

Nghiên cứu tính chất kỵ nước, kháng tia cực tím của lớp phủ nanocompozit FEVE/CNTs trên cơ sở nhựa fluoroethylen vinyl ete (FEVE)

Trần Phương Chiến^{1*}, Nguyễn Nhị Trữ¹, Lê Trọng Tiến Nam², Nguyễn Trung Hậu²

¹Viện Nhiệt đới Môi trường, 57A Trương Quốc Dung, P10, Q Phú Nhuận, TP Hồ Chí Minh;

²Đại học Bách khoa TP Hồ Chí Minh, 268 Lý Thường Kiệt, P14, Q 10, TP Hồ Chí Minh.

*Email: phuongchien0604@gmail.com

Nhận bài: 01/11/2022; Hoàn thiện: 23/11/2022; Chấp nhận đăng: 14/12/2022; Xuất bản: 20/12/2022.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.VITTEP.2022.185-191>

TÓM TẮT

Trong điều kiện khí hậu nhiệt đới nóng ẩm, hầu hết các lớp phủ bảo vệ kim loại nhanh chóng xuống cấp và mất chức năng bảo vệ, độ bền dưới 5 năm. Các lớp phủ thông thường hiện nay điều không bền dưới tác động của tia cực tím và sự thấm ướt bề mặt. Nghiên cứu này nhằm mục đích chế tạo và khảo sát tính kháng thấm ướt và kháng UV của lớp phủ nanocompozit trên cơ sở fluoroethylen vinyl ete (FEVE) kết hợp với ống carbon nano (CNTs), đóng rắn bằng polyisocyanate. Độ bền cao của lớp phủ FEVE/CNTs nhờ năng lượng liên kết -C-F trong phân tử FEVE và hiệu ứng nano của ống CNTs. Sơn nanocompozit FEVE/CNTs gồm các thành phần chính: FEVE, CNTs, phụ gia kháng UV, được chế tạo bằng phương pháp nghiền và phân tán siêu âm. Các thử nghiệm cơ học được thực hiện để nghiên cứu tính chất cơ lý hóa của lớp phủ khi đóng rắn bằng polyisocyanate. Khả năng duy trì độ bóng màng sơn sau 720 giờ chiếu xạ và phun ẩm đạt trên 90%. Trong khi đó độ duy trì độ bóng của các lớp phủ polyurethane, epoxy, acrylic, alkyd lần lượt là 74%, 67%, 66% và 62%. Lớp phủ có tính kỵ nước cao, được thể hiện qua góc tiếp xúc đạt 105°.

Từ khóa: Lớp phủ nanocompozit; Khả năng kháng UV; Kỵ nước; Fluoropolymer; Ống nano cacbon.

1. MỞ ĐẦU

Trong điều kiện khí hậu nhiệt đới, bức xạ mặt trời và độ ẩm bề mặt là hai yếu tố mạnh nhất gây ăn mòn kim loại và phá hủy các lớp phủ bảo vệ. Các lớp phủ thông thường hiện nay điều có tuổi thọ dưới 5 năm, phần lớn bị lão hóa và mất chức năng bảo vệ kim loại sau khoảng 3 năm đưa vào sử dụng [7, 8]. Các hư hỏng tập trung vào việc chất tạo màng trong sơn bị năng lượng của tia UV làm đứt gãy mạch polyme, sinh ra gốc tự do và phát triển thành các hư hỏng, khuyết tật lớn hơn [2]. Khi đó màng sơn bị mất chức năng che chắn, bảo vệ và các yếu tố môi trường dễ dàng xâm nhập và gây ăn mòn kim loại.

Để nâng cao độ bền lớp phủ bảo vệ kim loại, cần phải nghiên cứu và chế tạo một lớp phủ vừa có khả năng chống tia cực tím vừa có tính kỵ nước để hạn chế lớp ẩm trên bề mặt. Độ ổn định UV của lớp phủ phụ thuộc nhiều vào năng lượng liên kết hóa học trong chuỗi polyme [8]. Dưới tác động của tia UV, nếu năng lượng phá vỡ lớn hơn năng lượng liên kết và các polyme có thể hấp thụ năng lượng này thì liên kết sẽ bị phá vỡ, tạo thành các gốc tự do và gây lão hóa lớp phủ [1]. FEVE là chất tạo màng có tính cơ lý cao, đặc biệt trong thời tiết nhiệt đới. Tính ổn định cao của Fluoropolymer được giải thích bởi năng lượng liên kết -C-F [1, 3]. Tính chất kỵ nước của lớp phủ tùy thuộc vào thành phần hóa học và cấu trúc vật liệu. Để giảm khả năng thấm chất lỏng (tăng góc tiếp xúc) có thể theo hướng giảm năng lượng bề mặt hoặc khuếch đại độ nhám bề mặt [4, 5]. Để giải quyết hai yêu cầu trên chúng tôi sử dụng chất tạo màng FEVE có năng lượng liên kết cao, kết hợp với CNTs để tạo hiệu ứng nano trên bề mặt lớp phủ.

Ngoài ra, trên chuỗi phân tử FEVE có một nhóm chức -OH, do đó, có thể sử dụng isocyanate với nhóm chức đặc trưng -NCO để đóng rắn cho màng sơn FEVE, nhằm tăng độ bền cơ học, độ bền môi trường và hóa chất [3, 7].

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hoá chất

- Fluoroethylene vinyl ether (FEVE) resins: Non-volatile, %: 50; Tỷ trọng ở 20 °C, g/cm³: 1.1 – 1.15; Độ nhớt, Mpa: 1200 – 2500; chỉ số Hydroxyl (mg KOH/g): 50 – 55; chỉ số acid (mg KOH/g): 3. Nhận từ các nhóm nghiên cứu phối hợp - Nhật;

- Isocyanate 6ACOHAT XN19: Non-volatile, %: 89 – 91; Độ nhớt ở 23 °C, cps: 450 – 650; NCO content, %: 19.3 – 20.3; NCO equivalent weight: 212. Hãng Bayer (Đức);

- Butyl acetate: Công thức phân tử: C₆H₁₂O₂; Nhiệt độ sôi: 126 °C; Khối lượng phân tử: 116,16 g/mol; Tỷ trọng: 0.88 g/cm³. Hãng Gotham (Đài Loan);

- Titanium dioxide TiO₂ Dupont Ti-Pure R 902: Hãng sản xuất: Dupont (Mỹ, Đài Loan);

- Phụ gia kháng UV: Speedblock 1130 và Speedblock UV92. Hãng BASF, Mỹ;

- Cacbon nanotubes (CNTs). Sản phẩm tự tổng hợp tại Viện Nhiệt đới môi trường.

2.2. Thực nghiệm

- Quy trình tạo mẫu lớp phủ thử nghiệm được thực hiện qua các bước dưới đây:

+ Bước 1 - Thấm ướt CNTs và phân tán CNTs trong dung môi hữu cơ bằng siêu âm: phân tán bằng thiết bị siêu âm UP400St: Công suất 400 W, tần số 23 Hz, thời gian 30 phút;

+ Bước 2 - Nghiền mịn hỗn hợp chất tạo màng FEVE, bột màu TiO₂ và phụ gia: nghiền bằng thiết bị thiết bị nghiền bi trục ngang tuần hoàn, tốc độ = 4500 - 5000 vòng/phút, thời gian 30 – 40 phút, nhiệt độ duy trì < 60 °C, độ mịn yêu cầu < 1 micro;

+ Bước 3 - Phân tán hỗn hợp nghiền và CNTs trong dung môi hữu cơ bằng thiết bị siêu âm kết hợp khuấy cơ học với tốc độ = 6000 vòng/phút, thời gian 20 – 30 phút, nhiệt độ duy trì < 50 °C (nhờ cối nghiền 2 lớp làm mát bằng nước).

- Phân tích xác định nhóm chức của chất tạo màng FEVE được đóng rắn:

+ Tách chiết các chất dễ bay hơi và các hợp chất thấp phân tử để nhận được polyme trong dung dịch chất tạo màng;

+ Phân tích FTIR xác định nhóm chức thể hiện phản ứng đóng rắn FEVE.

- Khảo sát ảnh hưởng của thành phần chính đến tính chất lớp phủ và đề xuất công thức tối ưu

+ Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng chất tạo màng FEVE, chất tạo màu, che phủ CNTs, dung môi hữu cơ, phụ gia kháng UV;

+ Xác định hàm lượng chất đóng rắn sử dụng cho FEVE.

2.3. Phương pháp đánh giá

2.3.1. Xác định yêu cầu tính chất lớp phủ

- Lớp phủ đáp ứng được yêu cầu về các tính năng cơ lý quan trọng của lớp phủ bảo vệ trên nền thép cacbon (TCVN 8789:2011): Độ bền bám dính: điểm 0; Độ bền uốn: đường kính trục 2 mm; Độ bền va đập màng sơn: > 60 kg.cm; Độ bóng > 80 GU; Độ cứng bút chì > 4 H.

- Đối với khả năng kháng UV: đảm bảo > 90% sau 720 giờ thử nghiệm QUV test, cao hơn 40% so với các lớp phủ thông thường hiện nay (polyurethane, epoxy, acrylic, alkyd).

- Tính kỵ nước: góc tiếp xúc > 100°.

2.3.2. Phương pháp đánh giá

- Thử nghiệm độ bền kháng UV trong 720 giờ:

+ Thử nghiệm chiếu UV theo TCVN 11608-3:2016. Thông số thử nghiệm QUV test: 1 chu kỳ 8 giờ, trong đó 4 giờ chiếu khô UVA340 (340 nm), công suất bức xạ 0.83 W/m².nm, nhiệt độ tấm đen 60 ± 2.5 °C, 4 giờ tiếp theo là bán chu kỳ ngưng tụ (dark period) tắt bức xạ UV, duy trì nhiệt độ 50 ± 2.5 °C;

+ Đo độ bóng sau mỗi chu kỳ 96 giờ và ghi nhận kết quả độ duy trì độ bóng để đánh giá khả năng kháng UV.

- Thử nghiệm khả năng kỵ nước:

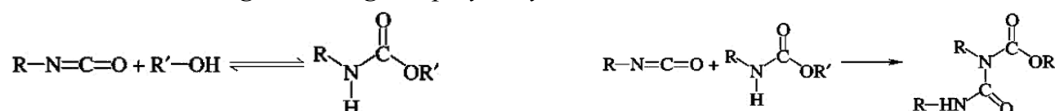
+ Thiết bị đo góc tiếp xúc Data physic OCA 15EC theo TCVN 8556:2010 (ISO 27448:2009);

+ Tạo mẫu trên tấm thép phẳng (đã xử lý bề mặt).

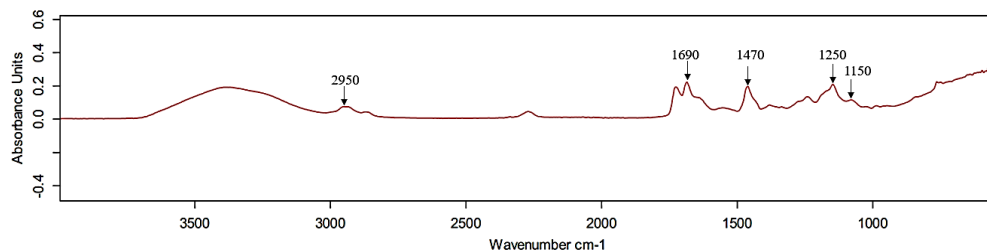
3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ BÀN LUẬN

3.1. Nghiên cứu thiết lập công thức lớp phủ FEVE/CNTs

3.1.1. Xác định hàm lượng chất đóng rắn polyisocyanate cho FEVE



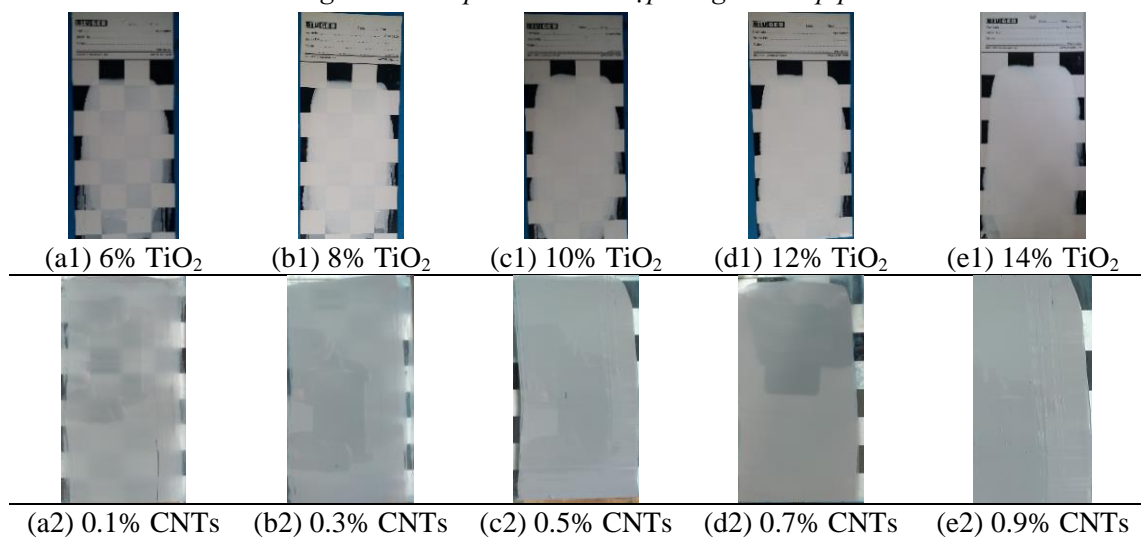
Tính toán lý thuyết hàm lượng chất đóng rắn isocyanate XN19 sử dụng cho chất tạo màng FEVE: $FEVE/XN19 = (M_{NCO} \times \text{Hydroxyl value FEVE} \times \text{Non-volatile FEVE}) / (M_{OH} \times \text{Hydroxyl value FEVE} \times \text{Non-volatile FEVE}) = 46 \times 50 \times 50 / 17 \times 20 \times 90 = 3.43$. Suy ra tỷ lệ lý thuyết FEVE:XN19 = 100:29.



Hình 1. Kết quả phân tích FTIR mẫu FEVE đã đóng rắn bằng polyisocyanate.

Từ kết quả đo FT-IR cho thấy từ đỉnh 3300 cm⁻¹ đến 3600 cm⁻¹ qua hình ảnh của phổ có thể thấy được bầu phổ rộng do có sự xuất hiện nhóm -OH. Ở đỉnh 2950 cm⁻¹ có liên kết -C-H, đỉnh 1690 cm⁻¹ có liên kết -C=O, đỉnh 1470 cm⁻¹ có liên kết của -C=C-, đỉnh 1250 cm⁻¹ có được liên kết -C-O-C- và ở đỉnh 1150 cm⁻¹ là liên kết -C-N-. Từ các liên kết trên có thể thấy các nhóm -OH trên cấu trúc phân tử của FEVE đã tạo thành các cầu nối đóng rắn -C-N-.

3.1.2. Khảo sát ảnh hưởng các thành phần và thiết lập công thức lớp phủ FEVE/CNTs



Hình 2. Kết quả thử nghiệm độ che phủ để xác định hàm lượng TiO₂ và CNTs.

- Kết quả thử nghiệm tạo lớp phủ có độ dày 50 μm , cho thấy với hàm lượng $\text{TiO}_2 > 12\%$ và CNTs $> 0.5\%$ thì lớp phủ sẽ đảm bảo độ che phủ hoàn toàn và có độ che phủ $< 0.016 \text{ g/cm}^2$ (TCVN 2095:1993). Các hình 3 (d1) và 3 (c2) cho thấy lớp phủ đảm bảo che phủ hoàn toàn nền giấy chuẩn thử độ che phủ, các hàm lượng TiO_2 và CNTs lớn hơn vẫn không thay đổi độ che phủ.

- Hàm lượng chất tạo màng FEVE $> 40\%$ để lớp phủ FEVE/CNTs đảm bảo được độ bám dính điểm 0 (TCVN 2097:2015) và độ bóng $> 85 \text{ GU}$ (TCVN 2101:2016), đáp ứng yêu cầu đối với sơn cho kết cấu thép theo TCVN 8789:2011.

- Hàm lượng dung môi và chất gia cường BaSO_4 được tính toán, cân đối để đảm bảo độ nhớt, độ bám dính và tính chất bề mặt.

Từ các hàm lượng tối ưu đã xác định đề xuất công thức lớp phủ FEVE/CNTs như bảng sau.

Bảng 1. Công thức tối ưu lớp phủ FEVE/CNTs.

TT	Nguyên liệu	Hàm lượng
1	Dung môi Butyl Acetate	10
2	Dung môi Xylene	17.5
3	Chất tạo màng FEVE (fluoroethylen-vinyl ete)	50
4	Phụ gia trợ phân tán Afcona 4071	2,5
5	Phụ gia hóa dẻo	3
6	Phụ gia chống lắng	2
7	Phụ gia phá bọt	0,5
8	Phụ gia đàn trải bề mặt	0,5
9	Phụ gia kháng UV	1,5
10	Chất tạo màu TiO_2	12
11	CNTs	0,5
	Tổng	100
	Hỗn hợp chất đóng rắn isocyanate XN 19 : Xylene = 1:1	29

3.2. Khảo sát tính chất cơ lý lớp phủ FEVE/CNTs

Kết quả thử nghiệm, so sánh tính chất cơ lý quan trọng của các lớp phủ trên nền thép cacbon:

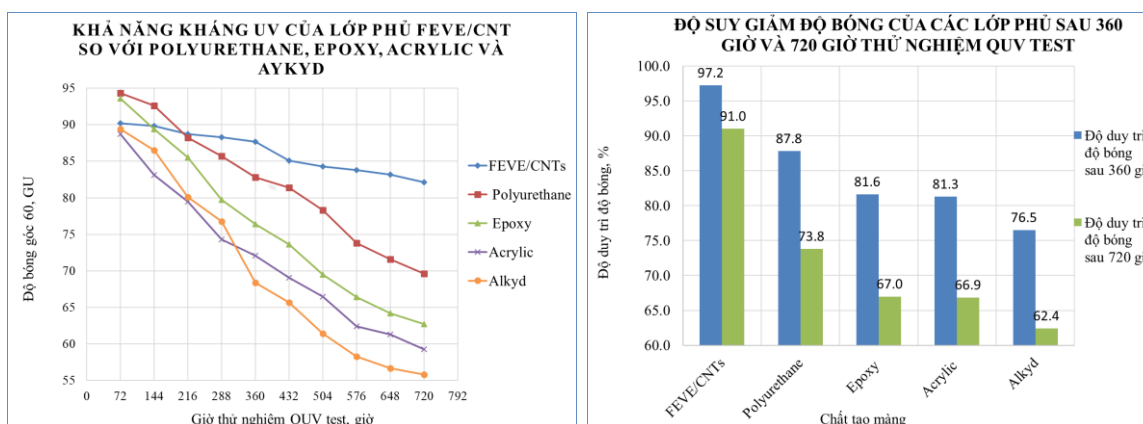
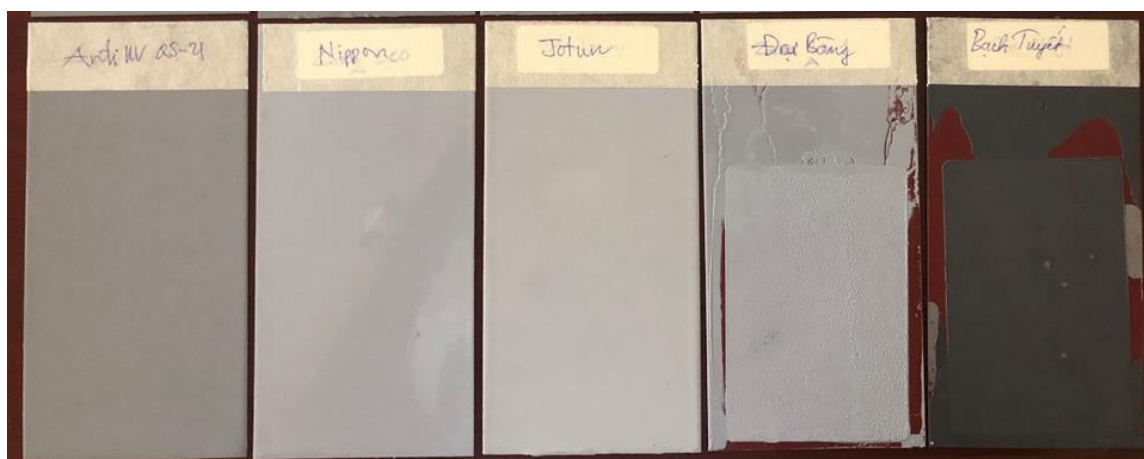
Bảng 2. So sánh chỉ tiêu cơ lý của lớp phủ FEVE/CNTs so với các lớp phủ thông thường.

Chỉ tiêu cơ lý	Tiêu chuẩn	Đơn vị	FEVE/CNTs	PU	Epoxy	Acrylic	Alkyd
Độ bám dính	TCVN 2097:2015	điểm	0	0	0	1	1
Độ bóng	TCVN 2101:2016	GU	91.2	93.4	94.1	89.5	90.7
Độ bền va đập	TCVN 2100:2013	kg.cm	52	48	50	48	32
Độ cứng bề mặt	ASTM D 3363	H	4H	2H	3H	3H	H
Độ bền uốn	TCVN 2099:2013	mm	2	2	2	4	2
Độ nhớt	TCVN 2092:2013	giây	65-70	65-70	75-80	65-70	65-70
Độ phủ	TCVN 2095:1993	g/cm^2	0.016	0.018	0.019	0.018	0.017
Thời gian khô bề mặt	TCVN 2096:2015	phút	10	15	30	5	120
Thời gian khô hoàn toàn	TCVN 2096:2015	giờ	48	72	72	24	168

Kết quả khảo sát các tính chất cơ lý quan trọng của lớp phủ cho thấy tất cả các chỉ tiêu cơ lý đều đáp ứng tốt và vượt so với yêu cầu cho lớp phủ bảo vệ kết cấu thép theo TCVN 8789:2011 “Sơn bảo vệ kết cấu thép – Yêu cầu và phương pháp thử”. So với các loại lớp phủ thông thường (polyurethane, epoxy, acrylic, alkyd), có một số chỉ tiêu tương đương như độ bám dính, độ bóng, độ bền uốn, độ nhớt, độ bền va đập. Một số chỉ tiêu vượt so với các lớp phủ còn lại như độ cứng bề mặt, độ phủ.

3.3. Thử nghiệm khả năng kháng UV

Đối với thử nghiệm về khả năng kháng UV (QUV test) thì lớp phủ FEVE/CNTs trên cơ sở chất tạo màng họ Fluoropolyme (FEVE - fluoroethylen-vinyl ete) cho kết quả vượt trội so với các loại lớp phủ còn lại. Lớp phủ FEVE/CNTs có độ độ duy trì độ bóng khá cao, sau 360 giờ giảm từ 90.2 GU xuống 87.7 GU tương đương với 97.2%, sau 720 giờ giảm từ 90.2 GU xuống 82.1 GU tương đương 91.0%. So với các mẫu lớp phủ thông thường độ độ duy trì độ bóng sau 360 giờ đều dưới 90% và sau 720 giờ là dưới 75%. Qua tính toán sau 720 giờ thử nghiệm QUV test, khả năng kháng UV của lớp phủ FEVE/CNTs vượt so với Polyurethane 18.9%, Epoxy 26.4%, Acrylic 26.5%, Alkyd 31.4%.

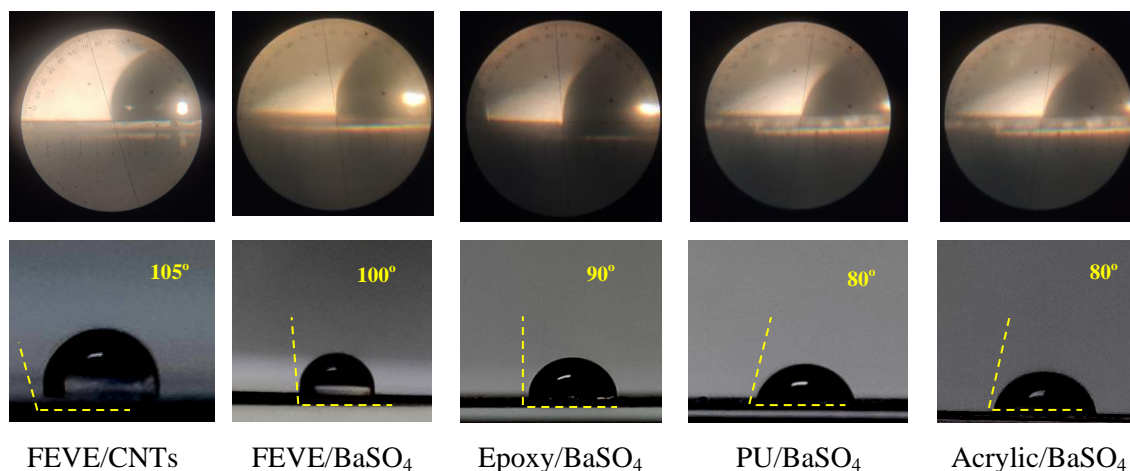


Hình 3. Kết quả thử nghiệm QUV test và so sánh với các loại lớp phủ khác.

Khả năng kháng UV của lớp phủ FEVE/CNTs được giải thích bởi năng lượng liên kết C-F và độ che phủ, độ xếp chặt của các hạt nano trên bề mặt lớp phủ. Nguyên tử flo tương đối nhỏ, độ phân cực thấp nhưng có độ âm điện lớn. Khi flo liên kết với cacbon (-C-F), liên kết mạnh hơn, không nhạy cảm với lực Van der Waals như hydrocarbon và không dễ dàng liên kết với các vật liệu khác [2]. Năng lượng ánh sáng cao nhất để phá hủy vật chất là 411 kJ/mol, trong khi năng lượng để phá hủy các liên kết trong các hợp chất chứa flo cao hơn giá trị đó, nên nó rất bền với UV.

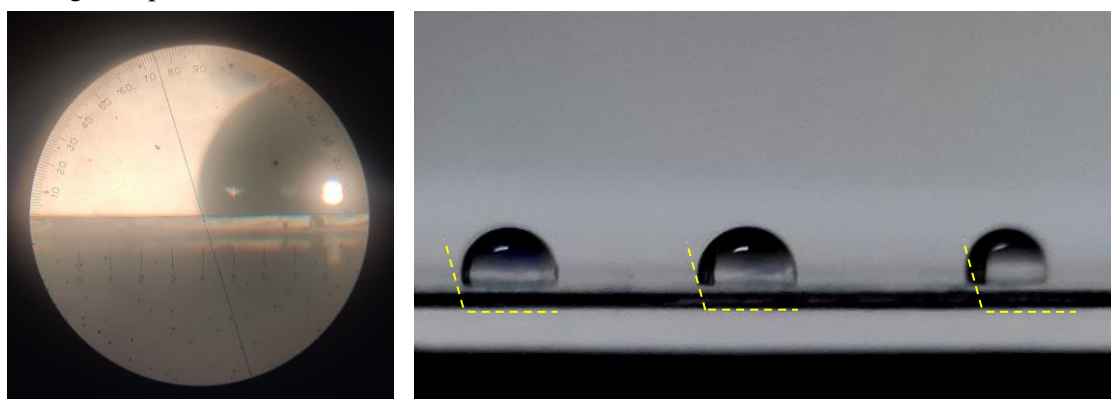
3.4. Kết quả thử nghiệm khả năng kỵ nước

Kết quả đo góc tiếp xúc và hình ảnh thực tế cho thấy: tính kỵ nước của lớp phủ nanocomposit FEVE/CNTs (a) với góc tiếp xúc 105°. Trong khi đó, các lớp phủ FEVE/BaSO₄, Epoxy/BaSO₄, PU/BaSO₄, Acrylic/BaSO₄ có góc tiếp xúc lần lượt là 100°, 95°, 80°, 80°. So với các loại sơn phủ khác, chất tạo màng FEVE (họ fluoropolymer) có tính kỵ nước tốt hơn so với chất tạo màng thông thường (Epoxy, PU, Acrylic).



Hình 4. Góc tiếp xúc của lớp phủ nanocompozit FEVE/CNTs và các lớp phủ khác.

Nguyên nhân được giải thích là do các hạt nano tạo ra một bề mặt nhám đồng nhất với nhiều lông li ti kích thước nano xếp khít nhau, bên dưới có một lớp không khí bị mắc kẹt khiến nước chỉ lăn phía trên, không thể làm ướt được nền đáy lớp phủ, do vậy, tăng khả năng kháng thấm nước (góc tiếp xúc lớn).



Hình 5. Góc tiếp xúc của lớp phủ nanocompozit FEVE/CNTs.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã phát triển công thức và quy trình chế tạo lớp phủ nano composit FEVE/CNTs. Lớp phủ đáp ứng đầy đủ các tính chất cơ lý cho các yêu cầu bảo vệ của sắt thép. Một số tính chất cơ và nhiệt cũng được cải thiện đáng kể so với lớp phủ fluoropolymer không có chất đóng rắn polyisocyanate. Đặc biệt, lớp phủ tổng hợp nano FEVE/CNTs trên cơ sở chất tạo màng FEVE kết hợp với các chất phụ gia có khả năng chống tia cực tím cao hơn so với các loại sơn polyurethane, epoxy, acrylic và alkyd. Sau 720 giờ kiểm tra QUV, độ duy trì độ bóng vẫn trên 90%, hầu hết các lớp phủ khác đều giảm dưới 75%. Một đặc tính khác của lớp phủ nano composite FEVE/CNTs là kỵ nước, góc thấm ướt đạt tới 105° nhờ đặc tính của lớp phủ và sự hiện diện của các hạt nano CNTs, SiO₂. Như vậy, với điều kiện nhiệt đới ẩm ở Việt Nam, lớp phủ nano composit FEVE/CNTs giúp hạn chế tác hại của tia UV và chống thấm nước, kéo dài tuổi thọ lớp phủ cũng như loại bỏ các yếu tố ăn mòn như độ ẩm bề mặt, hơi muối biển.

Lời cảm ơn: Nhóm tác giả cảm ơn sự tài trợ về kinh phí của chương trình “Nghiên cứu định hướng cán bộ trẻ năm 2021” – Viện KHCN QS cùng với sự giúp đỡ về ý tưởng, phương pháp nghiên cứu của chuyên gia Nguyễn Nhị Trữ và các cộng sự tại Viện Nhiệt đới môi trường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Takashi Takayanagi, Nguyen Nhi Tru, Nguyen Thi Bich Thuy, "Research and application of Fluoropolyme as protective coatings," The 5th National Conference (VICORRA2017) on Corrosion & Metal Protection, Baria, Vietnam, (2017).
- [2]. H. Tanabe, "The progress of newly developed Fluoropolyme topcoat systems - Weathering performance and track records since the 1980's," Proceedings of the NACE Annual Meeting, (2011)
- [3]. M. Yamabe, "Fluoropolymer Coatings," Organofluorine Chemistry, 397 (1994).
- [4]. Mohammad Reza Ghadimi, Abolghasem, "Preparation and characterization of superhydrophobic and highly oleophobic FEVE-SiO₂ nanocomposite coatings" Dolati Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, Azadi Ave., P.O. Box 11155-9466, Tehran, Iran.
- [5]. C.S. Tian, Y.R. Shen, "Structure and charging of hydrophobic material / water interfaces studied by phase-sensitive sum-frequency vibrational spectroscopy", Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. (2009).
- [6]. R. Siavash Moakhar, M. Jalali, A. Kushwaha, G. Kia Liang Goh, N. Riahi-Noori, A. Dolati, M. Ghorbani, "AuPd bimetallic nanoparticle decorated TiO₂ rutile nanorod arrays for enhanced photoelectrochemical water splitting", J.Appl. Electrochem. (2018), <https://doi.org/10.1007/s10800-018-1231-1>.

ABSTRACT

Research of hydrophobic, UV resistance properties of FEVE/CNTs nanocomposite coating based on fluoroethylene vinyl ether (FEVE) resins

Most protective coatings for metals and alloys are quickly degraded and lose their functionalities with less than 5 years of durability in the tropical climate. The current conventional coatings are unstable under influence of ultraviolet radiation and alternating surface wetness. This research is aiming to develop a FEVE/CNTs nanocomposite coating on the basis of combined fluoroethylene vinyl ester (FEVE) resin with carbon nanotubes (CNTs) and polyisocyanate hardener, which are anticipated durable due to the C-F bonding energy in the FEVE molecule and the nanosize effect of CNTs particles. The FEVE/CNTs nanocomposite consisting of FEVE, CNTs, and UV resistant additive main components, was fabricated by grinding and ultrasonic dispersion. Physico-mechanical, chemical properties and durability of the coating were examined. As a result, the gloss retention of the coating was retained at over 90% after 720 hours of UV irradiation and humidification testing. Meanwhile, the comparative gloss retention values of polyurethane, epoxy, acrylic, and alkyd coatings were estimated at 74%, 67%, 66%, and 62%, respectively. The coating is formed with high hydrophobicity, demonstrating the contact angle of 105°.

Keywords: Nanocomposite coating; UV resistance; Hydrophobicity; Fluoropolymer; Carbon nanotubes.