

## ẢNH HƯỞNG CỦA CÁC CHẤT ĐÓNG RẮN ĐẾN TÍNH CHẤT CƠ LÝ CỦA MÀNG PHỦ POLYME TRÊN CƠ SỞ NHỰA EPOXY EPIKOTE 828

Nguyễn Thị Bích Thủy<sup>1</sup>, Phan Thị Minh Ngọc<sup>2</sup>, Trần Vĩnh Diệu<sup>2\*</sup>, Đặng Hữu Trung<sup>2</sup>,  
Đoàn Thị Yến Oanh<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Bộ Giao thông Vận tải

<sup>2</sup>Trung tâm Nghiên cứu vật liệu polyme, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

<sup>3</sup>Nhà Xuất bản Khoa học tự nhiên và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 15-7-2014

### Abstract

In epoxy compositions, hardener plays very important role. Correct choice of hardener will solve both questions-improving toughness and molecular network of epoxy materials. Cyanethyldiethylenetriamine (CEDETA)-adduct of diethylenetriamine and acrylonitrile has been used as hardener. Having low viscosity, CEDETA can used in composites, adhesives and coatings. Commercial hardener Versamid 115 is mainly used in epoxy coatings. In this work, when using CEDETA hardener, curing level reach maximal value 85 % with coefficient  $k = 1.2$ . For Versamid 115, curing level reach maximal value 99.5 % with ratio Epikote 828/Versamid 115 = 100/100 wt%. Curing energy activation of CEDETA and Versamid 115 are 12.62 kcal/mol and 3.73 kcal/mol respectively. It is indicate that curing reaction of Versamid 115 is more moderate process. Dispersion of CTBN in epoxy resin Epikote 828 was treated with an ultrasonic vibrator for 15 minutes. Both of hardener CEDETA and Versamid 115 possess good physico-mechanical properties of polymer epoxy coating films.

**Keywords:** Hardener, epoxy resin, curing.

### 1. MỞ ĐẦU

Nhựa epoxy tổng hợp từ diphenylolpropan (bisphenol A) và epichlorhydrin có tên gọi chung là diglyxydylete bisphenol A (DGEBA). Để trở thành vật liệu kết cấu được ứng dụng trong nhiều ngành kỹ thuật quan trọng như điện, điện tử, hàng không, vũ trụ v.v. cần tiến hành đóng rắn DGEBA bằng các chất đóng rắn khác nhau. Sử dụng chất đóng rắn có cấu trúc hóa học thích hợp có thể thực hiện đồng thời hai chức năng là khâu mạch và biến tính nhựa epoxy DGEBA để giảm bớt tính giòn và nâng cao độ bền dai của loại vật liệu này. Các chất đóng rắn amin mạch thẳng thường được sử dụng để đóng rắn nhựa epoxy DGEBA ở nhiệt độ phòng ứng dụng trong sơn và keo dán. Phản ứng xảy ra theo cơ chế trùng hợp từng bậc [1]. Các chất đóng rắn amin mạch thẳng như diethylentriamin (DETA), triethyltetramin (TETA) hay polyetylenpolyamin (PEPA) có nhược điểm là dễ hút ẩm trong môi trường không khí có dioxyt cacbon tạo thành cacbamat  $\sim^+NH_3^+OCONH_2$  làm cho bề mặt sơn bị mờ đục nên chúng thường được sử dụng dưới dạng adduct, ví dụ xyanetyldiethylentriamin (XEDETA). XEDETA đã

thể hiện có nhiều ưu việt hơn so với DETA ban đầu [2]. Chất đóng rắn versamit 115 là một loại polyamit thương phẩm phân tử thấp được tổng hợp từ axit béo dầu thảo mộc dime hóa và polyamin mạch thẳng, dùng phổ biến cho sơn lót và sơn trung gian epoxy. Còn XEDETA, do có độ nhớt thấp nên vừa dùng cho sơn vừa dùng cho vật liệu composit.

Như vậy, việc đánh giá ảnh hưởng của các chất đóng rắn XEDETA và Versamit 115 đến tính chất cơ lý của màng polyme để chế tạo sơn lót epoxy là cần thiết và được phản ánh trong công trình nghiên cứu này.

### 2. THỰC NGHIỆM

#### 2.1. Hóa chất

- Diethylentriamin, Merck (Đức),  $d = 0,949-0,952$ .

- Acrylonitril (Trung Quốc), chung cất lại ở áp suất thường, lấy phần có nhiệt độ sôi 77-78 °C,  $d = 0,806$ .

- Nhựa epoxy Epikote 828 (Shell Chemicals) có hàm lượng nhóm epoxy 22,6 %.

Chất đóng rắn Versamid 115.

Cao su CTBN-Carboxyterminated butadiene nitrile rubber (Trung Quốc).

## 2.2. Tổng hợp chất đóng rắn XEDETA

Tổng hợp XEDETA được tiến hành trong bình phản ứng thủy tinh 2 lít của IKA Labortechnik (Đức) có cánh khuấy mỏ neo, nhiệt kế kiểm tra, phễu nhỏ giọt và máy điều nhiệt U<sub>2</sub> (Đức) [2]. Sản phẩm của phản ứng xyanetyl hóa DETA bằng acrylonitril bao gồm monoxyanetyl DETA (90,21 %) và dixyanetyl DETA (9,79 %). Phổ hồng ngoại của sản phẩm có các pic đặc trưng 1415 cm<sup>-1</sup> của nhóm  $-\text{C}\equiv\text{N}$  và 2251 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho liên kết  $-\overset{|}{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{N}$ .

## 2.3. Phương pháp phân tích

Hàm lượng nhóm epoxy được xác định theo phương pháp nitrat thủy ngân với dung dịch phản ứng HCl/dioxan [3].

Xác định hàm lượng phần gel bằng cách trích ly nhờ axeton trong bộ Soxhlet với thời gian 10-12 giờ.

Phổ hồng ngoại FTIR được xác định trên máy G.X - Perkin Elmer (Hoa Kỳ).

Phân tích hàm lượng sản phẩm phản ứng xyanetyl hóa bằng acrylonitrile trên máy sắc ký Model 7890 GC, Agilent Technologies.

Thời gian gel hóa được xác định trên máy Gelation Timer, Techne (Anh) và máy ổn nhiệt Julabo (Đức) với sai số nhiệt độ  $\pm 2^\circ\text{C}$ .

Ảnh SEM chụp trên máy JEOL JSM-6360 LV (Nhật Bản).

## 2.4. Phương pháp xác định tính chất cơ lý của màng phủ

Độ bền uốn được xác định theo tiêu chuẩn ISO 1519:2002, trên dụng cụ Erichsen, model 266.

Độ cứng tương đối được xác định theo tiêu chuẩn ISO 1522 trên dụng cụ con lắc ERICHSEN, model-299.

Độ bền va đập được xác định theo tiêu chuẩn ASTM 2794 trên dụng cụ Erichsen, model 304.

Độ ép dãn của màng polyme được xác định theo tiêu chuẩn ISO 1520-1973 (E) trên thiết bị ERICHSEN, model-200.

Độ bền cào xước được xác định theo tiêu chuẩn ISO 1518 trên dụng cụ ERICHSEN, model 239/1.

Độ bám dính được xác định theo tiêu chuẩn DIN 53151 trên dụng cụ Erichsen, model 295/1.

## 2.5. Phương pháp tính toán lượng chất đóng rắn amin

Lượng chất đóng rắn amin X (g) cho 100 g nhựa epoxy được tính theo công thức:

$$X = \frac{E \cdot M}{43 \cdot n \cdot k}$$

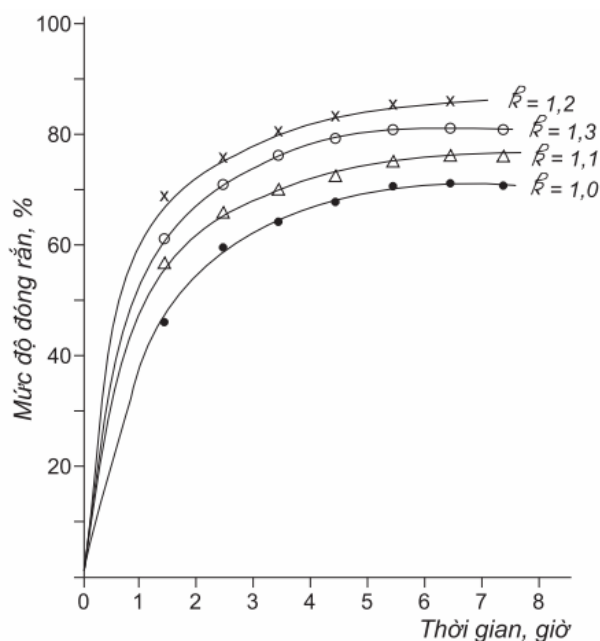
E - hàm lượng nhóm epoxy,  
M - khối lượng phân tử của chất đóng rắn amin,  
n - số nguyên tử hydro hoạt động trong chất đóng rắn amin,  
43 - khối lượng nhóm epoxy,  
k - hệ số (k = 1, 1÷1,2).

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng chất đóng rắn đến mức độ đóng rắn (hàm lượng phần gel) của nhựa epoxy Epikote 828 ở nhiệt độ 80 °C

#### 3.1.1. Chất đóng rắn XEDETA

Lượng chất đóng rắn XEDETA được tính toán theo công thức trình bày ở mục 2.5. Hệ số k có bốn giá trị: 1,0; 1,1; 1,2; và 1,3. Kết quả xác định mức độ đóng rắn nhận được trình bày ở hình 1.

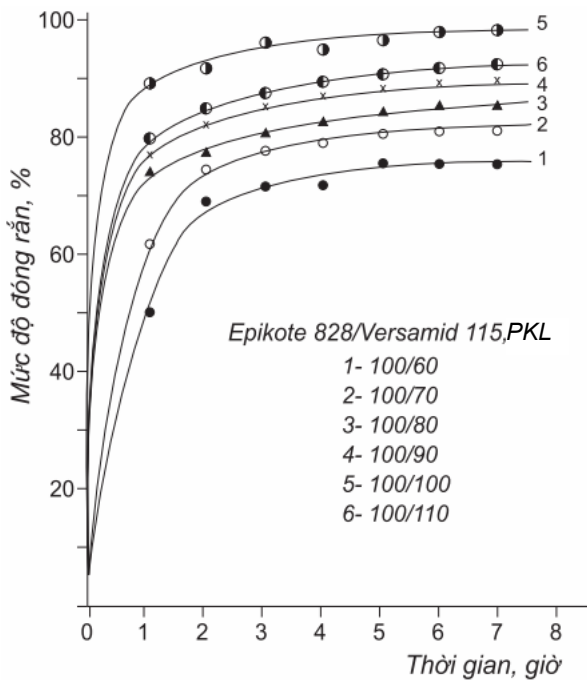


Hình 1: Mức độ đóng rắn của nhựa epoxy Epikote 828 bằng XEDETA với các hệ số k khác nhau ở 80 °C

Từ hình 1 nhận thấy mức độ đóng rắn cao nhất (85 %) nhận được ở hệ số k = 1,2 sau 7 giờ phản ứng ở 80 °C.

3.1.2. Chất đóng rắn Versamid 115

Do versamid 115 là oligome nên không tính toán lượng cần thiết theo công thức như trường hợp của XEDETA mà lựa chọn sáu tỷ lệ 60, 70, 80, 90, 100 và 110 PKL so với 100 PKL Epikote 828. Kết quả xác định mức độ đóng rắn nhận được ở 80 °C trình bày ở hình 2.



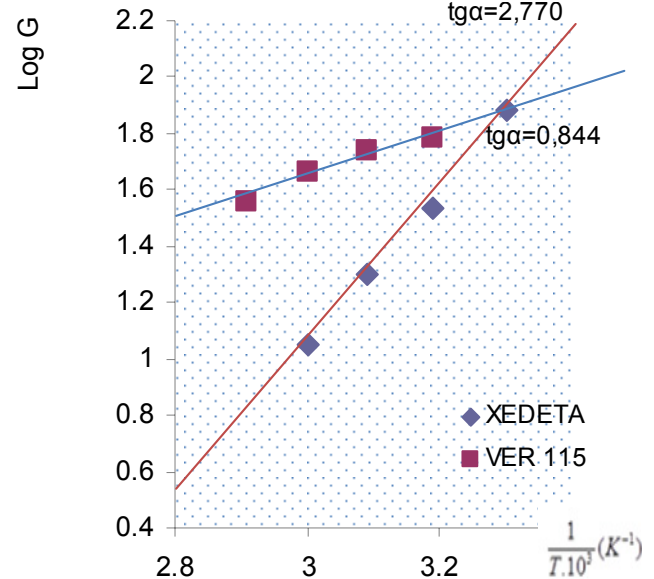
Hình 2: Mức độ đóng rắn của nhựa epoxy Epikote 828 bằng Versamid 115 với các tỷ lệ khác nhau ở 80 °C

Từ hình 2 nhận thấy mức độ đóng rắn cao nhất (99,5 %) nhận được ở tỷ lệ Epikote 828:Versamid 115 = 100:110 PKL sau 7 giờ phản ứng ở nhiệt độ 80 °C.

3.2. Xác định năng lượng hoạt hóa đóng rắn của XEDETA và Versamid 115 với nhựa epoxy Epikote 828

Năng lượng hoạt hóa đóng rắn của nhựa epoxy Epikote 828 bằng XEDETA và Versamid 115 được xác định theo phương pháp của Gouth L. J., Smith I. F [5] dựa vào sự phụ thuộc của thời gian gel hóa vào nhiệt độ. Đã xác định thời gian gel hóa G của nhựa epoxy Epikote 828 ở các nhiệt độ 40 °C, 50 °C, 60 °C và 70 °C trên máy Gelation Timer, Techne (Anh). Kết quả nhận được trình bày ở hình 3. Căn cứ vào góc nghiêng của đường thẳng để tính ra năng

lượng hoạt hóa đóng rắn theo công thức  $E = 4,57 \text{ tg}\alpha$ . Các giá trị E của XEDETA và Versamid 115 tương ứng là 12,67 kcal/mol và 3,73 kcal/mol. Do vậy, phản ứng của nhựa epoxy Epikote 828 với Versamid 115 xảy ra êm dịu hơn.



Hình 3: Sự phụ thuộc của logG vào nhiệt độ tuyệt đối T của nhựa epoxy Epikote 828 đóng rắn bằng XEDETA và Versamid 115

3.3. Ảnh hưởng của khuấy siêu âm đến mức độ phân tán của CTBN trong nhựa epoxy Epikote 828

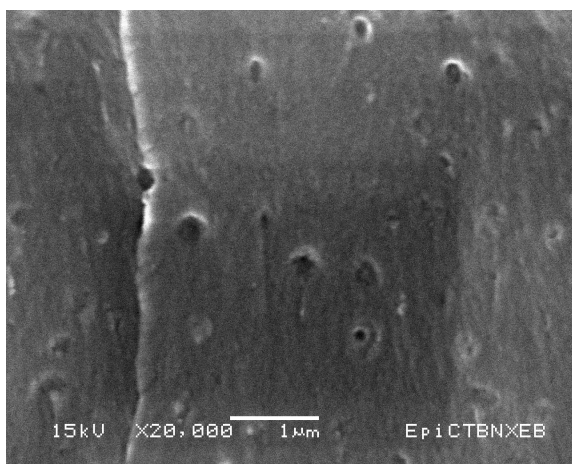
Căn cứ vào kết quả nghiên cứu đã được trình bày trong công trình [4] đã chọn tỷ lệ CTBN/Epikote 828 = 6/100 PKL. Quá trình phân tán CTBN vào nhựa epoxy Epikote 828 được thực hiện theo hai giai đoạn: trước hết khuấy đều hỗn hợp CTBN/Epikote 828 bằng cánh khuấy mở neo ở nhiệt độ 80 °C trong 20 phút, sau đó khuấy siêu âm trên máy Biologics, model 300 V/T (Hoa Kỳ), công suất 400 W trong thời gian 13 phút ở tần số 20 kHz. Khi vận hành chỉ sử dụng 60 % công suất tối đa và làm lạnh gián tiếp bằng nước đá.

Đánh giá mức độ phân tán của CTBN trong nhựa epoxy Epikote 828 dựa vào ảnh SEM. Đối với cả hai chất đóng rắn XEDETA và Versamid 115 đều khảo sát trong hai trường hợp khuấy cơ học và khuấy cơ học kết hợp với khuấy siêu âm. Ảnh SEM của các tổ hợp Epikote 828/CTBN/XEDETA trình bày ở hình 4 và 5. Đối với cả hai trường hợp không có và có khuấy siêu âm, sự khác biệt không thật sự rõ rệt, song trong trường hợp có khuấy siêu âm, các hạt CTBN phân tán đều hơn và có kích thước vào khoảng 0,2-0,3 μm.

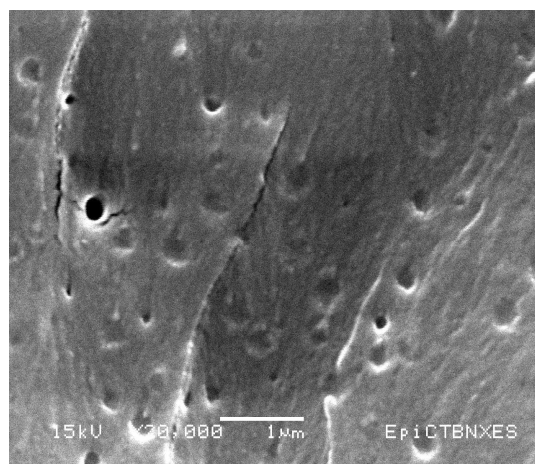
Ảnh SEM của các tổ hợp Epikote 828/CTBN/Versamid 115 trình bày ở hình 6 và 7. Các

hạt CTBN phân tán thành hình vân hoa tròn. Khi có khuấy siêu âm các hạt CTBN phân bố đều hơn và có

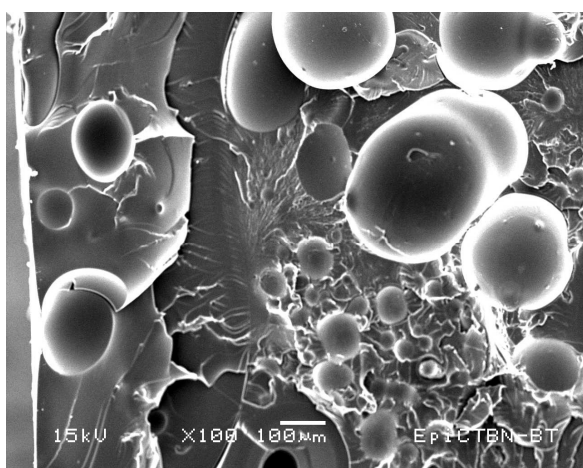
kích thước nhỏ hơn vào khoảng 30-60  $\mu\text{m}$ .



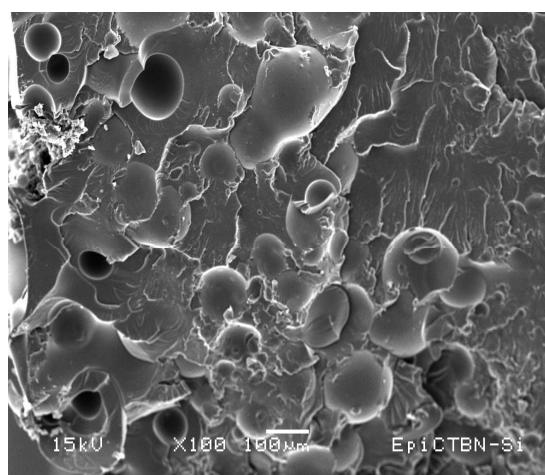
Hình 4: Ảnh SEM của tổ hợp Epikote 828/CTBN/XEETA sau khi khuấy cơ học



Hình 5: Ảnh SEM của tổ hợp Epikote 828/CTBN/XEETA sau khi khuấy cơ học và khuấy siêu âm



Hình 6: Ảnh SEM của tổ hợp Epikote 828/CTBN/Versamid 115 sau khi khuấy cơ học



Hình 7: Ảnh SEM của tổ hợp Epikote 828/CTBN/Versamid 115 sau khi khuấy cơ học và khuấy siêu âm

### 3.4. Tính chất cơ lý của màng phủ polyme trên cơ sở Epikote 828/CTBN đóng rắn bằng XEETA và Versamid 115

Tính chất cơ lý của màng phủ polyme trên cơ sở tổ hợp Epikote 828/CTBN = 100/6 PKL đóng rắn

bằng XEETA và Versamid 115 trình bày ở bảng 1.

Từ bảng 1 nhận thấy, các màng phủ polyme nhận được đều có các tính chất cơ lý tốt. Tuy nhiên, khi sử dụng chất đóng rắn Versamid 115, màng nhận được có độ bền uốn và độ bền va đập tốt hơn, còn các tính chất khác có giá trị gần tương đương.

Bảng 1: Tính chất cơ lý của màng phủ polyme epoxy Epikote 828/CTBN đóng rắn bằng XEETA và Versamid 115

TT	Chất đóng rắn	Độ bền uốn, mm	Độ cứng tương đối	Độ bền va đập Pound/inch	Độ ép dẫn, mm	Độ bền cao xước, N	Độ bám dính, điểm
1	XEETA	3	0,57	70	7	10	2
2	Versamid 115	2	0,61	80	7,5	14	2

Chú thích: Chiều dày màng phủ polyme 50-60  $\mu\text{m}$ .

## 4. KẾT LUẬN

Đã khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng chất đóng rắn XEDETA và Versamid 115 đến mức độ đóng rắn nhựa epoxy Epikote 828. Đối với XEDETA, mức độ đóng rắn đạt giá trị cao nhất 85 % với hệ số  $k = 1,2$ , còn đối với Versamid 115 mức độ đóng rắn đạt giá trị cao nhất 99,5 % ở tỷ lệ Epikote 828/Versamid 115 = 100/100 PKL.

Năng lượng hoạt hóa đóng rắn của XEDETA đối với nhựa epoxy Epikote 828 có giá trị 12,62 kcal/mol, còn của Versamid 115 có giá trị 3,73 kcal/mol nên phản ứng của Versamid 115 với Epikote 828 xảy ra êm dịu hơn.

Khuấy siêu âm có ảnh hưởng tích cực đến mức độ phân tán của CTBN trong Epikote 828.

Màng phủ polyme epoxy đóng rắn bằng Versamid 115 có độ bền uốn và độ bền va đập cao hơn so với khi sử dụng chất đóng rắn XEDETA.

**Liên hệ: Trần Vĩnh Diệu**

Trung tâm Nghiên cứu vật liệu polyme  
Trường Đại học Bách khoa Hà Nội  
Số 1, Đại Cồ Việt, Hà Nội, Việt Nam  
Email: tranvinhdieuplm@gmail.com.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Epoxy Polymers. *New Materials and Innovations* Edited by Jean-Pierre Pascault and Roberto J. J. Williams. Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, P.3 (2010).
2. Trần Vĩnh Diệu, Đặng Hữu Trung, Đoàn Thị Yên Oanh. *So sánh tính chất của dietyltri-amin và xyanetyldietyltri-amin trong phản ứng đóng rắn nhựa epoxy Epikote 828*, Tạp chí Hóa học, **50(2)**, 249-252 (2012).
3. Trần Vĩnh Diệu. *Nghiên cứu trong lĩnh vực tổng hợp và ứng dụng các polyme trên cơ sở laccol*, Luận án tiến sĩ khoa học hóa học (tiếng Nga), Matxcova, tr. 256 (1982).
4. Trần Vĩnh Diệu, Nguyễn Tuấn Anh, Bạch Trọng Phúc, Đoàn Thị Yên Oanh. *Tính chất cơ lý của màng polyme trên cơ sở nhựa epoxy Epikote 240 và Epikote 828 biến tính bằng cao su butadiennitril có nhóm cacboxyl cuối mạch và đóng rắn bằng các chất đóng rắn amin*, Tạp chí Hóa học, **50(6A)**, 8-12 (2012).
5. L. J. Gouth, I. T. Smith. *A gel point method for the estimation of overall apparent activation energies of polymerization*, J. Appl. Polym. Sci., **3(9)**, 362-364 (1960).