

# **Ảnh hưởng của nanosilica SiO<sub>2</sub> đến khả năng đóng rắn của nhựa Bis phenol F epoxy**

## **The modification of the curing properties of Bis phenol F epoxy resin by nanosilica SiO<sub>2</sub>**

**Nguyễn Phương Hoài Nam\***

*Khoa Vật lý kỹ thuật và Công nghệ nano, Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà nội*

*Faculty of Engineering Physics and Nano-Technology, University of Engineering and Technology, Vietnam National University, Ha Noi*

**Tóm tắt:** Đã khảo sát ảnh hưởng của nanosilica SiO<sub>2</sub> đến quá trình đóng rắn nhựa Bis phenol F epoxy (epoxy F) bằng polyamine mạch thẳng triethyl tetraamine (TETA). Các màng vật liệu tổ hợp nanocomposite epoxy F:SiO<sub>2</sub> có khả năng đóng rắn tốt hơn so với màng epoxy F thuần. Hàm lượng tối ưu của SiO<sub>2</sub> trong thành phần của vật liệu tổ hợp trong khoảng từ 0,1 - 0,3% với hàm lượng phần gel đạt trên 96%. Hiệu ứng kích thước lượng tử của nanosilica SiO<sub>2</sub> trong vật liệu tổ hợp nanocomposite epoxy F:SiO<sub>2</sub> cũng đã được làm rõ.

**Abstract:** The modification of nanosilica SiO<sub>2</sub> to the curing of Bis phenol F epoxy resin (epoxy F) by triethyl tetraamine (TETA) was characterized. The curing properties of the nanocomposite epoxy F:SiO<sub>2</sub> membranes are better than Bis phenol F epoxy films. With the content from 0,1 to 0,3% of SiO<sub>2</sub> the films epoxy F:SiO<sub>2</sub> show the excellent curing properties which get higher 96% of the gelation. The quantum size effect of nanosilica SiO<sub>2</sub> was also discussed.

**Từ khóa:** Bis phenol F, epoxy, SiO<sub>2</sub>, TETA, tổ hợp nano

**Keywords:** Bis phenol F, epoxy, nanocomposite, SiO<sub>2</sub>, TETA

\*Tác giả liên hệ: Email: [namnph@vnu.edu.vn](mailto:namnph@vnu.edu.vn), [namanh1991@yahoo.com](mailto:namanh1991@yahoo.com)

## Đặt vấn đề

Trong những năm gần đây, việc nghiên cứu chế tạo các vật liệu mới có tính năng ưu việt, có độ bền cao dưới tác động của các điều kiện môi trường khắc nghiệt (nóng ẩm cao, ăn mòn mạnh...) đang là những vấn đề thời sự thu hút được nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học cũng như những trung tâm nghiên cứu lớn của ngành khoa học vật liệu trong và ngoài nước. Trong các loại nhựa nhiệt rắn, nhựa epoxy được dùng phổ biến do chúng có những ưu điểm nổi trội như độ bền cơ học và độ bám dính cao, khả năng chống ăn mòn tốt, bền hóa, bền nhiệt, độ co ngót thấp khi hóa rắn [1,2]. Nhựa epoxy được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực kỹ thuật, trong các vật liệu kết cấu của ngành xây dựng và đặc biệt ứng dụng màng phủ epoxy cho các công trình ngầm trong lòng đất và các kết cấu trên biển do epoxy có khả năng bám dính rất tốt trên bề mặt bê tông [2 - 4]. Nhựa epoxy bisphenol A thường có độ nhớt cao nên khó khăn trong việc trộn lẫn với chất đóng rắn và độ ngấm vào vật liệu bê tông. Mặc dù độ nhớt của nhựa epoxy có thể được kiểm soát bằng cách thêm chất pha loãng nhưng chất pha loãng có thể gây ra hiệu ứng không tốt, như có thể gây ra phá hủy nhiệt, giảm độ bám dính và độ bền hóa học và tăng độ co ngót [1,4]. Nhựa epoxy dạng bisphenol F có một số ưu điểm khi so sánh với nhựa epoxy dạng bisphenol A như có hoạt tính cao hơn, độ nhớt thấp và không mất đặc tính khi thêm chất pha loãng. Nhựa epoxy dạng bisphenol F dễ dàng trộn hợp và đóng rắn ở nhiệt độ thấp. Hiện nay, sự phát triển của công nghệ nano đã tạo ra sự thay đổi mang tính đột phá về các tính chất đặc trưng của vật liệu tổ hợp nano [2,3]. Việc sử dụng các tác nhân gia cường cấu trúc nano như nanofiber, nanotube và nanoparticle đã nâng cao đáng kể các tính chất cơ-lý-hóa và độ thấm của vật liệu polymer nanocomposite nói chung và epoxy nanocomposite nói riêng [5,6].

Công trình nghiên cứu này trình bày ảnh hưởng của nanosilica  $\text{SiO}_2$  đến khả năng đóng rắn của nhựa epoxy Bis phenol F (epoxy F) trong chế tạo vật liệu epoxy nanocomposite (epoxy F:  $\text{SiO}_2$ ). Vật liệu màng tổ hợp nano epoxy F:  $\text{SiO}_2$  với các tỉ lệ thành phần khác nhau đã được chế tạo và khảo sát cấu trúc hình thái học bằng phương pháp chụp ảnh kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường FE-SEM. Hàm lượng phần gel của các mẫu màng epoxy thuần và epoxy F:  $\text{SiO}_2$  được xác định bằng phương pháp trích ly với dung môi sử dụng là acetone. Ảnh hưởng của hiệu ứng kích thước lượng tử của nanosilica  $\text{SiO}_2$  đến quá trình đóng rắn nhựa epoxy Bis phenol F bằng chất đóng rắn polyamine mạch thẳng triethylentetramin (TETA) cũng đã được bàn luận.

## Nguyên vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Nhựa epoxy dạng bisphenol F không biến tính, độ nhớt thấp là diglycidylete của bisphenol F (epoxy F), có ký hiệu thương mại EPOTEC YDF 170LV của Hãng Aditya Birla Chemicals (Thailand) Ltd., (Epoxy Division). Nanosilica  $\text{SiO}_2$  (Sigma - Aldrich) có kích thước hạt trung bình 15 nm, diện tích riêng bề mặt xấp xỉ  $650 \text{ m}^2/\text{g}$ . Polyamine mạch thẳng triethylentetramin (TETA) là sản phẩm của hãng Sigma - Aldrich, có khối

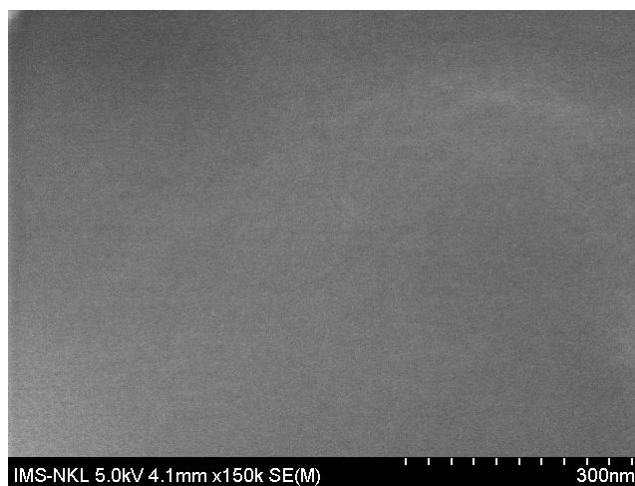
lượng phân tử 156 và số nguyên tử hydro hoạt động là 6. Các nguyên vật liệu được sử dụng ngay khi nhận được, không qua tinh chế.

Vật liệu tổ hợp nano epoxy F:SiO<sub>2</sub> với các tỉ lệ thành phần khối lượng khác nhau của nanosilica thay đổi từ 0% - 0,5% SiO<sub>2</sub> đã được chế tạo bằng phương pháp khuấy cơ học tốc độ cao (3000v/ph) trong thời gian 6h ở nhiệt độ 75 °C. Sau đó tiến hành rung siêu âm vật liệu tổ hợp ở nhiệt độ 75 °C với thời gian 2h [7,8]. Vật liệu tổ hợp nano epoxy F:SiO<sub>2</sub> được bảo quản ở nhiệt độ phòng (25 ± 2 °C), độ ẩm trung bình 50 – 60 %. Quá trình đóng rắn epoxy F:SiO<sub>2</sub> bằng TETA được thực hiện ở cùng điều kiện nhiệt độ và độ ẩm bảo quản vật liệu. Các mẫu màng epoxy F:SiO<sub>2</sub> được chế tạo trên đế kim loại (sắt) và thủy tinh theo phương pháp tráng, độ dày của màng trung bình từ 30 – 35 μm. Khảo sát cấu trúc hình thái học của màng bằng chụp ảnh kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM), thực hiện trên thiết bị HITACHI S - 4800. Hàm lượng phần gel theo thời gian của các mẫu màng được khảo sát trên hệ trích ly sử dụng môi acetone. Các quá trình thực nghiệm, đo đạc và khảo sát được tiến hành ở điều kiện nhiệt độ phòng và áp suất khí quyển.

## Kết quả và thảo luận

### *Cấu trúc hình thái học của màng epoxy nanocomposite - epoxy F:SiO<sub>2</sub>*

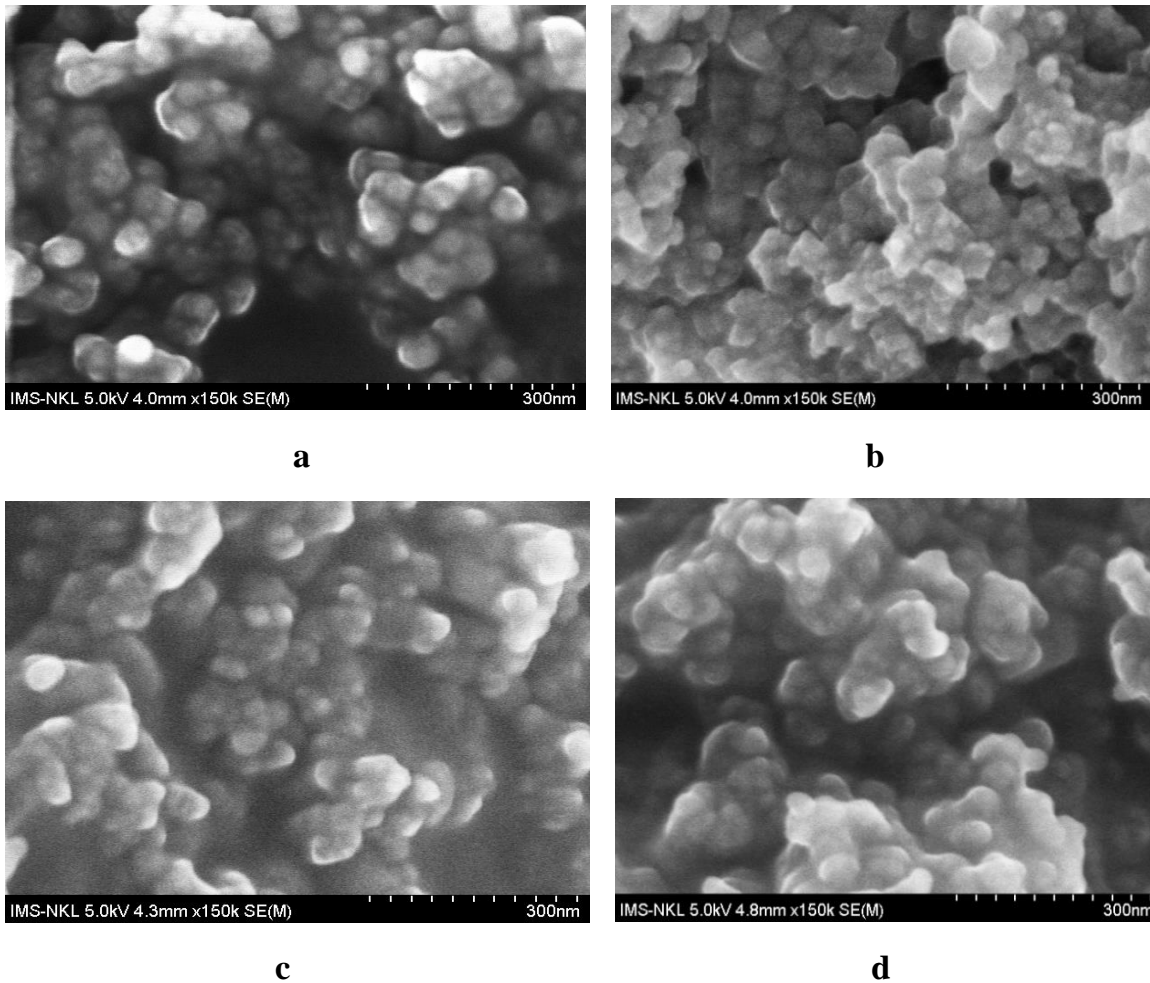
Hình 1 trình bày ảnh FE-SEM của mẫu màng epoxy F thuần đóng rắn bằng TETA.



**Hình 1. Ảnh FE-SEM của mẫu màng epoxy F thuần.**

Từ hình 1 nhận thấy cấu trúc hình thái học của màng epoxy F thuần sau khi đã đóng rắn hoàn toàn đồng nhất và không có khuyết tật.

Ảnh FE-SEM của các mẫu màng nanocomposite epoxy F:SiO<sub>2</sub> với các thành phần khối lượng khác nhau, đóng rắn bằng TETA được trình bày trong hình 2.

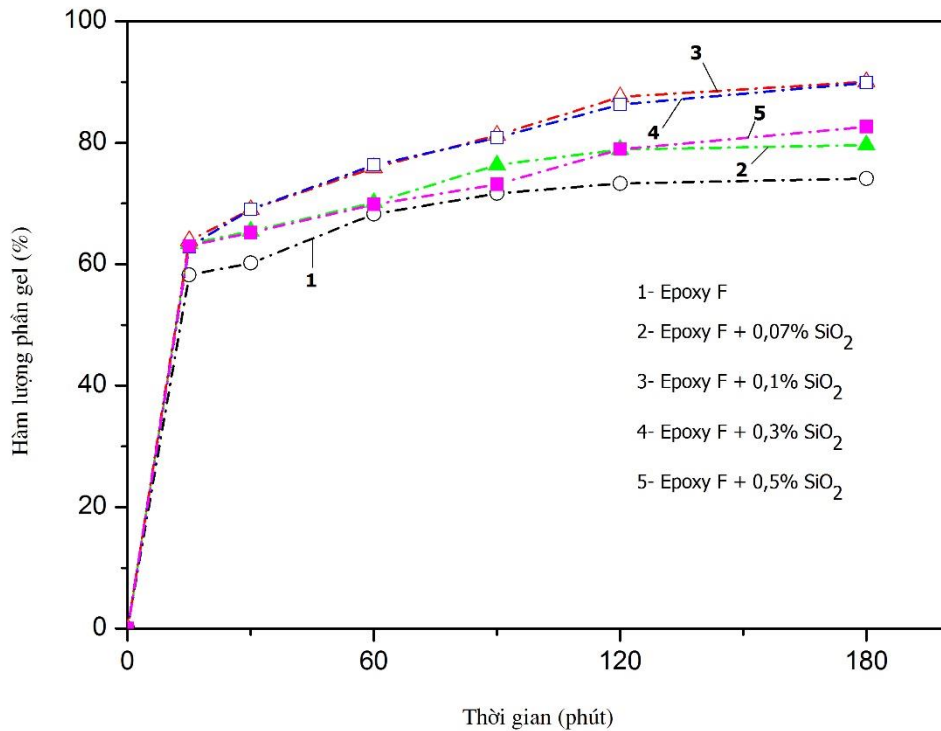


**Hình 2. Ảnh FE-SEM của màng nanocomposite epoxy:SiO<sub>2</sub> với các tỉ lệ (a) - 0,07% SiO<sub>2</sub>, (b) - 0,1% SiO<sub>2</sub>, (c) - 0,3% SiO<sub>2</sub> và (d) - 0,5% SiO<sub>2</sub>.**

Quan sát trên hình 2 chúng ta nhận thấy nanosilica SiO<sub>2</sub> có dạng hình cầu, được bao bọc bởi epoxy F với đường kính trung bình kích thước hạt trong khoảng 20 nm. Với hàm lượng 0,07% SiO<sub>2</sub> (ảnh a) sự phân bố của các nanosilica SiO<sub>2</sub> trong nền nhựa epoxy F chưa tốt, xuất hiện các “khoảng trống không SiO<sub>2</sub>” chỉ bao gồm chất nền epoxy F. Tại tỉ lệ 0,1% và 0,3% SiO<sub>2</sub> (ảnh b và c) các nanosilica SiO<sub>2</sub> phân tán tốt, đồng đều trong nền nhựa epoxy F. Khi tăng tỉ lệ SiO<sub>2</sub>, ở tỉ lệ 0,5% SiO<sub>2</sub> (ảnh d) sự phân tán của các nanosilica SiO<sub>2</sub> trong nền nhựa epoxy F đã kém đi nhiều, trong cấu trúc của màng xuất hiện các đám kết tụ của SiO<sub>2</sub> xen giữa các “khoảng trống không SiO<sub>2</sub>” chỉ bao gồm chất nền epoxy F. Từ kết quả phân tích ảnh FE-SEM của các mẫu màng phủ, có thể xác định được sự phân bố của nano silica SiO<sub>2</sub> trong nền nhựa epoxy bisphenol F tốt nhất trong phạm vi từ 0,1% - 0,3% nanosilica SiO<sub>2</sub>.

***Khảo sát hàm lượng phân gel của màng nanocomposite epoxy F:SiO<sub>2</sub>***

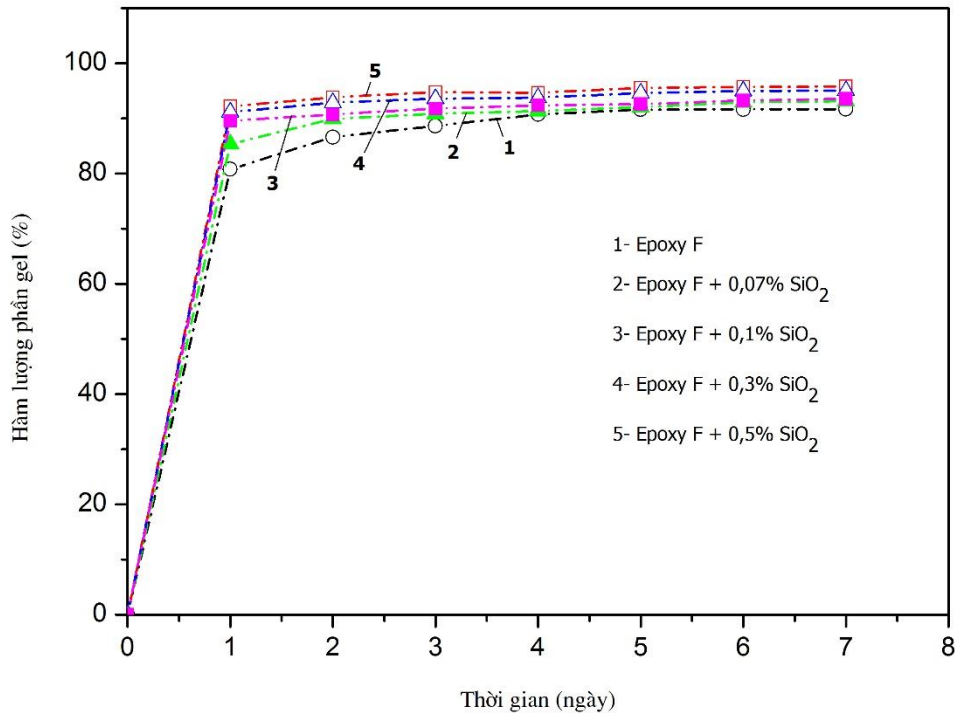
Ảnh hưởng của nanosilica  $\text{SiO}_2$  đến quá trình đóng rắn của nhựa epoxy F bằng TETA được khảo sát thông qua phân tích hàm lượng phần gel của màng nanocomposite epoxy F: $\text{SiO}_2$ . Hình 3 trình bày kết quả phân tích hàm lượng phần gel của màng epoxy F: $\text{SiO}_2$  trong thời gian 3 giờ đầu tiên của quá trình hóa rắn nhựa.



**Hình 3. Hàm lượng phần gel của màng phủ trong 180 phút đầu.**

Từ hình 3 nhận thấy khi tăng hàm lượng của nanosilica  $\text{SiO}_2$  thì khả năng đóng rắn của vật liệu tăng, thể hiện rõ qua các giá trị hàm lượng phần gel của màng epoxy F: $\text{SiO}_2$  đều cao hơn so với màng epoxy F thuần. Điều này có thể được lí giải là do có sự phân tán của các hạt nanosilica  $\text{SiO}_2$  trong toàn khối vật liệu của màng đã có tác dụng cản trở, làm giảm sự bay hơi của chất đóng rắn TETA (cần lưu ý TETA là chất có khả năng bay hơi khá mạnh ở nhiệt độ phòng), dẫn đến làm tăng sự tương tác giữa các phân tử TETA với các nhóm epoxy. Với đặc thù của tác nhân phân tán nano trong vật liệu tổ hợp là có diện tích riêng bề mặt rất lớn, nên khả năng che chắn các phân tử khí của nanosilica  $\text{SiO}_2$  (diện tích riêng bề mặt của nanosilica  $\text{SiO}_2$  là  $650\text{m}^2/\text{g}$ ) trong vật liệu tổ hợp nano đã thể hiện rõ hiệu ứng kích thước lượng tử của các hạt nanosilica  $\text{SiO}_2$  trong màng nanocomposite epoxy F: $\text{SiO}_2$ . Kết quả khảo sát động học quá trình đóng rắn nhựa epoxy F bằng TETA trình bày trên hình 3 cũng cho thấy hàm lượng nanosilica  $\text{SiO}_2$  tối ưu trong màng nanocomposite epoxy F: $\text{SiO}_2$  là từ 0,1% - 0,3%, tương ứng với hàm lượng phần gel đạt được xấp xỉ 90% sau 180 phút đầu, cao hơn hẳn so với hàm lượng phần gel của các mẫu có tỉ lệ khác của  $\text{SiO}_2$  và của màng epoxy F thuần (khoảng 74%).

Mức độ đóng rắn cao nhất đạt được của nhựa epoxy F khi đóng rắn bằng TETA trong màng nanocomposite epoxy F:SiO<sub>2</sub> đã được khảo sát thông qua phân tích hàm lượng phần gel của màng. Hình 4 trình bày kết quả phân tích hàm lượng phần gel của màng nanocomposite epoxy:SiO<sub>2</sub> trong thời gian 7 ngày đầu tiên của quá trình hóa rắn nhựa.



**Hình 4. Hàm lượng phần gel của màng phủ trong 7 ngày đầu.**

Kết quả trình bày trên hình 4 cho thấy khả năng hóa rắn của nhựa epoxy F khi đóng rắn bằng TETA đã được tăng lên đáng kể khi trong thành phần của vật liệu có thêm nano silica SiO<sub>2</sub>. Hàm lượng phần gel cao nhất đạt được là trên 96% với mẫu chứa 0,1%- 0,3% nanosilica SiO<sub>2</sub>, cao hơn hẳn so với các mẫu khác còn lại. Kết quả này cũng hoàn toàn phù hợp với kết quả khảo sát động học quá trình đóng rắn của màng nanocomposite epoxy F:SiO<sub>2</sub> trong 3 giờ đầu tiên. Tác dụng che chắn của nanosilica SiO<sub>2</sub> trong màng nanocomposite epoxy F:SiO<sub>2</sub> không chỉ tăng khả năng đóng rắn của epoxy F từ đó nâng cao các tính chất cơ - lý của màng tổ hợp mà còn có thể đóng vai trò quan trọng trong việc ngăn chặn và làm giảm sự thâm nhập của các tác nhân khí và lỏng từ môi trường bên ngoài vào trong màng, dẫn đến làm tăng độ bền, tính chất chịu môi trường và khả năng bảo vệ vật liệu của màng phủ. Điều này mở ra khả năng ứng dụng màng nanocomposite epoxy F:SiO<sub>2</sub> trong các công trình ngầm chịu điều kiện nóng ẩm và ăn mòn cũng như các công trình biển đảo.

## Kết luận

Khả năng đóng rắn và mức độ đóng rắn tối đa đạt được của màng nanocomposite epoxy F:SiO<sub>2</sub> đóng rắn bằng polyamine TETA đã được tăng lên đáng kể khi có sự tham gia của nanosilica SiO<sub>2</sub>. Hàm lượng nanosilica SiO<sub>2</sub> trong màng epoxy F:SiO<sub>2</sub> trong khoảng từ 0,1% - 0,3% là tối ưu, hàm lượng phần gel của màng đạt trên 96%.

Hiệu ứng kích thước lượng tử thể hiện qua khả năng che chắn của nanosilica SiO<sub>2</sub> trong màng nanocomposite epoxy F:SiO<sub>2</sub> không chỉ tăng khả năng đóng rắn của epoxy F từ đó nâng cao các tính chất cơ - lý của màng tổ hợp mà còn có thể đóng vai trò quan trọng trong việc ngăn chặn và làm giảm sự thâm nhập của các tác nhân khí và lỏng từ môi trường bên ngoài vào trong màng, dẫn đến làm tăng độ bền, tính chất chịu môi trường và khả năng bảo vệ vật liệu của màng phủ. Kết quả này mở ra khả năng ứng dụng trong thực tế chế tạo màng nanocomposite epoxy F:SiO<sub>2</sub> làm vật liệu màng phủ bảo vệ, tăng tuổi thọ cho các hệ thống ống bê tông thoát nước thải của thành phố cũng như của các khu công nghiệp trong nước ta.

## LỜI CẢM ƠN

Công trình được hoàn thành với sự hỗ trợ kinh phí của đề tài nghiên cứu, mã số 31/HĐ-KHCN.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] H. Lee and K. Neville (1982), *Handbook of Epoxy Resin*, The Epoxylite Corporation South El Monte, California, Mc Graw- Hill, New York.
- [2] M.S. Gullapalli, S. Wong (2011), “Nanotechnology: A Guide to Nano-Objects” *Chemical Engineering Progress* **107** (5), pp. 28-32.
- [3] P.M. Ajayan, L.S. Schadler, P.V. Braun (2003), *Nanocomposite science and technology*, WILEY-VCH verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim ISBN.
- [4] T. J. Pinnavaia and G. W. Beall (2000), *Nanocomposites*, John Wiley & Sons, Ltd, pp. 127-149.
- [5] H. Cheng, C. Hu, X. Wang, Z. He (2018), “Synthesis and characterization of poly(o-ethoxyaniline)/nano silica composite and study of its anticorrosion performance”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **13**, pp. 196-208.
- [6] H. Zou, S. Wu, J. Shen (2007), “Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications”, *Nanjing Normal University*.

[7] A. Christy, R. Purohit, R.S. Rana, S. K. Singh (2017), “Development and analysis of epoxy/nano SiO<sub>2</sub> polymer matrix composite fabricated by ultrasonic vibration assisted processing”, *Elsevier*, **4**, pp. 2748-2754.

[8] Martin, J. Schich, Athur, T. Hubbard (2006), *Colloidal silica fundamental and applications*, Taylor and friencis group.