

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA CHẤT BIẾN TÍNH DIETHYLENE GLYCOL DIGLYCIDYL ETHER ĐẾN TÍNH CHẤT CƠ LÝ CỦA SƠN EPOXY

STUDY ON EFFECT OF MODIFIER DIETHYLENE GLYCOL DIGLYCIDYL ETHER
ON THE PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF EPOXY PAINT

Đỗ Đình Trung¹, Đặng Minh Thủy¹, Công Ngọc Thắng², Nguyễn Doãn Hòa²,
Nguyễn Ngọc Tuệ³, Phạm Ngọc Sơn⁴, Nguyễn Thanh Hà⁴, Nguyễn Minh Việt^{5,*}

DOI: <https://doi.org/10.57001/huih5804.99>

TÓM TẮT

Bài báo trình bày một số kết quả khảo sát tính chất cơ lý của màng sơn trên cơ sở nhựa epoxy sử dụng chất đóng rắn polyamide được bổ sung chất biến tính diethylene glycol diglycidyl ether (DEG-1). Các tính chất cơ lý của màng sơn được xác định theo TCVN. Kết quả nghiên cứu cho thấy, với hàm lượng 4% DEG-1, tính chất cơ lý của màng sơn được cải thiện rõ rệt, độ bền va đập tăng 7,3%, độ bóng màng sơn tăng 1,7%, độ cứng màng sơn tăng 28,4% với hàm lượng 2% DEG-1, tuy nhiên độ mài mòn giảm 114,3%.

Từ khóa: Sơn epoxy; nhựa epoxy YD-128; chất đóng rắn G-5022; diethylene glycol diglycidyl ether; bột ZnO.

ABSTRACT

This paper presents some results on the physical-mechanical properties of epoxy paint with hardener polyamide and added modifier diethylene glycol diglycidyl ether (DEG-1). The physical-mechanical properties were defined according to Vietnamese standards. The research results show that the physical-mechanical properties of the paint film were significantly improved with 4% DEG-1 is added to the component of paint film, the impact resistance increases 7.3%, the gloss value increases 1.7%, the hardness increases 28.4% with the addition DEG-1 2%, however the abrasion resistance of the paint film decreases 114.3%.

Keywords: Epoxy paint; epoxy resin YD-128; hardener G-5022; diethylene glycol diglycidyl ether; powder ZnO.

¹Viện Độ bền Nhiệt đới, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga

²Khoa Dầu khí, Trường Đại học Mở - Địa chất

³Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

⁴Quân chủng Hải quân

⁵Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

*Email: minhviet@hau.edu.vn

Ngày nhận bài: 05/9/2022

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 20/10/2022

Ngày chấp nhận đăng: 23/12/2022

1. GIỚI THIỆU

Sơn trên cơ sở nhựa epoxy được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau. Bên cạnh những tính chất cơ lý ưu

việt của loại sơn này về khả năng độ bám dính tốt trên bề mặt nhiều loại vật liệu khác nhau, độ cứng cao, khả năng chịu nhiệt, chịu mài mòn,... [1-3]. Việt Nam nằm trong vùng khí hậu nhiệt đới nóng ẩm, nền nhiệt độ ở mức cao nên việc sử dụng sơn epoxy với mục đích bảo vệ các cụm chi tiết điện, điện tử trong cấu trúc tổng thành càng trở nên cấp thiết [4, 5]. Tuy nhiên, với nền nhiệt độ cao, việc thi công loại sơn này gặp phức tạp hơn do màng sơn epoxy nhanh chóng bị đóng rắn, nên đòi hỏi kỹ thuật và thao tác sơn phủ thành thạo,... Nhằm giải quyết khó khăn nêu trên, nhiều công trình khoa học đã nghiên cứu bổ sung một số chất biến tính với mục đích kéo dài thời gian đóng rắn khâu mạch, đồng thời thay đổi một số tính chất cơ lý của màng sơn epoxy. Các chất biến tính điển hình được sử dụng là: cresyl glycidyl ether, diethylene glycol diglycidyl ether, dibutyl phthalate, dioctyl phthalate,... [6-8]. Hợp chất diethylene glycol diglycidyl ether (DEG-1) được nghiên cứu sử dụng cho vật liệu nhựa composite với vai trò là chất biến tính, chất pha loãng làm tăng tính linh động cho pha nhựa, kéo dài thời gian đóng rắn,... đồng thời cải thiện tính chất cơ - lý của vật liệu composite [8-11]. Các kết quả khảo sát tính chất cơ - lý của màng sơn trên cơ sở nhựa epoxy được bổ sung chất biến tính DEG-1 của bài báo này là hướng nghiên cứu chưa được các công trình khoa học quan tâm nhiều.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên vật liệu, dụng cụ

Nhựa epoxy (mác YD-128) (Kukdo, Hàn Quốc); dung dịch chất đóng rắn 50% polyamide trong xylene (mác G-5022) (Kukdo, Hàn Quốc); diethylene glycol diglycidyl ether (DEG-1) (LB Nga); xylene (Trung Quốc); butyl acetate (Trung Quốc); acetone (Trung Quốc); thép tấm CT-3 (kích thước 100 x 150mm) (Việt Nam); tấm hợp kim nhôm (kích thước 150 x 10 x 0,2mm) (Việt Nam).

Bếp đun có khuấy từ (IKA C-MAG HS 7); cân kỹ thuật (Ohaus PR2202/E); cốc thủy tinh 100ml (Schott-Duran, Đức); đĩa thủy tinh (Trung Quốc).

2.2. Chế tạo mẫu sơn

Dung môi hỗn hợp được pha với thành phần và tỷ lệ khối lượng các dung môi như sau: xylene : butylacetate : acetone = 4 : 4 : 3.

Khuấy trộn hỗn hợp nhựa epoxy và chất biến tính DEG-1 tạo hỗn hợp đồng nhất, tiếp tục bổ sung dung môi hỗn hợp đến dung dịch 50%;

Chuẩn bị sẵn dung dịch chất đóng rắn G-5022 theo tỷ lệ (phần khối lượng) nhựa epoxy : chất đóng rắn = 4 : 1. Đưa dung dịch chất đóng rắn vào hỗn hợp dung dịch nhựa trên, kết hợp khuấy trộn đều để tạo dung dịch đồng nhất. Bổ sung dung môi để được dung dịch với độ nhớt thích hợp với mục đích phun lên bề mặt tấm mẫu thép CT-3.

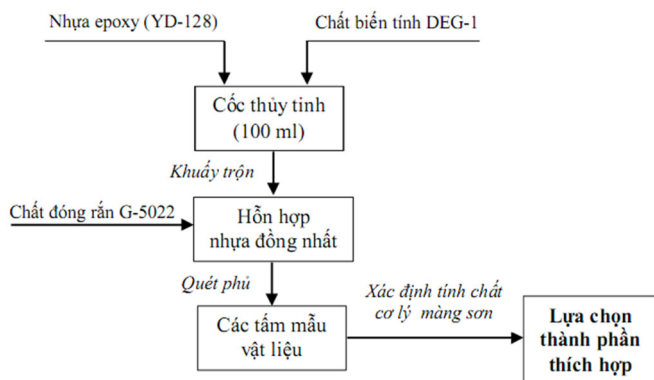
2.3. Chế tạo tấm mẫu nghiên cứu

Đối với các mẫu xác định độ bóng màng sơn, độ cứng màng sơn, độ bám dính và độ bền va đập: Các mẫu sơn được sơn phủ lên bề mặt tấm mẫu thép CT-3 với kích thước $L \times W \times H = 150 \times 100 \times 2\text{mm}$, ổn định màng sơn ở nhiệt độ phòng trong thời gian ít nhất 7 ngày. Tiến hành xác định các chỉ tiêu.

Đối với mẫu xác định độ bền uốn: Lớp sơn được phủ lên bề mặt tấm hợp kim nhôm với kích thước: $L \times W \times H = 150 \times 10 \times 0,2\text{mm}$, ổn định màng sơn ở nhiệt độ phòng, đo độ bền uốn sau ít nhất 7 ngày.

Đối với mẫu xác định độ bền mài mòn: Lớp sơn được phủ lên bề mặt tấm thép CT-3 hình vuông 100mm, dày 3mm, ổn định màng sơn ở nhiệt độ phòng ít nhất 7 ngày, đo độ mài mòn (chỉ số mài mòn I) trên thiết bị Taber, với bánh mài mác CS-17.

2.4. Các phương pháp xác định



Hình 1. Sơ đồ thí nghiệm

Độ bóng màng sơn được xác định theo TCVN 2101:2016, sử dụng góc đo 60° trên máy đo độ bóng 3 góc 20/60/85 của hãng Rhopoint [12].

Độ dày màng sơn được xác định bằng phương pháp siêu âm theo TCVN 9760:2013 [13].

Độ cứng màng sơn được xác định bằng phép thử dao động tắt dần của con lắc Persoz theo TCVN 2098:2007 [14].

Độ bám dính màng sơn được xác định bằng phương pháp dao cắt theo TCVN 2097:1993, sử dụng dao cắt số 2 [15].

Độ bền va đập được xác định bằng phép thử tải trọng rơi, vết lõm có diện tích lớn theo TCVN 2100-1:2013 [16].

Độ bền uốn được xác định bằng phép thử uốn trực hình trụ theo TCVN 2099:2013 [17].

Độ chịu mài mòn được xác định trên thiết bị Taber theo TCVN 11474:2016 (ISO D4060:2010 - Standard test method for abrasion resistance of organic coatings by the Taber abraser) [18].

Sơ đồ thí nghiệm được mô tả trong hình 1.

3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

Nhựa epoxy YD-128 và chất đóng rắn G5022 được sử dụng với tỷ lệ (phần khối lượng) như sau $YD-128/G-5022 = 4/1$.

Hàm lượng chất biến tính DEG-1 được khảo sát với tỷ lệ trong bảng 1.

Bảng 1. Thành phần (phần khối lượng) của các mẫu sơn nghiên cứu

Thành phần	MM0	MM2	MM4	MM8
Nhựa epoxy	100	100	100	100
Chất đóng rắn	25	25	25	25
Chất biến tính DEG-1	0,0	2,0	4,0	8,0

3.1. Sự thay đổi tính chất cơ lý của màng sơn epoxy

Một số tính chất cơ lý của màng sơn epoxy là: độ bóng, độ cứng, độ bền va đập và độ mài mòn có sự thay đổi đáng kể khi được bổ sung chất biến tính DEG-1. Kết quả xác định được tổng hợp trong bảng 2.

Kết quả xác định tính chất cơ lý màng sơn được thể hiện trong bảng 2.

Bảng 2. Một số tính chất cơ lý của màng sơn epoxy bổ sung DEG-1

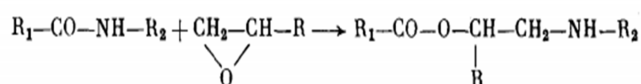
Ký hiệu mẫu	Độ bóng, GU	Độ cứng màng sơn	Độ bền va đập, kg.cm	Độ mài mòn, mg
MM0	121,7	0,455	110	0,014
MM2	121,8	0,584	114	0,033
MM4	123,8	0,240	118	0,030
MM8	124,3	0,246	110	0,014

Kết quả bảng 2 cho thấy, khi tăng hàm lượng chất biến tính thì độ bóng màng sơn tăng từ 121,7 (mẫu chưa thêm DEG-1) đến giá trị lớn nhất là 124,3 với mẫu sơn được bổ sung 8% DEG-1. Về mặt cấu trúc phân tử, có thể giải thích sự tăng lên của độ bóng màng sơn như sau, ở 2 đầu phân tử chất biến tính được cấu tạo từ 2 nhóm epoxy tương tự như cấu trúc hóa học của epoxy YD-128, nên dễ dàng tham gia phản ứng đóng rắn với chất đóng rắn, hơn nữa DEG-1 có khối lượng phân tử thấp tạo ra hỗn hợp có độ nhớt thấp, hỗn hợp linh động hơn nên trong quá trình hỗn hợp đóng rắn đã tạo sự san phẳng cho màng sơn. Tuy nhiên, DEG-1 ở nồng độ thấp (2% so với nhựa epoxy), chưa tạo ra sự khác biệt nhiều về độ bóng.

Với độ cứng màng sơn, kết quả bảng 2 cho thấy, khi tăng hàm lượng chất biến tính DEG-1, độ cứng của màng sơn có xu hướng giảm khá nhanh, từ 0,455 đối với mẫu chưa sử dụng DEG-1 xuống 0,240 và 0,246 tương ứng với

các mẫu sử dụng 4% và 8% DEG-1. Với hàm lượng 2% DEG-1, độ cứng màng sơn tăng lên đến 28,4%. Có thể lý giải về sự tăng độ cứng này như sau, với lượng nhỏ DEG-1, phần lớn những phần tử này chèn vào khoảng không gian còn trống khi epoxy YD-128 đóng rắn với G-5022, tạo nên mật độ sắp xếp chặt chẽ hơn, do vậy màng sơn đạt độ cứng cao hơn. Ở các hàm lượng DEG-1 lớn hơn (4% và 8%), tạo nên sự sắp xếp hỗn độn các phân tử khi đóng rắn, mức độ chặt chẽ giảm nên độ cứng màng sơn giảm.

Phản ứng hóa học tương tác giữa nhóm epoxy (trong nhựa YD-128 và DEG-1) với nhóm amide (trong chất đóng rắn G-5022) [19, 20] được mô tả trong hình 2.



Hình 2. Phản ứng giữa nhóm amide và nhóm epoxy

Vật liệu sơn và vật liệu composite trên cơ sở nhựa epoxy mang lại độ bền và đập cao, đây là ưu việt nổi trội của nhựa epoxy so với các loại nhựa khác. Kết quả xác định độ bền và đập của màng sơn trong bảng 2 cho thấy, khi tăng hàm lượng DEG-1 từ 2% đến 4% thì độ bền và đập tăng từ 110 lên đến 114 và 118kg.cm. Tuy nhiên, ở nồng độ sử dụng chất biến tính DEG-1 cao hơn thì độ bền và đập lại không tăng, giá trị giữ ở mức 110kg.cm. Điều này có thể là do việc sử dụng 8% chất biến tính là lớn, lượng nhựa bị dư thừa (thiếu chất đóng rắn) nên giảm hiệu quả liên kết mạng tạo thành dẫn đến độ bền và đập cũng bị giảm theo.

Một ưu điểm nổi bật khác của nhựa epoxy là độ mài mòn rất nhỏ, khả năng chịu mài mòn tốt hơn so với các hệ nhựa khác. Kết quả xác định độ mài mòn trong bảng 2 cho thấy, việc bổ sung DEG-1 đã làm giảm độ mài mòn của màng sơn. Điều này có thể giải thích như sau, DEG-1 có khối lượng phân tử thấp đã tạo liên kết với chất đóng rắn tạo ra polymer phân tử chưa đủ lớn làm giảm độ mài mòn so với màng sơn chỉ được đóng rắn bởi các phân tử lớn hơn (nhựa epoxy) với chất đóng rắn.

3.2. Khảo sát một số chỉ tiêu khác của màng sơn

Một số chỉ tiêu của màng sơn cũng được xác định tại phòng thí nghiệm Vilas 938, đó là: Độ dày màng sơn, độ bám dính, độ bền uốn theo các TCVN. Kết quả được tổng hợp trong bảng 3.

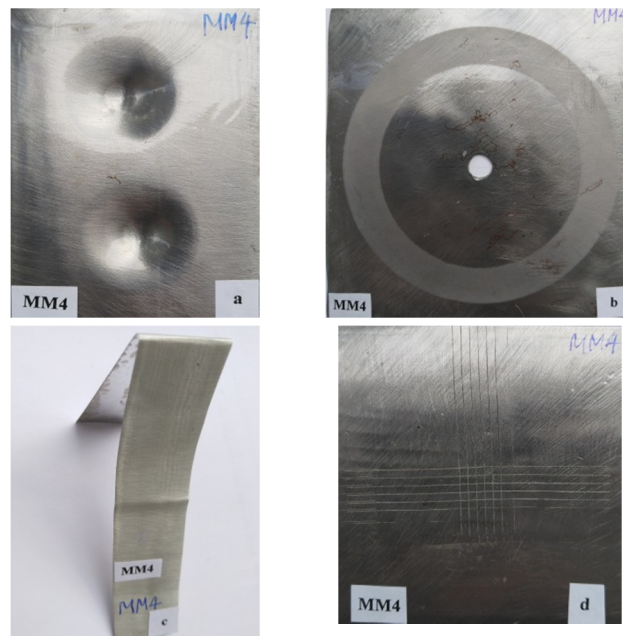
Bảng 3. Một số chỉ tiêu cơ lý của màng sơn

Ký hiệu mẫu	Độ dày màng sơn, μg	Độ bám dính, điểm	Độ bền uốn, mm
MM0	53,73	1	1
MM2	36,96	1	1
MM4	35,03	1	1
MM8	33,73	1	1

Kết quả xác định các chỉ tiêu trong bảng 3 cho thấy, với mẫu sơn sử dụng DEG-1 làm màng sơn dễ dàng được san phẳng và tạo độ đồng đều nên màng sơn có độ dày nhỏ hơn, thuận tiện trong quá trình thi công phun phủ hoặc

quét. Với chỉ tiêu về độ bám dính và độ bền uốn cho thấy, màng sơn trên cơ sở nhựa epoxy đạt độ bám dính cao, độ bền uốn tốt. Việc bổ sung DEG-1 không ảnh hưởng nhiều đến các tính chất này.

Hình ảnh một số mẫu sau khi đo đạc, xác định các chỉ tiêu cơ lý thể hiện trên hình 3.



Hình 3. Hình ảnh các tấm mẫu sau khi đo đạc

a) Độ bền và đập; b) Độ mài mòn; c) Độ bền uốn; d) Độ bám dính

4. KẾT LUẬN

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng hợp chất diethylene glycol diglycidyl ether (DEG-1) với vai trò là chất biến tính. Với việc bổ sung DEG-1 vào trong thành phần của màng sơn epoxy làm tính chất cơ lý màng sơn thay đổi rõ rệt, độ bóng màng sơn tăng 1,7%, độ bền và đập tăng 7,3%, độ mài mòn giảm 114,3%, độ cứng màng sơn tăng cao nhất là 28,4% với việc bổ sung 2% DEG-1. Kết quả khảo sát cho thấy, việc lựa chọn tỷ lệ chất biến tính DEG-1 thích hợp là 4%. Màng sơn sử dụng DEG-1 làm tăng độ linh động cho hỗn hợp và kéo dài thời gian thi công phun phủ hoặc quét lên bề mặt các chi tiết cần bảo vệ.

LỜI CẢM ƠN

Tập thể tác giả chân thành cảm ơn Phòng thí nghiệm VILAS 938/Viện Độ bền Nhiệt đới đã tạo điều kiện để thực hiện các phép đo trên các trang thiết bị, máy móc của đơn vị.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Nguyen Van Loc, 2005. *Kỹ thuật sơn*. Viet Nam Education Publishing House.
- [2]. Nguyen Quang Huynh, 2010. *Công nghệ sản xuất sơn, vecni*. Science and Technics Publishing House, Hanoi.

[3]. Nguyen Viet Bac, 2000. *Vat lieu son va chat tao mang bao ve*. Ministry of National Defence - Socialist Republic of VietNam.

[4]. Xvichic A. A., Ivonhin V. N., 1998. *Phan tich su thay doi trang thai ky thuat cac chi tiet ky thuat trong khi hau nhiet doi co su dung phuong trinh hoi quy tong quat*. Vietnam - Russia Tropical science and technology research Center, Report Collection III, 49-54.

[5]. Osmiop V. A., 1998. *Do ben nhiet doi va cac phuong phap nhiet doi hoa cac san pham che tao may la he thong ky thuat phuc tap*. Vietnam - Russia Tropical science and technology research Center, Report Collection III, 7-25.

[6]. Ghaemy M., Riahy M. H., 1996. *Kinetics of Anhydride and Polyamide Curing of Bisphenol A - Based Diglycidyl Ether Using DSC*. Euro Polymer Journal, Vol. 32, No.10, 1207-1212.

[7]. Berger J., Lohse F., 1985. *Polymerization of p-cresyl glycidyl ether induced by benzyldimethylamine*. European Polymer Journal, Vol. 21, No. 5, 435-444.

[8]. Tuisov A. G., Belousov A. M., 2007. *Study of the effect of modifying an epoxy binder for fiberglass with an active diluent DEG-1*. Polzunovskiy Bulletin No. 4, 186 - 190.

[9]. Herbert P. Price, William J. Belanger, 1962. *Production of glycidyl ethers*. Patent US 3.033.803.

[10]. Eric B. Ripplinger, Rajesh H. Turakhia, 2015. *Polyamide hardeners for epoxy resins*. Patent US 2015/0252012 A1.

[11]. Moshinsky L., 1995. *Epoxy resins and hardeners (structure, properties, chemistry and topology of curing)*. Arcadia Press Ltd, Tel Aviv.

[12]. TCVN 2101:2016. *Paints and varnishes - Determination of gloss value at 20°, 60° and 85°*.

[13]. TCVN 9760:2013. *Paints and varnishes - Determination of film thickness*.

[14]. TCVN 2098:2007. *Paints and varnishes - Pendulum damping test*.

[15]. TCVN 2097:1993. *Paints - Gross cut test for the determination of adhesion*.

[16]. TCVN 2100-1:2013. *Paints and varnishes - Rapid-deformation (impact resistance) tests - Part 1: Falling-weight test, large-area indenter*.

[17]. TCVN 2099:2013. *Paints and varnishes - Bend test (cylindrical mandrel)*.

[18]. TCVN 11474:2016. *Standard Test Method for Abrasion Resistance of Organic Coatings by the Taber Abraser*.

[19]. Takeshi Horiuchi, Masahiro Nomoto, Ken Nanaumi, 1995. *Reaction of amides with epoxy compounds and its application*. Japan thermosetting plastic industry association, Vol. 16, No. 4, 23-30.

[20]. Komarova L. I., Salazkin S. N., Vygodskii Ya. S., Vinogradova S.V., 1990. *New polymers and polymeric systems based on epoxide oligomers and polyheteroarylenes - Review*. Polymer Science U.S.S.R, Vol. 32, No. 8, 1493-1514.

AUTHORS INFORMATION

**Do Dinh Trung¹, Dang Minh Thuy¹, Cong Ngoc Thang²,
Nguyen Doan Hoa², Nguyen Ngoc Tue³, Pham Ngoc Son⁴,
Nguyen Thanh Ha⁴, Nguyen Minh Viet⁵**

¹Institute of Tropical Durability, Vietnam - Russia Tropical science and technology research Center

²Faculty of Oil and Gas, Hanoi University of Mining and Geology

³School of Chemical Engineering, Hanoi University of Science and Technology

⁴Sevices of Navy, Ministry of National Defence - Socialist Republic of VietNam

⁵Faculty of Chemical Technology, Hanoi University of Industry