

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 VÀ DER 331 ĐÓNG RẮN BẰNG EPICURE 3125

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

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

Đến Tòa soạn 01-8-2015; Chấp nhận đăng 26-8-2015

Abstract

Study on the effects of rubber liquid CTBN (copolymer carboxyl terminated butadien-acrylonitrile) to mechanical properties of polymer coating film based on epoxy resins DER 331 and DER 671X75. Dispersion of CTBN in epoxy resin by stirring 500 rpm at 60-65 °C in 30 minute. The results show that CTBN is good dispersed in epoxy DER 331 and 10 % CTBN in DER 331 has increased mechanical properties of polymer coating film epoxy DER 331. However, CTBN is bad dispersed in epoxy DER 671X75 and decreases mechanical properties of polymer film epoxy DER 671X75.

Keywords. CTBN blend DER 671X75, CTBN blend epoxy DER 331.

1. MỞ ĐẦU

Nhựa epoxy sau khi đóng rắn có các ưu điểm như bền nhiệt, chịu ăn mòn, bám dính tốt lên các vật liệu khác nhau nên nhựa epoxy được sử dụng làm màng phủ bảo vệ kết cấu thép và các công trình xây dựng. Tuy nhiên nhược điểm của vật liệu epoxy là giòn, độ dẻo dai kém. Vì vậy đã có nhiều công trình nghiên cứu nhằm nâng cao độ dẻo dai của nhựa epoxy (toughness). Để cải thiện độ dẻo dai của nhựa epoxy thường được thực hiện theo hai phương pháp: cải thiện trên mạch chính của epoxy bằng cách este hóa nhóm epoxy với nhóm cacboxyl trong axit béo tạo epoxy este hoặc biến tính bằng chất đóng rắn. Gần đây cao su lỏng đã được sử dụng như là một tác nhân để nâng cao độ dẻo dai của nhựa epoxy [1, 3-6]. Cao su lỏng như CTBN (carboxyl-terminated), ATBN (amine-terminated) đã được nghiên cứu để cải thiện độ dẻo dai của nhựa epoxy khối lượng phân tử thấp như Epikote 828 [1, 4]. Trong các nghiên cứu này đã trộn CTBN với nhựa epoxy ở nhiệt độ 60-70 °C để cải thiện độ dẻo dai của vật liệu. Trong một công trình khác, phản ứng giữa nhóm cacboxyl trong cao su lỏng CTBN với nhóm epoxy trong nhựa epoxy được thực hiện ở nhiệt độ 170 °C [5]. Tuy nhiên, việc cải thiện độ dẻo dai của nhựa epoxy khối lượng phân tử cao như DER 671X75 với CTBN hiện chưa được nghiên cứu.

Trong bài báo này, đã tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng cao su lỏng CTBN và khả năng phân tán của CTBN đến tính chất cơ học của màng polyme trên cơ sở nhựa epoxy DER 671X75 và nhựa epoxy DER 331.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Nhựa epoxy DER 331 (Dow Chemicals): đương lượng epoxy (EEW) 182-192 g/eq, hàm lượng nhóm epoxy 22,4-23,6 %, độ nhớt ở 25 °C 11000-14000 mPa.s, khối lượng riêng ở 25 °C 1,16 g/cm³.

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 amine 330-360 mgKOH/g, đương lượng amin (AHEW) 127 g/eq, độ nhớt ở 40 °C 8000-12000 cP.

CTBN (Mỹ): copolymer carboxyl terminated butadien-acrylonitrile (Hypro™ Reactive Liquid Polymers 1300X31 CTBN, tên thương mại Hycar 1300X31, độ nhớt 60000 mPa.s ở 27 °C, hàm lượng nhóm arylonitril 10 %, khối lượng phân tử 3800, nhiệt độ thủy tinh hóa -66 °C).

2.2. Chuẩn bị mẫu

2.2.1. Chuẩn bị các mẫu CTBN phân tán trong nhựa epoxy

Cân lượng CTBN và lượng nhựa epoxy theo tỷ lệ vào cốc thủy tinh 250 ml, dùng bếp cách thủy, máy khuấy cơ. Gia nhiệt hỗn hợp đến 60-65 °C và khuấy cơ học từ từ sau đó nâng tốc độ khuấy lên 500 vòng/phút trong 30 phút để cho CTBN phân tán đều trong nhựa epoxy.

2.2.2. Hàm lượng CTBN khảo sát

Chọn các tỷ lệ 0; 2; 4; 6; 8; 10 PKL CTBN so với 100 PKL của nhựa epoxy DER 331.

Chọn tỷ lệ 0,5; 1; 2; 3 PKL CTBN so với 100 PKL rắn của nhựa epoxy DER 671X75.

2.2.3. Chuẩn bị các mẫu màng polyme

Các mẫu nhựa epoxy/CTBN được đóng rắn với Epicure 3125 theo tỷ lệ. Cân lượng nhựa epoxy/CTBN với lượng chất đóng rắn Epicure 3125 theo tỷ lệ tính toán. 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, chà nhám, rửa sạch dầu mỡ bằng dung môi axeton, sau đó sấy khô. Các mẫu màng sơn được gia công bằng phương pháp lăn có độ dày 50-60 μm.

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 bằng axeton trong bộ Soxhlet với thời gian 10-12 giờ.

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

2.3. 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. Xác định hàm lượng nhóm epoxy của nhựa epoxy DER 671X75 và DER 331

Dựa vào phương pháp phân tích sử dụng thủy ngân nitrat, xác định được hàm lượng nhóm epoxy của nhựa DER 671X75 bằng 9,52 % và của nhựa DER 331 bằng 23,16 %.

3.2. Khảo sát ảnh hưởng của chất đóng rắn Epicure 3125 đến mức độ đóng rắn của nhựa epoxy DER 671X75

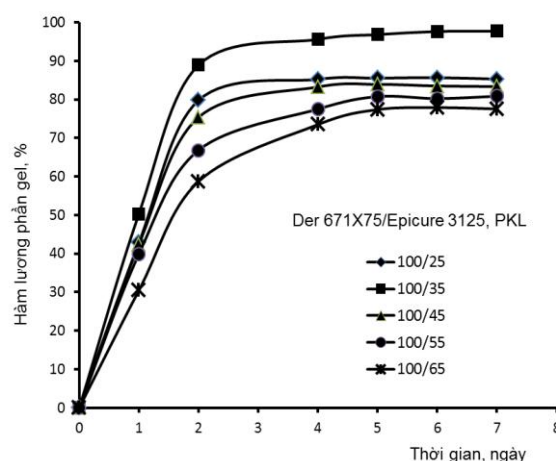
Lượng chất đóng rắn bằng amin cho nhựa epoxy được tính theo công thức:

$$%a \text{ min} = \frac{AHEW}{EEW} \cdot 100\%$$

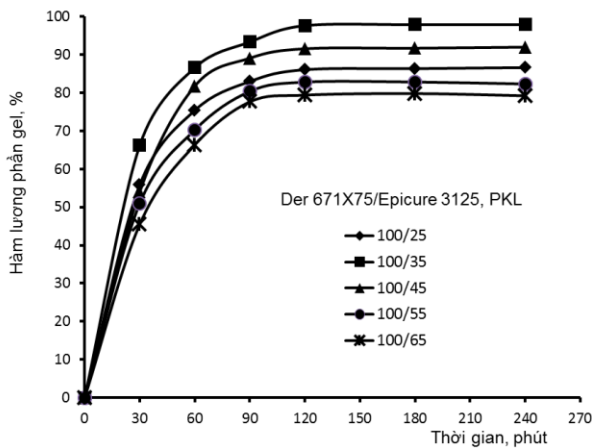
Trong đó: EEW (g/eq) là đương lượng epoxy
AHEW (g/eq) là đương lượng amin.

Chất đóng rắn Epicure 3125 là oligome, nên để tính toán lượng chất đóng rắn cần thiết cho nhựa epoxy DER 671X75 dùng các tỷ lệ 25; 35; 45; 55; 65 PKL của Epicure 3125 so với 100 PKL nhựa DER 671X75.

Các chế độ đóng rắn khảo sát ở nhiệt độ thường và ở 60 °C. Kết quả trình bày ở hình 1 và 2.



Hình 1: Hàm lượng phần gel của nhựa epoxy DER 671X75 đóng rắn bằng Epicure 3125 ở nhiệt độ thường



Hình 2: Hàm lượng phân gel của nhựa epoxy DER 671X75 đóng rắn bằng Epicure 3125 ở 60 °C

Từ hình 1 và 2 nhận thấy, mức độ đóng rắn cao nhất là với tỷ lệ đóng rắn 35 PKL Epicure 3125 so với 100 PKL DER 671X75, đạt được 97 % tương ứng thời gian phản ứng là 6 ngày và 120 phút.

3.3. Khảo sát ảnh hưởng của chất đóng rắn Epicure 3125 đến mức độ đóng rắn của nhựa epoxy DER 331 ở 60 °C

Mức độ đóng của tổ hợp DER 331/Epicure 3125 được khảo sát ở 60 °C. Kết quả trình bày ở hình 3.

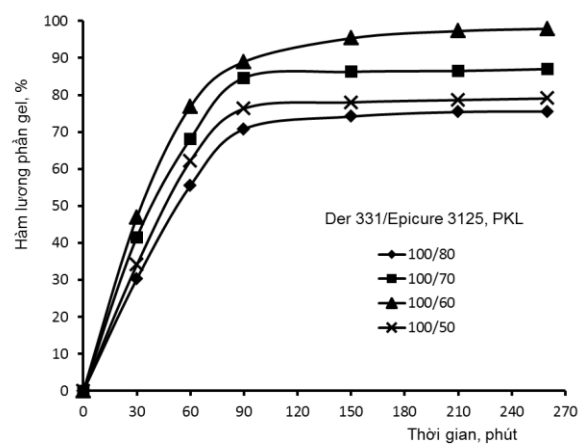
Từ hình 3 cho thấy, mức độ đóng rắn cao nhất đạt được (97,2 %) với tỷ lệ đóng rắn 60 PKL Epicure 3125 so với 100 PKL DER 331, đạt được sau thời gian phản ứng 210 phút ở nhiệt độ 60 °C.

3.4. Khả năng phân tán của cao su lỏng CTBN trong nhựa epoxy DER 671X75 và epoxy DER 331

Kết quả nghiên cứu [1] về khả năng phân tán của

cao su lỏng CTBN trong nhựa epoxy Epikote 828 với tỷ lệ CTBN/Epikote 828 = 6/100 PKL bằng phương pháp khuấy cơ học và khuấy cơ học kết hợp với khuấy siêu âm, cho thấy không có sự khác biệt đáng kể về khả năng phân tán khi sử dụng khuấy cơ học kết hợp với khuấy siêu âm.

Trong bài báo này khả năng phân tán của cao su lỏng CTBN trong nhựa epoxy DER 671X75 và DER 331 được nghiên cứu bằng phương pháp khuấy cơ học với tốc độ 500 vòng/phút ở nhiệt độ 60-65 °C trong thời gian 30 phút. Đánh giá mức độ phân tán CTBN trong nhựa epoxy DER 671X75 và DER 331 bằng ảnh SEM thể hiện qua hình 4 và 5. Trạng thái của các tổ hợp DER 331/CTBN và DER 671X75/CTBN thể hiện trong bảng 1.



Hình 3: Hàm lượng phân gel của nhựa epoxy DER 331 đóng rắn bằng Epicure 3125 ở 60 °C

Kết quả bảng 1 cho thấy CTBN phân tán tốt trong nhựa epoxy DER 331 có khối lượng phân tử thấp, tổ hợp DER 331/CTBN trong suốt, không màu tương tự như trạng thái của DER 331. Trong

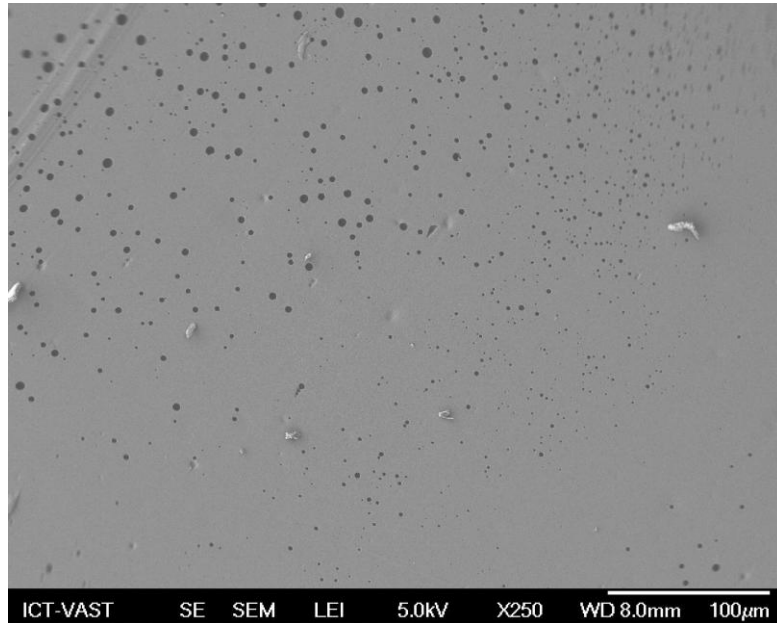
Bảng 1: Hàm lượng CTBN phân tán trong nhựa epoxy DER 331, DER 671X75 và màu sắc trạng thái của tổ hợp CTBN/epoxy

STT	CTBN (PKL)	DER 331 (PKL)	DER 671X75* (PKL)	Ký hiệu mẫu	Màu sắc, trạng thái
1	0	100	-	331	Không màu, trong suốt, lỏng
2	4	100	-	331-4 CTBN	Không màu, trong suốt, lỏng
3	6	100	-	331-6 CTBN	Không màu, trong suốt, lỏng
4	8	100	-	331-8 CTBN	Không màu, trong suốt, lỏng
5	10	100	-	331-10 CTBN	Không màu, trong suốt, lỏng
6	0	-	100	671	Không màu, trong suốt, lỏng
7	0,5	-	100	671-0,5 CTBN	Đục, trắng sữa, lỏng
8	1	-	100	671-1 CTBN	Đục, trắng sữa, lỏng
9	2	-	100	671-2 CTBN	Đục, trắng sữa, lỏng
10	3	-	100	671-3 CTBN	Đục, trắng sữa, lỏng

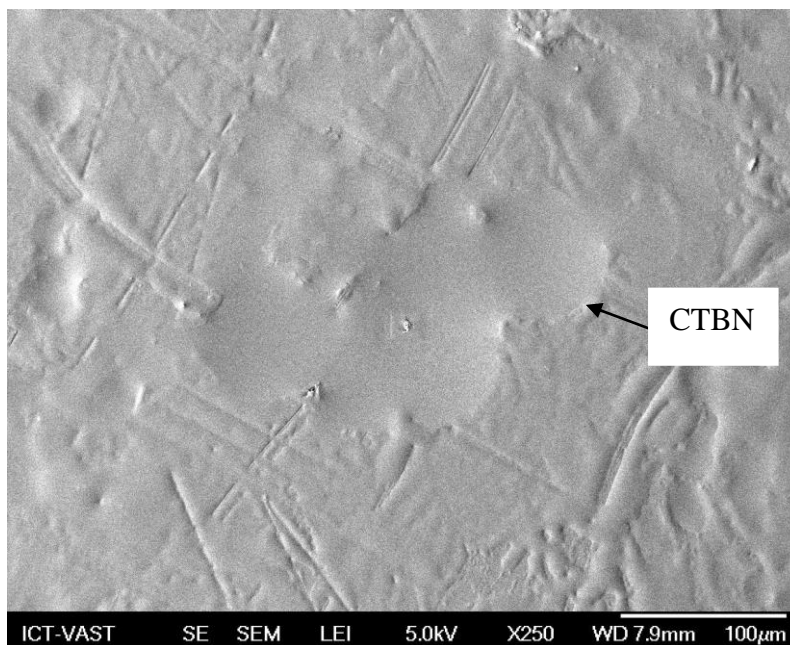
*tính theo phần rắn không có dung môi của nhựa epoxy DER 671X75, có 75% rắn trong dung môi xylen.

khi đó tổ hợp DER 671X75/CTBN có màu trắng sữa, đục khi phân tán CTBN vào, chứng tỏ CTBN không phân tán được tốt vào nhựa epoxy có khối lượng phân tử lớn như DER671X75.

Ảnh SEM đánh giá khả năng phân tán của CTBN trong DER 671X75 và DER 331 thể hiện ở các hình 4 và 5.



Hình 4: Ảnh SEM của tổ hợp DER 671-1 CTBN/Epicure 3125 với độ phóng đại 250 lần



Hình 5: Ảnh SEM của tổ hợp DER 331-10 CTBN/Epicure 3125 với độ phóng đại 250 lần

Ảnh SEM với độ phóng đại 250 lần từ hình 4 cho thấy các hạt cao su CTBN phân tán không tốt trong nhựa epoxy DER 671X75, có thể thấy rất nhiều các hạt cao su CTBN phân tán rải rác, các hạt CTBN có kích thước lớn nhỏ khác nhau trung bình khoảng 5-10 µm.

Trong khi đó, CTBN phân tán tốt trong nhựa epoxy DER 331, trạng thái của tổ hợp DER 331-10 CTBN trong suốt không màu, đồng nhất giống như trạng thái ban đầu của nhựa epoxy DER 331. Ảnh SEM từ hình 5 với độ phóng đại 250 lần, hầu như không thấy rõ các hạt cao su CTBN do tạo thành hỗn

hợp đồng nhất trong nhựa epoxy DER 331, kích thước các hạt cao su CTBN trung bình khoảng 50-60 μm .

3.5. Ảnh hưởng của hàm lượng CTBN đến tính chất cơ lý màng polyme epoxy DER 331 và DER 671X75

Tính chất cơ lý của màng phủ trên cơ sở tổ hợp DER 331/CTBN, DER 671X75/CTBN trình bày trong bảng 2.

Từ bảng 2 nhận thấy, đối với màng phủ epoxy DER 331/Epicure 3125 tính chất cơ lý đều rất kém: độ bền va đập (2,5 kg.cm), bám dính (3B) và bền uốn (6 mm). Tuy nhiên, khi có bổ sung cao su lỏng CTBN thì màng phủ của tổ hợp DER 331/CTBN/Epicure 3125 cải thiện rõ nét tính chất cơ lý, khi tăng dần theo hàm lượng CTBN thì độ bền va đập tăng, bền uốn cũng tăng dần, độ cào xước và bám dính tốt hơn và tỷ lệ CTBN/DER 331 = 10/100 PKL là tốt nhất. Kết quả này chứng tỏ sự phân tán tốt của CTBN vào DER 331, qua đó cải thiện tính chất cơ học của màng phủ DER 331.

Bảng 2: Tính chất cơ lý của màng phủ polyme trên cơ sở nhựa epoxy DER 331/CTBN và DER 671X75/CTBN đóng rắn bằng Epicure 3125

Stt	Ký hiệu mẫu	Độ bền va đập (kg.cm)	Độ bền uốn, mm	Độ cào xước, N	Độ bám dính
1	331	2,5	6	2	3B
2	331-4 CTBN	5	8	2	4B
3	331-6 CTBN	7,5	5	4	2B
4	331-8 CTBN	10	3	3	4B
5	331-10 CTBN	20	2	4	4B
6	671	5	2	3	5B
7	671-0,5 CTBN	5	6	3	5B
8	671-1 CTBN	10	3	3	3B
9	671-2 CTBN	7,5	5	3	0B
10	671-3 CTBN	7,5	7	3	0B

Đối với màng phủ epoxy DER 671X75/Epicure 3125 có độ bám dính rất tốt (5B), độ bền uốn (2 mm) và độ bền cào xước (3N), tuy nhiên màng rất giòn, chịu va đập kém (5 kg.cm). Tổ hợp DER 671X75/CTBN/Epicure 3125 với hàm lượng CTBN tăng dần có cải thiện phần nào độ bền va đập tuy nhiên không đáng kể, nhưng các tính chất khác như bền uốn và đặc biệt bám dính rất kém. Kết quả này cho thấy CTBN không phân tán tốt trong nhựa epoxy có khối lượng phân tử cao như DER 671X75, các hạt cao su CTBN trôi lên bề mặt nhựa epoxy làm giảm tính bám dính.

4. KẾT LUẬN

1. Đã khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng chất đóng rắn Epicure 3125 đến mức độ đóng rắn của nhựa epoxy DER 671X5 và DER 331. Đối với nhựa epoxy DER 671X75 mức độ đóng rắn tốt nhất là 97 % với tỷ lệ DER 671X75/Epicure 3125 = 100/35 PKL với thời gian đóng rắn là 6 ngày ở nhiệt độ thường và 120 phút ở 60 °C. Đối với nhựa epoxy DER 331 mức độ đóng rắn tốt nhất là 97,2 % với tỷ lệ DER 331/Epicure 3125 = 100/60 PKL với thời gian đóng rắn 210 phút ở 60 °C.

2. Cao su lỏng CTBN phân tán tốt trong nhựa DER 331 bằng phương pháp khuấy cơ học tốc độ 500 vòng/phút trong 30 phút ở 60-65 °C.

Cao su lỏng CTBN không phân tán tốt trong nhựa epoxy DER 671X75.

3. Tính chất cơ học của màng phủ trên cơ sở tổ hợp DER 331/CTBN/Epicure 3125 đã được cải thiện với tỷ lệ DER 331/CTBN = 100/10 PKL.

Tổ hợp DER 671X75/CTBN/Epicure 3125 làm giảm tính chất cơ lý so với tổ hợp DER 671X75/Epicure 3125. Cao su lỏng CTBN không cải thiện được độ bền cơ lý của màng phủ trên cơ sở nhựa epoxy DER 671X75.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Trần Vinh Diệu, Đặng Hữu Trung, Nguyễn Thị Bích Thủy, Phan Thị Minh Ngọc, Đoàn Thị Yên Oanh. *Ảnh hưởng của các chất đóng rắn đến tính chất cơ lý của màng phủ polyme trên cơ sở nhựa epoxy Epikote 828*, Tạp chí Hóa học, **52(4)**, 526-530 (2014).
- Trần Vinh 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).
- G. Tripathi, D. Srivastava. *Studies on Blends of*

- Cycloaliphatic Epoxy Resin with Varying Concentrations of Carboxyl Terminated Butadiene Acrylonitrile Copolymer I: Thermal and Morphological Properties*, Bull Mater. Sci., **32(2)**, 199-204 (2009).
4. C. W. Wise, W. D. Cook, A. A. Goodwin. *CTBN Rubber Phase Precipitation in Model Epoxy Resins*, Polymer, **41**, 4625-4633(2000).
 5. S. Aiteng, Y. Yunzhao. *CTBN-Toughened Epoxy Resins Effect of Curing Mechanism on Network Structure of Rubber Phase*, Chinese Journal of Polymer Science, **8(2)** (1990).
 6. P. Saadati, H. Baharvand, A. Rahimi, J. Morshedean. *Effect of Modified Liquid Rubber on Increasing Toughness of Epoxy Resins*, Iranian Polymer Journal, **14(7)**, 637-646 (2005).

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

E-mail: tranvinhdieuplm@gmail.com; Điện thoại: 0903408515.