

TỔNG HỢP HYDROTALCIT BIẾN TÍNH BẰNG STEARAT VÀ ỨNG DỤNG TRONG LỚP PHỦ EPOXY

Tô Thị Xuân Hằng*, Nguyễn Thùy Dương, Trịnh Anh Trúc, Bùi Văn Trước,
Nguyễn Thị Thu Trang, Đỗ Quang Thắm, Thái Hoàng, Đinh Thị Mai Thanh

Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 9-12-2013

Abstract

Hydrotalcite-like compounds intercalated with stearate (HT-SA) were prepared using the coprecipitation method. The HT-SA obtained was characterized by infrared spectroscopy, X-ray diffraction and scanning electronic microscope (SEM). Epoxy coatings containing 3 % hydrotalcite were prepared and applied on carbon steel. The adhesion, impact resistance and flammability properties of epoxy coatings were evaluated. The obtained results show that stearate was intercalated in hydrotalcite. The presence of HT-SA improved the adhesion and flammability properties of epoxy coatings.

Keywords: Hydrotalcite, epoxy coatings, stearate, flammability.

1. MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây nước ta có sự tăng trưởng mạnh về kinh tế cũng như dân số. Các công trình lớn như khách sạn, tòa nhà, chung cư được xây dựng ngày càng nhiều. Đi đôi với việc phát triển về xây dựng, các vụ cháy lớn xảy ra tăng lên gây thiệt hại nặng nề về người và của. Vì vậy việc chế tạo các lớp phủ chống cháy phục vụ cho các thiết bị trong các ngành điện, giao thông và xăng dầu là cần thiết.

Hydrotalcit (HT) là phụ gia rất được quan tâm trong việc đưa vào polyme nhằm cải thiện tính chống cháy của vật liệu. Để tăng khả năng tương hợp trong nền polyme hydrotalcit thường được biến tính hữu cơ trước khi đưa vào màng sơn [1, 2]. Hydrotalcit biến tính bằng glycinat có khả năng phân tán tốt hơn trong epoxy so với hydrotalcit ban đầu. Các thử nghiệm theo tiêu chuẩn UL-94 HB cho thấy tốc độ cháy của HT/epoxy chỉ bằng khoảng 50%-60% tốc độ cháy của epoxy. Khi thử nghiệm, mẫu bắt đầu cháy được đưa ra ngoài nguồn nhiệt, đối với epoxy, ngọn lửa tiếp tục cháy đến khi epoxy bị phân hủy hoàn toàn. Tuy nhiên, với HT/epoxy, ngọn lửa chỉ tồn tại trong khoảng từ 20-28 giây tùy thuộc vào hàm lượng HT thêm vào. Frache và cộng sự [3] đã biến tính hydrotalcit bằng stearat trước khi đưa vào epoxy để khảo sát khả năng chống cháy. Từ kết quả của thử nghiệm nhiệt lượng cho thấy epoxy/HT biến tính có thời gian bắt đầu cháy chậm hơn, lượng chất rắn còn lại sau khi cháy hoàn toàn lớn hơn so với epoxy không có mặt hydrotalcit. Bên

cạnh đó, nano hydrotalcit ở nồng độ thấp còn có tác dụng cải thiện tính chất cơ lý như độ bám dính, độ bền uốn và khả năng chống cháy của màng sơn [4].

Trong các công trình trước chúng tôi đã nghiên cứu biến tính hydrotalcit bằng ức chế ăn mòn hữu cơ, sự có mặt của hydrotalcit đã có tác dụng tăng đáng kể khả năng bảo vệ của màng epoxy [5]. Trong công trình này chúng tôi nghiên cứu tổng hợp hydrotalcit biến tính bằng axit stearic và ứng dụng trong lớp phủ epoxy. Hydrotalcit được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa và được đặc trưng bởi phổ hồng ngoại, phổ nhiễu xạ tia X và kính hiển vi điện tử quét. Màng epoxy chứa 3 % hydrotalcit được chế tạo và đánh giá các tính chất cơ lý và khả năng chống cháy.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu

- $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ loại Merck.
- $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ loại Merck.
- Axit stearic loại Merck.
- Epoxy loại X75 và chất đóng rắn là PA66 của Thái Lan.
- Dung môi sử dụng là loại hỗn hợp toluen, xylen, butanol.

2.2. Tổng hợp hydrotalcit

Hydrotalcit ZnAl được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa trong môi trường nitơ để loại bỏ

CO₂. 125 ml dung dịch chứa 0,03 mol Zn(NO₃)₂ và 0,015 mol Al(NO₃)₃ đã loại bỏ CO₂ bằng cách đun sôi được nhỏ dần dần vào 145 ml dung dịch chứa 0,0313 mol NaOH. Hỗn hợp dung dịch được giữ ở pH = 8-10 bằng cách bổ sung dung dịch NaOH 1 M và phản ứng được duy trì ở 65°C trong 24 giờ; sau đó hỗn hợp được ủ 12 giờ ở nhiệt độ phòng. Sản phẩm hydrotalcit được lọc, rửa nhiều lần bằng nước cất, sấy ở 50 °C trong chân không.

2.3. Tổng hợp hydrotalcit biến tính bằng axit stearic

Hydrotalcit ZnAl biến tính bằng axit stearic (HT-SA) được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa trong môi trường nito để loại bỏ CO₂ có thể dẫn đến chèn CO₃²⁻ vào hydrotalcit. 125 ml dung dịch chứa 0,03 mol Zn(NO₃)₂ và 0,015 mol Al(NO₃)₃ đã loại bỏ CO₂ bằng cách đun sôi được nhỏ dần dần vào 145 ml dung dịch chứa 0,0313 mol axit stearic và 0,0313 mol NaOH. Hỗn hợp dung dịch được giữ ở pH = 8-10 bằng cách nhỏ bổ sung dung dịch NaOH 1M và phản ứng được duy trì ở 65°C trong 24 h; sau đó hỗn hợp được ủ 12 giờ ở nhiệt độ phòng. Sản phẩm hydrotalcit mang stearat được lọc, rửa nhiều lần bằng nước cất, sấy ở 50 °C trong chân không.

2.4. Phổ hồng ngoại

Cấu trúc của hydrotalcit được phân tích bằng phổ hồng ngoại trên máy Nicolet Nexus 760 ở vùng bước sóng từ 4000 cm⁻¹ đến 400 cm⁻¹ của Viện Kỹ thuật nhiệt đới. Phổ hồng ngoại của hydrotalcit được đo ở dạng ép viên với KBr.

2.5. Phổ nhiễu xạ tia X

Phổ nhiễu xạ tia X của HT và HT-Mo được đo trên máy Siemen D5000, sử dụng tia nhiễu xạ CuK_α có bước sóng λ = 1,5416 Å tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.6. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét

Cấu trúc của các hạt hydrotalcit được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy HITACHI S4800 tại Viện Vệ sinh dịch tễ TW.

2.7. Xác định độ bám dính

Độ bám dính của màng sơn được đo bằng thiết bị đo bám dính của hãng DeFelsko model PosiTest-AT theo tiêu chuẩn ASTM D-4541.

2.8. Đánh giá khả năng chống cháy

Khả năng chống cháy của các màng sơn được xác định bởi tiêu chuẩn đánh giá cấp độ cháy UL94. Mẫu được đổ khuôn, sau đó để khô và già nhiệt rồi được cắt thành các thanh có kích thước 1x13 cm. Các mẫu, tiếp đó, được thử nghiệm cháy ngang.

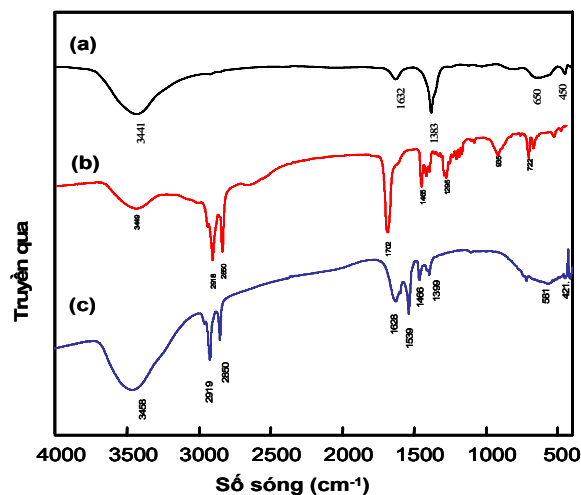
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tổng hợp và đặc trưng tính chất của hydrotalcit biến tính bằng axit stearic (HT-SA)

Hydrotalcit biến tính bằng axit stearic (HT-SA) được phân tích phổ hồng ngoại, phổ nhiễu xạ tia X và kính hiển vi điện tử quét.

3.1.1. Phổ hồng ngoại

Hydrotalcit biến tính bằng axit stearic (HT-SA) được phân tích trước hết bằng phổ hồng ngoại. Phổ hồng ngoại của hydrotalcit biến tính HT-SA được trình bày trên hình 1, các pic đặc trưng được trình bày trong bảng 1.



Hình 1: Phổ hồng ngoại của hydrotalcit HT (a), axit stearic (b) và HT-SA (c)

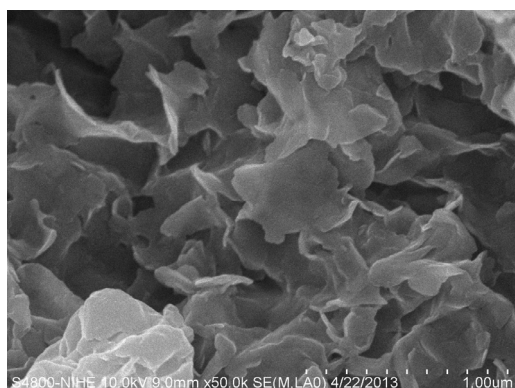
Từ bảng 1 cho thấy, HT có các pic đặc trưng tại 1381 cm⁻¹ và 3444 cm⁻¹ tương ứng với liên kết của -NO₃ và -OH. Với phổ hồng ngoại của axit stearic thì có các pic đặc trưng cho nhóm -COOH tại 1702 cm⁻¹ và 1466 cm⁻¹ đặc trưng cho nhóm -CH₂. Phổ hồng ngoại của HT-SA có các pic đặc trưng cho hydrotalcit tại 421 cm⁻¹ và 3457 cm⁻¹. Bên cạnh đó thấy xuất hiện pic tại 1539 cm⁻¹ đặc trưng cho nhóm -COO⁻. Điều đó cho thấy stearat đã được chèn vào trong cấu trúc của hydrotalcit.

Bảng 1: Các pic đặc trưng và liên kết tương ứng

HT, cm^{-1}	Axit stearic, cm^{-1}	HT-SA, cm^{-1}	Liên kết
607		606	Zn-O
450		421	Al-O
1381			$-\text{NO}_3$
	1466	1465	$-\text{CH}_2$
		1539	$-\text{COO}^-$
1632		1628	$-\text{OH}$ của H_2O
	1702		$-\text{COOH}$
	2918; 2850	2919; 2850	$-\text{CH}_2$
3444	3449	3457	$-\text{OH}$

3.1.2. Ảnh kính hiển vi điện tử quét

Hình thái cấu trúc của HT-SA được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét. Ảnh SEM của HT-SA được trình bày trên hình 2. Ảnh SEM cho thấy HT-SA có cấu trúc lá, kích thước 100-200 nm.



Hình 2: Ảnh SEM của HT-TA

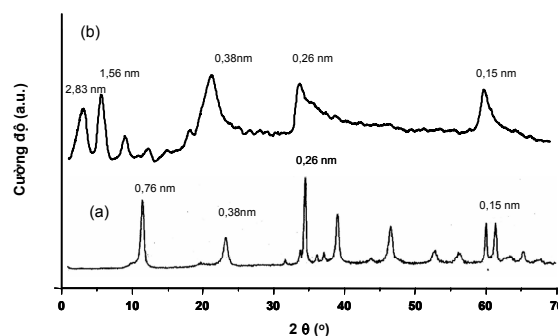
3.1.3. Phổ nhiễu xạ tia X

Phổ nhiễu xạ tia X được sử dụng để xác định khoảng cách lớp trong hydrotalcit. Phổ nhiễu xạ tia X của HT và HT-SA được trình bày trên hình 3. HT xuất hiện có pic tương ứng với khoảng cách lớp là 0,76 nm. Phổ XRD của HT-SA có pic tương ứng với khoảng cách lớp là 1,56 nm và 2,83 nm. Điều này chứng tỏ sự chèn stearat vào giữa các lớp và tăng đáng kể khoảng cách lớp của hydrotalcit. Các kết quả này phù hợp với kết quả phân tích hồng ngoại.

3.2. Tính chất cơ lý và khả năng chống cháy của lớp phủ epoxy chứa HT-SA

Màng sơn epoxy chứa 3% HT-SA được chế tạo.

Độ bám dính của màng sơn trên nền thép cacbon và khả năng chống cháy của màng sơn được đánh giá.



Hình 3: Phổ nhiễu xạ tia X của HT (a) và HT-SA (b)

3.2.1. Độ bám dính của màng sơn

Độ bám dính của màng sơn epoxy chứa 3% HT-SA được đánh giá và so sánh với màng epoxy không chứa hydrotalcit. Kết quả đo bám dính của màng sơn được trình bày trong bảng 2. Kết quả đo cho thấy màng epoxy chứa 3% HT-SA có độ bám dính đạt 4,9 MPa, trong khi độ bám dính của màng epoxy trắng chỉ đạt 2,9 MPa. Như vậy HT-SA đã làm tăng đáng kể độ bám dính của màng epoxy.

Bảng 2: Độ bám dính của các màng sơn

Mẫu	Độ bám dính, MPa
Epoxy	2,9
Epoxy + 3% HT-SA	4,9

3.2.2. Khả năng chống cháy

Khả năng chống cháy của màng epoxy trắng và màng epoxy chứa 3 % HT-SA được xác định theo tiêu chuẩn UL94 (xem bảng 3). Kết quả thu được cho thấy tốc độ cháy của màng epoxy là 16,1 mm/phút, trong khi tốc độ cháy của màng epoxy chứa 3 % HT-SA là 12,5 mm/phút. Như vậy, sự có mặt của HT-SA ở nồng độ 3 % đã làm tốc độ cháy giảm 22 %.

Bảng 3: Kết quả đánh giá khả năng chống cháy của màng sơn theo tiêu chuẩn UL94

Mẫu	Chiều dày mẫu, mm	Thời gian cháy, giây	Tốc độ cháy, mm/phút
Epoxy	3,4	280	16,1
Epoxy + 3 % HT-SA	3,3	360	12,5

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công hydrotalcit biến tính bằng axit stearic (HT-SA) bằng phương pháp đồng kết tủa. Kết quả phân tích đã chứng tỏ stearat được chèn vào cấu trúc của hydrotalcit làm tăng khoảng cách lớp của hydrotalcit. Sự có mặt của HT-SA đã làm tăng đáng kể độ bám dính của màng epoxy trên nền thép làm tốc độ cháy của màng epoxy giảm 22%. Các kết quả này mở ra triển vọng ứng dụng hydrotalcit biến tính trong chế tạo lớp phủ bảo vệ hữu cơ.

Lời cảm ơn: Các tác giả xin chân thành cảm ơn Sở Khoa học Công nghệ Hà Nội đã tài trợ cho công trình này, đề tài mã số 01C-03/02-2013-2.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. C. M. Becker, A. D. Gabbardo, F. Wypych, S. C. Amico. *Mechanical and flame-retardant properties*

of epoxy/Mg-Al LDH composites, Composites: Part A, **42**, 196-202 (2011).

2. C. M. Becker, T. A. Dick, F. Wypych, H.S. Schrekker, S. C. Amico. *Synergetic effect of LDH and glass fiber on the properties of two- and three-component epoxy composites*, Polymer Testing, **31**, 741-47 (2012).
3. Frache, O. Monticelli, M. Nocchetti, G. Tartaglione, U. Costantino. *Thermal properties of epoxy resin nanocomposites based on hydrotalcites*, Polymer Degradation and Stability, **96**, 164-169 (2011).
4. Zhenyu Wang, Enhou Han, Wei Ke. *Influence of nano-LDHs on char formation and fire-resistant properties of flame-retardant coating*, Progress in Organic Coatings, **53**, 29-37 (2005).
5. Tô Thị Xuân Hằng, Trinh Anh Truc, Nguyen Thuy Duong, Nadine Pébère, Marie-Georges Olivier. *Layered double hydroxides as containers of inhibitors in organic coatings for corrosion protection of carbon steel*, Progress in Organic Coatings, **74**, 343-348 (2012).

Liên hệ: **Tô Thị Xuân Hằng**

Viện Kỹ thuật nhiệt đới,
Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội
Email: ttxhang@itt.vast.vn.