt khá cao .

### 2.2.2. Tổng hợp nanocompozit từ rezol biến tính cardanol với clay (CMR) bằng phương pháp dung dịch

PCF sau khi tổng hợp giống như trên (không có clay) sẽ được hoà tan trong cồn tạo thành dung dịch PCF (70% rezol), sau đó clay ở hàm lượng 6%, 10%, 16% và 20% khối lượng so với PCF sẽ được phân tán vào trong dung dịch PCF với vận tốc khuấy 10000 v/phút trong thời gian từ 3÷6 giờ ở nhiệt độ phòng. Sản phẩm CMR thu được sau khi đem sấy chân không tách cồn.

### 2.2.3. Chế tạo vật liệu compozit

Khuấy trộn nhựa rezol biến tính clay (CMR) với chất đóng rắn polyamit B5 trong thời gian 6 giờ ở nhiệt độ phòng. Tỉ lệ của CMR : 5%,

10%, 15%, 20% khối lượng so với epoxy DEN 438. Sau đó hỗn hợp của CMR và B5 được phối trộn đều với nhựa epoxy để gia công tạo compozit theo tỉ lệ phần khối lượng hỗn hợp nhựa /sợi là 6/4.

Mẫu được ép ở nhiệt độ phòng trong khoảng 2 giờ, áp suất ép  $200\text{ kg/cm}^2$ , sấy ổn định mẫu 12 trong giờ ở nhiệt độ  $60\div 70\text{ }^\circ\text{C}$ , rồi thử nghiệm tính chất cơ lý.

## 2.3. Phương pháp phân tích thử nghiệm

❖ Khảo sát tính năng cơ lý của vật liệu compozit trên máy LLOYLD-LR 30K của Anh.

❖ Đo nhiễu xạ tia X: đánh giá sự chèn tách của nhựa nền rezol trong các lớp sét clay. Máy Shimadzu XD-5D và Siemens 500 với ống phát Cu, có bước sóng  $\lambda=1,55414\text{ \AA}$ , điện áp 30kV, cường độ 0,01A, góc quét thay đổi từ  $1,5^\circ$  trở đi, tốc độ đếm  $0,05^\circ/\text{phút}$ .

❖ Đo DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analysis) của mẫu nanocompozit từ epoxy đóng rắn bằng hỗn hợp CMR và B5, Thiết bị DMTA-V (USA) với tốc độ biến dạng: 0,005; tần số dao động:  $f= 0,2\text{Hz}$ ; tốc độ gia nhiệt:  $5^\circ\text{C}/\text{phút}$ ; vùng nhiệt độ khảo sát :  $30-150\text{ }^\circ\text{C}$ .

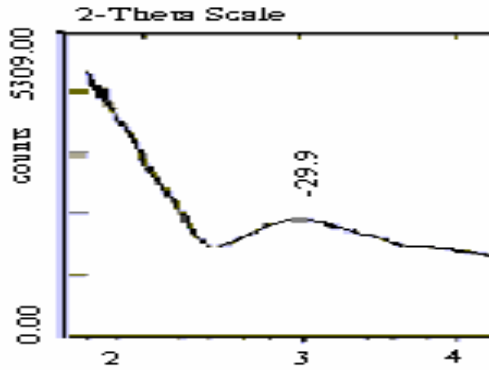
❖ Phân tích TGA của mẫu nanocompozit từ epoxy đóng rắn bằng hỗn hợp CMR và B5 bằng thiết bị TG 209- Netzch (Đức) để xác định độ phân hủy nhiệt với tốc độ gia nhiệt  $5^\circ\text{K}/\text{phút}$ , trong môi trường khí  $\text{N}_2$ , từ nhiệt độ phòng tới  $900\text{ }^\circ\text{C}$ .

## 3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

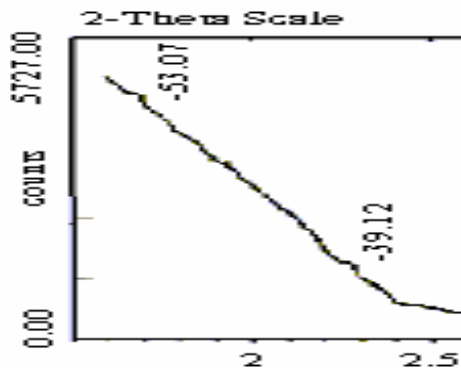
### 3.1. Đánh giá cấu trúc nanocompozit (khả năng phân tán của clay trong PCF ) theo nhiễu xạ XRD

Qua kết quả XRD của mẫu Closite-15A ban đầu và của CMR (6% khối lượng nanoclay) được tổng hợp theo phương pháp insitu được biểu diễn trên hình 1 và hình 2.

Clay Closite -15A ban đầu có khoảng cách chèn tách  $d_{001}=29,9\text{ \AA}$  (Hình 1). Sau khi được phân tán trong Rezol, những khoảng cách chèn tách rộng hơn đã xuất hiện,  $d_{001}= 53,07\text{ \AA}$ ;  $39,12\text{ \AA}$  (Hình 2). Rõ ràng, đã đạt được hiệu quả chèn tách của PCF trong clay để tạo ra nanocompozit dạng cấu trúc phân lớp hoàn toàn.



Hình 1: Giản đồ XRD của Closite-15A



Hình 2: Giản đồ XRD của CMR với 6% clay

### 3.2. Tính chất cơ lý của vật liệu compozit sợi thủy tinh trên nền nhựa epoxy/ CMR

Nanocompozit từ polyme và nanoclay thường thể hiện một số tính chất vượt trội hơn so với vật liệu compozit thông thường. Trong bài báo này chúng tôi đánh giá độ bền uốn và bền kéo của compozit sợi thủy tinh trên cơ sở CMR/ epoxy. Trong đó CMR được tổng hợp theo các phương pháp khác nhau: insitu và trong dung dịch.

**Bảng 1:** Ảnh hưởng của phương pháp tổng hợp CMR đến tính chất cơ lý của liệucompozit

Mẫu	Độ bền kéo		Độ bền uốn	
	$\sigma_k$ (MPa)	$E_k$ (MPa)	$\sigma_u$ (MPa)	$E_u$ (MPa)
EN 0Re-0	167,8	2086,7	187,3	11327
EN 15Re-0	143,6	1490,7	217,6	9667
EN 15Re-10*	133,2	1400	191,7	10248
EN 15Re-10	161,2	1441,5	200,6	11650

#### Ghi chú:

- Mẫu EN\_Re\_: mẫu composite có clay phân tán ở dạng Insitu, chỉ số thứ nhất biểu thị % CMR so với DEN 438, chỉ số thứ hai biểu thị % clay trong CMR.
- Dấu (\*) chỉ mẫu EN\_Re\_: tổng hợp bằng phương pháp dung dịch.

Bảng 1 thể hiện tính chất cơ lý (bền uốn và bền kéo) của vật liệu compozit với hàm lượng 15% CMR tham gia vào trong thành phần nhựa DEN 438 cho ta thấy:

- Đối với phương pháp phân tán clay dạng insitu, với sự có mặt của clay là 10% (EN 15Re-10) thì độ bền kéo cao hơn đáng kể so với mẫu không có clay (EN15 Re -0). Điều này có thể giải thích là do lực tương tác ngoại phân tử giữa nhựa nền và những lớp silicat lớn hơn so với hệ nhựa có độ thông thường. Bên cạnh đó nanocompozit thường thể hiện độ cứng cao, sự có mặt của nanoclay đã làm giảm khả năng linh động của các mạch polyme và những dây alkyl dài của cardanol, do đó độ bền uốn có giảm đôi chút.

- Trong khi đó so sánh mẫu EN 15Re-10 với EN 15Re-10\* được tổng hợp theo phương pháp phân tán clay dưới dạng insitu và trong dung dịch ta thấy mẫu EN 15Re-10\* cho cơ tính thấp hơn EN 15Re-10 và cả EN 15Re-0, điều này chứng tỏ khả năng phân tán của clay trong dung dịch nhựa nền không được tốt do trọng lượng phân tử của PCF sau khi tổng hợp khá lớn nên đã cản trở quá trình phân tán clay. Do đó phương pháp phân tán clay dạng insitu được chọn cho những mẫu nghiên cứu tiếp theo.

**Bảng 2:** Ảnh hưởng của tỉ lệ CMR trong epoxy lên tính chất cơ lý của vật liệu compozit

Ký hiệu	Mẫu	Độ bền kéo		Độ bền uốn	
		$\sigma_k$ (MPa)	$E_k$ (MPa)	$\sigma_u$ (MPa)	$E_u$ (MPa)
[1]	EN 5Re-10	133,2	2250,0	220,8	12376,7
[2]	EN 10Re-10	134,9	2086,7	185,2	9968,2
[3]	EN 15Re-10	161,2	1141,5	200,6	11650
[4]	EN 20Re-10	144,4	1772,2	257,8	13470

Trên cơ sở mẫu CMR với hàm lượng clay là 10% được chọn làm đối tượng nghiên cứu, Bảng 2 cho

thấy ảnh hưởng của tỉ lệ CMR : 5, 10, 15 và 20% khối lượng so với nhựa epoxy tương ứng với các mẫu là EN 5Re-10, EN 10Re-10, EN 15Re-10, EN 20Re-10 đến tính chất cơ lý của vật liệu composit như sau: khi tăng tỉ lệ CMR từ 5÷20% thì mẫu có 15% CMR có độ bền kéo tăng lên đáng kể (bảng 2), trong khi đó độ bền uốn cũng gần với giá trị lớn nhất ở hàm lượng 20% CMR. Do đó chọn 15% CMR để nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng clay đến tính chất của vật liệu composit.

Từ kết quả khảo sát ảnh hưởng của các tỉ lệ clay khác nhau (từ 6÷16% trong CMR) lên tính chất cơ lý của vật liệu composit (Bảng 3) cho thấy: với tỉ lệ 6% clay, vật liệu composit cho độ bền kéo và bền uốn cao nhất. Kết quả phân tích DMTA (Hình 4) cũng hoàn toàn phù hợp, mẫu [2] EN 15Re-6 có modul tổn trữ cao đột biến so với các mẫu còn lại dù ở nhiệt độ thấp hay cao, đó chính là khả năng gia cường đột biến của vật liệu nanoclay.

**Bảng 3:** Ảnh hưởng của hàm lượng clay trong CMR lên tính chất của vật liệu composit

Ký hiệu	Mẫu	Độ bền kéo		Độ bền uốn	
		$\sigma_k$ (MPa)	$E_k$ (MPa)	$\sigma_u$ (MPa)	$E_u$ (MPa)
[1]	EN 15Re-0	143,6	1490,7	217,6	9667
[2]	EN 15Re-6	166,1	1562,4	249,58	14515
[3]	EN15Re-10	161,2	1441,5	200,58	11650
[4]	EN 15Re-16	149,3	1512	209,98	10642

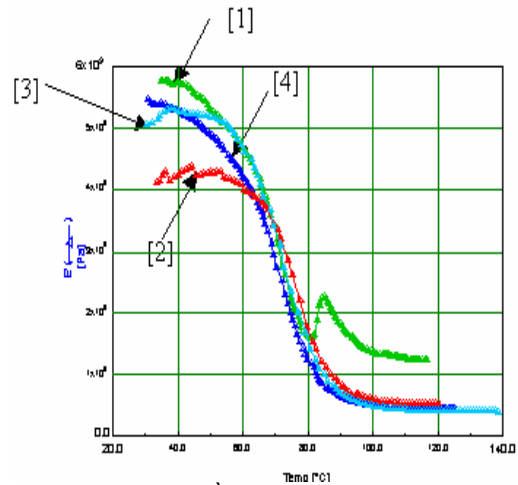
### 3.3. Phân tích cơ nhiệt động của nanocomposit trên nhựa epoxy và CMR

Hình 3 thể hiện sự biến đổi modul tổn trữ  $E'$  của mẫu nanocomposit CMR/ epoxy theo nhiệt độ với hàm lượng CMR thay đổi từ 5- 20% (có chứa cố định 10% clay).

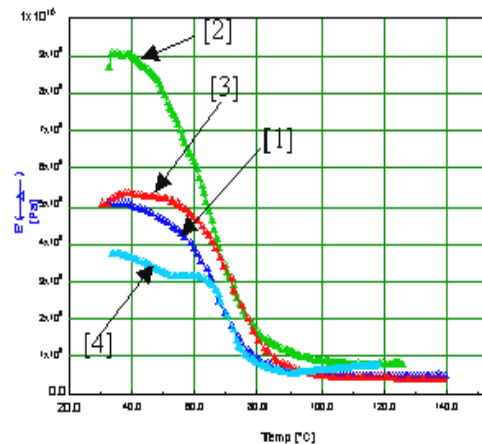
Ở nhiệt độ phòng  $E'$  của mẫu 5% CMR cao hơn so với các mẫu còn lại, nhưng lại xuất hiện mũi phụ ở nhiệt độ 85<sup>0</sup>C, cho thấy cấu trúc của nó không chặt chẽ nên đã có sự thay đổi khi ở nhiệt độ cao. Trong khi đó các mẫu còn lại thì sự biến thiên của  $E'$  gần tương tự như nhau.

Hình 4 thể hiện sự biến đổi modul tổn trữ  $E'$  của mẫu nanocomposit CMR/ epoxy theo nhiệt độ với hàm thay đổi của lượng clay (0 - 16%) trong CMR. Ta nhận thấy có sự tăng  $E'$

của mẫu nanocomposit (từ 6 đến 10% nanoclay) so với mẫu không có clay, chứng tỏ vai trò tăng cường của nanoclay trong nhựa nền epoxy.



**Hình 3:** Modul tổn trữ  $E'$  của nanocomposit epoxy theo hàm lượng CMR ([1] 5%, [2] 10%, [3] 15%, [4] 20%) trong nhựa epoxy.



**Hình 4:** Modul tổn trữ  $E'$  của nanocomposit epoxy với 15% CMR theo hàm lượng clay ([1] 0%, [2] 6%, [3] 10%, [4] 16%) trong CMR

Với sự tham gia của mạch cardanol mềm dẻo trong nhựa rezol CMR, khả năng dẻo hoá nhựa DEN được thể hiện qua thông số nhiệt độ chuyển thủy tinh  $T_g$  trong Bảng 4. Trong khi đó  $T_g$  của nanocomposit từ epoxy/CMR tăng dần theo hàm lượng clay (đường [2], [3] và [4] (Hình 5), nhưng vẫn thấp hơn so với mẫu EN 0 Re-0 chứng tỏ việc sử dụng CMR đã giải quyết được hai vấn đề cần đặt ra là hóa dẻo nhựa epoxy DEN và tăng cường được độ bền nhiệt của vật liệu.

**Bảng 4:** Ảnh hưởng của hàm lượng clay đến nhiệt độ hóa thủy tinh  $T_g$

Ký hiệu	Mẫu	Nhiệt độ $T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
[1]	EN 0Re-0	88
[2]	EN 15Re-0	74
[3]	EN 15Re-6	80
[4]	EN 15Re-10	82
[5]	EN 15Re-10*	82

### 3.4. Khả năng bền nhiệt của vật liệu nanocompozit từ epoxy/CMR

Tiến hành khảo sát sự suy biến khối lượng của vật liệu nanocompozit (CMR/epoxy). Theo nhiệt độ trên máy TGA của các mẫu epoxy không biến tính (EN 0Re-0) và epoxy – nanocompozit với 15% CMR chứa 0 và 6% clay (EN 15 Re-0, EN 15Re-6).

Bảng 5 thể hiện nhiệt độ bắt đầu và nhiệt độ phân hủy ở 5, 10, 15, 20, 30 và 50% khối lượng 3 mẫu. Kết quả cho thấy sau khi biến tính bằng

**Bảng 5 :** Kết quả phân tích TGA của nanocompozit (CMR/epoxy)

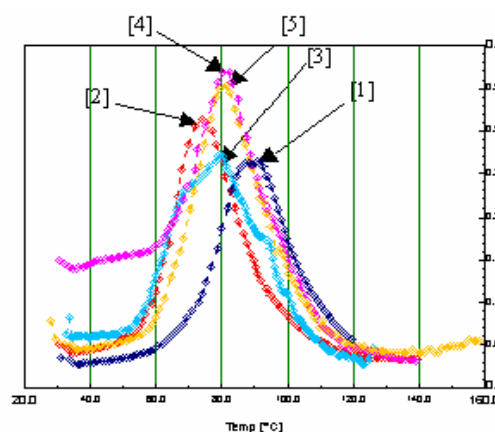
Ký hiệu	Mẫu	$T_{\text{onset}}$	$T_5$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{10}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{15}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{20}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{30}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{50}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
[1]	EN 0Re-0	186	217.9	282.8	325.9	338.6	358.6	464.3
[2]	EN 15Re-0	162.7	192.1	222.9	305.0	329.6	368.4	487.2
[3]	EN 15Re-6	179.0	203.4	237.0	304.8	342	365.5	466.2

## 3. KẾT LUẬN

Sự phân tán clay trong quá trình tổng hợp PCF theo phương pháp insitu đã giải quyết được việc phân tán clay thật tốt trong nhựa epoxy novolac với độ nhớt cao trong quá trình tạo nanocompozit.

Với hàm lượng 15% CMR (chứa 6% clay) đã được sử dụng để biến tính nhựa epoxy novolac, kết quả bước đầu cho thấy tính chất cơ lý của vật liệu được cải thiện, đặc biệt là độ bền uốn tăng đáng kể, nhưng độ bền nhiệt của vật liệu không thay đổi đáng kể so với nhựa epoxy ban đầu.

tôn thất ( $T_{\text{onset}}$ ,  $T_5$ ,  $T_{10}$ ,  $T_{15}$ ,  $T_{20}$ ,  $T_{30}$ ,  $T_{50}$ ) của CMR, độ bền nhiệt của hệ DEN 438 tuy có giảm bởi vì sự có mặt của mạch dài ankylicardanol trong CMR (EN 15Re-0), nhưng sự có mặt của nanoclay đã bù đắp lại được vấn đề này (EN Re-6). Tóm lại tính bền nhiệt của DEN-438 không bị ảnh hưởng nhiều khi có sự tham gia của CMR.



**Hình 5:** Tan  $\delta$  của mẫu nanocompozit epoxy/CMR sau đóng rắn theo hàm lượng clay

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. M. ALEXANDRE, P. DUBOIS. *Polymer - layered silicate nanocompozits - preparation, properties and uses of new class of materials*, Elsevier, 2000.
2. X.KORNMANN, H. LINDBERG, L.A. BERGLUND, *Synthesis of epoxy-clay nanocompozits. Influence of the nature of curing agent on structure*, Lulea University of Technology, 2000.
3. HENRY LEE, KRIS NEVILLE, *Handbook of Epoxy resin*, McGraw Hill, 1972
4. TIE LAN, *An Emerging Family of Nanomer, Nanoclays for Thermosets, Nanocor* – Technical Paper.
5. KS. PHẠM VĂN NGUYỄN, *Cây đào lộn hột*, Tổng Công Ty Vina Limex.