

TỔNG HỢP NANOCOMPOZIT TRÊN HỆ VECNI EPOXY ỨNG DỤNG LÀM MÀNG SƠN SYNTHESIS NANOCOMPOSITE BASED ON VECNI EPOXY SYSTEM USING FOR PAINTING

La Thị Thái Hà, Nguyễn Hữu Niều

Khoa Công Nghệ Vật Liệu- Trường ĐH Bách Khoa - Đại Học Quốc Gia TP.HCM

TÓM TẮT

Một cái nhìn tổng quát về các nanocompozit lai hóa polyme-clay đã cho thấy tầm quan trọng trong việc sử dụng khoáng montmorillonit clay như một pha tăng cường trong các màng polyme. Một lượng nhỏ khoáng sét hữu cơ trong epoxy đã cải thiện đáng kể các tính chất cơ học và khả năng bền nhiệt của vật liệu.

ABSTRACT

An overview of polyme-clay hybrid nanocompozits is provided with emphasis placed on the use of alkylammonium exchanged montmorillonite clay as the reinforcement phase in selected polyme matrices. A few weight percent loading of organoclay in epoxy dramatically improves its mechanical properties and thermal stability.

I- ĐẶT VẤN ĐỀ

Nanocompozit là loại vật liệu mới đang được nghiên cứu triển khai ứng dụng ở nhiều lĩnh vực trên thế giới và sẽ là vật liệu được ứng dụng mạnh mẽ của tương lai. Vật liệu nanocompozit với lượng nano clay rất thấp (khoảng 1 ÷ 10%) đã cải thiện được một số tính chất so với những compozit truyền thống. Trong bài báo này, chúng tôi khảo sát khả năng gia cường của vật liệu nanoclay đến tính năng của nhựa epoxy DER 671-X75 trong ứng dụng làm màng sơn.

II. THỰC NGHIỆM

1. Nguyên liệu

- Nhựa epoxy DER 671-X75 của Dow Chemical Co.LTD ; đương lượng epoxy: 450-550 (g/eq); tỉ trọng ở 25°C: 1,09 (g/ml) ; độ nhớt: 6500-12000 (Pas).
- I30E : là khoáng sét Montmorillonite đã được biến tính bề mặt bằng Octadecylamin với hàm lượng: 25-30 (%wt) ; kích thước hạt: 8-10 (µm); Hãng Nanocor (Mỹ).
- Đất sét Tixogel MP: Là loại smectic hữu cơ ; cỡ hạt: d = 9-10µm; tỉ trọng: δ =

1.8g/cm³ ; Hãng Sud Chemie AG (Đức).
Organoclay tổng hợp: là sản phẩm tổng hợp bởi Trung Tâm NCVL Polyme, Trường Đại Học Bách Khoa TP.HCM .

- Chất đóng rắn :V125 (V125 = Versamit125 : Xylen : n-Butanol = 1:0.7:0.3) là một loại polyamit; đương lượng hydrogen hoạt động:103 ; thời gian gel:129 (phút); sản phẩm của Henkel. Các loại dung môi: n-Butanol, Xylen, Butyl axetat, Butyl Cellosol.

2. Phương pháp nghiên cứu

Trên cơ sở 3 loại sét khác nhau : I30E, Organolay tổng hợp, Tixogel MP, tiến hành khảo sát và đánh giá tính chất của vật liệu nanocompozite trên cơ sở nhựa Epoxy 671-X75 theo hai tỉ lệ clay là 5% và 7% so với khối lượng của nhựa epoxy .

Clay được phân tán trong epoxy pha loãng với 1/3 lượng dung môi cần dùng ở nhiệt độ phòng trong 24 h với vận tốc khuấy 7000v/phút, sau đó V125 cùng với 1/3 lượng dung môi được cho vào trộn với hỗn hợp trên trong thời gian 30 phút với vận tốc 11000v/phút rồi pha loãng với 1/3 lượng dung môi còn lại trước khi gia công tạo màng.

- Khối lượng V125 được tính theo tỷ lệ đương lượng epoxy: phần trăm khối lượng V125 so với DER 671-X75 là 30 %.

- Lượng dung môi với tỉ lệ hàm lượng rắn : hệ dung môi =1:1, trong đó tỉ lệ về hàm lượng của các dung môi là: xylene : butanol : butyl cellosol : butylacetat = 7:3:1:1.

- Thép được xử lý bề mặt : tẩy dầu mỡ chống sét, chà nhám, ngâm dung dịch alkyl phot phát trong 1 giờ, sấy khô, cắt trong bình hút ẩm.

- Mẫu màng được phun phủ trên nền thép với độ dày màng $36 \pm 8 (\mu\text{m})$

- Các môi trường thử nghiệm: NaCl 5%, HCl 5%, NaOH 5% trong 3 tháng ở nhiệt độ phòng.

Ký hiệu mẫu: I5, I7: Loại I30.E ; S5, S7: Organoclay tổng hợp và T5, T7: TixogelMP. Trong đó các số 5, 7 là hàm lượng clay (%). E : mẫu không độn

3. Phương Pháp Phân Tích Thử Nghiệm

- TEM (Transmission Electron Microscopy: Kính hiển vi điện tử truyền qua): đánh giá cấu trúc hình thái của màng ; tỷ lệ phóng đại từ 120 000 đến 240 000 lần; điện thế 80-100kV ; cường độ dòng 0.1A; máy (TEM) JOEL 1010 , Nhật.

- TGA (Thermogravimetry analysis): khảo sát sự phân hủy nhiệt của nanocompozit trên máy TGA 209 của Netzsch , Đức.

- Đo cơ tính màng sơn : bền bám dính, bền uốn, bền va đập, bền mài mòn theo các tiêu chuẩn tương ứng : ASTM D3002 , ASTM D 1737, ASTM D 2794 và ASTM D 1044.

III. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

1. Tính chất cơ lý của màng vecni Epoxy-clay.

a. Độ bền bám dính

Các mẫu ban đầu [bảng 1] đều có độ bền bám dính tốt, nhưng sau khi ngâm trong các môi trường thử nghiệm thì độ bền bám dính giảm. Sự thay đổi này đối với các mẫu có nanoclay(I30E, Organoclay) không đáng kể và không phụ thuộc vào hàm lượng clay, điều này chứng

tỏ độn nano đã được phân bố đều trên giao diện pha polyme - kim loại. Trong khi đó mẫu Tixogel MP thì độ bám dính giảm nhanh hơn và lại phụ thuộc vào hàm lượng độn là do Tixogel không thể phân tán tốt như các độn nano khác, chúng kết tập trên bề mặt nền với kích thước của khối lớp sét chứ không phân tán theo từng đơn lớp, dễ dàng bị môi trường tấn công nhất, làm xuất hiện dạng khuyết tật lỗ, gây bóc tách cục bộ màng.

Môi trường NaOH có tính phá hủy màng mạnh hơn so với các môi trường khác. Sự phá hủy này gây ảnh hưởng không chỉ ở nền polyme mà còn tại vùng tiếp xúc kim loại - polyme.

Bảng 1 :Độ bám dính,(%).

Mẫu TN	Trước khi ngâm	NaCl 5%	HCl 5%	NaOH 5%
I5	100	90	90	85
I7	100	90	90	85
S5	100	90	90	85
S7	100	90	90	85
T5	100	80	75	70
T7	100	75	70	65
E	100	90	90	85

Bảng 2: Độ bền uốn, mm đường kính trục.

Mẫu TN	Trước khi ngâm	NaCl 5%	HCl 5%	NaOH 5%
I5	2	3	3	4
I7	2	4	4	5
S5	2	3	3	4
S7	2	4	4	5
T5	2	4	5	6
T7	2	5	5	6
E	2	3	4	5

b. Độ bền uốn

Độ bền uốn đều giảm sau khi ngâm trong các môi trường thử nghiệm: giá trị độ bền uốn ở mẫu có hàm lượng nanoclay 5% giảm ít hơn so với mẫu 7% và mẫu E.

Mẫu có 7% clay thì không thể hiện tính gia cường hơn so với mẫu E, mà giá trị độ bền uốn còn kém hơn khi ngâm trong môi trường NaCl 5%. Đối với mẫu dùng độn Tixogel, độ bền uốn giảm nhiều và thấp hơn tất cả các mẫu khác [bảng 2]. Quan sát màng tại chỗ gãy sau khi uốn, với các mẫu có độn nanoclay lớp màng không bị bung tách khỏi nền. Trong khi đó, mẫu dùng độn sét Tixogel thì xảy ra hiện tượng bung tách dọc theo đường đứt gãy. Sự giảm về độ bền uốn khi có thêm chất độn được giải thích là do khi đó các hạt nanoclay nằm xen kẽ giữa các mắt xích polyme đã làm giảm đáng kể độ linh động của mạch polyme, làm cho sự xoay của các mắt xích quanh trục giảm dẫn tới độ bền uốn giảm. Nghiên cứu cũng cho thấy khi hàm lượng nanoclay càng tăng thì độ bền uốn càng giảm.

c. Độ bền va đập

Các mẫu dùng độn nanoclay có tính chịu va đập cao hơn so với mẫu E và mẫu dùng độn sét Tixogel PM [bảng 3]. Diện tích vùng bị bóc tách (do va đập) trên các màng dùng độn nanoclay tương đối nhỏ, trong khi đó trên màng dùng Tixogel và không dùng độn thì lớn hơn. Điều này chứng tỏ liên kết tương tác giữa các lớp độn nanoclay trong nền polyme đã tạo ra sự truyền tải năng lượng va đập tốt cho nền và nhanh chóng tiêu tán những xung động gây hư hỏng nền. Trường hợp màng dùng độn Tixogel MP, rõ ràng sự phân bố sét trong nền chỉ thuộc dạng hạt nên hiệu quả truyền tải năng lượng va đập cho nền kém.

Bảng 3: Độ bền va đập, (cm).

Mẫu	Ban đầu	NaCl 5%	HCl 5%	NaOH 5%
I5	33	30	30	28
I7	32	29	29	26
S5	33	30	30	29
S7	31	29	29	27
T5	28	25	24	22
T7	25	23	22	20
E	30	28	28	26

Bảng 4: Độ bền mài mòn, (%)

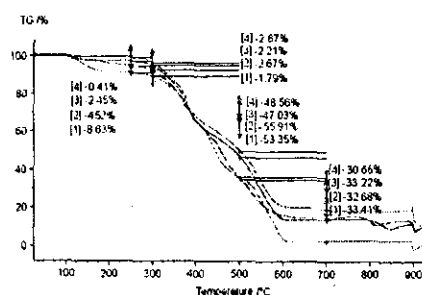
Mẫu	Ban đầu	NaCl 5%	HCl 5%	NaOH 5%
I5	0.0025	0.0035	0.0038	0.0042
I7	0.0014	0.0028	0.0030	0.0035
S5	0.0021	0.0037	0.0039	0.0043
S7	0.0018	0.0031	0.0034	0.0038
T5	0.0037	0.0054	0.0062	0.0074
T7	0.0040	0.0057	0.0060	0.0068
E	0.0028	0.0039	0.0042	0.0052

d. Độ bền mài mòn

Bền mài mòn của các mẫu dùng độn nanoclay thể hiện cao nhất ứng với mẫu có hàm lượng 7% [bảng 4]. Tính chất này có chịu tác động của phân bố các đơn lớp clay trong vùng gần mặt ngoài của màng. Tuy là có tính phân tán tốt, nhưng các mẫu dùng 5% nanoclay lại không thể hiện được tính năng này vì hàm lượng không đủ cho gia cường theo hướng tác dụng mặt của màng. Chịu tác động của môi trường mạnh đã tạo nên sự khác biệt khá lớn về tính chịu mài mòn của mẫu màng trước và sau khi ngâm trong môi trường. Riêng dung dịch NaOH 5% gây giảm cấp, hư hỏng bề mặt sớm nên độ bền mài mòn thấp.

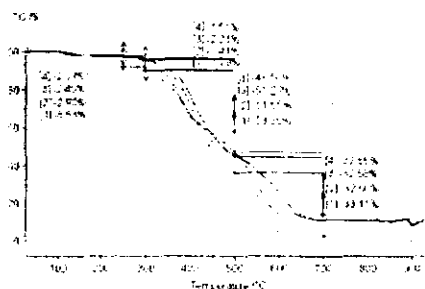
2. Khảo sát tính bền nhiệt của vật liệu nanocompozit

Từ kết quả đo TGA, đối với mẫu vecni epoxy -5% clay [hình 1], mức độ giảm cấp của I5 và S5 ít hơn nhiều so với màng vecni không clay E và T5. Đặc biệt, từ nhiệt độ 300 – 600°C, sự ít giảm cấp này cho thấy nanocompozit có khả năng bền nhiệt hơn, chịu lửa tốt hơn.



Hình 1: Đồ thị TGA của các mẫu 5% clay

Đối với màng vecni epoxy – 7% clay [hình 2], độ giảm cấp của I7 thấp hơn một ít so với S7 nhưng không đáng kể. Đối với T7 đủ từ 30-300°C, đường giảm cấp khối lượng trùng với I7, S7 nhưng từ 300°C trở về sau nó giảm hơn rõ rệt. Điều này chứng tỏ rằng khi hàm lượng Tixogel MP tương đối cao (7%), thì nó có khả năng tăng cường tính bền nhiệt đến 300°C, nhưng ở nhiệt độ cao hơn nữa thì tính bền nhiệt, chịu lửa này không còn.



Hình 2: Đồ thị TGA của các mẫu 7 % clay

[1]. Mẫu vecni 0%clay. [2]. Mẫu Tixogel MP. [3]. Mẫu Organoclay tổng hợp. [4]. Mẫu I30E.

3. Khảo sát cấu trúc hình thái học của vật liệu nanocompozit (TEM)

Hình TEM của các mẫu S5 [hình 3] và S7 [hình 4] cho thấy: Các vết đen là mặt cắt ngang của lớp sét. Chúng phân bố theo hướng trật tự gần, 2÷4 lớp sét nằm song song với nhau. Vùng đen sậm có hình chiếc đĩa dẹt dài chính là bề rộng của lớp sét. Khoảng cách trung bình giữa các vết đen là khoảng cách trung bình của các lớp sét trong nền polyme

Các vết đen phân bố ở mẫu 5% với khoảng cách trung bình từ 80 đến 160 Å⁰ trong khi ở mẫu 7% thì khoảng cách trung bình đạt 40 đến 100 Å⁰.

IV. KẾT LUẬN

Màng vecni epoxy dùng Organoclay được tổng hợp tại Trung Tâm đạt mức độ ly tán với khoảng cách trung bình giữa các lớp sét

là 80Å⁰. Hàm lượng 5% được đánh giá là hiệu quả cho gia cường do mức độ ly tán cao hơn so với lượng dùng 7%. Hiệu quả chèn tách đối với màng dùng Organoclay tổng hợp góp phần nâng cao cơ lý hơn so với màng dùng bentonite làm chất độn và bằng với màng dùng Nanoclay I 30E.



Hình 3: TEM màng vecni epoxy 5% clay



Hình 4: TEM màng vecni epoxy 7%clay

V. TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Synthesis of epoxy- clay nanocompozits "Influence of the nature of the curing agent on structure" X. Kornmann, H. Lindberd, I.A. Polyme 42 (2001) 493 – 4499
2. Introduction : from clay mineral – polyme interactions to clay mineral – polyme nanocompozits, Gerhard Lagaly Applied clay science 15 (1999)
3. Mechanism of clay tactoid exfoliations in epoxy – clay nanocompozits. Tie Lan, D. Kaviratna Chem. Mater. 1995, 7, 2144 – 2150
4. Synthesis of epoxy – clay nano – composite "Influence of the nature of the curing agen on ctructure" X. Kornmann, H. Lindberg, I.A. Berglund Polyme 42 (2001) 4493 – 4499 Elsevier.