

NGHIÊN CỨU BIẾN TÍNH SỢI CACBON NGẮN BẰNG PHƯƠNG PHÁP TRÙNG NGỪNG TẠI CHỖ ỨNG DỤNG CHẾ TẠO VẬT LIỆU COMPOSITES TRÊN NỀN NHỰA PHENOL-FORMALDEHYDE

Đến tòa soạn 21-05-2025

Nguyễn Hữu Đạt¹, Trần Hữu Trung¹, Mai Đức Huỳnh¹, Trần Thị Mai¹,
Nguyễn Thị Thu Trang¹, Đỗ Văn Công¹, Nguyễn Tiến Minh¹, Lương Như Hải²,
Nguyễn Tuấn Hồng², Nguyễn Văn Thao², Nguyễn Vũ Giang^{1*}

¹Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Trung tâm Nghiên cứu và phát triển Công nghệ cao, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

*E-mail: vugiang.lit@gmail.com

SUMMARY

THE SURFACE MODIFICATION OF SHORT CARBON FIBERS VIA IN-SITU POLYMERIZATION FOR APPLICATION IN FABRICATION OF PHENOL-FORMALDEHYDE-BASED COMPOSITES

In this research, the short carbon fibers with a length below 100 μm and a diameter of 7 μm were undergone surface modification through two steps: surface oxidation and followed by in situ polymerization to form a polymer coating. Then, these fibers were blended with phenol-formaldehyde resin in resol form to evaluate the mechanical properties of the resulting material. Mechanical properties such as tensile strength, flexural strength, hardness and impact resistance were determined to compare the properties between phenol-formaldehyde resin-based composites reinforced with short carbon fibers before and after modification. The interaction between the resin and short carbon fibers was analyzed by SEM. The results showed that with a fiber content of 30%, the phenol-formaldehyde resin-based composites reinforced with short carbon fibers modified by in situ polymerization gave the highest mechanical properties. In particular, the tensile strength reached up to 108,3 MPa, flexural strength 113,7 MPa, Shore D hardness 91,3 and impact strength 91,2 J/m². Morphological analysis showed that at 30% fiber content, modified carbon fibers were evenly dispersed in the resin matrix, creating good interaction between fibers and resin matrix without segregation.

Keywords: Polyme composite, Carbon fiber, Surface modification, In-situ polymerization.

1 MỞ ĐẦU

Nhu cầu về vật liệu polymer compozit đáp ứng được điều kiện làm việc khắc nghiệt như hàng không vũ trụ đang ngày càng thu hút sự quan tâm của các nhà nghiên cứu và phát triển công nghệ. Vật liệu này thể hiện là một ứng cử viên sáng giá để thay thế vật liệu kim loại với những tính chất ưu việt như có trọng lượng nhẹ,

độ bền cơ học cao, độ giòn thấp, khả năng chịu hoá chất, chịu mài mòn tốt và có thể hoạt động ổn định ở nhiệt độ cao [1]. Nhựa phenolic resol là một trong những chất nền phổ biến trong vật liệu compozit chịu tải mòn ở nhiệt độ cao nhờ khả năng chống mài mòn và duy trì lớp cốc hóa hiệu quả [2-7]. Đây là một loại nhựa nhiệt rắn thuộc nhóm hợp chất cao phân tử có thể chuyển sang cấu trúc không gian ba

chiều dưới tác động của nhiệt độ hoặc phản ứng hóa học. Nhựa nhiệt rắn không thể nóng chảy hay hòa tan trở lại, đồng thời tạo thành than và phân hủy nhiệt khi gia công ở nhiệt độ cao. Nhờ đó, khi tiếp xúc với nguồn nhiệt, nhựa phenolic hấp thụ nhiệt ở giai đoạn đầu, phân hủy thành than và hình thành một lớp cách nhiệt. Số lượng lớn các vòng thơm trong cấu trúc của nhựa phenolic resol giúp nâng cao hiệu suất cacbon hóa, đồng thời tăng khả năng tạo than. Nhờ đặc tính giữ than tốt, nhựa phenolic resol trở thành lựa chọn lý tưởng cho các ứng dụng chịu tải mòn của các vật liệu ứng dụng trong lĩnh vực hàng không vũ trụ và an ninh quốc phòng. Trong các vật liệu polyme compozit trên nền phenol ứng dụng cho các động cơ phóng hàng không vũ trụ, các vật liệu polyme được thêm cốt sợi gia cường chuyên biệt như sợi silica, basalt, sợi cacbon... để nâng cao độ ổn định nhiệt, khả năng chịu tải mòn ở nhiệt độ cao và tính chất cơ học của vật liệu compozit [8]. Sợi cacbon có ba loại chính gồm sợi cacbon hóa chưa hoàn thiện (nhiệt độ xử lý sợi khoảng 500 °C); sợi cacbon hóa (nhiệt độ xử lý 500 – 1500 °C) và sợi graphit hóa (nhiệt độ xử lý 2000 – 3000 °C). Sợi cacbon có ưu điểm là mô đun đàn hồi cao (khoảng 200 – 300 GPa), trong khi khối lượng riêng thấp (thấp hơn sợi thủy tinh nhưng cao hơn sợi kevlar), hệ số giãn nở nhiệt thấp, có khả năng cách điện, cách nhiệt, chịu môi trường hóa chất tốt. Nếu sử dụng sợi cacbon ngắn làm vật liệu gia cường và giải quyết tốt kỹ thuật phân tán trong nhựa nền sẽ cải thiện được nhiều tính chất như cơ lý, độ mài mòn cũng như khả năng chịu nhiệt của vật liệu [11]. Tuy nhiên trên thực tế, khả năng thấm ướt, phân tán và bám dính của sợi cacbon với nhựa nền thường không tốt do khác nhau về bản chất hóa học và sức căng bề mặt. Do đó, cải thiện khả năng phân tán của

sợi cacbon cũng như khả năng tương tác và bám dính của sợi với nhựa nền sẽ là chìa khóa quyết định tính chất của vật liệu compozit thu được.

Nghiên cứu này tập trung xử lý và biến tính bề mặt sợi cacbon bằng oxy hóa bởi HNO_3 trước khi tiến hành trùng ngưng tại chỗ nhựa phenolic trên bề mặt sợi cacbon để không phá vỡ cấu trúc cơ bản của sợi cacbon và tạo ra một lớp nhựa PF trên bề mặt sợi nhằm cải thiện tương thích với nền nhựa. Ảnh hưởng của sợi trước và sau khi biến tính đến tính chất cơ học và hình thái cấu trúc của vật liệu polymer compozit cũng được làm sáng tỏ.

2 THỰC NGHIỆM

2.1 Nguyên liệu

Nhựa phenolic của hãng Resitan- Iran (mã hiệu RIL 1002) là nhựa phenolic dạng resol có độ nhớt tại 20 °C là 1100-1400 cP, khối lượng riêng 1,2 g/cm³. Sợi cacbon ngắn (SCF) là sản phẩm thương mại của hãng Easycocomposites (Anh) có đường kính sợi 7 μm, khối lượng thể tích là 400 g/dm³, với hàm lượng cacbon > 98%, kích thước sợi 100 μm; Phenol, formandehit, polyvinyl butyral, NH_3 là sản phẩm thương mại của công ty Sigma Aldrich (Mỹ).

2.2 Biến tính sợi cacbon

Sợi cacbon ngắn ban đầu (oSCF) được sấy khô ở 120 °C để loại bỏ hơi nước, sau đó, chính xác 5g ± 1% sợi được cho vào 200 ml axit HNO_3 5M, khuấy hỗn hợp liên tục trong 30 phút và siêu âm trong 30 phút tiếp theo ở nhiệt độ phòng. Tiếp theo, sợi được lọc rửa trên thiết bị lọc hút chân không đồng thời rửa bằng nước cất đến pH trung tính, cuối cùng sợi được sấy khô ở nhiệt độ 80 °C trong 24 giờ thu được sợi cacbon ngắn oxi hoá bề mặt (sSCF). Sợi cacbon ngắn sau khi oxi hoá

bề mặt (sSCF) được biến tính bằng phương pháp phủ polyme. Quá trình được tiến hành tuần tự như sau: 5g sợi sSCF cùng dung dịch formaldehyde 7% được siêu âm trong 30 phút ở nhiệt độ phòng, sau đó được gia nhiệt lên 70 °C và khuấy ở tốc độ 100 vòng/phút. Tiếp đó, phenol và polyvinyl butyral đã được làm nóng chảy ở 70 °C được thêm vào hỗn hợp với tỉ lệ mol giữa formaldehyde /phenol/ polyvinyl butyral lần lượt là 1,2/1/0,02; bổ sung thêm 4% dung dịch NH₃ làm xúc tác cho phản ứng tổng hợp nhựa phenolic dạng resol. Phản ứng được duy trì nhiệt độ 70 °C, 100 vòng/phút trong 15 phút sau đó nâng đồng thời nhiệt độ phản ứng lên 80 °C và tốc độ khuấy lên 120 vòng/phút và duy trì phản ứng trong 30 phút. Cuối cùng, hỗn hợp được lọc rửa bằng hỗn hợp cồn/nước (tỷ lệ 1/1 theo thể tích) để loại bỏ polyme dư (chưa tương tác được với bề mặt sợi), thu được sợi đã được biến tính bằng phương pháp phủ polyme (mSCF).

2.3 Chế tạo vật liệu compozit

Sợi cacbon ngắn được phối trộn vào nhựa nền phenolic theo tỷ lệ 70/30 theo khối lượng (tương đương khoảng 4/7 theo thể tích) trên thiết bị trộn polyme độ nhớt cao có gia nhiệt với tốc độ khuấy 120 vòng/phút trong 20 phút cho đến khi sợi cacbon được phân tán trong hỗn hợp nhựa phenolic. Sau đó mẫu được loại bỏ dung môi bay hơi trong thiết bị sấy chân không ở 80 °C trong 4 giờ. Cuối cùng, hỗn hợp sợi nhựa được đưa vào khuôn và ép dưới áp suất 50 MPa và gia nhiệt đến 150 °C trong 1 giờ.

2.4 Phương pháp nghiên cứu

Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) của sợi cacbon được đo bằng máy quang phổ FTIR Nicolet/Nexus 670 (Madison, WI, USA).

Độ nhớt của vật liệu được đo bằng thiết bị viscometer NDJ-IC (Trung Quốc) với dải đo từ 50 đến 2.000.000 cP.

Hình thái cấu trúc bề mặt vật liệu được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử phát xạ trường (FESEM) trên máy HITACHI S-4800.

Các tính chất cơ lý như độ bền kéo đứt và độ bền uốn được xác định bằng thiết bị thử nghiệm cơ lý vật liệu đa năng SHIMADZU (Nhật Bản). Thử nghiệm độ bền kéo đứt tuân theo tiêu chuẩn ASTM D638, trong khi độ bền uốn được thực hiện theo tiêu chuẩn ASTM D790. Độ bền va đập được xác định trên thiết bị Testresources theo tiêu chuẩn ASTM D256.

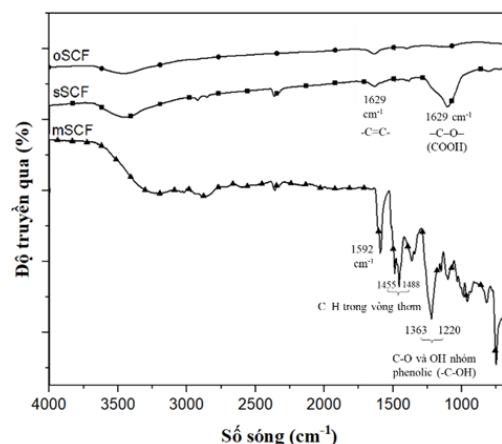
Các phép phân tích và thử nghiệm đánh giá được thực hiện tại Viện Khoa học Vật liệu.

3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Tính chất lý hóa của sợi cacbon ngắn

3.1.1 Phổ hồng ngoại FT-IR

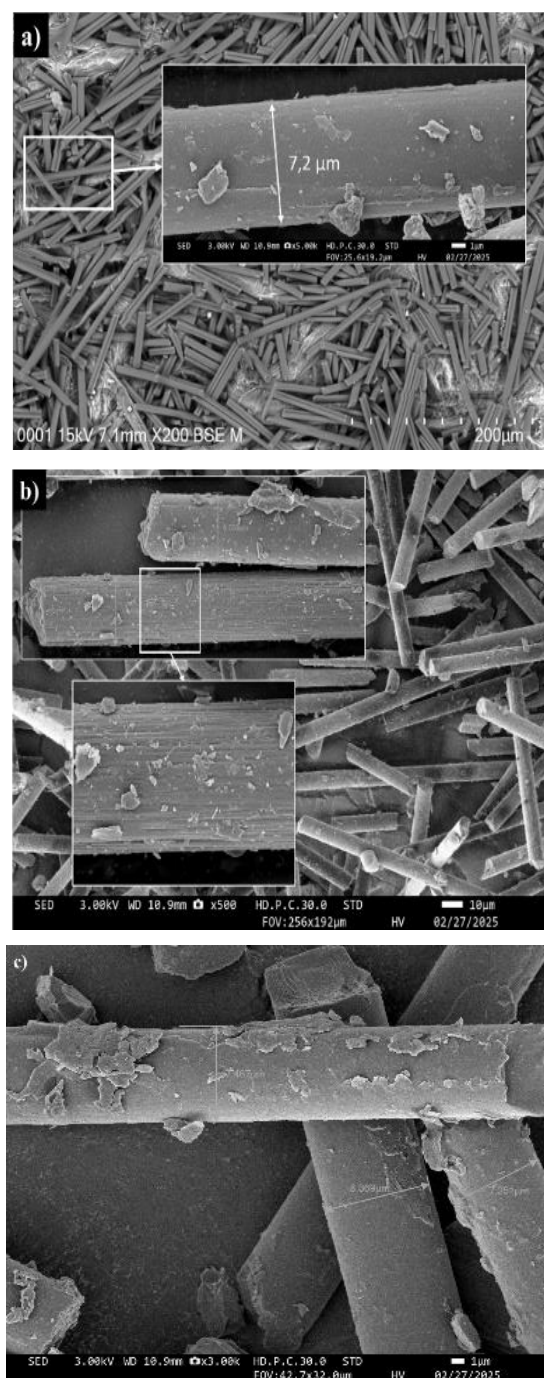
Hình 1 thể hiện phổ hồng ngoại FT-IR của sợi cacbon ngắn (oSCF), sau khi oxi hóa/xử lý bề mặt bằng axit HNO₃ (sSCF) và sau khi được phủ polyme (mSCF).



Hình 1. Phổ hồng ngoại FT-IR của mẫu oSCF, sSCF, mSCF.

Phổ FTIR của sợi oSCF có xuất hiện đỉnh tại 1629 cm^{-1} , đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết $\text{C}=\text{C}$ -. Sau khi được xử lý bề mặt bằng HNO_3 , trên phổ sSCF cho thấy cấu trúc của sợi cacbon ngắn có sự thay đổi cường độ của dao động tại số sóng 3432 cm^{-1} của nhóm -OH trở nên mạnh hơn. Hơn nữa, một pic mới tại 1742 cm^{-1} ứng với dao động của liên kết $\text{C}=\text{O}$ trong nhóm cacboxyl (-COOH) và tại 1162 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết -C-O trong nhóm -COOH . Như vậy, sau khi được xử lý, bề mặt sợi cacbon ngắn đã được oxi hóa và hình thành nên các nhóm chức phân cực, tạo điều kiện cho lớp phủ polyme được tạo thành từ phản ứng trùng ngưng của polyme phenol-formadehit dễ dàng bám trên bề mặt của sợi. Phổ FTIR của mẫu mSCF cho thấy xuất hiện các pic mới với cường độ mạnh đặc trưng cho nhựa phenol-fomandehit. Trong đó, dao động tại số sóng 1592 cm^{-1} đặc trưng cho cấu trúc vòng thơm có trong nhựa phenol-fomandehit, cùng với dao động biến dạng của liên kết C-H trong vòng thơm tại $1455\text{--}1488\text{ cm}^{-1}$, xác nhận sự có mặt của khung cấu trúc phenyl. Đặc biệt, dao động hóa trị của liên kết C-O và OH trong nhóm phenolic (-C-OH) xuất hiện trong vùng $1220\text{--}1363\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho nhựa phenolic. Bên cạnh đó, dao động uốn của liên kết C-H trong nhóm methylene ($\text{-CH}_2\text{-}$) xuất hiện ở 990 cm^{-1} , cho thấy sự tạo thành mạng lưới polyme thông qua cầu nối methylene. Ngoài ra, phổ FTIR còn ghi nhận dao động hóa trị của liên kết C-O-C trong vùng 1100 cm^{-1} , liên quan đến sự hình thành cấu trúc ether (-C-O-C-) trong quá trình trùng ngưng [9–16]. Như vậy, các kết quả phân tích phổ FTIR cho thấy cấu trúc của sợi cacbon ngắn có sự thay đổi và lớp phủ từ nhựa phenolic đã được hình thành trên bề mặt sợi.

3.1.2 Ảnh SEM của sợi cacbon ngắn



Hình 2. Ảnh SEM của a) mẫu sợi oSCF; b) mẫu sợi sSCF, c) mẫu sợi mSCF

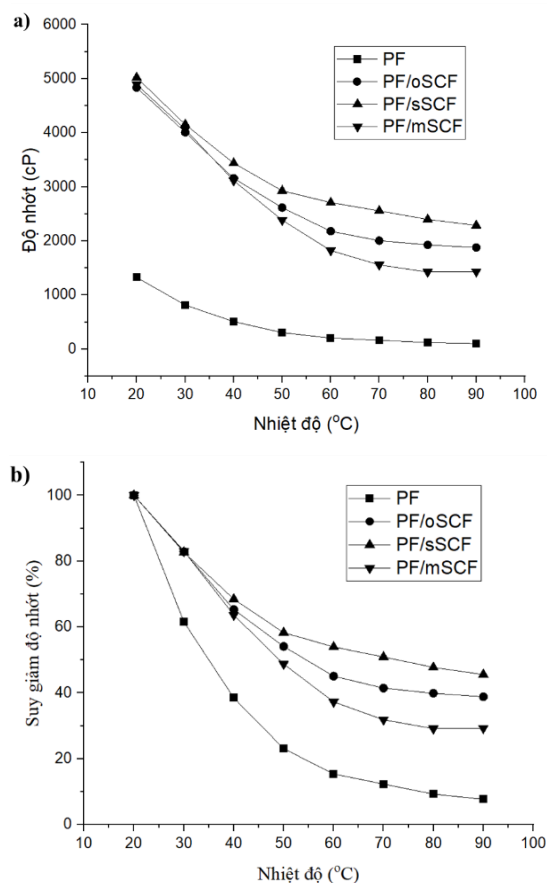
Hình thái cấu trúc của sợi SCF ban đầu, sau khi được xử lý bề mặt và sau khi được biến tính bằng phương pháp phủ hữu cơ bề mặt được thể hiện trên hình 2. Hình 2a là ảnh SEM của sợi cacbon ban đầu cho

thấy ban đầu sợi có đường kính là 7,27 μm và bề mặt trơn nhẵn. Sự trơn nhẵn của bề mặt sợi giúp nó có khả năng phân tán tốt với nhựa nền. Tuy nhiên, cấu trúc này có tương tác với nhựa nền yếu khiến hiệu quả cải thiện khả năng cơ lý của vật liệu composit không cao. Bằng phương pháp xử lý oxi hóa, sợi cacbon có sự thay đổi lớn về hình thái bề mặt vật liệu. Sự thay đổi được thể hiện trên hình 2b với đường kính sợi có sự giảm nhẹ từ 7,27 μm xuống còn khoảng 6,93-7,04 μm và bề mặt trở nên nhám hơn giúp gia tăng diện tích bề mặt của sợi, nhờ đó cải thiện khả năng tương tác giữa nhựa nền và sợi cacbon. Một lợi ích khác của quá trình oxi hóa và xử lý bề mặt bằng HNO_3 là giúp gắn các nhóm chức hoạt động như ($-\text{O}-\text{C}-$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$) trên bề mặt của sợi, tăng cường khả năng thấm ướt của sợi cacbon với nhựa nền cũng như tăng khả năng phản ứng với chất biến tính hữu cơ [17-19]. Ảnh SEM của mẫu mSCF trên hình 2c cho thấy, bề mặt xuất hiện các lớp hữu cơ bao quanh bề mặt sợi, đường kính sợi cũng có sự thay đổi từ 6,93-7,04 μm tăng lên 7,25-8,37 μm . Kết hợp với các kết quả thu được từ phân tích FTIR, có thể khẳng định sự có mặt của lớp phủ hữu cơ trên bề mặt của sợi cacbon.

3.2 Ảnh hưởng sợi cacbon ngắn đến tính chất lưu biến của vật liệu polyme composit PF/SCF trước khi đóng rắn

Độ nhớt của các mẫu composit là một thông số quan trọng thể hiện sự tương tác của nhựa nền phenolic và cốt sợi gia cường, đó cũng là một thông số dự đoán khả năng phân tán của cốt sợi vào nhựa nền.

Hình 3 thể hiện giản đồ thay đổi độ nhớt theo nhiệt độ của các mẫu polyme composit với nhựa nền là PF và các sợi cacbon phân tán khác nhau như oSCF, sSCF, mSCF. Các thử nghiệm được thực hiện tại các khoảng nhiệt độ từ 20 đến 90 $^{\circ}\text{C}$.



Hình 3 a) Độ nhớt (cP) của các mẫu PF; PF/oSCF; PF/sSCF và PF/mSCF tại các nhiệt độ khác nhau b) Sự thay đổi độ nhớt (%) theo nhiệt độ của mẫu PF; PF/oSCF; PF/sSCF và PF/mSCF

Nhìn chung, sự có mặt của chất độn gia cường dẫn tới sự gia tăng độ nhớt của hỗn hợp, đặc biệt với sợi cacbon ngắn có diện tích bề mặt trên khối lượng lớn và cấu trúc dạng sợi với tỉ lệ chiều dài/đường kính lớn ($\approx 100/7$ theo thông số nhà cung cấp). Trong khoảng nhiệt độ 20-40 $^{\circ}\text{C}$, độ nhớt của composit có sự khác biệt không đáng kể và đều cao hơn so với mẫu PF. Khi nhiệt độ tăng lên (> 40 $^{\circ}\text{C}$), sự thay đổi độ nhớt diễn ra rõ rệt theo xu hướng giảm dần và xảy ra trật tự sắp xếp như sau: $\text{PF} < \text{PF/mSCF} < \text{PF/oSCF} < \text{PF/sSCF}$. Khi nhiệt độ tăng dần, các lực liên kết yếu như liên kết Van der Waals, liên kết hydro giữa các chuỗi polyme bị suy yếu, làm giảm sự cản trở chuyển động

của chuỗi polyme giúp chúng di chuyển dễ dàng hơn và giảm ma sát nội tại trong hệ, từ đó làm giảm độ nhớt. Ở nhiệt độ cao, polyme PF như một chất bôi trơn trong hỗn hợp PF/SCF. Cùng với đó, khi nhiệt độ tăng lên, lớp phủ polyme trên bề mặt sợi mSCF trở nên linh động hơn và các nhóm hoạt động đã được tương tác với lớp phủ khiến độ nhớt của hỗn hợp PF/mSCF xuống thấp hơn so với mẫu PF/sSCF.

Với mẫu PF/sSCF, mức độ ổn định độ nhớt tốt duy trì ở mức 3000 cP (tương đương 45% so với độ nhớt ở 20 °C). Một giả thiết khác có thể giải thích cho hiện tượng này là do mẫu sợi sau khi oxi hóa có diện tích bề mặt lớn và khi nhiệt độ tăng lên, các nhóm hoạt động chưa ghép đôi sau quá trình oxi hóa có thể có tương tác hóa học hoặc vật lý với nhựa nền phenolic, dẫn tới năng lượng bề mặt của sợi tăng, kéo theo độ nhớt nhiệt động của vật liệu ở trạng thái lỏng tăng cao [20–25]. Độ nhớt ổn định của hỗn hợp PF/sSCF khi thay đổi nhiệt độ cho thấy sự tương tác tốt giữa sợi và nhựa nền. Tuy nhiên, các tương tác này cũng có thể làm giảm khả năng phân tán của sợi cacbon trong nhựa.

3.3 Tính chất cơ học của vật liệu polyme compozit PF/SCF

Bảng 1 trình bày các tính chất cơ học của vật liệu polyme compozit PF, PF/oSCF, PF/sSCF, và PF/mSCF. Kết quả cho thấy,

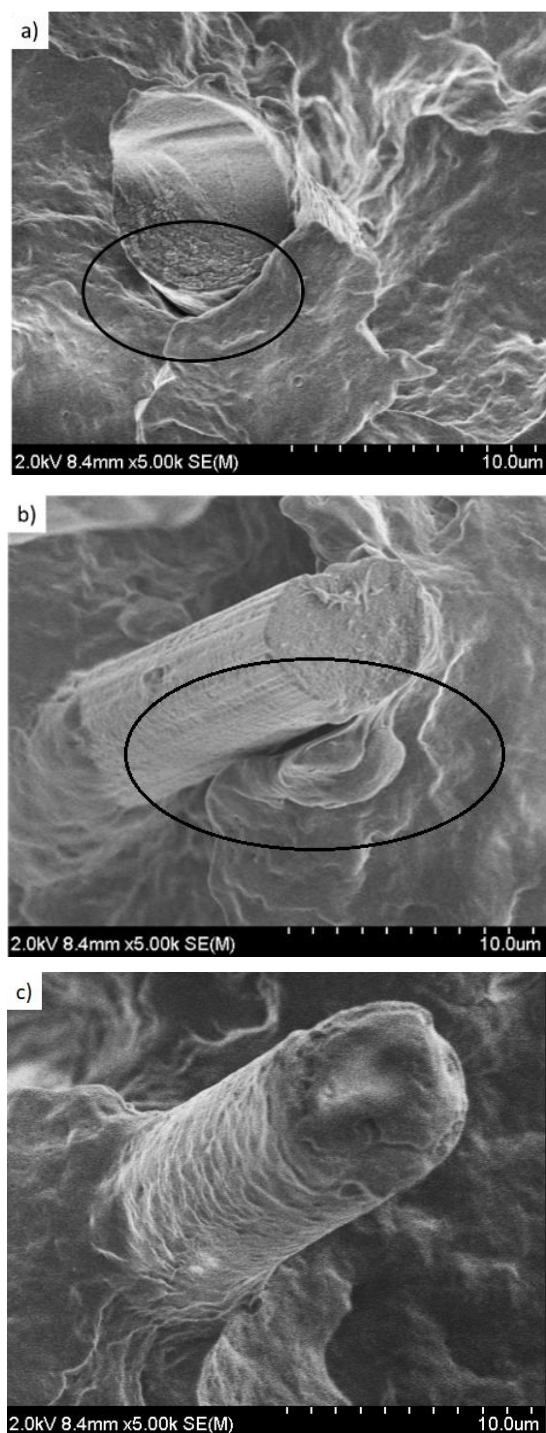
việc bổ sung sợi cacbon vào nền nhựa PF giúp cải thiện đáng kể các tính chất cơ học như độ bền kéo đứt, độ bền uốn, độ cứng và độ bền va đập của vật liệu. Một trong những kết quả điển hình cho khả năng phân tán ứng suất là độ bền va đập, khi tất cả các mẫu gia cường sợi cacbon đều thể hiện sự cải thiện rõ rệt. Cụ thể, mẫu sử dụng sợi có lớp phủ polyme (PF/mSCF) có mức tăng cao nhất, lên tới 214% so với nhựa PF ban đầu, trong khi mẫu sử dụng sợi chưa xử lý (PF/oSCF) có mức cải thiện thấp nhất khoảng 148% và 160% đối với mẫu sử dụng sợi đã xử lý bề mặt (PF/sSCF). Đáng chú ý, sự cải thiện độ bền va đập đáng kể của mẫu PF/mSCF so với mẫu PF/sSCF và PF/oSCF là do khả năng phân tán của sợi mSCF vào nhựa nền tốt hơn so với sợi sSCF và sợi oSCF, cũng như tương tác của sợi với nhựa nền của sợi mSCF và sSCF tốt hơn so với sợi oSCF.

Độ bền kéo đứt của các mẫu PF/SCF cũng cho thấy sự cải thiện rõ rệt. Mẫu PF/mSCF có độ bền kéo đứt lớn nhất, tăng 259% so với mẫu PF, trong khi các mẫu PF/sSCF và PF/oSCF lần lượt tăng 240% và 208%. Điều này là do sự tương tác của các sợi mSCF và sSCF với vật liệu nền tốt hơn so với sợi oSCF. Tương tự, độ bền uốn của các mẫu vật liệu compozit này cũng có sự cải thiện theo cùng xu hướng, với mẫu PF/mSCF có độ bền va đập tăng 270%, tiếp theo là mẫu PF/sSCF tăng 248% và mẫu PF/oSCF tăng 217%.

Bảng 1. Ảnh hưởng của tỷ lệ thành phần nhựa và sợi cacbon đến độ bền kéo đứt và độ bền uốn vật liệu

STT	Tên mẫu	Độ bền kéo đứt (MPa)	Độ bền uốn (MPa)	Va đập (J/m)	Độ cứng Shore D
1	PF	41,8	42	35,9	68,2
2	PF/oSCF	86,9	91,2	89,1	87,2
3	PF/sSCF	100,5	104,1	93,4	90,9
4	PF/mSCF	108,3	113,7	112,8	91,2

3.4 Hình thái cấu trúc của vật liệu composit PF/SCF



Hình 4. Hình ảnh bề mặt kéo đứt của vật liệu polyme composit a) PF/oSCF, b) PF/sSCF, và c) PF/mSCF.

Sự phân tán và tương tác bề mặt của sợi

cacbon với nền nhựa PF có thể quan sát trên các ảnh SEM bề mặt bị phá vỡ với phóng đại x5000 như trên hình 4. Đối với mẫu PF/sSCF, cấu trúc sợi đã được xử lý bề mặt có độ nhám cao hơn, giúp tăng diện tích bề mặt, cải thiện năng lượng bề mặt và tương tác pha giữa nhựa nền và sợi. Vì vậy, xung quanh bề mặt kéo đứt của sợi vẫn còn tồn tại khá nhiều polyme bám dính. Lượng polyme này còn được quan sát thấy nhiều hơn ở mẫu PF/mSCF, vùng tiếp giáp giữa sợi và nhựa nền cũng không có sự phân pha rõ rệt, nó cho thấy tương tác tốt giữa sợi và nhựa nền. Kết quả này phù hợp với các kết quả tính chất cơ lý của các mẫu vật liệu đã thu được.

KẾT LUẬN

Các kết quả phân tích phổ FTIR và ảnh SEM đã chứng minh sợi cacbon ngắn được biến tính thành công bằng phương pháp xử lý bề mặt với chất oxi hóa HNO_3 và được biến tính bề mặt bằng trùng ngưng tại chỗ, tạo ra lớp polyme bao phủ quanh sợi. Độ nhớt của các mẫu composit có sự khác biệt gây ra do khác nhau về hình thái cấu trúc sợi trước và sau khi biến tính. Nhờ được xử lý và biến tính, sợi cacbon có sự tương tác tốt hơn với nhựa nền phenol-formaldehyde (PF), vì thế, cải thiện rõ rệt các tính chất cơ học của vật liệu. Độ bền kéo đứt, độ bền uốn, độ bền va đập và độ cứng ShoreD của vật liệu composit tăng từ 134% đến 214% so với nhựa PF ban đầu. Vật liệu composit này hứa hẹn khả năng ứng dụng cao trong nhiều lĩnh vực, nhất là những chi tiết đòi hỏi độ bền cơ học cao, chống mài mòn tốt.

Lời cảm ơn: Nhóm tác giả cảm ơn Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã cấp kinh phí để thực hiện Hợp phần “Nghiên cứu vật liệu polyme composit đặc biệt ứng dụng chế tạo cụm loa phụ động cơ phóng” mã số: TDANQP.01/23-25, thuộc Đề án Trọng điểm cấp Viện Hàn lâm KHCNVN “Nghiên cứu phát triển công nghệ và chế

tạo vật liệu đặc chủng phục vụ quốc phòng giai đoạn 2023-2025”

Cam kết: Chúng tôi cam đoan đây là công trình của nhóm nghiên cứu và chưa gửi đăng nội dung này ở bất kỳ tạp chí nào.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Jorge Barcena (2018). Advanced materials for high temperature application (D3.10), Confidential small innovative launcher for Europe, **Issue 1B**.
- [2] M.S. Dresselhaus (1988). *Spring Series in Materials Science*, **p.87**
- [3] Bijan K.Miremadi et al (1998). A hydrogen selective gas sensor from highly oriented films of carbon, obtained by fracturing charcoal, *Sensors and Actuators B: Chemical* 46, 30-34.
- [4] M. Kakunuri et al (2018), Resorcinol-formaldehyde derived carbon xerogels: A promising anode material for lithium-ion battery, *Journal of Materials Research* 33, 1074–1087.
- [5] Z. Jingeng et al (2009). Structural evolution in the graphitization process of activated carbon by high-pressure sintering, *Carbon* 47, 744-751
- [6] Xiaoming Chen et al (2017), *Robot needle-punching for manufacturing composite preforms*, *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing* 000, 1–8.
- [7] AR Bahramanian et al (2006). Ablation and thermal degradation behavior of a composite based on resol type phenolic resin: process modeling and experimental, *Polyme* 47, 3661-3673
- [8] Trần Vĩnh Diệu và cộng sự (2020). *Vật liệu polyme composite*, Nhà xuất bản khoa học tự nhiên và công nghệ.
- [9] Costa L., Roos di Montelera L., Comino G., Weil E.D., Pearce E.M (1997). Structure-charring relationship in phenol-formaldehyde type resins. *Polyme Degradation and Stability*, **56**, 23–35
- [10] J.M.He, Y.D.Huang, L.H.Meng, H.L.Cao, H.B.Gu. Effects of chain lengths, molecular orientation and functional groups of thiols adsorbed onto CF surface on interfacial properties of CF/epoxy composites. *Journal of applied polymer science*, 2009, 112: 3380-3387.
- [11] S. Jiang, Q.F Li, Y.H. Zhao, J.W. Wang, M.Q. Kang. Effect of surface silanization of carbon fiber on mechanical properties of carbon fiber reinforced polyurethane composites *Composites Science and Technology*, 2015, 110 87-94
- [12] Zhiqin Ch., Yangfei Ch., Hongbo L (2013). Pyrolysis of Phenolic Resin by TG-MS and FTIR Analysis. *Advanced Materials Research*, 631–632, 104–109
- [13] Jiang H., Wang J., Wu S., Yuan Z., Hu Z., Wu R., Liu Q (2012). The pirolysis mechanism of phenol formaldehyde resin. *Polyme Degradation and Stability*, 97, 1527–1533
- [14] Zhao Y., Yan N., Feng M.W (2013).: Thermal degradation characteristics of phenol-formaldehyde resins derived from beetle infested pine barks. *Thermochimica Acta*, **555**, 46–52
- [15] Elsayed M.A., Hall P.J., Heslop M.J (2007) Preparation and structure characterization of carbons prepared from resorcinol-formaldehyde resin by CO2 activation. *Adsorption*, **13**, 299–306
- [16] Poljanšek I., Šebenik U., Krajnc M (2006) Characterization of Phenol-Urea-Formaldehyde Resin by Inline FTIR Spectroscopy. *Journal of Applied Polimer Science*, 99, 2016–2028
- [17] Alonso M.V., Oliet M., Dominguez J.C., Rojo E., Rodriguez F (2011) Thermal degradation of lignin-phenol-formaldehyde and phenol-formaldehyde resol resins. Structural changes, thermal stability, and kinetics. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 105, 349–356
- [18] Chauhan N.P.S (2015) Thermal curing and degradation kinetics of terpolyme resins derived from vanillin oxime,

- formaldehyde and p-chloro-/p-methylacetophenone. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32(3), 552–562
- [19] Peng, O.; Li, Y.; He, X.; Lv, H.; Hu, P.; Shang, Y.; Wang, C.; Wang, R.; Sritharan, T Du, S (2013). Interfacial enhancement of carbon fiber composites by poly(amido amine) functionalization. *Compos. Sci. Technol.*, 74, 37–42.
- [20] Zhao, M.; Meng, L.; Ma, L.; Ma, L.; Yang, X.; Huang, Y.; Ryu, J.E.; Shankar, A.; Li, T.; Yan, C.; et al (2018). Layer-by-layer grafting CNTs onto carbon fibers surface for enhancing the interfacial properties of epoxy resin composites. *Compos. Sci. Technol.* 154, 28–36.
- [21] Wu, G.; Ma, L.; Liu, L.; Wang, Y.; Xie, F.; Zhong, Z.; Zhao, M.; Jiang, B.; Huang, Y. (2015) Interfacially reinforced methylphenylsilicone resin composites by chemically grafting multiwall carbon nanotubes onto carbon fibers. *Compos. Part B*, 82, 50–58.
- [22] Qian C.X., Zhao H.K., Xiong Y.M., Zhou X.L., Wang H., (2006) The heat performance analysis of baron- modified phenolic resin improved by nano-TiO₂, *J. Funct. Mater.*, 37(7), 1114-1117.
- [23] Ding J., Huang Z., Luo H., Qin Y., Shi M., (2015) The role of microcrystalline muscovite to enhance thermal stability of boronmodified phenolic resin, structural and elemental studies in boron-modified phenolic resin/microcrystalline muscovite composite, *Mater. Res. Innov.*, 19(8), S8-605-S8-610.
- [24] Li S., Han Y., Chen F., Luo Z., Li H., Zhao T., (2016) The effect of structure on thermal stability and anti- oxidation mechanism of silicone modified phenolic resin, *Polym.Degrad. Stabil.*, 124, 68-76.
- [25] Jin Y., Lixin C., Xiaofei Z., Hui Z., Ziyu W., Defu Z., (2018) Synthesis and structure evolution of phenolic resin/silicone hybrid composites with improved thermal stability, *J. Mater. Sci.*, 53(20), 14185-14203.
- [26] Hu P., Tan B., Long M., (2016) Advanced nanoarchitectures of carbon aerogels for multifunctional environmental applications, *Nanotechnol. Rev.*, 5(1), 23-39.
- [27] Liao Q.L., Zeng L.M., Li X.K., (2012) The Study on Nano-Silica Modified Phenolic Resin Used as the Magnesite-Carbon Brick Binder, *Adv. Mater. Res.*, 535-537, 1529-1533.