

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI**

VŨ MẠNH CƯỜNG

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU COMPOZIT EPOXY GIA CƯỜNG
BẰNG SỢI THỦY TINH CÓ ĐỘ BỀN VÀ ĐẬP CAO VÀ TRONG SUỐT
ĐIỆN TỬ ỨNG DỤNG CHO HỆ THỐNG BAY KHÔNG NGƯỜI LÁI**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KỸ THUẬT HOÁ HỌC

Hà Nội-2015

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI**

Vũ Mạnh Cường

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU COMPOZIT EPOXY GIA CƯỜNG
BẰNG SỢI THỦY TINH CÓ ĐỘ BỀN VÀ ĐẬP CAO VÀ TRONG SUỐT
ĐIỆN TỬ ỨNG DỤNG CHO HỆ THỐNG BAY KHÔNG NGƯỜI LÁI**

Chuyên ngành: Vật liệu cao phân tử và tổ hợp

Mã số: 62440125

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KỸ THUẬT HOÁ HỌC

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC: 1. TS. NGUYỄN THANH LIÊM
2. TS. NGUYỄN VIỆT THÁI

Hà Nội-2015

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan các kết quả nghiên cứu trong luận án này là của tôi và hoàn toàn trung thực, không sao chép, trùng lặp với bất kỳ ai khác. Các kết quả nghiên cứu này cũng chưa được công bố ở bất kỳ công trình nghiên cứu nào khác.

Hà Nội, ngày tháng năm 2015

Giáo viên hướng dẫn

Tác giả

TS. Nguyễn Thanh Liêm

TS. Nguyễn Việt Thái

Vũ Mạnh Cường

LỜI CẢM ƠN

Đầu tiên tôi xin gửi lời cảm ơn chân thành và sâu sắc tới GS. TSKH Trần Vĩnh Diệu đã giúp tôi định hướng tên đề tài, đề cương chi tiết, Thầy đã không quản ngại tuổi tác hướng dẫn tôi những kiến thức, kỹ năng quan trọng ngay từ những ngày đầu bỡ ngỡ.

Tôi xin gửi những lời tri ân sâu sắc nhất tới TS. Nguyễn Thanh Liêm và TS. Nguyễn Việt Thái, các Thầy đã tận tình hướng dẫn, đưa ra những định hướng, tạo mọi điều kiện thuận lợi nhất giúp tôi hoàn thành luận án này.

Tôi cũng xin chân thành cảm ơn sự giúp đỡ của Ban giám hiệu Trường Học viện Kỹ thuật Quân sự, các Thầy Cô khoa Hoá-Lý Kỹ thuật-Học viện Kỹ thuật Quân sự, các Thầy Cô Trung tâm Nghiên cứu vật liệu Polyme-Trường đại học Bách khoa Hà Nội.

Cuối cùng tôi xin chân thành cảm ơn sự động viên và khích lệ của bạn bè, người thân và đặc biệt là gia đình đã tạo niềm tin giúp tôi phấn đấu học tập và hoàn thành công trình khoa học này.

Tác giả

Vũ Mạnh Cường

MỤC LỤC

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT	i
DANH MỤC CÁC BẢNG	iv
DANH MỤC CÁC HÌNH ẢNH, ĐỒ THỊ	vi
MỞ ĐẦU	1
1. TỔNG QUAN	4
1.1. Nhựa nền epoxy	4
1.1.1. Giới thiệu chung	4
1.1.2. Các đặc trưng của nhựa epoxy	4
1.1.3. Đóng rắn nhựa epoxy	5
1.1.4. Biến tính tăng tính dai cho nhựa epoxy	13
1.2. Nâng cao tính dai và độ bền va đập cho vật liệu composit	20
1.3. Một số loại nguyên liệu có khả năng nâng cao tính dai và độ bền va đập cho vật liệu polyme composit	21
1.3.1. Cao su tự nhiên lỏng epoxy hoá	21
1.3.2. Dầu lanh epoxy hoá	23
1.3.3. Thiokol	27
1.4. Tính chất điện từ của vật liệu composit gia cường bằng sợi thủy tinh	29
2. THỰC NGHIỆM	31
2.1. Nguyên vật liệu và hóa chất	31
2.2. Phân tích hóa học và hóa lý	33
2.2.1. Phân tích hàm lượng nhóm epoxy	33
2.2.2. Phân tích hàm lượng nhóm mecaptan SH	34
2.2.3. Phương pháp xác định hàm lượng chất đóng rắn DETA	35
2.2.4. Xác định mức độ đóng rắn	35
2.2.5. Phương pháp xác định độ nhớt Brookfield	36
2.3. Tổng hợp hóa học và quy trình chế tạo vật liệu	36
2.3.1. Tổng hợp adduct từ thiokol và nhựa epoxy DER331	36
2.3.2. Quy trình chế tạo pha nền	36
2.3.3. Quy trình chế tạo vật liệu composit epoxy gia cường bằng sợi thủy tinh	37
2.4. Các phương pháp phân tích cấu trúc và tính chất vật liệu	37

2.4.1. Phương pháp chụp ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) và kính hiển vi phát xạ trường (FESEM)	37
2.4.2. Phân tích nhiệt trọng lượng TGA	38
2.4.3. Phân tích cơ nhiệt động DMTA	38
2.4.4. Phương pháp phổ hồng ngoại (FTIR)	39
2.4.5. Phương pháp sắc ký thẩm thấu gel (GPC)	39
2.4.6. Phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân $^1\text{HNMR}$	39
2.5. Các phương pháp xác định tính chất cơ học của vật liệu	40
2.5.1. Độ bền kéo	40
2.5.2. Độ bền uốn	40
2.5.3. Độ bền va đập Izod	40
2.5.4. Hệ số ứng suất tập trung tới hạn K_{IC}	40
2.5.5. Năng lượng phá hủy tách lớp G_{IC} , G_{IP}	42
2.6. Phương pháp xác định tính chất điện từ của vật liệu composit epoxy gia cường bằng sợi thủy tinh	45
2.6.1. Phương pháp xác định cường độ truyền qua sóng điện từ	45
2.6.2. Phương pháp xác định hằng số điện môi (ϵ), tổn hao điện môi ($\tan\delta$) của vật liệu composit epoxy gia cường bằng sợi thủy tinh bằng tụ điện	46
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	48
3.1. Ảnh hưởng của các chất biến tính nhựa epoxy: cao su tự nhiên lỏng epoxy hoá (ENR), dầu lanh epoxy hóa (ELO) và thiokol đến các tính chất cơ học của vật liệu composit epoxy gia cường bằng sợi thủy tinh	48
3.1.1. Ảnh hưởng của hàm lượng ENR, ELO và thiokol đến mức độ đông rắn, thời gian gel hoá và độ nhớt của nhựa epoxy DER331	48
3.1.2. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng ENR, ELO và thiokol đến các tính chất cơ học nhựa epoxy DER331	50
3.1.3. Ảnh hưởng của hàm lượng ENR, ELO và thiokol tới tính chất nhiệt của nhựa epoxy DER331	62
3.1.4. Vật liệu composit epoxy có bổ sung chất biến tính ENR, ELO, thiokol gia cường bằng sợi thủy tinh	67
3.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của adduct trên cơ sở thiokol và nhựa epoxy DER331 tới các tính chất cơ học của nhựa epoxy DER331 và vật liệu composit epoxy gia cường bằng sợi thủy tinh	78

3.2.1. Xác định các đặc trưng của adduct trên cơ sở thiokol và nhựa epoxy DER331	79
3.2.2. Ảnh hưởng của hàm lượng adduct tới các tính chất cơ học của nhựa epoxy DER331	82
3.2.3. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol mecaptan/Epoxy tổng hợp adduct khác nhau tới các tính chất cơ học của nhựa epoxy DER331	85
3.2.4. Ảnh hưởng của adduct tới tính chất cơ học của vật liệu composit epoxy gia cường bằng sợi thủy tinh.	87
3.3. Ảnh hưởng của các loại chất biến tính nhựa epoxy: ENR, ELO, thiokol và adduct tới các tính chất điện từ của vật liệu composit epoxy gia cường bằng sợi thủy tinh	90
3.3.1. Ảnh hưởng của chiều dày tới các tính chất điện từ của vật liệu composit epoxy gia cường bằng sợi thủy tinh	90
3.3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng các chất biến tính tới các tính chất điện từ của vật liệu composit epoxy gia cường bằng sợi thủy tinh	95
3.4. Đánh giá khả năng ứng dụng của vật liệu composit epoxy gia cường bằng sợi thủy tinh cho hệ thống bay không người lái	105
KẾT LUẬN	107
TÀI LIỆU THAM KHẢO	109
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ CỦA LUẬN ÁN	119
PHỤ LỤC	120

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

AEP	1-(2-aminoethyl)piperazin
ASTM	American Society for Testing and Materials: Hiệp hội vật liệu và thử nghiệm Mỹ
CDCl ₃	Deuterated chloroform
CFRP	Carbon Fiber Reinforced Plastics : Vật liệu composit gia cường bằng sợi cacbon
CP/CTBN	Vật liệu composit epoxy/CTBN theo phương pháp biến tính trước đóng rắn bằng piperidin
CTBN	Carboxyl-terminated butadiene-acrylonitrile : Cao su butadien acrylonitril có nhóm cacboxyl ở cuối mạch
CTBN1	Cao su CTBN có khối lượng phân tử 2000–3000 g/mol và hàm lượng acrylonitril là 25%
DDS	Diamino diphenyl sulphone
DER	Dow Epoxy Resin
DETA	Dietylenetriamin
DGEBA	Diglycidyl Ether bis-phenol A
DICY	Dicyanodiamit
DMTA	Dynamic mechanical thermal analysis: Phân tích cơ nhiệt động
DSC	Differential scanning calorimetry: Nhiệt vi sai quét
DTG	Derivative Thermogravimetric Analysis
EDA	1, 2 diaminoetan
ELO	Epoxidized Linseed Oil: Dầu lanh epoxy hoá
ECO	Epoxidized castor oil: Dầu hạt cải dầu epoxy hóa
EM	Electromagnetic: Điện từ
ENR	Epoxidized Natural Rubber: Cao su tự nhiên epoxy hoá
ESO	Epoxidized soybean oil: Dầu đậu nành epoxy hóa
EP	Kí hiệu nhóm epoxy của nhựa epoxy
ETPB	Epoxy terminated polybutadiene: Cao su butadien có nhóm epoxy cuối mạch
FESEM	Field emission scanning electron microscopy: Kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường
FRP	Fiber Reinforced Plastics: Chất dẻo gia cường bằng sợi

FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy: Phổ hồng ngoại Fourier
GPC	Gel Permeation chromatography: Sắc kí thẩm thấu gel
G _{IC} , G _{IP}	Năng lượng phá hủy tách lớp tại thời điểm bắt đầu xuất hiện vết nứt và trong quá trình phát triển vết nứt
¹ HNMR	Hydrogen-1 nuclear magnetic resonance: Phổ cộng hưởng từ hạt nhân hydro
HPLC	High-performance liquid chromatography: Sắc kí lỏng hiệu năng cao
HTPB	Hydroxyl-terminated polybutadiene: Cao su butadien có nhóm hydroxyl ở cuối mạch
IDT	Initial decomposition temperature: Nhiệt độ bắt đầu phân huỷ
ISO	International Organization for Standardization: Tổ chức tiêu chuẩn hóa quốc tế
K _{IC}	Hệ số ứng suất tập trung tới hạn
LP	Liquid polysulfide: Polysulfit lỏng
MDA	Methylene di aniline
MF	Melamin-formandehit
M _n	Number average molecular weight: Khối lượng phân tử trung bình số
M _w	Weight Average Molecular Weight: Khối lượng phân tử trung bình khối
MPDA	Meta phenylene diamine
MTHPA	Methyltetrahydrophthalic Anhydride
NBR	Nitrile butadiene rubber: Cao su butadien nitril
PC	Vật liệu compozit
PCL	Polycaprolacton
PES	Polyether sulphone
PEK	Poly etherketone
PEEK	Poly etherether ketone
PEI	Polyetherimide
PF	Phenol-formandehit
PKL	Phần khối lượng
PIP	Polyisoprene
PDI	Polydispersity index: Chỉ số phân tán
PS	Polysulphone
SENB	Single edge notch bend: Uốn ba điểm có khía

SEM	Scanning electron microscope: Kính hiển vi điện tử quét
T	Kí hiệu thiokol
Tan δ	Tổn hao điện môi
TDI	Toluen diisocyanat
TEA	Trietyl amin
TEM	Transmission electron microscopy: Kính hiển vi điện tử truyền qua
TETA	Triethylene tetramin
T _g	Glass-transition temperature: Nhiệt độ hóa thủy tinh
TGA	Thermal gravimetric analysis: Nhiệt trọng lượng
TGAP	Triglycidyl para amino phenol
TGDDM	Tetraglycidyl diamino diphenyl methane
T _{max}	Temperature of the maximum rate of degradation: Nhiệt độ tại đó tốc độ phân huỷ đạt cực đại
TH.EP.0,6	Kí hiệu adduct hình thành từ thiokol và nhựa epoxy với tỉ lệ mol nhóm mercaptan:epoxy=0,6
TH.EP.0,7	Kí hiệu adduct hình thành từ thiokol và nhựa epoxy với tỉ lệ mol nhóm mercaptan:epoxy=0,7
TH.EP.0,8	Kí hiệu adduct hình thành từ thiokol và nhựa epoxy với tỉ lệ mol nhóm mercaptan:epoxy=0,8
T%	Cường độ truyền qua
UF	Urê formandehit
UV	Ultraviolet: Tử ngoại
WRE300	Woven roving E-glass: Vải thủy tinh E loại thô tỉ trọng 300 g/m ²
ϵ	Hằng số điện môi
ϵ''	Hệ số tổn hao