

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA NANOSILICA ĐẾN TÍNH CHẤT CƠ HỌC CỦA MÀNG POLYME EPOXY DER 671X75

Huỳnh Lê Huy Cường¹, Trần Vĩnh Diệu^{2*}, Nguyễn Đắc Thành³, Đoàn Thị Yến Oanh⁴

¹Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm Thành phố Hồ Chí Minh

²Trung tâm Nghiên cứu Vật liệu polyme, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

³Trung tâm Nghiên cứu Vật liệu polyme, Trường Đại học Bách khoa Thành phố Hồ Chí Minh

⁴Nhà xuất bản Khoa học tự nhiên và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 23-3-2016; Chấp nhận đăng 6-02-2017

Abstract

Study on the effects of silica nanoparticles (nanosilica) and modified nanosilica to mechanical properties of polymer coating film based on epoxy resin DER 671X75. Surface modification of nanosilica by 3-aminopropyltriethoxy silan (APTES) was characterized by Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Thermo Gravimetric Analysis (TGA). Dispersions of nanosilica and modified nanosilica in epoxy resin DER 671X75 were carried out by stirring and ultrasonic vibration. The structures of the materials were characterized by SEM. The mechanical temperature properties were characterized by TGA. The results show that nanosilica and modified nanosilica are good dispersed and improved mechanical properties of polymer coating film based on epoxy resin DER 671X75.

Keywords. Silica nanoparticles, nanosilica, modified nanosilica, 3-aminopropyltriethoxy silan, epoxy resin DER 671X75.

1. MỞ ĐẦU

Nhựa epoxy sau khi đóng rắn có các ưu điểm như chịu ăn mòn, bền nhiệt và bám dính tốt lên các vật liệu khác nhau nên được sử dụng làm màng phủ bảo vệ kết cấu thép và công trình xây dựng. Tuy nhiên, vật liệu epoxy có nhược điểm là giòn, kém dẻo dai. Trong những năm gần đây, một trong những phương pháp hữu hiệu là tăng dai bằng cấu trúc nano [1, 2]. Cùng với nanoclay, nanosilica cũng được sử dụng để cải thiện tính chất cơ lý của vật liệu epoxy. Để tăng hoạt tính bề mặt cũng như hạn chế sự kết tụ, nanosilica thường được biến tính bằng các hợp chất silan [3, 4]. Nhựa epoxy Epikote 828 biến tính bằng nanosilica tổng hợp theo phương pháp sol-gel từ tetraethoxy silan có modun đàn hồi được nâng cao [5].

Trong công trình này đã sử dụng nanosilica thương phẩm S5505-Sigma, tiến hành biến tính bề mặt nanosilica bằng 3-aminopropyltriethoxy silan và nghiên cứu ảnh hưởng của nanosilica biến tính nhận được đến tính chất cơ học của màng polyme epoxy 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 polyamide Epicure 3125 (Hexion): chỉ số amin 330-360 mgKOH/g, đương lượng amin (AHEW) 127 g/eq, độ nhớt ở 40 °C 8000-12000 cP.

Nanosilica (S5505-Sigma).

APTES (3-aminopropyltriethoxy silan) (Prolabo-Pháp).

Etanol 95° (Chemsol-Việt Nam).

HCl (37 %), xylen, axeton (Trung Quốc).

Giấy pH (Trung Quốc).

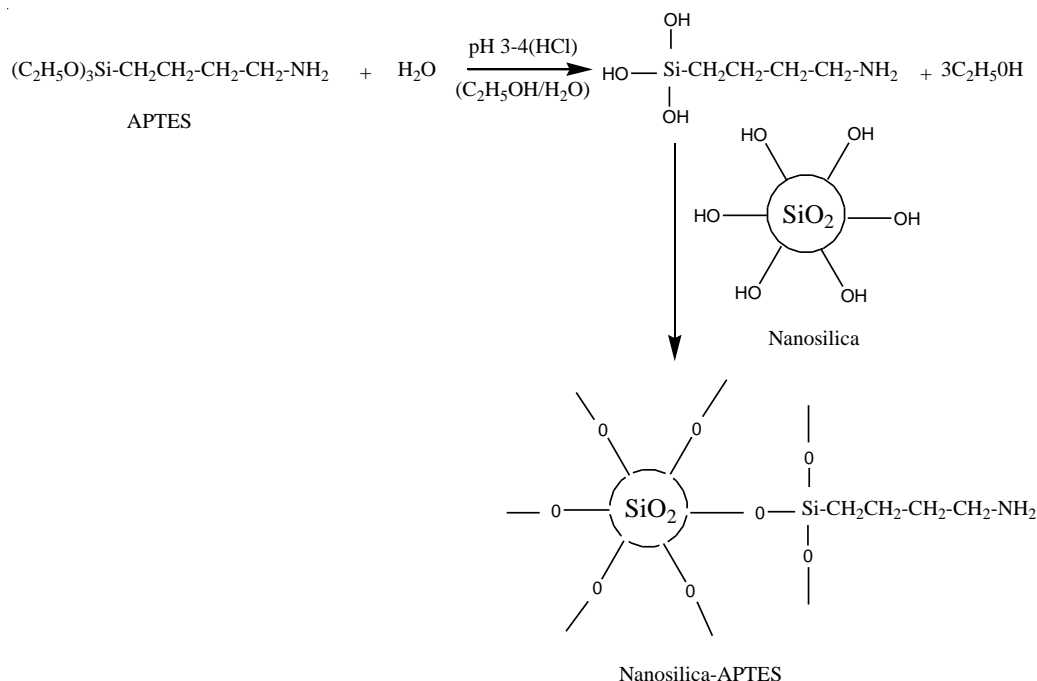
2.2. Chuẩn bị mẫu

2.2.1. Phương pháp biến tính bề mặt nanosilica bằng silan

Biến tính bề mặt nanosilica bằng (APTES) qua

hai giai đoạn: Thủy phân APTES bằng etanol 95° với xúc tác HCl; Ngưng tụ các nhóm OH.

Phản ứng hóa học của quá trình biến tính và ghép APTES lên nanosilica thể hiện ở hình 1.



Hình 1: Biến tính nanosilica bằng APTES

Cân APTES và etanol 95° vào cốc 250 ml theo tỷ lệ APTES/etanol 95° = 1/10 thể tích (có thể dùng dư lượng etanol 95°), khuấy nhẹ với tốc độ 100 vòng/phút. Bổ sung một ít dung dịch HCl 37 % sao cho pH của hỗn hợp đạt 3-4. Duy trì nhiệt độ phản ứng thủy phân ở 70 °C trong 3 giờ. Tiếp theo đưa nanosilica vào hỗn hợp phản ứng, tiếp tục duy trì nhiệt độ phản ứng ở 70 °C, khuấy 200 vòng/phút trong 3 giờ. Sau đó để ổn định hỗn hợp phản ứng trong 24 giờ trước khi đem lọc chân không và rửa bằng etanol 95°. Bột màu trắng ngà vàng thu được là nanosilica được biến tính đem sấy chân không ở 80 °C trong 4 giờ.

Chọn hàm lượng APTES để biến tính vào nanosilica là 5, 10, 15, 20 % khối lượng so với nanosilica (bảng 1).

Bảng 1: Hàm lượng các cấu tử

| STT | APTES (PKL) | Nanosilica (PKL) | Ký hiệu mẫu |
|-----|-------------|------------------|-------------|
| 1 | 0 | 100 | Nanosilica |
| 2 | 5 | 100 | mSi5 |
| 3 | 10 | 100 | mSi10 |
| 4 | 15 | 100 | mSi15 |
| 5 | 20 | 100 | mSi20 |

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

Để phân tán của nanosilica và nanosilica biến tính vào nhựa epoxy DER 671X75 đã sử dụng máy khuấy cơ IKA-RW 20 (Đức) và thiết bị siêu âm Sonics Vibram cell, model CV334 (Mỹ), hoạt động ở chế độ 30 % công suất tối đa.

Phân tán nanosilica vào nhựa epoxy DER 671X75 bằng cách kết hợp khuấy cơ học và rung siêu âm. Cân nanosilica vào cốc thủy tinh 250 ml, bổ sung một lượng nhất định axeton, khuấy nhẹ cho nanosilica phân tán. Tiếp sau đó bổ sung nhựa epoxy theo tính toán. Tăng dần tốc độ khuấy, điều chỉnh độ nhớt của hỗn hợp bằng một lượng xylen. Duy trì tốc độ khuấy 2000 vòng/phút trong 30 phút, sau đó rung siêu âm trong 50 phút.

Phương pháp phân tán nanosilica biến tính vào nhựa epoxy DER 671X75 tương tự phương pháp phân tán nanosilica.

Khảo sát phương pháp phân tán ở tỷ lệ: 1 PKL nanosilica và 1 PKL nanosilica biến tính so với 100 PKL rắn của nhựa epoxy DER 671X75.

2.2.3. Ảnh hưởng của hàm lượng nanosilica và nanosilica biến tính đến tính chất cơ học của màng phủ epoxy DER 671X75

Hàm lượng của nanosilica và nanosilica biến tính đều là 1, 2, 4, 6 PKL so với 100 PKL rắn của nhựa DER 671X75 (bảng 2).

2.2.4. Chuẩn bị các mẫu polyme để phân tích

Các mẫu nhựa epoxy DER 671X75/nanosilica và DER 671X75/nanosilica biến tính được đóng rắn bằng polyamide Epicure 3125 theo tỷ lệ PKL DER 671X75/Epicure 3125 = 100/35 [6]. Mẫu được đóng rắn ở 60 °C trong 210 phút. Sấy các mẫu ở nhiệt độ

110 °C trong 2 giờ để đóng rắn hoàn toàn. Mẫu được tạo màng mỏng khoảng 50 µm để chụp ảnh SEM. Mẫu được đóng rắn hoàn toàn dùng để phân tích TGA.

Bảng 2: Hàm lượng của các cấu tử và ký hiệu mẫu

| STT | Nanosilica (PKL) | Nanosilica biến tính (PKL) | DER 671X75* (PKL) | Ký hiệu mẫu |
|-----|------------------|----------------------------|-------------------|-------------|
| 1 | 0 | - | 100 | 671 |
| 2 | 1 | - | 100 | 671-1%Si |
| 3 | 2 | - | 100 | 671-2%Si |
| 4 | 4 | - | 100 | 671-4%Si |
| 5 | 6 | - | 100 | 671-6%Si |
| 6 | - | 1 | 100 | 671-1%SiSix |
| 7 | - | 2 | 100 | 671-2%SiSix |
| 8 | - | 4 | 100 | 671-4%SiSix |
| 9 | - | 6 | 100 | 671-6%SiSix |

(* tính theo phần rắn của nhựa epoxy DER 671X75, là 75% trong dung môi xylen), x-hàm lượng APTES tối ưu ghép vào nanosilica.

2.2.5. Chuẩn bị các mẫu màng polyme

Các mẫu nhựa epoxy DER 671X75/nanosilica và DER 671X75/nanosilica biến tính được đóng rắn bằng Epicure 3125 theo tỷ lệ đã nêu ở mục 2.2.4. Điều chỉnh độ nhớt của hỗn hợp bằng dung môi xylen, tiến hành tạo màng trên thép. Các mẫu thép được chuẩn bị theo tiêu chuẩn, xử lý bề mặt bằng phương pháp cơ học, rửa sạch dầu mỡ bằng dung môi axeton, sau đó sấy khô. Các mẫu màng polyme được gia công bằng phương pháp lăn có độ dày màng khô 50-60 µm.

2.3. Phương pháp phân tích

Đánh giá quá trình biến tính và ghép APTES lên nanosilica bằng phổ FTIR trên máy Bruker Model Tensor 37.

Đánh giá mức độ phân tán của nanosilica và nanosilica biến tính vào nhựa epoxy DER 671X75 bằng chụp ảnh kính hiển vi quang học trên máy Opika Model B-350 (Ý).

Ảnh SEM chụp trên máy Hitachi S4800 (Nhật Bản).

Đánh giá khả năng chịu nhiệt của mẫu polyme bằng TGA trên máy Setaram Labsys Evo (TG-DSC 1600 °C).

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

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. Phổ hồng ngoại của hạt nanosilica và nanosilica biến tính bằng APTES

Khi nghiên cứu phổ hồng ngoại của hạt nanosilica và nanosilica biến tính bằng APTES cũng nhận được kết quả tương tự như đã trình bày trong các công trình [7, 8].

3.2. Phân tích nhiệt trọng lượng của các hạt nanosilica và nanosilica biến tính

Theo tài liệu [7] đã dùng phương pháp phân tích TGA để xác định hiệu suất của quá trình biến tính

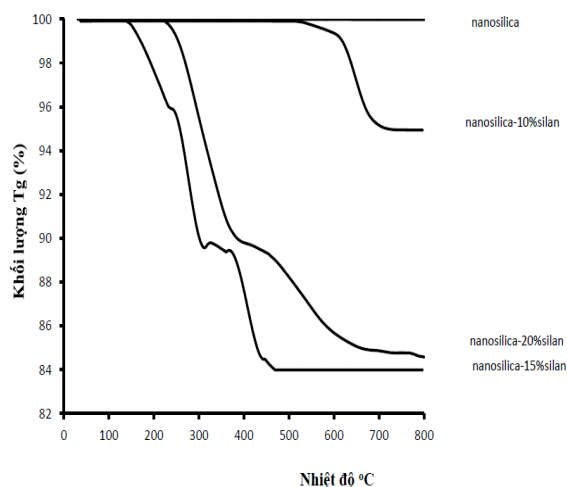
nanosilica bằng APTES và đã xác định được hàm lượng APTES tốt nhất là 13,5 % khối lượng cho loại nanosilica được tổng hợp từ tetraetoxysilan (TEOS) bằng phương pháp sol-gel. Trong bài báo này, dùng nanosilica fumed thương mại (S5505-Sigma). Kết quả phân tích TGA được trình bày trên hình 2.

Từ kết quả phân tích TGA cho thấy các mẫu nanosilica hầu như không bị phân hủy đến 800 °C. Các mẫu nanosilica biến tính tùy thuộc vào hàm lượng ghép APTES bắt đầu phân hủy từ khoảng 200 °C.

Phần trăm khối lượng mẫu nanosilica và nanosilica biến tính phân hủy theo nhiệt độ trình bày trong bảng 3.

Hàm lượng APTES ghép được xác định bằng cách lấy khối lượng mất của mẫu biến tính trừ đi khối lượng mất của mẫu ban đầu ở nhiệt độ 300 °C (trước nhiệt độ bắt đầu phân hủy của silan hữu cơ-315 °C) [7, 8]. Từ kết quả phân tích TGA ở hình 2 và kết quả từ bảng 3, cho thấy hàm lượng silan

APTES ghép vào nanosilica là 15 %.



Hình 2: Phân tích nhiệt trọng lượng TGA các hạt nanosilica và nanosilica biến tính

Bảng 3: Phần trăm khối lượng mẫu nanosilica và nanosilica biến tính silan phân hủy theo nhiệt độ

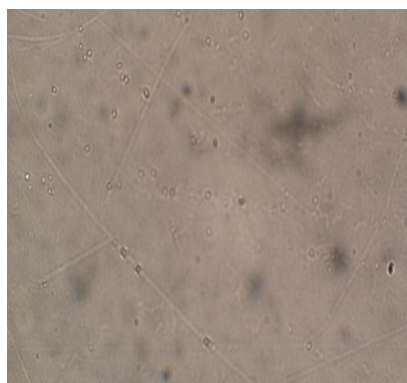
| Mẫu | Khối lượng (%) mất ở | | | | | |
|---------------------|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 300 °C | 400 °C | 500 °C | 600 °C | 700 °C | 800 °C |
| Nanosilica | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Nanosilica-10%silan | 0,09 | 0,09 | 0,09 | 0,65 | 4,85 | 5,06 |
| Nanosilica-15%silan | 9,97 | 12,43 | 16,01 | 16,01 | 16,01 | 16,01 |
| Nanosilica-20%silan | 4,54 | 10,21 | 11,79 | 14,33 | 15,14 | 15,40 |

3.3. Đánh giá khả năng phân tán của nanosilica và nanosilica biến tính trong nhựa epoxy DER 671X75

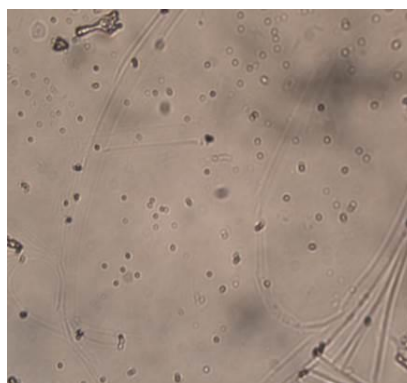
Từ kết quả phân tích TGA cho thấy hàm lượng APTES biến tính vào nanosilica là 15 % (mẫu mSi15).

Ảnh chụp kính hiển vi quang học đánh giá mức độ phân tán các hạt nanosilica và mSi15 vào nhựa epoxy DER 671X75 của các mẫu 671-1%Si và 671-1% mSi15. Kết quả trình bày trên hình 3.

Từ hình 3 nhận thấy các hạt nanosilica và mSi15 đã phân tán rất tốt trong nhựa epoxy DER 671X75.



671-1%Si



671-1% mSi15

Hình 3: Ảnh chụp kính hiển vi quang học độ phóng đại 400 lần các mẫu nanosilica phân tán trong nhựa epoxy DER 671X75

3.4. Ảnh hưởng của hàm lượng nanosilica và nanosilica biến tính đến tính chất cơ lý màng polyme epoxy DER 671X75 đóng rắn bằng Epicure 3125

Tính chất cơ lý của màng phủ trên cơ sở tổ hợp DER 671X75/nanosilica và mSi15 trình bày trong bảng 4.

Kết quả xác định tính chất cơ học của màng phủ epoxy DER 671X75 trình bày ở bảng 4 cho thấy các hạt nanosilica cải thiện đáng kể độ bền va đập của nhựa epoxy DER 671X75. Quá trình biến tính các

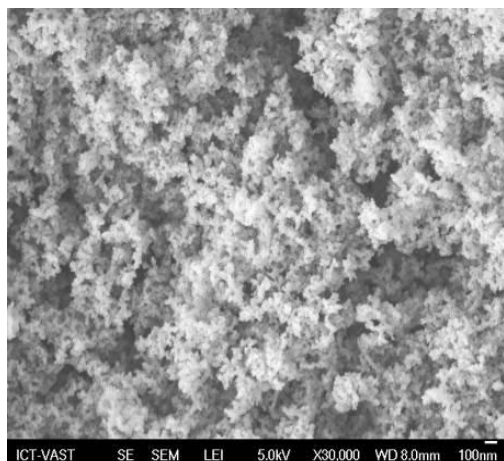
hạt nanosilica bằng hợp chất silan làm tăng hoạt tính bề mặt của các hạt nanosilica. Nhóm amin bậc nhất trên bề mặt các hạt nanosilica biến tính có hoạt tính rất tốt khi tạo liên kết với các nhóm epoxy trong nhựa epoxy, đã làm tăng đáng kể độ bền va đập (mẫu 671-1%Si và mẫu 671-1% mSi15).

3.5. Hình thái cấu trúc của tổ hợp nhựa epoxy DER 671X75/nanosilica và 671X75/nanosilica biến tính

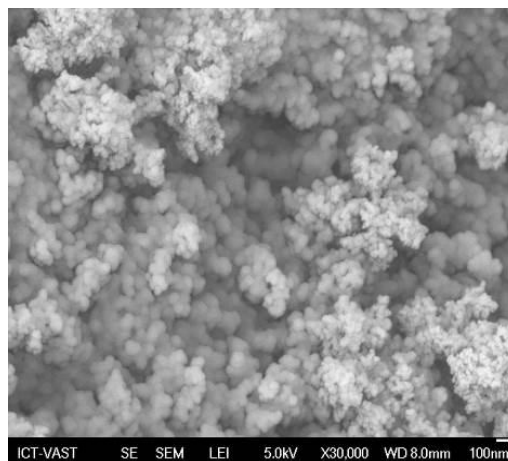
Ảnh SEM chụp bề mặt các hạt nanosilica và mSi15 trình bày trên hình 4a và 4b.

Bảng 4: Tính chất cơ lý của màng phủ polyme trên cơ sở nhựa epoxy DER 671X75/nanosilica và mSi15 đóng rắn bằng Epicure 3125

| STT | Ký hiệu mẫu | Độ bền va đập (KG.cm) | Độ bền uốn (mm) | Độ cao xước (N) | Độ bám dính |
|-----|--------------|-----------------------|-----------------|-----------------|-------------|
| 1 | 671 | 5 | 2 | 3 | 5B |
| 2 | 671-1% Si | 57,5 | 2 | 3 | 5B |
| 3 | 671-2% Si | 55 | 2 | 3 | 4B |
| 4 | 671-4% Si | 40 | 2 | 3 | 2B |
| 5 | 671-6% Si | 30 | 2 | 3 | 2B |
| 6 | 671-1% mSi15 | 60 | 2 | 3 | 5B |
| 7 | 671-2% mSi15 | 57,5 | 2 | 3 | 5B |
| 8 | 671-4% mSi15 | 40 | 2 | 3 | 3B |
| 9 | 671-6% mSi15 | 35 | 2 | 3 | 2B |



Hình 4a: Ảnh SEM hạt nanosilica với độ phóng đại 30000 lần



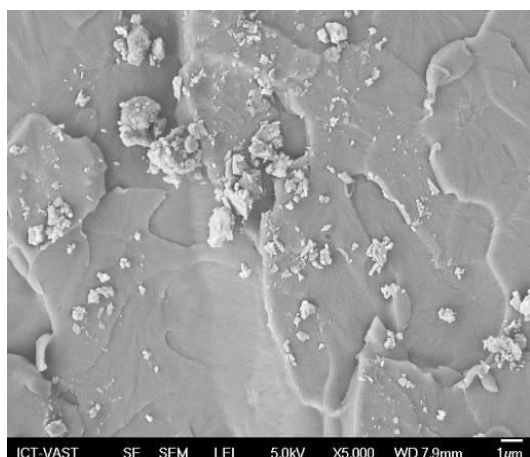
Hình 4b: Ảnh SEM hạt mSi15 với độ phóng đại 30000 lần

Các hạt nanosilica thương mại (loại nanosilica fumed S5502-Sigma) với kích thước hạt trung bình 200-300 nm có xu hướng kết khối lại trong hình 4a. Sau khi biến tính bằng silan, các hạt mSi15 có hình dạng đồng đều hơn, xu hướng kết tụ giảm, có kích thước trung bình khoảng 100 nm.

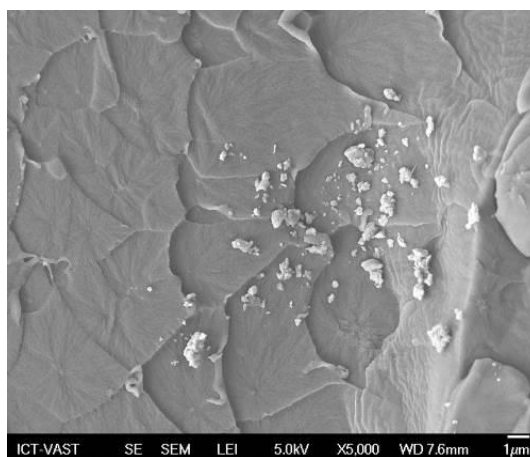
Ảnh SEM chụp tổ hợp nhựa epoxy DER

671X75/nanosilica và nanosilica biến tính thể hiện trong hình 5a và 5b.

Ảnh SEM từ hình 5a và 5b cho thấy các hạt nanosilica và nanosilica biến tính phân tán tốt trong nhựa epoxy DER 671X75. Mẫu 671-1%Si cho thấy các hạt nanosilica có xu hướng kết tụ lại với kích thước lớn hơn các hạt nanosilica biến tính trong mẫu

671-1%*mSi* 15.

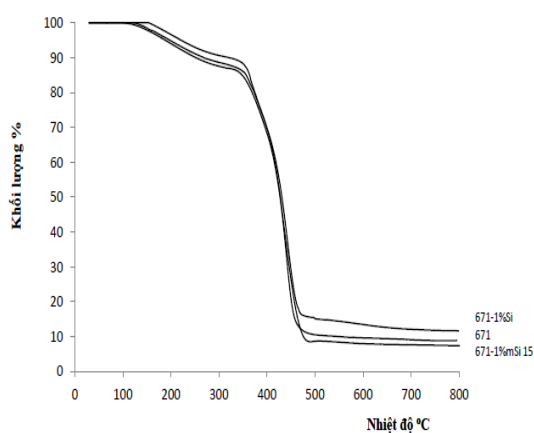
Hình 5a: Ảnh SEM 671-1%Si độ phóng đại 5000 lần



Hình 5b: Ảnh SEM 671-1% mSi15 độ phóng đại 5000 lần

3.6. Tính chất cơ nhiệt của tổ hợp nhựa epoxy DER 671X75/nanosilica và DER 671X75/nanosilica biến tính

Giản đồ phân tích TGA của các mẫu nhựa epoxy DER 671X75, DER 671-1%Si và 671-1%*mSi*15 thể hiện trên hình 6.



Hình 6: Phân tích TGA các mẫu

Phân tích TGA từ hình 6 cho thấy, tổ hợp 671-1% Si có khả năng chịu nhiệt cao hơn so với mẫu 671 và mẫu 671-1%*mSi*15 chịu nhiệt thấp hơn so với mẫu 671. Quá trình biến tính các hợp chất hữu cơ silan làm tăng hoạt tính bề mặt của nanosilica, tuy nhiên do các hợp chất hữu cơ có khả năng chịu nhiệt kém nên đã làm giảm khả năng chịu nhiệt của tổ hợp 671-1%*mSi*15.

4. KẾT LUẬN

Đã biến tính bề mặt các hạt nanosilica thương mại (nanosilica fumed S5502-Sigma) bằng hợp chất

3-aminopropyltriethoxy silan (APTES) và đạt được hàm lượng ghép cao nhất 15%.

Đã phân tán các hạt nanosilica vào nhựa epoxy DER 671X75 bằng phương pháp khuấy cơ học 2000 vòng/phút trong 30 phút và rung siêu âm 50 phút.

Nanosilica và nanosilica biến tính APTES với hàm lượng 1 % làm tăng đáng kể độ bền va đập của màng phủ polyme epoxy DER 671X75 từ 5 lên 57,5-60 Kg.cm.

Khả năng chịu nhiệt của các tổ hợp được sắp xếp theo trình tự: DER 671-1%Si > DER 671 > DER 671-1%*mSi*15.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lorena Ruiz-Perez, Gareth J. Royston, J. Patrick A. Fairclough, Anthony J. Ryan. *Toughening by nanostructure*, Polymer, **49**, 4475-4488 (2008).
2. B. B. Johsen, A. J. Kinloch, R. D. Mohammed, A. C. Taylor, S. Sprenger. *Toughening mechanisms of nanoparticle-modified epoxy polymers*, Polymer, **48**, 530-541 (2007).
3. Wunpen Chonkaew, W. Mingvanish, U. Kungliean, N. Rochanawipart, W. Brostow. *Vulcanization Characteristics and Dynamic Mechanical Behavior of Natural Rubber Reinforced with Silan Modified Silica*, J. Nanoscience and Nanotechnology, **11**, 2018-2014 (2011).
4. Aleksandra Kocijan, Marjetka Conradi, Milena Zorko. *Surface Modification of Nanosilica Fillers for the Preparation of Silica/epoxy*. Nanocomposites, ISSN 1580-2949, MTAEC 9, **46(6)**, 657 (2012).
5. Xia Wang, Jiang Li, Chen Feng Long, Yun Zhao Yu. *Rheological Modification of Epoxy Resin with Nano Silica Prepared by the Sol-Gel Process*. Chinese Journal of Polymer Science, **17(3)**, 253-257 (1999).

6. Trần Vĩnh Diệu, Huỳnh Lê Huy Cường, 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)**, 535-540 (2015).
7. Thái Hoàng, Trịnh Anh Trúc, Nguyễn Thúy Chinh, Nguyễn Thị Thu Trang. *Nghiên cứu xác định 3-aminopropyltriethoxy silan ghép vào nanosilica bằng một số phương pháp hóa lý*, Tạp chí Hóa học, **51(1)**, 59-63 (2013).
8. Thái Hoàng, Nguyễn Thúy Chinh, Lê Văn Khu, Nguyễn Thị Thu Trang. *Nghiên cứu biến tính hạt nanosilica bằng 3-aminopropyltriethoxy silan*, Tạp chí Hóa học, **51(1)**, 46-50 (2013).

Liên hệ: Trần Vĩnh Diệu

Trung tâm Nghiên cứu Vật liệu polyme
Trường Đại học Bách khoa Hà Nội
Số 1, Đại Cồ Việt, Quận Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam
E-mail: tranvinhdieuplm@gmail.com; Điện thoại: 0903408515.