

## BÀI 5

## PHẢN ỨNG KHẤU MẠNG EPOXY BẰNG AMIN

**1. MỤC ĐÍCH**

Đóng rắn nhựa epoxy (DGEBA) với một amin (TETA- triethylenetetramine).

Theo dõi và ghi nhận vận tốc của phản ứng đóng rắn.

**2. LÝ THUYẾT****2.1. Khái quát về nhựa epoxy**

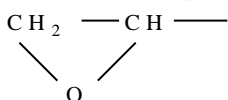
Nhựa epoxy được P. Castan (người Thụy Sĩ) điều chế đầu tiên vào năm 1936. Khi thêm chất đóng rắn vào nhựa sẽ tạo thành một polyme 3 chiều, ổn định và bền nhiệt [1].

Mặc dù các sản phẩm của nhựa epoxy chỉ chiếm phần trăm thấp trong toàn bộ vật liệu nhựa, mức độ tiêu thụ của chúng hàng năm trên thế giới cũng xấp xỉ 400.000 tấn.

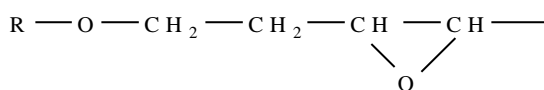
Nhựa epoxy được ứng dụng rất nhiều:

- Nhựa epoxy được dùng để làm lớp phủ ngoài của máy bay, ống dẫn nhiên liệu,... trong công nghệ hàng không vũ trụ.
- Chế tạo các loại khung xe, các chi tiết máy trong ngành chế tạo ô tô, cơ khí,...
- Chế tạo các hệ thống dẫn nước, dẫn khí thải, bồn hóa chất có tuổi thọ cao,...
- Làm keo dán các vật dụng trong nhà hay các dụng cụ thể thao....
- Chế tạo vật liệu composite (vợt tennis, ván trượt tuyết, cần câu cá, gọng kiếng, tàu bè,...) [2].

Nhựa epoxy chứa ít nhất 2 nhóm epoxy (thường được gọi là oxirane) có công thức như sau:

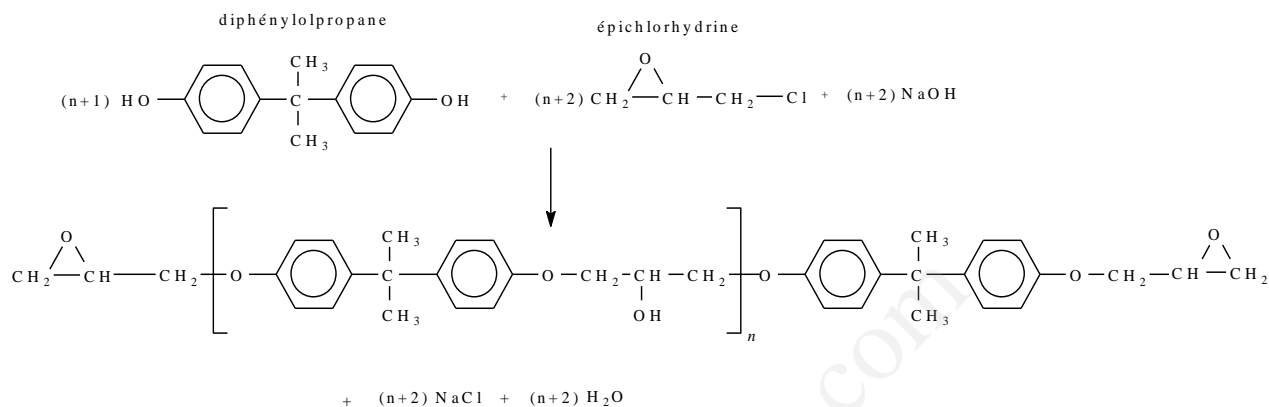


Các nhóm chức này được sinh ra từ phản ứng của epichlorhydrin và diol và tồn tại dưới dạng ether glycidyl:



Vì lý do này, tên gọi hóa học của nhựa epoxy luôn kèm theo thuật ngữ “epoxy” hay “glycidyl”. Hơn 75% nhựa epoxy được sản xuất từ phản ứng trùng ngưng của epichlorhydrin

và bisphenol A. Sản phẩm của phản ứng này là một hỗn hợp monomer (với khối lượng phân tử thấp) và oligomer (với khối lượng phân tử cao hơn) của diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA).



**Hình 1:** Sơ đồ điều chế DGEBA theo phương pháp Taffy

Chỉ số “n” đặc trưng cho độ trùng hợp của nhựa.

$n < 1.5$ : nhựa ở dạng lỏng

$n > 1.5$ : nhựa ở dạng rắn

DGEBA tan nhiều trong dung môi hữu cơ như là acetone, toluen, benzen,...

- Do trong cấu trúc mạch phân tử Epoxy có các vòng Aromatic và liên kết ether nên nhựa Epoxy có khả năng chịu được môi trường hóa chất cao, chống ăn mòn.
- Sự hiện diện của các nhóm Hydroxyl phân cực dọc theo mạch phân tử làm gia tăng khả năng bám dính trên nhiều loại bề mặt vật liệu.

- Bên cạnh đó, sự quay tự do của 2 nhóm Methyl trong thành phần Bisphenol A bị ép giữa 2 vòng Aromatic mang đến cho nhựa Epoxy đặc tính vừa cứng nhưng lại mềm dẻo (flexible).

**Chất pha loãng:** Hơn phân nửa nhựa epoxy đều thêm chất pha loãng để dễ dàng sử dụng vì chất pha loãng làm giảm độ nhớt của nhựa [3]. Chất pha loãng thường sử dụng là ether glycidyl có chứa các nhóm chứa epoxy. Trong công nghiệp, chất pha loãng được pha vào nhựa với tỉ lệ tối đa là 20 %.

## 2.2. Phản ứng đóng rắn (khâu mạng) nhựa epoxy

Nhựa epoxy dạng mạch thẳng được chuyển sang dạng 3 chiều (khâu mạng) nhờ vào chất đóng rắn. Chất đóng rắn có vai trò tạo cầu nối giữa các dây mạch thẳng. Chúng được sắp xếp thành 2 nhóm: polyamine và anhydric acid.

Amine có vai trò mở vòng oxirane nhờ vào hydrogen hoạt tính. Amine có tính baz gồm có: amine nhất cấp, nhị cấp và tam cấp (tức là không có hydrogen hoạt động). Ngoài ra, người ta còn sử dụng những chất đóng rắn khác như: dicyanodiamide, isocyanates, imidazolines, nhựa phenol formaldehyde, melamine formandehyde, ure formaldehyde, chromate hexavalent...[3, 4]

Mỗi nhóm đều có những tính chất riêng được đưa ra trong bảng 2. Việc lựa chọn chất đóng rắn nào phụ thuộc vào những tính chất của sản phẩm mà ta mong muốn.

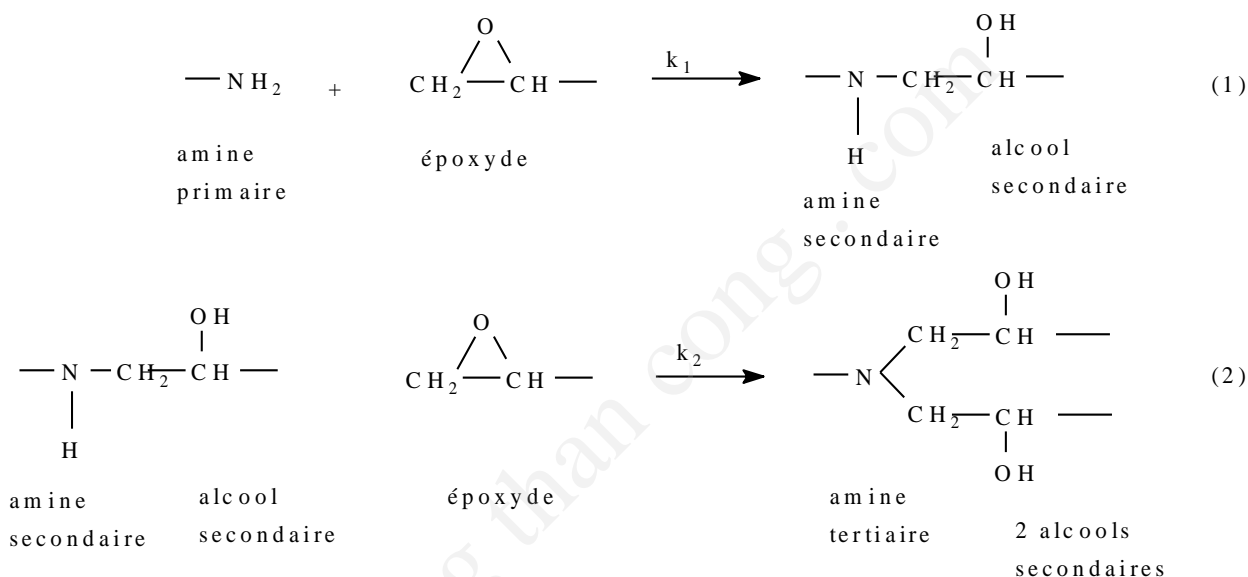
**Bảng 2:** Chất đóng rắn là polyamine [3]

<b>polyamines aliphatique</b>	éthylènediamine (EDA)
	méthylènedianiline (MDA)
	diéthylènetriamine (DETA)
	triéthylènetétramine (TETA)
	dipropylènetriamine (DPTA)
	tétraéthylènepentamine (TEPA)
	diméthylaminopropylamine (DMPA)
	diéthylaminopropylamine (DEAPA)
	2,2,4 et 2,4,4-triméthylhexaméthylène-1,6-diamine (TMHDA)
<b>polyamines cycloaliphatiques</b>	isophoronediamine (IPDA)
	N-aminoéthylpiperazine
<b>amines aromatiques</b>	diamino-4,4'-diphénylméthane (DDM)
	diamino-4,4'-diphénylesulfone (DDS)
	4,4'-diamino-3,3'-dichlorodiphénylméthane (MBOCA)
	m-phénylènediamine (MPDA)
	m-xylènediamine
	tris-(diméthylaminométhyl)phénol (tris-DMP) (catalyseur)
<b>polyaminoamides</b>	
	basés sur des polyamines aliphatiques ou aromatiques

**Bảng 3:** Chất đóng rắn là acid anhydric [1]

- anhydride phtalique (PA)
- anhydride méthyltétrahydrophthalique (MTHPA)
- anhydride méthylhexahydrophthalique (MHHPA)
- anhydride dodécenylsuccinique (DDS)
- anhydride hexahydrophthalique (HHPA)
- anhydride maléique (MA)
- ...

Tùy tác nhân phản ứng mà cơ chế của phản ứng có thể xảy ra khác nhau. Với tác nhân đóng rắn là amin nhất hoặc nhị cấp, sự mở vòng oxiran (epoxy) được thực hiện thông qua hydrogen linh động của amin. Hydrogen hoạt động cho phép phản ứng diễn ra ở nhiệt độ phòng và đây là phản ứng này tỏa nhiệt. Phản ứng giữa nhựa epoxy và amin có ưu điểm là ít bị co ngót (không quá 5 %).



**Hình 2:** Sơ đồ mở vòng epoxy bằng amine nhất cấp (1) và amine nhị cấp (2)

Amin nhất cấp có 2 hydrogen hoạt động. Trong khi đó, nhựa epoxy chỉ có một nhóm chức amin. Vì vậy, phản ứng giữa diepoxy và monoamin sẽ tạo thành polyime mạch thẳng. Số lượng hydrogen hoạt động của các polyamin như sau [5]:

	Hydrogen hoạt động
Ethylene diamine (EDA)	4
Diethylene triamine (DETA)	5
Triethylene tetramine (TETA)	6

Ngoài amin ra, phản ứng khâu mạng nhựa epoxy còn được thực hiện nhờ vào chất xúc tác, ví dụ như: amin tam cấp, muối của amin hay acid Lewis.

Để tối ưu hóa những tính chất của nhựa epoxy sau phản ứng khâu mạng và đảm bảo được sự khâu mạng là cực đại, cần phải tuân theo tỉ lệ đương lượng (stoichiometry). Tỉ lệ này được

tính theo đương lượng epoxy (khối lượng nhựa epoxy chứa 1 nhóm chức epoxy) và đương lượng amin (khối lượng amin chứa 1 hydrogen linh động).

**Đương lượng epoxy (epoxy equivalent weight)**= đương lượng amin (active amine hydrogen equivalent weight)

### **3. THỰC NGHIỆM**

#### **3.1. Thiết bị**

Stt	Tên	Số lượng
01	Ống nghiệm nhỏ	5
02	Nhiệt kế 200	3
03	Giấy bạc	
04	Becher 100 ml (có nút cách nhiệt)	3
05	Ống nhỏ giọt thủy tinh	2

#### **3.2. Hóa chất:**

Tên	Số lượng (g)
DGEBA (Nhựa epoxy)	10.00
TETA	3.00

### 3.3 Tiến trình thực nghiệm

Chuẩn bị 5 ống nghiệm nhỏ. Cân vào mỗi ống nghiệm 2.00 g DGEBA. Cân TETA với khối lượng được ghi trong bảng dưới đây. Thêm nhanh TETA vào ống nghiệm, đồng thời khuấy đều hỗn hợp.

Stt ống nghiệm	1	2	3	4	5
TETA (g)	0.20	0.40	0.60	0.80	1.0

Cắm đầu dò của nhiệt kế vào giữa lòng hỗn hợp. Ghi nhận thời điểm khi cho vào giọt amine cuối ( $t_0=0$ ) và nhiệt độ  $T_0$  của hỗn hợp. Theo dõi sự thay đổi nhiệt độ theo thời gian phản ứng. Sau 2 phút ghi nhiệt độ 1 lần đến khi nhựa đông cứng lại, tiếp tục theo dõi nhiệt độ đến khi nhiệt độ giảm về gần nhiệt độ phòng.

**Vẽ đồ thị nhiệt độ phản ứng theo thời gian.** Xác định thời gian  $t_1$  tại nhiệt độ cao nhất. Lần lượt tiến hành tương tự với 5 ống nghiệm.

**Nhận xét lượng nhiệt tỏa ra của mỗi phản ứng dựa vào diện tích của những đường cong trên mỗi đồ thị.**

**Lưu ý:** sinh viên ổn nhiệt trong các bình ổn nhiệt được phát và hạn chế làm ở những vị trí có nhiều gió.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] G.F.P, Initiation à la chimie et à la physicochimie macromoléculaires, Cahier de Travaux Pratiques, 65.
- [2] GLAUERT A.M.- Epoxy resins: an update on their selection and use. European Microscopy and Analysis, 1991, 15-20.
- [3] JOLANKI R., KANERVAL., ESTLANDERT.,- Epoxy resins- Handbook of occupation dermatology, Springer-Verlag, Heidelberg, 2000, 570-590.
- [4] FARHI R., MOREL C., CHERON J., - Matieres plastiques et adjuvants. Hygiene et Scurit, 1998, INRS, 229.
- [5] ADOMENAS A., CURRAN K., FALCONER-FLINT M.- Epoxy resins and curing agents- Surface coatings. Raw materials and their usage. The New South Wales University Press, 1993, 180-183.

## BÀI 6

# COMPOSITE TRÊN CƠ SỞ NHỰA NHIỆT RẮN (NHỰA EPOXY) VÀ SỢI THỦY TINH

### 1. MỤC ĐÍCH THÍ NGHIỆM

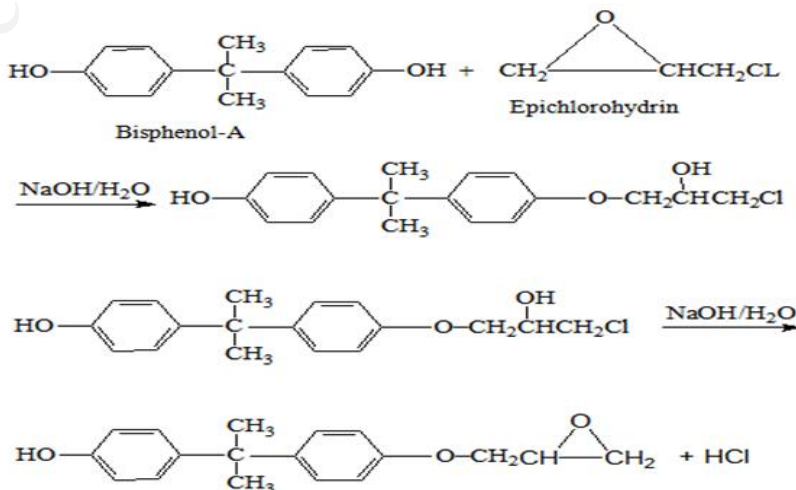
Trong bài thực tập này, sinh viên sẽ chế tạo vật liệu composite nhựa nhiệt rắn có pha gia cường là sợi thủy tinh bằng phương pháp đắp tay (hand lay-up). Nhựa nhiệt rắn được sử dụng là nhựa epoxy DGEBA được đóng rắn bằng TriEthylene TetraAmin (TETA).

Sau bài thực tập sinh viên có khả năng hiểu được khái niệm vật liệu composite và các phương pháp chế tạo composite nhựa nhiệt rắn. Ngoài ra sinh viên còn có khả năng đưa các phương pháp thử tính chất cơ để kiểm tra chất lượng của một sản phẩm bất kỳ.

### 2. LÝ THUYẾT

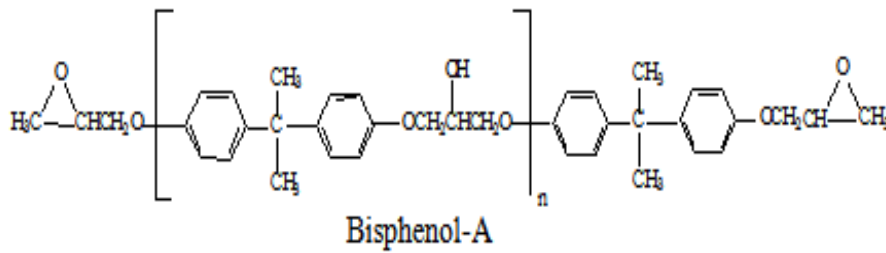
#### 2.1. Nhựa epoxy

Nhựa epoxy được sử dụng trong bài thực tập là Diglycidyl Epoxy Bisphenol-A (DGEBA). DGEBA được tạo thành từ phản ứng trùng hợp bậc giữa 2,2-bis (4-hydroxyphenyl) propane (Bisphenol-A) và epichlorohydrin. Nhựa epoxy được đặt theo tên nhóm chức cuối mạch (nhóm epoxy) và nhóm này đặc trưng cho tính thân hạch của nhựa.



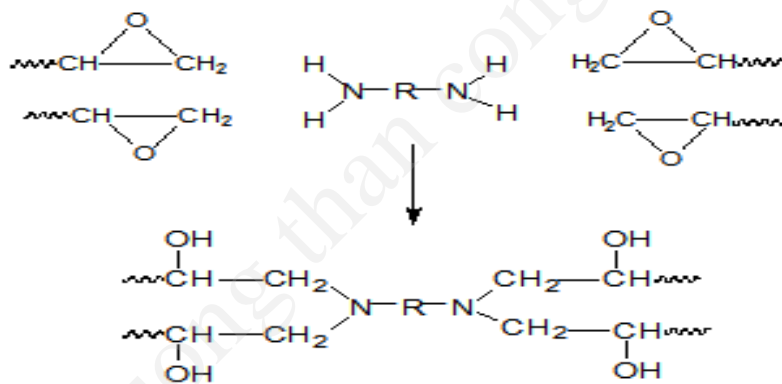
**Hình 1.** Phản ứng tổng hợp nhựa epoxy từ bisphenol-A.

Phản ứng trùng hợp bậc cứ tiếp tục diễn ra, kết quả sẽ tạo thành nhựa DGEBA.



**Hình 2.** Nhựa epoxy.

Chỉ khoảng 25 đơn vị Bisphenol-A ( $n \leq 25$ ) trong mạch nên nhựa epoxy thật ra là một oligomer. Tuy nhiên khi thêm vào chất đóng rắn (thường là các amin), các mạch oligomer liên kết lại với nhau bằng liên kết hóa học giữa các nhóm amin với nhóm epoxy tạo nên polymer khâu mạng có tính chất cứng rắn.



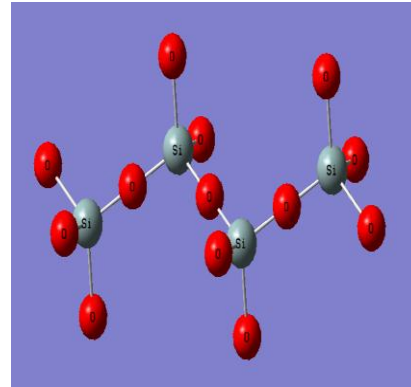
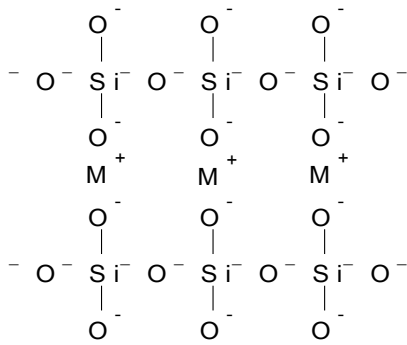
**Hình 3.** Phản ứng đóng rắn nhựa epoxy bằng amin.

## 2.2. Sợi thủy tinh

Thành phần sợi thủy tinh là  $\text{SiO}_2$ . Sợi thủy tinh không có nhiệt độ chảy nhưng nó mềm ở nhiệt độ  $2000^\circ\text{C}$  và bắt đầu phân hủy ở nhiệt độ này. Ở khoảng  $1700^\circ\text{C}$ , hầu hết các phân tử có thể chuyển động dễ dàng. Nếu thủy tinh được làm nguội nhanh thì không thể tạo nên cấu trúc trật tự.

Trong polymer, sợi thủy tinh hình thành các nhóm  $\text{SiO}_4$  có hình dạng tứ diện với nguyên tử Si nằm ở tâm và 4 nguyên tử O nằm ở góc. Những nguyên tử này tạo thành mạng lưới do dùng chung nguyên tử O ở góc.





**Hình 4.** Cấu trúc sợi thủy tinh.

Đường kính sợi thủy tinh khoảng 9-15 micromet. Việc sử dụng oxit kim loại với số lượng khác nhau sẽ tạo ra các loại thủy tinh có tính chất khác nhau. Người ta phân loại sợi thủy tinh dựa trên thành phần hóa học và tính năng cơ lý của chúng.

**Bảng 1.** Phân loại sợi thủy tinh.

Đặc tính chung	Thành phần
Thường được dùng để gia cường nhựa	Aluminoborosilicate (chứa 1% về khối lượng oxide kim loại)
Tính cách điện cao	Borosilicate
Hàm lượng kiềm cao	Alkalisilicate (có ít hoặc không có boron oxide)
Độ bền hóa học cao	Alkalisilicate (chứa hàm lượng boron oxide cao)
Độ bền cơ học cao	Aluminosilicate không có MgO và CaO
Độ bền cơ học cao	Aluminosilicate không có CaO nhưng có chứa nhiều MgO

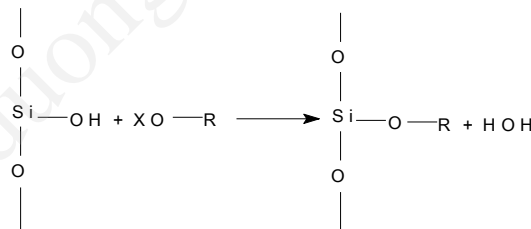


(a)

(b)

**Hình 5.** Sợi thủy tinh loại E (a) sợi không định hướng (dạng mat), (b) sợi định hướng 2 chiều (dạng woven).

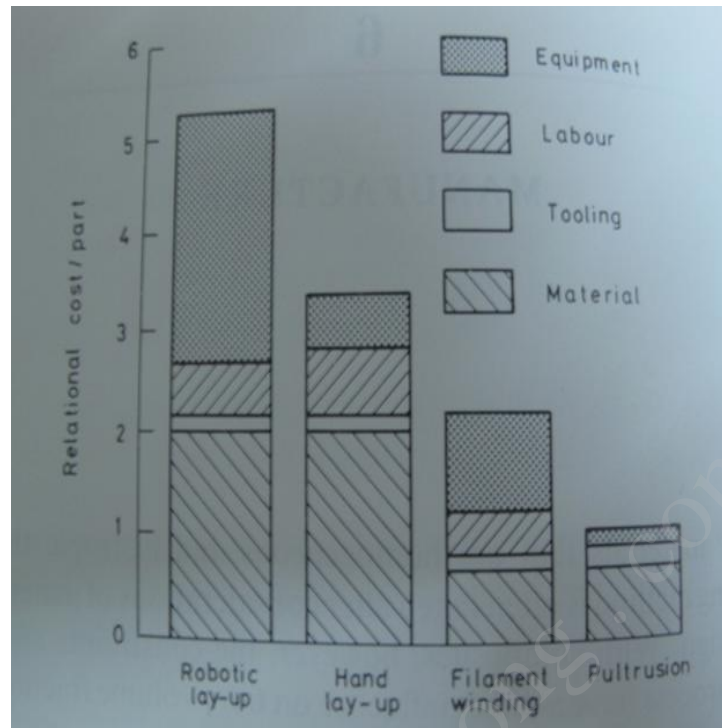
Để tăng độ bám dính giữa sợi thủy tinh và nhựa, sợi cần phải được xử lý bề mặt. Giữa sợi thủy tinh và nhựa liên kết với nhau nhờ tác nhân liên kết. Tác nhân liên kết là những phân tử hydrocarbon ngắn, một đầu có thể tương tác với nhựa còn đầu kia tương tác với sợi. Thông thường, sợi được xử lý với chất liên kết trước khi đưa vào nhựa, như vậy nó được phủ một lớp kết dính hóa học. Một tác nhân liên kết hay được sử dụng là organosilan ( $R-Si(OX)_3$ ). X là methyl, ethyl, methoxyethyl..... và R là một chuỗi hydrocarbon. Nhóm OX phản ứng với nhóm OH trên bề mặt sợi thủy tinh.



**Hình 6.** Cấu trúc sợi thủy tinh có gắn nhóm liên kết.

### 2. 3. Các phương pháp chế tạo composite nhựa nhiệt rắn

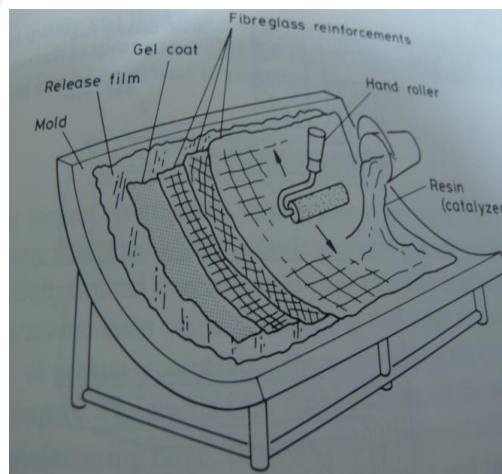
Việc lựa chọn vật liệu cũng như lựa chọn chế tạo composite thay cho vật liệu thông thường hay không ngoài vấn đề chi phí sản xuất cũng phải quan tâm đến nhiều yếu tố khác như độ bền kéo và uốn tương thích với điều kiện sử dụng, môi trường sử dụng và bề mặt sử dụng (độ sáng, độ nhẵn,...).



**Hình 7.** So sánh các điều kiện sản xuất của các kỹ thuật chế tạo composite khác nhau.

### 2.3.1. Kỹ thuật đắp tay (hand lay-up)

Kỹ thuật đắp tay được thực hiện bằng cách việc tẩm ướt sợi thủy tinh với nhựa lỏng (có thể đã được pha hoặc chưa pha chất đóng rắn). Sản phẩm composite làm từ quy trình hand lay-up là những sản phẩm quá lớn không thể sản xuất được từ các kỹ thuật khác. Kỹ thuật này dùng để sản xuất các sản phẩm với số lượng ít và có đầu tư cho sản xuất thấp. Ví dụ: tàu thuyền, bồn chứa hóa chất, hồ bơi,...

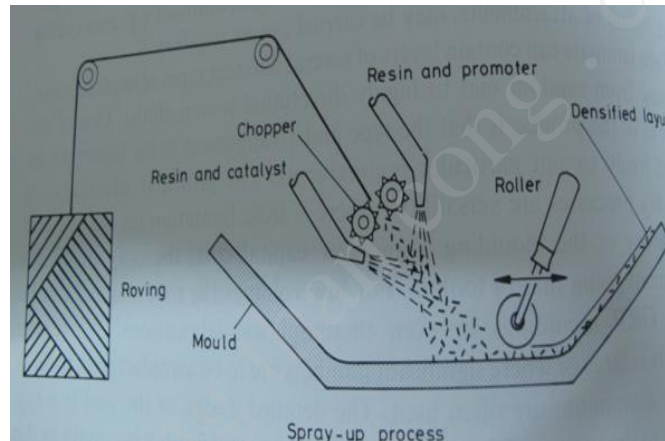


**Hình 8.** Kỹ thuật hand lay-up. <sup>[3]</sup>

### 2.3.2. Kỹ thuật súng phun (spray-up)

Kỹ thuật súng phun được sử dụng thay thế cho kỹ thuật đắp tay, mặc dù chúng có một số điểm khác nhau. Kỹ thuật này có thể thay thế cho kỹ thuật hand lay-up trong trường hợp khuôn quá lớn, khó chuẩn bị sợi gia cường vì quá nặng không thể dùng tay được.

Với kỹ thuật súng phun sản phẩm được hoàn thành nhanh hơn kỹ thuật hand lay-up và có thể dùng kèm theo phương pháp phủ và có thể tự động hóa. Ta cũng có thể dùng kỹ thuật này để sửa và gia cường các thùng chứa kim loại ở bên trong hoặc bên ngoài, hồ bơi và các cấu trúc chống ăn mòn. Súng phun có thể dùng để sản xuất các pano bảo vệ máy, bồn tắm, thùng xe tải,...

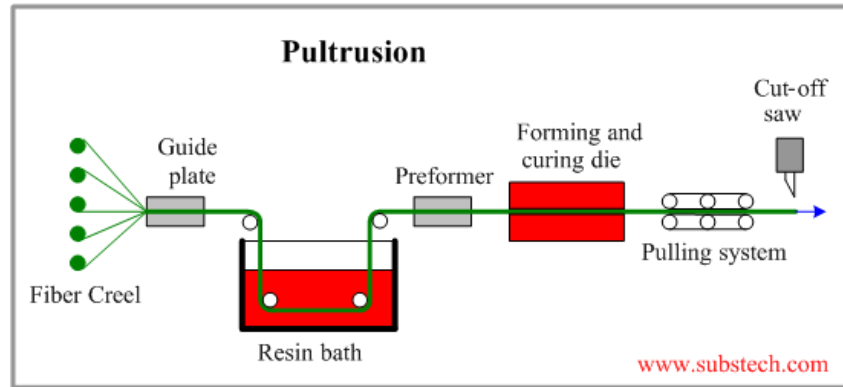


**Hình 9.** Kỹ thuật spray-up

### 2.3.3. Pultrusion

Đây là kỹ thuật dùng để sản xuất các sản phẩm profile composite bằng cách kéo sợi qua bộ phận tẩm ướt nhựa, định hình và đóng rắn. Nguyên liệu sử dụng là sợi thủy tinh dạng roving (là sợi được định hướng một chiều) kết hợp với nhựa nhiệt rắn ở dạng lỏng như nhựa polyester và nhựa epoxy.

Ngày nay kỹ thuật pultrusion được dùng rộng rãi ở Nhật, Thụy Sĩ, Anh, Đức,... Các sản phẩm của pultrusion thường có dạng ống hay thanh và được dùng trong kỹ thuật điện, chống ăn mòn.



Hình 10. Kỹ thuật pultrusion.

### 3. THỰC NGHIỆM

#### 3.1. Hóa chất và dụng cụ

Chất róc khuôn: Chất róc khuôn thường được sử dụng là wax (như paraffin, được tổng hợp từ nguồn nguyên liệu dầu mỏ) có tác dụng chống nhựa bám dính trên khuôn.

Gel coat: Gel coat được sử dụng để tạo bề mặt nhẵn bóng cho vật liệu.

TETA (TriEthylene TetrAmin): chất đóng rắn.

Nhựa epoxy DGEBA: nhựa nền để chế tạo composite nhựa nhiệt rắn, đương lượng epoxy là 146.

Dung môi acetone hoặc toluen: ngâm cọ sau khi quét để tránh cọ bị đóng rắn.

Sợi thủy tinh: sợi thủy tinh loại E ở dạng mat hoặc woven.

Khuôn: Khuôn được làm từ nhiều vật liệu khác nhau như kim loại, gỗ, thạch cao...

Cọ sơn hoặc cây lăn sơn: được dùng để quét nhựa lên khuôn.

Becher hoặc ly nhựa: pha hóa chất.

#### 3.2. Quy trình chế tạo composite bằng kỹ thuật hand lay-up

Sau khi khuôn được làm sạch cần đặt lên giá đỡ hoặc vị trí bằng phẳng để tiện thao tác.

Bôi chất róc khuôn lên khuôn trước khi đặt sợi thủy tinh và quét nhựa. Trong công đoạn này phải cẩn thận không được dùng quá nhiều chất bôi trơn khuôn vì nhựa dùng trong kỹ thuật đắp tay khi đó sẽ không bám dính tốt làm cho sản phẩm không giữ được trong khuôn. Thoa chất bôi trơn khuôn thật đều để sản phẩm khỏi dính vào khuôn gây hư hỏng bề mặt.

Tính lượng nhựa, chất đóng rắn và sợi cần dùng.

Phun hoặc quét gelcoat lên bề mặt khuôn (nếu có). Tùy thuộc vào loại khuôn, diện tích mà gel coat có thể được quét hoặc phun.

Bắt đầu quá trình đắp. Đặt lớp sợi gia cường và bắt đầu quét lớp nhựa đắp lên trên bề mặt gelcoat, tiếp tục quét nhựa và đặt lớp sợi gia cường tiếp theo. Dùng con lăn hoặc cọ để loại bỏ bọt khí, đảm bảo lượng bọt khí tối thiểu và khả năng thấm ướt tối đa.

Giai đoạn đóng rắn: Có thể cho phép dùng nhiệt hoặc được xúc tiến bằng hơi nóng hoặc ánh sáng mặt trời. Cần thận trọng việc điều khiển nhiệt độ, bởi vì nếu nhiệt độ quá cao thì sẽ gây ra sự sôi, kết quả là hình thành bong bóng khí và biến dạng sản phẩm trong khi đắp.

Khi sản phẩm có độ cứng phù hợp thì được lấy ra khỏi khuôn. Có thể dùng khí nén hoặc áp lực nước để gỡ sản phẩm ra khỏi khuôn để không làm hư bề mặt sản phẩm.

***Lưu ý: Một số lỗi thường gặp trong kỹ thuật đắp tay***

Bề mặt xù xì: bề mặt không bóng thích hợp hoặc bề mặt không được chuẩn bị đúng, các tác chất không được áp dụng phù hợp, bề mặt bị bắn trước khi phun và đắp.

Khuôn không bằng phẳng và gọn sóng.

Các vết rạn trong quá trình đắp.

Hiện tượng rộp hoặc vỡ đến lớp đắp: các lỗ xộp hình thành trong quá trình sản xuất khuôn: do nhựa bị gel hóa quá nhanh ngăn cản quá trình bọt khí thoát ra, sự tỏa nhiệt quá cao tạo bọt khí.

Sự cong vênh: quá nhiều lớp được đặt một lần hoặc quá sớm trước khi lớp trước đó thấm ướt nhựa.

Sau khi sản phẩm đã được tách ra khỏi khuôn, sản phẩm sẽ được cắt ra thành ít nhất 3 mẫu để đo độ bền uốn của sản phẩm (bài 6). Các vật liệu có tính chất cứng rắn như nhựa nhiệt rắn, Poly Carbonate, nhựa ABS (Acrylonitrile-Butadiene-Styrene)... thường được kiểm tra tính chất cơ bằng phương pháp đo uốn và đo va đập. Độ bền uốn được đo theo tiêu chuẩn ASTM-D790. Mẫu được cắt theo hình chữ nhật có kích thước 80mm x 25mm. Kích thước mẫu đo độ bền va đập được cắt theo chuẩn ISO 179 (như bài 2).

**Phần phụ thực tập:** bằng những phương tiện có sẵn trong bài thực tập mỗi nhóm hãy tự chế tạo một mô hình bồn chứa hình hộp (một mặt đáy và 4 mặt xung quanh) và một mô hình ống hình trụ từ vật liệu composite trong bài.

**Tài Liệu Tham Khảo**

[1] Erik Lokensgard, Terry L. Richardson, Industrial plastic: theory and application, Thomson Delmar Learning, trang 131-132, 2004.

[2] Geoff Eckold, Design and Manufacture of Composite Structure, McGraw-Hill Inc., trang 251-270, 1994.

[3]. Standard test method for Melt Flow Rates of thermoplastic by extrusion plastometer, An American National Standard.

[4]. An Introduction to Melt Index testing, Tinius – Olsen.

[5]. Tiêu chuẩn ASTM D412-98A, ASTM 790, ISO 179

cuu duong than cong . com