

Vai trò của graphene trong việc tăng cường tính chất hóa học và cơ lí của nhựa nền styrene acrylic ứng dụng cho lĩnh vực sơn nước

Nguyễn Thế Duy, Nguyễn Trần Trúc Phương, Đinh Đức Anh

Trung tâm Nghiên cứu Chuyển giao Công nghệ Việt Hàn, Viện Kỹ thuật Công nghệ cao,
Trường Trường Đại học Nguyễn Tất Thành
nguyen.duy@ntt.edu.vn

Tóm tắt

Nghiên cứu này chế tạo composite của graphene và chất tạo màng styrene acrylic (SA) được sử dụng phổ biến trong sơn nước nội thất, bằng phương pháp khuấy trộn trong dung dịch. Các mảnh graphene được tổng hợp bằng phương pháp bóc tách trong pha lỏng (LPE). Kết quả phân tích phổ Raman và kính hiển vi điện tử quét (SEM) cho thấy, graphene đã được tổng hợp với kích thước trung bình ~ 170 nm, có cấu trúc đa lớp và không xuất hiện sai hỏng bề mặt. Composite SA-graphene (SA-G) được tổng hợp thành công bằng phương pháp phối trộn dung dịch đơn giản mà không cần sử dụng thêm phụ gia trợ tương hợp. Các mảnh graphene được phân tán đều vào trong nhựa nền với tỉ lệ khối lượng tương đối thấp, chỉ 1,5 mg graphene trong 1 g SA, đã giúp cải thiện các tính chất cơ lí như độ bền va đập và độ cứng của màng composite lên gấp 3 lần. Bên cạnh đó, hiệu quả bảo vệ của màng composite trước các tác nhân thâm thấu (nước và kiềm) cũng được tăng cường đáng kể. Hỗn hợp composite SA-G sẽ là vật liệu tiềm năng cho việc phát triển các sản phẩm sơn nước nội thất với tính chất cơ lí cao trong tương lai.

© 2023 Journal of Science and Technology - NTTU

Nhận 19/07/2023

Được duyệt 04/10/2023

Công bố 01/11/2023

Từ khóa

Graphene nanoflakes,
phương pháp bóc tách
trong pha lỏng,
styrene acrylic,
sơn gốc nước

1 Đặt vấn đề

Hiện nay, các loại sơn trên thị trường có thể được phân chia thành hai loại dựa trên môi trường phân tán chất tạo màng (hay còn gọi là nhựa nền hoặc chất đóng rắn), là sơn nước (gốc nước) và sơn dung môi (gốc dầu). Trước đây, nhu cầu sử dụng tập trung vào dòng sơn gốc dầu bởi các ưu thế như màng sơn cứng, ít trầy xước, chống bám bẩn, dễ dàng thi công và khả năng chống thấm nước cao nên rất được ưa chuộng sử dụng ở Việt Nam. Tuy nhiên, sơn gốc dầu được cho là có nhiều hợp chất dễ bay hơi (VOCs – Volatile Organic Compounds) gây độc hại đến sức khỏe của người sử dụng cũng như gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng [1-3]. Chính vì thế, các sản phẩm sơn gốc nước trong vài năm trở lại đây đang dần nhận được sự quan tâm của người tiêu dùng. Để có thể cạnh tranh được với sơn gốc dầu, sản phẩm sơn gốc nước phải đáp ứng được các yếu tố như độ bám dính tốt, khả năng chống nước, chống kiềm,

chống mài mòn, độ bền cơ lí cao, dễ dàng thi công và thân thiện với môi trường,... Các đặc điểm này phần lớn được quyết định bởi những tính chất hóa, lí của nhựa nền trong hỗn hợp sơn.

Trong số các loại chất tạo màng hiện nay có mặt trên thị trường, copolymer styrene acrylic (SA) nổi bật lên như một loại nhựa nền tiềm năng có thể đáp ứng được các yêu cầu sản xuất sơn gốc nước. Về mặt bản chất hóa học, nhựa nền SA là sản phẩm của phản ứng đồng trùng hợp giữa hai monomer styrene và acrylic, các sản phẩm sơn nước từ SA có thể ứng dụng với nhiều mục đích khác nhau bởi khả năng kết dính cao, khả năng chống chịu nhiệt tốt, chống ăn mòn, bền màu, hiệu quả kinh tế và thân thiện với môi trường [3-5]. Tuy nhiên, các sản phẩm sơn gốc nước nói chung và sơn styrene acrylic nói riêng còn gặp phải nhiều hạn chế như độ bền cơ lí thấp, khả năng kháng nước, kháng kiềm còn tương đối kém, gây ảnh hưởng đến



khả năng bảo vệ bề mặt vật liệu [6,7]. Sự phát triển lâu dài của ngành sơn nước đòi hỏi phải chế tạo hỗn hợp sơn thân thiện với môi trường và đáp ứng được yêu cầu bảo vệ bề mặt, bên cạnh đó quy trình tổng hợp cần phải đáp ứng được các tiêu chí về tính đơn giản và hiệu quả kinh tế.

Vấn đề tiên quyết để cải thiện thành công các nhược điểm của sơn gốc nước là việc cải thiện các tính chất của nhựa nền, vì nhựa nền là một trong những thành phần chiếm tỉ trọng lớn nhất và quyết định những tính chất hóa lí cuối cùng của hỗn hợp sơn. Trong những năm qua, một số giải pháp đã được đề xuất và nghiên cứu nhằm cải tiến và khắc phục nhược điểm của hệ sơn nước styrene acrylic. Các giải pháp này đều hướng đến những phương pháp biến tính một phần tính chất của chất tạo màng bằng cách kết hợp các loại vật liệu khác nhau tạo nên các vật liệu composite nhằm đáp ứng các yêu cầu kĩ thuật khác nhau. Một số các phương pháp đã được thực hiện bao gồm biến tính dựa trên silicon hữu cơ [8-10], biến tính fluorine hữu cơ [11], biến tính với epoxy [12,13], biến tính nhờ liên kết chéo giữa các phân tử polymer và phụ gia [14,15], biến tính với glycidyl methacrylate [16], biến tính bằng các dẫn xuất của graphite như graphene oxide (GO) hoặc ống nano carbon (CNT) [1,6]. Các nghiên cứu trên đều tập trung vào việc tổng hợp vật liệu composite của SA với các loại vật liệu gia cường khác nhau thông qua phản ứng khâu mạng các mạch của polymer hình thành bên trong cấu trúc của màng sau khi thi công. Kết quả sản phẩm đạt được cho thấy các tính chất kĩ thuật được yêu cầu đã cải thiện đáng kể. Nhóm nghiên cứu của Yumin Wu và các cộng sự đã tổng hợp thành công vật liệu lai ghép styrene acrylate/silicone (S/SA) thông qua phản ứng đồng trùng hợp nhũ tương RAFT. Độ bền kéo của lớp phủ S/SA được tăng cường từ 3,6 lên 5,8 MPa [5]. Ngoài ra, một nghiên cứu khác cũng đã cho thấy sự tăng cường tính chất cơ lí đáng kể của vật liệu composite SA kết hợp với graphene oxide thông qua nhóm amin tự liên kết chéo (AGO), lớp phủ SA/AGO thể hiện khả năng chống ăn mòn nổi bật và có tiềm năng ứng dụng trong lĩnh vực sơn phủ thân thiện với môi trường [6]. Tuy nhiên, việc thực hiện các qui trình chế tạo vật liệu của các phương pháp trên vẫn còn tương đối phức tạp và chi phí sản xuất còn khá cao nên khả năng thương mại hóa vẫn còn hạn hẹp.

Trong quá trình cải thiện tính chất của nhựa nền, việc bổ sung thêm một lượng rất nhỏ những vật liệu nano có

nguồn gốc từ carbon mang lại những sự thay đổi đáng kể so với nhựa nền nguyên chất. Các tính chất như độ bền, độ dẫn điện, khả năng chống ăn mòn, độ ổn định nhiệt... của vật liệu composite sau khi tổng hợp cho thấy sự cải thiện đáng kể [17]. Tuy nhiên, việc cải thiện các đặc tính của polymer bằng các vật liệu nano thường rất khó khăn. Trong đó, nguyên nhân phổ biến nhất được cho là do “hiệu ứng kích thước nano” và tính không tương thích với các polymer dẫn đến việc dễ gây kết tụ của vật liệu carbon trong hỗn hợp composite và là một trở ngại lớn trong việc đạt được khả năng tăng cường tính chất cơ học [18]. Bên cạnh đó, hầu hết các quy trình tổng hợp vật liệu như lắng đọng điện di (EPD – electrophoretic deposition), lắng đọng xung laser (PLD – pulsed laser deposition), phun xạ magnetron, lắng đọng hơi hóa học (CVD – chemical vapor deposition) đều khó thực hiện, chi phí cao và không đáp ứng được yêu cầu trong phạm vi công nghiệp.

Trong số các vật liệu được sử dụng làm phụ gia nano thì vật liệu graphene được xem là một trong những vật liệu tiềm năng, có thể khắc phục được hầu hết các nhược điểm của những phụ gia trong ngành sơn hiện nay. Graphene có cấu trúc hai chiều, là đơn lớp của tinh thể than chì (graphite), có độ dày một nguyên tử carbon (3,4 Å), bao gồm các liên kết đồng hóa trị của carbon trong mạng lưới hình tổ ong. Graphene là vật liệu rất bền và cứng (độ bền liên kết chắc hơn thép gấp 300 lần) với diện tích bề mặt riêng xấp xỉ $2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [19]. Đây là một đặc tính cơ lí ưu việt giúp graphene được ứng dụng rộng rãi trong các loại vật liệu chịu lực và làm vật liệu phụ gia cải thiện tính chất cơ lí của vật liệu. Ngoài ra, nhờ vào tính chất dẫn nhiệt ($2.000 - 4.000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) và dẫn điện cao ($200.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) nên graphene được ứng dụng ngày càng phổ biến trong các thiết bị quang điện tử và nhiệt điện [19]. Trong lĩnh vực nghiên cứu sơn nước, cấu trúc nano hai chiều (nanoflake) của graphene sẽ cho phép các mảnh graphene đan xen vào mạng lưới nhựa nền, tạo ra cấu trúc composite có tính chất cơ lí được tăng cường. Các lớp graphene hoạt động như một phụ gia gia cường, đan xen vào các mạch polymer, đồng thời tăng cường độ bền cơ lí và tuổi thọ cho màng sơn. Tuy nhiên, chi phí sản xuất graphene hiện nay còn khá cao vì đòi hỏi nhiều thiết bị hiện đại, phức tạp. Ví dụ, phương pháp CVD tổng hợp graphene yêu cầu nhiệt độ tổng hợp cao, hiệu suất tổng hợp thấp. Các qui trình tổng hợp graphene bằng phương pháp hóa học tuy đạt được hiệu suất cao

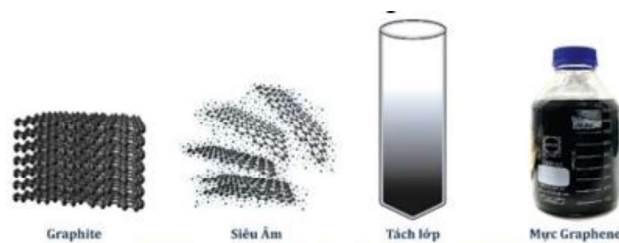
nhưng sản phẩm graphene lại có độ tinh khiết kém [20]. Nhằm khắc phục những mặt hạn chế của phương pháp tổng hợp graphene trên, nghiên cứu đề xuất phương pháp tổng hợp graphene bằng quy trình bóc tách trong pha lỏng (LPE) [21]. Quy trình LPE được tiến hành dựa trên sự tác động của sóng siêu âm trong môi trường chất lỏng để làm bung tách các vật liệu graphite, tạo ra các mảnh graphene với kích thước < 300 nm. Đây là một phương pháp có thể sản xuất graphene với qui mô công nghiệp, thỏa mãn ba tiêu chí: đơn giản, kinh tế và thân thiện với môi trường.

Trên cơ sở tổng quan của đề tài nghiên cứu, đề xuất một quy trình tổng hợp vật liệu graphene bằng phương pháp bóc tách trong pha lỏng (LPE) nhằm giải quyết những hạn chế trong việc tổng hợp graphene. Phương pháp LPE cho phép sản xuất graphene với số lượng lớn, độ tinh khiết cao, với quy trình đơn giản [22]. Sau đó, graphene sẽ được phân tán vật lý vào trong hỗn hợp nhựa nền SA bằng máy khuấy trộn siêu tốc với các tỉ lệ thích hợp nhằm tạo ra một hỗn hợp composite chất tạo màng có các tính chất cơ lý được tăng cường so với nhựa nền ban đầu. Tin rằng, hướng nghiên cứu này sẽ tạo ra được một quy trình chuẩn để tổng hợp vật liệu graphene làm phụ gia hiệu quả cho ngành công nghiệp sản xuất sơn, đáp ứng được các tiêu chí kinh tế, đơn giản và hiệu quả. Việc sử dụng sơn nước kết hợp với graphene sẽ tận dụng được hiệu quả những tính chất của graphene (độ bền cơ lý), được kì vọng sẽ tạo ra một bước đệm cho việc phát triển các sản phẩm sơn nước với tính chất cơ lý cao trong tương lai.

2 Phương pháp nghiên cứu

2.1 Tổng hợp vật liệu graphene bằng phương pháp LPE
Vật liệu graphene (nanoflake) được tổng hợp từ vật liệu graphite thông qua phương pháp bóc tách trong pha lỏng (LPE). Trước tiên, vật liệu khối graphite (0,5 g – Merck) được phân tán trong dung môi N-methylpyrrolidone (NMP) (50 mL – Fisher). Hỗn hợp graphite trong NMP được xử lý bằng sóng siêu âm (hệ thống bể siêu âm VWR USC-THD) với tần số 65 Hz liên tục trong 6 giờ, nhiệt độ siêu âm được duy trì dưới 30°C . Phương pháp bóc tách trong pha lỏng ứng dụng sóng siêu âm tần số cao để tạo ra áp lực giữa các mảnh graphene trong vật liệu graphite và làm các lớp graphene bị bóc tách ra khỏi vật liệu graphite. Hiệu suất của phương pháp đạt $\sim 36\%$, tiếp tục sử dụng phương pháp cô quay chân không để thu được hỗn hợp

graphene phân tán trong NMP với nồng độ được điều chỉnh ở mức $3,6 \text{ mg mL}^{-1}$.



Hình 1 Quy trình tổng hợp Graphene bằng phương pháp bóc tách trong pha lỏng (LPE)

2.2 Tổng hợp composite SA-G bằng máy khuấy tốc độ cao

Hỗn hợp composite SA-G bằng cách sử dụng máy khuấy tốc độ cao chuyên dụng. Hình 2 là sơ đồ quy trình tổng hợp vật liệu. Nhựa nền SA (ENCOR® 2470) với hàm lượng rắn $\sim 47\%$ sản xuất bởi của tập đoàn Arkema được chuẩn bị. Hỗn hợp Graphene phân tán trong NMP ($3,6 \text{ mg mL}^{-1}$) sẽ được thêm vào ở các tỉ lệ khối lượng khác nhau và khuấy trộn trực tiếp với chất tạo màng SA bằng máy khuấy tốc độ cao. Tốc độ khuấy được kiểm soát khoảng 1200 rpm, thời gian khuấy trộn 15 phút. Cụ thể, hàm lượng Graphene (mg)/ hàm lượng chất rắn trong SA (g) được khảo sát lần lượt ở các tỉ lệ 1,0; 1,5; 2,0 (mg/g). Hỗn hợp composite sau khi tổng hợp sẽ được thi công thành màng trên các đế kim loại và xi măng để đánh giá các tính chất cơ lý và hóa lý.



Hình 2 (a) Sơ đồ tổng hợp vật liệu composite SA-G. (b) Ảnh chụp hỗn hợp composite SA-G ở các tỉ lệ khối lượng hàm lượng rắn khác nhau

2.3 Các phương pháp phân tích vật liệu

Kích thước hình thái các mảnh graphene được phân tích bằng thiết bị TEM (JEOL JEM-1001) vận hành ở điều kiện nguồn điện 100 kV. Phổ tán xạ Raman được sử dụng để đánh giá tính chất cấu trúc vật liệu graphene,

phép đo được thực hiện trên hệ máy Horiba Xplora One với bước sóng của laser là 532 nm.

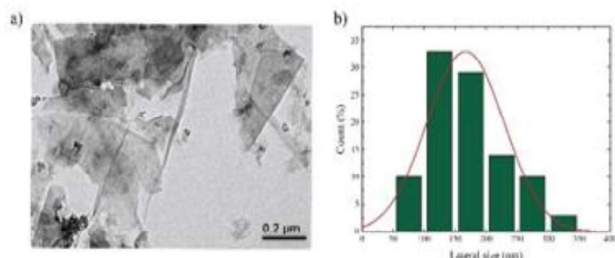
2.3 Các phương pháp phân tích tính chất cơ lí màng composite

Tính chất cơ lí của màng composite SA-G lần lượt được thử nghiệm ở các tiêu chí độ bền va đập của màng theo tiêu chuẩn TCVN 2100-1:2013, độ cứng của màng theo phương pháp bút chì thử độ cứng màng sơn (tiêu chuẩn ASTM D3363) màng sẽ được đánh giá thông qua thang đo độ cứng bút chì từ cứng nhất là 9H đến mềm nhất là 9B. Tính chất hóa lí của màng được đánh giá qua hai tiêu chí là khả năng kháng nước (TCVN 8653-2:2012) và khả năng kháng kiềm (TCVN 8653-3:2012), tiêu chuẩn đánh giá sẽ theo yêu cầu đối với sơn nước nội thất cụ thể khả năng kháng nước > 240 h và khả năng kháng kiềm là >144 h.

3 Kết quả và thảo luận

3.1 Kết quả phân tích graphene tổng hợp bằng phương pháp LPE

Phương pháp bóc tách trong pha lỏng (LPE) là một trong những phương pháp hiệu quả đã được nghiên cứu để tổng hợp vật liệu graphene (2D). Việc lựa chọn dung môi phù hợp cho quá trình bóc tách và phân tán vật liệu hai chiều là rất quan trọng. Dung môi được sử dụng cần có sức căng bề mặt gần với năng lượng bề mặt của vật liệu 2D tương ứng [23]. Cụ thể trong nghiên cứu này, lựa chọn dung môi NMP có sức căng bề mặt $\sim 41 \text{ mN m}^{-1}$ tương đối phù hợp với năng lượng bề mặt của graphene $\sim 46,7 \text{ mN m}^{-1}$ [24].



Hình 3 (a) Ảnh TEM của graphene, (b) kết quả phân tích thống kê kích thước trung bình của các mảnh graphene

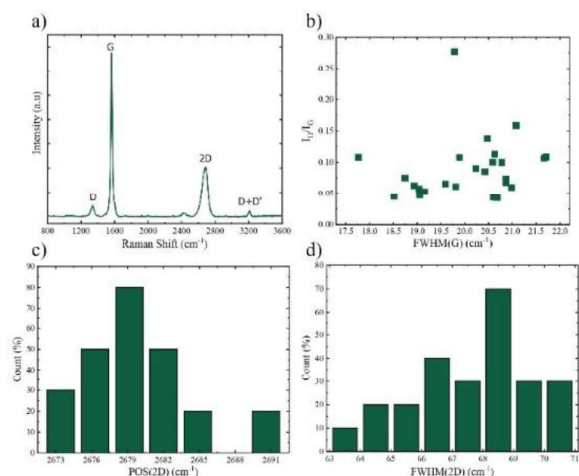
Đặc trưng về mặt hình thái và kích thước của các mảnh graphene (Hình 3) được phân tích bằng kính hiển vi điện tử truyền qua TEM. Kết quả ảnh TEM (Hình 3a) thể hiện những mảnh graphene với các kích thước khác nhau. Đồng thời, phân tích thống kê kích thước các mảnh graphene (Hình 3b) cho thấy sự phân bố kích

thước của các mảnh Graphene trong phạm vi từ (60-300) nm và kích thước trung bình của các mảnh graphene vào khoảng 170 nm.

Phương pháp phổ Raman được thực hiện để xác định các tính chất và cấu trúc của vật liệu graphene. Hình 4a cho thấy phổ Raman của graphene có sự xuất hiện của hai đỉnh đặc trưng cho vật liệu carbon là mũi D tại vị trí 1336 cm^{-1} và mũi G tại vị trí 1564 cm^{-1} , tương ứng lần lượt với dao động gây ra bởi những sai hỏng trên bề mặt hoặc ở góc/cạnh các mảnh graphene và dao động gây ra bởi liên kết carbon sp^2 [25]. Bên cạnh đó, phổ Raman ở Hình 4a còn xuất hiện mũi D+D' tại vị trí $\sim 3209 \text{ cm}^{-1}$, sự xuất hiện của mũi này thể hiện độ mất trật tự trong mạng tinh thể của nguyên tử carbon. Mũi 2D được xác định tại vị trí 2685 cm^{-1} thể hiện cho các dao động nội mạng, sự dịch chuyển và sự thay đổi độ bán rộng của mũi 2D trong dải phổ Raman có thể cung cấp những thông tin thiết yếu về độ dày của các mảnh graphene [26].

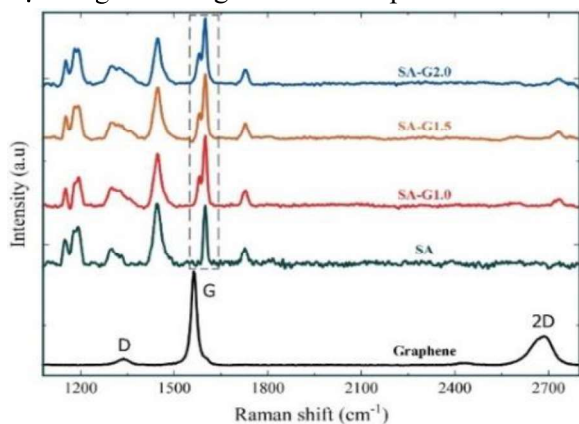
Để hiểu sâu hơn về cấu trúc hình thái của các mảnh graphene, tiến hành các phép phân tích thống kê dựa trên các dữ liệu phổ Raman. Hình 4b là phép phân tích thống kê giữa tỉ số cường độ mũi I(D)/I(G) và độ bán rộng mũi G (FWHM(G)) được thực hiện nhằm xác định những sai hỏng có thể xuất hiện trên bề mặt hay từ các góc/cạnh của các tấm graphene [27]. Kết quả phân tích cho thấy không có sự tương quan tuyến tính giữa tỉ số cường độ I(D)/I(G) và FWHM(G), điều này cho thấy không có sự xuất hiện của những sai hỏng trên bề mặt các tấm graphene, tuy nhiên những sai hỏng này (nếu có) thì chỉ xuất hiện ở các góc/cạnh, vị trí mà các mảnh graphene bị bóc tách và vỡ dưới ảnh hưởng của sóng siêu âm [28]. Bên cạnh đó, thực hiện các phép phân tích thống kê về FWHM(2D) (Hình 4c) và vị trí mũi 2D (Pos(2D)) (Hình 4d). Các kết quả thống kê cho thấy độ bán rộng của mũi 2D phân bố từ $(63-71) \text{ cm}^{-1}$ và vị trí mũi 2D tập trung chủ yếu ở vị trí 2678 cm^{-1} . Việc đánh giá độ bán rộng và vị trí của mũi 2D cung cấp thông tin về số lớp của các mảnh graphene (đơn lớp, đa lớp). Kết quả thống kê ở Hình 4c và Hình 4d thể hiện các mảnh graphene có cấu trúc đa lớp (multi-layers) [29].

Dựa trên các phương pháp phân tích về hình thái và cấu trúc của graphene, có thể kết luận rằng các mẫu graphene được tổng hợp bằng phương pháp bóc tách trong pha lỏng với dung môi NMP không chứa sai hỏng trên bề mặt và có cấu trúc đa lớp.



Hình 4 (a) phổ Raman của graphene, (b) kết quả phân tích thống kê dựa trên giá trị $I(D)/I(G)$ và $FWHM(G)$ của graphene, (c) kết quả phân tích thống kê dựa trên giá trị vị trí Pos (2D) của Graphene và (d) kết quả phân tích thống kê dựa trên giá trị $FWHM(2D)$ của graphene

Hình 5 cho thấy, phổ Raman của vật liệu graphene (màu đen), styrene – acrylic (màu xanh lá) và hỗn hợp composite SA-G ở các tỉ lệ khác nhau lần lượt là (1,0; 1,5; 2,0) mg/g (màu đỏ, cam, xanh dương). Theo tài liệu tham khảo, mũi ở vị trí 1600 cm^{-1} là một trong đỉnh đặc trưng cho nhũ tương styrene – acrylic [30]. Do đó, tỉ lệ $I(1580)/I(1600)$ thể hiện cho hàm lượng graphene xuất hiện trong mẫu. Thông qua tính toán, tỉ lệ $I(1580)/I(1600)$ tăng dần từ mẫu SA-G1.0 đến mẫu SA-G2.0 tương ứng với hàm lượng graphene thêm vào nhựa tăng dần trong các mẫu composite.



Hình 5 Phổ Raman graphene và composite SA-G với các tỉ lệ khác nhau

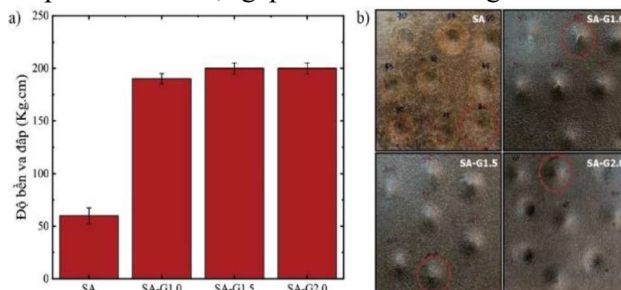
Bên cạnh đó, sự xuất hiện của mũi G ($I(1580)$) đặc trưng cho vật liệu carbon trong hỗn hợp composite SA-G chứng tỏ vật liệu graphene đã được phân tán thành công trong nhựa nền SA. Bên cạnh đó, có thể nhận thấy rằng, vị trí của mũi G đặc trưng của graphene trong các mẫu composite SA-G đã bị dịch

chuyển về giá trị số sóng cao hơn (blue shifted) so với phổ Raman của graphene trong Hình 5. Kết quả này có thể được lí giải bởi sự đan xen của các mảnh graphene vào mạng lưới chất nền polymer gây ra sự kim hãm và làm giảm dao động của các carbon sp^2 trong mạng tinh thể Graphene [28].

3.2 Tính chất cơ lí của màng composite SA-G

Các tính chất cơ lí như độ bền va đập, độ cứng của màng sơn, khả năng kháng nước kháng kiềm quyết định đến tính bảo vệ bề mặt vật liệu của màng sơn trong điều kiện môi trường thực tế. Do đó, thực hiện các phép thử nghiệm kiểm tra tính chất cơ lí nhằm đánh giá khả năng bảo vệ của màng composite SA-G.

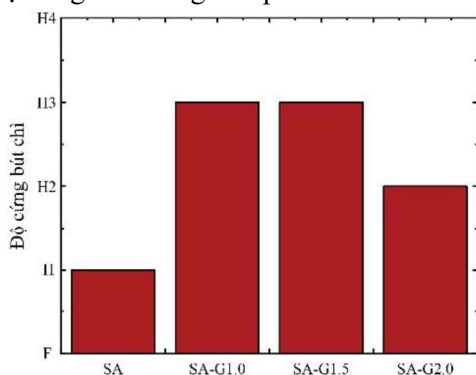
Các màng composite SA-G chứa hàm lượng graphene thay đổi từ (1,0; 1,5; 2,0) mg/g được phủ lên tấm thép mạ kẽm để đánh giá độ bền va đập (Hình 6). Kết quả đo độ bền va đập của màng SA không chứa graphene đạt giá trị 60 kg.cm . Các màng composite SA-G cho thấy hiệu quả cải thiện độ bền va đập đáng kể. Cụ thể đối với màng SA-G1.0 độ bền va đập đạt 190 kg.cm , các màng composite SA-G1.5 và SA-G2.0 đạt 200 kg.cm , tuy nhiên vết nứt trên nền thép xuất hiện khá nhỏ và tỉ lệ xuất hiện vết nứt cũng rất thấp. Như vậy, hiệu quả cải thiện độ bền va đập của các màng composite SA-G đạt gấp 3 lần so với màng SA.



Hình 6 (a) Độ bền va đập của màng SA và SA-G trên nền thép, (b) Hình ảnh màng nhựa SA và composite SA-G sau khi thử nghiệm va đập

Độ cứng của màng composite SA-G được khảo sát bằng phương pháp đánh giá độ cứng bút chì được thể hiện trên Hình 7. Dựa trên thang đo độ cứng bút chì, màng SA không có graphene đạt độ cứng H, mức độ cứng trung bình. Các mẫu composite SA-G bổ sung graphene với hàm lượng (1,0 và 1,5) mg/g có giá trị độ cứng cao nhất, đạt độ cứng ở mức H3. Việc phân tán graphene đồng đều vào nhựa nền SA đã góp phần cải thiện độ cứng của màng nhựa. Tuy nhiên, với hàm lượng graphene 2,0 mg/g độ cứng của màng composite SA-G có xu hướng giảm cụ thể ở mức H2. Điều này có thể do sự kết tụ của graphene bên trong cấu trúc nhũ

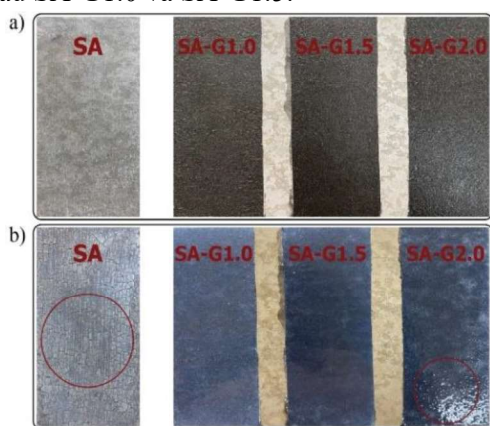
tương SA, việc các mảnh graphene phân bố không đồng đều trong cấu trúc nhựa nền có thể gây giảm hiệu suất khâu mạng của polymer hoặc tạo ra những vùng chịu lực không đều nhau trên màng, dẫn đến hiện tượng giảm độ cứng của màng composite.



Hình 7 Độ cứng của màng SA và composite SA-G theo phương pháp độ cứng bút chì

3.3 Tính chất hóa lí của màng composite SA-G

Hình 8 thể hiện kết quả đánh giá khả năng kháng nước của màng composite SA-G ở các tỉ lệ (1,0; 1,5 và 2,0) mg/g so với màng SA không có graphene. Kết quả cho thấy sau 240h liên tục ngâm trong nước, màng nhựa SA xuất hiện những vết nứt và bong tróc do sự thấm nước có thể quan sát rõ ở Hình 8b. Màng composite SA-G ở các hàm lượng graphene khác nhau cho thấy khả năng kháng nước được cải thiện đáng kể, các vết nứt và bong tróc sau quá trình ngâm nước không được phát hiện trên các mẫu SA-G1.0 và SA-G1.5.

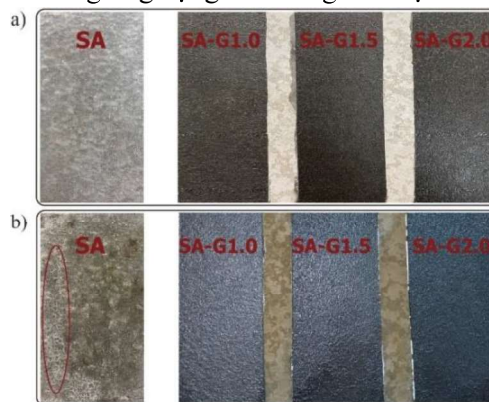


Hình 8 (a) Màng nhựa SA và composite SA-G trước khi ngâm nước, (b) màng nhựa SA và composite SA-G sau 240 h ngâm nước

Kết quả này chứng minh được khả năng kháng nước của các màng composite nhờ vào sự phân bố đồng đều của các mảnh graphene, góp phần tạo ra hiệu ứng “lá chắn” (shield effect), kéo dài thời gian xâm nhập của tác nhân thấm [31]. Tuy nhiên, ở mẫu SA-G2.0, những

bọt khí bong tróc nhỏ đã được nhận thấy rõ ràng. Hiện tượng này có thể do hàm lượng graphene cao trong mẫu, dẫn đến sự kết tụ của các mảnh graphene trong cấu trúc của nhựa nền, từ đó tạo ra các vị trí sai hỏng trên bề mặt, nên tác nhân gây thấm (nước) có thể dễ dàng xâm nhập vào màng composite thông qua các vị trí không có sự hiện diện của các mảnh graphene.

Kết quả đánh giá khả năng kháng kiềm của composite SA-G so với màng nhựa SA sau 144 h được thể hiện ở Hình 9. Việc bổ sung graphene vào trong cấu trúc nhựa SA đã góp phần cải thiện khả năng kháng kiềm của chất nền SA. Nhựa SA không có graphene sau 144 h ngâm trong dung dịch NaOH (5%) cho thấy bề mặt bị phá hủy nghiêm trọng, các vết nứt và bong tróc xuất hiện dày đặc ở các vị trí viền ngoài của màng SA. Đối với các mẫu composite SA-G ở các hàm lượng graphene khác nhau cho thấy khả năng kháng kiềm được cải thiện đáng kể. Kết quả này một lần nữa chứng minh được khả năng kháng kiềm của các màng composite nhờ vào sự phân bố đồng đều của các mảnh graphene, góp phần tạo ra hiệu ứng “lá chắn”, kéo dài thời gian phá hủy của tác nhân thấm. Tuy nhiên, ở thời gian thử nghiệm tiêu chuẩn dành cho màng sơn nội thất, không có sự khác biệt quá lớn giữa các màng composite có hàm lượng graphene khác nhau. Các kết quả này cho nhận định khả quan về khả năng tăng cường tính chất bảo vệ trước hai tác nhân là nước và kiềm của vật liệu graphene trong cấu trúc nhựa nền polymer. Do đó, màng composite SA-G có tính chất cơ lí được tăng cường hứa hẹn tiềm năng ứng dụng cao trong lĩnh vực sơn nước.



Hình 9 (a) màng nhựa SA và composite SA-G trước khi ngâm NaOH (5%), màng nhựa SA và composite SA-G sau 144 h ngâm NaOH (5%),

4 Kết luận

Nghiên cứu này đã tổng hợp thành công vật liệu graphene bằng phương pháp bóc tách trong pha lỏng (LPE). Vật liệu graphene tổng hợp bằng phương pháp

này có kích thước trung bình ~170 nm. Bên cạnh đó, vật liệu graphene được tổng hợp bằng phương pháp LPE không chứa những sai hỏng trên bề mặt graphene và thích hợp làm vật liệu phụ gia trong tổng hợp composite. Composite SA-G được chế tạo thành công bằng phương pháp phối trộn trực tiếp trong dung dịch bằng máy khuấy tốc độ cao mà không cần bổ sung thêm các chất trợ tương hợp. Các phép phân tích tính chất cơ lý của màng composite cho thấy độ bền va đập và độ cứng được cải thiện gấp 3 lần ở mẫu SA-G1.5 khi so với màng nhựa SA không được bổ sung graphene. Bên cạnh đó, khả năng kháng nước và kháng kiềm của màng composite cũng được kiểm tra và cho thấy kết quả cải thiện đáng kể. Các kết quả

kiểm tra tính chất cơ lý trên đã chứng minh được độ bền của composite SA-G.

Tóm lại, vật liệu graphene được tổng hợp bằng phương pháp LPE đã mở ra một hướng phát triển mới trong việc sử dụng các vật liệu nano hai chiều cho ứng dụng làm vật liệu phụ gia trong công nghệ chế tạo composite. Hơn nữa, với những tính chất cơ lý được cải thiện trong vật liệu composite, graphene có tiềm năng ứng dụng làm vật liệu phụ gia trong ngành công nghiệp sơn.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu được tài trợ bởi Quỹ phát triển Khoa học và Công nghệ – Trường Đại học Nguyễn Tất Thành, mã đề tài 2022.01.27/HĐ-KHCN.

Tài liệu tham khảo

1. Li, C., Cheng, W., Yan, Z., Ge, S., Shao, Q., Naik, N., ... & Guo, Z. (2021). Soap-free styrene-acrylic/carbon nanotubes composite latex by in situ emulsion polymerization: Preparation, properties and characterizations. *Surfaces and Interfaces*, 25, 101204.
2. TCVN 10369:2014 (ISO 17895:2005). (2014). Sơn và Vecni - Xác định hàm lượng chất hữu cơ bay hơi (VOCs) trong sơn nhũ tương có hàm lượng VOCs thấp.
3. Chen, D., Ding, M., Huang, Z., & Wang, Y. (2021). Styrene-Acrylic Emulsion with “Transition Layer” for Damping Coating: Synthesis and Characterization. *Polymers*, 13(9), 1406.
4. Guan, Y., Meyers, K. P., Mendon, S. K., Hao, G., Douglas, J. R., Trigwell, S., ... & Rawlins, J. W. (2016). Ecofriendly fabrication of modified graphene oxide latex nanocomposites with high oxygen barrier performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(48), 33210-33220.
5. Wu, Y., Zhu, C., Yanchen, Z., Qiu, H., Ma, H., Gao, C., & Liu, Y. (2020). A type of silicone modified styrene-acrylate latex for weatherable coatings with improved mechanical strength and anticorrosive properties. *Reactive and Functional Polymers*, 148, 104484.
6. Yang, Y., Gao, Y., Wang, X., An, H., Liang, S., Wang, R., ... & Zhao, X. (2022). Preparation and properties of a self-crosslinking styrene acrylic emulsion using amino-functional graphene oxide as a crosslinking agent and anti-corrosion filler. *Journal of Materials Research and Technology*, 16, 1814-1823.
7. Zhong, Z., Yu, Q., Yao, H., Wu, W., Feng, W., Yu, L., & Xu, Z. (2013). Study of the styrene-acrylic emulsion modified by hydroxyl-phosphate ester and its stoving varnish. *Progress in Organic Coatings*, 76(5), 858-862.
8. Xiao, J., Qiu, Z., Yang, W., Qiu, J., Yang, T., Xu, Y., ... & Li, S. (2018). Organosilicone modification of allyl methacrylate with speier's catalyst for waterborne self-matting styrene-acrylic emulsion. *Progress in Organic Coatings*, 116, 1-6.
9. Wu, Q., Ma, H., Chen, Q., Gu, B., Li, S., & Zhu, H. (2019). Effect of silane modified styrene-acrylic emulsion on the waterproof properties of flue gas desulfurization gypsum. *Construction and Building Materials*, 197, 506-512.
10. Kozakiewicz, J., Trzaskowska, J., Domanowski, W., Kieplin, A., Ofat-Kawalec, I., Przybylski, J., ... & Sylwestrzak, K. (2020). Studies on synthesis and characterization of aqueous hybrid silicone-acrylic and acrylic-silicone dispersions and coatings. Part II. *Progress in Organic Coatings*, 138, 105297.



11. Lei, H., He, D., Guo, Y., Tang, Y., & Huang, H. (2018). Synthesis and characterization of UV-absorbing fluorine-silicone acrylic resin polymer. *Applied Surface Science*, 442, 71-77.
12. Li, S., Wang, J., Qu, W., Cheng, J., Lei, Y., Wang, D., & Zhang, F. (2020). Green synthesis and properties of an epoxy-modified oxidized starch-grafted styrene-acrylate emulsion. *European Polymer Journal*, 123, 109412.
13. Martínez-Mercado, E., Ruiz-Treviño, F. A., González-Montiel, A., Lugo-Urbe, L. E., & Flores-Santos, L. (2019). Long chain branched structures of polylactic acid through reactive extrusion with styrene-acrylic copolymers bearing epoxy functional groups. *Journal of Polymer Research*, 26, 1-10.
14. Machotova, J., Zgoni, H., Podzimek, S., Svoboda, R., Palarcik, J., & Snuparek, J. (2017). Property study of structured self-crosslinking acrylic latex binder: Effect of molar mass and particle design. *Progress in Organic Coatings*, 111, 258-266.
15. Liu, S., Gu, L., Zhao, H., Chen, J., & Yu, H. (2016). Corrosion resistance of graphene-reinforced waterborne epoxy coatings. *Journal of Materials Science & Technology*, 32(5), 425-431.
16. Guo, X., Ge, S., Wang, J., Zhang, X., Zhang, T., Lin, J., ... & Guo, Z. (2018). Waterborne acrylic resin modified with glycidyl methacrylate (GMA): Formula optimization and property analysis. *Polymer*, 143, 155-163.
17. Kausar Ayesha. (2021). Graphene to Polymer/Graphene Nanocomposites: *Emerging Research and Opportunities*.
18. Huang, H., Sheng, X., Tian, Y., Zhang, L., Chen, Y., & Zhang, X. (2020). Two-dimensional nanomaterials for anticorrosive polymeric coatings: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(35), 15424-15446.
19. Bonaccorso, F., Lombardo, A., Hasan, T., Sun, Z., Colombo, L., & Ferrari, A. C. (2012). Production and processing of graphene and 2d crystals. *Materials Today*, 15(12), 564-589.
20. Uthaisar, C., & Barone, V. (2010). Edge effects on the characteristics of Li diffusion in graphene. *Nano letters*, 10(8), 2838-2842.
21. Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F. M., Sun, Z., De, S., ... & Coleman, J. N. (2008). High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature nanotechnology*, 3(9), 563-568.
22. Fadil, Y., Thickett, S. C., Agarwal, V., & Zetterlund, P. B. (2022). Synthesis of graphene-based polymeric nanocomposites using emulsion techniques. *Progress in Polymer Science*, 125, 101476.
23. Coleman, J. N. (2013). Liquid exfoliation of defect-free graphene. *Accounts of Chemical Research*, 46(1), 14-22.
24. Lago, E., Toth, P. S., Pugliese, G., Pellegrini, V., & Bonaccorso, F. (2016). Solution blending preparation of polycarbonate/graphene composite: boosting the mechanical and electrical properties. *RSC advances*, 6(100), 97931-97940.
25. Ferrari, A. C. (2007). Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 143(1-2), 47-57.
26. Malard, L. M., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G., & Dresselhaus, M. S. (2009). Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, 473(5-6), 51-87.
27. Das, A., Chakraborty, B., & Sood, A. K. (2008). Raman spectroscopy of graphene on different substrates and influence of defects. *Bulletin of Materials Science*, 31, 579-584.
28. Ferrari, A. C., & Basko, D. M. (2013). Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*, 8(4), 235-246.
29. Meyer, J. C., Geim, A. K., Katsnelson, M. I., Novoselov, K. S., Booth, T. J., & Roth, S. (2007). The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, 446(7131), 60-63.
30. Li, Y., Luo, J., Huang, B., Jin, H., Sun, X., Cao, C., ... & Qian, Q. (2022). Fabrication of Graphene-Modified Styrene-Acrylic Emulsion by In Situ Aqueous Polymerization. *Polymers*, 14(18), 3763.
31. Jing, L. C., Wang, T., Cao, W. W., Wen, J. G., Zhao, H., Ning, Y. J., ... & Geng, H. Z. (2020). Water-based polyurethane composite anticorrosive barrier coating via enhanced dispersion of functionalized graphene oxide in the presence of acidified multi-walled carbon nanotubes. *Progress in Organic Coatings*, 146, 105734.

The role of graphene in the enhancement of chemical and mechanical properties of styrene acrylic for the application of water based paint coating

The Duy Nguyen, Truc Phuong Nguyen Tran, Duc Anh Dinh
VKTech Research Center, NTT Hi-Tech Institute, Nguyen Tat Thanh University
nguyen.duy@ntt.edu.vn

Abstract In this study, we focus on the development of Graphene and Styrene Acrylic (SA), commonly used in interior water-based paint products by stirring method. Graphene nanoflakes are produced by liquid phase exfoliation (LPE), which is a simple, efficient, and economical method for large-scale production of graphene. The results from Raman spectroscopy and SEM analysis show that Graphene has been synthesized with an average size of ~ 170 nm, has a multilayer structure, and does not appear to have defects. After that, Graphene is mixed directly into the polymer matrix via a simple solution blending process without the addition of other additives to form the SA-G composite. The Graphene nanoflakes were dispersed into the polymer matrix with a relatively low mass ratio (1.5 mg of Graphene in 1 g SA) to form a SA-graphene (G-SA) composite structure with impressive mechanical and chemical properties. In particular, the impact resistance and hardness of this composite coating increased 3 times with respect to that of pristine SA coating. Besides, the water and alkali resistance of the composite coating is more durable than that of pristine SA coating. Hence, the SA-G composite is considered as a promising material for the application of interior water-based paint products with high chemical and mechanical properties in the future.

Keywords Graphene nanoflakes, liquid phase exfoliation, Styrene Acrylic, water-based paint