

## Nghiên cứu biến tính nanosilica bằng polydimethylsiloxane dùng để tăng cường độ bền cơ lý và độ bền môi trường của sơn trong suốt điện từ

Phạm Xuân Thọ\*, Ninh Đức Hà, Lê Minh Trí,  
Phạm Như Hoàn, Đặng Trần Thiêm, Phạm Minh Tuấn

Viện Hóa học – Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ quân sự.

\*Email: thaovn1987@gmail.com

Nhận bài: 10/02/2023; Hoàn thiện: 17/4/2023; Chấp nhận đăng: 19/4/2023; Xuất bản: 25/6/2023.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.88.2023.66-72>

### TÓM TẮT

Sơn trong suốt điện từ sử dụng để bảo vệ các ra đa, thiết bị thu phát sóng điện từ, sơn vừa có tác dụng bảo vệ, chống chịu môi trường tốt, đồng thời để sóng điện từ truyền qua lớp phủ và đảm bảo sự làm việc ổn định của ra đa. Tăng cường khả năng bảo vệ thời tiết, chống chịu môi trường của các ra đa, thiết bị thu phát sóng điện từ đặc biệt ở vùng khí hậu biển, đảo đòi hỏi lớp sơn phủ trong suốt điện từ đáp ứng đủ độ bền. Bằng cách biến tính nanosilica với PDMS theo phương pháp sol-gel và bổ sung vào hệ sơn trong suốt điện từ cho thấy với hàm lượng 2% so với khối lượng chất tạo màng, đã tăng cường độ bền cơ lý của màng sơn lên tới 200 kG.cm và độ bền môi trường lên tới 60 chu kỳ mù muối, trong khi đó độ trong suốt điện từ của màng sơn không thay đổi, đạt trung bình trên 99%.

**Từ khoá:** Trong suốt điện từ; Polydimethylsiloxane; Chống ăn mòn; Nanosilica.

### 1. MỞ ĐẦU

Ngày nay, việc sử dụng hạt nano silica nhằm tăng cường các tính năng cho lớp phủ hữu cơ ngày càng rộng rãi do nano silica không làm ảnh hưởng tới cấu trúc màng [1]. Với đặc tính có độ cứng cao, bền nhiệt, chống cào xước, phân tán tốt nên hạt nanosilica được ứng dụng trong lớp phủ nanocomposit để bảo vệ chống ăn mòn [2, 3]. Nano silica với diện tích bề mặt lớn được ứng dụng làm chất độn trong lớp phủ epoxy nanocomposit. Nano silica được phân tán đều trong lớp phủ epoxy. Với sự bổ sung nano silica đã làm tăng độ cứng và modul đàn hồi của lớp phủ lên 21-26% đồng thời cũng làm nhiệt độ phân hủy của màng epoxy tăng lên [4]. Các nghiên cứu đã chỉ ra ảnh hưởng của các loại nano silica mang các chất hoạt động bề mặt khác nhau lên tính chất cơ học của màng phủ cho ô tô. Ngoài tính năng chống ăn mòn, lớp sơn ô tô vẫn đẹp và bóng sau nhiều năm sử dụng. Khi hạt nano silica được ứng dụng vào màng phủ, các tính chất cơ lý như modul đàn hồi, độ cứng của màng tăng cao. Kết quả nghiên cứu tính chất quang của vật liệu nanocomposit trên cơ sở của hỗn hợp polyeste/nanosilica cho thấy có sự gia tăng cường độ hấp thụ và sự giảm độ truyền qua của bức xạ UV khi tăng hàm lượng nano SiO<sub>2</sub> trong hỗn hợp. Tính chất này không xảy ra đối với vật liệu độn silica ở kích thước micromet [6, 7]. Qua các công trình nghiên cứu tổng hợp vật liệu nanosilica từ các nguồn thấy rằng, việc tổng hợp đi từ mỗi nguồn có những ưu và nhược điểm riêng. Để phát huy công dụng của nanosilica cần phân tán nanosilica vào nền nhựa một cách thuận lợi và tối ưu nhất. Tuy nhiên, trên bề mặt nano silica có chứa các nhóm -OH nên các hạt nano silica dễ bị kết tụ và khó phân tán trong màng polyme. Nanosilica thường được biến tính bề mặt với hợp chất hữu cơ nhằm tăng khả năng kỵ nước và tương hợp với màng polyme. Nanosilica có những ưu điểm tăng các tính năng của màng sơn như: độ cứng cao, bền nhiệt, chống cào xước và khả năng chống ăn mòn, chống tia UV,... Biến tính bằng các gốc hữu cơ giúp phân tán nanosilica vào hệ sơn polyuretane được dễ dàng, làm tăng độ bền cơ lý, tăng khả năng chống chịu môi trường.

Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu biến tính nanosilica sử dụng polydimethylsiloxane, xác định tỉ lệ tương hợp tối ưu giữa chất tạo màng este epoxy alkyd và nanosilica biến tính để ứng dụng chế tạo sơn trong suốt điện từ với độ bền cơ lý cao, tăng khả năng chống chịu môi trường.

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Hóa chất, thiết bị

#### 2.1.1. Hóa chất

Nhựa este epoxy alkyd (EEA), hàm khô 60%, được tổng hợp từ dầu lanh, phthalic aldehyde và epoxy E-40 tại Viện Hóa học – Vật liệu[8]; Diethylen glycol urethane 70% trong cyclohexanone (DGU 70%), dạng diisocyanate, hàm lượng nhóm NCO: 24-28%, Nga; Pigment TiO<sub>2</sub>, pigment G.7, pigment Y.83, pigment R.170, Nhật; Nanosilica A200, kích thước hạt 10-20 nm, Aerosol, UK; Polydimethylsiloxane có nhóm hydroxyl đầu mạch (PDMS-OH), Sigma-Aldrich; n-hexane, toluene, xylene (Trung Quốc).

#### 2.1.2. Thiết bị

Thiết bị sử dụng: Cân phân tích 3 số; Máy nghiền sơn 2 tầng; Cối nghiền bi sứ 2L; Máy khuấy siêu tốc; Máy siêu âm phân tán vật liệu; Thiết bị đo độ bền va đập Erichsen; Thiết bị con lắc đo độ cứng màng sơn; Thiết bị đo độ dày màng sơn Elcometer; Thiết bị đo độ bền uốn; Thiết bị mù muối; Thiết bị đo thông số điện Agilent model E4980A; Thiết bị đo tổn hao truyền qua; Máy nén khí; Súng phun sơn; Mẫu thép CT3 có kích thước 75 x 150 x 0,8 mm.

### 2.2. Chuẩn bị mẫu

#### 2.2.1. Biến tính nanosilica bằng PDMS [9]

Cân chính xác 4 g vật liệu nanosilica cho vào cốc. Cân tiếp một lượng chính xác 1 g polydimethylsiloxane cho vào cốc chứa nanosilica. Hỗn hợp được phân tán trong 50 ml n-hexane, khuấy trộn đều. Hỗn hợp tiếp tục được khuấy trộn tại nhiệt độ phòng trong 24 giờ. Hỗn hợp được đưa vào nung tại nhiệt độ 350 °C trong 4 giờ với tốc độ gia nhiệt 4 °C/phút.

#### 2.2.2. Khảo sát tỉ lệ pha trộn giữa chất tạo màng và nanosilica-PDMS

Nanosilica biến tính được khuấy trong xylene bằng máy khuấy siêu tốc trong vòng 2 tiếng, sau đó siêu âm phân tán trong 30 phút. Trộn dung dịch nanosilica-PDMS đã phân tán vào nhựa este epoxy alkyd EEA và tiếp tục siêu âm thêm 30 phút. Nanosilica biến tính được đưa vào EEA với tỉ lệ 0%, 1%, 2%, 3%, 5% phần khối lượng của chất tạo màng, từ đó tìm ra tỉ lệ tối ưu.

#### 2.2.3. Chế tạo sơn trong suốt điện tử sử dụng nanosilica-PDMS

Cân chính xác 500 g dung dịch chất tạo màng este epoxy alkyd EEA (dung dịch 60% trong xylene) và 6 g nanosilica-PDMS siêu âm trong 15 phút, hỗn hợp sau khi siêu âm cho vào cối nghiền bi dung tích 2 lít, cho tiếp 90 g TiO<sub>2</sub>, 60g pigment G.7, 72g pigment Y.83, 22 g pigment R.170, 244 g xylene. Hỗn hợp được ủ trong 4 giờ, sau đó cối bi được quay trên máy với tốc độ 600 vòng/phút trong 8 giờ. Sơn bán thành phẩm thu được sau khi nghiền được trộn với 180 g đóng rắn DGU 70% và tạo mẫu để đo tính năng cơ lý, thông số điện và độ trong suốt điện tử.

### 2.3. Các phương pháp nghiên cứu

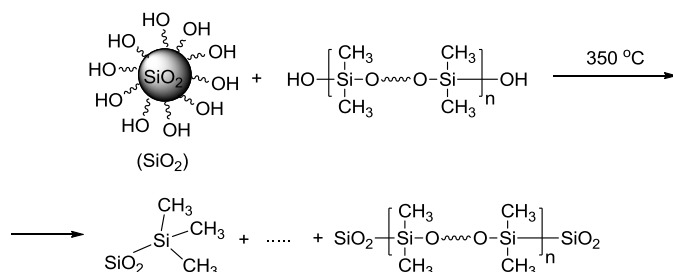
Cấu trúc của nanosilica biến tính được xác định bằng phổ hồng ngoại FT-IR, hình thái nanosilica biến tính được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét (FESEM) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA), cơ lý màng sơn được kiểm tra bằng tiêu chuẩn: TCVN 2098:2007, TCVN 2097:2015, TCVN 2099:2013, TCVN 2100-1:2013, độ bền mù muối đánh giá theo ISO 7253, hằng số điện môi và tổn hao điện môi đánh giá theo ASTM D150, độ trong suốt điện tử đánh giá theo TCQS 71:2016/VKHCNQS.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Biến tính nanosilica bằng PDMS

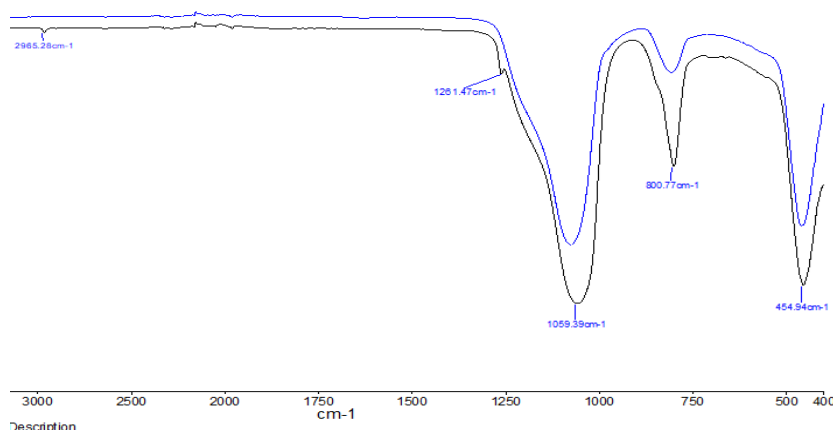
Polydimethylsiloxan với cấu tạo được hình thành từ các monome  $-(CH_3)_2SiO-$ . Khi được phân tán vào nanosilica các monome này tách ra để tham gia quá trình khóa nhóm silanol, đồng thời tự

ngung tụ một phần để hình thành một lớp màng kỵ nước bao phủ các hạt nanosilica. Chính nhờ cơ chế này, các nhóm silanol được loại bỏ khỏi bề mặt của nanosilica ban đầu, góp phần quan trọng trong việc làm tăng tính ưa hữu cơ của vật liệu sau khi chức hóa. Phản ứng khóa nhóm silanol diễn ra như sau:

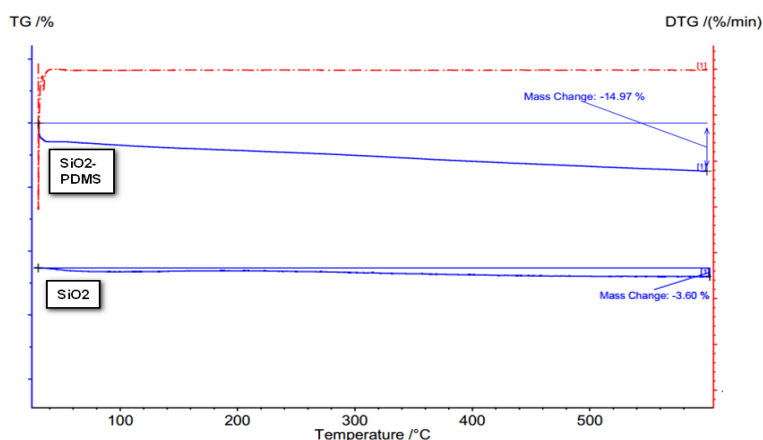


Sơ đồ 1. Sơ đồ tạo thành sản phẩm nanosilica-PDMS.

Nanosilica trước và sau khi biến tính bằng PDMS được kiểm tra bằng phổ IR (hình 1). Trên phổ IR của nanosilica biến tính xuất hiện thêm pic 2965  $\text{cm}^{-1}$  ứng với dao động hóa trị của liên kết C-H trong nhóm  $\text{CH}_3$  của PDMS liên kết với phân tử nanosilica, 1059  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng dao động hóa trị của nhóm O-Si-O, 800  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng dao động của nhóm Si-OH, 454  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng dao động của Si-O. Như vậy, qua phổ IR có thể khẳng định nanosilica đã được biến tính bởi PDMS [9].



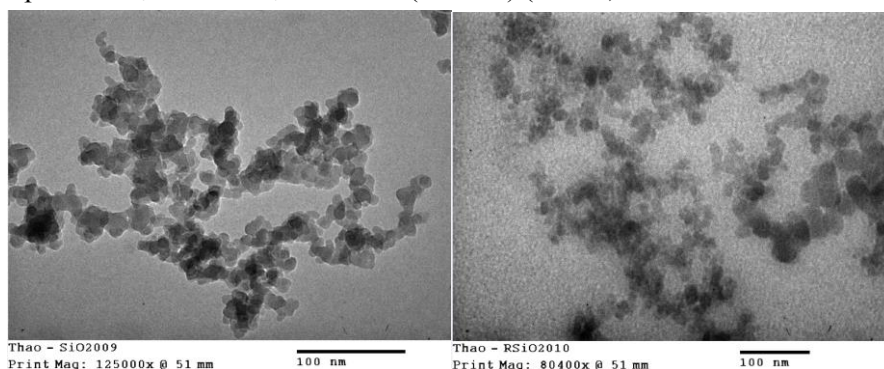
Hình 1. Phổ IR của nanosilica trước (trên) và sau khi biến tính (dưới).



Hình 2. Phân tích nhiệt trước ( $\text{SiO}_2$ ) và sau khi biến tính ( $\text{SiO}_2$ -PDMS).

Qua phân tích nhiệt TGA cho thấy nanosilica chưa biến tính bị phân hủy bởi nhiệt rất ít, nhiệt độ đến 600 °C chỉ mất 3,6% khối lượng. Nanosilica sau biến tính bị phân hủy tới 15% khối lượng ở 600 °C, nguyên nhân là do sự phân hủy bởi nhiệt của nhóm hydrocarbon (hình 2).

Nanosilica trước và sau biến tính được chụp bằng kính hiển vi điện tử trong dung môi toluen. Kết quả cho thấy trước và sau khi biến tính đều giữ được kích thước nano, ngoài ra các hạt nanosilica biến tính phân tán tốt hơn trong dung môi toluen (bên phải) so với nanosilica chưa biến tính có phần co cụm bó kết lại với nhau (bên trái) (hình 3).



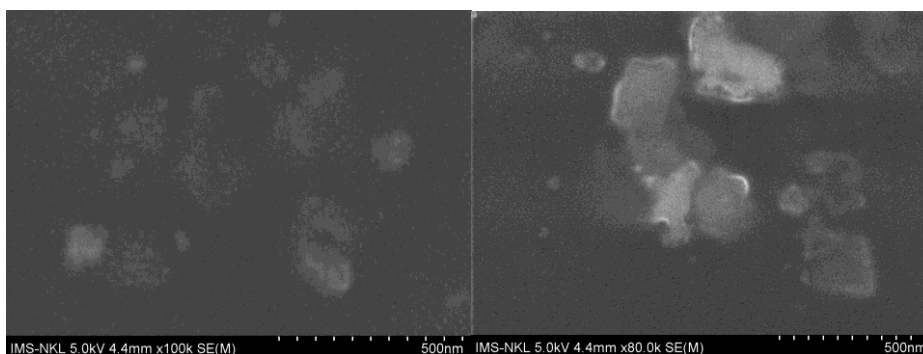
**Hình 3.** Ảnh TEM của nano silica trước (trái) và sau khi biến tính (phải).

### 3.2. Khảo sát tỉ lệ pha trộn giữa chất tạo màng và nanosilica-PDMS

Nanosilica sau khi biến tính với PDMS được phối trộn với hệ chất tạo màng este epoxy alkyd và DGU 70% với các tỉ lệ khác nhau từ 0% đến 5% so với khối lượng chất tạo màng. Kết quả đo độ bền cơ lý cho thấy đối với mẫu không có nanosilica biến tính EEA/SiO<sub>2</sub>-PDMS-0 độ bền cơ lý chỉ đạt 160 kG.cm, và cải thiện rõ rệt khi bổ sung 1% nanosilica-PDMS, đồng thời đạt tối ưu với hàm lượng 2%. Tuy nhiên, khi hàm lượng nanosilica-PDMS tăng lên 3-5% làm suy giảm độ bền cơ lý của vật liệu.

**Bảng 1.** Ảnh hưởng của nanosilica đến độ bền và đập màng sơn.

Tên mẫu	EEA/SiO <sub>2</sub> -PDMS-0	EEA/SiO <sub>2</sub> -PDMS-1	EEA/SiO <sub>2</sub> -PDMS-2	EEA/SiO <sub>2</sub> -PDMS-3	EEA/SiO <sub>2</sub> -PDMS-5
Hàm lượng nanosilica-PDMS	0%	1%	2%	3%	5%
Bền và đập (kG.cm)	160	190	<b>200</b>	180	150



**Hình 4.** Ảnh SEM của mẫu EEA/SiO<sub>2</sub>-PDMS-2 (trái) và EEA/SiO<sub>2</sub>-PDMS-3 (phải).

Khi tăng thêm lại làm cho độ bền cơ lý của màng sơn giảm, nguyên nhân là do khi mật độ nanosilica nhiều sẽ gây ra hiện tượng co cụm vón cục, không tạo được sự phân tán tối ưu trong

mạch polyurethane khiến cơ lý bị giảm. Điều đó được thể hiện qua ảnh chụp FESEM của hai mẫu nanosilica khi được siêu âm trong 2% và 3% chất tạo màng EEA.

Để đánh giá hàm lượng nanosilica biến tính ảnh hưởng đến thông số điện môi của vật liệu, tiến hành kiểm tra hằng số điện môi và tổn hao điện môi. Kết quả cho thấy với hàm lượng từ 1% đến 5% nanosilica biến tính không làm thay đổi nhiều các thông số điện môi của vật liệu (bảng 2). Kết quả cũng hoàn toàn phù hợp, vì nanosilica cũng là một chất có hằng số điện môi nhỏ và tổn hao điện môi nhỏ, nên hàm lượng từ 1-5% đưa vào hệ chất tạo màng không làm tăng tổn hao điện môi [10].

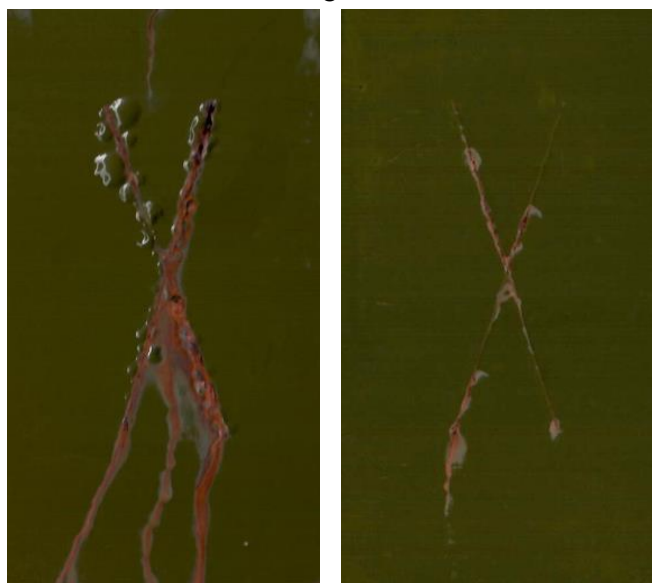
**Bảng 2.** Ảnh hưởng của nanosilica đến thông số điện của màng sơn.

TT	Tên mẫu	Hàm lượng SiO <sub>2</sub> -PDMS (%)	Kết quả hằng số điện môi tại tần số 1 MHz	Kết quả tổn hao điện môi tại tần số 1 MHz
1	EEA/SiO <sub>2</sub> -PDMS-0	0	2,75	0,025
2	EEA/SiO <sub>2</sub> -PDMS-1	1	2,75	0,024
3	EEA/SiO <sub>2</sub> -PDMS-2	2	2,74	0,024
4	EEA/SiO <sub>2</sub> -PDMS-3	3	2,77	0,023
5	EEA/SiO <sub>2</sub> -PDMS-5	5	2,78	0,025

Như vậy, qua khảo sát, với hàm lượng nanosilica-PDMS 2% tương hợp tối ưu với chất tạo màng este epoxy alkyd, cho độ bền cơ lý lên đến 200 kG.cm và không làm thay đổi thông số điện môi và tổn hao điện môi của vật liệu. Do đó, hàm lượng nanosilica-PDMS phù hợp để bổ sung vào hệ sơn trong suốt điện từ là 2% khối lượng so với chất tạo màng.

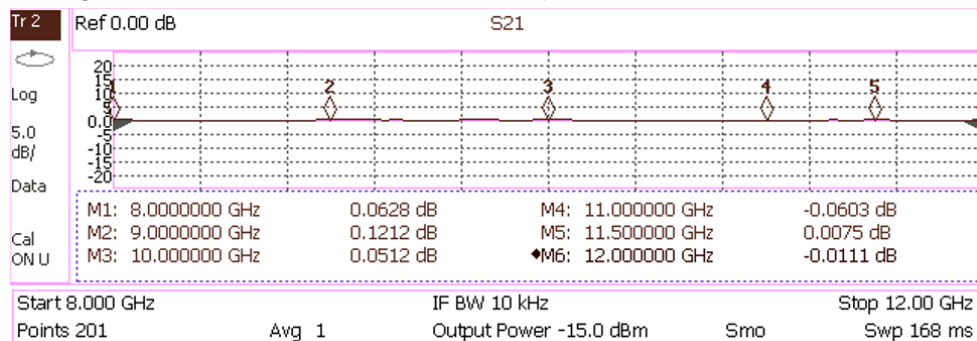
### 3.3. Tính chất của sơn trong suốt điện từ sử dụng nanosilica-PDMS

Màng sơn trong suốt điện từ sau khi được chế tạo tiến hành kiểm tra mù muối với các mẫu không chứa nanosilica biến tính và mẫu chứa 2% nanosilica-PDMS. Sau 60 chu kỳ mù muối cho thấy đối với mẫu TSĐT/SiO<sub>2</sub>-PDMS-2 có chứa 2% nanosilica-PDMS đã cải thiện đáng kể độ bền môi trường, trên bề mặt vết rạch của mẫu bị phá hủy không đáng kể so với mẫu TSĐT/SiO<sub>2</sub>-PDMS-0. Kết quả nghiên cứu phù hợp với các kết quả đã công bố về khả năng cải thiện độ bền môi trường của nanosilica biến tính đối với màng sơn.



**Hình 5.** Ảnh mẫu TSĐT/SiO<sub>2</sub>-PDMS-0 (trái) và mẫu TSĐT/SiO<sub>2</sub>-PDMS-2 (phải) sau khi chạy 60 chu kỳ mù muối.

Sơn TSĐT được tạo màng dày 70 μm và đo độ trong suốt điện từ ở dải tần 8÷12 GHz, kết quả cho thấy hiệu suất truyền qua trung bình trong dải tần đạt 99%, kết quả phù hợp với bản chất của vật liệu với hằng số điện môi và tổn hao điện môi nhỏ (hình 6).



**Hình 6.** kết quả đo độ trong suốt điện từ của màng sơn tại dải tần 8÷12 GHz.

Một số chỉ tiêu kỹ thuật chính của sơn trong suốt điện từ: Qua quá trình phân tích, thử nghiệm sơn TSĐT cho các kết quả một số chỉ tiêu chính được thống kê ở bảng 3 như sau:

**Bảng 3.** Các chỉ tiêu kỹ thuật chính của sơn trong suốt điện từ.

TT	Tên chỉ tiêu	Phương pháp đo	Kết quả
1	Độ bền va đập, kG.cm	TCVN 2100-1:2007	200
2	Độ bền uốn, mm	TCVN 2099:2007	2
3	Độ bám dính, điểm	TCVN 2097:2007	1
4	Độ cứng	TCVN 2098:2007	0,43
5	Độ bền mù muối, chu kỳ	TCVN 8792:2011	60
6	Độ trong suốt điện từ, %	TCQS 71:2016/ VKHCNQS	99

#### 4. KẾT LUẬN

Qua quá trình nghiên cứu, chúng tôi đã biến tính thành công nanosilica bằng polydimethylsiloxane, nanosilica sau khi biến tính phân tán tốt trong hệ chất tạo màng este epoxy alkyd và đạt tỉ lệ tối ưu với chất tạo màng là 2%. Sơn trong suốt điện từ chế tạo được với 2% nanosilica biến tính PDMS có độ bền cơ lý đạt 200 kG.cm, độ cứng 0,43, độ bền mù muối 60 chu kỳ và độ trong suốt điện từ đạt trên 99%. Với các tính chất của sơn trong suốt điện từ đã nghiên cứu được cho thấy hoàn toàn có thể đáp ứng được nhu cầu bảo vệ các thiết bị ra đa làm việc dưới thời tiết khí hậu nhiệt đới khắc nghiệt và đảm bảo sự ổn định việc theo dõi mục tiêu của ra đa.

**Lời cảm ơn:** Nghiên cứu này được thực hiện nhờ sự tài trợ kinh phí của Nhiệm vụ nghiên cứu khoa học cấp Viện Khoa học và Công nghệ quân sự năm 2022: “Nghiên cứu hoàn thiện công nghệ chế tạo sơn trong suốt điện từ bền khí hậu nhiệt đới và môi trường biển đảo sử dụng bảo vệ các loại ra đa băng tần X”.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Zahra Ranjbara, Saeed Rastegar, “The influence of surface chemistry of nano-silica on microstructure, optical and mechanical properties of the nanosilica containing clear-coats”, Progress in Organic Coatings, **65**(1), pp.125–130, (2009).
- [2]. Malaki, M., Hashemzadeh, Y., & Karevan, M., “Effect of nano-silica on the mechanical properties of acrylic polyurethane coatings”, Progress in Organic Coatings, **101**, pp. 477–485, (2016).
- [3]. Hamedi, N., Hassanajili, S., & Sajedi, M. T., “An Investigation of Mechanical Properties of Polyurethane Nanocomposites with Various Silicas: Experimental Study and Modeling of Finite Deformation Response”, Silicon, **10**(4), pp.1243–1255, (2017).

- [4]. Matin, E., Attar, M. M., & Ramezanzadeh, B., “Investigation of corrosion protection properties of an epoxy nanocomposite loaded with polysiloxane surface modified nanosilica particles on the steel substrate”, *Progress in Organic Coatings*, 78, pp.395–403, (2015).
- [5]. Ismail Ab Rahman, Vejayakumaran Padavettan, “Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites—A Review”, *Journal of Nanomaterials*, pp.1 -16, (2012).
- [6]. Z. Ranjbara, S. Rastegar, “Nano mechanical properties of an automotive clear-coats containing nano silica particles with different surface chemistries”, *Progress in Organic Coatings*, 72(1 -2), pp.40–43, (2011).
- [7]. Jian Li, Yushun Zhao, Jianlin Hu, Lichun Shu & Xianming Shi, “Anti-icing Performance of a Superhydrophobic PDMS/Modified Nano-silica Hybrid Coating for Insulators”, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 26(4-5), pp. 665–679, (2012).
- [8]. Đặng Trần Thiêm, Phạm Minh Tuấn, Phạm Xuân Thọ, Phạm Như Hoàn, Nguyễn Huy Thanh, Nguyễn Việt Long, “Nghiên cứu tổng hợp nhựa alkyd GP-019 và biến tính nhựa epoxy E-40 để chế tạo este epoxy alkyd E-30”, *Tạp chí Nghiên cứu Khoa học và Công nghệ quân sự*, 9-2020, pp. 155-161, (2020).
- [9]. Protsak, I., Tertykh, V., Pakhlov, E., & Derylo-Marczewska, A., “Modification of fumed silica surface with mixtures of polyorganosiloxanes and dialkyl carbonates”, *Progress in Organic Coatings*, 106, pp. 163–169, (2017).
- [10]. Ju, S., Chen, M., Zhang, H., & Zhang, Z., “Dielectric properties of nanosilica/low-density polyethylene composites: The surface chemistry of nanoparticles and deep traps induced by nanoparticles”. *Express Polymer Letters*, 8(9), pp. 682–691, (2014).

#### ABSTRACT

##### **Study on modification of nanosilica by polydimethylsiloxane used to increase the mechanical and environmental strength of electromagnetic transparent coating**

*Electromagnetic transparent coating is used to protect radars, and electromagnetic wave transceivers, coating has both a protective effect, and good environmental resistance, and also allows electromagnetic waves to pass through the coating and ensures the protection of electromagnetic waves. stable working of the radar. Enhancing the weather protection and environmental resistance of radars and electromagnetic wave transceivers, especially in marine and island climates, requires a transparent electromagnetic coating to meet durability. By modifying nano-silica with PDMS by sol-gel method and adding it to an electromagnetic transparent paint system, it was found that with a content of 2% compared to the mass of the film-forming agent, the mechanical and mechanical strength of the paint film was increased up to 200 kG.cm and environmental durability up to 60 salt-blind cycles, while the electromagnetic transparency of the paint film remains unchanged, reaching an average of over 99%.*

**Keywords:** Transparent electromagnetic; Polydimethylsiloxane; Anti-corrosion; Nanosilica.