

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA CARBON NANOTUBE TỚI TÍNH CHẤT CƠ HỌC VÀ NHIỆT CỦA KEO DÁN CHO VẬT LIỆU COMPOSITE CARBON-CARBON VÀ COMPOSITE NHỰA NHIỆT RẮN TRÊN CƠ SỞ TỔ HỢP NHỰA PHENOLIC/EPOXY

STUDY ON THE EFFECT OF CARBON NANOTUBES ON THE MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES
OF ADHESIVES FOR BONDING CARBON-CARBON COMPOSITES AND THERMOSETTING RESIN COMPOSITES
BASED PHENOLIC/EPOXY RESIN BLENDS

Phạm Thế Long¹, Nguyễn Thị Ngoan¹, Nguyễn Tuấn Hồng¹, Nguyễn Văn Thao¹,
Nguyễn Vũ Giang², Lê Thị Thúy Hằng³, Nguyễn Thế Hữu^{4,*}, Lương Như Hải¹

DOI: <http://doi.org/10.57001/huih5804.2025.176>

TÓM TẮT

Nghiên cứu này trình bày ảnh hưởng của hàm lượng carbon nanotube (CNT) đến tính chất cơ học và độ bền nhiệt của keo dán trên cơ sở nhựa phenolic/epoxy dùng để kết dính vật liệu composite carbon-carbon và composite nền nhựa nhiệt rắn. Kết quả cho thấy sự có mặt của CNT góp phần nâng cao đáng kể độ bền kéo của vật liệu làm keo và độ bền kéo trượt của mối dán. Với hàm lượng 0,3% CNT, độ bền kéo trượt của mối dán đạt giá trị lớn nhất (10,2MPa), tăng 24,4% so với mẫu không chứa CNT. Ảnh hiển vi điện tử quét (FESEM) cho thấy khả năng phân tán tốt của CNT trong nền nhựa tại hàm lượng này, góp phần hình thành mạng lưới gia cường hiệu quả ở cấp độ nano. Kết quả phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) cũng đã chứng minh hiệu quả của CNT trong việc nâng cao độ bền nhiệt của keo dán. Mẫu keo dán chứa 0,3% CNT có nhiệt độ bắt đầu phân hủy tăng đáng kể so với mẫu không chứa CNT (nhiệt độ tại thời điểm keo dán tổn hao 5% và 10% khối lượng tăng tương ứng là 21,2°C và 40°C). Đặc biệt, trong thử nghiệm mô phỏng điều kiện làm việc thực tế (nhiệt độ khoảng 2000 - 2200°C trong thời gian 10 giây), mối dán vẫn duy trì được trạng thái kết dính vật liệu composite carbon-carbon và composite nhựa nhiệt rắn sau quá trình thử nghiệm.

Từ khóa: Keo dán, phenolic, epoxy, carbon nanotube, composite carbon-carbon.

ABSTRACT

This study investigates the effect of carbon nanotubes (CNTs) content on the mechanical and thermal properties of phenolic/epoxy resin-based adhesives used to bond carbon-carbon composite to thermosetting resin composites. The results show that the presence of CNTs contributes to significantly improving the tensile strength of the adhesive material and the shear strength of the bond. With 0.3% CNTs content, the tensile strength of the bond reached the maximum value (10.2MPa), increasing by 24.4% compared to the sample without CNTs. Scanning electron microscopy (FESEM) images show the good dispersion of CNTs in the resin matrix at this content, contributing to the formation of an effective reinforcement network at the nanoscale. Thermogravimetric analysis (TGA) results also demonstrated the effectiveness of CNTs in improving the thermal stability of the adhesive. The adhesive sample containing 0.3% CNTs had a significantly increased decomposition onset temperature compared to the sample without CNTs (the temperature at 5% and 10% mass loss of the adhesive increased by 21.2°C and 40°C, respectively). In particular, in the test simulating actual working conditions (temperature about 2000 - 2200°C for 10 seconds), the bond still maintained the adhesion state of carbon-carbon composite materials and thermosetting plastic composites after the test process.

Keywords: Adhesive, phenolic, epoxy, carbon nanotubes, CNTs, composite carbon-carbon.

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

²Viện Khoa học vật liệu, 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: nguyenthehuu@hau.edu.vn

Ngày nhận bài: 21/02/2025

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 22/5/2025

Ngày chấp nhận đăng: 28/5/2025

1. MỞ ĐẦU

Trong ngành công nghiệp quốc phòng cũng như hàng không không gian, nhiều chi tiết phải hoạt động ở điều kiện khắc nghiệt có tải trọng, ma sát lớn và nhiệt độ rất cao, do đó chúng thường được làm từ các loại vật liệu kim loại, hợp kim hoặc composite có tính năng cao. Trong đó, 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]. Composite C-C có độ bền nhiệt cao, chịu sốc nhiệt tốt, hệ số giãn nở nhiệt thấp, độ bền kháng mài và kháng mòn cao, khối lượng riêng thấp và có thể làm việc ổn định trong môi trường nhiệt độ rất cao. Tuy nhiên, vật liệu này có nhược điểm lớn là bề mặt có độ trơn cao, nên khả năng bám dính tương đối kém so với các loại vật liệu composite khác, dẫn đến khó khăn trong việc ghép nối và chế tạo sản phẩm [1, 3-5]. Trong thực tế, nhiều chi tiết trong hệ thống động cơ đẩy của tên lửa, chẳng hạn như họng loa phụt, được chế tạo từ vật liệu composite C-C để chịu được nhiệt độ cực cao [6], trong khi nòng loa phụt - một bộ phận có nhiệm vụ điều hướng và ổn định luồng khí phụt ra - làm từ vật liệu composite nhựa nhiệt rắn (nhựa phenolic), do đó để ghép nối các chi tiết này, cần hệ 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 composite C-C và composite nhựa nhiệt rắn là một yêu cầu quan trọng nhằm đảm bảo hiệu suất và độ bền cho hệ thống động cơ đẩy.

Trong số các hệ keo dán bền nhiệt, tổ hợp nhựa phenolic/epoxy được xem là một lựa chọn tiềm năng nhờ vào sự kết hợp ưu điểm của cả hai thành phần: nhựa phenolic có độ ổn định nhiệt cao, tạo lớp than bảo vệ hiệu quả; nhựa epoxy có độ bám dính tốt và cơ tính cao [7-12]. Để tăng cường hơn nữa tính chất cơ học và nhiệt của tổ hợp nhựa này, việc bổ sung phụ gia nano là một hướng nghiên cứu quan trọng nhằm tận dụng ưu điểm của các phụ gia này trong việc hạn chế các khuyết tật trong vật liệu tổ hợp. Trong số các loại phụ gia nano, carbon nanotube (CNT), đặc biệt là CNT đa tường (MWCNT), có mô đun đàn hồi lên tới 1 TPa và độ bền kéo ~50GPa, đồng thời có khả năng dẫn nhiệt và dẫn điện cao [6, 13-15]. Khi được phân tán đồng đều trong nền nhựa, CNT không chỉ giúp tăng độ bền cơ học, độ dai, mà còn cải thiện khả năng chống nứt và ổn định nhiệt của vật liệu. Một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng việc bổ sung CNT vào nhựa epoxy hoặc nhựa phenolic có thể tăng đáng kể độ bền kéo trượt mối dán, tăng độ bền mỏi và cải thiện khả năng

chịu nhiệt [6, 15]. Hơn nữa, CNT có thành phần và cấu trúc khá tương đồng với vật liệu composite C-C nên có khả năng nâng cao tương tác giữa keo với bề mặt vật liệu, qua đó cải thiện được độ bền mối dán.

Trong nghiên cứu này đã khảo sát ảnh hưởng của CNT đến tính chất cơ học và nhiệt của keo dán trên cơ sở tổ hợp nhựa phenolic/epoxy chứa hỗn hợp phụ gia boron carbide và nanosilica ứng dụng để gắn kết composite C-C với composite nhựa nhiệt rắn, nhằm nâng cao khả năng kết dính và chịu nhiệt độ cao cho mối dán giữa composite C-C và composite nhựa nhiệt rắn trong các chi tiết, bộ phận đòi hỏi làm việc trong điều kiện khắc nghiệt.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu nghiên cứu

- Nhựa phenolic loại novolac (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 (B_4C) (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%;
- Carbon nanotube (Nanomaterials Inc., Mỹ), đường kính ống: 20 - 30nm, độ tinh khiết: 95%;
- Tấm composite carbon-carbon (Graphi Materials, Mỹ) có khối lượng riêng $1,7\text{g/cm}^3$;
- Composite nhựa nhiệt rắn nhựa phenolic sợi carbon (Trung Quốc) có hàm lượng nhựa 20 - 45%.
- Dung môi ethanol, acetone là loại kỹ thuật của Trung Quốc.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

a) Chế tạo keo dán

Hỗn hợp nhựa phenolic và epoxy được trộn hợp với tỷ lệ khối lượng 80/20 trong dung môi ethanol trên thiết bị trộn hợp có cánh khuấy với tốc độ khuấy 60 vòng/phút trong 15 phút.

Phân tán CNT vào hỗn hợp nhựa phenolic/epoxy chứa 3% nanosilica với hàm lượng CNT là 0,1; 0,3 và 0,5% 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 50kHz. Hỗn hợp tiếp tục được bổ sung thêm phụ gia B_4C với các hàm

lượng 1% khối lượng so với khối lượng nhựa trên thiết bị trộn hợp có cánh khuấy trong 15 phút.

b) 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 acetone.

Keo chế tạo 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.

c) 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 5 mm/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.

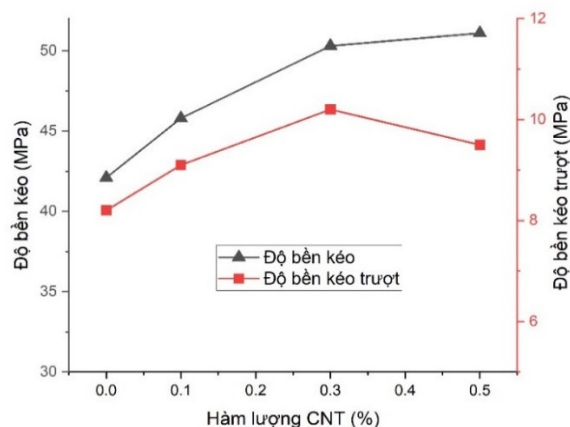
- Thử nghiệm khả năng chịu nhiệt của mối dán ở điều kiện mô phỏng thực tế bằng súng phun nhiệt tại Trung tâm Nghiên cứu và Phát triển công nghệ cao.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của hàm lượng CNT tới tính chất cơ học của keo dán

Ảnh hưởng của hàm lượng CNT đến độ bền kéo của vật liệu chế tạo keo và độ bền kéo trượt của mối dán composite C-C với composite nhựa nhiệt rắn được khảo sát với các hàm lượng CNT lần lượt là 0,1%; 0,3%; 0,5%. Kết quả cho thấy, độ bền kéo của vật liệu tăng dần khi tăng hàm lượng CNT và có sự cải thiện vượt trội so với mẫu composite không có CNT, cho thấy khả năng gia cường độ bền kéo rõ rệt của phụ gia này đối với tổ hợp nhựa phenolic/epoxy. Điều này có thể giải thích, do độ bền kéo và mô đun đàn hồi rất cao của CNT, khi được

phân tán đồng đều trong nhựa, CNT tương tác tốt với nhựa nền, lấp vào các khuyết tật tế vi, cản trở sự phát triển vết nứt trong nền polyme, giúp vật liệu chịu tải tốt hơn và chống lại cơ chế phá hủy dạng giòn thường thấy ở các vật liệu nền nhựa nhiệt rắn [13, 15]. Khi hàm lượng CNT sử dụng là 0,5% độ bền kéo của vật liệu thay đổi không đáng kể so với mẫu sử dụng hàm lượng 0,3% CNT, điều này có thể là do ở đây hàm lượng CNT tăng cao vượt qua giá trị tới hạn dẫn tới khả năng carbon nanotube hay kết tụ, làm giảm tương tác giữa CNT và nhựa nền. Diện tích bề mặt lớn và năng lượng bề mặt của CNT làm chúng khó phân tán đồng đều trong nhựa nền khi hàm lượng của chúng cao hơn, dẫn đến hiện tượng kết tụ bắt đầu xảy ra. Do đó, hiệu quả gia cường của CNT trong trường hợp này đã bị suy giảm.

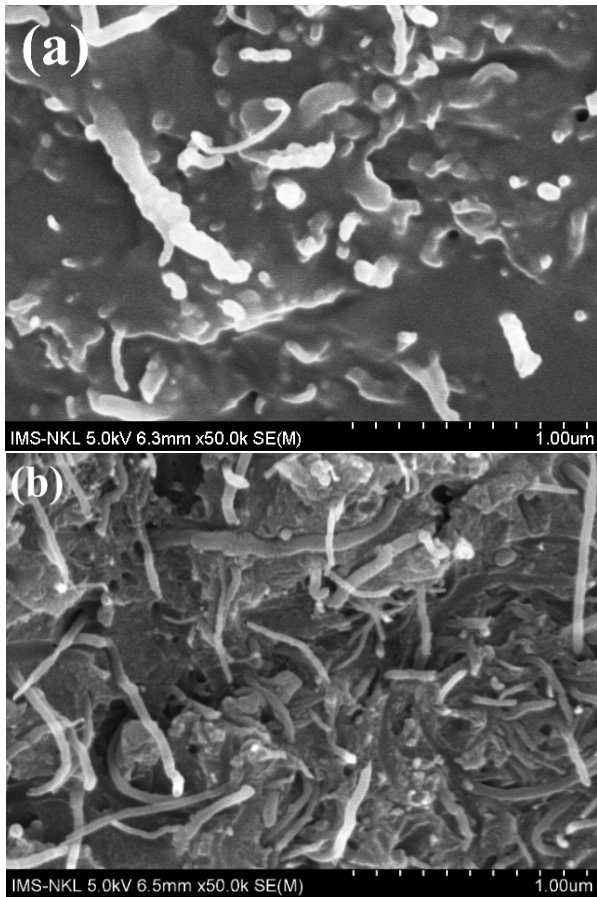


Hình 1. Ảnh hưởng của hàm lượng CNT tới tính chất cơ học của keo dán

Sự cải thiện tính chất cơ học nội tại của vật liệu làm keo cũng có tác động tốt đến độ bền mối dán giữa composite C-C và composite nhựa nhiệt rắn. Độ bền kéo trượt của mối dán composite C-C và composite nhựa nhiệt rắn đạt kết quả cao nhất tại hàm lượng CNT là 0,3%, đạt 10,2MPa (tăng 24,4% so với mẫu keo không chứa CNT). Ở hàm lượng này, CNT được phân tán tốt, không chỉ gia tăng độ bền nội tại của khối keo mà còn tạo mạng lưới hỗ trợ truyền ứng suất hiệu quả tại vùng tiếp giáp keo và bề mặt vật liệu dán - đặc biệt là composite C-C, dẫn đến độ bền kéo trượt được nâng cao. Tuy nhiên khác với kết quả độ bền kéo, khi hàm lượng CNT tăng lên 0,5%, độ bền kéo trượt lại giảm, điều này có thể là do ở hàm lượng CNT cao, độ cứng của keo tăng lên, làm mối dán mất đi độ linh hoạt trở nên dễ dàng bị phá hủy hơn, đồng thời có hiện tượng kết tụ CNT làm giảm khả năng tương tác giữa nhựa nền và phụ gia, dẫn đến độ bền của mối dán bị suy giảm.

Khả năng phân tán của CNT trong nền nhựa ở các hàm lượng khác nhau có thể quan sát thấy ở các ảnh FESEM. Kết quả cho thấy, ở hình 2a với hàm lượng 3%, CNT tương

tác tốt giữa tổ hợp nhựa nền, các cấu trúc CNT dạng ống được bao bọc bởi nhựa nền một cách chặt chẽ tạo điều kiện để vật liệu có khả năng giải tỏa ứng suất tác dụng trên pha gia cường và nâng cao độ bền cho nhựa nền. Đồng thời CNT đóng vai trò cản trở các vết nứt phát triển cũng như tăng khả năng kháng trượt, do đó vừa có tác dụng cải thiện độ bền kéo đồng thời nâng cao độ bền mối dán [6].



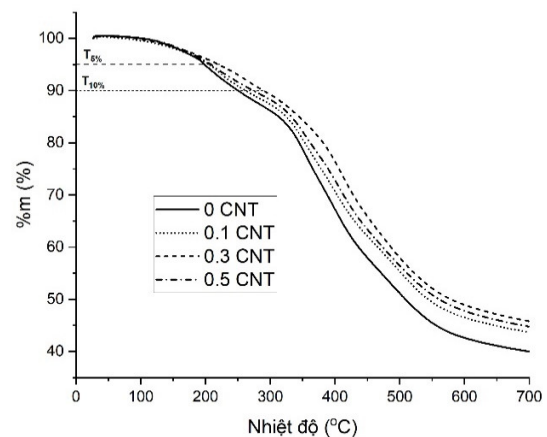
Hình 2. Ảnh SEM bề mặt phá hủy mẫu keo dán chứa 0,3% CNT (a) và 0,5% CNT (b)

Hình 2b cho thấy với mẫu chứa 0,5% CNT có hiện tượng kết tụ, các ống nano carbon tiếp xúc với nhau hình thành các bó, làm giảm hiệu quả tương tác giữa phụ gia và nhựa nền, trong trường hợp này nhiều ống nano carbon hoàn toàn bị kéo ra và không có sự bao phủ của nhựa nền. Sự phân tán không đồng đều và kết tụ dẫn tới hình thành các khuyết tật trong nền polyme và làm giảm hiệu quả gia cường của CNT đối với nền nhựa. Hơn nữa, độ bền mối dán còn ảnh hưởng bởi tương tác của keo dán với từng bề mặt dán, trong trường hợp này là composite C-C và composite nhựa nhiệt rắn nền nhựa phenolic. Sự kết tụ CNT tạo ra các điểm cản trở bề mặt vật liệu composite nhựa nhiệt rắn tiếp xúc với nền phenolic của keo, dẫn đến sự phá hủy mối dán. Do vậy, hàm lượng 0,3%

CNT là phù hợp để đạt được sự phân bố đồng đều trong nền polyme, tránh kết tụ và tạo điều kiện hình thành mạng lưới gia cường hiệu quả ở cấp độ nano, từ đó nâng cao tính chất cơ học cũng như độ bền mối dán cho composite C-C và composite nhựa nhiệt rắn.

3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng CNT tới độ bền nhiệt của keo dán

Trong nghiên cứu này, ảnh hưởng của hàm lượng CNT tới độ bền nhiệt của hệ keo phenolic/epoxy đã được khảo sát, thông qua kết quả phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) các mẫu keo chứa hàm lượng CNT là 0,1; 0,3 và 0,5% khối lượng so với nhựa nền. Các kết quả được thể hiện trên các Hình 3 và Bảng 1. Các thông số đánh giá gồm: *hiệu suất phân hủy 5% khối lượng ($T_{5\%}$) và 10% khối lượng ($T_{10\%}$)* đặc trưng cho thời điểm phân hủy nhiệt bắt đầu xảy ra, và *hàm lượng tro còn lại đến 700°C* đặc trưng cho tính ổn định nhiệt và mức độ tro hóa của vật liệu.



Hình 3. Biểu đồ TGA các mẫu keo dán trên cơ sở nhựa phenolic/epoxy với các hàm lượng CNT khác nhau

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

Hàm lượng CNT (%)	Nhiệt độ bắt đầu phân hủy (°C)		Hàm lượng tro đến 700°C (%)
	$T_{5\%}$	$T_{10\%}$	
0	199,5	250,3	39,99
0,1	206,3	262,5	43,69
0,3	220,7	290,3	45,79
0,5	209,6	274,2	44,76

Kết quả TGA cho thấy, sự có mặt của CNT đã có tác dụng nâng cao đáng kể độ bền nhiệt của hệ keo so với mẫu không chứa CNT. Khi tăng hàm lượng CNT từ 0,1% đến 0,3%, các giá trị $T_{5\%}$ và $T_{10\%}$ đều tăng đáng kể, cụ thể với mẫu keo chứa 0,3% CNT giá trị $T_{5\%}$ đạt 220,7°C, giá trị $T_{10\%}$ đạt 290,3°C, tăng lần lượt 21,2°C và 40°C so với mẫu

keo không chứa CNT. Điều này cho thấy CNT đã làm quá trình phân hủy nhiệt của nhựa bị chậm lại đáng kể. Hiện tượng này có thể được giải thích là do CNT có diện tích bề mặt riêng lớn và tương tác tốt với nhựa nền, khi quá trình phân hủy nhiệt xảy ra chúng kết hợp với cấu trúc tro sinh ra để tạo thành lớp chắn nhiệt có mật độ cao và bền vững hơn, qua đó làm giảm sự khuếch tán và cản trở quá trình thoát khí dễ cháy sinh ra từ phản ứng phân hủy [13]. Ngoài ra chênh lệch nhiệt độ giữa mẫu có chứa CNT với mẫu không chứa CNT tại thời điểm tổn hao 10% khối lượng ($\Delta T = 40^\circ\text{C}$) cao hơn so với tại thời điểm tổn hao 5% khối lượng ($\Delta T = 21,2^\circ\text{C}$) chứng tỏ quá trình phân hủy nhiệt càng kéo dài tốc độ phân hủy nhiệt của mẫu càng chậm lại, cho thấy việc bổ sung CNT vào thành phần keo có tác dụng tăng độ ổn định nhiệt của mối dán dưới tác dụng của nhiệt độ cao.

Bên cạnh đó, hàm lượng tro hóa đến 700°C của các mẫu keo chứa CNT đều tăng đáng kể so với mẫu không chứa CNT, nhất là mẫu keo chứa 0,3% CNT, hàm lượng tro hóa thu được tăng tới 5,8%. Điều này cho thấy khi có mặt CNT làm tăng mật độ cấu trúc lớp tro sinh ra, giảm độ co ngót của keo và ngăn cản sự sinh ra các thành phần dễ bay hơi, từ đó làm mối dán khó bị phá hủy ở nhiệt độ cao hơn.

Với mẫu keo chứa 0,5% CNT, các thông số nhiệt lại có xu hướng giảm nhẹ. Nguyên nhân là do hiện tượng kết tụ CNT xảy ra như đã chỉ ra trong khảo sát cấu trúc hình thái. Các kết tụ này gây ra nhiều khuyết tật hơn cho lớp tro sinh ra và làm giảm hiệu quả che chắn. Mặt khác, CNT có độ dẫn nhiệt cao nên khi hàm lượng sử dụng tăng cao sẽ làm nhiệt lượng truyền vào nền nhựa nhanh hơn dẫn đến quá trình phân hủy nhiệt xảy ra dễ dàng hơn. Hơn nữa điều này còn làm giảm hiệu quả cách nhiệt của lớp tro sinh ra. Do đó, hàm lượng CNT sử dụng trong keo là 0,3% là hàm lượng phù hợp để nâng cao độ bền nhiệt cho keo trên cơ sở tổ hợp nhựa phenolic/epoxy.

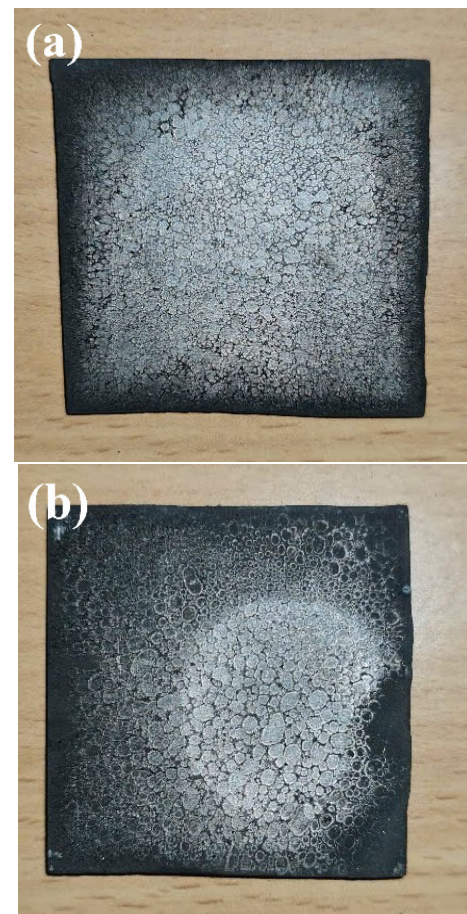
3.3. Ảnh hưởng của CNT tới độ bền nhiệt của keo ở điều kiện mô phỏng thực tế

Để đánh giá khả năng chịu nhiệt của mối dán ở điều kiện thực tế, nhóm nghiên cứu đã tiến hành thử nghiệm đốt các mẫu thử nghiệm là tấm vật liệu composite C-C được dán với composite nhựa nhiệt rắn bằng mẫu keo không chứa CNT và mẫu keo có chứa 0,3% CNT, bằng mô phỏng theo điều kiện làm việc thực tế của cụm loa phụt trong tên lửa với các điều kiện thử nghiệm như sau: Nhiệt độ luồng phụt: $2000 - 2200^\circ\text{C}$, áp suất luồng phụt: 6 bar, thời gian đốt: 10 giây. Ngoài ra bột Al_2O_3 được bổ sung vào luồng phụt để mô phỏng các hạt rắn sinh ra trong quá trình cháy của nhiên liệu tên lửa.

Tổn hao khối lượng của mẫu keo sau quá trình thử nghiệm được xác định như sau: Cân khối lượng tấm composite C-C (m_1) và tấm composite nhựa nhiệt rắn (m_2), tiến hành dán hai tấm vật liệu trên bằng mẫu keo cần khảo sát, cân tổng khối lượng của mẫu thu được (m_3). Sau quá trình thử nghiệm theo điều kiện mô phỏng thực tế đã nêu ở trên, cân lại khối lượng của mẫu (m_4). Tổn hao khối lượng của mẫu keo được xác định theo công thức dưới đây:

$$\%m = \frac{m_4 - m_3}{m_3 - m_1 - m_2} \times 100\%$$

Kết quả thu được trình bày trong hình 4 và bảng 2.



Hình 4. Hình ảnh lớp keo sau thử nghiệm mô phỏng thực tế: không chứa CNT (a) và chứa 0,3% CNT (b)

Bảng 2. Các kết quả thu được sau thử nghiệm mô phỏng thực tế

Mối dán sử dụng keo	Tổn hao khối lượng (%)	Tình trạng mối dán
Keo không chứa CNT	19,99	Không bị phá hủy
Keo chứa 0,3% CNT	16,73	Không bị phá hủy

Sau thử nghiệm mô phỏng điều kiện làm việc thực tế đối với mối dán vật liệu composite C-C và composite nhựa nhiệt rắn cho thấy với thời gian làm việc ngắn (~10 giây)

cả hai mối dán đều không bị phá hủy. Điều này cho thấy khả năng duy trì bám dính tốt của loại keo này đối với hai bề mặt dán là composite C-C và composite nhựa nhiệt rắn ở điều kiện hoạt động thực tế của cụm loa phụt trong tên lửa. Khối lượng mất đi tức thời sau 10 giây của mẫu keo chứa CNT thấp hơn so với mẫu không chứa CNT, điều này càng khẳng định hiệu quả của CNT làm hạn chế quá trình phân hủy nhiệt của nhựa nền, hoàn toàn phù hợp với kết quả phân tích nhiệt trọng lượng ở trên. So sánh hình thái bề mặt lớp keo không chứa CNT và mẫu chứa 0,3% CNT sau thử nghiệm cho thấy, quá trình phân hủy nhiệt sinh ra một vùng màu trắng trên bề mặt, đó là B_2O_3 được sinh ra từ phản ứng của B_4C với các hợp chất dễ bay hơi ở nhiệt độ cao [16]. Oxit này sinh ra dưới dạng lỏng có khả năng thấm ướt bề mặt dán qua đó tạo hiệu ứng che chắn ngăn cản quá trình phân hủy nhiệt tiếp tục xảy ra. Hình 4 cho thấy lớp vật chất này sinh ra trên bề mặt keo chứa CNT không bị lan rộng như loại keo không chứa CNT, do CNT có tác dụng tăng mật độ rào cản làm các thành phần dễ bay hơi sinh ra khó khăn hơn và giảm khả năng khuếch tán, do đó B_2O_3 sinh ra chỉ sinh ra tập trung ở vùng mẫu bị nguồn nhiệt chiếu thẳng vào.

4. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu cho thấy việc bổ sung một lượng nhỏ CNT vào hệ keo phenolic/epoxy đã mang lại hiệu quả rõ rệt trong việc cải thiện cả tính chất cơ học lẫn độ bền nhiệt của vật liệu. Khi hàm lượng CNT tăng đến 0,3% khối lượng, độ bền kéo của vật liệu và độ bền kéo trượt của mối dán composite C-C với composite nhựa nhiệt rắn đều tăng đáng kể, cho thấy hiệu quả gia cường nổi bật của CNT trong việc nâng cao khả năng chịu tải và độ bền bám dính của keo đối với hai bề mặt cần dán. Tuy nhiên, khi hàm lượng CNT tăng lên 0,5%, sự phân tán không đồng đều và hiện tượng kết tụ bắt đầu xảy ra, dẫn đến suy giảm tính chất cơ học của hệ keo. Kết quả TGA cho thấy sự có mặt của CNT giúp hệ keo có khả năng chống phân hủy nhiệt tốt hơn nhờ tạo thành cấu trúc tro bền vững và rào chắn nhiệt hiệu quả hơn. Mẫu keo chứa 0,3% CNT có độ bền nhiệt cao nhất, với nhiệt độ ở tổn hao 5% và 10% khối lượng tăng tương ứng là 21,2°C và 40°C so với mẫu keo không chứa CNT. Đây là minh chứng cho thấy CNT không chỉ đóng vai trò gia cường cơ học mà còn góp phần nâng cao đáng kể độ ổn định nhiệt của vật liệu làm keo. Đặc biệt, khi thử nghiệm mô phỏng điều kiện thực tế ở nhiệt độ 2000 - 2200°C trong 10 giây, mối dán sử dụng keo chứa 0,3% CNT vẫn giữ nguyên trạng thái kết dính, có tổn hao khối lượng thấp hơn và bề mặt bền vững hơn so với mẫu không chứa CNT. Việc hình thành lớp oxit B_2O_3 tập trung ở vùng chịu nhiệt trực tiếp và không lan rộng cho thấy

CNT có vai trò nâng cao hiệu quả chắn nhiệt cục bộ và duy trì tính toàn vẹn của mối dán. Do đó, hàm lượng 0,3% CNT là tối ưu, giúp hệ keo phenolic/epoxy đạt được sự cân bằng giữa tính chất cơ học, độ bền nhiệt và khả năng chống phá hủy trong điều kiện làm việc khắc nghiệt, phù hợp với các ứng dụng kết cấu đòi hỏi cao trong lĩnh vực hàng không vũ trụ và công nghiệp quốc phòng.

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, in 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]. Srivastava V. K., "Effect of carbon nanotubes on the strength of adhesive lap joints of C/C and C/C-SiC ceramic fibre composites," *International journal of adhesion and adhesives*, 31(6), 486-489, 2011.
- [7]. 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.
- [8]. 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.
- [9]. 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.
- [10]. Jorge Barcena, Maria Asun Mendizabal, "Advanced materials for high temperature application (D3.10)," *Confidential small innovative launcher for Europe*, Issue 1B, 2018.
- [11]. 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.

[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]. Yeh M. K., Tai N. H., Liu J. H., "Mechanical behavior of phenolic-based composites reinforced with multi-walled carbon nanotubes," *Carbon*, 44(1), 1-9, 2006.

[15]. Eslami Z., Yazdani F., Mirzapour M. A., "Thermal and mechanical properties of phenolic-based composites reinforced by carbon fibres and multiwall carbon nanotubes," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 72, 22-31, 2015.

[16]. 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.

AUTHORS INFORMATION

**Pham The Long¹, Nguyen Thi Ngoan¹, Nguyen Tuan Hong¹,
Nguyen Van Thao¹, Nguyen Vu Giang², 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 Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology, Vietnam

³Hanoi University of Natural Resources and Environment, Vietnam

⁴Faculty of Chemical Technology, Hanoi University of Industry, Vietnam