

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA SỰ LÃO HÓA UV NHÂN TẠO LÊN NHỰA EPOXY/AMIN CÓ MẬT ĐỘ ĐÓNG RẮN THAY ĐỔI

EFFECTS OF ARTIFICIAL UV AGEING ON EPOXY/AMINE RESIN WITH A GRADIENT IN CROSS-LINK DENSITY

Nguyễn Thanh Hội¹, Nguyễn Đình Lâm²

¹Trường Cao đẳng Công nghệ, Đại học Đà Nẵng; nthoi@ud.edu.vn

²Trường Đại học Bách khoa, Đại học Đà Nẵng; ndlam@dut.udn.vn

Tóm tắt - Nghiên cứu này được thực hiện trên các mẫu nhựa epoxy/amin khi sản xuất trong khuôn hở. Quá trình lão hóa UV nhân tạo được thực hiện trong 7, 15, 30 và 60 ngày. Một loạt các kỹ thuật cho phép xác định sự thay đổi các tính chất của nhựa trong quá trình lão hóa như: kính hiển vi điện tử quét (SEM), phân tích cơ nhiệt động (DTMA), phân tích phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR), phép đo uốn 3 điểm, phân tích nhiệt lượng quét vi sai (DSC). Kết quả thu được cho thấy với nhựa đóng rắn không hoàn toàn (có thừa vòng oxirane), hiện tượng cắt mạch kết hợp với sự mở vòng oxirane dự chiếm ưu thế trong thời gian đầu. Tiếp theo là hiện tượng đóng rắn thứ cấp bởi sự kết hợp của các gốc tạo thành trong quá trình mở vòng oxirane và cắt mạch. Mặt khác nghiên cứu cũng khẳng định một lần nữa các quá trình xảy ra đối với nhựa đóng rắn hoàn toàn đã được công bố trước đây.

Từ khóa - nhựa epoxy; lão hóa UV nhân tạo; phân hủy quang học; FTIR; mật độ đóng rắn thay đổi.

1. Đặt vấn đề

Nhựa epoxy là một trong những polyme nhiệt rắn được sử dụng rất rộng rãi trong các lĩnh vực hàng không, trong công nghiệp ô tô, trong lĩnh vực điện tử như chất kết dính, chất phủ và nhất là dùng làm vật liệu nền trong các composite chất lượng cao. Sự phát triển của loại vật liệu này có liên quan chặt chẽ đến khả năng chống chịu của nó đối với điều kiện môi trường bên ngoài trong quá trình sử dụng, đặc biệt là với tia UV.

Quá trình lão hóa UV của nhựa epoxy đóng rắn bởi amine đã được nghiên cứu khá nhiều trong những năm trước đây [1], [2]. Kết quả cho thấy rằng sản phẩm chủ yếu của quá trình phân hủy là các nhóm amide, cacbonyl và các nhóm này cũng không bền dưới tác dụng của UV [3]. Ngoài ra, quá trình phân hủy UV chủ yếu xảy ra ở bề mặt chiếu xạ [4], [5] và sự phân bố các sản phẩm của quá trình phân hủy là không đồng nhất trong khoảng chiều dày 250µm đầu tiên [6]. Song song với quá trình phân hủy bởi sự cắt đứt các mạch phân tử, một số các nghiên cứu khác [7], [8], [9] cũng nhận thấy rằng các phản ứng đóng rắn cũng xảy ra trong quá trình lão hóa UV của polyme. Tùy thuộc vào bản chất hóa học của vật liệu mà một trong hai quá trình này sẽ chiếm ưu thế và quyết định đến sự thay đổi tính chất của vật liệu. Đối với hệ epoxy/amine, quá trình phân hủy sẽ chiếm ưu thế thể hiện qua sự giảm nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (T_g) và các tính chất cơ lý. Tuy nhiên, các nghiên cứu trên được thực hiện trên hệ đóng rắn hoàn toàn và không loại trừ khả năng khác có thể xảy ra do hệ đóng rắn không hoàn toàn (dư vòng oxirane chẳng hạn). Trong trường hợp này, quá trình đóng rắn có thể chiếm ưu thế trong giai đoạn

Abstract - This study was carried out on the epoxy-amine resin pieces produced in open molds. The artificial UV aging process of artificial UV was performed in 7, 15, 30 and 60 days. A wide range of techniques were employed to identify changes in resin's properties during the aging process, for example scanning electronic microscopy (SEM), dynamic-mechanical thermal analysis (DTMA), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), three-point bending test, differential scanning calorimeter (DSC). The obtained results showed that with incompletely cross-linked resin (with an excess of oxirane ring), the chain scission process associated with the opening of the excess oxirane ring was dominant in the first phase. Then came the secondary cross-linked network phenomenon due to a combination of radicals formed during the oxirane ring opening and the chain scission process. Moreover, this study also confirmed once again the processes occurring on the completely cross-linked resin, which has been declared in previous publications.

Key words - epoxy resin; artificial UV ageing; photo-degradation; FTIR; gradient in crosslink density.

đầu do các nguyên tử hydro xung quanh vòng oxirane không bền và có thể tách khỏi mạch phân tử, gây ra sự mở vòng oxirane tạo thành các gốc tự do. Các gốc tự do này có thể kết hợp với chính nó hoặc với các gốc tự do khác để tạo thành mạng lưới không gian.

Trong nghiên cứu trước đây [10], bằng các phép phân tích FTIR, phân tích nhiệt lượng quét vi sai (DSC) và phân tích cơ nhiệt động (DTMA) chúng tôi đã xác định được trạng thái và tính chất ban đầu của nhựa epoxy-amin khi sản xuất trong khuôn hở. Mục đích của nghiên cứu này nhằm theo dõi sự thay đổi các tính chất của nhựa epoxy/amine có mật độ đóng rắn thay đổi theo chiều dày trong quá trình lão hóa UV nhân tạo. Kết quả thu được sẽ giải thích cho sự chiếm ưu thế của một trong hai quá trình (phân hủy hay đóng rắn) xảy ra khi lão hóa UV mà mật độ đóng rắn ban đầu của vật liệu, thời gian lão hóa cũng như lượng nước hấp thụ sẽ là những yếu tố quyết định.

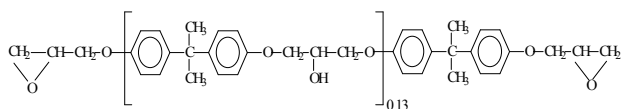
2. Vật liệu và các phương pháp phân tích

2.1. Vật liệu sử dụng

Prepolyme sử dụng là diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) dạng lỏng với $n=0,13$. Chất đóng rắn được dùng là Diethylene Triamin (DETA). Cả hai sản phẩm này đều có độ tinh khiết là 99,9% và được cung cấp bởi hãng Sigma-Aldrich.

Hỗn hợp của DGEBA/DETA được trộn theo tỉ lệ mol là $\frac{n_{DETA}}{n_{DGEBA}} = \frac{2}{5}$ và phân bố đều trên khuôn có kích thước 200x200x2mm.

Để đạt được độ chuyển hóa tối đa, chu trình gia nhiệt được chọn là 2h ở 60°C; 2h ở 120°C và 2h ở 130°C.



Diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)



Diethylene Triamin (DETA)

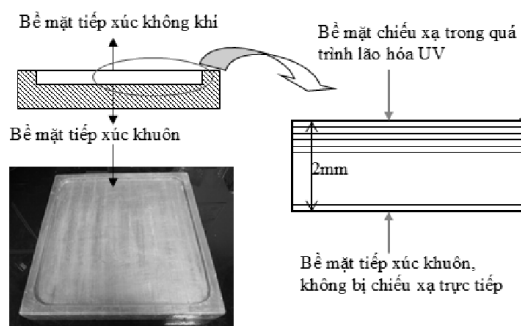
Hình 1. Công thức hóa học của prepolymer và chất đóng rắn

2.2. Điều kiện quá trình lão hóa

Để thực hiện quá trình lão hóa UV nhân tạo các tấm nhựa được gắn trên khung đỡ và đặt trong thiết bị QUV Weathering Tester-Model QUV/SE. Thiết bị này sử dụng các đèn UV loại UVA-340 để cung cấp phổ bức xạ tập trung có bước sóng 340nm. Nhiệt độ chiếu xạ được cố định ở 45°C với bức xạ 0,77W/m²/nm. Bề mặt mẫu tiếp xúc với không khí trong quá trình điều chế (đóng rắn không hoàn toàn) là bề mặt được chiếu xạ trực tiếp. Các mẫu được lấy ra và phân tích sau 7, 15, 30 và 60 ngày.

2.3. Kỹ thuật phân tích

Các phép phân tích được thực hiện trên 05 lớp ở bề mặt trung bày (bề mặt tiếp xúc với không khí trong quá trình điều chế mẫu) đóng rắn không hoàn toàn và 01 lớp ở bề mặt tiếp xúc với khuôn (đóng rắn hoàn toàn) như được trình bày trên Hình 2. Mỗi lớp phân tích có chiều dày khoảng 30µm.

**Hình 2.** Sơ đồ phân tích các lớp trên bề mặt mẫu

Sự thay đổi thành phần hóa học trong quá trình lão hóa trên các lớp được nghiên cứu bằng phổ hồng ngoại chuyển đổi Fourier (FTIR) bằng máy quang phổ Nexus của hãng Thermo Nicolet.

Sự thay đổi nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (T_g) của mẫu được phân tích trên từng lớp bằng thiết bị phân tích nhiệt lượng quét vi sai (DSC: Differential Scanning Calorimeter) DSC Q100 của hãng TA Instruments.

Tính chất cơ khí (uốn ba điểm) của vật liệu được đo trên thiết bị MTS DY35 trang bị cảm biến lực 20 kN theo tiêu chuẩn NF EN 2746.

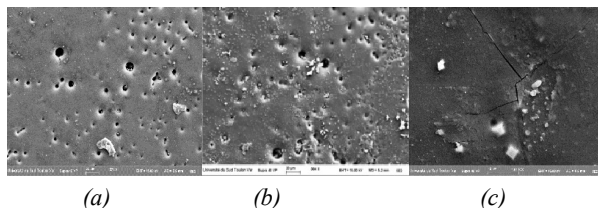
Sự thay đổi bề mặt của mẫu trong quá trình lão hóa được theo dõi bằng thiết bị kính hiển vi điện tử quét (SEM): Supra 40VP Colonne Gemini.

Các phép phân tích cơ nhiệt động (DTMA) được thực hiện trên thiết bị DTMA 2980 của hãng TA Instruments trong chế độ “single cantilever”. Mẫu có kích thước 40x10x2mm được cắt bằng dao kim cương. Các phép đo được thực hiện trong một khoảng nhiệt độ từ 30°C đến 180°C ở tần số cố định là 1Hz.

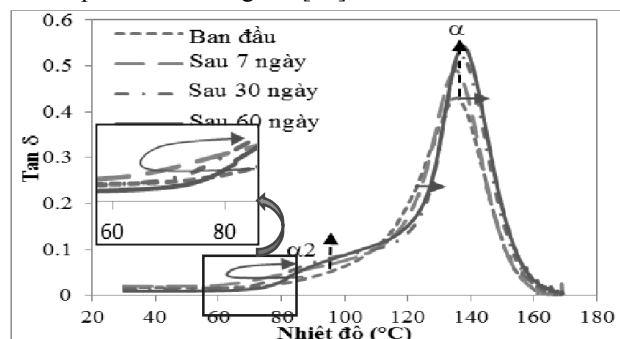
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Sự thay đổi các tính chất của nhựa ở trạng thái nguyên khối.

Sự thay đổi bề mặt trung bày: Quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên bề mặt chiếu xạ của các mẫu nhựa trước và sau khi lão hóa UV (Hình 3) cho thấy ở bề mặt nhựa trước khi lão hóa chỉ có các lỗ xốp lớn là do các bọt khí hoặc do sự bay hơi của amin trong quá trình điều chế mẫu [10]. Sau 60 ngày lão hóa UV, kích thước các lỗ xốp ở bề mặt dường như không đổi tuy nhiên lại xuất hiện các vết nứt nhỏ nhưng tương đối nhiều.

**Hình 3.** Bề mặt nhựa ban đầu (a) và sau 60 ngày lão hóa UV (b) và (c)

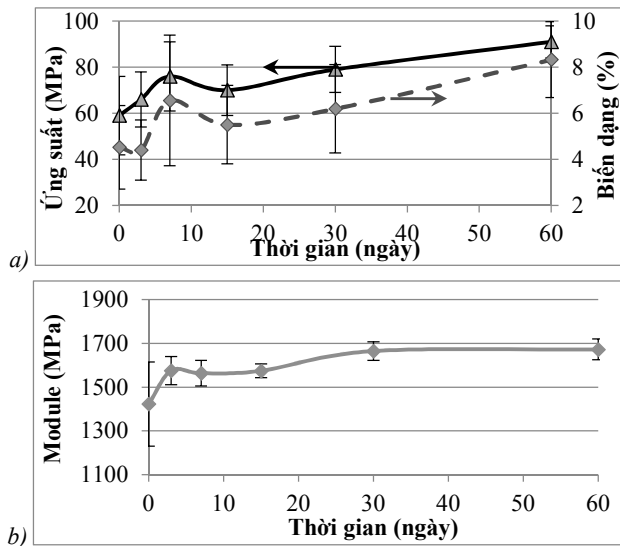
Sự thay đổi tính chất nhớt đàn hồi: Phổ tan delta của nhựa trước và trong quá trình lão hóa UV được theo dõi và thể hiện trong Hình 4. Pic α thể hiện cho quá trình môi của phần nhựa đóng rắn hoàn toàn và pic α2 thể hiện cho quá trình môi của lớp nhựa đóng rắn không hoàn toàn trên bề mặt tiếp xúc với không khí [11].

**Hình 4.** Phổ tan delta của nhựa trong quá trình lão hóa UV (DMA, 1Hz, 7µm, 20C/phút)

Từ đồ thị ta có thể thấy rõ chiều cao và nhiệt độ đỉnh pic T_α tăng trong quá trình lão hóa. Việc tăng nhiệt độ đỉnh pic T_α có thể được giải thích bởi ảnh hưởng của nhiệt độ trong quá trình lão hóa UV. Ở nhiệt độ này (45°C), các phần nước từ môi trường hấp thụ vào mẫu trong quá trình điều chế bị giải hấp, điều này cho phép thiết lập lại các liên kết giữa các mạch phân tử dẫn đến sự giảm tính linh động của các mạch và làm tăng T_α. Việc tăng chiều cao pic α là do sự gia tăng số lượng các phân tử, đến từ các lớp bề mặt ban đầu bị dẻo hóa, sau khi giải hấp. Đối với lớp bề mặt chiếu xạ trực tiếp, ta có thể thấy rõ (Hình 4) sau 7 ngày lão hóa nhiệt độ bắt đầu xuất hiện pic α2 giảm còn 60°C so với trạng thái ban đầu là 80°C trong khi chiều cao pic lại tăng lên. Điều này được giải thích bởi sự phân hủy xảy ra trên bề mặt mẫu nhựa do tác dụng của tia UV làm tăng số lượng cũng như tính linh động của các mạch phân tử [8]. Sau 7 ngày, nhiệt độ bắt đầu xuất hiện pic α2 lại tăng lên (Hình 4) cho thấy tính linh động của các mạch phân tử ở lớp bề mặt lại giảm xuống. Hiện tượng này có thể giải thích bởi

quá trình đóng rắn thứ cấp do sự kết hợp của các gốc tự do tạo thành trong quá trình phân hủy trước đó [7], [8], [9]. Quá trình đóng rắn thứ cấp xảy ra càng dễ khi tính linh động phân tử càng cao và mật độ đóng rắn càng thấp.

Sự thay đổi tính chất cơ lý: Kết quả phép đo uốn 3 điểm (khi tính đến độ lệch chuẩn) cho thấy khuynh hướng tăng của ứng suất và mô đun trong 7 ngày đầu, sau đó tương đối ổn định (Hình 5). Điều này thể hiện sự tăng độ cứng của nhựa trong giai đoạn đầu của quá trình lão hóa UV và được giải thích là do ảnh hưởng của quá trình giải hấp các phân tử nước ban đầu hấp thụ trong vật liệu (ở 45°C). Tuy nhiên, chúng tôi không nhận thấy bất cứ một ảnh hưởng nào quy cho quá trình cắt mạch khi lão hóa. Trong khi đó, sự thay đổi của biến dạng gây là không rõ ràng khi tính đến độ lệch chuẩn.



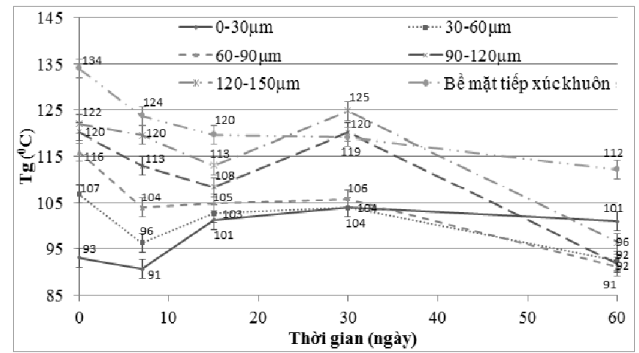
Hình 5. Sự thay đổi tính chất cơ lý của nhựa epoxy trong quá trình lão hóa UV

3.2. Sự thay đổi các tính chất của nhựa trên từng lớp

Để theo dõi sự thay đổi các tính chất của nhựa theo chiều dày mẫu, 05 lớp trên bề mặt chiếu xạ và 01 lớp ở bề mặt tiếp xúc với khuôn (đóng rắn hoàn toàn) được phân tích sau những thời gian lão hóa khác nhau.

Sự thay đổi nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh T_g : Kết quả phân tích nhiệt lượng quét vi sai (Hình 6) cho thấy đối với lớp bề mặt tiếp xúc với khuôn (đóng rắn hoàn toàn), T_g giảm trong suốt quá trình lão hóa. Điều này có thể được giải thích bởi sự cắt mạch trong quá trình lão hóa UV [12], [13], [14], [1], mặc dù đây là lớp không bị chiếu xạ trực tiếp. Đối với lớp ở bề mặt chiếu xạ trực tiếp (ban đầu đóng rắn không hoàn toàn), sự thay đổi T_g là tương hợp với sự thay đổi của pic α_2 (Hình 4). Sự giảm T_g trong tuần đầu lão hóa tương ứng với sự giảm nhiệt độ bắt đầu xuất hiện pic α_2 thể hiện sự chiếm ưu thế của quá trình cắt mạch. Sự tăng của T_g ở tuần tiếp theo trong 02 lớp đầu tiên (khoảng 60 μm) cho thấy hiện tượng đóng rắn thứ cấp do sự kết hợp của các gốc tự do chiếm ưu thế hơn, trong khi hiện tượng cắt mạch vẫn còn chiếm ưu thế ở các lớp bên trong (T_g giảm). Điều này là phù hợp với sự tăng chiều cao của pic α_2 . Kết quả thu được dường như mâu thuẫn với các nghiên cứu [4], [5] cho thấy ảnh hưởng chủ yếu ở bề mặt của quá trình lão hóa UV. Tuy nhiên, ở nghiên cứu khác [6] lại xác

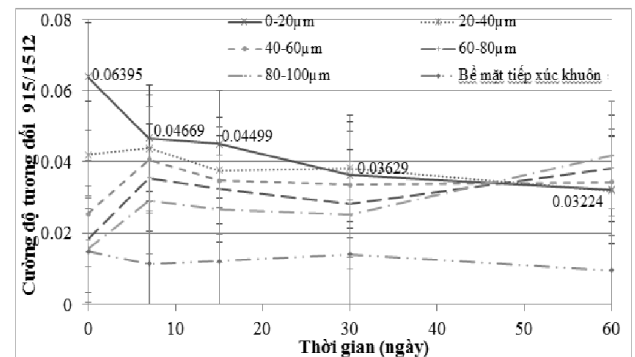
định được sản phẩm của quá trình lão hóa UV ở chiều sâu 250 μm tính từ bề mặt chiếu xạ.



Hình 6. Sự thay đổi T_g trong quá trình lão hóa UV

Sự tăng của T_g ở các lớp sâu hơn (từ 90 đến 150 μm) sau 15 ngày chiếu xạ và tiếp đó là sự giảm T_g sau 30 ngày cho thấy quá trình đóng rắn thứ cấp chỉ xảy ra khi có đủ số lượng các gốc tự do hình thành trước đó, và khi số lượng các gốc tự do ít đi thì quá trình cắt mạch lại chiếm ưu thế.

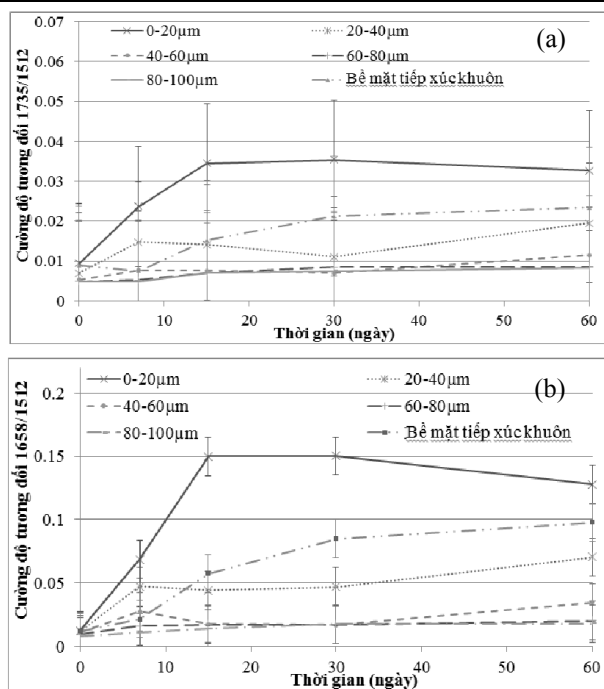
Sự thay đổi thành phần hóa học: Sản phẩm chủ yếu hình thành trong quá trình lão hóa UV đã được xác định là phenyl fomiat (hấp thụ ở số sóng 1735 cm^{-1}), cacbonyl và/hoặc cấu trúc metyl quinon (cùng hấp thụ ở số sóng 1658 cm^{-1}); Pic hấp thụ ở số sóng 1512 cm^{-1} (dao động biến dạng của liên kết C=C trong vòng thơm) được chọn làm pic đối chiếu [15]. Sự thay đổi cường độ của vòng oxiran (915 cm^{-1}) ở các lớp trên bề mặt chiếu xạ trong quá trình lão hóa được thể hiện trong Hình 7.



Hình 7. Sự thay đổi cường độ pic oxiran trong quá trình lão hóa

Từ đồ thị chúng ta có thể thấy cường độ pic oxiran ở lớp bề mặt (20 μm đầu tiên) giảm nhanh trong 30 ngày đầu lão hóa và tương đối ổn định sau đó trong khi ở các lớp khác thì hầu như không đổi (tính đến độ lệch chuẩn). Điều này cho thấy, chỉ có những vòng oxiran trên lớp bề mặt bị thay đổi trong quá trình lão hóa UV. Sự giảm cường độ pic oxiran đã được giải thích sự mở vòng oxiran dưới tác dụng của UV theo cơ chế đề xuất bởi Zhang và cộng sự [16]. Trong quá trình mở vòng sẽ tạo thành các gốc tự do và các gốc này có thể tự kết hợp với nhau, nhất là ở lớp bề mặt có mật độ đóng rắn thấp. Hiện tượng này góp phần làm tăng T_g lớp bề mặt sau 7 ngày lão hóa (Hình 6).

Sự thay đổi cường độ tương đối của các pic tương ứng với các nhóm phenyl fomiat, cacbonyl và/hoặc cấu trúc metyl quinon trên các lớp trong quá trình lão hóa cũng được thể hiện trên Hình 8 a và b.



Hình 8. Sự thay đổi cường độ tương đối của các pic phenyl fomiat (a), cacbonyl và/hoặc cấu trúc metyl quinon (b) trên các lớp trong quá trình lão hóa

Từ đồ thị trên chúng ta có thể thấy cường độ của các pic ở lớp thứ nhất tăng nhanh trong 15 ngày đầu lão hóa thể hiện quá trình cắt mạch chủ yếu xảy ra trong giai đoạn này (song song với quá trình đóng rắn thứ cấp xảy ra từ ngày thứ 7). Nghiên cứu của F. Delor-Jestin và cộng sự [3] đã đưa ra cơ chế tạo thành các sản phẩm phenyl fomiat, cacbonyl, cấu trúc metyl quinon và cũng cho thấy rằng các sản phẩm này cũng không bền dưới ảnh hưởng của UV. Sự ổn định trong khoảng thời gian từ 15 đến 30 ngày lão hóa (Hình 8) phản ánh tính cạnh tranh và cân bằng giữa sự tạo thành và phân hủy của các sản phẩm trong quá trình lão hóa. Sau 30 ngày dường như quá trình phân hủy các sản phẩm trở nên chiếm ưu thế.

Đối với các lớp bên trong (từ 20µm trở đi), sự thay đổi cường độ của các pic là rất nhỏ so với độ lệch chuẩn. Riêng với lớp bề mặt tiếp xúc khuôn đóng rắn hoàn toàn và chịu sự chiếu xạ không trực tiếp, sự tăng cường độ các pic ở 1658cm⁻¹ và 1735cm⁻¹ sau 7 ngày lão hóa là phù hợp với sự giảm Tg của lớp này (Hình 6). Chúng tôi cũng nhận thấy rằng cường độ tương đối của pic ở 1658cm⁻¹ của lớp bề mặt tiếp xúc khuôn tăng tương đối chậm, sau 60 ngày đạt giá trị 0,1 và giá trị này tương ứng với cường độ của pic trên bề mặt chiếu xạ trực tiếp sau 10 ngày. Một hệ số gấp 6 lần về thời gian chiếu xạ có thể ước tính từ bề mặt chiếu xạ trực tiếp và bề mặt phía đối diện.

4. Kết luận

Nghiên cứu này cho phép theo dõi và giải thích ảnh hưởng của sự lão hóa UV nhân tạo lên nhựa epoxy/amin có mật độ đóng rắn thay đổi theo chiều dày. Bằng cách kết hợp các kết quả của các phân tích khác nhau và so sánh chúng với các nghiên cứu trước đây, sự lão hóa UV của nhựa epoxy/amin có thể gây ra những ảnh hưởng khác nhau. Đối với nhựa đóng rắn hoàn toàn, chủ yếu xảy ra quá trình cắt mạch trên lớp bề

mặt bị chiếu xạ và tạo thành các sản phẩm như phenyl fomiat, cacbonyl và/hoặc cấu trúc metyl quinon. Bản thân các sản phẩm tạo thành cũng không bền dưới tác dụng của UV. Đối với nhựa đóng rắn không hoàn toàn và có dư vòng oxiran, quá trình cắt mạch kết hợp với quá trình mở vòng oxiran dư chiếm ưu thế trong những ngày đầu chiếu xạ. Tiếp theo là hiện tượng đóng rắn thứ cấp do sự kết hợp các gốc tự do được tạo thành trong quá trình cắt mạch và nhất là mở các vòng oxiran dư. Sự chiếm ưu thế của một quá trình này so với quá trình khác tùy thuộc vào mật độ đóng rắn ban đầu của vật liệu và thời gian lão hóa.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] V. Bellenger, C. Bouchard, P. Claveirole and J. Verdu, *Photo-oxidation of epoxy resins cured by non-aromatic amines*. Polymer Photochemistry, 1981. 1. p. 69-80.
- [2] Agnès Rivaton, Laurent Moreau, Jean-Luc Gardette, *Photo-oxidation of phenoxy resins at long and short wavelengths- II. Mechanisms of formation of photoproducts*. Polymer Degradation and Stability, 1997. 58. p. 333-339.
- [3] F. Delor-Jestin, D. Drouin, P.-Y. Cheval, J. Lacoste, *Thermal and photochemical ageing of epoxy resin - Influence of curing agents*. Polymer degradation and stability, 2006. 91. p. 1247-1255.
- [4] Lionel Gay, *Étude physico-chimique et caractérisation mécanique du vieillissement photochimique d'une résine époxy*. Thèse de doctorat soutenue à l'École Nationale Supérieure des Arts et Métiers, 1984.
- [5] Jacques Verdu, *Différents types de vieillissement chimique des plastiques*. Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites. AM 3 152. p. 1-14.
- [6] Bénédicte Mailhot, Sandrine Morlat-Thérias, Pierre-Olivier Bussière, Jean-Luc Gardette, *Study of the Degradation of an Epoxy/Amine Resin. 2. Kinetics and Depth-Profiles*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2005. 206. p. 585-591.
- [7] J. R. White, A. V. Shyichuk, *Effect of stabilizer on scission and crosslinking rate changes during photo-oxidation of polypropylene*. Polymer Degradation and Stability, 2007. 92(11). p. 2095-2101.
- [8] J.-F. Larché, P.-O. Bussière, S. Thérias, J.-L. Gardette, *Photooxidation of polymers: Relating material properties to chemical changes*. Polymer Degradation and Stability, 2012. 97. p. 25-34.
- [9] Pierre-Olivier BUSSIÈRE, *Étude des conséquences de l'évolution de la structure chimique sur la variation des propriétés physiques de polymères soumis à un vieillissement photochimique*. Thèse de doctorat soutenue à l'Université Blaise Pascal, 2005.
- [10] Nguyễn Thanh Hội, Lénaïk Belec, Jean-François Chailan, Nguyễn Đình Lâm, Nghiên cứu sự thay đổi thành phần hóa học và tính chất hóa lý của nhựa epoxy-amine khi sản xuất trong khuôn hở. *Tạp chí Khoa học và Công nghệ, Đại học Đà Nẵng*, 2013. 8(69). p. 6-11.
- [11] Nguyễn Thanh Hội, Nguyễn Đình Lâm, Xác định bề mặt tiếp xúc pha sợi/nền của composite đơn hướng (sợi thủy tinh/epoxy) có mật độ đóng rắn thay đổi bằng thiết bị phân tích cơ nhiệt động (DMTA). *Tạp chí Khoa học và Công nghệ, Đại học Đà Nẵng*, 2014. 6(79). p. 21-25.
- [12] Pellegrino Musto, Giuseppe Ragosta, Mario Abbate, and Gennaro Scarinzi, *Photo-Oxidation of High Performance Epoxy Networks: Correlation between the Molecular Mechanisms of Degradation and the Viscoelastic and Mechanical Response*. Macromolecules, 2008. 41. p. 5729-5743.
- [13] V. Bellenger, J. Verdu, *Oxidative Skeleton Breaking in Epoxy-Amine Networks*. Journal of Applied Polymer Science, 1985. 30. p. 363-374.
- [14] Hans Zweifel, Ralph D. Maier, Michael Schiller, *Plastics Additives Handbook*. 2009. p. 21.
- [15] Nguyễn Thanh Hội, Lénaïk Belec, Jean-François Chailan, Nguyễn Đình Lâm, Nghiên cứu ảnh hưởng của sự lão hóa UV trên nhựa epoxy-amine đóng rắn hoàn toàn. *Tạp chí Khoa học và Công nghệ - Đại học Đà Nẵng*, 2012. 11(60). p. 44-48.
- [16] G. Zhang, W. G. Pitt, S. R. Goates, and N. L. Owen, Studies on oxidative photodegradation of epoxy resins by IR-ATR spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, 1994. 54. p. 419-427.