

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO LỚP PHỦ POLYURETAN NANOCOMPOZIT CLAY - ỚNG NANO CACBON BỀN THỜI TIẾT

Phạm Gia Vũ*, Vũ Kế Oánh, Tô Thị Xuân Hằng, Trịnh Anh Trúc, Nguyễn Thùy Dương

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

Đến Tòa soạn 14-02-2014

Abstract

Surface degradation is a common problem in polymeric coatings when they are exposed to sunlight moisture and oxygen. In order to reduce their surface degradation, thus keeping the coatings' original properties, carbon nanotubes (CNTs) and organic clay nanofil 8 (N8) were added. The Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD) and Scanning electron microscope (SEM) were performed to analyze the structure of nanocomposite coatings. The mechanical properties, gloss and structure of nanocomposite coatings are evaluated before and after exposure to UV light and moist heat for various lengths of time. Test results also showed that UV exposure along with salt fogging reduced the coating mechanical properties and surface cracking of the coatings. These results clearly indicate that N8 and CNTs added to polyurethane coatings reduce UV degradation, lessen surface cracks and mechanical properties.

Keywords: Carbon nanotube, clay, paint, nano coating, polyurethane, polymer nanocomposite.

1. MỞ ĐẦU

CNT được biết đến như một chất gia cường có nhiều tính chất ưu việt như độ bền kéo đứt và modul đàn hồi cao tùy theo từng loại cấu trúc [1, 2]. CNT có tính dẫn nhiệt [3], dẫn điện như một kim loại hoặc chất bán dẫn tùy thuộc vào độ tinh khiết của nó [4]. Do vậy, CNT có thể thêm vào polyme làm tăng tính chất cơ lý, dẫn điện và quang học của polyme.

Trong lĩnh vực lớp phủ nanocompozit, CNT đơn vách và đa vách cũng đã được đề cập đến như một chất gia cường làm gia tăng một số tính chất đặc biệt của lớp phủ như hấp thụ sóng điện từ, dẫn điện, dẫn nhiệt và đặc biệt là tính chất bám dính.... Do hiệu ứng gia cường tốt, CNT đã được nghiên cứu làm tăng tính chất cơ lý, chịu nhiệt và tính lưu biến tốt cho các lớp phủ polyuretan nanocompozit [5]. CNT cũng được coi là vật liệu tiềm năng trong các lớp phủ nanocompozit để bảo vệ chống ăn mòn, một số lớp phủ như epoxy, polyuretan chứa CNT có khả năng kháng ăn mòn mạnh, bám dính cao, bền từ ngoại và tính chất cơ lý tốt hơn hẳn so với vật liệu polyme nền. Một tính chất quan trọng của CNT dạng đa lớp là khả năng hấp thụ sóng đặc biệt là các tia sóng ngắn, cho nên một số các công trình nghiên cứu đã ứng dụng tính chất hấp thụ sóng này để nghiên cứu vật liệu hấp thụ sóng ra đa ứng dụng trong lĩnh vực quân sự như sơn máy bay và các xe quân sự. Khả năng hấp thụ của CNT cũng được nâng

cao khi pha tạp với các nguyên tố kim loại như Fe, Ni, Co

Một vấn đề thường hay gặp phải trong hệ lớp phủ polyme nanocompozit chứa CNT là sự kém tương thích của CNT với polyme do bản chất bề mặt khác nhau. Đã có một số giải pháp được công bố như chức hóa bề mặt CNT, sử dụng các chất hoạt động bề mặt, các chất ghép nối, các axit béo và ancol.... Tuy nhiên, việc biến tính bề mặt CNT bằng các hợp chất hữu cơ để tạo sự tương hợp với nền polyme thường khó khăn do CNT trở nên phải tạo các liên kết hóa học như sử dụng các phương pháp oxi hóa sử dụng các chất oxi hóa mạnh như HNO₃, H₂SO₄. Quá trình biến tính này là một công đoạn phức tạp trong công nghệ chế tạo polyme CNT nanocompozit đồng thời gây tổn kém do phải sử dụng thiết bị (lọc, sấy, ...) và gây ô nhiễm môi trường do phải sử dụng lượng axit lớn. Hơn nữa, quá trình oxy hóa có thể làm ảnh hưởng đến cấu trúc của CNT do đó ảnh hưởng đến tính chất của vật liệu polyme CNT.

Clay hữu cơ đã được nghiên cứu để sử dụng chế tạo màng polyme clay nanocompozit [6]. Nano clay có vai trò gia cường nâng cao tính chất cơ lý, khả năng che chắn chống các tia UV, ..., một tính chất đặc biệt của clay hữu cơ là có độ trương nở cao trong các dung môi hữu cơ đồng thời phân tán tốt trong polyme, do vậy clay hữu cơ có thể làm cho CNT phân tán đều trong polyme giúp cho sự hình

thành các màng polyme clay/CNT nanocompozit. Tuy nhiên, hiện nay trên thế giới có rất ít công trình công bố về sự kết hợp CNT và clay. Saveria Santangelo và các cộng sự [7] đã nghiên cứu tổng hợp và nghiên cứu các tính chất chống thấm, dẫn điện của màng polyme nanocompozit trên cơ sở polylactic và CNT/clay. Kết quả cho thấy sự có mặt của CNT/clay làm tăng tính chất gia cường, khả năng chống thấm và ổn định độ dẫn điện của màng polyme nanocompozit so với màng polyme ban đầu.

Do vậy việc nghiên cứu chế tạo màng phủ polyme clay/CNT là một hướng nghiên cứu mới đối với vật liệu CNT polyme nanocompozit, góp phần làm giảm giá thành và nâng cao khả năng ứng dụng vật liệu CNT tạo ra lớp phủ có thể kết hợp được các tính chất tốt của clay hữu cơ và CNT để chế tạo màng phủ có độ bền và khả năng chịu thời tiết tốt.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu

- Ống nano cacbon (CNT) do Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam chế tạo có đường kính ống 15-90 nm, và có độ tinh khiết là 97,9%.

- Clay nanofil8 (N8) của hãng Sud-Chemie là clay MMT được biến tính bằng hợp chất hữu cơ distearyl dimethylammonium clorua, khối lượng riêng 1,8 g/cm³, kích thước hạt ở trạng thái phân tán 100-500 × 1 nm.

- Cồn tuyệt đối 99,5 % (Việt Nam).

- Xylen, isopropanol sử dụng loại P (Trung Quốc).

- Nhựa polyuretan (PU) Desmophen - A 160 X của hãng Bayer, có khối lượng phân tử khoảng 1065, hàm lượng nhóm OH là 1,6±0,3 %, dạng lỏng có độ nhớt động học ở 23 °C khoảng 1800±500 mPa.s, khối lượng riêng khoảng 0,98 g/ml. Chất đóng rắn Desmodur N75 có khối lượng phân tử khoảng 250, hàm lượng nhóm NCO 16,5±0,3 %, độ nhớt động học ở 23 °C 150±60 mPa.s.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

- Kính hiển vi trường điện tử quét độ phân giải cao (FESEM). Các mẫu được đo trên máy Hitachi S-4800 thuộc Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Kính hiển vi điện tử quét được sử dụng để nghiên cứu hình thái cấu trúc của CNT trước và sau khi oxi hóa đồng thời cũng được sử dụng để nghiên cứu cấu trúc của màng epoxy CNT nanocompozit.

- Phổ hồng ngoại (FT-IR) được đo trên máy Nexus 670, Nicole (Mỹ) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới,

Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Giải số sóng đo từ 4000 đến 400 cm⁻¹. Phổ IR được dùng để xác định sự thay đổi cường độ hấp thụ và sự chuyển dịch bước sóng của các pic đặc trưng của các liên kết hóa học của CNT trước và sau khi phản ứng oxy hóa

- Phương pháp nhiễu xạ tia X, dùng để xác định khoảng cách giữa các lớp clay trong nhựa PU, đo trên máy Siemen D5000 tại Viện Khoa học vật liệu, sử dụng ống nhiễu xạ Cu có bước sóng λ (CuK_α) = 1,54 Å.

- Phương pháp thử nghiệm gia tốc UV, nhiệt ẩm: màng sơn được thử nghiệm gia tốc từ ngoại nhiệt ẩm trong tủ ATLAS-UVCON-UC-327-2 theo tiêu chuẩn ASTM-G-53-96, Viện Kỹ thuật nhiệt đới.

- Tính chất cơ lý của màng xác định thông qua độ bám dính của màng được xác định bằng phương pháp kéo giật theo tiêu chuẩn ASTM D 4541 sử dụng thiết bị ADHESION TESTER model 525 và độ bền va đập được xác định theo tiêu chuẩn ISO 6272 trên thiết bị Erischen model 304. Độ bền uốn theo tiêu chuẩn (TCVN- 2099-77).

2.3 Chế tạo mẫu polyuretan CNT nanocompozit

CNT được đưa vào nhựa PU với hàm lượng xác định theo yêu cầu của quá trình thí nghiệm và được nghiền trên máy nghiền bi. Mẫu thép được làm sạch dầu mỡ bằng xà phòng, rửa sạch bằng nước cất, etanol, sấy khô. Màng được chế tạo bằng quay ly tâm trên máy Filmfuge 1110N (Sheen) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Chiều dày màng sau khi khô khoảng 25 μm.

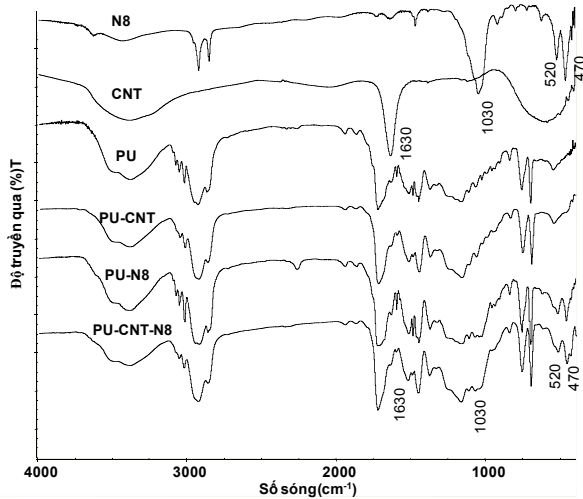
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phân tích phổ hồng ngoại

Cấu trúc của màng polyuretan, màng PU-CNT, PU-N8 và PU-CNT-N8 được phân tích trước hết bằng phổ hồng ngoại. Hình 1 trình bày phổ hồng ngoại của clay nanofil8 (N8) của bột CNT (CNT), màng polyuretan (PU) và màng polyuretan chứa 1 % CNT (PU-CNT) màng polyuretan chứa 3,5 % N8 (PU-N8) và màng polyuretan chứa 3,5 % N8 và 1 % CNT (PU-CNT-N8). Phổ hồng ngoại của clay nanofil8 có các pic dao động đặc trưng tại 1043 cm⁻¹ là pic dao động tương ứng với liên kết Si-O, pic 461 cm⁻¹ tương ứng với liên kết Mg-O và pic 2850 cm⁻¹ tương ứng với nhóm -CH₃, 2921 cm⁻¹ tương ứng với nhóm -CH₂.

Phổ hồng ngoại của CNT có pic đặc trưng ở vị trí 3440 cm⁻¹, 1654 cm⁻¹ là pic dao động tương ứng với liên kết C=C trong CNT. Trên phổ hồng ngoại

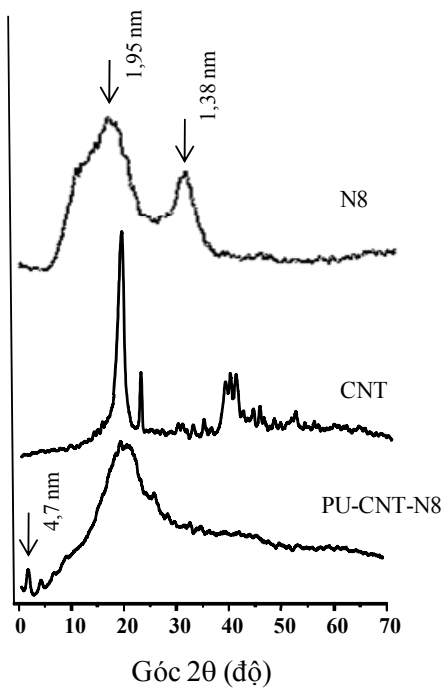
của màng PU-CNT-N8 đều có các pic đặc trưng của các liên kết C=C của CNT và liên kết Si-O và Mg-O của nanofil8 trong PU. Như vậy màng compozit PU-CNT-N8 đều chứa các pic đặc trưng của CNT và N8 đồng thời các pic này không biến đổi so với các pic tương ứng ban đầu của CNT và N8 điều đó chứng tỏ rằng CNT và N8 đã phân bố tốt trong PU và không có các tương tác hóa học xảy ra.



Hình 1: Phổ IR của bột CNT, N8, màng PU, PU-N8, PU-CNT và PU-CNT-N8

3.2. Phổ XRD của N8, CNT và PU-CNT-N8

Bên cạnh việc phân tích bằng phổ hồng ngoại, sự phân bố của clay hữu cơ và CNT trong màng PU còn được nghiên cứu thông qua phương pháp XRD.

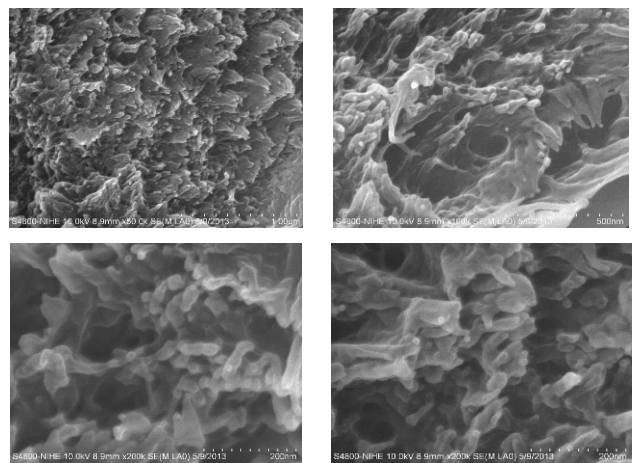


Hình 2: Phổ XRD của N8, CNT và PU-CNT-N8

Trên hình 2 là phổ XRD của N8, CNT và PU-CNT-N8; phổ XRD của N8 có các pic ứng với góc 2θ là 5° và 7° tương ứng với khoảng cách giữa các lớp clay là 1,96 và 1,38 nm; phổ XRD của CNT có pic ứng với góc 2θ khoảng 25°; phổ XRD của PU-CNT-N8 có pic ứng với góc 2θ là 20° tương ứng với phổ XRD của CNT, ngoài ra còn có pic ứng với góc 2θ khoảng 2° với cường độ tương đối yếu so với cường độ pic của CNT, pic này chính là pic của khoảng cách lớp giữa các lớp clay đã phân tán trong nền PU với khoảng cách lớp tương ứng tính được là 4,7 nm. Như vậy phần lớn các lớp clay của N8 đã bị bóc tách bởi mạng lưới polyme hoặc CNT với một phần clay có khoảng cách lớp nhỏ nhất khoảng 4,7 nm. Như vậy N8 đã phân tán trong nền nhựa PU với CNT tốt dưới dạng xen lớp.

3.3. Hình thái của PU-CNT-N8

Sự phân tán của CNT và N8 trong nền nhựa PU còn được nghiên cứu bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét. Trên hình 3 là ảnh chụp mặt cắt của màng PU-CNT-N8, trên hình cho thấy sự phân tán rất đều với các kích thước khoảng nanomet của CNT trong màng PU.



Hình 3: Ảnh SEM chụp mặt cắt màng PU chứa CNT và N8

3.4. Tính chất cơ lý của màng PU-CNT-N8

Tính chất cơ lý là các tính chất rất quan trọng, đặc trưng cho độ bền của màng sơn. CNT có khả năng gia cường cho tính chất cơ lý của màng sơn. Tính chất cơ lý của màng sơn PU-CNT-N8 với các nồng độ CNT thay đổi được nghiên cứu. Bảng 1 là tính chất cơ lý của màng sơn PU, PU-N8, PU-CNT-N8 với các nồng độ CNT khác nhau trước và sau khi thử nghiệm UV nhiệt ẩm.

Kết quả trên bảng 1 là tính chất cơ lý của màng

son PU và PU-N8 và PU-N8-CNT với các nồng độ CNT thay đổi trước và sau khi chiếu tia UV khoảng 50 chu kỳ. Từ bảng kết quả trên cho thấy độ bền va đập và độ bám dính của các màng sơn thay đổi không đáng kể, tuy nhiên bền uốn của các màng sơn đã có sự thay đổi. Sự thay đổi độ bền uốn của màng PU trắng thể hiện rõ nhất, tiếp đến là các màng PU-N8 và PU-N8 chứa CNT trong khoảng 0,5-2 %. Màng PU-N8-3 % CNT vẫn duy trì được độ bền uốn khoảng 1 mm. Như vậy, mẫu PU chứa CNT và clay hữu cơ có độ bền uốn suy giảm ít hơn so với mẫu PU, với nồng độ CNT càng cao thì (3 %) thì giá trị độ bền uốn không bị suy giảm so với ban đầu có thể là do CNT có tác dụng ngăn chặn phát triển các vết nứt tế vi trong màng PU. Độ bám dính và độ bền va đập của mẫu thay đổi không nhiều khả năng là do tia UV chỉ tác động đến 1 chiều dày nhất định của màng PU.

Bảng 1: Tính chất cơ lý của màng sơn trước (1) và sau (2) khi thử nghiệm UV, nhiệt ẩm

Mẫu sơn	Độ bền uốn, mm		Độ bền va đập, Kg.cm		Độ bám dính, N/mm ²	
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
PU	1	3	130	130	0,9	1
PU-N8	1	2	200	200	1,5	1,4
PU-N8-0,5% CNT	1	2	200	200	1,5	1,4
PU-N8-1% CNT	1	2	200	200	1,7	1,6
PU-N8-2% CNT	1	2	200	200	1,6	1,5
PU-N8-3% CNT	1	1	190	190	1,5	1,5

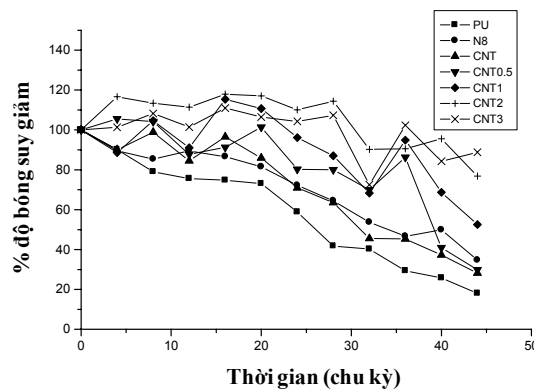
Hình 4 là đồ thị biểu thị phần trăm suy giảm theo thời gian chiếu UV với góc đo 60°.

Nhìn chung các mẫu đều có độ suy giảm theo thời gian chiếu, tuy nhiên giá trị suy giảm của các mẫu chứa CNT ở các nồng độ từ 1-3 %, phần trăm suy giảm thấp hơn. Như vậy CNT có vai trò làm giảm sự suy giảm độ bóng của màng sơn do khả năng hấp thụ UV của CNT.

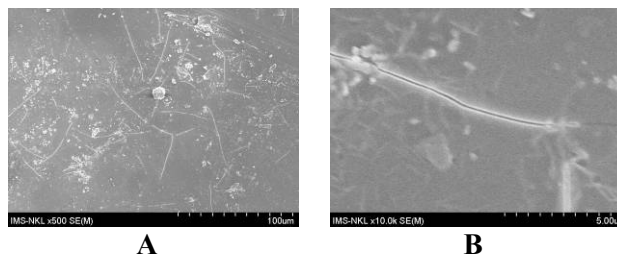
3.4. Cấu trúc của màng polyme CNT/clay nanocompozit dưới tác động của tia UV

Trên hình 5A và 5B là ảnh SEM chụp bề mặt

màng PU sau 20 chu kỳ thử nghiệm chiếu tia UV. Bề mặt màng PU đã xuất hiện nhiều vết nứt dài, điều này chứng tỏ rằng cấu trúc bề mặt màng PU đã bị tác động bởi tia UV. Với độ phóng đại khoảng 500 lần đã cho thấy bề mặt PU bị nứt rất nhiều. Hình 5B cho thấy với độ phóng đại khoảng 10000 lần có thể quan sát được vết nứt của màng PU rất dài.

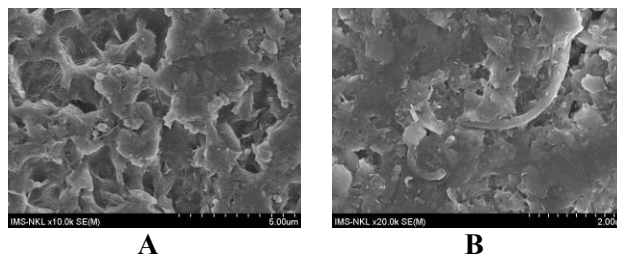


Hình 4: Phần trăm suy giảm độ bóng góc 60° của màng sơn theo thời gian



Hình 5: Ảnh SEM bề mặt màng PU sau 20 chu kỳ chiếu UV

Hình 6A là ảnh SEM chụp bề mặt PU chứa clay hữu cơ nanofil 8 sau 50 chu kỳ UV. Với khoảng độ phóng đại 10000 lần mới quan sát được các vết nứt nhỏ trên bề mặt màng PU chứa clay hữu cơ nanofil8, tuy nhiên trên bề mặt màng có thể quan sát thấy các vết rỗ của màng là do sự phân hủy PU (sự mất khối lượng) [8].



Hình 6: Ảnh chụp bề mặt màng PU-N8 và màng PU-N8 chứa 1% sau 50 chu kỳ chiếu UV

Hình 6B là ảnh SEM chụp bề mặt màng PU chứa clay hữu cơ và CNT với các độ phóng đại 20000 lần,

với độ phóng đại này vẫn chưa quan sát thấy vết nứt trên bề mặt màng PU chứa clay hữu cơ và CNT đồng thời bề mặt màng không thấy vết rỗ của PU. Như vậy CNT đã có tác dụng trong việc làm giảm nứt gãy của màng PU, điều này có thể giải thích do CNT có khả năng hấp thụ một phần năng lượng của tia UV làm giảm nứt gãy cho mạch polyme của màng PU.

Sự suy giảm độ bền uốn của các màng sơn là do tác động của tia UV làm già hóa polyme gây nứt và bào mòn bề mặt các lớp sơn. Sự có mặt của clay và CNT đã làm giảm sự đứt gãy của màng polyme và làm giảm sự bào mòn màng polyme [8].

Tính chất gia cường, che chắn làm cho màng sơn có khả năng chịu UV tốt hơn, thể hiện bằng việc giảm thiểu sự đứt gãy mạch polyme đã được chứng minh thông qua ảnh SEM chụp bề mặt của các màng sơn trên các hình 5 và 6.

Ngoài tác dụng che chắn tia UV, vai trò hấp thụ UV của CNT còn được chứng minh thông qua việc đánh giá sự suy giảm tính chất cơ lý của màng sơn (bảng 1) [8, 9].

4. KẾT LUẬN

- Đã chế tạo được màng polyuretan nanocompozit trên cơ sở clay hữu cơ và CNT.
- Clay hữu cơ và CNT có vai trò gia cường cho các tính chất cơ lý của màng polyuretan.
- CNT có vai trò làm giảm quá trình suy giảm độ bóng và tăng quá khả năng chịu UV của màng sơn.
- Màng polyuretan nanocompozit chứa 3,5% N8 và 3% CNT có tính chất cơ lý và khả năng chịu UV tốt.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. B. Peng, M. Locascio, P. Zapol, S. Li, S. L. Mielke, G. C. Schatz, and H. D. Espinosa. *Measurements of near-ultimate strength for multiwalled carbon nanotubes and irradiation-induced crosslinking improvements*, Nature Nanotechnology, **3**, 626-631 (2008).
2. T. Filleter, R. A. Bernal, S. Li, and H. D. Espinosa. *Ultrahigh Strength and Stiffness in Cross-Linked Hierarchical Carbon Nanotube Bundles*, Advance Materials, **23**, 2855-2860 (2011).
3. Sinha, Saion et al.; Barjami, Saimir; Iannacchione, Germano; Schwab, Alexander; Muench, George. *Off-axis thermal properties of carbon nanotube films*. Journal of Nanoparticle Research, **7(6)**, 651-657 (2005).
4. X. Lu, Z. Chen. *Curved Pi-Conjugation, Aromaticity, and the Related Chemistry of Small Fullerenes (C_{60}) and Single-Walled Carbon Nanotube*, Chemmical Review, **105(10)**, 3643-3696 (2005).
5. Hsu-Chiang Kuan, Chen-Chi M. Ma, Wei-Ping Chang, Siu-Ming Yuen, Hsin-Ho Wu, Tzong-Ming Lee. *Synthesis, thermal, mechanical and rheological properties of multiwall carbon nanotube/waterborne polyurethane nanocomposite*, Composites Science and Technology, **65(11-12)**, 1703-1710 (2005).
6. Peng Liu. *Polymer modified clay minerals: A review*, Applied Clay Science, **38**, 64-76 (2007)
7. Saveria Santangelo, Giuliana Gorrasi, Roberta Di Lieto, Salvatore De Pasquale, Giovanni Patimo, Elpida Piperopoulos, Maurizio Lanza, Giuliana Faggio, Francesco Mauriello, Giacomo Messina, Candida Milone. *Poly lactide and carbon nanotubes/smectite-clay nanocomposites: Preparation, characterization, sorptive and electrical properties*, Applied Clay Science, **53**, 188-194 (2011).
8. R. Asmatulu, G. A. Mahmud, C. Hille, H. E. Misak, *Effects of UV degradation on surface hydrophobicity, crack, and thickness of MWCNT-based nanocomposite coatings*, Progress in Organic Coatings, **72**, 553-561 (2011).
9. M. Liu, A. R. Horrocks. *Effect of Carbon Black on UV stability of LLDPE films under artificial weathering conditions*, Polymer Degradation and Stability, **75**, 485-499 (2002).

Liên hệ: **Phạm Gia Vũ**

Viện Kỹ thuật nhiệt đới,
Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
Số 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội
Email: pgiavu@yahoo.com.