

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA NANOSILICA VÀ BORON CARBIDE TỚI TÍNH CHẤT CƠ HỌC VÀ NHIỆT CỦA TỔ HỢP NHỰA PHENOLIC/EPOXY ỨNG DỤNG LÀM KEO DÁN VẬT LIỆU COMPOSITE CARBON-CARBON VÀ COMPOSITE NHỰA NHIỆT RẮN

STUDY ON THE EFFECT OF NANOSILICA AND BORON CARBIDE ON THE MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF PHENOLIC/EPOXY RESIN BLENDS APPLIED AS ADHESIVES FOR BONDING BETWEEN CARBON-CARBON COMPOSITES AND THERMOSETTING RESIN COMPOSITES

Phạm Thế Long¹, Nguyễn Thị Ngoan¹, Vũ Thị Hoàng Anh¹,
Nguyễn Văn Thao¹, Trịnh Đức Công², Lê Thị Thúy Hằng³,
Nguyễn Thế Hữu⁴, Lương Như Hải^{1*}

DOI: <http://doi.org/10.57001/huih5804.2025.158>

TÓM TẮT

Trong bài báo này, ảnh hưởng của phụ gia gốm boron carbide (B_4C) và phụ gia nanosilica ($n-SiO_2$) đến các tính chất cơ học và độ bền nhiệt của tổ hợp nhựa phenolic/epoxy ứng dụng làm keo dán cho vật liệu composite carbon-carbon (composite C-C) và composite nhựa nhiệt rắn đã được nghiên cứu. Hàm lượng tối ưu của B_4C và nanosilica được xác định thông qua các tính chất cơ học và cấu trúc hình thái của vật liệu trên cơ sở tổ hợp nhựa phenolic/epoxy. Kết quả cho thấy, độ bền kéo đứt của vật liệu làm keo dán đạt giá trị lớn nhất với hàm lượng B_4C là 1% và hàm lượng nanosilica là 3%. Ở hàm lượng này, độ bền mối dán cho composite C-C và composite nhựa nhiệt rắn cũng như khả năng ổn định nhiệt của mẫu keo dán được cải thiện đáng kể so với tổ hợp nhựa không chứa phụ gia, với nhiệt độ bắt đầu phân hủy (nhiệt độ tại thời điểm tổn hao 5% khối lượng) tăng là $46,8^\circ C$.

Từ khóa: Keo dán, phenolic, epoxy, boron carbide, nanosilica, composite carbon-carbon.

ABSTRACT

In this paper, the effects of ceramic additives boron carbide (B_4C) and nano additives nanosilica ($n-SiO_2$) on the mechanical properties and thermal stability of phenolic/epoxy resin blends used as adhesives for carbon-carbon composites (C-C composites) and thermosetting resin composites were studied. The optimal content of B_4C and nanosilica was determined through the mechanical properties and morphological structure of the materials based on the phenolic/epoxy resin composites. The results showed that the tensile strength of the adhesive material reached the maximum value with a B_4C content of 1% and a nanosilica content of 3%. At this content, the bonding strength for C-C composites and thermosetting resin composites as well as the thermal stability of the adhesive sample were significantly improved compared to the resin composites without additives. The initial thermal decomposition temperature (temperature at 5% mass loss) increased by $46.8^\circ C$.

Keywords: Adhesive, phenolic, epoxy, boron carbide, nanosilica, composite carbon-carbon.

¹Trung tâm Nghiên cứu và Phát triển công nghệ cao, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

³Trường Đại học Tài Nguyên và Môi trường Hà Nội

⁴Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

*Email: luonghai76@gmail.com

Ngày nhận bài: 16/02/2025

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 15/5/2025

Ngày chấp nhận đăng: 28/5/2025

1. MỞ ĐẦU

Composite carbon-carbon (C-C) là một trong những vật liệu tiên tiến có khả năng chịu nhiệt và chịu tải trọng khí động lực lớn, đặc biệt phù hợp với các ứng dụng trong ngành hàng không vũ trụ và công nghiệp quốc phòng [1, 2]. Với cấu trúc graphit mật độ cao, composite C-C có độ bền cơ học cao, chống oxy hóa tốt và có thể làm việc ổn định trong môi trường nhiệt độ lên đến hàng nghìn độ C. Tuy nhiên, nhược điểm lớn nhất của vật liệu này là bề mặt trơ hóa học, khó bám dính với các loại keo thông thường, gây khó khăn trong việc ghép nối với các vật liệu khác [1, 3-5]. Trong hệ thống động cơ của tên lửa, hòng loa phụt thường được chế tạo từ composite C-C nhằm đảm bảo khả năng chịu nhiệt tối đa. Trong khi đó, nón loa phụt là chi tiết liền kề bằng composite nhựa nhiệt rắn phenolic, nhờ đặc tính cơ học tốt, trọng lượng nhẹ và dễ gia công. Tuy nhiên, sự khác biệt về cấu trúc và tính chất bề mặt của hai vật liệu này đặt ra thách thức lớn trong việc ghép nối chúng lại, đòi hỏi sự phát triển của một loại keo dán bền nhiệt có khả năng chịu môi trường nhiệt độ cao, duy trì độ bám dính với cả hai bề mặt vật liệu này và duy trì độ bền cơ học trong thời gian dài.

Nhựa phenolic và epoxy là hai hệ nhựa nền phổ biến làm keo dán bền nhiệt nhờ khả năng chịu nhiệt và độ bám dính tốt [5-7]. Nhựa phenolic có ưu điểm nổi bật là chịu nhiệt tốt, có khả năng tạo lớp cốc hóa bảo vệ bề mặt khi bị đốt nóng, từ đó giảm tốc độ phân hủy nhiệt và bảo vệ lớp keo bên dưới [5, 7, 8]. Bên cạnh đó, nhựa phenolic cũng có độ ổn định hóa học cao và khả năng bám dính tốt với nhiều loại vật liệu, đặc biệt là composite nhựa nhiệt rắn độ bền nhiệt cao thường cũng có bản chất pha nền là nhựa phenolic [9-11]. Tuy nhiên, nhược điểm của loại nhựa này là khá giòn, có độ bền kéo và độ dai va đập thấp. Khi tiếp xúc với môi trường khắc nghiệt, nhựa phenolic dễ bị nứt do ứng suất cơ học và nhiệt độ thay đổi đột ngột [5, 12]. Trong khi đó, nhựa epoxy lại có ưu điểm vượt trội về độ bám dính, độ bền cơ học và khả năng chịu tải trọng kéo, nén và cắt tốt. Nhờ đó, epoxy giúp keo có độ dai tốt hơn, chống nứt vỡ khi chịu lực hoặc biến đổi nhiệt [12, 13]. Tuy nhiên, nhựa epoxy lại có nhược điểm là khả năng chịu nhiệt kém hơn nhựa phenolic, dễ bị suy giảm tính chất khi làm việc trong điều kiện nhiệt độ cao. Do đó, nghiên cứu này lựa chọn tổ hợp nhựa phenolic/epoxy làm pha nền chế tạo keo dán nhằm tận dụng các ưu điểm của cả hai loại nhựa. Sự kết hợp này giúp tạo ra hệ keo có độ bám dính cao, chịu nhiệt tốt, ít giòn hơn so với nhựa phenolic đơn thuần, đồng thời khắc phục nhược điểm kém chịu nhiệt của nhựa epoxy.

Để nâng cao hơn nữa tính chất của keo dán, nghiên cứu này sử dụng hai loại phụ gia là nanosilica ($n\text{-SiO}_2$) và boron carbide (B_4C). Nanosilica giúp cải thiện độ bám dính với bề mặt composites C-C và composites nhựa nhiệt rắn thông qua việc tăng diện tích tiếp xúc, tạo liên kết hydro và tương tác cơ học tốt hơn với nền nhựa [14, 15]. Ngoài ra, phụ gia này cũng giúp phân tán ứng suất, giảm nứt gãy trong điều kiện nhiệt độ cao và nâng cao độ bền cơ học cũng như ổn định nhiệt của keo [16]. Boron carbide giúp tăng cường độ bền cơ học và chịu mài mòn cho keo dán. Đồng thời, chúng cũng cải thiện khả năng chịu nhiệt và duy trì độ bám dính lâu dài khi làm việc ở nhiệt độ cao [17-20]. So với các nghiên cứu trước đây chỉ sử dụng nhựa phenolic hoặc epoxy đơn thuần, hoặc chỉ bổ sung các chất độn thông thường như silica kích thước micro, việc kết hợp nanosilica và boron carbide trong hệ keo tổ hợp phenolic/epoxy mang lại sự cải thiện đáng kể về tính chất bền nhiệt, độ bám dính và độ bền cơ học cho keo dán.

Trong nội dung nghiên cứu này là phát triển hệ keo dán bền nhiệt trên cơ sở tổ hợp nhựa phenolic/epoxy, có sử dụng nanosilica và boron carbide, nhằm nâng cao khả năng kết dính và chịu nhiệt độ cao của mối dán giữa composite C-C với composite nhựa nhiệt rắn trong các ứng dụng ở điều kiện khắc nghiệt, đặc biệt là trong lĩnh vực hàng không vũ trụ và tên lửa.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu nghiên cứu

- Nhựa phenolic (Ciech, Latvia) có độ nhớt $\leq 600\text{mPa.s}$, hàm lượng thành phần không bay hơi 49 - 53%, chất đóng rắn urotropin (Sigma-Aldrich, Mỹ) có độ tinh khiết $\geq 99\%$;
- Nhựa epoxy loại Epoxy resin L 20 (Đức) có đương lượng nhóm epoxy là 179g/dlg , độ nhớt 900mPa.s , chất đóng rắn EPH 161 (Đức) có tỷ lệ pha trộn trên 100 phần theo trọng lượng của nhựa epoxy L 20 là 25;
- Boron carbide (Merck, Đức), kích thước hạt trung bình: $45\mu\text{m}$, độ tinh khiết: 99%;
- Nanosilica (US Research Nanomaterials Inc., Mỹ), kích thước hạt trung bình: 15nm , độ tinh khiết: 99,8%;
- Tấm composite carbon-carbon (Graphi Materials, Mỹ) có khối lượng riêng $1,7\text{g/cm}^3$;
- Tấm composite nhựa nhiệt rắn nhựa phenolic sợi carbon (Trung Quốc) có hàm lượng nhựa 20 - 45%.
- Ethanol (Trung Quốc), có độ tinh khiết: 99,7%.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Chế tạo keo dán

Hỗn hợp nhựa phenolic và epoxy được trộn hợp với các tỷ lệ khối lượng khảo sát là 90/10, 80/20, 70/30 và 60/40 trong dung môi ethanol trên thiết bị trộn hợp có cánh khuấy với tốc độ khuấy 60 vòng/phút trong 15 phút.

Phân tán nanosilica vào hỗn hợp nhựa chế tạo được với các hàm lượng 1; 3 và 5% khối lượng so với khối lượng nhựa bằng khuấy trộn cơ học sơ bộ sau đó rung siêu âm trong 2 giờ với tần số 50Hz. Hỗn hợp tiếp tục được bổ sung thêm phụ gia B₄C với các hàm lượng 0,5; 1; 1,5 và 2% khối lượng so với khối lượng nhựa trên thiết bị trộn hợp có cánh khuấy trong 15 phút.

2.2.2. Chế tạo mối dán composite C-C và composite nhựa nhiệt rắn

Các tấm vật liệu composite C-C và composite nhựa nhiệt rắn nền phenolic cốt sợi carbon được cắt thành khối có kích thước 50x20x2mm. Xử lý cơ học bề mặt (tạo nhám) và làm sạch bề mặt cần dán bằng axeton.

Keo chế tạo được được trộn hợp với thành phần đóng rắn là hỗn hợp polyamin và urotropin trong ethanol với hàm lượng polyamin bằng 25% khối lượng nhựa epoxy và hàm lượng urotropin bằng 10% khối lượng nhựa phenolic. Hỗn hợp keo thu được được quét lên bề mặt composite C-C và composite nhựa nhiệt rắn, dán để ở nhiệt độ phòng trong 2 giờ và sau đó đóng rắn ở 160°C trong 1 giờ.

2.2.3. Xác định các đặc tính của keo dán

- Độ bền kéo đứt của vật liệu được xác định bằng máy đo cơ tính đa năng Zwick Z2.5 (CHLB Đức) theo tiêu chuẩn ASTM D638, tốc độ kéo 5mm/phút ở nhiệt độ phòng.

- Độ bền kéo trượt của mối dán được đo theo tiêu chuẩn ASTM D3163 ở nhiệt độ phòng, tốc độ kéo 1mm/phút.

- Hình thái cấu trúc bề mặt gãy của keo dán được đánh giá bằng kính hiển vi điện tử phát xạ trường (FESEM) S-4800 của hãng Hitachi (Nhật Bản) tại Viện Khoa học vật liệu.

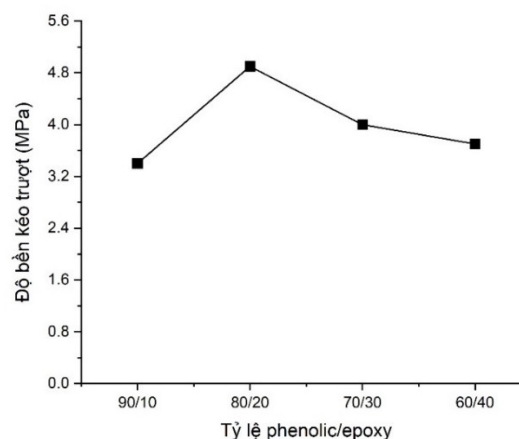
- Đánh giá tính chất nhiệt của keo dán trên thiết bị phân tích nhiệt trọng lượng TGA 209F, Netzsch - Đức với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút, môi trường khí trơ, từ nhiệt độ phòng đến 700°C, tại Viện Khoa học vật liệu.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của tỷ lệ nhựa phenolic/epoxy tới tính chất cơ học của keo dán

Tỷ lệ nhựa phenolic và epoxy có vai trò quan trọng trong việc quyết định độ bền cơ học và độ bền nhiệt của

keo dán. Kết quả khảo sát độ bền kéo trượt của keo dán với các tỷ lệ phenolic/epoxy lần lượt là 90/10, 80/20, 70/30 và 60/40 được trình bày trong hình 1.



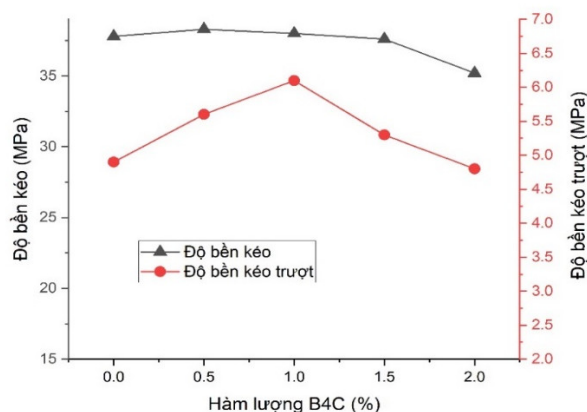
Hình 1. Ảnh hưởng của tỷ lệ nhựa phenolic/epoxy tới độ bền kéo trượt của keo

Kết quả cho thấy, độ bền kéo trượt của mối dán composite C-C với composite nhựa nhiệt rắn tăng từ tỷ lệ 90/10 đến 80/20, đạt giá trị cao nhất là 4,9MPa ở tỷ lệ phenolic/epoxy là 80/20, sau đó giảm dần khi tăng hàm lượng epoxy. Điều này có thể giải thích do với hàm lượng epoxy thấp hơn 20%, nhựa phenolic với bản chất cứng giòn chiếm ưu thế dẫn đến xảy ra sự nứt gãy mối dán dưới tác dụng của ứng suất, làm mối dán bị phá hủy sớm. Ngược lại, ở hàm lượng epoxy vượt quá 20%, độ bền kéo trượt giảm đi do sự gia tăng tính dẻo của keo làm giảm khả năng chịu ứng suất cắt, đồng thời bề mặt vật liệu composite nhựa nhiệt rắn được sử dụng trong ứng dụng chịu nhiệt có bản chất là nền nhựa phenolic, do đó hàm lượng nhựa phenolic trong keo giảm đi dẫn tới khả năng bám dính với bề mặt này bị suy giảm. Từ kết quả trên, tỷ lệ nhựa phenolic/epoxy là 80/20 là phù hợp để làm nền nhựa chế tạo keo dán composite C-C và composite nhựa nhiệt rắn trong các nghiên cứu tiếp theo.

3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng B₄C tới tính chất cơ học của keo dán

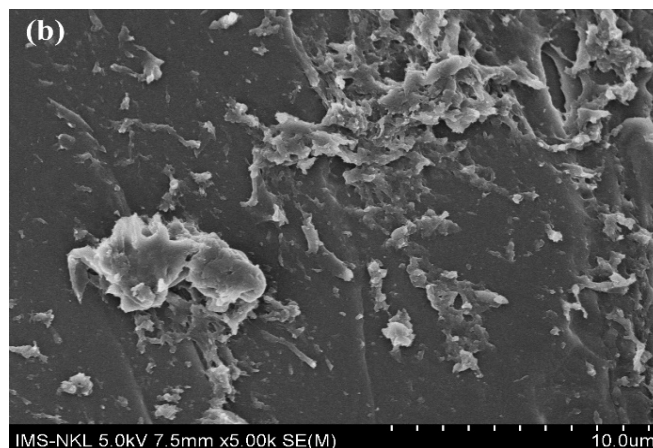
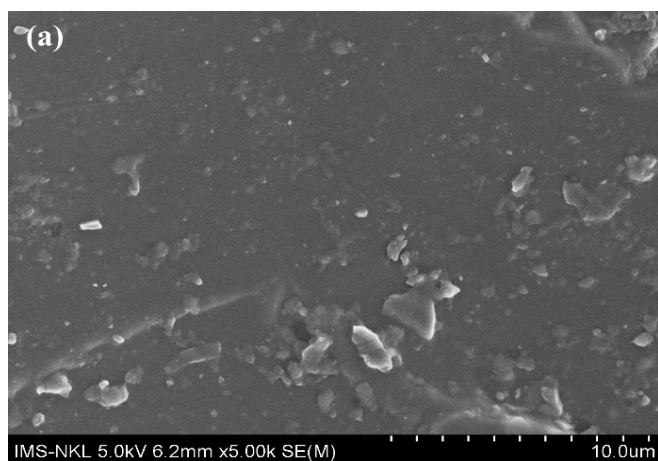
Ảnh hưởng của hàm lượng B₄C đến độ bền kéo của vật liệu chế tạo keo và độ bền kéo trượt của mối dán composite C-C và composite nhựa nhiệt rắn đã được khảo sát với các hàm lượng B₄C là 0,5%; 1%; 1,5% và 2%. Kết quả chỉ ra rằng độ bền kéo của vật liệu gần như không thay đổi đáng kể khi tăng hàm lượng B₄C, dao động trong khoảng 37 - 38MPa. Điều này có thể giải thích, do B₄C được sử dụng trong đơn chế tạo keo với vai trò là phụ gia dạng gốm nên không có nhiều tương tác với nhựa nền dẫn đến không có hiệu ứng rõ ràng tới tính chất cơ học

của vật liệu làm keo. Khi tăng hàm lượng B_4C (2%), độ bền kéo của vật liệu suy giảm đáng kể, do có sự kết tụ phụ gia này trong nhựa nền, tạo ra các khuyết tật vi mô, làm giảm độ bền kéo của vật liệu.



Hình 2. Ảnh hưởng của hàm lượng B_4C tới tính chất cơ học của keo

Khác với kết quả độ bền kéo, độ bền kéo trượt của mối dán vật liệu composite C-C với composite nhựa nhiệt rắn tăng lên đáng kể khi sử dụng keo có chứa B_4C so với mẫu keo không có phụ gia B_4C . Độ bền kéo trượt của mối dán tăng dần khi hàm lượng B_4C tăng dần tới 1%, đạt giá trị cao nhất là 6,1MPa (tăng 24,5% so với mẫu keo không chứa phụ gia). Độ bền của mối dán khi có phụ gia không chỉ phụ thuộc vào tính chất cơ học của vật liệu nền mà còn liên quan mật thiết đến cơ chế phân tán và khả năng tương tác của các hạt B_4C trong nền nhựa phenolic/epoxy. Khi được phân tán đồng đều trong nhựa nền, B_4C đóng vai trò là chất độn rắn, giảm bớt thành phần bay hơi trong keo, đồng thời hạn chế các khuyết tật trong nền nhựa, giảm sự co ngót và ứng suất nội làm độ bền mối dán tăng lên [21]. Tuy nhiên, khi hàm lượng B_4C tăng lên 1,5% và 2%, độ bền kéo trượt giảm đi, điều này có thể là do độ cứng của keo tăng lên làm mối dán trở nên dễ dàng bị phá hủy hơn, kết hợp với hiện tượng kết tụ các hạt phụ gia làm tăng ứng suất tập trung gây phá hủy mối dán.

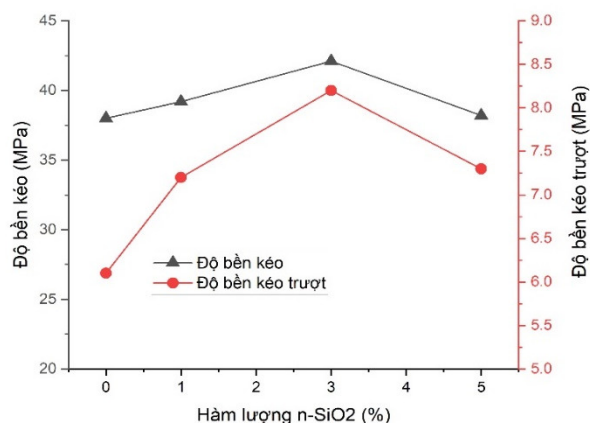


Hình 3. Ảnh SEM bề mặt phá hủy mẫu keo dán chứa 1% B_4C (a) và 2% B_4C (b)

Hình ảnh SEM của các mẫu chứa 1% và 2% B_4C (hình 3) thể hiện khả năng phân tán của các hạt B_4C trong nền nhựa. Với mẫu chứa 1% B_4C , các hạt B_4C được phân tán đồng đều, tạo nên một cấu trúc đồng nhất và không xuất hiện hiện tượng kết tụ. Cấu trúc đồng nhất này cho phép ứng suất tác dụng được giải tỏa đều, góp phần nâng cao độ bền kéo trượt của mối dán. Trong khi đó, với mẫu chứa 2% B_4C , các hạt B_4C bắt đầu kết tụ, hình thành các khuyết tật tế vi trong nền polymer. Các khuyết tật này tạo ra các điểm tập trung ứng suất, làm giảm khả năng chịu tải dẫn đến suy giảm độ bền của mối dán. Ngoài ra, các cụm kết tụ này cũng tạo điều kiện cho các vết nứt phát triển nhanh hơn dưới tác dụng của ứng suất. Do vậy, hàm lượng B_4C thích hợp là 1% để cải thiện độ bền cơ học của keo dán.

3.3. Ảnh hưởng của hàm lượng nanosilica tới tính chất cơ học của keo dán

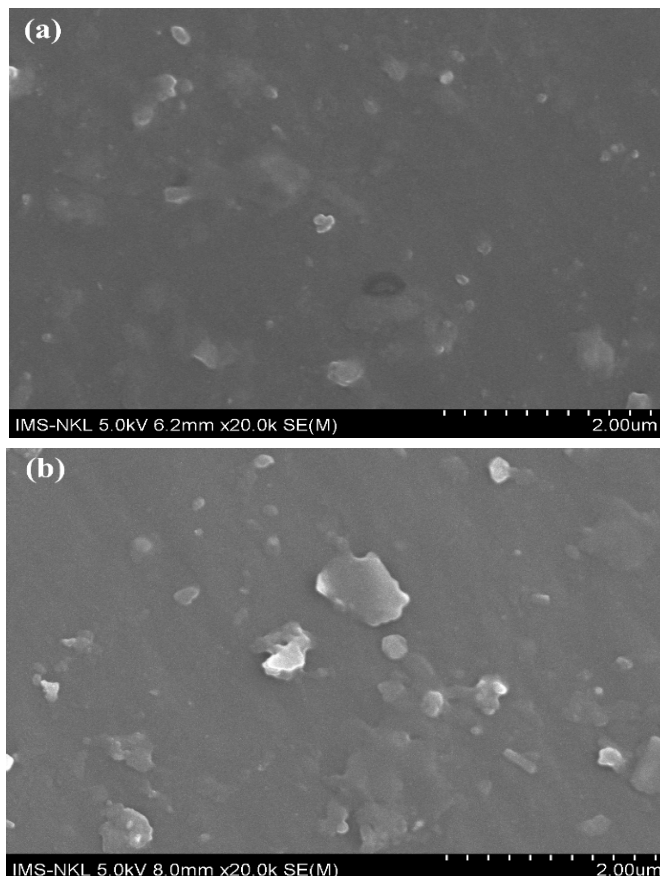
Ảnh hưởng của hàm lượng nanosilica đến độ bền kéo của keo dán và độ bền kéo trượt của mối dán giữa composite C-C và composite nhựa nhiệt rắn được khảo sát với các hàm lượng nanosilica là 1%, 3% và 5%.



Hình 4. Ảnh hưởng của hàm lượng n-SiO₂ tới tính chất cơ học của keo

Kết quả cho thấy, độ bền kéo của keo dán tăng dần khi hàm lượng nanosilica tăng từ 1% đến 3%, đạt giá trị cao nhất là 42,1MPa. Khác với B_4C , trên bề mặt của nanosilica có tồn tại nhiều nhóm chức có tác dụng tạo ra liên kết hydro với nhóm -OH có trong cấu trúc của phenolic, nên có hiệu quả cải thiện độ bền cơ học cho nhựa nền. Đồng thời nanosilica với kích thước nano tạo ra hiệu ứng gia cường tốt hơn do có khả năng lấp đầy các lỗ rỗng vi mô trong mạng polyme, tăng diện tích tiếp xúc và tương tác giữa các phân tử nhựa với phụ gia. Tuy nhiên, do diện tích bề mặt lớn, khi hàm lượng nanosilica tăng lên 5%, độ bền kéo của vật liệu có xu hướng giảm do hiện tượng kết tụ của các hạt nanosilica.

Tương tự với kết quả độ bền kéo, độ bền kéo trượt của mối dán cũng tăng theo sự gia tăng hàm lượng nanosilica, đạt giá trị cao nhất là 8,2MPa ở hàm lượng 3%. Điều này có thể giải thích, một mặt do sự tương tác tốt giữa nanosilica với nhựa nền, mặt khác khi có nanosilica làm tăng độ bám dính của keo dán với bề mặt vật liệu cần dán, vì vậy làm tăng độ bền của mối dán.



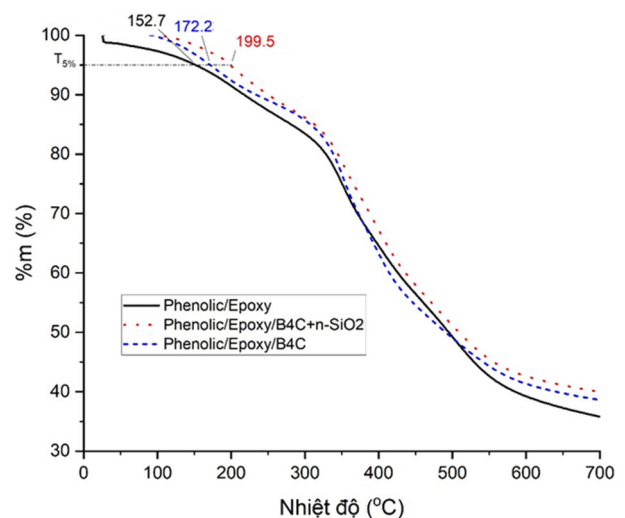
Hình 5. Ảnh SEM bề mặt phá hủy mẫu keo dán chứa 3% $n-SiO_2$ (a) và 5% $n-SiO_2$ (b)

Hình ảnh SEM của các mẫu keo chứa 3% và 5% nanosilica (hình 5) cho thấy sự phân tán của nanosilica tại

hàm lượng 3% là đồng đều, trong khi ở hàm lượng 5% xuất hiện hiện tượng kết tụ. Các kết tụ này tạo ra các điểm yếu trong cấu trúc, làm giảm hiệu quả gia cường của phụ gia nano qua đó làm suy giảm độ bền mối dán. Vì vậy, hàm lượng 3% nanosilica được lựa chọn là hàm lượng phù hợp trong việc cải thiện độ bền cơ học của keo dán.

3.4. Ảnh hưởng của phụ gia B_4C và nanosilica tới độ bền nhiệt của keo dán

Khả năng chịu nhiệt là một trong những tiêu chí quan trọng để đánh giá hiệu suất của keo dán bền nhiệt trong các ứng dụng công nghệ cao và quốc phòng. Trong nghiên cứu này, ảnh hưởng của việc bổ sung B_4C và nanosilica tới độ bền nhiệt của hệ keo phenolic/epoxy đã được khảo sát thông qua phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) các mẫu: nhựa phenolic/epoxy (80/20) không chứa phụ gia, mẫu chứa 1% B_4C và mẫu chứa hỗn hợp 1% B_4C và 3% $n-SiO_2$. Các kết quả được thể hiện trên hình 6 và bảng 1. Quá trình phân hủy nhiệt của keo xảy ra chủ yếu trong khoảng 370 - 560°C. Trong phạm vi này, tất cả các thành phần dễ bay hơi được giải phóng và nhựa phenolic chuyển hóa thành lớp cốc hóa bền vững.



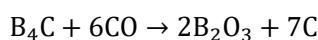
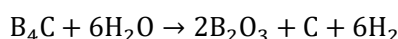
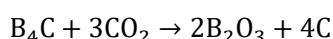
Hình 6. Biểu đồ TGA các mẫu keo dán trên cơ sở phenolic/epoxy

Bảng 1. Một số đặc trưng phân hủy nhiệt mẫu keo dán trên cơ sở nhựa phenolic/epoxy

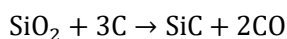
Mẫu keo dán	Nhiệt độ bắt đầu phân hủy - $T_{5\%}$ (°C)	Hàm lượng tro đến 700°C (%)
Phenolic/epoxy	152,7	35,8
Phenolic/epoxy/ B_4C	172,2	38,7
Phenolic/epoxy/ B_4C + $n-SiO_2$	199,5	39,9

Kết quả TGA cho thấy việc bổ sung 1% B_4C giúp cải thiện đáng kể độ bền nhiệt của keo dán so với mẫu không chứa phụ gia. Nhiệt độ bắt đầu phân hủy (nhiệt độ tại thời

điểm tổn hao 5% khối lượng - $T_{5\%}$) tăng từ 152,7°C lên 172,2°C, và lượng tro còn lại sau quá trình nhiệt phân cũng cao hơn đáng kể. Quá trình phân hủy nhiệt của nhựa bị chậm lại đáng kể do sự tồn tại của các phụ gia trong nhựa. Với sự có mặt của các phụ gia này, các sản phẩm dễ bay hơi của quá trình nhiệt phân có thể hấp thụ lên bề mặt và phản ứng với B_4C , dẫn đến giảm đáng kể khối lượng mất đi trong quá trình phân hủy nhiệt. Sản phẩm tạo thành B_2O_3 , ở nhiệt độ cao oxit này tồn tại ở dạng lỏng có khả năng lấp đầy các khuyết tật tế vi trong nền polyme, làm giảm tốc độ co ngót và tăng độ bền nhiệt của vật liệu [18-20]



Mẫu keo sử dụng kết hợp 1% B_4C và 3% nanosilica cho thấy hiệu quả vượt trội nhất trong việc nâng cao độ bền nhiệt. Nhiệt độ bắt đầu phân hủy tăng lên 199,5°C và lượng tro còn lại cao nhất, đạt 39,99%. Cơ chế cải thiện độ bền nhiệt của hệ phụ gia này được cho là do sự kết hợp giữa hai cơ chế: B_2O_3 lỏng tạo ra sẽ làm giảm các khuyết tật [19] và nanosilica tạo mạng lưới che chắn nhiệt giúp giảm thiểu sự co ngót [16], từ đó tăng khả năng ổn định của nền polyme và hạn chế sự thoát hơi của các hợp chất bay hơi trong quá trình nhiệt phân [18]. Đồng thời theo tài liệu [20], ở nhiệt độ cao SiO_2 cũng có khả năng phản ứng với carbon vô định hình sinh ra cấu trúc ceramic bền vững và tăng khả năng liên kết với cấu trúc lớp cốc hóa sinh ra bởi nhựa phenolic.



Sự có mặt của nanosilica trong nền polyme tạo ra một cấu trúc bền vững hơn, giúp vật liệu chịu được nhiệt độ cao hơn trước khi phân hủy. Sự kết hợp này không chỉ tăng cường tính chất cơ học mà còn giảm thiểu sự lão hóa nhiệt trong điều kiện làm việc khắc nghiệt.

4. KẾT LUẬN

Tỷ lệ nhựa phenolic/epoxy và hàm lượng các phụ gia nano B_4C , nanosilica có ảnh hưởng nhiều đến tính chất cơ học và độ bền nhiệt của keo dán để gắn kết composite C-C và composite nhựa nhiệt rắn. Đã xác được tỷ lệ phenolic/epoxy thích hợp là 80/20 để độ bền mỗi dán cho hai loại vật liệu trên đạt giá trị cao nhất. Việc bổ sung 1% B_4C giúp cải thiện độ bền kéo trượt thông qua khả năng giảm bớt thành phần bay hơi và hạn chế khuyết tật của vật liệu, ổn định cấu trúc và giảm co ngót của mỗi dán. Trong khi nanosilica có khả năng tăng cường độ bền kéo và độ bền nhiệt nhờ hiệu ứng gia cường của phụ gia nano

và khả năng tương tác tốt với nhựa nền. Sự kết hợp giữa 1% B_4C và 3% nanosilica cho thấy hiệu quả vượt trội trong việc nâng cao độ bền nhiệt của keo dán, với nhiệt độ bắt đầu phân hủy tăng vượt trội và lượng tro còn lại cao nhất so với mẫu keo dán không có phụ gia.

Kết quả nghiên cứu khẳng định hiệu quả của phụ gia B_4C kết hợp với nanosilica trong việc cải thiện tính chất cơ học và độ bền nhiệt của keo dán trên cơ sở tổ hợp nhựa phenolic/epoxy cho mỗi dán giữa vật liệu composite C-C và composite nhựa nhiệt rắn. Vì vậy, hệ keo dán này có thể ứng dụng trong các điều kiện môi trường khắc nghiệt như trong lĩnh vực công nghiệp quốc phòng và hàng không vũ trụ.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Hợp phần đề án KHCN trọng điểm cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, mã số TĐANQP.03/23-25.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Ko T.H., Kuo W.S., Lu Y.R., "The influence of post-cure on the properties of Carbon/Phenolic resin cured composites and their final carbon/carbon composites," *Polymer Composites*, 21(1), 96-103, 2000.
- [2]. R. Weiss, W. Huettnner, A. Cloos, *Proceedings of the International Conference on Carbon*. Organized by Groupe Francais d'Etude des Carbones (GFEC), Paris, France, 226-229, 1990.
- [3]. Dadras P., Mehrotra G. M., "Joining of Carbon-Carbon Composites by Graphite Formation," *Journal of the American Ceramic Society*, 77(6), 1419-1424, 1994.
- [4]. Appendino P., Casalegno V., Ferraris M., Grattarola M., Merola M., Salvo M., "Joining of C/C composites to copper," *Fusion Engineering and Design*, 66-68, 225-229, 2003.
- [5]. Davis H. O., "Secondary Bonding of Carbon/Carbon Composites," *Journal of Spacecraft and Rockets*, 16(6), 432-435, 1979
- [6]. Cerny Jennifer, Gregory Morscher, "Adhesive Bonding of Titanium to Carbon-Carbon Composites for Heat Rejection Systems," in *Mechanical Properties and Performance of Engineering Ceramics II: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 27(2), 125 - 131, 2008.
- [7]. Wang J., Jiang H., Guo Q., Liu L., Song J., Bai S., Qiao S., "High-Temperature Joining of Carbon/Carbon Composites by an Organic Resin Adhesive," *Journal of Adhesion Science and Technology*, 23(1), 115-123, 2009.
- [8]. Zhang F., Wang G. H., Chen Y. F., Hu C. Q., Sun H. R., Zhang S. C., Fang K., "Effect of additives on bond property for phenolic resin-based adhesive," *Key Engineering Materials*, 697, 485-488, 2016.
- [9]. Jorge Barcena, Maria Asun Mendizabal, "Advanced materials for high temperature application (D3.10)," *Confidential small innovative launcher for Europe*, 1B, 2018.

- [10]. A. R. Bahramanian M. Kokabi, M. H. N. Famili, M. H. Beheshty, "Ablation and thermal degradation behavior of a composite based on resol type phenolic resin: process modeling and experimental," *Polymer*, 47, 3661-3673, 2006.
- [11]. S. Shi, J. Liang, R. He, "Thermal decomposition behavior of silica-phenolic composite exposed to one-sided radiant heating," *Polymer composites*, 36(8), 1557-1564, 2015.
- [12]. Ferraris M., Ventrella A., Salvo M., Avallè M., Pavia F., Martin E., "Comparison of shear strength tests on AV119 epoxy-joined carbon/carbon composites," *Composites Part B: Engineering*, 41(2), 182-191, 2010.
- [13]. Zhang J., Luo R., Yang C., "A multi-wall carbon nanotube-reinforced high-temperature resistant adhesive for bonding carbon/carbon composites," *Carbon*, 50(13), 4922-4925, 2012.
- [14]. Mirzapour A., Asadollahi M. H., Baghshaei S., Akbari M., "Effect of nanosilica on the microstructure, thermal properties and bending strength of nanosilica modified carbon fiber/phenolic nanocomposite," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 63, 159-167, 2014.
- [15]. Bakhshi B., Heydarian M., "Study of mechanical, flame, and water stability of phenolic resin/carbon fiber/nanosilica composites," *Polymer Composites*, 42(8), 3892-3898, 2021.
- [16]. Zhou H., Liu H. Y., Zhou H., Zhang Y., Gao X., Mai Y. W., "On adhesive properties of nano-silica/epoxy bonded single-lap joints," *Materials & Design*, 95, 212-218, 2016.
- [17]. Jiang H., Wang J., Wu S., Wu R., Hu Z., Zhang W., Zhao X., "Study on the property of boron carbide-modified phenol-formaldehyde resin for silicon carbide bonding," *Russian Journal of Applied Chemistry*, 87, 904-908, 2014.
- [18]. Li M., Lu L., Dai Z., Hong Y., Chen W., Zhang Y., Qiao Y., "B₄C-modified SiO₂-phenolic composites for enhanced ablation resistance," *Surface Review and Letters*, 24(08), 1750111, 2017.
- [19]. Zhang F., Hu C. Q., Zhang S. C., Sun H. R., Tian Y., Sun X. K., Chen Y. F., "Effect of B₄C and SiO₂ on Bond Property for Phenolic Resin-Based Adhesive," *Solid State Phenomena*, 281, 959-963, 2018.
- [20]. Chen X., Li S., Chen Z., "Joining of C/C-SiC using boron-modified phenolic resin with SiO₂ and B₄C additives," *Materials at High Temperatures*, 28(1), 28-32, 2011.
- [21]. Wang J., Jiang N., Jiang H., "Effect of the evolution of phenol-formaldehyde resin on the high-temperature bonding," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 29(7), 718-723, 2009.

AUTHORS INFORMATION

**Pham The Long¹, Nguyen Thi Ngoan¹, Vu Thi Hoang Anh¹,
Nguyen Van Thao¹, Trinh Duc Cong², Le Thi Thuy Hang³,
Nguyen The Huu⁴, Luong Nhu Hai¹**

¹Center for High Technology Research and Development, Vietnam Academy of Science and Technology, Vietnam

²Institute of Chemistry, Vietnam Academy of Science and Technology, Vietnam

³Hanoi University of Natural Resources and Environment, Vietnam

⁴Faculty of Mechanical Engineering, Hanoi University of Industry, Vietnam