

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA NANOSILICA ĐẾN TÍNH CHẤT CƠ HỌC CỦA MÀNG POLYME POLYUREA TRÊN CƠ SỞ POLYASPARTIC ESTE DESMOPHEN NH1520 ĐÓNG RẮN BẰNG DESMODUR N3600

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 18-11-2015; Chấp nhận đăng 10-6-2016

Abstract

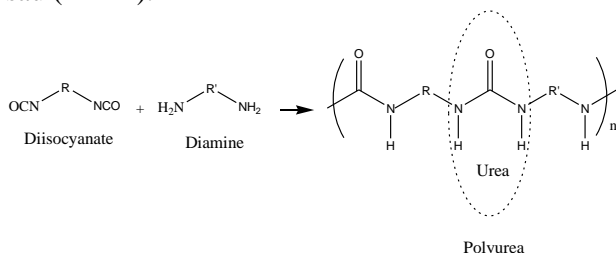
The effects of silica nanoparticles (nanosilica) to mechanical properties of polymer coating film polyurea based on polyaspartic ester resin Desmophen NH1520 and hardener Desmodur N3600 have been studied. Surface modification of nanosilica was realized by 3-amino propyl triethoxy silan (APTES). Dispersions of nanosilica in polyaspartic ester resin Desmophen NH1520 were carried out by stirring and ultrasonic vibration. The structures of the hybrids were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The thermal properties were characterized by thermo gravimetric analysis (TGA). The results show that nanosilica is good dispersed and improved mechanical properties of polymer coating film polyurea based on polyaspartic ester resin Desmophen NH1520.

Keywords. Polyurea resin, polyaspartic ester resin Desmophen NH1520, silica nanoparticles, nanosilica, modified nanosilica.

1. MỞ ĐẦU

Nhựa Polyurea hiện nay được xem là polyme mới với những tính chất tốt như kháng hóa chất, chống thấm nước, chống ẩm tốt, tính chất cơ học cao, thời gian đóng rắn nhanh, gia công ngay cả ở nhiệt độ dưới 0 °C. Polyurea chịu thời tiết tốt và chống mài mòn nên được sử dụng để chống thấm cho các công trình xây dựng, làm sơn phủ sàn bê tông [1-4].

Polyurea là một họ của polyuretán được tạo thành từ phản ứng giữa isocyanat và amin theo phản ứng sau (hình 1).



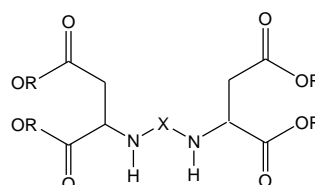
Hình 1: Cấu tạo của polyurea [1-4]

Hạn chế của polyurea là khó gia công do thời

gian gel hóa nhanh, tính bằng phút, khi gia công phải sử dụng thiết bị phun chuyên dùng chi phí cao với điều kiện kiểm soát nghiêm ngặt.

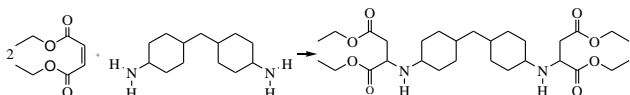
Năm 1990, Zwiener và các cộng sự đã phát triển một công nghệ polyurea mới hai thành phần dựa trên phản ứng giữa một aliphatic polyisocyanate (HDI trimer-hexametylen diisocyanate trimer) và một polyaspartic este, một loại diamín bậc hai [5-7]. Công nghệ polyurea dựa trên polyaspartic este được xem là một công nghệ chậm gel hóa, thời gian gel hóa lên đến 120 phút.

Theo Ed. Squiller, Bayer [5-7] polyaspartic este có công thức như sau (hình 2).



Hình 2: Công thức polyaspartic este, Ed. Squiller, Bayer [5-7]

Trong công thức này R là gốc alkyl. Polyaspartic este được tổng hợp bằng phản ứng cộng hợp Michael trong đó diamine bậc nhất được phản ứng với dialkyl maleat [5-7]. Phản ứng giữa 4,4'-metylenebiscyclohexylamin (PACM-Bayer) và diethyl maleat (DEM) theo phản ứng trình bày ở hình 3.



Hình 3: Phản ứng cộng hợp Michael tạo polyaspartic este, Ed. Squiller, Bayer [5-7]

Một số công thức và tên gọi polyaspartic este, phản ứng giữa diamine và DEM (diethyl maleate) của nhà sản xuất Bayer thể hiện trong bảng 1.

Bảng 1: Một số công thức và tên gọi polyaspartic este [5-7]

X	Diamin	Tên thương mại	Ký hiệu
	Cycloaliphatic Laromin C-260	Desmophen NH XP-7068	A
	Cycloaliphatic PACM	Desmophen NH 1420	B
	2-methyl pentan diamine Dytek A	Desmophen NH 1220	C
	Hexan diamine HAD	Desmophen XP- 7161	D

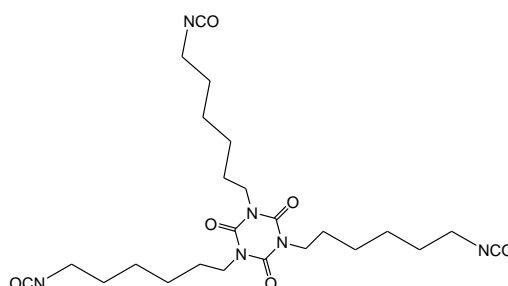
Polyaspartic este có cấu trúc nhóm thế cồng kềnh xung quanh nhóm amin tạo hiệu ứng không gian, phần este của cấu trúc tạo nên hiệu ứng cản ứng. Những đặc tính về cấu tạo này làm chậm tốc độ phản ứng của các nhóm amine của polyaspartic este với nhóm isocyanat của polyisocyanat, do đó thời gian gel hóa dài hơn. Thời gian gel hóa của polyurea dựa trên polyaspartic este thể hiện trong bảng 2.

Nanocompozit với các hạt nanosilica được sử dụng như là một chất độn dùng để gia cường và tăng tính chất cơ lý cho nhựa epoxy, polyuretán [8-14]. Các hạt nanosilica được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel từ tetraethoxy silan (TEOS), các hạt nanosilica thương mại (Aerosil@200, nanosilica

fumed), dùng làm tác nhân biến tính cho nhựa epoxy lỏng như Epikote 828, Epon 828, Araldite GY 6010.

Bảng 2: Thời gian gel hóa của polyurea trên cơ sở polyaspartic este phản ứng với HDI trimer [7] (hình 4)

Polyaspartic este	Thời gian gel hóa ở 72 °F (22 °C) (min)	Thời gian gel hóa ở 32 °F (0 °C) (min)
A	40	-
B	20	23
C	1-2	2
D	1-2	-



Hình 4: HDI trimer [8]

Thái Hoàng và các cộng sự [13] đã nghiên cứu quá trình tổng hợp các hạt nanosilica từ tetraethoxy silan (TEOS) bằng phương pháp sol gel và biến tính các hạt nanosilica bằng APTES (3-amino proyl triethoxy silan), đã xác định hiệu suất của quá trình biến tính với hàm lượng 13,5 % khối lượng APTES cho hiệu suất ghép lớn nhất, các hạt nanosilica biến tính có kích thước đồng đều và nhỏ hơn hạt nanosilica không biến tính.

Các nghiên cứu về quá trình phân tán và tính chất của nanocompozit của tổ hợp nhựa polyurea trên cơ sở polyaspartic este Desmophen NH1520 và nanosilica hiện chưa thấy công bố trong các công trình nghiên cứu.

Bài báo này trình bày ảnh hưởng của hàm lượng chất đóng rắn Desmodur N3600 đến hàm lượng phần gel của nhựa polyurea dựa trên polyaspartic este Desmophen NH1520 và ảnh hưởng các hạt nanosilica đến tính chất cơ học của màng phủ polyme polyurea trên cơ sở nhựa polyaspartic este Desmophen NH1520 đóng rắn bằng Desmodur N3600.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Nhựa polyaspartic este Desmophen NH1520

(Bayer): đương lượng 290 g/eq, độ nhớt ở 25 °C 200-2000 mPa.s, chỉ số amin 189-193 mgKOH/g.

Chất đóng rắn Desmodur N3600 (Bayer): HDI trimer, hàm lượng NCO 23±0,5 %, độ nhớt ở 25 °C 1100 mPa.s, đương lượng 183 g/eq.

Nanosilica (Nanosilica fumed S5505-Sigma, kích thước hạt 0,2-0,3 µm), mSi1515 (nanosilica biến tính 15% 3-amino propyl triethoxy silan).

Etyl axetat (Chemsol-Việt Nam). Xylen, axeton (Trung Quốc).

2.2. Chuẩn bị mẫu

2.2.1. Phương pháp biến tính bề mặt nanosilica bằng silan

Theo bài báo [14], Huỳnh Lê Huy Cường và cộng sự đã nghiên cứu tổng hợp các hạt nanosilica biến tính bằng 3-amino propyl triethoxy silan (APTES) với hàm lượng 15 % APTES cho hiệu quả biến tính tốt nhất nhất. Các hạt nanosilica biến tính với 15% APTES ký hiệu là mSi15.

2.2.2. Phương pháp phân tán nanosilica vào nhựa polyaspartic este Desmophen NH1520

Phân tán nanosilica vào nhựa polyaspartic este Desmophen NH1520 bằng phương pháp kết hợp khuấy cơ học và siêu âm trên thiết bị Sonics Vibram Cell, model CV334 (Mỹ), hoạt động ở chế độ 30 % công suất tối đa. Độ nhớt của nhựa polyaspartic este Desmophen NH1520 khá thấp, vì vậy quá trình phân tán nanosilica vào nhựa polyaspartic este Desmophen NH1520 thực hiện theo trình tự sau: Cân lượng nhựa polyaspartic este Desmophen NH1520 vào cốc thủy tinh 250 ml, tiếp theo đưa lượng nanosilica từ từ cho vào cốc để tránh nanosilica rất nhẹ có thể bay ra ngoài. Khuấy nhẹ tốc độ 500 vòng/phút trong 10 phút và từ từ tăng dần tốc độ khuấy đến 2000 vòng/phút. Duy trì tốc độ khuấy 2000 vòng/phút trong 30 phút, sau đó siêu âm trong 50 phút.

Phân tán mSi15 vào nhựa polyaspartic este Desmophen NH1520 tương tự như phân tán nanosilica.

Chọn hàm lượng khảo sát phương pháp phân tán: 0,5 PKL nanosilica và 0,5 PKL mSi15 so với 100 PKL của nhựa polyaspartic este Desmophen NH1520.

2.2.3. Ảnh hưởng của hàm lượng nanosilica và nanosilica biến tính đến tính chất cơ học của màng phủ polyurea trên cơ sở polyaspartic este Desmophen NH1520

Hàm lượng khảo sát 0,5, 1, 2 và 4 PKL

nanosilica/mSi15 so với 100 PKL của nhựa polyaspartic este Desmophen NH1520, trình bày trong bảng 3.

2.2.4. Chuẩn bị các mẫu polyme để phân tích

Các mẫu nhựa polyaspartic este Desmophen NH1520/nanosilica, mSi15 được đóng rắn với polyisocyanate Desmodur N3600. Sấy các mẫu ở nhiệt độ 110 °C trong 2 giờ để đóng rắn hoàn toàn. Mẫu có kích thước 30×20×2 mm được cắt lạnh trong nNitor lỏng thành kích thước 70 nm để chụp TEM. Mẫu được tạo màng mỏng khoảng 50 µm để chụp ảnh SEM. Mẫu được đóng rắn hoàn toàn dùng để phân tích TGA.

2.2.5. Chuẩn bị các mẫu màng polyme

Các mẫu màng polyme polyurea dựa trên nhựa polyaspartic este Desmophen NH1520/nanosilica, mSi15 được đóng rắn với polyisocyanat Desmodur N3600. Điều chỉnh độ nhớt của hỗn hợp bằng dung môi etyl axetat, 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 polyme được gia công bằng phương pháp lăn có độ dày màng khô 50-60 µm.

Bảng 3: Tỷ lệ các cấu tử và ký hiệu các mẫu

STT	Nano silica (PKL)	mSi15 (PKL)	Desmophen NH 1520 (PKL)	Ký hiệu mẫu
1	0	-	100	1520
2	0,5	-	100	1520-0,5%Si
3	1	-	100	1520-1%Si
4	2	-	100	1520-2%Si
5	4	-	100	1520-4%Si
6	-	0,5	100	1520-0,5% mSi15
7	-	1	100	1520-1% mSi15
8	-	2	100	1520-2% mSi15
9	-	4	100	1520-4% mSi15

2.3. Phương pháp phân tích

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

Đánh giá mức độ phân tán của nanosilica và mSi15 vào nhựa polyaspartic este Desmophen NH1520 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).

Đánh giá cấu trúc của mẫu nanosilica phân tán trong nhựa polyaspartic este Desmophen NH1520 bằng ảnh TEM chụp trên máy Jeol (Nhật Bản) Model JEM 1400.

2.4. Phương pháp xác định tính chất cơ học của màng polyme

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

Độ bền va đập của màng được xác định theo tiêu chuẩn ISO 6272:2002 trên dụng cụ Erichsen, model 304.

Độ bền cào xước của màng được xác định theo tiêu chuẩn ASTM 7027, phương pháp Clement trên dụng cụ Erichsen, model 239/II.

Độ bám dính của màng được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D3359-93 trên dụng cụ Erichsen, model 295.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của hàm lượng chất đóng rắn polyisocyanate Desmodur N3600 đến mức độ đóng rắn của nhựa polyurea dựa trên polyaspartic este Desmophen NH1520

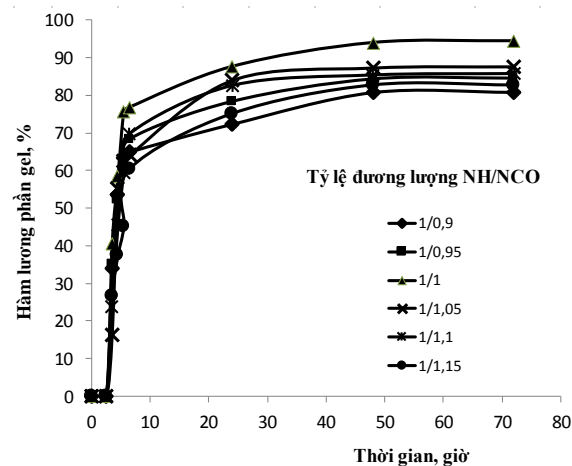
Lượng chất đóng rắn polyisocyanate Desmodur N3600 dùng để đóng rắn polyaspartic este Desmophen NH1520 được tính theo tỷ lệ đương lượng nhóm NH/NCO. Các chế độ đóng rắn khảo sát ở nhiệt độ thường và ở 60 °C. Kết quả trình bày ở hình 5 và 6.

Từ hình 5 nhận thấy trong 2,5 giờ đầu, với các mẫu ở tỷ lệ đương lượng NH/NCO khác nhau hàm lượng phần gel bằng không. Sau 2,5 giờ các mẫu bắt đầu gel hóa với tốc độ rất chậm, và tỷ lệ đương lượng NH/NCO = 1/1 có hàm lượng phần gel cao nhất đạt 94 % sau 48 giờ phản ứng.

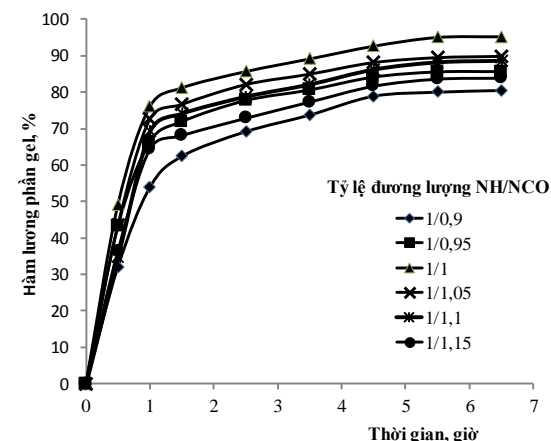
Từ hình 6 nhận thấy, với tỷ lệ đương lượng NH/NCO = 1/1, hàm lượng phần gel cao nhất đạt 95 % sau 5,5 giờ phản ứng ở 60 °C.

Như vậy, từ kết quả khảo sát hàm lượng phần gel của nhựa polyurea dựa trên polyaspartic este Desmophen NH1520 đóng rắn bằng Desmodur

N3600 với các tỷ lệ đương lượng NH/NCO khác nhau ở nhiệt độ thường và 60 °C thì tỷ lệ đương lượng NH/NCO = 1/1 cho hàm lượng phần gel cao nhất.



Hình 5: Hàm lượng phần gel của nhựa polyurea dựa trên polyaspartic este Desmophen NH1520 đóng rắn bằng Desmodur N3600 ở nhiệt độ thường



Hình 6: Hàm lượng phần gel của nhựa polyurea dựa trên polyaspartic este Desmophen NH1520 đóng rắn bằng Desmodur N3600 ở nhiệt độ 60 °C

3.2. Đánh giá khả năng phân tán của nanosilica vào nhựa polyurea dựa trên cơ sở polyaspartic este Desmophen NH1520

Phân tán các hạt nanosilica và mSi15 vào nhựa polyaspartic este Desmophen NH1520 bằng phương pháp khuấy cơ học kết hợp siêu âm. Ảnh chụp kính hiển vi quang học các mẫu nhựa 1520-0,5 %Si và 1510-0,5 %mSi15 thể hiện trên hình 7.

Kết quả chụp ảnh kính hiển vi quang học từ hình 7 cho thấy các hạt nanosilica và mSi15 đã phân tán tốt trong nhựa Desmophen NH1520. Để thấy rõ hơn

các hạt nanosilica và mSi15 đã dùng phương pháp chụp ảnh SEM và ảnh TEM.



(a) 1520 (b) 1520-0,5% Si (c) 1520-0,5% mSi15

Hình 7: Ảnh chụp kính hiển vi quang học các mẫu với độ phóng đại 400 lần

3.3. Tính chất cơ học của màng phủ polyme polyurea trên cơ sở nhựa polyaspartic este Desmophen NH1520 đóng rắn bằng Desmodur N3600

Tính chất cơ học của màng phủ polyme polyurea trên cơ sở nhựa polyaspartic este Desmophen NH1520 đóng rắn bằng Desmodur N3600 trình bày ở bảng 4.

Từ kết quả xác định tính chất cơ học của màng polyme polyurea trong bảng 4, các mẫu đều đạt độ bền uốn 2 mm và độ cào xước 3N. Màng polyme polyurea mẫu 1520 có cơ tính khá tốt với độ bền và đập 42,5 kg.cm và độ bám dính 4B.

Bảng 4: Tính chất cơ lý của màng phủ polyme polyurea* trên cơ sở polyaspartic este Desmophen NH1520 đóng rắn bằng Desmodur N3600 bằng Desmodur N3600

STT	Ký hiệu mẫu	Độ bền va đập (kg.cm)	Độ bền uốn (mm)	Độ cào xước (N)	Độ bám dính
1	1520	42,5	2	3	4B
2	1520-0,5% Si	55	2	3	5B
3	1520-1% Si	35	2	3	5B
4	1520-2% Si	30	2	3	3B
5	1520-4% Si	30	2	3	3B
6	1520-0,5% mSi15	60	2	3	5B
7	1520-1% mSi15	40	2	3	5B
8	1520-2% mSi15	35	2	3	3B
9	1520-4% mSi15	35	2	3	3B

(* độ dày màng polyme khô 50-60 μ m).

Sự có mặt các các hạt nanosilica và mSi15 đã tác động đến độ bền va đập và độ bám dính của màng polyurea. Với các hạt nanosilica với hàm lượng 0,5 % khối lượng đã làm tăng độ bền va đập của mẫu 1520 từ 42,5 kg.cm lên 55 kg.cm và tăng độ bám dính từ 4B lên 5B. Khi tăng hàm lượng nanosilica lên từ 1 % đến 4 % khối lượng, quá trình phân tán nanosilica vào nhựa Desmophen NH1520 vẫn tốt tuy nhiên làm giảm độ bền va đập và giảm tính bám dính của màng polyme. Các hạt nanosilica có kích thước nano và diện tích bề mặt riêng rất lớn, làm giảm các khuyết tật tế vi trong màng nên tăng độ bền va đập. Tuy nhiên hàm lượng độn nanosilica vượt quá giới hạn làm giảm tính bám dính và tăng độ cứng của màng đến mức giòn dễ vỡ.

Với các hạt nanosilica biến tính mSi15 cũng tương tự các hạt nanosilica, các hạt mSi15 có hoạt tính bề mặt tốt hơn, giúp cải thiện tính bám dính và độ bền va đập của màng polyme polyurea và với hàm lượng 0,5 % khối lượng tính chất cơ học của

màng phủ polyme polyurea tốt nhất.

3.4. Hình thái học của polyme polyurea trên cơ sở tổ hợp nhựa polyaspartic este Desmophen NH1520/Desmodur N 3600 và nanosilica

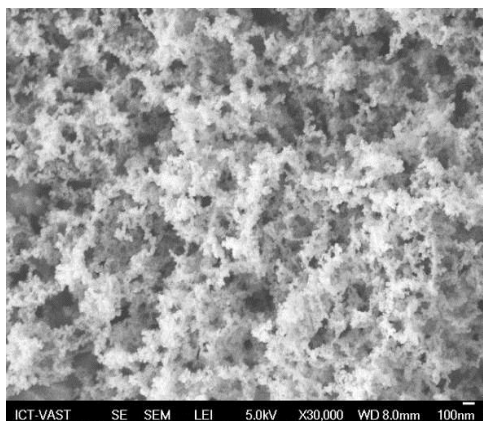
Ảnh SEM chụp các hạt nanosilica trước khi biến tính và nanosilica biến tính mSi15 thể hiện trong hình 8 và 9.

Ảnh SEM cho thấy 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 9. Sau khi biến tính bằng silan, các hạt mSi15 có hình dạng đồng đều hơn, kết tụ giảm, có kích thước trung bình khoảng 100 nm. Ảnh SEM chụp tổ hợp 1520-0,5 %Si và 1520-0,5 %mSi15 phân tán trong nhựa Desmophen NH1520 thể hiện trong hình 10 và 11.

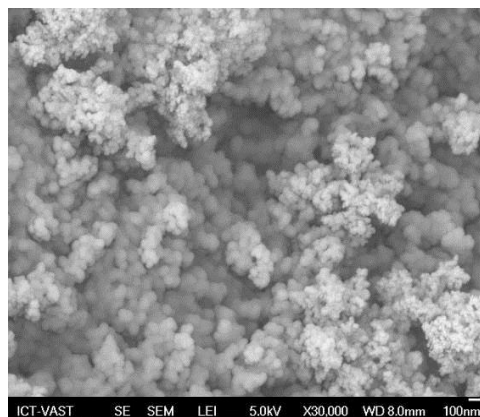
Ảnh SEM cho thấy các hạt nanosilica và mSi15 phân tán trong polyme polyurea với kích thước trung

bình khoảng 90 nm (hình 10) và 80 nm (hình 11). Tuy nhiên để nhìn thấy rõ hơn sự phân tán và kích

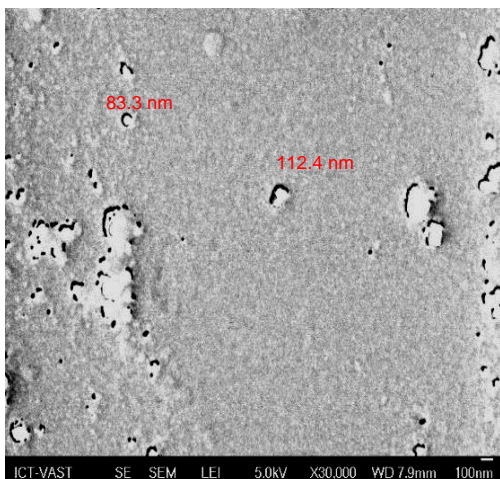
thước các hạt nanosilica và mSi15 trong polyme polyurea đã chụp ảnh TEM (hình 12 và 13).



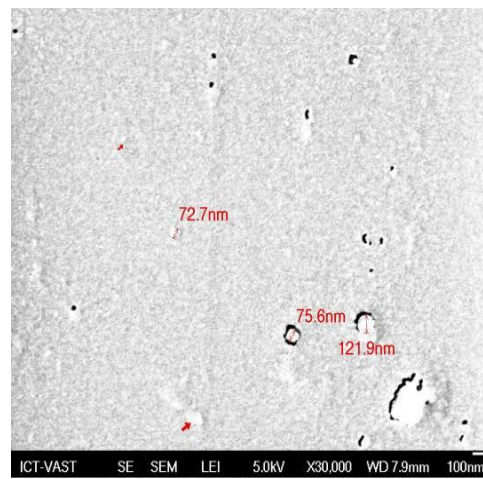
Hình 8: Ảnh SEM các hạt nanosilica với độ phóng đại 30000 lần



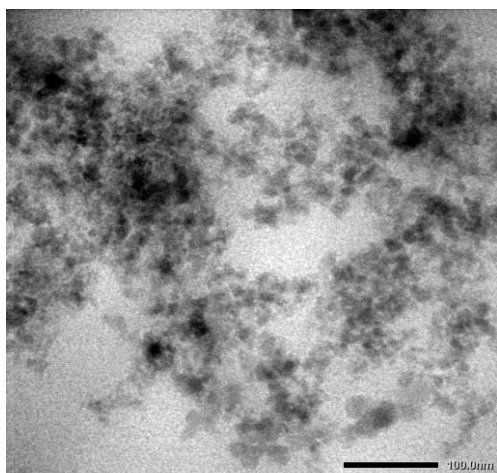
Hình 9: Ảnh SEM các hạt mSi15 với độ phóng đại 30000 lần



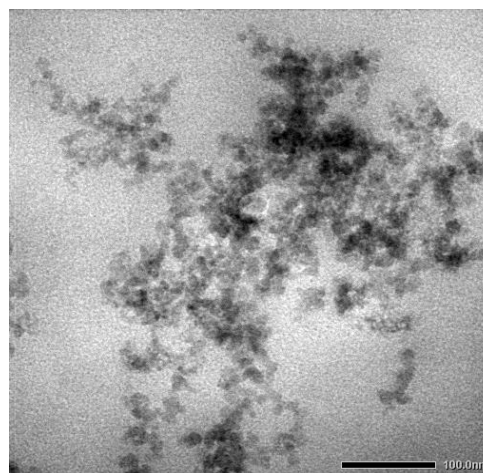
Hình 10: Ảnh SEM mẫu 1520-0,5 %Si với độ phóng đại 30000 lần



Hình 11: Ảnh SEM mẫu 1520-0,5 % mSi15 với độ phóng đại 30000 lần



Hình 12: Ảnh TEM mẫu 1520-0,5 % Si



Hình 13: Ảnh TEM mẫu 1520-0,5 % mSi15

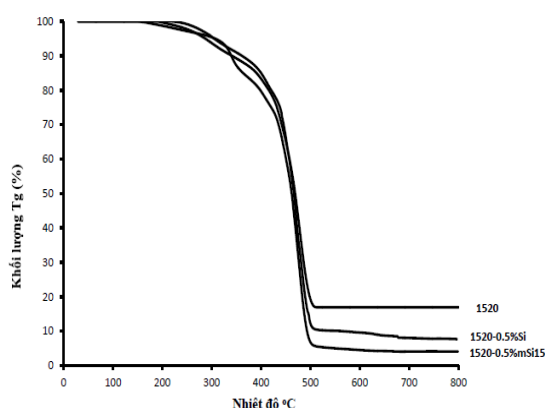
Ảnh TEM ở hình 12 cho thấy, các hạt nanosilica phân tán trong polyme polyurea có kích thước trung bình khoảng 10-15 nm và có kết khối lớn, vì vậy khi

chụp ảnh SEM thấy các hạt này có kích thước lớn hơn khoảng 90 nm. Với ảnh TEM ở hình 13, các hạt Si15 có kích thước trung bình khoảng 10 nm, mức

độ kết tụ lại giảm, tuy vậy chụp ảnh SEM cũng thấy các hạt mSi15 kết tụ thành hạt có kích thước trung bình khoảng 80 nm.

3.5. Tính chất nhiệt của polyme polyurea trên cơ sở nhựa polyaspartic este Desmophen NH1520/Desmodur N3600 và nanosilica

Phân tích TGA từ hình 14 cho thấy các mẫu 1520, 1520-0,5 %Si và 1520-0,5 %mSi15 quá trình phân hủy không có khác biệt đáng kể đến 220 °C. Quá trình này xảy ra từ khoảng 220-500 °C. Nhìn chung, từ 500 °C mẫu 1520-0,5 %mSi15 do biến tính bằng nhóm chức hữu cơ vì vậy khả năng chịu nhiệt có kém hơn so với mẫu 1520 và 1520-0,5 %Si.



Hình 14: Phân tích TGA các mẫu

4. KẾT LUẬN

Nhựa polyurea trên cơ sở polyaspartic este Desmophen NH1520 đóng rắn bằng Desmodur N3600 theo tỷ lệ đương lượng NH/NCO tốt nhất là 1/1. Ở điều kiện nhiệt độ thường, sau 2,5 giờ (90 phút) bắt đầu gel hóa và đạt hàm lượng phần gel 94 % sau 48 giờ phản ứng. Ở điều kiện nhiệt độ 60 °C, hàm lượng phần gel đạt 95 % sau 5,5 giờ phản ứng.

Các hạt nanosilica (nanosilica fumed S5505-Sigma) và các hạt nanosilica biến tính bằng silan mSi15 phân tán tốt trong nhựa polyurea bằng phương pháp khuấy cơ học 2000 vòng/phút trong 30 phút và siêu âm 50 phút.

Các hạt nanosilica và mSi15 với cùng hàm lượng 0,5 % đã làm tăng đáng kể độ bền va đập và độ bám dính của màng polyme polyurea trên cơ sở nhựa polyaspartic este Desmophen NH1520/Desmodur N3600.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Dudley J. Primeaux II. *Polyurea Elastomer*

Liên hệ: **Trần Vĩnh Diệu**

Trung tâm Nghiên cứu vật liệu polyme, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội
Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng Hà Nội. E-mail: tranvinhdieuplm@gmail.com.

Technology: History, Chemistry & Basic Formulating Techniques, Primeaux Associates LLC, 1-20 (2004).

2. Marc Broekaert. *Polyurea Spray Coatings-The Technology and Latest Developments*, Huntsman Polyurethanes, Belgium (2002).
3. Marc Broekaert. *Polyurea Spray Applied Systems for Concrete Protection*, Huntsman Polyurethanes, Belgium, (2003).
4. *Coatings Polyurea Sray*, Huntsman (2007).
5. Edward P. Squiller, Kurt E. Best. *Polyaspartics for Corrosion Protection Applications*, Development Scientist Bayer Material Science, LLC Pittsburgh, Pennsylvania 15205 (2002).
6. Richard Himmelwright, David W. Preston, Tom Wunderlin. *Polyaspartic/Polyurea-A Revolutionary Coating Technology*, Advanced resin coatings, 2008.
7. Carl Angeloff, Edward P. Squiller, Kurt E. Best. *Two Component Aliphatic Polyurea Coatings for High Productivity Applications*, Bayer Corporation, 42-47 (2002).
8. 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 Polymer of Journal Science, **17(3)**, 253-257 (1999).
9. 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)**, 657-659 (2012).
10. J. Tarrío-Saavedra, J. López-Beceiro, S. Naya, C. Gracia, R. Artiaga. *Controversial Effects of Fumed Silica on the Curing and Thermomechanical Properties of Epoxy Composites*, Express Polymer Letters, **4(6)**, 382-395 (2010).
11. Sarojini Swain, Ram Avatar Sharma, Subhendu Bhattacharya and Lokesh Chaudhary. *Effects of Nano-silica/Nano-alumina on Mechanical and Physical Properties of Polyurethane Composites and Coatings*, Transactions on electrical and electronic materials, **14(1)**, 1-8 (2013).
12. Wei-Jen Huang, Han-Hsueh Tsai, Wen-Fu Lee. *Preparation and Properties of Thermosensitive Organic-Inorganic Hybrid Gels Containing Modified Nanosilica*, Polymer composites 2010, DOI 10.1002/pc, 2010.
13. 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).
14. Huỳnh Lê Huy Cường, Trần Vĩnh Diệu, Nguyễn Đắc Thành, Đoàn Thị Yên Oanh. *Nghiên cứu ảnh hưởng của nanoclay cloisite 30B đến tính chất cơ học của màng polyme epoxy DER 671X75*, Tạp chí Hóa học, **54(1)**, 32-37 (2016).

