

Đánh giá khả năng bảo vệ thép của lớp phủ polyurea đi từ aspartic este gốc 4,4'-metylenbis-(2-metylcyclohexylamin)

Nguyễn Hữu Niều¹, Phan Minh Trí¹, Nguyễn Đắc Thành¹, Đoàn Thị Yến Oanh²

¹Trung tâm Nghiên cứu vật liệu polyme, Trường Đại học Bách khoa Tp. HCM

²Nhà xuất bản Khoa học tự nhiên và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 03-5-2017; Chấp nhận đăng 26-6-2017

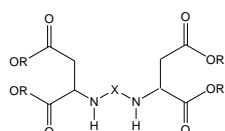
Abstract

An aspartic ester was synthesized from 4,4'-methylenebis (2-methylcyclohexylamine), diethyl maleate and mono-epoxy. The method of synthesis, properties and structure of this material has been studied and published [1]. Aspartic ester mixed with additives to produce a 2-component polyurea coating system. Polyurea coating from aspartic ester cured by Desmodur N 3600 undergoes accelerated tests of environmental degradation by salt-fog and Q-sun. The metal protection capacity of the polyurea coating was evaluated through image, mechanical properties and electrochemical impedance before and after environmental acceleration.

Keywords. Polyurea, aspartic ester, metal coating, coating protection.

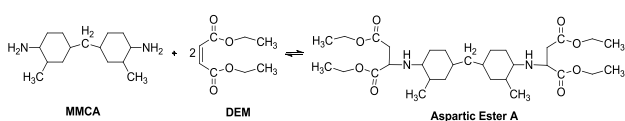
1. MỞ ĐẦU

Polyaspartic este mang nhóm amin II và xung quanh là các nhóm thế công kênh tạo hiệu ứng không gian. Cấu tạo này làm chậm tốc độ phản ứng của các nhóm amin với nhóm isocyanat kéo dài thời gian gel hóa. Polyaspartic este có công thức như sau [1-3].



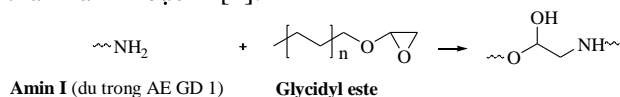
Hình 1: Công thức polyaspartic este

Polyaspartic este được tổng hợp bằng phản ứng cộng hợp Michael trong đó diamin bậc nhất được phản ứng với dialkyl maleat tạo ra diamin bậc hai. Phương pháp tổng hợp này mất rất nhiều thời gian phản ứng để đạt độ chuyển hóa cao, có thể mất hàng nhiều tháng để hoàn thành. Vì vậy cần dùng dư 1 trong 2 tác chất phản ứng. Trong nghiên cứu này, chúng tôi lựa chọn dùng dư amin, tỷ lệ mol amin/Isocyanat = 1,25/2. [1]



Hình 2: Phản ứng tổng hợp aspartic este từ 4,4'-metylenbis(2-metylcyclohexylamin) và diethyl maleat

Sau đó, lượng amin còn dư sẽ được phản ứng với mono epoxy nhằm chuyển hóa hoàn toàn amin bậc I thành amin bậc II [1].



Hình 3: Phản ứng biến tính aspartic este với glycidyl ete Epotec RD 123

Trong điều kiện khí hậu nhiệt đới ẩm như tại Việt Nam, ăn mòn điện hóa là tác nhân rất lớn gây phá hủy kim loại. Màng sơn polyurea từ aspartic este đóng rắn với polyisocyanate được biết đến như một loại sơn cao cấp chuyên dụng trong các mục đích bảo vệ kim loại chống lại sự xâm thực của môi trường ăn mòn [4-6]. Với một lớp màng lý tưởng không dẫn điện, không có khuyết tật, khả năng liên kết tốt với kim loại sẽ đảm bảo không có bất kỳ sự xâm thực nào của môi trường ăn mòn. Tuy nhiên, trong thực tế lớp màng hữu cơ vẫn tồn tại những khuyết tật, khả năng liên kết với kim loại có giới hạn, do đó, đối với mỗi loại polyme cần có nghiên cứu, đánh giá về khả năng chống ăn mòn. Dùng phương pháp đo độ bền kéo đứt, độ bền bám dính, độ cứng, độ bền va đập màng so sánh tính chất của lớp màng polyme trong môi trường ăn mòn với tính chất polyme ban đầu có thể giúp ta đánh giá khả năng bảo vệ của màng phủ trong môi trường ăn mòn, nhưng nhược điểm của chúng là cần thời gian dài để màng tiếp xúc với môi trường thực tế, nếu

dùng môi trường gia tốc ăn mòn thì khả năng dự đoán thời gian bảo vệ chưa chính xác, vấn đề định lượng khả năng chống ăn mòn chưa cao [7-10].

Tổng trở điện hóa là phương pháp được sử dụng để nghiên cứu động học các phản ứng điện hóa xảy ra trên bề mặt tiếp xúc giữa kim loại và môi trường điện ly. Phép đo thực hiện ở chế độ động với dải tần số từ cao đến thấp, tại mỗi tần số cho ta một đánh giá về quá trình và cơ chế phản ứng điện hóa. Phổ tổng trở thu được từ phép đo và mô hình sơ đồ mạch tương đương sẽ lý giải quá trình xảy ra trên bề mặt phân chia pha [9].

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

- Aspartic este tổng hợp. Theo tài liệu Tạp chí Hóa học, số 54(6e1), 108-114, 2016. Aspartic este tổng hợp được có đương lượng amin 300,68 g/eq.

- Desmodur N3600 – Bayer (Đức).

- Desmophen NH 1520 – Bayer (Đức).

- Toluene, n-Butylaxetat - AR Chemical (Trung Quốc).

- NaCl – AR Chemical (Trung Quốc).

- TiO₂, BaSO₄, Talc – Xilong Chemical (Trung Quốc).

2.2. Chuẩn bị mẫu

2.2.1. Công thức sơn polyurea 2 thành phần màu trắng từ aspartic este

Aspartic este và các phụ gia được nghiền trộn trong máy nghiền bi trong 72 giờ theo công thức như sau (bảng 1).

Bảng 1: Bảng công thức sơn polyurea từ aspartic este 2 thành phần màu trắng

Thành phần		Khối lượng	Thể tích
Phần A	Aspartic este	100,00	86,96
	TiO ₂	100,00	23,83
	BaSO ₄	76,00	17,41
	Talc	24,00	8,80
	Toluene	10,00	11,48
	n-Butylaxetat	10,00	11,33
	TỔNG	320,00	159,81
Phần B	Desmodur N3600	63,10	54,87
% B/A theo khối lượng = 19,72 %			
% B/A theo thể tích = 34,33 %			
Hàm lượng thể tích bột trong hệ sơn = 26,08 %			

2.2.2. Đóng rắn aspartic este và Desmodur N3600 và chuẩn bị mẫu màng polyurea

Aspartic este chưa có phụ gia được đóng rắn với Desmodur N3600 theo tỷ lệ đương lượng Amin/Isocyanat = 1/1,1. Hỗn hợp đóng rắn được khuấy trộn trong 3 phút trước khi thực hiện tạo màng

Với aspartic este đã được nghiền trộn với phụ gia, hỗn hợp đóng rắn được pha theo công thức sơn được trình bày ở trên. Sau khi pha, hệ sơn cũng được khuấy trộn trong 3 phút trước khi tạo màng

Tiến hành tạo màng trên thép, các mẫu thép được 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 polyurea được gia công bằng phương pháp kéo 3 lần, độ dày màng khô của mỗi lần kéo khoảng 60 μm, độ dày màng khô tổng đạt 180 μm.

Các mẫu thí nghiệm được ký hiệu được trình bày trong bảng 2.

Bảng 2: Ký hiệu các mẫu màng polyurea thử nghiệm

Mẫu	Ký hiệu
Màng polyurea trong từ aspartic este tổng hợp	C-AB
Màng polyurea trắng từ aspartic este tổng hợp	W-AB
Màng polyurea trong từ NH 1520	C-NH1520
Màng polyurea trắng từ NH 1520	W-NH1520

2.2.3. Phương pháp gia tốc môi trường

Phương pháp gia tốc môi trường bằng sương muối: Chế độ sương muối được áp dụng theo tiêu chuẩn ASTM G 85. Các mẫu màng được đặt trong tủ sương muối trong 500 giờ. Dung dịch nước muối 3,5 % cung cấp cho buồng sương muối với lưu lượng 2 mL/phút. Nhiệt độ buồng sương muối là 35 °C.

Phương pháp gia tốc môi trường bằng Q-Sun: Chế độ môi trường trong tủ Q-Sun được áp dụng theo tiêu chuẩn ASTM G 154. Các mẫu màng được đặt liên tục trong tủ sương muối trong 500 giờ. Cường độ tia UV là 0,89 (W/m²). Thực hiện chiếu UV 8 giờ tại 60 °C và tạo ẩm 4 giờ tại 50 °C tuần hoàn liên tục.

Các mẫu được đánh giá tổng trở điện hóa được ngâm trong dung dịch NaCl 3,5 %.

2.3. Phương pháp phân tích

Đánh giá cơ lý tính màng sơn polyurea từ

aspartic este và Desmodur N3600 trước và sau khi gia tốc môi trường bằng bộ thiết bị thử nghiệm màng ERICHSEN và máy đo cơ lý TENSILON AND 1210-A.

Đánh giá tổng trở điện hóa màng sơn polyurea từ aspartic este và Desmodur N3600 theo thời gian trên thiết bị AUTO LAB PGSTAT 302N. Tần số đo từ 0,1-100000 Hz, biên độ dao động điện thế 100 mV.

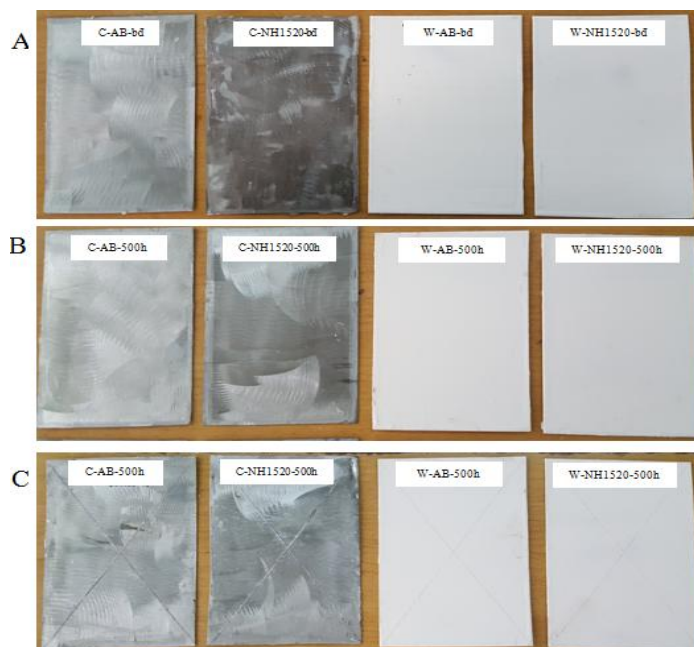
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả tính chất màng polyurea từ aspartic este và Desmodur N 3600 trước và sau gia tốc môi trường bằng tủ sương muối

Hình ảnh màng polyurea aspartic este và

Desmodur N 3600 sau 500 h được gia tốc môi trường trong tủ sương muối hoàn toàn tương tự như hình ảnh màng ban đầu. Màng không có sự bong tróc, ăn mòn, hoặc chuyển màu. Với những màng polyurea được rạch nhằm tạo vị trí thuận lợi cho quá trình ăn mòn phát triển, nhận thấy vết ăn mòn chỉ phát triển theo chiều sâu, không hề lan ra phần màng bảo vệ. Ngoại quan của những mẫu màng thử nghiệm 500 giờ trong môi trường sương muối cho thấy màng polyurea từ aspartic este có khả năng bảo vệ tốt kim loại, sương muối đã không thể gây ăn mòn cho nền kim loại. Khả năng liên kết giữa màng polyurea và nền kim loại cao, vết ăn mòn chưa phá hủy và gây bong tróc cho lớp màng bảo vệ.

Ở hình 5, độ bền kéo đứt của màng polyurea từ aspartic este và Desmodur N 3600 hầu như tương tự



A: Màng polyurea ban đầu

B: Màng polyurea sau 500h trong tủ sương muối

C: Màng polyurea có rạch sau 500h trong tủ sương muối

Hình 4: Hình ảnh màng polyurea từ aspartic este và Desmodur N 3600 trước và sau gia tốc môi trường bằng tủ sương muối

như ban đầu. Độ bền bị thay đổi khoảng 1-3 %, đây là mức độ chênh lệch rất bé, có thể nói độ bền của màng sau 500 giờ trong sương muối và màng ban đầu là tương đương nhau. Với thông số độ biến dạng cũng có nhận định tương tự, độ biến dạng trước và sau khi gia tốc môi trường thay đổi không đáng kể. Sau 500 giờ, modun đàn hồi khi chịu kéo của màng cũng tăng lên, nhưng mức độ chênh lệch cũng rất bé, từ 2-5 %.

Nhưng nhìn chung, màng polyurea sau thời gian chịu gia tốc ăn mòn trong môi trường sương muối vẫn chưa hề có sự giảm cấp đáng kể nào. Cũng có thể thấy, tính chất màng polyurea từ aspartic este tổng hợp và thương phẩm NH 1520 đều có tính chất

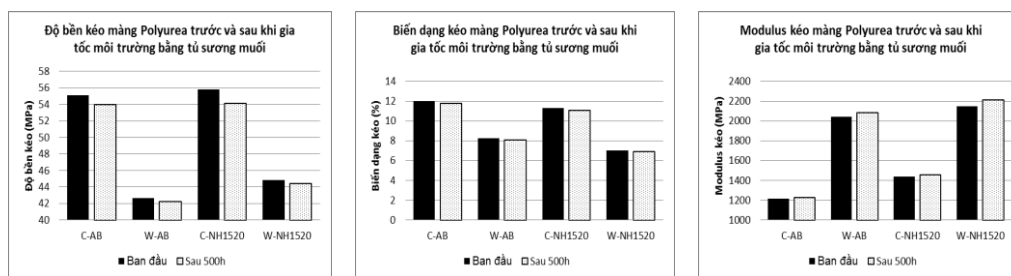
như nhau (bảng 3).

Kết quả ở bảng 3 cho thấy các thông số độ bền bám dính, độ bền uốn, độ cứng, độ bền va đập... của màng sơn trước và sau 500 giờ trong môi trường sương muối hầu như không thay đổi.

Xét các mẫu màng polyurea trong, không bột độn, độ bám dính, độ bền uốn, độ bền va đập không suy giảm, chỉ riêng độ cứng màng có giảm 3-5 %, có thể thấy lớp màng này đã bảo vệ rất tốt cho nền kim loại ở dưới. Với mẫu màng màu trắng, có bột độn, độ suy giảm cũng chỉ khoảng 3-5 %, như vậy, màng polyurea có độn vẫn đảm bảo khả năng bảo vệ kim loại tốt.

Như vậy, sau 500 giờ trong sương muối màng

polyurea không thay đổi về tính chất và nền kim loại được bảo vệ tốt.



Hình 5: Đồ thị so sánh độ bền kéo màng polyurea từ aspartic este và Desmodur N 3600 trước và sau gia tốc môi trường bằng tủ sương muối

Bảng 3: Bảng so sánh tính chất cơ lý màng polyurea từ aspartic este và Desmodur N 3600 trước và sau gia tốc môi trường bằng tủ sương muối

Tính chất	C-AB			W-AB		
	Ban đầu	500h	Δ%	Ban đầu	500h	Δ%
Độ bám dính (%)	100	100	0	100	100	0
Độ bền uốn (mm)	2	2	0	2	2	0
Độ cào xước màng (N)	7	7	0	10,5	10	5
Độ bền va đập (kg.cm)	50	50	0	47	47	0
Tính chất	C-NH1520			W-NH1520		
	Ban đầu	500h	Δ%	Ban đầu	500h	Δ%
Độ bám dính (%)	100	100	0	100	100	0
Độ bền uốn (mm)	2	2	0	2	2	0
Độ cào xước (N)	7,5	7,5	0	11,5	11	4,54
Độ bền va đập (kg.cm)	50	50	0	46	46	0

3.2. Tính chất màng polyurea từ aspartic este và Desmodur N 3600 trước và sau gia tốc môi trường bằng tủ Q-sun

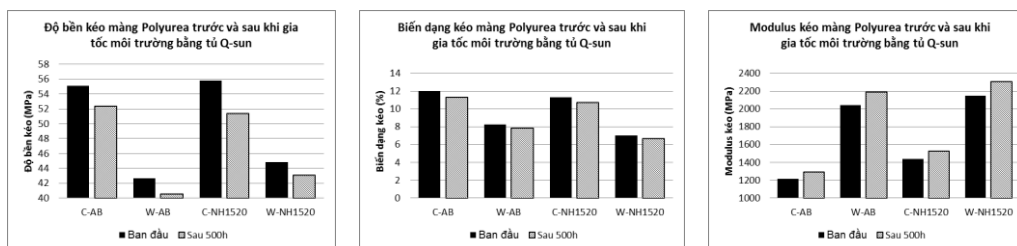
Hình ảnh của lớp màng polyurea sau 500h trong tủ Q-sun vẫn giữ nguyên như ban đầu. Màu sắc của không bị thay đổi, các vết nứt, bong tróc không xuất

hiện. Cấu trúc của polyurea từ aspartic este gốc 4,4'-methylenebis(2-methylcyclohexylamin không mang những nhóm thế vòng thơm hoặc nối đôi mà chỉ tồn tại các vòng cyclo, các vòng cyclo này khó bị biến màu trước tác kích của UV, giữ nguyên ngoại quan của màng polyurea so với ban đầu.



A: Màng Polyurea ban đầu
B: Màng Polyurea sau 500h trong tủ Q-sun

Hình 6: Hình ảnh màng polyurea từ aspartic este và Desmodur N 3600 trước và sau gia tốc môi trường bằng tủ Q-sun



Hình 7: Đồ thị so sánh độ bền kéo màng polyurea từ aspartic este và Desmodur N 3600 trước và sau gia tốc môi trường bằng tủ Q-sun

Ở hình 7, các kết quả thu được khi màng polyurea chịu môi trường sương muối, độ bền kéo đứt, độ biến dạng và modun đàn hồi cũng chỉ thay đổi 4-5 % so với ban đầu.

Trong tủ Q-sun, mật độ năng lượng cao và kéo dài liên tục tuần hoàn của tia UV sẽ tác dụng trực tiếp vào lớp màng bảo vệ hữu cơ. Nếu có sự phá hủy, giảm cấp xảy ra sẽ tạo ra các vị trí giúp cho độ ẩm cao trong môi trường Q-sun ăn mòn nền kim loại bên dưới. Nói cách khác, việc đảm bảo tốt tính chất ban đầu của lớp màng là yếu tố quan trọng tiên quyết cho sự bảo vệ kim loại trong môi trường gia

tốc môi trường bằng tủ Q-sun. Như đã nhận định, màng polyurea từ aspartic este sau 500 giờ trong tủ Q-sun vẫn không thay đổi đáng kể, tia UV trong thời gian 500 giờ gia tốc chưa thể phá hủy nó.

Ở bảng 4, các kết quả độ bền uốn, độ cứng, độ bền va đập của màng phủ polyurea sau khi chịu gia tốc 500 giờ trong tủ Q-sun, chỉ giảm 4-5 %. Như vậy, có thể xem tính chất ban đầu của màng được đảm bảo. Lớp màng polyurea có khả năng chịu UV rất tốt, do đó, chúng đã ngăn chặn ẩm xâm nhập và ăn mòn kim loại, không làm ảnh hưởng đến độ bền bám dính giữa kim loại và màng polyurea.

Bảng 4: Bảng so sánh tính chất cơ lý màng polyurea từ aspartic ete và Desmodur N 3600 trước và sau gia tốc môi trường bằng tủ Q-sun

Tính chất	C-AB			W-AB		
	Ban đầu	500h	$\Delta\%$	Ban đầu	500h	$\Delta\%$
Độ bám dính (%)	100	100	0	97	97	0
Độ bền uốn (mm)	2	2	0	4	4	0
Độ cào xước (N)	7	7	0	10,5	10	4,76
Độ bền va đập (kg.cm)	50	50	0	47	47	0
Tính chất	C-NH1520			W-NH1520		
	Ban đầu	500h	$\Delta\%$	Ban đầu	500h	$\Delta\%$
Độ bám dính (%)	100	100	0	99	99	0
Độ bền uốn (mm)	2	2	0	4	4	0
Độ cào xước (N)	7,5	7,5	0	11,5	11	4,54
Độ bền va đập (kg.cm)	50	49	2,00	46	46	0

3.3. Tổng trở điện hóa của màng polyurea từ aspartic ete và Desmodur N 3600 theo thời gian

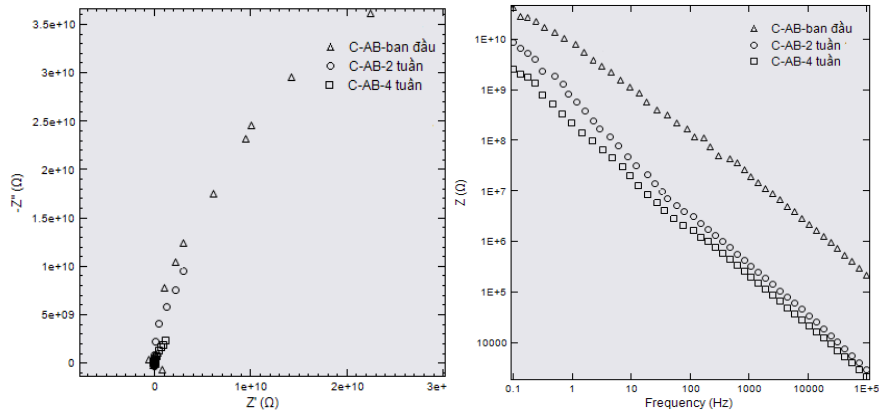
Từ giản đồ Nyquist, giản đồ Bode của màng và mạch điện tương đương đã chọn, tính toán được tổng trở Z tại tần số 0,1 Hz và điện trở màng R_p theo thời gian để có được đồ thị hình 10.

Từ hình dạng của giản đồ Nyquist và Bode của màng polyurea (hình 8), nhận thấy, gần như không có sự ăn mòn xảy ra. Tổng trở của những mẫu ban đầu rất cao trong khoảng 10^9 - 10^{10} Ohm. Sau 4 tuần ngâm trong dung dịch muối 3,5 %, tổng trở có giảm xuống, nhưng mức độ thay đổi rất bé và còn lại

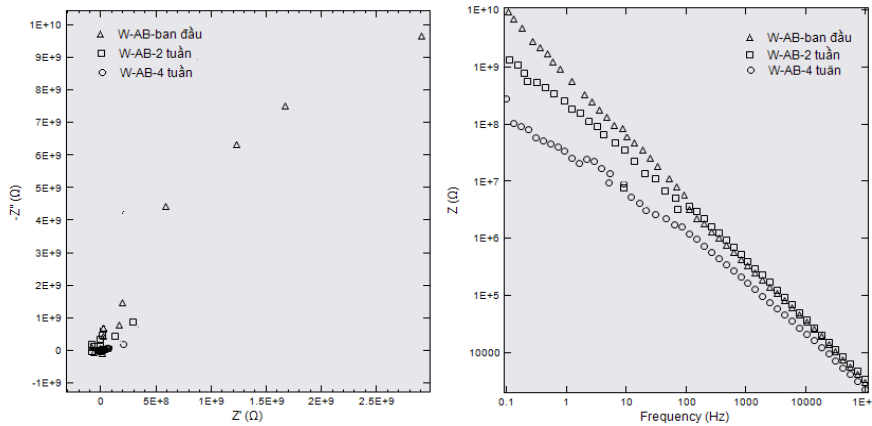
khoảng 10^9 Ohm, đây vẫn là mức tổng trở rất cao, đảm bảo chưa xảy ra quá trình ăn mòn kim loại.

Kết quả tính toán tổng trở và điện trở màng sau 4 tuần ngâm trong dung dịch muối không giảm xuống dưới 10^9 Ohm. Điều này cho thấy, màng polyurea từ aspartic este có khả năng bảo vệ kim loại rất tốt.

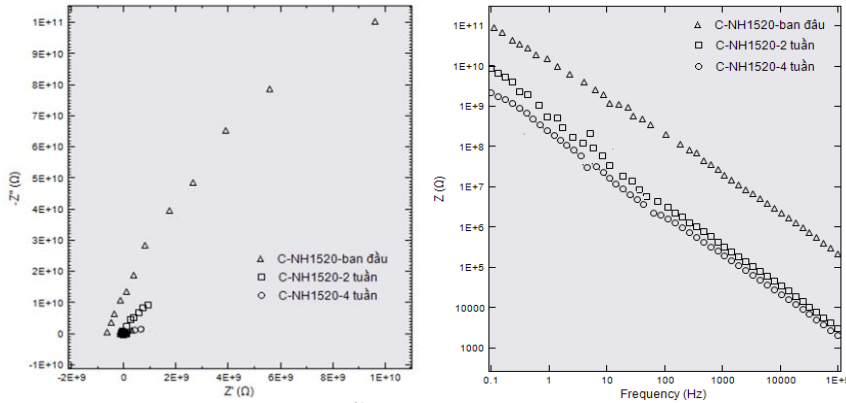
Xét tổng trở và điện trở màng của từng mẫu nhận thấy, những mẫu màng trong có tổng trở và điện trở màng cao hơn, khả năng bảo vệ kim loại cao hơn các mẫu màu trắng. Khi so sánh giữa các mẫu polyurea từ aspartic este tổng hợp và thương phẩm NH 1520, đều cho thấy sản phẩm của Bayer cho tính chất kháng ăn mòn cao hơn nhưng không nhiều.



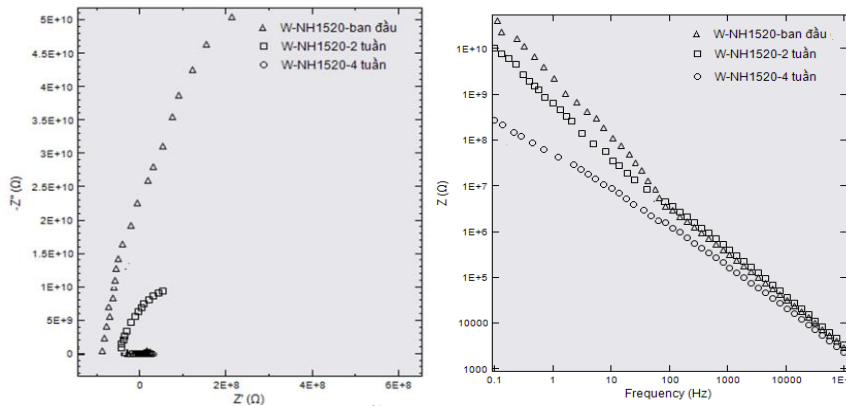
(A) Mẫu màng C-AB



(B) Mẫu màng W-AB



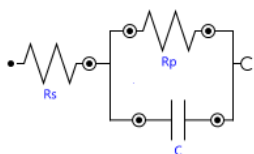
(C) Mẫu màng C-NH1520



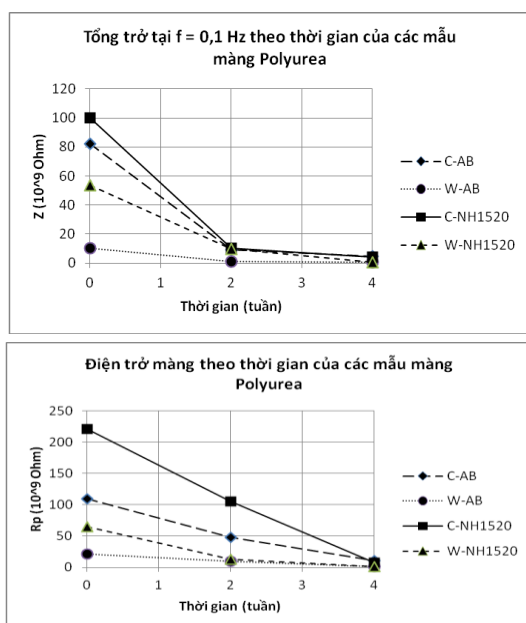
(D) Mẫu màng W-1520

Hình 8: Giảm độ tổng trở Nyquist và Bode của màng polyurea theo thời gian trong dung dịch NaCl 3,5 %

Trong phân tử aspartic este tổng hợp, ta đã đưa vào mono-epoxy, đây có thể là những điểm dễ tạo ra các lỗ trống cho dung dịch muối xâm thực vào bên trong. Có thể NH 1520 có cấu trúc và mật độ chặt chẽ hơn dẫn đến tổng trở và điện trở màng của chúng cao hơn. Tuy nhiên, nhìn nhận một cách bao quát, màng polyurea từ aspartic este vẫn có khả năng bảo vệ kim loại và ngăn cản quá trình ăn mòn điện hóa rất tốt.



Hình 9: Sơ đồ mạch điện tương đương áp dụng trong tính toán tổng trở màng polyurea



Hình 10: Tổng trở Z và điện trở R_p của các màng polyurea theo thời gian

4. KẾT LUẬN

Màng polyurea từ aspartic este và Desmodur N3600 có tính chất cơ lý cao, độ bền kéo đạt trên 40 MPa, độ bền uốn màng đến 2 mm, độ cứng màng đạt trên 7 N... tất cả đều đáp ứng rất tốt yêu cầu kỹ thuật theo tiêu chuẩn Việt Nam. Sau 500 giờ chịu sự gia tốc môi trường trong sương muối và Q-sun, các mẫu màng vẫn đảm bảo tính chất ban đầu, không có sự phồng rộp, bong tróc, nứt gãy và thay đổi màu sắc. Chiều theo TCVN 8789-2011, yêu cầu kỹ thuật của một hệ sơn bảo vệ kết cấu thép, khả năng chịu môi trường của lớp màng phủ polyurea đạt mức cao. Sau 4 tuần ngâm liên tục trong môi trường nước

muối 3,5 %, tổng trở của hệ và điện trở của màng polyurea vẫn nằm trong khoảng 10^9 - 10^{10} Ohm, đảm bảo bảo vệ ăn mòn tuyệt đối cho nền kim loại.

Các kết quả so sánh cũng cho thấy, màng polyurea từ aspartic este tổng hợp được và Desmophen NH 1520 có tính chất và khả năng bảo vệ kim loại hoàn toàn tương đương nhau.

Lời cảm ơn. Nhóm tác giả chân thành cảm ơn Sở Khoa học Công nghệ Thành phố Hồ Chí Minh đã tài trợ cho nghiên cứu này trong khuôn khổ đề tài nghiên cứu khoa học theo hợp đồng số 83/2015/HĐ-SKHC.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Phan Minh Trí và cộng sự. *Nghiên cứu tổng hợp Aspartic este từ diamine 4,4'-metylenebis(2-methylcyclohexylamine) và dimethyl maleat ứng dụng trong hệ sơn polyurea*, Tạp chí Hóa học, **54(6e1)**, 108-114 (2016).
- Dudley J. Primeaux II. *Polyurea Elastomer Technology: History, Chemistry & Basic Formulating Techniques*, Primeaux Associates LLC, 1-20 (2004).
- Edward P. Squiller, Kurt E. Best. *Polyaspartics for Corrosion Protection Applications*, Development Scientist Bayer Material Science, LLC Pittsburgh, Pennsylvania, 15205 (2002).
- Richard Himmelwright, David W. Preston, Tom Wunderlin. *Polyaspartic/Polyurea-A Revolutionary Coating Technology*, Advanced resin coatings (2008).
- Carl Angeloff, Edward P. Squiller, Kurt E. Best. *Two Component Aliphatic Polyurea Coatings for High Productivity Applications*, Bayer Corporation, 42-47 (2002).
- Wicks, Douglas A., and Philip E. Yeske. *Amine chemistries for isocyanate-based coatings*, Progress in organic coatings, **30(4)**, 265-270 (1997).
- Huang, Wei Bo, et al. *Study on mechanical properties aging of spray pure polyurea for hydraulic concrete protection*, Advanced Materials Research, **374**, Trans Tech Publications (2012).
- Huỳnh Lê Huy Cường et al. *Study on environmental aging of polyurea topcoats*, Tạp chí Hóa học, **54(6e1)**, 254-258 (2016).
- Nguyễn Thị Lê Hiền. *Kỹ thuật tổng trở điện hóa ứng dụng trong đánh giá khả năng bảo vệ chống ăn mòn của các lớp phủ hữu cơ*, Tạp chí Dầu khí, **5** (2013).
- Subrahmanya Shreepathi et al. *Service life prediction of organic coatings: electrochemical impedance spectroscopy vs actual service life*, Coating technology, **8(2)**, 191-200 (2010).

