

NGHIÊN CỨU NÂNG CAO TÍNH CHẤT CƠ LÝ CỦA MÀNG POLYME EPOXY

Huỳnh Lê Huy Cường*, Nguyễn Ngọc Kim Tuyên

Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm TP.HCM

*Email: cuonglh@cntp.edu.vn

Ngày nhận bài: 27/6/2017; Ngày chấp nhận đăng: 05/3/2018

TÓM TẮT

Nhựa epoxy DER 671X75 được đóng rắn bằng polyamit Epicure 3125, được gia cường bằng nanoclay cloisite 30B và nanosilica S5505. Kết quả cho thấy, nanoclay cloisite 30B và nanosilica S5505 cải thiện tính chất cơ lý đặc biệt làm tăng độ bền va đập của màng polyme epoxy DER 671X75/epicure 3125 từ 35 - 62,5 kG.cm (2% khối lượng nanoclay cloisite 30B trong nhựa epoxy DER 671X75) và từ 35 - 57,5 kG.cm (1% khối lượng nanosilica S5505 trong nhựa epoxy DER 671X75).

Từ khóa: Nanoclay cloisite 30B, nanosilica S5505, epoxy DER 671X75.

1. GIỚI THIỆU

Nhựa epoxy được sử dụng phổ biến làm màng phủ và vật liệu composite để bảo vệ kết cấu thép và công trình xây dựng với các ưu điểm như chịu ăn mòn, bền nhiệt và bám dính tốt. Tuy nhiên, nhựa epoxy với bản chất hóa học nhiều vòng thơm nên màng polyme epoxy có nhược điểm là giòn và kém dẻo dai. Những năm gần đây, có nhiều công trình nghiên cứu nhằm cải thiện và nâng cao tính chất cơ lý của nhựa epoxy, đặc biệt các phân tử nano như nanoclay và nanosilica đã được sử dụng để gia cường cho nhựa epoxy lỏng thấp phân tử [1-5].

Nghiên cứu này trình bày ảnh hưởng của nanoclay cloisite 30B và nanosilica S5505 đến tính chất cơ lý của màng polyme trên cơ sở nhựa epoxy khối lượng phân tử lớn DER 671X75.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Nhựa epoxy DER 671X75 (Dow Chemicals): đương lượng epoxy (EEW) 430-480 g/eq, hàm lượng nhóm epoxy 9-10%, độ nhớt ở 25 °C 7500-11500 mPa.s, hàm lượng rắn 74-76%, khối lượng riêng ở 25 °C 1,09 g/cm³. Chất đóng rắn polyamit Epicure 3125 (Hexion): chỉ số amin 330-360 mgKOH/g, đương lượng amin (AHEW) 127 g/eq, độ nhớt ở 40 °C 8000-12000 mPa.s. Nanoclay cloisite 30B (Southern Clay Products), khoảng cách cơ sở $d_{001} = 18,5 \text{ \AA}$. Dung môi: Xylen, acetone (Trung Quốc), Nanosilica (S5505-Sigma).

2.2. Chuẩn bị mẫu

2.2.1. Phương pháp phân tán nanoclay cloisite 30B vào nhựa epoxy DER 671X75

Chọn hàm lượng nanoclay cloisite 30B để khảo sát phương pháp phân tán là 2% khối lượng.

Phương pháp phân tán nanoclay cloisite 30B vào nhựa epoxy DER 671X75 bằng cách kết hợp khuấy cơ học và rung siêu âm.

Cân lượng nanoclay cloisite 30B (2,0 g) vào cốc thủy tinh 250 mL, bổ sung 20 mL dung môi aceton, khuấy nhẹ 100 vòng/phút cho nanoclay trương nở. Sau đó bổ sung 100 g nhựa epoxy DER 671X75 vào cốc để tiến hành phân tán. Tăng dần tốc độ khuấy lên 1000 vòng/phút, bổ sung 20 mL dung môi xylen. Duy trì tốc độ khuấy 1000 vòng/phút trong 15 phút, rung siêu âm trong 40 phút. Trong quá trình siêu âm, tổ hợp vật liệu được làm lạnh gián tiếp để tránh dung môi bay hơi và gel hóa nhựa epoxy.

2.2.2. Phương pháp phân tán nanosilica vào nhựa epoxy DER 671X75

Chọn hàm lượng nanosilica S5505 để khảo sát phương pháp phân tán là 1% khối lượng.

Phương pháp phân tán nanosilica vào nhựa epoxy DER 671X75 bằng cách kết hợp khuấy cơ học và rung siêu âm.

Cân một lượng nanosilica S5505 (1,0 g) vào cốc thủy tinh 250 mL, bổ sung 20 mL dung môi aceton, khuấy nhẹ 100 vòng/phút cho nanosilica phân tán. Tiếp tục bổ sung nhựa epoxy DER 671X75 (100 g). Tăng dần tốc độ khuấy và bổ sung 20 mL dung môi xylen. Duy trì tốc độ khuấy 2000 vòng/phút trong 30 phút, sau đó rung siêu âm trong 50 phút. Trong quá trình siêu âm, tổ hợp vật liệu được làm lạnh gián tiếp để tránh dung môi bay hơi và gel hóa nhựa epoxy.

2.3. Phương pháp phân tích

Ảnh TEM chụp trên máy Jeol (Nhật Bản) Model JEM 1400. Điều kiện chụp: điện hoạt hóa (acceleration voltage) 100 kV. Mẫu được làm lạnh bằng nitơ lỏng dưới nhiệt độ chuyển thủy tinh, sau đó được cắt thành những lát mỏng 70 nm bằng thiết bị Microtome (hãng Struers, Đan Mạch), sau đó cho mẫu lên những lưới đồng và tiến hành chụp TEM.

Độ bền uốn của màng được xác định theo Tiêu chuẩn ISO 1519:2002, trên dụng cụ Erichsen, Model 266.

Độ bền va đập được xác định theo Tiêu chuẩn ISO 6272 trên dụng cụ Erichsen, Model 304.

Độ bền cào xước được xác định theo Tiêu chuẩn ASTM 7027, phương pháp Clement trên dụng cụ Erichsen, Model 239/II.

Độ bám dính được xác định theo Tiêu chuẩn ASTM D3359 trên dụng cụ Erichsen, Model 295.

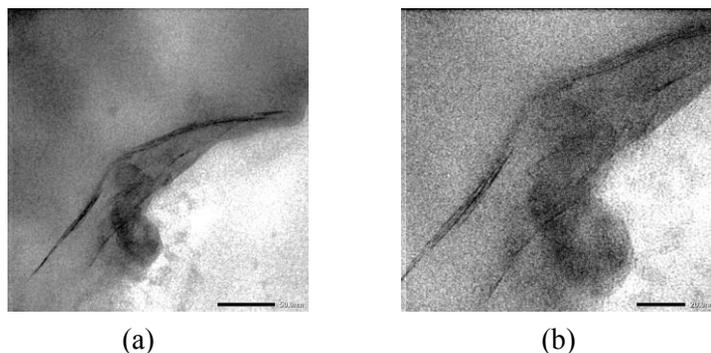
Bề dày màng sơn khô được xác định theo Tiêu chuẩn ASTM D1005 trên dụng cụ Erichsen, Model 296.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đánh giá khả năng phân tán của nanoclay cloisite 30B vào nhựa epoxy DER 671X75

Theo kết quả nghiên cứu, nhựa epoxy DER 671X75 được đóng rắn theo tỷ lệ 35 phần khối lượng chất đóng rắn Epicure 3125 so với 100 phần khối lượng rắn của nhựa epoxy DER 671X75 [6]. Đánh giá khả năng phân tán của nanoclay cloisite 30B vào nhựa epoxy DER 671X75 dùng ảnh TEM.

Ảnh TEM của tổ hợp nhựa epoxy DER 671X75-2% nanoclay cloisite 30B đóng rắn bằng epicure 3125 với độ phóng đại khác nhau thể hiện trong Hình 1.



Hình 1. Ảnh TEM của tổ hợp epoxy DER 671X75-2% nanoclay cloisite 30B đóng rắn bằng Epicure 3125

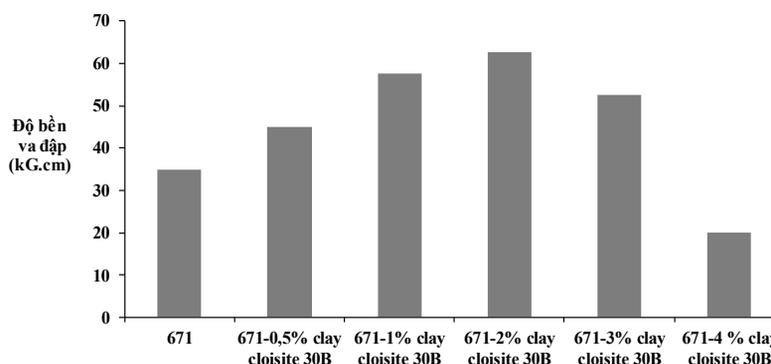
Ảnh TEM từ Hình 1a và 1b cho thấy, các vệt tối đen (lớp clay) đã phân tán vào nền sáng là polyme (nhựa epoxy DER 671X75/Epicure 3125), trong đó khoảng cách cơ sở của các lớp clay đều lớn hơn 20 nm. So với khoảng cách cơ sở nền của clay cloisite 30B là 18,5 Å (nm), như vậy các lớp clay đã được bóc tách lớp hoàn toàn và phân tán tốt trong nhựa epoxy DER 671X75 tạo thành nanocomposite.

3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng nanoclay cloisite 30B đến tính chất cơ lý của màng polyme epoxy DER 671X75 đóng rắn bằng Epicure 3125

Ảnh hưởng của hàm lượng nanoclay cloisite 30B đến tính chất cơ lý của màng polyme epoxy DER 671X75/epicure 3125 được khảo sát với các hàm lượng của nanoclay cloisite 30B là 0,5%; 1%; 2%; 3%; 4% so với 100% khối lượng rắn của nhựa epoxy DER 671X75. Kết quả được trình bày trong Bảng 1 và Hình 2.

Bảng 1. Tính chất cơ lý của màng polyme epoxy DER 671X75/nanoclay cloisite 30B/epicure 3125

Stt	Ký hiệu mẫu	Bề dày màng khô (μm)	Độ bền uốn (mm)	Độ cào xước (N)	Độ bám dính
1	671	53,6	3	3	5B
2	671-0,5% clay cloisite 30B	59,2	3	3	5B
3	671-1% clay cloisite 30B	51,5	3	3	5B
4	671-2% clay cloisite 30B	54,8	2	4	5B
5	671-3% clay cloisite 30B	52,6	3	3	3B
6	671-4 % clay cloisite 30B	55,3	3	3	1B

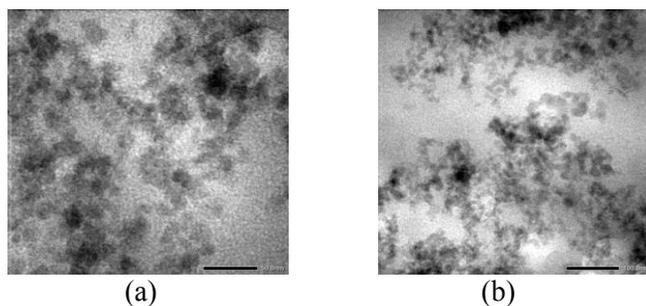


Hình 2. Độ bền và đập của màng polyme epoxy DER 671X75/nanoclay cloisite30B/epicure 3125

Từ Bảng 1 và Hình 2 nhận thấy, nanoclay cloisite 30B cải thiện rất đáng kể tính chất cơ lý của màng polyme epoxy DER 671X75/epicure 3125, tuy nhiên làm giảm độ bám dính của màng polyme khi tăng hàm lượng nanoclay cloisite 30B, trong đó mẫu nhựa epoxy DER 671X75 với hàm lượng 2% nanoclay cloisite 30B cho tính chất cơ lý của màng polyme tốt nhất. Khi hàm lượng nanoclay cloisite 30B tăng từ 0,5-2%, độ bền va đập của màng tăng dần (cao nhất 62,5 kG.cm) và độ bền uốn của màng tăng lên (đường kính trục thử thấp nhất 2 mm không làm phá hủy màng là tốt nhất) và độ bám dính màng đạt 5B. Do tương tác, kết dính tốt và khả năng phân tán tốt giữa polyme nền và phần tử nanoclay cloisite 30B nên làm tăng tính chất cơ lý của màng nanocomposite polyme DER 671X75/nanoclay cloisite 30B/epicure 3125. Khi tăng hàm lượng nanoclay cloisite 30B từ 3-4%, độ bền va đập và độ bám dính của màng giảm, hiện tượng này là do nanoclay cloisite 30B với hàm lượng dư, phân bố dày đặc hơn dẫn đến xuất hiện những điểm có các phần tử nanoclay cloisite 30B liên kết với nhau. Lực liên kết này yếu hơn nhiều so với liên kết của các phần tử nanoclay cloisite 30B với nền polyme. Do vậy, ở những vị trí này nanoclay cloisite 30B thể hiện tính chất của chất độn nhiều hơn, màng polyme cứng hơn, làm giảm độ bền va đập và giảm tính bám dính của màng polyme epoxy DER 671X75/epicure 3125. Kết quả này cũng phù hợp với một số nghiên cứu của Johsen *et al.*, Zaarei *et al.* và Xianming *et al.* [2, 3, 5].

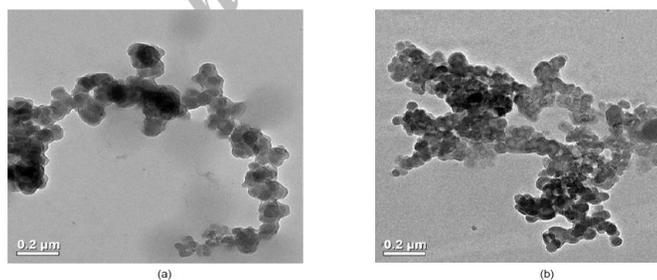
3.3. Đánh giá khả năng phân tán của nanosilica vào nhựa epoxy DER 671X75

Ảnh TEM của tổ hợp epoxy DER 671X75-1% silica/epicure 3125 trình bày trong Hình 3.

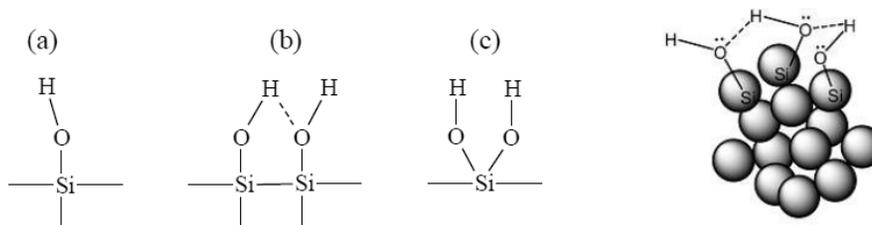


Hình 3. Ảnh TEM của tổ hợp nhựa epoxy DER 671X75-1%Silica/epicure 3125

Kết quả cho thấy, các hạt nanosilica S5505 đã phân tán tốt trong nhựa epoxy DER 671X75 (Hình 3). Tuy nhiên, các hạt nanosilica S5505 có xu hướng kết lại với nhau thành từng đám, có những vùng các hạt nanosilica S5505 có kích thước trung bình khoảng 10-20 nm. Do hoạt tính bề mặt lớn được hình thành bởi các liên kết của nhóm Si-O, các hạt nanosilica có xu hướng tập hợp lại, kết tụ lại với nhau thành hạt lớn hơn. Để giảm khả năng hoạt tính bề mặt, nanosilica thường được biến tính bằng silan [7]. Kết quả này cũng phù hợp với nghiên cứu của Kang *et al.* [7] (Hình 4 và 5), cho thấy các hạt nanosilica và nanosilica biến tính có xu hướng kết lại thành đám, trong đó các hạt nanosilica xử lý bằng silan có kích thước đồng đều và nhỏ hơn các hạt nanosilica không biến tính.



Hình 4. Ảnh TEM tổ hợp poly(methyl methacrylate-hydroxyethyl methacrylate) với nanosilica SiO₂ không biến tính (a) và nanosilica SiO₂ xử lý bằng silan (b) [7]



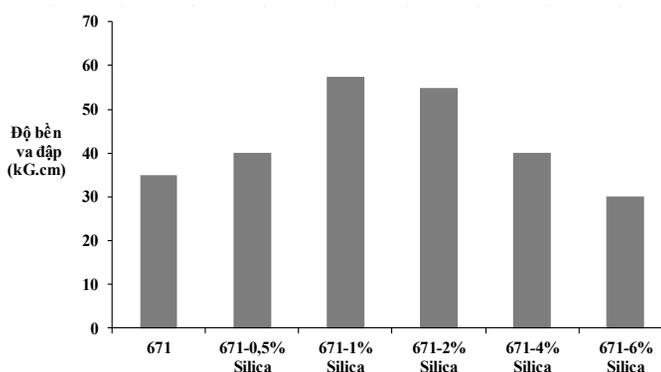
Hình 5. Các dạng liên kết của nhóm Si-O trên bề mặt silica và sự liên kết của các hạt silica [7]

3.4. Ảnh hưởng của hàm lượng nanosilica đến tính chất cơ lý của màng polyme epoxy DER 671X75/Epicure 3125

Ảnh hưởng của hàm lượng nanosilica S5505 đến tính chất cơ lý của màng polyme epoxy DER 671X75/Epicure 3125 được khảo sát với các hàm lượng của nanosilica S5505 là 0,5%, 1%, 2%, 4%, 6% so với 100% khối lượng rắn của nhựa epoxy DER671X75. Kết quả được trình bày ở Bảng 2 và Hình 6.

Bảng 2. Tính chất cơ lý của màng polyme trên cơ sở nhựa epoxy DER 671X75/nanosilica/Epicure 3125

STT	Ký hiệu mẫu	Bề dày màng khô (μm)	Độ bền uốn (mm)	Độ cào xước (N)	Độ bám dính
1	671	53,6	3	3	5B
2	671-0,5% silica	50,5	3	3	5B
3	671-1% silica	55,9	2	3	5B
4	671-2% silica	57,8	2	3	4B
5	671-4% silica	54,2	2	3	2B
6	671-6% silica	56,5	2	3	2B



Hình 6. Độ bền va đập của màng polyme epoxy DER 671X75/nanosilica S5505/epicure 3125

Từ Bảng 2 và Hình 6 cho thấy, các hạt nanosilica cải thiện tốt độ bền va đập của màng polyme epoxy DER 671X75 và với 1% nanosilica độ bền va đập đạt giá trị cao nhất 57,5 kG.cm và độ bền uốn đạt giá trị tốt nhất 2 mm (đường kính trục thử càng nhỏ độ bền uốn càng tốt). Khi tăng hàm lượng nanosilica từ 2-6%, khi đó trong vật liệu xuất hiện những vùng nanosilica liên kết lại thành kích thước micro, tạo nên những khuyết tật trong cấu trúc nên tính chất cơ lý của màng polyme giảm.

4. KẾT LUẬN

Từ kết quả nghiên cứu cho thấy phương pháp thích hợp để phân tán nanoclay cloisite 30B vào nhựa epoxy DER 671X75 là khuấy cơ học 1000 vòng/phút trong 15 phút kết hợp rung siêu âm 40 phút; phân tán nanosilica S5505 vào nhựa epoxy DER 671X75 bằng phương pháp khuấy cơ học 2000 vòng/phút trong 30 phút kết hợp rung siêu âm 50 phút. Các phần tử nanoclay cloisite 30B và nanosilica S5505 đã nâng cao được tính chất cơ lý của màng polyme epoxy DER 671X75/epicure 3125, đặc biệt 2% nanoclay cloisite 30B cải thiện độ bền va đập của màng polyme epoxy DER 671X75/epicure 3125, tăng từ 35 - 62,5 kG.cm (tăng 79%) và 1% nanosilica S5505 cải thiện độ bền va đập của màng polyme epoxy DER 671X75/epicure 3125, tăng từ 35 - 57,5 kG.cm (tăng 64%).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lorena R. P, Gareth J. R, Patrick A. F, Anthony J. R. - Toughening by nanostructure, *Polymer* **49** (2008), 4475-4488.
2. Johsen B. B, Kinloch A. J, Mohammed R. D, Taylor A. C, Sprenger S. - Toughening mechanisms of nanoparticle-modified epoxy polymers, *Polymer* **48** (2007) 530-541.
3. Zaarei D., Sarabi A., Sharif F., Kassirha M., Moazzami M. - Preparation and evaluation of epoxy-clay nanocomposite coatings for corrosion protection, *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **7** (2) (2010) 126-136.
4. Saadati P., Baharvand H., Rahimi A., Morshedjian J. - Effect of modified liquid rubber on increasing toughness of epoxy resins, *Iranian Polymer Journal* **14** (7) (2005) 637-646.
5. Xianming S., Nguyen T. A., Zhiyong S., Yajun L. - Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating, *Surface and Coatings Technology* **204** (2009) 237-245.
6. Huỳnh Lê Huy Cường, Trần Vĩnh Diệu, Nguyễn Đắc Thành - Nghiên cứu ảnh hưởng của cao su lỏng CTBN đến tính chất cơ học của màng phủ polyme trên cơ sở nhựa epoxy DER 671X75 đóng rắn bằng epicure 3125, *Tạp chí Hóa học* **53** (4) (2015) 535-540.
7. Kang J., Yu C., Zhang J. - Effect of silane modified SiO₂ particles on poly (MMA-HEMA) soap-free emulsion polymerization, *Iranian Polymer Journal* **18** (12) (2009) 927-935.

ABSTRACT

STUDY ON INCREASING MECHANICAL PROPERTIES OF EPOXY POLYMER FILM COATING

Huynh Le Huy Cuong*, Nguyen Ngoc Kim Tuyen
Ho Chi Minh City University of Food Industry
*Email: cuonghlh@cntp.edu.vn

Epoxy resin DER 671X75 is hardened by polyamide epicure 3125 and reinforced with nanoclay cloisite 30B and nanosilica S5505. The results showed that nanoclay cloisite 30B and nanosilica S5505 improved mechanical properties of epoxy polymer DER 671X75/epicure 3125 film coating, especially impact strength increased from 35 to 62.5 kG.cm (content of 2% wt/wt nanoclay cloisite 30B in epoxy resin DER 671X75) and 57.5 kG.cm (content of 1% wt/wt nanosilica S5505 in epoxy resin DER 671X75).

Keywords: Nanoclay cloisite 30B, nanosilica S5505, epoxy DER 671X75.