

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC VINH**

-----

**LÊ ĐỨC GIANG**

**BIẾN TÍNH NHỰA EPOXY BẰNG  
CAO SU THIÊN NHIÊN LỎNG EPOXY HOÁ**

**Chuyên ngành : Hoá học hữu cơ**

**Mã số: 62.44.27.01**

**TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HOÁ HỌC**

**Vinh-2010**

## CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. **Lê Đức Giang**, Phạm Hữu Lý, Lê Văn Hạc, Hoàng Văn Lựu (2007), “Điều chế cao su thiên nhiên lỏng có nhóm phenylhydrazon và hydroxyl ở cuối mạch”, *Tạp chí Hoá học và ứng dụng*, tập 63, số 3, tr. 37-39.
2. **Lê Đức Giang**, Phạm Hữu Lý, Lê Kiều Hưng (2007), “Tổng hợp cao su thiên nhiên lỏng bằng phương pháp phân huỷ cao su thiên nhiên bởi tác nhân Fenton”, Hội nghị Hoá học hữu cơ toàn quốc lần thứ IV, Hà Nội, tr. 813-817.
3. **Lê Đức Giang**, Hoàng Văn Lựu, Phạm Hữu Lý, Đỗ Bích Thanh, Kim Thuý Hồng (2007), “Nghiên cứu một số đặc trưng của cao su thiên nhiên lỏng tổng hợp bằng tác nhân Fenton trong latex”, *Tạp chí Khoa học và công nghệ*, tập 45, số 3A, tr. 238-244.
4. **Lê Đức Giang**, Phạm Hữu Lý (2007), “Ảnh hưởng của hàm lượng cao su thiên nhiên lỏng đến một số tính chất cơ lý của nhựa epoxy diglycidyl ete bisphenol-A”, *Tạp chí Khoa học và công nghệ*, tập 46, số 6, tr. 287-292.
5. **Le Duc Giang**, Hoang Van Luu and Pham Huu Ly (2008), “Depolymerization mechanism of natural rubber by the photo-Fenton reaction”, International science conference on “Chemistry for development and integration”, Ha noi, pp. 797-805.
6. Pham Huu Ly, Le Van Hac and **Le Duc Giang** (2008), “Corelation between microstructure and impact strength of the diglycidyl ether of bis phenol-A epoxy resin (DGEBA) modified with epoxidized liquid natural rubber”, *Avances in Natural Science*, Vol. 9, No.3, p. 315-320.
7. Lê Đức Minh, **Lê Đức Giang**, Lê Văn Hạc, Phạm Hữu Lý (2009), “So sánh khả năng phân huỷ cao su thiên nhiên bởi các tác nhân  $H_2O_2/UV$ , Fenton và photo-Fenton”, *Tạp chí Hoá học và ứng dụng*, Số 4 (88), tr. 32-34.
8. **Lê Đức Giang**, Phạm Hữu Lý, Lê Đức Minh, Lê Văn Hạc (2009), “Nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố đến phản ứng đề polyme hoá cao su thiên nhiên bởi tác nhân Fenton quang hoá để điều chế cao su thiên nhiên lỏng”. *Tạp chí Hoá học*, tập 47, số 2A, trang 246-250.
9. **Lê Đức Giang**, Lê Văn Hạc, Phạm Hữu Lý (2009), “Khảo sát một số tính chất cơ lý của blend nhựa epoxy DGEBA-cao su thiên nhiên lỏng epoxy hoá bằng phương pháp quy hoạch hoá thực nghiệm”, *Tạp chí Hoá học*, Tập 47, số 4A, trang 694-698.

Công trình được hoàn thành tại: Phòng thí nghiệm Polyme sinh học, Viện Hoá học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam; phòng thí nghiệm Hoá hữu cơ, khoa Hoá học, Trường Đại học Vinh

**Người hướng dẫn khoa học:** 1. PGS.TS. Phạm Hữu Lý  
2. PGS.TS. Lê Văn Hạc

Phản biện 1: GS.TSKH Ngô Thị Thuận

Phản biện 2: PGS.TS Đỗ Đình Rãng

Phản biện 3: PGS.TS Nguyễn Đức Nghĩa

Luận án sẽ được bảo vệ trước hội đồng chấm luận án cấp nhà nước họp tại:

**Trường Đại học Vinh, Nghệ An**

Vào hồi ... giờ ... ngày ... tháng .... năm 2010

Có thể tìm hiểu luận án tại thư viện Quốc gia và thư viện trường Đại học Vinh

# MỞ ĐẦU

## 1. Tính cấp thiết của luận án

Nhựa epoxy là loại polyme nhiệt rắn mạch thẳng có chứa các nhóm epoxy ở cuối mạch. Loại nhựa epoxy thương mại được sử dụng rộng rãi nhất là diglycidyl ete bisphenol-A tổng hợp từ epichlorhydrin và bisphenol-A (gọi tắt là *nhựa epoxy-DGEBA*).

Nhìn chung các loại nhựa epoxy khâu mạch có rất nhiều tính chất quý như khả năng bám dính trên nhiều loại vật liệu, bền nhiệt, cách điện, bền môi trường, bền hoá chất, chịu ăn mòn, bền vi sinh vật, dễ gia công, ít co ngót khi khâu mạch, giá thành tương đối rẻ... Vì vậy, nhựa epoxy trở thành một trong các loại polyme quan trọng nhất, được ứng dụng rộng rãi làm vật liệu nền để chế tạo sơn, keo dán, vật liệu bảo vệ và trang trí hữu cơ, vật liệu cách điện, vật liệu composit, composit nanô, vật liệu trong các ngành ô tô, điện, điện tử, hàng không, vũ trụ, vật liệu ở nhiệt độ thấp, vật liệu cấp siêu dẫn... Tuy nhiên, nhược điểm lớn nhất của nhựa epoxy là cứng, giòn, độ bền va đập thấp, độ mềm dẻo không cao, tải trọng thấp, ... nên bị hạn chế rất nhiều những ứng dụng quan trọng trong các ngành công nghiệp công nghệ cao như công nghiệp vũ trụ, vật liệu siêu dẫn ở nhiệt độ thấp, v.v... Vì vậy vấn đề nghiên cứu biến tính nhựa epoxy là một hướng nghiên cứu quan trọng có ý nghĩa khoa học và thực tiễn cao, thu hút sự chú ý của nhiều nhà khoa học trên thế giới. Trong luận án này chúng tôi sử dụng thuật ngữ "*biến tính tăng cường độ bền của nhựa epoxy-modification and toughness*" vì thuật ngữ này phản ánh sâu hơn thực chất của vấn đề biến tính là nhằm nâng cao độ bền của nhựa epoxy. Có 2 phương pháp chính để biến tính nhựa epoxy:

- Thay đổi thành phần các cấu tử ban đầu để tổng hợp nhựa epoxy.
- Thay đổi tác nhân khâu mạch, chế độ khâu mạch và sử dụng các chất biến tính nhựa epoxy để điều chỉnh mật độ tạo lưới.

Phương pháp thứ hai được các nhà khoa học trên thế giới đặc biệt quan tâm nghiên cứu và phát triển, trong đó có việc sử dụng rộng rãi các loại cao su lỏng (CSL) và elastome nhiệt dẻo lỏng (ENDL) để biến tính nhựa epoxy.

Sử dụng cao su thiên nhiên lỏng có các nhóm hydroxyl cuối mạch (CSTNL-OH) và đặc biệt là cao su thiên nhiên lỏng epoxy hoá (CSTNL-E) để biến tính nhựa epoxy là một hướng nghiên cứu rất mới, có ý nghĩa khoa học và thực tiễn cao. Vì vậy, chúng tôi chọn đề tài: **Biến tính nhựa epoxy bằng cao su thiên nhiên lỏng epoxy hoá.**

## 2. Nhiệm vụ của luận án

a) Điều chế CSTNL-OH bằng phương pháp cắt mạch CSTN trong dung dịch bởi tác nhân Fenton quang hoá và epoxy hoá CSTNL-OH bằng axit 3-clo perbenzoic.

b) Biến tính tăng cường độ bền nhựa epoxy-DGEBA bằng CSTNL-OH và CSTNL-E.

c) Bước đầu thăm dò chế tạo thử nghiệm keo dán cao su-kim loại trên cơ sở blend nhựa epoxy-DGEBA/CSTNL-E.

### **3. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu của luận án**

a) *Đối tượng nghiên cứu:* nhựa epoxy-DGEBA biến tính bằng CSTNL-OH và CSTNL-E.

b) *Phạm vi nghiên cứu:* nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng điều chế CSTNL-OH bằng phương pháp Fenton quang hoá; các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình biến tính nhựa epoxy-DGEBA bằng CSTNL-OH và CSTNL-E; các vấn đề nghiên cứu mối tương quan giữa cấu trúc hình thái học và tính chất của blend.

### **4. Phương pháp nghiên cứu**

- Phương pháp quy hoạch thực nghiệm: khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố.

- Phương pháp chuẩn độ hóa học: xác định chỉ số nhóm định chức trung bình của CSTNL-OH.

- Các phương pháp đo độ nhớt và VPO: xác định khối lượng phân tử trung bình của CSTNL-OH và CSTNL-E.

- Các phương pháp hóa lý (FTIR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, DEPT): khảo sát cấu trúc hóa học của CSTNL-OH và CSTNL-E.

- Các phương pháp SEM, FeSEM: khảo sát hình thái học của vật liệu.

- Phương pháp phân tích nhiệt TGA: nghiên cứu tính chất nhiệt của vật liệu.

- Các phương pháp xác định tính chất cơ lý của vật liệu: độ cứng tương đối, độ bền va đập, độ bền ép dãn và độ bám dính.

### **5. Ý nghĩa khoa học, thực tiễn và đóng góp mới của luận án**

a. Đã điều chế được cao su thiên nhiên lỏng có các nhóm hydroxyl ở cuối mạch (CSTNL-OH) bằng phản ứng Fenton quang hoá và đã xác định điều kiện tối ưu của phản ứng bằng phương pháp quy hoạch hoá thực nghiệm. Trên cơ sở phản ứng của CSTNL-OH với axit 3-clo perbenzoic đã điều chế được CSTNL-E với hàm lượng mol nhóm epoxy khác nhau.

b. Đã sử dụng CSTNL-OH và CSTNL-E để biến tính nâng cao độ bền của nhựa epoxy-DGEBA. Kết quả cho thấy CSTNL-OH và CSTNL-E đã làm tăng độ bền va đập, độ bền ép dãn và giảm độ cứng của nhựa epoxy-DGEBA, trong đó hiệu quả biến tính nâng cao độ bền nhựa epoxy-DGEBA của CSTNL-E cao hơn so với CSTNL-OH.

c. Đã chế tạo và bước đầu thử nghiệm thành công keo dán cao su-kim loại trên cơ sở blend nhựa epoxy-DGEBA/CSTNL-E.

## **6. Bố cục của luận án**

Luận án gồm 135 trang trong đó có 25 bảng, 35 hình, 13 sơ đồ và bao gồm các phần sau: Mở đầu (3 trang); Chương 1: Tổng quan (38 trang); Chương 2: Phương pháp nghiên cứu và thực nghiệm (13 trang); Chương 3: Kết quả và thảo luận (60 trang); Kết luận (2 trang); Danh mục công trình liên quan (2 trang); Tài liệu tham khảo (17 trang).

### **Chương 1 TỔNG QUAN**

Phần thứ nhất của tổng quan trình bày cao su lỏng (CSL), cao su thiên nhiên lỏng (CSTNL) và cao su thiên nhiên lỏng epoxy hoá (CSTNL-E); các nghiên cứu trong nước và trên thế giới trong việc điều chế CSL, CSTNL và CSTNL-E cũng như ứng dụng của chúng trong khoa học và công nghệ.

Phần thứ hai đề cập đến những vấn đề chung nhất về nhựa epoxy: cấu tạo, tính chất, ưu điểm, nhược điểm và các lĩnh vực ứng dụng chính của nhựa epoxy.

Phần thứ ba trình bày về các phương pháp biến tính tăng cường độ bền của nhựa epoxy. Trong đó đi sâu vào phương pháp biến tính tăng cường độ bền nhựa epoxy bằng các loại cao su lỏng và elastome nhiệt dẻo lỏng. Phần này đã tổng hợp các kết quả nghiên cứu của các nhà khoa học trong nước và trên thế giới trong lĩnh vực biến tính nhựa epoxy cho đến năm 2009.

### **Chương 2 PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU VÀ THỰC NGHIỆM**

Chương này đã mô tả chi tiết các hoá chất, dụng cụ và thiết bị thí nghiệm; các quy trình điều chế CSTNL-OH, CSTNL-E; các quy trình chế tạo blend nhựa epoxy-DGEBA/CSTNL-OH và nhựa epoxy-DGEBA/CSTNL-E; các phương pháp nghiên cứu cấu trúc và tính chất của sản phẩm.

### **Chương 3 KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN**

#### **3.1. ĐIỀU CHẾ CSTNL-OH BẰNG PHƯƠNG PHÁP FENTON QUANG HOÁ**

Trong luận án này chúng tôi điều chế CSTNL-OH có  $\overline{Mn}$  khoảng dưới 10.000 bằng phương pháp phân huỷ CSTN trong dung dịch với tác nhân Fenton quang hoá. Tuy nhiên, để có cơ sở khoa học cho việc lựa chọn phương pháp Fenton quang hoá, chúng tôi đã so sánh các phản ứng điều chế CSTNL với 3 loại tác nhân: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton và Fenton quang hoá. Kết quả cho thấy phản ứng đạt hiệu quả cao nhất khi sử dụng tác nhân Fenton quang hoá.

#### **3.1.1. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của một số yếu tố đến phản ứng phân huỷ CSTN với tác nhân Fenton quang hoá**

Phản ứng phân huỷ cao su thiên nhiên trong dung dịch toluen bởi tác nhân Fenton quang hoá chịu ảnh hưởng của nhiều yếu tố như: nồng độ cao su, tỷ lệ mol

$H_2O_2/Fe^{2+}$ , pH của dung dịch đệm, nhiệt độ, dung môi đồng thể, bước sóng của đèn tử ngoại, v.v... Qua khảo sát sơ bộ chúng tôi nhận thấy rằng có ba yếu tố chính ảnh hưởng đến phản ứng là nồng độ cao su, tỷ lệ mol  $H_2O_2/Fe^{2+}$  và pH của dung dịch đệm. Ảnh hưởng của các yếu tố này đến phản ứng được khảo sát bằng phương pháp quy hoạch thực nghiệm bậc 1 hai mức tối ưu.

**Bảng 3.1:** Kết quả thực nghiệm kế hoạch bậc 1 hai mức tối ưu

STT	Biến thực			Biến mã			Giá trị hàm mục tiêu
	$Z_1$	$Z_2$	$Z_3$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	Y
1	1	0,5	2	-1	-1	-1	4910
2	1	0,5	4	-1	-1	+1	5420
3	1	2,5	2	-1	+1	-1	4690
4	1	2,5	4	-1	+1	+1	6310
5	5	0,5	2	+1	-1	-1	6530
6	5	0,5	4	+1	-1	+1	6890
7	5	2,5	2	+1	+1	-1	5120
8	5	2,5	4	+1	+1	+1	6110
9	3	1,5	3	0	0	0	5320
10	3	1,5	3	0	0	0	5210
11	3	1,5	3	0	0	0	5090

Phương trình hồi quy bậc một 2 mức tối ưu mô tả thí nghiệm có dạng:

$$y = 5737,5 + 412,5x_1 - 187,5x_2 + 437,5x_3 - 362,5x_1x_2 + 212,5x_2x_3 \quad (3.1)$$

Chuyển về biến thực  $Z_i$  với  $Z_i = x_i \cdot \Delta Z_i + Z_i^0$  ta được phương trình mô tả thực nghiệm:

$$Y = 4228,1 + 478,1Z_1 - 281,2Z_2 + 118,8Z_3 - 181,2Z_1Z_2 + 212,5Z_2Z_3 \quad (3.2)$$

Theo phương trình (3.2) trên có thể thấy rằng:

- Khối lượng phân tử trung bình của CSTNL thu được tỷ lệ thuận với các yếu tố: nồng độ cao su và pH của dung dịch đệm có nghĩa là khi tăng nồng độ cao su và pH thì khối lượng phân tử trung bình của cao su cũng tăng; tỷ lệ nghịch với tỷ lệ mol  $H_2O_2/Fe^{2+}$  có nghĩa là khi tăng tỷ lệ mol  $H_2O_2/Fe^{2+}$  thì khối lượng phân tử trung bình

của cao su giảm. Trong đó yếu tố nồng độ cao su có ảnh hưởng mạnh nhất và thấp nhất là pH của dung dịch đệm do hệ số  $b_1$  có giá trị lớn nhất ( $b_1=478,1$ ) và  $b_3$  có giá trị nhỏ nhất ( $b_3=118,8$ ).

- Khối lượng phân tử trung bình của CSTNL tỷ lệ thuận với tương tác giữa tỷ lệ mol  $H_2O_2/Fe^{2+}$  và pH của dung dịch đệm và tỷ lệ nghịch với tương tác tỷ lệ mol  $H_2O_2/Fe^{2+}$  và nồng độ cao su; trong đó tương tác giữa tỷ lệ mol  $H_2O_2/Fe^{2+}$  và pH của dung dịch đệm có ảnh hưởng mạnh hơn do hệ số  $b_{23}$  có giá trị lớn hơn  $b_{12}$  ( $b_{23}=212,5$  và  $b_{12}=181,2$ ).

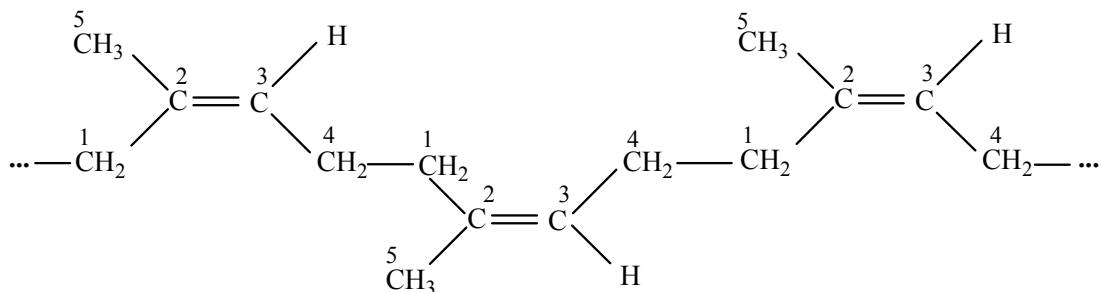
Bằng phương pháp sử dụng phần mềm Matlab, chúng tôi xác định được điều kiện tối ưu của phản ứng là pH = 2,5; tỷ lệ mol  $H_2O_2/Fe^{2+}$  là 1,6 và nồng độ cao su là 3,2%.

### 3.1.2. Khảo sát cấu trúc của cao su thiên nhiên lỏng

Trong phổ FTIR của CSTNL ta thấy có các đỉnh phổ sau đặc trưng cho cấu trúc cis – 1,4 – isopren của CSTN: 2959, 2866  $cm^{-1}$  (dao động hoá trị của các liên kết C-H), 1447 và 1381  $cm^{-1}$  (dao động biến dạng của liên kết C – H), 1663  $cm^{-1}$  đặc trưng cho liên kết C = C, cis – vinylen). Đặc biệt, ta còn quan sát thấy một dải rộng ở vùng 3400 – 3600  $cm^{-1}$  (dao động hoá trị của nhóm OH được tạo thành trong phân tử CSTNL).

Trong phổ  $^1H$ -NMR của CSTNL, có thể quan sát thấy các đỉnh phổ với độ dịch chuyển hoá học  $\delta$  (ppm) đặc trưng cho các proton trong cấu trúc cis-1,4-polyisopren của CSTN:  $\delta = 1,67$  ppm ( $CH_3$ ),  $\delta = 2,04$  ppm ( $CH_2$ ),  $\delta = 5,12$  ppm (CH).

Phổ  $^{13}C$ -NMR và DEPT của CSTNL cho 5 đỉnh phổ với độ chuyển dịch hoá học ứng với 5 nguyên tử cacbon trong cấu trúc cis-1,4-polyisopren của CSTN:  $\delta = 32,1$  ppm ( $C_1$ ),  $\delta = 135,1$  ppm ( $C_2$ ),  $\delta = 124,9$  ppm ( $C_3$ ),  $\delta = 26,3$  ppm ( $C_4$ ),  $\delta = 23,3$  ppm ( $C_5$ ).



Các dữ liệu phổ hồng ngoại và phổ cộng hưởng từ hạt nhân ở trên cho thấy CSTNL điều chế được bằng phản ứng Fenton quang hoá vẫn giữ nguyên cấu hình cis-1,4-polyisopren của CSTN và còn xuất hiện nhóm hydroxyl ở cuối mạch. Bằng



phương pháp chuẩn độ hoá học, chúng tôi đã xác định được chỉ số nhóm định chức trung bình của CSTNL-OH là  $\bar{F} \sim 1,8-1,9$ .

### 3.2. EPOXY HOÁ CSTNL CÓ NHÓM HYĐROXYL CUỐI MẠCH

#### 3.2.1. Điều chế cao su thiên nhiên lỏng epoxy hoá (CSTNL-E)

CSTNL-E được điều chế theo quy trình của nhóm tác giả D. Deronuet, J.C. Brosse, A. Challioui đã được mô tả chi tiết trong tài liệu đã công bố. Trong quy trình này, tác nhân epoxy hoá được sử dụng là axit 3-clo perbenzoic. Cao su thiên nhiên lỏng epoxy hoá điều chế được có màu trắng ngà, độ nhớt tăng dần khi hàm lượng mol nhóm epoxy tăng.

**Bảng 3.2:** Kết quả điều chế CSTNL-E bằng phương pháp epoxy hoá CSTNL-OH ( $\bar{M}_n = 4510$ ) bởi axit 3-clo perbenzoic

Axit 3-clo perbenzoic (mol)	CSTNL-OH (mol)	Hàm lượng nhóm epoxy (% mol)	Khối lượng phân tử trung bình ( $\bar{M}_n$ )
$1,82 \cdot 10^{-2}$	$7,35 \cdot 10^{-2}$	5,0%	4565
$2,05 \cdot 10^{-2}$	$7,35 \cdot 10^{-2}$	15,0%	4670
$2,20 \cdot 10^{-2}$	$7,35 \cdot 10^{-2}$	18,6%	4710
$2,28 \cdot 10^{-2}$	$7,35 \cdot 10^{-2}$	20,0%	4730
$2,32 \cdot 10^{-2}$	$7,35 \cdot 10^{-2}$	21,4%	4740
$2,45 \cdot 10^{-2}$	$7,35 \cdot 10^{-2}$	25,0%	4780
$2,60 \cdot 10^{-2}$	$7,35 \cdot 10^{-2}$	35,0%	4880

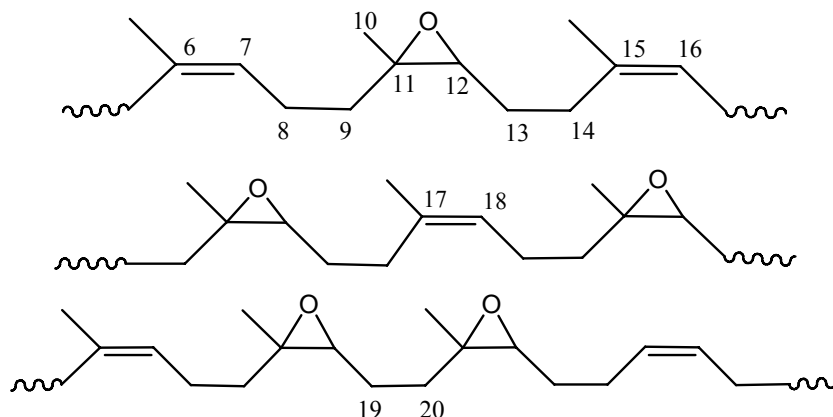
#### 3.2.2. Khảo sát cấu trúc của CSTNL-E

Trong phổ FTIR của CSTNL-OH và CSTNL-E đều có các vân phổ đặc trưng cho cấu trúc *cis*-1,4-polyisopren. Ngoài ra trong phổ FTIR của CSTNL-E còn xuất hiện thêm các vân phổ đặc trưng cho nhóm epoxy được tạo thành ( $876 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1224 \text{ cm}^{-1}$ ). Điều đó cho thấy chỉ một số liên kết đôi trong phân tử cao su bị epoxy hóa.

Trong phổ  $^1\text{H-NMR}$  của CSTNL-E, ngoài các đỉnh phổ với độ dịch chuyển hoá học đặc trưng cho cấu trúc *cis*-1,4-polyisopren của CSTNL-OH:  $\delta = 1,67 \text{ ppm}$  ( $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 2,04 \text{ ppm}$  ( $\text{CH}_2$ ),  $\delta = 5,14 \text{ ppm}$  ( $\text{CH}$ ), còn quan sát thấy sự xuất hiện của đỉnh phổ với  $\delta = 2,71 \text{ ppm}$  của proton trong nhóm metin ( $\text{CH}$ ) liên kết trực tiếp với vòng oxiran.

Phổ  $^{13}\text{C-NMR}$  của CSTNL-E với độ chuyển dịch hoá học của 5 nguyên tử cacbon trong cấu trúc *cis*-1,4-polyisopren của CSTNL-OH là:  $\delta = 32,2 \text{ ppm}$  ( $\text{C}_1$ ),  $\delta = 135,0 \text{ ppm}$  ( $\text{C}_2$ ),  $\delta = 125,1 \text{ ppm}$  ( $\text{C}_3$ ),  $\delta = 26,4 \text{ ppm}$  ( $\text{C}_4$ ),  $\delta = 23,4 \text{ ppm}$  ( $\text{C}_5$ ).

Ngoài ra trong phổ  $^{13}\text{C}$ -NMR của CSTNL-E còn xuất hiện thêm nhiều đỉnh phổ do sự epoxy hoá các liên kết đôi trong CSTNL-OH:  $\delta = 134,3$  ppm ( $\text{C}_6$ ),  $\delta = 125,7$  ppm ( $\text{C}_7$ ),  $\delta = 23,9$  ppm ( $\text{C}_8$ ),  $\delta = 33,2$  ppm ( $\text{C}_9$ ),  $\delta = 22,3$  ppm ( $\text{C}_{10}$ ),  $\delta = 64,5$  ppm ( $\text{C}_{11}$ ),  $\delta = 60,8$  ppm ( $\text{C}_{12}$ ),  $\delta = 27,1$  ppm ( $\text{C}_{13}$ ),  $\delta = 28,7$  ppm ( $\text{C}_{14}$ ),  $\delta = 135,7$  ppm ( $\text{C}_{15}$ ),  $\delta = 124,5$  ppm ( $\text{C}_{16}$ ),  $\delta = 134,7$  ppm ( $\text{C}_{17}$ ),  $\delta = 124,9$  ppm ( $\text{C}_{18}$ ),  $\delta = 26,2$  ppm ( $\text{C}_{19}$ ),  $\delta = 29,7$  ppm ( $\text{C}_{20}$ ).



Sơ đồ 3.1 : Một số công thức cấu tạo của CSTNL-E

### 3.3. BIẾN TÍNH TĂNG CƯỜNG ĐỘ BỀN NHỰA EPOXY-DGEBA BẰNG CSTNL-OH

#### 3.3.1. Ảnh hưởng của $\overline{Mn}$ đến tính chất cơ lý của vật liệu blend

Bảng 3.3: Ảnh hưởng của  $\overline{Mn}$  CSTNL-OH đến tính chất cơ lý của

Mẫu	Độ bền ép dãn (mm)	Độ bền va đập (kg.cm)	Độ cứng tương đối	Độ bám dính (N/mm <sup>2</sup> )
A1 (0% CSTNL)	4,5	20	0,75	2,3
A2 (M = 3.020)	5,5	26	0,64	2,1
A3 (M = 4.510)	6,2	34	0,60	1,9
A4 (M = 6.030)	5,8	30	0,52	1,6
A5 (M = 7.510)	5,5	26	0,48	1,3
A6 (M = 9.020)	5,2	24	0,46	1,1

Các kết quả ở trên cho thấy: nhựa epoxy-DGEBA không biến tính (mẫu A1) có độ cứng tương đối và độ bám dính cao nhất. Độ cứng tương đối và độ bám dính của vật liệu blend nhựa epoxy-DGEBA/CSTNL-OH giảm gần như tuyến tính với sự tăng  $\overline{Mn}$  của CSTNL-OH, trong đó độ bám dính giảm mạnh ở các mẫu A4, A5 và A6 (độ bám dính của mẫu A4 giảm khoảng 1,4 lần và mẫu A5 giảm khoảng 1,8 lần và A6

giảm khoảng 2,1 lần so với mẫu A1). Các kết quả tương tự cũng quan sát thấy trong độ bền va đập và độ ép dẫn của tổ hợp nhựa epoxy-DGEBA/CSTNL-OH, trong đó nhựa epoxy-DGEBA không biến tính có độ bền va đập và độ bền ép dẫn thấp nhất. Sự có mặt của CSTNL-OH trong các mẫu từ A2 đến A6 đã làm tăng đáng kể độ bền ép dẫn (khoảng 1,2-1,4 lần) và độ bền va đập (khoảng 1,2-1,7 lần) so với mẫu A1, trong đó tăng mạnh ở các mẫu A2 và A3, sau đó lại giảm nhẹ ở các mẫu A4, A5 và A6. Độ bền va đập và độ bền ép dẫn đạt giá trị lớn nhất tại mẫu A3.

### 3.3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng CSTNL-OH, nhiệt độ, dung môi và thứ tự trộn hợp đến cấu trúc và tính chất của vật liệu blend

Để khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng CSTNL-OH ( $\overline{M}_n \sim 4510$ ), nhiệt độ, dung môi và thứ tự trộn hợp các thành phần đến cấu trúc và tính chất cơ lý của vật liệu blend nhựa epoxy-DGEBA/CSTNL-OH, chúng tôi đã thực hiện ba nhóm mẫu thí nghiệm với hàm lượng CSTNL-OH (so với khối lượng của nhựa epoxy-DGEBA) lần lượt là 0%, 2%, 3%, 4%, 5% và 6% và hàm lượng chất khâu mạch PEPA là 11% (so với khối lượng của nhựa epoxy) với quy trình chế tạo như đã mô tả ở phần thực nghiệm. Kết quả thu được trình bày trong các bảng 3.4:

**Bảng 3.4:** Tính chất cơ lý của blend nhựa epoxy-DGEBA/CSTNL-OH trong nhóm B

Mẫu	Độ bền ép dẫn (mm)	Độ bền va đập (kg.cm)	Độ cứng tương đối	Độ bám dính (N/mm <sup>2</sup> )
B1 (0% CSTNL)	4,5	20	0,75	2,3
B2 (2% CSTNL)	5,5	28	0,65	2,0
B3 (3% CSTNL)	6,2	35	0,60	1,9
B4 (4% CSTNL)	6,0	33	0,55	1,7
B5 (5% CSTNL)	5,6	30	0,50	1,4
B6 (6% CSTNL)	5,3	27	0,46	1,0

**Bảng 3.5:** Tính chất cơ lý của blend nhựa epoxy-DGEBA/CSTNL-OH trong nhóm C

Mẫu	Độ bền ép dẫn (mm)	Độ bền va đập (kg.cm)	Độ cứng tương đối	Độ bám dính (N/mm <sup>2</sup> )
C1 (0% CSTNL)	4,5	20	0,75	2,3
C2 (2% CSTNL)	5,8	30	0,63	2,0
C3 (3% CSTNL)	6,5	38	0,55	1,9
C4 (4% CSTNL)	7,0	42	0,50	1,8
C5 (5% CSTNL)	6,4	38	0,46	1,6
C6 (6% CSTNL)	6,2	32	0,42	1,3

**Bảng 3.6:** Tính chất cơ lý của blend nhựa epoxy-DGEBA/CSTNL-OH trong nhóm D

Mẫu	Độ bền ép dãn (mm)	Độ bền va đập (kg.cm)	Độ cứng tương đối	Độ bám dính (N/mm <sup>2</sup> )
D1 (0% CSTNL)	4,5	20	0,75	2,3
D2 (2% CSTNL)	6,0	30	0,60	2,0
D3 (3% CSTNL)	6,8	40	0,54	2,0
D4 (4% CSTNL)	7,3	45	0,48	1,8
D5 (5% CSTNL)	7,0	42	0,45	1,7
D6 (6% CSTNL)	6,6	38	0,42	1,5

**Nhóm B:** Nhựa epoxy-DGEBA, CSTNL-OH và PEPA được trộn hợp đồng thời ở nhiệt độ phòng.

**Nhóm C:** Nhựa epoxy-DGEBA và CSTNL-OH được trộn hợp đồng thời ở 60°C trong 60 phút, sau đó để nguội và thêm PEPA vào hỗn hợp.

**Nhóm D:** Nhựa epoxy-DGEBA và CSTNL-OH được hoà tan đồng thời trong THF ở 60°C trong 60 phút, sau đó để nguội và thêm PEPA vào hỗn hợp.

### **3.3.2.1. Ảnh hưởng của hàm lượng CSTNL-OH**

Các kết quả xác định tính chất cơ lý ở cả ba nhóm mẫu thí nghiệm (bảng 3.3, 3.4 và 3.5) cho thấy: nhựa epoxy-DGEBA không biến tính (mẫu B1, C1 và D1) có độ cứng tương đối và độ bám dính cao nhất, độ bền va đập và độ bền ép dãn thấp nhất. Độ cứng tương đối và độ bám dính của hệ CSTNL-OH/nhựa epoxy-DGEBA giảm gần như tuyến tính với sự tăng hàm lượng CSTNL-OH, trong đó độ bám dính giảm mạnh khi hàm lượng CSTNL-OH nằm trong khoảng từ 5%-6%

Các kết quả nghiên cứu cho thấy độ bền va đập và độ ép dãn của hệ CSTNL-OH/ nhựa epoxy-DGEBA phụ thuộc mạnh vào hàm lượng CSTNL-OH. Trong đó nhựa epoxy không biến tính (mẫu B1, C1 và D1) có độ bền va đập và độ bền ép dãn thấp nhất. Các tính chất trên tăng nhẹ khi hàm lượng CSTNL-OH tăng từ 2% đến 3% (đối với các mẫu ở nhóm B), từ 2% đến 4% (đối với các mẫu ở nhóm C và D), sau đó giảm nhẹ khi hàm lượng CSTNL từ 4% đến 6% (đối với các mẫu ở nhóm B) và từ 5% đến 6% (đối với các mẫu ở nhóm C và D)

### **3.3.2.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ, dung môi và thứ tự trộn hợp đến cấu trúc và tính chất của vật liệu blend**

Khi so sánh tính chất cơ lý của blend nhựa epoxy-DGEBA/CSTNL-OH được chế tạo bằng các phương pháp khác nhau (các nhóm mẫu B, C và D) chúng tôi nhận

thấy rằng: tính chất cơ lý (độ bền va đập, độ bền ép dãn và độ bám dính) của blend thu được ở các mẫu nhóm C cao hơn so với các mẫu ở nhóm B nhưng thấp hơn các mẫu ở nhóm D

Đối với các mẫu nhóm B (nhựa epoxy-DGEBA, CSTNL-OH và chất khâu mạch PEPA được trộn hợp đồng thời ở nhiệt độ phòng) thì độ bền va đập và độ bền ép dãn của blend đạt giá trị cao nhất (tương ứng là 35 kg.cm và 6,2 mm) khi hàm lượng CSTNL-OH là 3%. Khi hàm lượng CSTNL-OH tăng lên (4%-6%) thì các tính chất đó đều có chiều hướng giảm nhẹ, còn độ bám dính giảm rất mạnh (chỉ đạt 1,1 N/m<sup>2</sup> khi hàm lượng CSTNL-OH là 6%). Trong khi đó, ở các mẫu nhóm C (nhựa epoxy-DGEBA, CSTNL-OH được trộn hợp trước ở 60<sup>0</sup>C, sau đó mới thêm PEPA vào hỗn hợp) thì độ bền va đập và độ bền ép dãn của blend lại đạt giá trị lớn nhất (tương ứng là 42 kg.cm và 7,0 mm) khi hàm lượng CSTNL-OH là 4%, sau đó giảm dần khi hàm lượng CSTNL-OH là 5-6%. Độ bám dính đạt giá trị 1,3 N/m<sup>2</sup> khi hàm lượng CSTNL-OH là 6%.

Ở các mẫu nhóm D (nhựa epoxy-DGEBA và CSTNL-OH được hoà tan trong THF ở 60<sup>0</sup>C trong 60 phút, sau đó mới thêm PEPA vào hỗn hợp) thì giá trị lớn nhất của độ bền va đập và độ bền ép dãn của blend (tương ứng là 45 kg.cm, 7,3 mm) đạt được khi hàm lượng CSTNL-OH là 4%, sau đó giảm nhẹ khi hàm lượng CSTNL-OH tăng từ 5,0-6,0%. Độ bám dính giảm nhẹ hơn so với các mẫu ở nhóm C, D và đạt giá trị 1,5 N/m<sup>2</sup> khi hàm lượng CSTNL-OH là 6%.

Điều đó cho thấy việc trộn hợp trước nhựa epoxy-DGEBA với CSTNL-OH và đun nóng hỗn hợp ở 60<sup>0</sup>C cũng như sử dụng dung môi THF để hoà tan hỗn hợp trước khi khâu mạch đã nâng cao được độ bền của nhựa epoxy-DGEBA biến tính bằng CSTNL-OH.

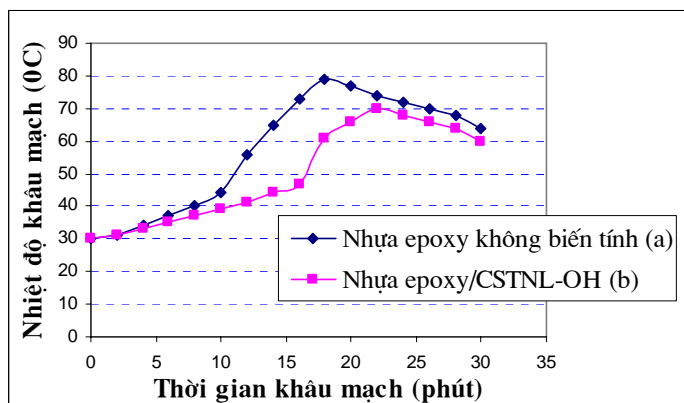
Giải pháp đun nóng và hoà tan hỗn hợp ở 60<sup>0</sup>C đã làm giảm độ nhớt của hệ và làm chậm quá trình tách pha đồng thời làm tăng khả năng hoà tan của CSTNL-OH trong nhựa epoxy-DGEBA và làm tăng tính tương hợp cũng như làm cải thiện sự tương tác trên bề mặt phân cách giữa hai pha đó.

Sự phối trộn CSTNL-OH với nhựa epoxy-DGEBA ở 60<sup>0</sup>C sau 60 phút rồi mới thêm chất khâu mạch vào có thể đã làm cho phản ứng trước giữa nhựa epoxy và CSTNL-OH xảy ra. Trong các phản ứng này, các phân tử CSTNL-OH thâm nhập vào pha nền epoxy cải thiện sự tương tác trên bề mặt phân cách, điều đó có thể làm giảm mật độ liên kết ngang của hệ. Ngoài ra, phản ứng giữa nhựa epoxy-DGEBA và CSTNL-OH cũng làm giảm entropi của nhựa epoxy và CSTNL-OH và sự tăng tính linh động của mạch chính. Vì vậy, độ bền va đập và độ bền ép dãn cũng như độ bám

dính của các mẫu ở nhóm C cao hơn, còn độ cứng tương đối thì thấp hơn so với các mẫu ở nhóm B.

### 3.3.3. Ảnh hưởng của CSTNL-OH đến quá trình khâu mạch của nhựa epoxy-DGEBA thông qua việc xác định thời gian gel hoá

Theo phương pháp của N. Chikhi và cộng sự, thông qua việc đo sự biến thiên của nhiệt độ theo thời gian của phản ứng khâu mạch, người ta có thể xây dựng được các đường cong nhiệt độ/thời gian (hình 3.1).



**Hình 3.1:** Sự biến thiên nhiệt độ theo thời gian của phản ứng khâu mạch nhựa epoxy-DGEBA không biến tính (a) và biến tính bằng CSTNL-OH (b)

Trên đường cong của nhựa epoxy không biến tính (đường cong a) có thể thấy rằng trong khoảng thời gian 11 phút đầu, nhiệt độ tăng rất chậm. Đến khoảng phút thứ 12, nhiệt độ bắt đầu tăng nhanh đột ngột và người ta coi đây là thời gian bắt đầu gel hoá; tương ứng với thời gian bắt đầu gel hoá là nhiệt độ gel hoá ( $\sim 56^{\circ}\text{C}$ ). Khoảng thời gian nhiệt độ đạt giá trị cực đại (khoảng phút thứ 18), gọi là thời gian khâu mạch; tương ứng với thời gian khâu mạch là nhiệt độ của đỉnh toả nhiệt ( $\sim 79^{\circ}\text{C}$ ).

Còn trên đường cong của nhựa epoxy-DGEBA biến tính bằng 4% CSTNL-OH ( $\overline{Mn} \sim 4510$ ) (đường cong b), ta có thể thấy rằng trong khoảng thời gian 16 phút đầu nhiệt độ tăng rất chậm. Đến khoảng phút thứ 17, nhiệt độ bắt đầu tăng nhanh đột ngột và đây là thời gian bắt đầu gel hoá; tương ứng với thời gian bắt đầu gel hoá là nhiệt độ gel hoá ( $\sim 61^{\circ}\text{C}$ ). Khoảng thời gian nhiệt độ đạt giá trị cực đại (khoảng phút thứ 22) là thời gian khâu mạch; tương ứng với thời gian khâu mạch là nhiệt độ của đỉnh toả nhiệt ( $\sim 70^{\circ}\text{C}$ ).

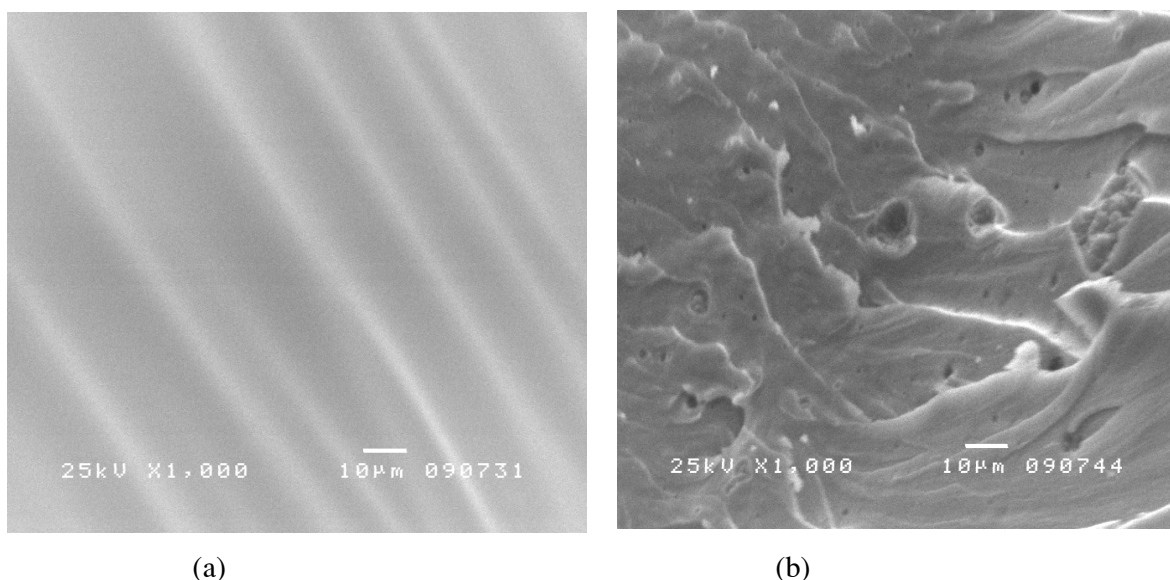
Các kết quả trên cho thấy, sự có mặt của CSTNL-OH trong nhựa epoxy nền đã làm tăng thời gian bắt đầu gel hoá (từ 12 phút lên 17 phút), nhiệt độ bắt đầu gel hoá (từ  $56^{\circ}\text{C}$  lên  $61^{\circ}\text{C}$ ) và thời gian khâu mạch (từ 18 phút lên 22 phút), đồng thời làm giảm nhiệt độ của đỉnh toả nhiệt (từ  $79^{\circ}\text{C}$  xuống  $70^{\circ}\text{C}$ ). Nói một cách khác, sự có mặt của CSTNL-OH trong nhựa epoxy nền đã làm giảm khả năng phản ứng của nhựa

epoxy-DGEBA với tác nhân khâu mạch PEPA. Sở dĩ có hiện tượng này vì CSTNL-OH đã pha loãng và làm tăng thể tích của hỗn hợp phản ứng, làm giảm nồng độ của các nhóm epoxy và PEPA trong một đơn vị thể tích, làm giảm khả năng phản ứng của nhựa epoxy-DGEBA với tác nhân khâu mạch. Khi phản ứng khâu mạch tiến triển, độ nhớt của toàn bộ khối phản ứng tăng dần lên dẫn đến sự phân thành 2 pha: các hạt CSTNL-OH được tạo thành và phân bố trong nhựa nền vừa đóng vai trò như những chất độn tăng cường có tính chất đàn hồi làm tăng cường các tính chất cơ-lý của nhựa epoxy, vừa đóng vai trò như những trung tâm hấp thụ và tiêu tán nhiệt lượng cục bộ của phản ứng khâu mạch toả ra, dẫn đến sự giảm nhiệt độ gel hoá cũng như nhiệt độ của đỉnh toả nhiệt như đã nói ở phần trên.

### 3.3.4. Nghiên cứu hình thái học của vật liệu blend

Hình (3.2a) là ảnh SEM của bề mặt gãy của mẫu nhựa epoxy-DGEBA chưa biến tính cho thấy bề mặt của nó khá phẳng, có các sợi sóng lặn tằm vì sự nứt vỡ giòn (giống như thuỷ tinh vỡ) và không có sự biến dạng đàn hồi.

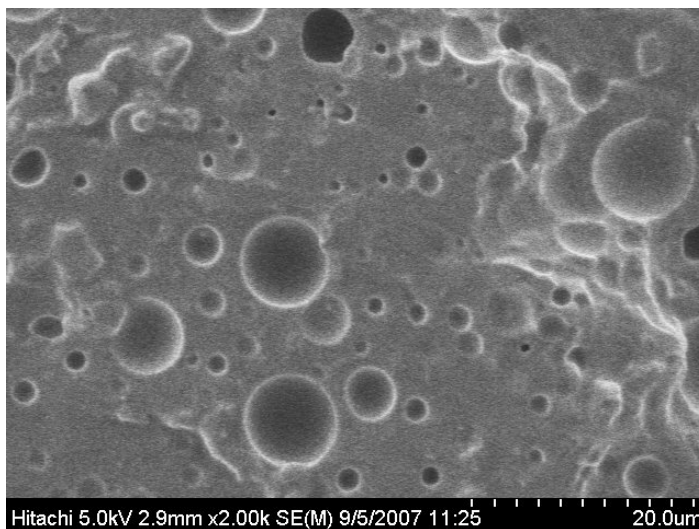
Hình (3.2b) là ảnh SEM của bề mặt gãy của mẫu B3 (nhựa epoxy-DGEBA biến tính với 3% CSTNL-OH ( $\overline{Mn} \sim 4510$ )) cho ta thấy hình thái học 2 pha của vật liệu blend nhựa epoxy-DGEBA/CSTNL-OH: các hạt CSTNL-OH hình cầu với kích thước hạt thay đổi khá rộng khoảng từ 1-10  $\mu\text{m}$  phân bố không đều trong nhựa epoxy-DGEBA nền.



**Hình 3.2:** Ảnh SEM của bề mặt gãy của mẫu nhựa epoxy-DGEBA chưa biến tính (a) và biến tính với 3% CSTNL-OH ( $\overline{Mn} \sim 4510$ )- mẫu B3 (b)

Như đã thảo luận ở phần trước, trong hệ CSTNL-OH/nhựa epoxy-DGEBA, kích thước và sự phân bố các hạt thay đổi trong khoảng khá rộng phụ thuộc rất nhiều vào

hàm lượng của CSTNL-OH sử dụng. Ảnh FeSEM với độ phân giải cao trong hình 3.3 cho ta thấy rất rõ: khi hàm lượng của CSTNL-OH sử dụng là 6% (mẫu B6) thì các hạt hình cầu có kích thước thay đổi trong một khoảng rất rộng từ 1-60  $\mu\text{m}$  và hiệu quả biến tính tăng cường độ bền nhựa epoxy giảm rất rõ rệt.



**Hình 3.3:** Ảnh Fe SEM của bề mặt gãy của mẫu B6: nhựa epoxy-DGEBA biến tính với 6% CSTNL-OH ( $\overline{Mn} \sim 4510$ )

Trên bề mặt gãy của mẫu nghiên cứu (hình 3.3), chúng ta có thể nhận thấy có 3 loại hạt: một loại hạt CSTNL-OH còn nằm bao bọc trong nhựa epoxy nền, một loại hạt CSTNL-OH trong quá trình vỡ bị bắn ra và nằm trên bề mặt và một loại hạt là các “lỗ hổng” do các hạt CSTNL-OH bị bắn ra tạo thành.

#### 3.4. BIẾN TÍNH TĂNG CƯỜNG ĐỘ BỀN NHỰA EPOXY-DGEBA BẰNG CSTNL-E

Từ kết quả biến tính nhựa epoxy-DGEBA bằng CSTNL-OH chúng tôi nhận thấy rằng, do sự không tương hợp giữa nhựa epoxy-DGEBA và CSTNL-OH mà mặc dù CSTNL-OH đã cải thiện đáng kể tính đàn hồi nhưng lại làm giảm đáng kể độ bám dính của nhựa epoxy đặc biệt khi tăng hàm lượng CSTNL-OH. Do CSTNL-E vừa có nhóm epoxy có khả năng tương hợp với nhựa epoxy đồng thời tham gia vào quá trình khâu mạch, vừa có tính mềm dẻo vốn có của cao su nên chúng tôi đã sử dụng CSTNL-E để biến tính nhựa epoxy-DGEBA. Trong luận án này, chúng tôi sử dụng CSTNL-E với hàm lượng mol nhóm epoxy khác nhau được tổng hợp từ CSTNL-OH có  $\overline{Mn} \sim 4510$ .

##### 3.4.1. Nghiên cứu ảnh hưởng đồng thời của các yếu tố bằng phương pháp quy hoạch thực nghiệm trực giao bậc hai

**Bảng 3.7:** Kết quả xác định tính chất cơ lý của các mẫu blend nhựa epoxy-DGEBA/CSTNL-E



STT	Mẫu TN	Biến thực			Độ bền ép dãn $y_1$	Độ bền va đập $y_2$	Độ cứng $y_3$	Độ bám dính $y_4$
		$Z_1$	$Z_2$	$Z_3$				
1	X <sub>1</sub>	5%	2%	10%	6,6	42	0,58	1,8
2	X <sub>2</sub>	5%	2%	14%	7,2	48	0,60	1,9
3	X <sub>3</sub>	5%	10%	10%	7,8	54	0,46	1,6
4	X <sub>4</sub>	5%	10%	14%	8,2	58	0,51	1,6
5	X <sub>5</sub>	35%	2%	10%	7,2	48	0,50	2,0
6	X <sub>6</sub>	35%	2%	14%	8,5	61	0,54	2,1
7	X <sub>7</sub>	35%	10%	10%	7,5	51	0,42	1,7
8	X <sub>8</sub>	35%	10%	14%	8,6	62	0,48	1,6
9	X <sub>9</sub>	20%	6%	12%	8,4	60	0,51	2,0
10	X <sub>10</sub>	20%	6%	12%	8,1	57	0,53	1,9
11	X <sub>11</sub>	20%	6%	12%	7,9	55	0,52	2,0
12	X <sub>12</sub>	20%	6%	12%	8,2	58	0,51	1,9
13	X <sub>13</sub>	21,41%	6%	12%	8,3	59	0,48	2,1
14	X <sub>14</sub>	18,59%	6%	12%	8,5	61	0,54	1,9
15	X <sub>15</sub>	20%	7,41%	12%	9,0	66	0,46	1,8
16	X <sub>16</sub>	20%	4,59%	12%	7,8	54	0,55	2,0
17	X <sub>17</sub>	20%	6%	13,41%	8,5	61	0,58	2,0
18	X <sub>18</sub>	20%	6%	10,59%	7,0	45	0,48	1,6

Trong đó:  $Z_1$  là hàm lượng nhóm epoxy trong CSTNL-E: 5% - 35% (mol)

$Z_2$  là hàm lượng CSTNL-E : 2% - 10%

$Z_3$  là hàm lượng chất khâu mạch PEPA: 10% - 14%

### 3.4.1.1. Ảnh hưởng của các yếu tố đến độ bền ép dãn của blend

Phương trình hồi quy mô tả mối quan hệ giữa các yếu tố ảnh hưởng đến độ bền ép dãn của blend nhựa epoxy-CSTNL-E như sau:  $y_1=7,961 + 0,143x_1 + 0,358x_2 + 0,460x_3 - 0,225x_1x_2 + 0,175x_1x_3 - 0,367x_3x_3$  (3.3)

Chuyển về biến thực  $Z_j$  với  $Z_j = x_j\Delta Z_j + Z_j^0$  ta được phương trình:

$$Y = -7,844 - 0,038Z_1 + 0,164Z_2 + 2,430Z_3 - 0,004Z_1Z_2 + 0,006Z_1Z_3 - 0,092Z_3^2 \quad (3.4)$$

Xét phương trình (3.4) và các số liệu được trình bày trong cột số 6 của bảng 3.6 ta thấy: phương trình chứa các hệ số  $a_2$  của biến thực  $Z_2$  (hàm lượng CSTNL-E) và  $a_3$  đối với biến thực  $Z_3$  (hàm lượng chất khâu mạch PEPA) đều có giá trị dương ( $a_2 = 0,164$  và  $a_3 = 2,430$ ), chứng tỏ khi hàm lượng CSTNL-E và hàm lượng chất khâu mạch tăng thì độ bền ép dẫn của vật liệu tăng; trong đó ảnh hưởng của hàm lượng chất khâu mạch mạnh hơn do  $a_3 > a_2$ . Tuy nhiên, hệ số của biến bậc hai ( $Z_3^2$ )  $a_{33}$  có giá trị âm ( $a_{33} = -0,092$ ) cho thấy nếu hàm lượng chất khâu mạch quá lớn thì cũng sẽ làm giảm độ bền ép dẫn của vật liệu nhưng ảnh hưởng của tương tác đó cũng khá nhỏ. Ta cũng thấy, hệ số  $b_1$  của biến thực  $Z_1$  (hàm lượng nhóm epoxy trong CSTNL-E) có giá trị âm ( $b_1 = -0,038$ ) chứng tỏ khi hàm lượng nhóm epoxy tăng thì độ bền ép dẫn của vật liệu giảm. Tuy nhiên, ảnh hưởng của hàm lượng nhóm epoxy đến độ bền ép dẫn của vật liệu là rất nhỏ so với ảnh hưởng của hàm lượng CSTNL-E và hàm lượng chất khâu mạch do giá trị tuyệt đối của hệ số  $a_1$  nhỏ hơn nhiều so với các hệ số  $a_2$  và  $a_3$ . Ngoài ra, hệ số tương tác  $a_{12}$  có giá trị âm ( $a_{12} = -0,004$ ) cho thấy tương tác giữa hàm lượng nhóm epoxy với hàm lượng CSTNL-E đã làm giảm độ bền ép dẫn của vật liệu, còn hệ số  $a_{13}$  có giá trị dương ( $a_{13} = 0,006$ ) chứng tỏ tương tác giữa hàm lượng nhóm epoxy và hàm lượng chất khâu mạch đã làm tăng độ bền ép dẫn của vật liệu nhưng các ảnh hưởng của các tương tác đó là không đáng kể do trị tuyệt đối của các hệ số trên là rất nhỏ.

#### ***3.4.1.2. Ảnh hưởng của các yếu tố đến độ bền va đập của blend***

Phương trình hồi quy mô tả mối quan hệ giữa các yếu tố ảnh hưởng đến độ bền va đập của blend nhựa epoxy-DGEBA/CSTNL-E như sau:

$$y_2 = 55,555 + 1,431x_1 + 3,581x_2 + 4,718x_3 - 2,250x_1x_2 + 1,750x_1x_3 - 3,833x_3x_3 \quad (3.5).$$

Chuyển về biến thực  $Z_j$  với  $Z_j = x_j\Delta Z_j + Z_j^0$  ta được phương trình:

$$Y = -108,540 + 0,545Z_1 + 1,645Z_2 + 25,067Z_3 - 0,038Z_1Z_2 + 0,058Z_1Z_3 - 0,958Z_3^2 \quad (3.6)$$

Xét phương trình (3.6) và các số liệu được trình bày ở cột số 7 trong bảng 3.6 ta thấy: các hệ số  $a_1$  của biến thực  $Z_1$  (hàm lượng nhóm epoxy),  $a_2$  của biến thực  $Z_2$  (hàm lượng CSTNL-E) và  $a_3$  của biến thực  $Z_3$  (hàm lượng chất khâu mạch) đều có giá trị dương ( $a_1 = 0,545$ ,  $a_2 = 1,645$  và  $a_3 = 25,067$ ) chứng tỏ khi hàm lượng nhóm epoxy, hàm lượng CSTNL-E và hàm chất khâu mạch tăng thì độ bền va đập của vật liệu tăng, trong đó ảnh hưởng của hàm lượng chất khâu mạch là mạnh nhất (do  $a_3$  có giá trị lớn nhất) nhưng nếu hàm lượng chất khâu mạch tăng cũng sẽ làm giảm độ bền va đập của

vật liệu (do hệ số tương tác  $a_{33}$  có giá trị âm) , còn ảnh hưởng của hàm lượng nhóm epoxy là yếu nhất (do  $a_1$  có giá trị nhỏ nhất). Ngoài ra, hệ số  $a_{13}$  có giá trị dương ( $a_{23} = 0,058$ ) cũng cho thấy tương tác giữa hàm lượng nhóm epoxy và hàm lượng chất khâu mạch cũng làm tăng độ bền va đập nhưng ảnh hưởng của tương tác đó là không đáng kể (do  $a_{23}$  có giá trị khá nhỏ). Tuy nhiên, các tương tác giữa hàm lượng nhóm epoxy và hàm lượng CSTNL-E lại làm giảm độ bền va đập của vật liệu (do hệ số tương tác  $a_{12}$  có giá trị âm,  $a_{12} = -0,038$ ), ảnh hưởng của sự tương tác này là rất nhỏ (do giá trị tuyệt đối của hệ số  $a_{12}$  là khá nhỏ).

### **3.4.1.3. Ảnh hưởng của các yếu tố đến độ cứng tương đối của vật liệu**

Phương trình hồi quy mô tả mối quan hệ giữa các yếu tố ảnh hưởng đến độ cứng tương đối của blend nhựa epoxy - CSTNL-E như sau:  $y_3 = 0,5172 - 0,0139x_1 - 0,0362x_2 + 0,02595x_3 + 0,00875x_1x_2 - 0,00958x_2x_2$  (3.7)

Chuyển về biến thực  $Z_j$  với  $Z_j = x_j\Delta Z_j + Z_j^0$  ta được phương trình:  $Y_3 = 0,4293 - 0,0017Z_1 - 0,0049Z_2 + 0,0130Z_3 + 0,00013Z_1Z_2 - 0,00056Z_2^2$  (3.8)

Xét phương trình (3.8) và các số liệu được trình bày trong cột số 8 của bảng 3.6 ta thấy: các hệ số  $a_1$  của biến thực  $Z_1$  (hàm lượng nhóm epoxy) và  $a_2$  của biến thực  $Z_2$  (hàm lượng CSTNL-E) đều có giá trị âm ( $a_1 = -0,0017$  và  $a_2 = -0,0049$ ) chứng tỏ khi hàm lượng nhóm epoxy và hàm lượng CSTNL-E tăng thì độ cứng tương đối của vật liệu đều giảm, trong đó ảnh hưởng của hàm lượng CSTNL-E mạnh hơn do trị tuyệt đối của  $a_2$  có giá trị lớn hơn. Tuy nhiên, hệ số  $a_{12}$  có giá trị dương ( $a_{12} = 0,00013$ ), còn hệ số  $a_{22}$  có giá trị âm ( $a_{22} = -0,00056$ ) cho thấy tương tác giữa hàm lượng nhóm epoxy và CSTNL-E lại làm tăng độ cứng tương đối của vật liệu còn tương tác giữa CSTNL-E với CSTNL-E đã làm giảm độ cứng tương đối của vật liệu nhưng ảnh hưởng của các sự tương tác đó là không đáng kể do trị tuyệt đối của hệ số  $a_{12}$  và  $a_{22}$  rất nhỏ.

### **3.4.1.4. Ảnh hưởng của các yếu tố đến độ bám dính của vật liệu**

Phương trình hồi quy mô tả mối quan hệ giữa các yếu tố ảnh hưởng đến độ bám dính của blend nhựa epoxy-DGEBA/CSTNL-E như sau:  $y_4 = 1,8555 + 0,0569x_1 - 0,1236x_2 + 0,0471x_3 - 0,0583x_2x_2 - 0,1083x_3x_3$  (3.9)

Chuyển về biến thực  $Z_j$  với  $Z_j = x_j\Delta Z_j + Z_j^0$  ta được phương trình:

$$Y_4 = 0,6849 + 0,471Z_1 - 0,0746Z_2 + 0,0957Z_3 - 0,0036Z_1Z_3 - 0,0036Z_2^2$$
 (3.10)

Xét phương trình (3.10) và các số liệu được trình bày ở cột số 9 trong bảng 3.6 ta thấy: các hệ số  $a_1$  của biến thực  $Z_1$  (hàm lượng nhóm epoxy) và  $a_3$  (hàm lượng CSTNL-E) đều có giá trị dương ( $a_1 = 0,471$  và  $a_3 = 0,0957$ ) chứng tỏ sự tăng hàm lượng nhóm epoxy và hàm lượng chất khâu mạch đã làm tăng độ bám dính của vật

liệu, trong đó ảnh hưởng của hàm lượng nhóm epoxy mạnh hơn do hệ số  $a_1$  có trị số lớn hơn  $a_3$ . Tuy nhiên, khi hàm lượng CSTNL-E tăng thì độ bám dính của vật liệu lại giảm do các hệ số  $a_2$  và  $a_{22}$  đều có giá trị âm ( $a_2 = -0,0746$  và  $a_{22} = -0,00036$ ). Ngoài ra, sự tương tác giữa hàm lượng nhóm epoxy và hàm lượng chất khâu mạch cũng làm giảm độ bám dính của vật liệu.

### 3.4.2. Ảnh hưởng của hàm lượng nhóm epoxy trong CSTNL-E và hàm lượng chất khâu mạch đến các tính chất cơ lý của blend

**Bảng 3.8:** Ảnh hưởng của hàm lượng nhóm epoxy trong CSTNL-E và hàm lượng chất khâu mạch đến tính chất cơ lý của blend nhựa epoxy-DGEBA /CSTNL-E

STT	Yếu tố ảnh hưởng			Độ bền ép dãn $y_1$	Độ bền va đập $y_2$	Độ cứng tương đối $y_3$	Độ bám dính $y_4$
	$Z_1$	$Z_2$	$Z_3$				
1	5%	6,0%	10%	7,0	46	0,42	1,5
2	15%	6,0%	10%	7,5	50	0,40	1,6
3	20%	6,0%	10%	7,8	54	0,38	1,7
4	25%	6,0%	10%	7,6	52	0,35	1,7
5	35%	6,0%	10%	7,3	48	0,33	1,6
6	5%	6,0%	12%	7,5	51	0,50	1,6
7	15%	6,0%	12%	8,0	56	0,45	1,7
8	20%	6,0%	12%	8,3	59	0,41	1,8
9	25%	6,0%	12%	8,1	57	0,43	1,9
10	35%	6,0%	12%	7,9	55	0,45	1,8
11	5%	6,0%	14%	6,8	44	0,58	1,6
12	15%	6,0%	14%	7,4	48	0,53	1,8
13	20%	6,0%	14%	7,8	53	0,49	1,9
14	25%	6,0%	14%	7,6	51	0,51	2,0
15	35%	6,0%	14%	7,4	48	0,55	1,9

Trong đó:  $Z_1$  là hàm lượng nhóm epoxy trong CSTNL-E: 5%- 35% (mol).

$Z_2$  là hàm lượng CSTNL-E: 6,0%

$Z_3$  là hàm lượng chất khâu mạch PEPA: 10% - 14%

Kết quả khảo sát thu được ở bảng 3.7 cho thấy: khi hàm lượng nhóm epoxy trong CSTNL-E tăng từ 5%-20% thì độ bền ép dãn, độ bền va đập và độ bám dính của blend nhựa epoxy-DGEBA/CSTNL-E đều tăng dần, trong khi đó độ cứng tương đối

lại giảm dần. Sau đó, khi hàm lượng nhóm epoxy trong CSTNL-E tăng từ 20%-35% thì các tính chất trên lại biến đổi theo chiều ngược lại. Điều đó có thể là do khi tăng hàm lượng nhóm epoxy thì khả năng tương hợp giữa nhựa epoxy-DGEBA và CSTNL-E tăng dần đồng thời xảy ra phản ứng giữa nhóm epoxy trong CSTNL-E với chất khâu mạch và phản ứng khâu mạch giữa nhựa epoxy-DGEBA và chất khâu mạch tạo thành hệ có liên kết đan xen nên làm tăng đáng kể các tính chất các tính chất cơ lý của blend. Tuy nhiên, khi hàm lượng nhóm epoxy cao (25%-35%) thì tính tương hợp của hệ lại giảm do độ phân cực của phân tử CSTNL-E tăng mạnh đồng thời tính mềm dẻo vốn có của phân tử cao su cũng giảm mạnh nên làm cho các tính chất cơ lý của blend giảm dần. Điều này hoàn toàn phù hợp với giá trị phần gel xác định được giảm dần khi tăng hàm lượng nhóm epoxy từ 5% đến 35% với hàm lượng PEPA là 10% (từ 85% khi hàm lượng nhóm epoxy là 5% đến 78% khi hàm lượng nhóm epoxy là 35%). Trong khi đó nếu hàm lượng PEPA là 14% thì hàm lượng phần gel là không đổi (khoảng 92% đối với cả 5 mẫu). Điều đó cũng cho thấy đã xảy ra phản ứng giữa chất khâu mạch với nhóm epoxy trong CSTNL-E.

Tuy nhiên, khi hàm lượng nhóm epoxy trong CSTNL-E tăng thì độ bám dính của blend đều tăng tuyến tính theo sự tăng hàm lượng nhóm epoxy với hàm lượng chất khâu mạch lần lượt là 10%, 12% và 14%. Mặt khác, khi hàm lượng nhóm epoxy là 35% và hàm lượng PEPA là 14% thì độ bám dính của blend đạt giá trị lớn nhất.

### 3.4.3. Ảnh hưởng của hàm lượng CSTNL-E và hàm lượng chất khâu mạch đến cấu trúc và tính chất của vật liệu blend

Dựa vào các kết quả nghiên cứu ở trên, chúng tôi tiến hành chế tạo blend nhựa epoxy-DGEBA/CSTNL-E theo quy trình như đã mô tả ở phần thực nghiệm với CSTNL-E có hàm lượng nhóm epoxy là 20%; hàm lượng CSTNL-E là 2%; 4%; 6%; 8% và 10%; hàm lượng chất khâu mạch là 10%, 12% và 14%. Kết quả thu được ở bảng sau:

**Bảng 3.9:** Ảnh hưởng của hàm lượng CSTNL-E và chất khâu mạch đến các tính chất cơ lý của blend nhựa epoxy-DGEBA/CSTNL-E

ST T	Yếu tố ảnh hưởng			Độ bền ép dẫn $y_1$	Độ bền va đập $y_2$	Độ cứng tương đối $y_3$	Độ bám dính $y_4$
	$Z_1$	$Z_2$	$Z_3$				
1	20%	2%	10%	6,6	48	0,48	1,8
2	20%	4%	10%	7,3	52	0,45	1,7
3	20%	6%	10%	7,8	54	0,40	1,6
4	20%	8%	10%	7,6	52	0,46	1,5

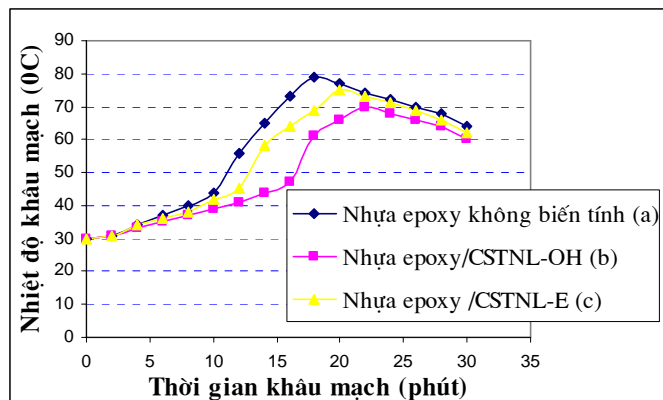
5	20%	10%	10%	6,8	43	0,56	1,3
6	20%	2%	12%	7,4	51	0,50	2,0
7	20%	4%	12%	7,8	55	0,47	1,9
8	20%	6%	12%	8,3	59	0,41	1,8
9	20%	8%	12%	8,0	56	0,45	1,7
10	20%	10%	12%	7,2	50	0,52	1,5
11	20%	2%	14%	7,0	46	0,53	2,0
12	20%	4%	14%	7,4	51	0,50	1,9
13	20%	6%	14%	7,8	56	0,46	1,9
14	20%	8%	14%	7,3	50	0,48	1,7
15	20%	10%	14%	6,5	41	0,55	1,6

Như vậy, khi hàm lượng CSTNL-E tăng từ 2% đến 6% thì độ bền va đập, độ bền ép dãn và độ bám dính của blend đều tăng, sau đó giảm nhẹ khi hàm lượng CSTNL-E từ 8% - 10%. Tuy nhiên, như phần trên đã trình bày (mục 3.3.2) khi sử dụng CSTNL-OH biến tính tăng cường độ bền nhựa epoxy-DGEBA thì chỉ có độ bền ép dãn và độ bền va đập tăng khi hàm lượng cao su tăng từ 2% đến 4% và giảm khi hàm lượng cao su là 5% và 6%, còn độ cứng tương đối và độ bám dính đều giảm mạnh khi tăng hàm lượng CSTNL-OH. Điều đó có thể là do sự có mặt của các nhóm epoxy trong CSTNL-E đã làm tăng sự tương hợp giữa CSTNL-E với nhựa epoxy-DGEBA làm tăng sự tương tác trên bề mặt phân cách giữa hai pha, đồng thời phản ứng giữa nhóm epoxy trong CSTNL-E với chất khâu mạch cũng làm giảm mật độ liên kết ngang của nhựa epoxy-DGEBA. Điều này phù hợp với kết quả khảo sát cấu trúc hình thái học của blend (hình 3.5 và 3.6).

**Như vậy**, việc sử dụng CSTNL-E để biến tính nhựa epoxy-DGEBA đã nâng cao đáng kể độ bền va đập và độ bền ép dãn, đặc biệt là độ bám dính của nhựa epoxy-DGEBA so với khi sử dụng CSTNL-OH để biến tính.

#### **3.4.4. Ảnh hưởng sự có mặt của CSTNL-E đến quá trình khâu mạch của nhựa epoxy-DGEBA**

Ảnh hưởng của CSTNL-E đến khả năng phản ứng của nhựa epoxy-DGEBA được xác định thông qua việc đo sự biến thiên của nhiệt độ theo thời gian của phản ứng khâu mạch. Kết quả được trình bày trên hình 3.4.



**Hình 3.4:** Sự biến thiên của nhiệt độ theo thời gian của phản ứng khâu mạch nhựa epoxy không biến tính (a), biến tính bằng CSTNL-OH (b) và CSTNL-E (c)

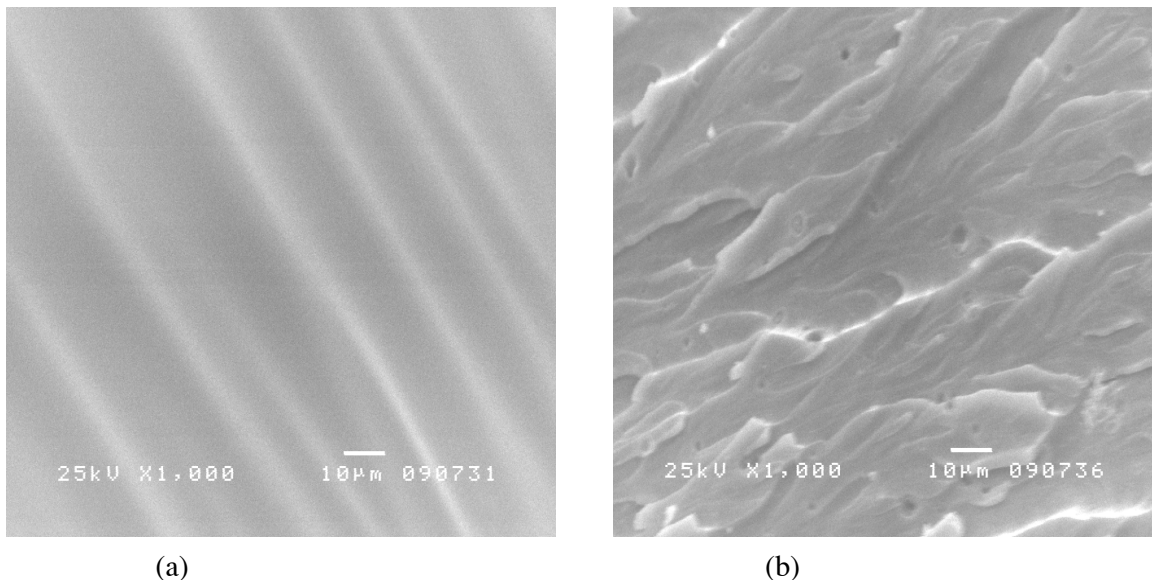
Trên đường cong của nhựa epoxy-DGEBA biến tính bằng 6% CSTNL-E (hàm lượng mol nhóm epoxy~20%), ta có thể thấy rằng trong khoảng thời gian 14 phút đầu, nhiệt độ tăng nhanh. Đến khoảng phút thứ 15, nhiệt độ bắt đầu tăng chậm lại và đây là thời gian bắt đầu gel hoá; tương ứng với thời gian bắt đầu gel hoá là nhiệt độ gel hoá (khoảng 58<sup>0</sup>C). Khoảng thời gian nhiệt độ đạt giá trị cực đại (khoảng phút thứ 18) là thời gian khâu mạch; tương ứng với thời gian khâu mạch là nhiệt độ của đỉnh toả nhiệt (khoảng 75<sup>0</sup>C).

Các kết quả trên cho thấy, sự có mặt của CSTNL-E trong nhựa epoxy nên đã làm tăng thời gian bắt đầu gel hoá, nhiệt độ bắt đầu gel hoá và thời gian khâu mạch và làm giảm nhiệt độ của đỉnh toả nhiệt so với nhựa epoxy-DGEBAs chưa biến tính. Nói một cách khác, sự có mặt của CSTNL-E trong nhựa epoxy nên đã làm giảm khả năng phản ứng của nhựa epoxy-DGEBA với tác nhân khâu mạch PEPA. Tuy nhiên hiệu ứng này yếu hơn so với hiệu ứng của CSTNL-OH gây ra (hình 3.32) vì nhóm epoxy trong CSTNL-E có khả năng tham gia phản ứng khâu mạch với PEPA.

Ở đây, hiệu ứng làm giảm khả năng phản ứng của nhựa epoxy-DGEBA với tác nhân khâu mạch PEPA cũng có thể được giải thích tương tự như trường hợp sử dụng CSTNL-OH đã nêu ở trên (mục 3.3.3).

### 3.4.5. Nghiên cứu hình thái học của blend nhựa epoxy-DGEBA/CSTNL-E

Trên ảnh SEM của bề mặt gãy của mẫu nhựa epoxy-DGEBA chưa biến tính, ta thấy bề mặt phẳng mịn (hình 3.5), có các sợi sóng lãn tãn vì sự nứt vỡ giòn (giống như thuỷ tinh vỡ) và không có sự biến dạng đàn hồi.

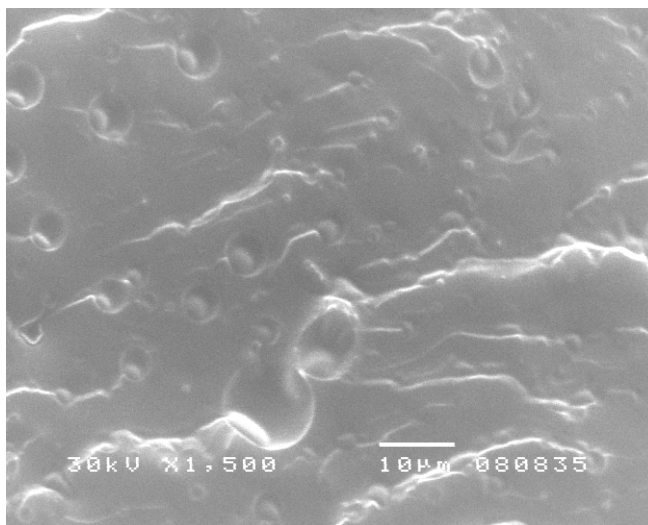


**Hình 3.5:** Ảnh SEM của bề mặt gãy của mẫu nhựa epoxy-DGEBA chưa biến tính (a) và biến tính với 6% CSTNL-E (b)

Cũng giống như hình thái học của nhựa epoxy-DGEBA biến tính bằng CSTNL-OH, hình (3.5b) là ảnh SEM của bề mặt gãy của mẫu nhựa epoxy-DGEBA biến tính với 6% CSTNL-E cho ta thấy hình thái học 2 pha của vật liệu blend nhựa epoxy-DGEBA/CSTNL-E: các hạt CSTNL-E hình cầu với kích thước hạt thay đổi khá hẹp khoảng từ 1-4 µm phân bố tương đối đều trong nhựa epoxy-DGEBA nền.

Như đã thảo luận trong mục 3.3.4 trong hệ CSTNL-OH/nhựa epoxy-DGEBA, kích thước và sự phân bố các hạt thay đổi khá rộng (1-60 µm) phụ thuộc rất nhiều vào hàm lượng của CSTNL-OH sử dụng và điều quan trọng nhất là do tính trộn hợp kém của CSTNL-OH với nhựa epoxy-DGEBA nền. Khi sử dụng CSTNL-E để biến tính nhựa epoxy thì sự có mặt của các nhóm epoxy trong CSTNL-E đã làm tăng khả năng tương hợp/trộn hợp của nó với nhựa epoxy-DGEBA nền, làm cho kích thước hạt thay đổi trong khoảng khá hẹp từ 1-4 µm và phân bố tương đối đều trong nhựa epoxy-DGEBA nền. Kết quả đã làm tăng hiệu ứng biến tính tăng cường độ bền của nhựa epoxy-DGEBA như đã thảo luận ở phần trên. Điều này cũng phù hợp với các ý kiến cho rằng các yếu tố ảnh hưởng đến độ bền gãy của vật liệu là khoảng cách giữa các hạt CSL/ENDL, diện tích bề mặt vùng tiếp xúc giữa các hạt CSL/ENDL/nhựa nền epoxy, kích thước và sự phân bố của các hạt CSL/ENDL.





**Hình 3.6:** Ảnh SEM của bề mặt gãy của mẫu nhựa epoxy-DGEBA biến tính với 10% CSTNL-E

Trên ảnh SEM bề mặt gãy của mẫu nhựa epoxy biến tính bởi 10% CSTNL-E (hình 3.6) có thể quan sát thấy các hạt CSTNL-E dạng hình cầu có kích thước khoảng 1-6  $\mu\text{m}$ , lớn hơn so với kích thước các hạt CSTNL-E trong mẫu nhựa epoxy biến tính bởi 6% CSTNL-E nên hiệu quả biến tính tăng cường độ bền nhựa epoxy cũng giảm đi rõ rệt.

### **3.4.6. Nghiên cứu tính chất nhiệt của vật liệu blend nhựa epoxy-DGEBA/CSTNL-OH và nhựa epoxy-DGEBA/CSTNL-E**

Độ bền nhiệt của nhựa epoxy-DGEBA chưa biến tính, nhựa epoxy-DGEBA biến tính bằng 3% CSTNL-OH và nhựa epoxy-DGEBA biến tính bằng 6% CSTNL-E (có hàm lượng mol nhóm epoxy khoảng 20%) đã được nghiên cứu bằng các phương pháp phân tích nhiệt TGA.

Hệ blend nhựa epoxy-DGEBA/CSTNL-OH có tính chịu nhiệt thấp nhất và hệ vật liệu blend nhựa epoxy-DGEBA/CSTNL-E có tính chịu nhiệt mức trung bình. Các kết quả nghiên cứu tính chất nhiệt trên đây cũng phù hợp với sự thay đổi của các tính chất cơ lý cũng như hình thái học của các hệ vật liệu này như đã trình bày trong các phần trên.

### **3.5. Chế tạo thử nghiệm keo dán cao su-kim loại trên cơ sở blend nhựa epoxy-DGEBA/CSTNL-E**

Thành phần của loại keo dán này gồm nhựa epoxy-DGEBA và 6% CSTNL-E (hàm lượng nhóm epoxy  $\sim 25\%$  mol), được trộn lẫn ở khoảng  $100^{\circ}\text{C}$  để loại bọt khí. Hỗn hợp được khuấy nhẹ bằng máy khuấy từ có gia nhiệt trong khoảng 60 phút. Vật liệu blend là một hỗn hợp đồng nhất, trong suốt màu vàng nhạt sáng, không có bọt khí, được hạ nhiệt xuống khoảng  $25-30^{\circ}\text{C}$ . Trước khi dán, trộn lượng chất đóng rắn PEPA cần thiết vào (khoảng 12,5% so với khối lượng nhựa epoxy-DGEBA sử dụng).

Mẫu dán được đóng rắn ở nhiệt độ phòng (25-30°C) trong 24h và ở nhiệt độ 80°C trong 6h trong khuôn ép chế tạo bạc của Công ty cổ phần chế tạo bơm Hải Dương. Các mẫu dán bước đầu đã bước đầu được thử nghiệm và sơ bộ đã có một số kết quả tốt.

## KẾT LUẬN

1. Đã điều chế được CSTNL-OH có  $\overline{Mn}$  nằm trong khoảng từ 3000-10000 với chỉ số nhóm định chức ( $\overline{F}$ ) khoảng 1,8-1,9 đồng thời vẫn giữ nguyên cấu hình *cis*-1,4-PIP của CSTN ban đầu bằng tác nhân Fenton quang hoá. Đã sử dụng phương pháp quy hoạch thực nghiệm để khảo sát ảnh hưởng của một số yếu tố (nồng độ CSTN, tỷ lệ mol  $H_2O_2/Fe^{2+}$  và pH của dung dịch đệm) đến phản ứng điều chế CSTNL-OH khi cắt mạch CSTN bởi tác nhân Fenton quang hoá.

2. Đã biến tính tăng cường độ bền nhựa epoxy-DGEBA/chất khâu mạch PEPA bằng CSTNL-OH. Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng phân tử trung bình và hàm lượng CSTNL-OH, ảnh hưởng của nhiệt độ, dung môi và thứ tự trộn hợp đến các tính chất cơ lý của blend nhựa epoxy-DGEBA/CSTNL-OH. Kết quả cho thấy, CSTNL-OH đã cải thiện độ bền va đập và độ bền ép dãn nhưng lại làm giảm đáng kể độ bám dính của nhựa epoxy-DGEBA.

3. Trên cơ sở phản ứng giữa CSTNL-OH có  $\overline{Mn} \sim 4510$  và axit 3-clo perbenzoic với sự thay đổi tỷ lệ mol giữa 2 cấu tử, đã điều chế được CSTNL-E có hàm lượng nhóm epoxy khác nhau nằm trong khoảng 5%-35% mol.

4. Đã sử dụng các loại CSTNL-E có hàm lượng mol nhóm epoxy khác nhau để biến tính tăng cường độ bền hệ nhựa epoxy-DGEBA/chất khâu mạch PEPA. Các tính chất cơ lý (đặc biệt là độ bám dính) và tính chất nhiệt của blend nhựa epoxy-DGEBA/CSTNL-E đã được cải thiện đáng kể so với blend nhựa epoxy-DGEBA/CSTNL-OH. Ảnh hưởng của 3 yếu tố: hàm lượng mol nhóm epoxy trong CSTNL-E, hàm lượng CSTNL-E và hàm lượng chất khâu mạch PEPA đến độ bền ép dãn, độ bền va đập, độ cứng tương đối và độ bám dính của vật liệu đã được khảo sát bằng phương pháp quy hoạch thực nghiệm.

5. Bước đầu thăm dò và chế tạo được một loại keo dán cao su-kim loại trên cơ sở blend nhựa epoxy-DGEBA/CSTNL-E và đã sử dụng để dán thử joăng cao su-kim loại cho máy bơm nước của Công ty cổ phần chế tạo bơm Hải Dương. Kết quả thử nghiệm ban đầu cho thấy loại keo dán này có thể sử dụng được trong thực tiễn nếu tiếp tục được nghiên cứu thêm.

Số: 19...../XN- CTB

Hải Dương, ngày 15 tháng 03 năm 2008

## GIẤY XÁC NHẬN

Công ty cổ phần chế tạo bơm Hải Dương, xác nhận:

Trong thời gian từ năm 2006 - 2008, Công ty đã tiến hành sử dụng thử nghiệm keo dán cao su - kim loại được chế tạo từ nhựa epoxi - DGEBA biến tính với cao su thiên nhiên lỏng epoxi hoá của nhóm tác giả:

**Lê Đức Giang, Phạm Hữu Lý**

**Đơn vị công tác: Viện Hoá học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam**  
để dán một số loại gioăng và bạc cao su - kim loại cho máy bơm nước, bước đầu đạt các yêu cầu kỹ thuật của Công ty.

CÔNG TY CP CHẾ TẠO BƠM HẢI DƯƠNG

**Chánh Văn phòng**



**Bùi Thế Nghĩa**