

NGHIÊN CỨU, ỨNG DỤNG LỚP PHỦ CHẮN SÓNG ĐIỆN TỪ TRÊN CƠ SỞ COMPOZIT PHA TRỘN ỐNG NANO CACBON

HOÀNG ANH SƠN

Viện Khoa học Vật liệu

Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

Ngoài khả năng gia cường tính chất cơ lý, bền môi trường, việc ứng dụng ống nano cacbon (CNTs) đã cho phép chế tạo được các lớp phủ chắn sóng điện từ trên cơ sở các polyme polymethylmetacrylat (PMMA), polyuretan (PU) và epoxy. Hiệu lực chắn sóng điện từ của các lớp phủ đã được xác định theo tiêu chuẩn 41 TQSB 71:2004 trên máy phân tích mạch vectơ HP E8363B tại Viện Rada, Bộ Quốc phòng. Kết quả chỉ ra rằng, lớp phủ PMMA với 25 wt. % CNTs, PU và Epoxy với 30 wt. % CNTs có thể che chắn trên 99% sóng điện từ tới. Theo tiêu chuẩn an toàn phơi nhiễm điện từ trường TCVN 3718-1:2005 của Bộ Thông tin và Truyền thông quy định mật độ dòng năng lượng cho phép dưới 2 W/m^2 , các lớp phủ này có khả năng ứng dụng để che chắn đảm bảo an toàn tại các điểm có cường độ điện từ trường vượt mức an toàn từ vài lần đến hàng chục lần.

Từ khóa: ống nano cacbon, compozit epoxy/MWCNTs, lớp phủ PMMA/MWCNTs, lớp phủ PU/MWCNTs, hiệu lực chắn sóng điện từ, an toàn phơi nhiễm điện từ trường.

STUDY AND APPLICATION ON ELECTROMAGNETIC SHIELDING BASED ON THE BLEND OF COMPOSITES AND CARBON NANOTUBES

Summary

Multi walled carbon nanotubes (MWCNT) have filled epoxy and polymer (polymethyl methacrylate, polyurethane) (PMMA, PU) coatings prepared by mechanical grinding with the use of a planetary ball mill. Electromagnetic shielding effectiveness, electromagnetic absorption and reflection properties of the materials have been investigated according to the standard 41 TQSB 71:2004 by a network analyzer (HP E8363B). The experimental results showed that at MWCNT loadings higher than 25 wt. %, epoxy/MWCNT and PMMA, PU coatings have also exhibited the full capability of shielding more than 99% electromagnetic radiation at the 100 MHz-12 GHz frequency range. According to the safety standard of electromagnetic exposure TCVN 3718-1:2005 of Ministry of information and communications the allowed values of energy flux density (S) is less than 2 W/m^2 , so these coating layers will ensure safety for people and equipment working in areas where S is outmarch security level by ten times.

Keywords: carbon nanotubes, epoxy/MWCNTs composites, PMMA/MWCNTs coatings, electromagnetic shielding effectiveness, ensure safety to exposure in electromagnetic fields.

Mở đầu

Sự phát triển không ngừng của các ngành viễn thông, truyền hình, điện - điện tử, điện công nghiệp... đã và đang tạo ra các bức xạ điện từ vô cùng phức tạp, có những nguy hại tiềm ẩn đối với sức khỏe của con người [1]. Tác động của điện từ trường lên cơ thể con người thể hiện qua chứng rối loạn chức năng của hệ thần kinh trung ương, cảm giác làm tăng sự mệt mỏi của cơ thể, đau đầu... Trường siêu cao tần có thể tác động đến mắt dẫn đến bệnh đục thủy tinh, sự chiếu phóng xạ ngắn ở cường độ yếu nhưng lặp đi lặp lại có thể dẫn đến rối loạn chức năng của hệ thần kinh trung ương.

Trước tình hình phát triển mạnh mẽ của công nghệ thông

tin (viễn thông và truyền hình), vấn đề an toàn phơi nhiễm bức xạ điện từ đã được Nhà nước và người dân quan tâm hơn. Bộ Thông tin và Truyền thông đã công bố bắt buộc áp dụng Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 3718-1:2005 về quản lý an toàn trong trường điện từ tần số vô tuyến (Quyết định số 19/2006/QĐ-BBCVT của Bộ trưởng Bộ Bưu chính Viễn thông). Với việc bắt buộc áp dụng TCVN này, giá trị mật độ dòng năng lượng (S) quy định đối với các trạm thu phát di động (BTS) là 2 W/m^2 . Tuy nhiên, giá trị này đang được xem xét điều chỉnh cho phù hợp vì Trung Quốc quy định giá trị S là $0,4 \text{ W/m}^2$, hay Nga quy định giá trị S chỉ $0,1 \text{ W/m}^2$.

Trong số các vật liệu có khả năng che chắn sóng điện từ có thể vừa đảm bảo được yêu cầu điều chỉnh mức độ chắn, vừa có phương án thi công đơn giản, tiện lợi tại bất cứ vị trí hay đối tượng cần che chắn nào thì các vật liệu phủ từ polymer được xem là lựa chọn tối ưu. Đặc biệt, từ khi phát hiện ra ống nano cacbon (CNTs) đã có những bước tiến vượt bậc trong vấn đề phát triển ứng dụng lớp phủ loại này. Vật liệu CNTs bao gồm cả đơn vách và đa vách có các tính chất vật lý vượt trội so với các vật liệu thông thường khác, nhẹ hơn thép 6 lần nhưng lại bền hơn hàng chục lần, chịu nhiệt độ cao rất tốt ($\sim 2.800^\circ\text{C}$ trong chân không, $\sim 700^\circ\text{C}$ trong không khí), có tính đàn hồi tốt, độ dẫn nhiệt cao... và đặc biệt rất trơ trong các môi trường hóa chất [2]. Do vậy CNTs đã được tiên liệu sử dụng để chế tạo các vật liệu compozit thế hệ mới cả trên nền polyme và ceramic tạo ra các vật liệu tiềm năng có các tính chất cơ, điện, chắn hoặc hấp thụ sóng điện từ hơn hẳn so với việc sử dụng các chất truyền thống khác như than cacbon hay bột kim loại nguyên chất. Cơ sở đầu tiên chế tạo thành công CNTs ở Việt Nam là Viện Khoa học Vật liệu (IMS) thuộc Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Năm 2010, công trình "Nghiên cứu chế tạo vật liệu CNTs" của Viện đã đoạt giải nhất VIFOTEC. Hiện nay, Viện đang xúc tiến sản xuất CNTs với số lượng lớn và tiến tới thương mại hóa sản phẩm. Vấn đề đặt ra tiếp theo là: *có thể ứng dụng CNTs như thế nào với tình hình khoa học công nghệ và nhu cầu thực tiễn tại nước ta hiện nay?*

Như trên đã phân tích, sử dụng các vật liệu chắn mang lại hiệu quả cao và thuận tiện khi sử dụng. Tùy thuộc vào đối tượng cần được che chắn (nhà ở, cơ sở nghiên cứu, trường học, bệnh viện, đài phát thanh...) và điều kiện môi trường che chắn (độ ẩm, hóa chất) mà chúng ta sử dụng các sản phẩm sơn hoặc tấm compozit có tính năng khác nhau. Tuy nhiên, lớp phủ và vật liệu compozit pha trộn CNTs không thể chế tạo được bằng các phương pháp thông thường bởi CNTs ở tất cả các dạng đều rất khó phân tán trong môi trường hữu cơ. Vì vậy, cần phải nghiên cứu một cách toàn diện trên cơ sở các phương pháp biến

tính để khắc phục nhược điểm, tạo ra sự tác động cũng như ảnh hưởng lẫn nhau tốt nhất giữa CNTs và pha nền hoặc dung môi. Đồng thời khảo sát trên nhiều đối tượng polyme, từ thông dụng (một thành phần - PMMA) đến phức tạp hơn, có tính năng tốt hơn (hai thành phần - PU, epoxy).

Thực nghiệm

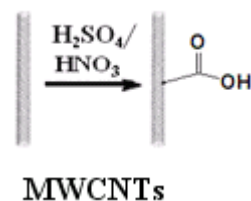
Nguyên liệu, hóa chất và thiết bị

- Nhựa PMMA ACRYREX (Đài Loan), tỷ trọng $1,19 \text{ g/cm}^3$.
- Nhựa PU (Nhật Bản), hàm lượng chất rắn 49%; chất đóng rắn polyisocyanat, tỷ lệ pha 1/9 theo thể tích.
- Nhựa epoxy EPIKOTE 828 (Hexion, Mỹ), đương lượng epoxy 185-192, tỷ trọng $1,16 \text{ g/cm}^3$; chất đóng rắn amidoamin EPICURE 3090, chỉ số amin 230-260, độ nhớt ở 25°C 30-60P.
- CNTs đa vách (Viện Khoa học Vật liệu), đường kính ống 10-50 nm, chiều dài ống 1-10 μm . Trong đó, CNTs > 90%; cacbon vô định hình < 6%; Fe: 2,68%; Al: 0,26%; Si: 0,73%.
- Dung môi: copon PMMA thinner, etanol, axeton, xylene.
- Các thiết bị chính phục vụ nghiên cứu bao gồm: máy nghiền bi hành tinh Fritchs độ mịn < $1 \mu\text{m}$; máy rung siêu âm; máy khuấy cơ tốc độ tối đa 2.000 vòng/phút; tủ sấy chân không; máy nén khí phun sơn.

Phương pháp chế tạo

Chức hóa CNTs:

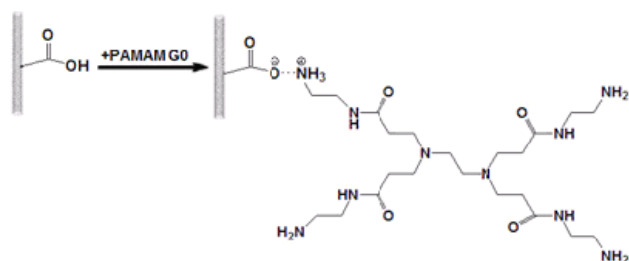
- Giai đoạn oxy hóa: phương pháp cộng hóa trị là phương pháp xử lý mà thường gây ra sự đứt gãy bề mặt của CNTs, nó phá vỡ hệ thống điện tử π và bề gãy liên kết σ để hợp nhất các dạng bề mặt CNTs [3-5]. Ưu điểm của phương pháp này là cải thiện sự liên kết giữa CNTs và vật liệu mang (liên kết chéo), nâng cao khả năng phân tán CNTs trong pha nền.



Trước tiên, CNTs được oxy hóa bằng hỗn hợp axit (HNO_3 và H_2SO_4 đậm đặc theo tỷ lệ 1:3) trong cốc thủy tinh đặt trong máy rung siêu âm thời gian khoảng 3 h. Sau

đó, dùng nước khử ion rửa sạch lượng axit dư trên CNTs đến trung tính với sự trợ giúp của bơm hút chân không. Thu hồi CNTs đã oxy hóa (O-CNTs) và đem sấy ở 70°C, áp suất 100 mBar cho tới khô.

- Giai đoạn chức hóa: CNTs sau oxy hóa có thể biến tính sâu hơn bằng cộng hóa trị chức hóa với các nhóm chức hóa học khác nhau. Phương pháp điển hình được sử dụng là phương pháp trực tiếp gắn với nhóm chức amin của polymer phân nhánh (dendrimer).



Ở phương pháp gắn trực tiếp, O-CNTs được khuấy trộn trực tiếp với các phân tử polyamidoamine phân nhánh (PAMAM dendrimer) với tỷ lệ 2 nhóm cacboxylic axit/1 phân tử PAMAM trong dung môi axeton với sự trợ giúp của rung siêu âm. Nhờ sự tương hỗ điện tử giữa các nhóm cacboxylic axit này và 4 nhóm amin trong phân tử PAMAM, các nhóm amin sẽ ghép lên trên bề mặt của CNTs [4].

Chế tạo sơn PMMA một thành phần pha trộn CNTs: CNTs biến tính bởi phương pháp cộng hóa trị ở giai đoạn 1 (oxy hóa) tạo thành CNTs với các nhóm cacboxyl (-COOH) gắn trên bề mặt ống. Vì vậy, chúng tương thích rất tốt với nhựa PMMA cũng có cấu tạo phân tử là các nhóm COO- trong mạch phân tử. Phương pháp chế tạo được thực hiện như sau: CNTs - oxy hóa được đưa vào cối nghiền của máy nghiền bi hành tinh cùng với nhựa PMMA, chất hóa dẻo và dung môi. Tiến hành nghiền trong 3 h với vận tốc quay của động cơ 300 vòng/phút [3-5].

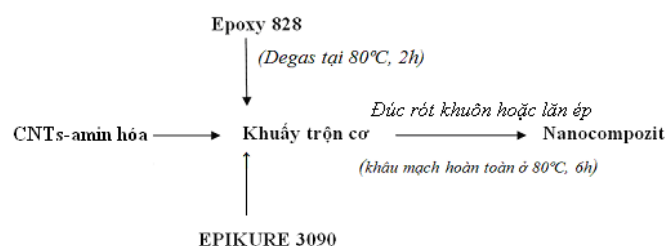
Bảng 1: thành phần sơn PMMA/CNTs

Thành phần	Phần khối lượng
PMMA	100
CNTs - oxy hóa	Thay đổi từ 0, 1, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30
Dung môi - Hỗn hợp xylen/axeton	Thay đổi để đạt độ nhớt phù hợp

Chế tạo sơn PU hai thành phần pha trộn CNTs: tương tự như trên, CNTs - oxy hóa với các nhóm cacboxyl trên bề mặt tương thích rất tốt với thành phần thứ nhất của PU mà thực chất là các polyol. Phương pháp chế tạo được lựa chọn như sau: CNTs - oxy hóa được phân tán vào nhựa

PU và đem nghiền bằng máy nghiền bi hành tinh trong 3 h. Tốc độ nghiền 300 vòng/phút. Hỗn hợp thu được sau nghiền trước khi đem sơn phủ được trộn với chất đóng rắn (thành phần thứ hai, polyisocyanat) theo tỷ lệ nhất định (1/9 theo thể tích của PU) [6].

Chế tạo vật liệu nanocomposit trên cơ sở nhựa epoxy pha trộn CNTs: phương pháp này khác biệt với phương pháp chế tạo sơn một thành phần và hai thành phần ở chỗ để CNTs phân tán vào trong nhựa epoxy cần phải biến tính sâu hơn bằng giai đoạn chức hóa bởi PAMAM. Khi đó, các nhóm amin gắn trên bề mặt ống không những giúp CNTs phân tán tốt trong nhựa nền epoxy mà còn có khả năng tham gia vào phản ứng khâu mạch của nhựa nền.



CNTs amin hóa được phân tán vào nhựa epoxy Epikote 828 (mà trước đó đã được đuổi khí (degas) ở 80°C trong thời gian 2 h) với sự trợ giúp của máy khuấy cơ tốc độ cao (800-1.000 vòng/phút) cho đến khi được một hỗn hợp đồng nhất. Hỗn hợp này đem trộn với chất đóng rắn EPIKURE 3090 theo tỷ lệ đã định (tỷ lệ khối lượng epikote 828/epikure 3090 là 4/1). Điều đáng lưu ý là thời gian gel hóa của hỗn hợp epoxy/chất đóng rắn chỉ trong vòng 60 phút ở điều kiện thường và có thể nhanh hơn nếu nhiệt độ môi trường cao. Vì vậy, việc gia công tạo sản phẩm cần được thực hiện ngay và kết thúc trong khoảng thời gian này. Thời gian đóng rắn của hỗn hợp kéo dài khoảng 24 h, đóng rắn hoàn toàn diễn ra sau vài chục giờ nữa. Để giảm bớt thời gian đóng rắn hoàn toàn có thể đem sấy sản phẩm ở nhiệt độ 80°C trong thời gian 6 h [3, 5].

Phương pháp nghiên cứu và thử nghiệm

Cấu trúc hình thái của vật liệu được xác định bởi phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM); độ bám dính của màng sơn được xác định bởi dụng cụ ERICHSEN model 295/I theo tiêu chuẩn DIN 53151; độ bền va đập của màng được xác định trên dụng cụ ERICHSEN model 304 theo tiêu chuẩn ASTM 2794; độ cứng tương đối được xác định trên dụng cụ dạng con lắc ERICHSEN model 229 theo tiêu chuẩn ISO 1522; độ bền uốn của màng sơn được xác định trên dụng cụ ERICHSEN model 266 theo tiêu chuẩn ASTM 1737.

- Độ bền kéo của vật liệu composit được xác định theo

tiêu chuẩn ISO 3268 1978 (E) trên máy đo Tinius Olsen H100KT Hounfield (Anh); độ bền va đập Charpy được xác định theo tiêu chuẩn ISO 179-1993 trên máy RADMANA ITR - 2000 (Úc).

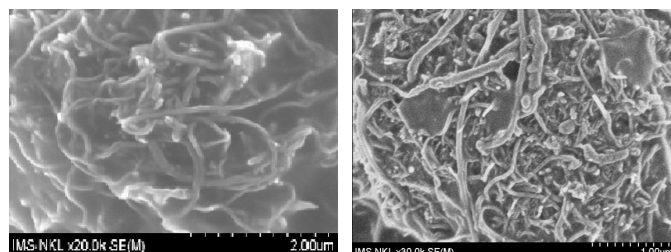
- Điện trở suất, độ dẫn điện của vật liệu được đo trên máy đo điện trở suất TeraOhmeter TO-3.

- Hiệu lực chắn sóng điện từ (shielding effectiveness - SE) được xác định trên máy phân tích vạch vectơ HP 8270D theo tiêu chuẩn ASTM D 4953-89 tại Viện Rada, Bộ Quốc phòng.

Kết quả và thảo luận

Tính chất của sơn một thành phần

Ảnh hưởng của hàm lượng CNTs đến tính chất cơ lý của sơn PMMA/CNTs: CNTs sau khi biến tính được phân tán bằng phương pháp nghiền trong máy nghiền bi hành tinh đạt được sự phân bố đồng đều trong màng sơn ở tất cả các hàm lượng khảo sát (từ 1 đến 30 wt. %). Mật độ phân bố của CNTs tăng theo sự tăng của hàm lượng, ở hàm lượng 25 wt. % CNTs sắp xếp như một mạng nhện với các thanh đan vào nhau; còn với hàm lượng 30 wt. %, các thanh CNTs đa phần tiếp xúc theo kiểu trùng, chập vào nhau (hình 1).



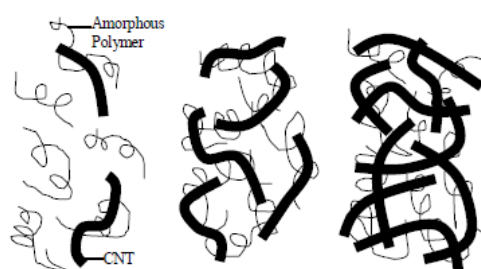
Hình 1: ảnh SEM màng phủ PMMA/CNTs (a - CNTs 25%; b - CNTs 30%)

Ảnh hưởng của hàm lượng CNTs đến các tính chất cơ học của lớp phủ PMMA/CNTs (bảng 2): khả năng bám dính của lớp phủ PMMA/CNTs nói chung giảm khi tăng hàm lượng CNTs. Ở hàm lượng CNTs trong khoảng từ 1 đến 10 wt. %, độ bám dính của lớp phủ PMMA/CNTs rất tốt (điểm 1). Sau đó độ bám dính của lớp phủ suy giảm và đặc biệt ở hàm lượng CNTs 30 wt. % giá trị này suy giảm mạnh, chỉ đạt mức trung bình (điểm 3). Độ bền va đập của lớp phủ PMMA/CNTs tăng khi hàm lượng CNTs trong khoảng từ 0 đến 10% và đạt giá trị cao nhất ở hàm lượng CNTs 10 wt. %. Sau đó giá trị này giảm dần, tuy nhiên ở hàm lượng CNTs 25 wt. %, nó vẫn đạt yêu cầu theo TCVN (> 45 kg.cm). Đáng chú ý hơn cả là sự thay đổi độ cứng của màng phủ khi có sự gia cường của CNTs. Độ cứng của màng được gia tăng, đạt khoảng 150% ở hàm lượng CNTs là 25 wt. %.

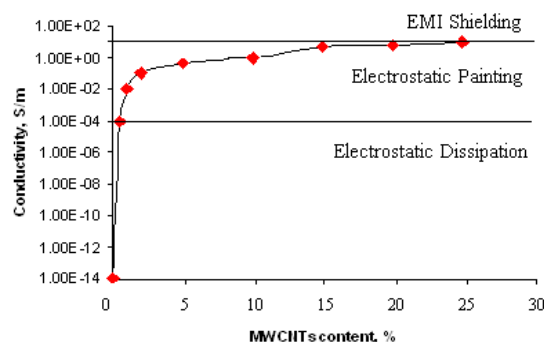
Bảng 2: tính chất cơ học của lớp phủ PMMA/CNTs

Tên mẫu (tương ứng với wt. % CNTs)	Độ bám dính (điểm)	Độ bền va đập (kg.cm)	Độ bền uốn (mm)	Độ cứng (%)
M0	1	42	1	32
M1	1	44	1	37
M3	1	50	1	40
M5	1	56	1	51
M10	1	58	1	83
M15	2	52	1	106
M20	2	50	2	128
M25	2	47	2	149
M30	3	40	4	127

Ảnh hưởng của hàm lượng CNTs đến tính chất điện và che chắn điện từ trường của màng phủ PMMA/CNTs:



Hình 2: các kiểu phân tán quyết định đến tính dẫn điện của polymer/CNTs



Hình 3: tính dẫn điện của lớp phủ PMMA/CNTs

Thông thường người ta coi vật liệu dẫn là vật liệu có trở kháng khoảng vài chục Ω .cm, vật liệu cách điện có trở kháng trên $10^6 \Omega$.cm. Đối với những ứng dụng cách điện quan trọng, đặc biệt những ứng dụng với điện thế cao hay dòng điện lớn thì trở kháng trên $10^{12} \Omega$.cm. Đối với màng sơn polymer/CNTs, để đạt được ngưỡng thẩm qua điện và trở thành dẫn điện thì sự tiếp xúc hoặc sự trùng (chập) của CNTs như một ô mạng liên tục là không cần thiết. Các ống nano không cần tiếp xúc vật lý với nhau mà chỉ cần phân tán đạt mức độ để xuất hiện hiệu ứng tunnel (đường hầm), khi đó các electron có thể dịch chuyển từ chỗ này đến chỗ kia, cơ chế này bắt buộc khoảng cách giữa các ống CNTs phải nhỏ hơn đường kính của ống [3, 7].

Kết quả khảo sát tính chất điện của lớp phủ PMMA/CNTs cho thấy, khi chưa có CNTs màng PMMA không dẫn điện. Khi tăng hàm lượng CNTs từ 1 lên 5 wt. % thì độ dẫn điện của màng PMMA/CNTs tăng lên rõ rệt (tăng trên 8 bậc). Trong khoảng hàm lượng CNTs từ 10 đến 20 wt. %, độ dẫn điện của màng không có sự thay đổi nhiều, tuy nhiên bắt đầu với 25 wt. % CNTs, độ dẫn điện của màng đạt ~ 10 S/m, tức là khi đó màng sơn gần như là một loại vật liệu chắn sóng điện từ lý tưởng (điều này sẽ được chứng minh ở các khả năng che chắn sóng điện từ của lớp phủ).

Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng CNTs đến hiệu lực chắn sóng điện từ của lớp phủ PMMA/CNTs quét trên các mẫu thử nghiệm (bìa caton, kích thước 100 x 70 x 1 mm) với chiều dày lớp phủ khoảng 100 μ m (tương đương 3 lớp quét sơn) bằng máy phân tích vạch vectơ HP 8720D theo TC 41TQSB 71:2004, cho kết quả trong bảng 3.

Bảng 3: hiệu lực chắn sóng điện từ của lớp phủ PMMA/CNTs

Tên mẫu (hàm lượng CNTs)	Hiệu lực chắn trung bình ở dải 100 MHz-3 GHz (dB)	Hiệu lực chắn trung bình ở dải X-band (dB)
M0	0,05	0,02
M1	1,39	0,99
M3	2,83	2,18
M5	3,53	2,64
M10	12,47	11,58
M15	13,61	12,24
M20	18,22	17,64
M25	31,66	31,2
M30	32,38	31,89

Hiệu lực chắn sóng điện từ của lớp phủ PMMA/CNTs phụ thuộc chặt chẽ vào tính dẫn điện của nó. Như vậy, khi tăng hàm lượng CNTs hiệu lực chắn sóng điện từ của vật liệu tăng. Tuy nhiên, ban đầu khi tăng hàm lượng CNTs (ở khoảng 0-10%) hiệu lực chắn tăng không đáng kể. Chỉ khi hàm lượng CNTs đủ lớn (khoảng 25 wt. %), trong vật liệu xuất hiện hiệu ứng tunnel, độ dẫn điện của vật liệu ≥ 10 S/cm, hiệu lực chắn của lớp phủ tăng đột biến và đạt mức trung bình là 31,66 dB.

$$SE = 31,2 \text{ dB} = 10\log|P_1/P_2|$$

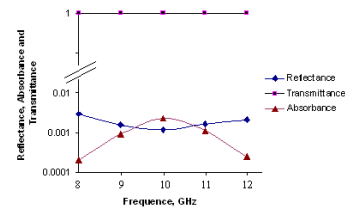
(P_1 và P_2 là cường độ sóng điện từ tới và cường độ sóng điện từ truyền qua).

$$P1/P2 = 10^{3,12} = 1318,26$$

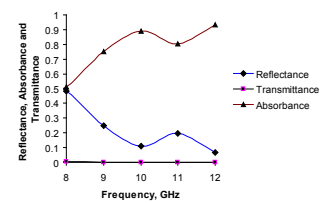
Có thể thấy, cường độ sóng điện từ truyền qua chỉ bằng 1/1318,26 (0,076%) cường độ sóng điện từ tới, nghĩa là lớp phủ PMMA/CNTs này có khả năng che chắn 99,9% sóng điện từ [3-5].

Phân tích các thành phần của sóng điện từ đối với lớp phủ này cho thấy, cơ chế chắn sóng điện từ của nó dựa trên cơ sở của cả hai cơ chế hấp thụ và phản xạ. Trong

đó, khả năng hấp thụ cao nhất có thể đạt trên 90% tại tần số 12 GHz, thấp nhất khoảng 50% tại tần số 8 GHz. Khả năng phản xạ tương ứng của lớp phủ khi đó là khoảng 10% tại 12 GHz và $\approx 50\%$ tại 8 GHz (hình 4 và 5).



Hình 4: hệ số phản xạ, hấp thụ và truyền qua của sóng điện từ đối với màng sơn PMMA (không có CNTs)

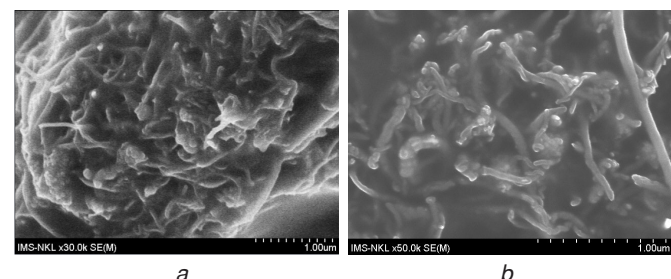


Hình 5: hệ số phản xạ, hấp thụ và truyền qua của sóng điện từ đối với màng sơn PMMA pha trộn 25 wt. % CNTs

Việc khảo sát ảnh hưởng của độ dày lớp phủ đến hiệu lực chắn sóng điện từ được tiến hành trên hai mẫu thí nghiệm: một mẫu được phủ một mặt bởi 3 lớp quét có chiều dày tổng cộng khoảng 100 μ m; mẫu kia được sơn cả hai mặt trong đó mỗi mặt phủ có chiều dày khoảng 100 μ m (chiều dày tổng cộng khoảng 200 μ m). Tất cả các lớp phủ đều được gia công bởi hỗn hợp PMMA/CNTs có hàm lượng CNTs là 25%. Kết quả cho thấy, hiệu lực chắn sóng điện từ trung bình tăng khi số lớp phủ tăng, nghĩa là tăng độ dày lớp phủ. Tuy nhiên mức độ tăng không đáng kể (khoảng 3-5%). Điều này chứng tỏ muốn cải thiện rõ rệt hiệu lực chắn sóng điện từ của vật liệu, đặc biệt nếu để nhằm các mục đích che chắn tuyệt đối thì cơ bản là phải cải thiện chất lượng của lớp sơn phủ.

Tính chất của sơn hai thành phần PU pha trộn CNTs

Ảnh hưởng của CNTs đến tính chất cơ lý của sơn PU/CNTs: tương tự như với PMMA, CNTs biến tính phân tán rất tốt trong nền nhựa PU. Điều khác biệt ở đây (tuy rất khó nhận thấy) là mật độ cũng như khoảng cách giữa các ống, nghĩa là mức độ phân tán kém hơn. Nguyên nhân do PU là nhựa hai thành phần trong khi phương pháp chế tạo (bằng máy nghiền hành tinh) chỉ cho phép CNTs phân tán trong thành phần thứ nhất (polyol), thành phần thứ hai



Hình 6: ảnh SEM - cấu trúc hình thái của lớp phủ PU/CNTs (a - hàm lượng CNTs 25 wt. %; b - CNTs 30 wt. %)

(chất đóng rắn, chiếm tỉ lệ 1/9) chỉ được phối trộn trước khi gia công lớp phủ bởi kỹ thuật khuấy cơ học. Do vậy xảy ra sự phân bố lại CNTs trong toàn hỗn hợp, mức độ phân tán có phần hạn chế hơn so với trong PMMA.

Ảnh hưởng của CNTs đến tính chất cơ học của lớp phủ PU/CNTs: tính bám dính của lớp phủ PU/CNTs giảm dần khi tăng hàm lượng CNTs. Độ bền va đập của lớp phủ tăng khi hàm lượng CNTs tăng trong khoảng từ 0 đến 10%, sau đó giá trị này giảm dần và đạt mức thấp nhất khi hàm lượng CNTs bằng 30 wt. %. Tuy nhiên, độ cứng của lớp phủ lại được gia tăng đáng kể khi có sự gia cường của CNTs. Độ cứng có thể tăng đến trên 166% ở hàm lượng CNTs 25 wt. % (bảng 4).

Bảng 4: tính chất cơ học của lớp phủ PU/CNTs

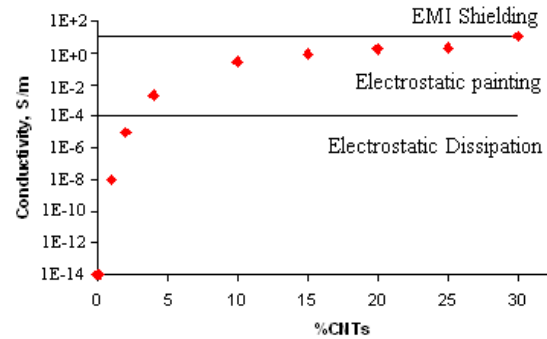
Tên mẫu (tương ứng với hàm lượng % khối lượng CNTs)	Điểm	Độ bền va đập (kg.cm)	Độ bền uốn (mm)	Độ cứng (%)
M0	1	48	1	47,2
M1	1	49	1	49,5
M3	1	53	1	52,1
M5	1	57	1	83,4
M10	1	63	2	120,5
M15	2	58	2	143,1
M20	2	52	2	155,6
M25	2	50	2	166,5
M30	3	40	4	145,9

Các kết quả thử nghiệm khác cũng cho thấy, màng sơn PU gia cường bởi vật liệu CNTs không hề có các dấu hiệu phồng rộp, bong tróc, rạn nứt, thay đổi màu sắc sau các thử nghiệm trong các môi trường nước, axit, kiềm, nhiệt ẩm và bức xạ tử ngoại (bảng 5).

Bảng 5: đánh giá độ bền môi trường của màng sơn PU/CNTs

Chỉ tiêu	M0	M1	M5	M10	M15	M20	M25	M30	Tiêu chuẩn ngành
Độ bền nước (giờ)	> 72	> 72	> 72	> 72	> 72	> 72	> 72	> 72	72
Độ bền axit (giờ)	> 48	> 48	> 48	> 48	> 48	> 48	> 48	> 48	48
Độ bền kiềm (giờ)	> 48	> 48	> 48	> 48	> 48	> 48	> 48	> 48	48
Độ bền nhiệt ẩm (giờ)	> 24	> 24	> 24	> 24	> 24	> 24	> 24	> 24	24
Độ bền thời tiết (chu kì)	> 20	> 20	> 20	> 20	> 20	> 20	> 20	> 20	20

Ảnh hưởng của CNTs đến độ dẫn điện và tính chắn sóng điện từ của lớp phủ PU/CNTs: khi chưa có CNTs, màng PU hoàn toàn cách điện. Độ dẫn điện của màng PU tăng lên rõ rệt khi có mặt CNTs dù chỉ với một hàm lượng rất nhỏ là 1 wt. % (tăng khoảng 6 bậc). Ở hàm lượng CNTs từ 10 đến 25 wt. %, độ dẫn điện của màng không có sự thay đổi nhiều. Chỉ bắt đầu với 30 wt. % CNTs, độ dẫn điện của lớp phủ mới đạt đến giới hạn của vật liệu chắn sóng điện từ lý tưởng, tuy nhiên nhược điểm là khi đó các tính chất cơ lý của lớp phủ PU/CNTs bị suy giảm một cách đáng kể [4].



Hình 7: tính dẫn điện của lớp phủ PU/CNTs

Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng CNTs đến hiệu lực chắn sóng điện từ của lớp phủ PU/CNTs với chiều dày lớp phủ khoảng 100 μ m bằng máy phân tích vạch vectơ HP 8720D nhận được kết quả như trong bảng 6.

Bảng 6: hiệu lực chắn sóng điện từ của lớp phủ PU/CNTs

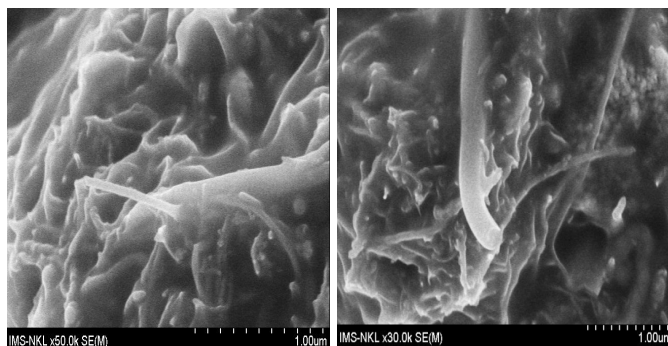
Tên mẫu	Hiệu lực chắn trung bình (dB) tại tần số 100 MHz÷3 GHz	Hiệu lực chắn trung bình (dB) tại tần số 8 GHz÷12 GHz
M0	0,05	0,02
M1	2,86	2,12
M3	6,92	6,39
M5	10,83	10,27
M10	11,96	11,58
M15	12,78	12,24
M20	15,91	15,62
M25	17,93	17,15
M30	23,56	23,32

Ở hàm lượng CNTs 25 wt. %, lớp phủ đáp ứng tất cả các yêu cầu cao về tính chất cơ lý, đồng thời có hiệu lực chắn trung bình ở cả hai dải tần số đạt trên 17 dB, nghĩa là có thể che chắn trên 98% năng lượng sóng điện từ tới. Ở hàm lượng CNTs 30 wt. %, lớp phủ có hiệu lực chắn tốt nhất, tuy nhiên không đảm bảo được một số chỉ tiêu cơ lý như độ bám dính, độ bền va đập, độ bền uốn.

Tính chất của composit epoxy/CNTs

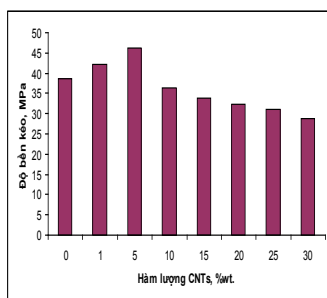
Ảnh hưởng của CNTs đến các tính chất cơ lý của vật liệu composit epoxy/CNTs: khác biệt với phương pháp chế tạo sơn một thành phần và hai thành phần ở trên, để CNTs phân tán vào trong nhựa epoxy cần phải biến tính sâu hơn bởi giai đoạn chức hóa. Do đặc thù của phương pháp chế tạo composit epoxy là phải tuyệt đối hạn chế đưa thêm dung môi pha loãng vào, trong khi đó thành phần thứ hai (chất đóng rắn) lại chiếm tỷ lệ tương đối cao (25 wt. % so với nhựa) vì vậy phương pháp phân tán CNTs trong nhựa trước hoặc trong cả hỗn hợp bằng nghiên bi hành tinh là không thích hợp, đặc biệt là khi hàm lượng CNTs lớn. Phương pháp khuấy trộn cơ học

bằng máy khuấy với tốc độ cao là thích hợp nhất, tuy nhiên sau khi đưa chất đông rắn vào phải chú ý thời gian khuấy và gia công sản phẩm composit xong trước khi hỗn hợp bị gel hóa (hạn chế thời gian trong vòng 30-60 phút). Do vậy, có thể thấy mức độ phân tán của CNTs trong trường hợp này kém đồng đều hơn so với trong nền nhựa PMMA và nền nhựa PU.

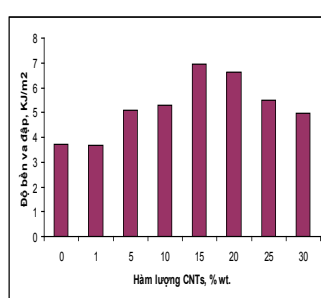


Hình 8: ảnh SEM - cấu trúc hình thái của vật liệu composit epoxy/CNTs
(a - hàm lượng CNTs 25 wt. %; b - CNTs 30 wt. %)

Ảnh hưởng của CNTs đến tính chất cơ học của vật liệu composit epoxy/CNTs: độ bền kéo đứt của vật liệu composit gia cường bởi CNTs được cải thiện một cách đáng kể ở hàm lượng CNTs 5 wt. %, sau đó giá trị này suy giảm đột ngột khi tiếp tục tăng hàm lượng CNTs và ổn định dần trong khoảng hàm lượng CNTs từ 10-30 wt.% (hình 9). Độ bền va đập của vật liệu tăng trong khoảng hàm lượng CNTs từ 1 đến 15 wt. %, sau đó giảm dần nhưng mức độ suy giảm không nhiều (hình 10).

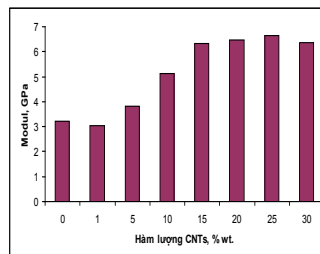


Hình 9: độ bền kéo của vật liệu composit epoxy/CNTs

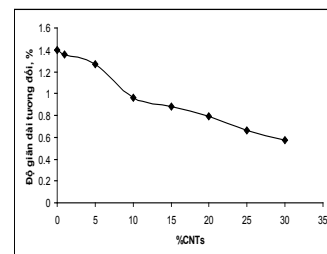


Hình 10: độ bền va đập của vật liệu composit epoxy/CNTs

Vật liệu composit epoxy/CNTs có giá trị modul đàn hồi khi kéo khá cao. Modul đàn hồi của vật liệu đạt giá trị từ 4 đến 6 GPa trong khoảng hàm lượng CNTs từ 5 đến 30 wt. % (hình 11). Biến dạng khi kéo của vật liệu rất nhỏ, độ giãn dài tương đối của vật liệu khi kéo trung bình dưới 1% (hình 12).

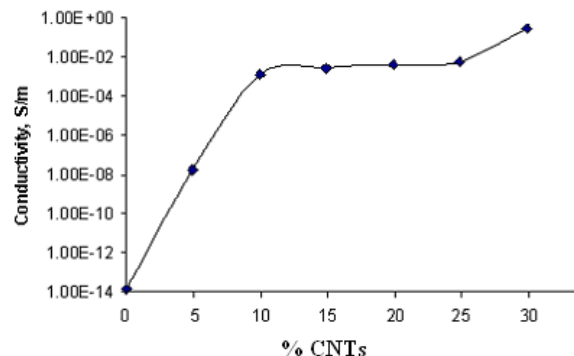


Hình 11: modul đàn hồi của vật liệu composit epoxy/CNTs



Hình 12: độ giãn dài tương đối khi kéo của vật liệu composit epoxy/CNTs

Ảnh hưởng của CNTs đến tính chất điện và chấn sóng điện từ của vật liệu composit epoxy/CNTs: độ dẫn điện của vật liệu composit epoxy/CNT tăng lên khoảng 6 bậc với hàm lượng CNTs khoảng 5 wt. %. Ở hàm lượng CNTs 30 wt. %, độ dẫn điện của composit $\sim 10^{-1}$ S/m, tuy nhiên vẫn chưa đạt đến ngưỡng độ dẫn của vật liệu chấn sóng điện từ lý tưởng. Nghĩa là phương pháp phân tán bằng khuấy trộn cơ học dù với tốc độ khuấy rất cao nhưng vẫn còn nhiều hạn chế và thực sự chưa đủ để giúp phân tán CNTs đến mức độ xuất hiện hiệu ứng xuyên hầm trong vật liệu [3].



Hình 13: tính dẫn điện của vật liệu composit epoxy/CNTs

Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng CNTs đến hiệu lực chấn sóng điện từ của composit epoxy/CNTs qua các mẫu thử nghiệm có kích thước 100 x 70 x 2 mm bằng máy phân tích vạch vectơ HP 8720D, kết quả thu được như trong bảng 7.

Bảng 7: hiệu lực chấn sóng điện từ của vật liệu

Hàm lượng CNTs (wt.%)	Hiệu lực chấn trung bình (dB) tại tần số 100 MHz±3 GHz	Hiệu lực chấn trung bình (dB) tại tần số 8 GHz±12 GHz
0	0 (0,05)	0 (0,02)
3	5,86	6,26
5	7,92	7,39
10	13,83	14,27
15	14,96	16,58
20	17,78	18,24
25	18,32	18,56
30	23,31	24,06

Hiệu lực chắn sóng điện từ của vật liệu đạt giá trị cao nhất ở hàm lượng CNTs bằng 30 wt. %. Khi đó hiệu lực chắn ở cả hai dải đo trung bình đạt xấp xỉ 24 dB, vật liệu có khả năng che chắn 99,7% sóng điện từ. Ảnh hưởng của độ dày mẫu thử nghiệm đối với hiệu lực chắn cũng không có sự thay đổi đáng kể. Mẫu vật liệu thử nghiệm có hàm lượng CNTs 30% dày 2 mm cho hiệu lực chắn trung bình đạt 24,06 dB. Cũng với vật liệu này với chiều dày gấp đôi (4 mm), hiệu lực chắn chỉ tăng thêm khoảng 5%.

Định hướng ứng dụng

Hiệu lực chắn sóng điện từ của sơn PMMA/CNTs so với một số loại sơn đã được thương mại hóa có cùng nguồn gốc polyme được thống kê trong bảng 8.

Bảng 8: Hiệu lực chắn sóng điện từ của sơn PMMA/CNTs so với một số loại sơn

Tiêu chí so sánh	Sơn chắn sóng điện từ của Đức: HSF 54, HSF 55, HSF 65, HSF 91, NSF 34	Sơn acrylic pha trộn bột nickel của Trung Quốc	Sơn PMMA/CNTs - sản phẩm của đề tài
Chất gia cường chính	Nano Cacbon	Bột Niken kim loại	CNTs (MWCNTs - Viện Khoa học Vật liệu)
Môi trường hóa chất hoặc xâm thực	Bền	Dễ bị oxy hóa	Bền
Hiệu lực chắn	27 - 40 dB	30 - 50 dB	> 30 dB
Giá thành	50 - 160 EUR/lit (kg)	30 - 40 USD/kg	~ 26 USD/kg. Trong đó: CNTs (25% - tính theo hàm lượng phần khô của nhựa): 60 g x 0,4 \$/g = 24 \$; Nhựa 0,3 kg x 5 \$/kg = 1,5 \$; Dung môi + phụ gia: 0,6 kg x 1\$/kg = 0,6 \$.

Các dữ liệu kể trên là cơ sở tin cậy về khả năng ứng dụng cũng như mức độ cạnh tranh của các sản phẩm của đề tài để nhằm mục đích che chắn bảo đảm an toàn thiết bị và con người trong các định hướng như sau:

- Trong sản xuất công nghiệp: đảm bảo an toàn phơi nhiễm điện từ trường gây ra bởi các thiết bị siêu cao tần.
- Trong môi trường sống: đảm bảo an toàn phơi nhiễm điện từ trường ở các khu dân cư nằm trong vùng chịu ảnh hưởng của sóng điện từ gây ra bởi các đài phát thanh truyền hình, trạm thu phát tín hiệu viễn thông (BTS).
- Trong quốc phòng, an ninh: đảm bảo an toàn phơi nhiễm điện từ trường gây ra bởi các trạm rada quân đội (rada cảnh giới, rada tên lửa).

Phần lớn các loại rada quân sự tuy làm việc ở các tần số khác nhau, bước sóng khác nhau nhưng đều phát ở công suất rất lớn, từ vài trăm đến hàng nghìn kW. Cường độ sóng điện từ tỏa ra xung quanh tại điểm phát phụ thuộc vào cánh sóng (kính thước, độ cong...) tuy nhiên nói chung có thể thấy là cường độ sóng điện từ tại nơi phát khá lớn và ảnh hưởng đến sức khỏe của người vận hành thiết bị (đặc biệt là cán bộ chiến sĩ thường xuyên túc trực tại đơn vị). Vì vậy có thể sử dụng tấm chắn composit và sơn phủ nhà ở chiến sĩ để phòng, tránh các tác động của sóng điện từ.

Kết luận

- Đã lựa chọn được phương pháp phù hợp để biến tính CNTs, tạo ra sự ảnh hưởng lẫn nhau tốt nhất giữa CNTs và

các polyme nhựa nền. Chế tạo được sơn PMMA một thành phần, sơn PU hai thành phần pha trộn CNTs và composit epoxy/CNTs.

- Các tính chất cơ học của lớp phủ PMMA và PU, của vật liệu composit epoxy được cải thiện đáng kể khi có mặt của CNTs. Các giá trị này tăng mạnh nhất trong khoảng hàm lượng CNTs tăng từ 1 đến 10%, sau đó có xu hướng giảm nhưng vẫn tương đối ổn định. Đặc biệt, lớp phủ PU/CNTs còn có tính năng bền thời tiết, khí hậu và môi trường giàu tia tử ngoại, vật liệu composit epoxy/CNTs có khả năng chịu các môi trường ăn mòn mạnh như muối, kiềm và axit.

- Các lớp phủ PMMA, PU và composit epoxy bình thường là các vật liệu cách điện tốt. Khi có mặt của CNTs, tính dẫn điện của các vật liệu này tăng lên đột biến, cụ thể tăng 10 bậc đối với PMMA và khoảng 8 bậc đối với PU, 6 bậc với epoxy sau khi pha trộn CNTs 1 wt. %. Ở hàm lượng CNTs là 25 wt. %, độ dẫn điện của màng PMMA đạt đến ngưỡng dẫn điện của các vật liệu chắn sóng điện từ lý tưởng, màng PU và composit epoxy thì phải với hàm lượng CNTs lớn hơn (30 wt. %). Lớp phủ PMMA pha trộn 25 wt. % CNTs có hiệu lực chắn đạt trên 31 dB, khả năng che chắn trên 99,9%. Lớp phủ PU và vật liệu composit epoxy pha trộn 30 wt. % CNTs cho hiệu lực chắn khoảng 23 dB, khả năng che chắn đạt trên 99%.

- Đưa ra các khuyến nghị cụ thể cho việc định hướng ứng dụng vật liệu sơn nano cacbon trong việc bảo đảm an toàn phơi nhiễm điện từ trường đối với một số lĩnh vực sản xuất công nghiệp, đời sống xã hội và quân sự quốc phòng ■

Tài liệu tham khảo

- [1] Реферат на тему ЗАЩИТА ОТ ЭЛЕКТРО МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ, www.super-ember.narod.ru/
- [2] Darren A. Makeiff, *The Effect of Processing Parameters on the Microwave Absorption by Polyaniline/PMMA Composites*, Defence R&D Canada - Atlantic, Technical Memorandum, DRDC Atlantic TM 2004-301, January 2005.
- [3] Hoang Anh Son, Nguyen Hong Nhung, *Carbon nanotubes filled polymethylmethacrylate paint - the research methods and experimental models of shielding effectiveness electromagnetic wave*. The second asean-pakistan conference on materials science, Hanoi, Vietnam 26-27 april 2011.
- [4] Hoang Anh Son, Nguyen Hong Nhung, Bui Hung Thang, Tran Anh Tuan, Duong Van Anh, Nguyen Van Binh, *Carbon nanotubes materials and its applications to guarantee electromagnetic field exposure safety in Vietnam*. Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 4 (2013) 025012 (5pp).
- [5] Hoang Anh Son, Nguyen Hong Nhung, Bui Hung Thang, Tran Anh Tuan, Duong Van Anh, Nguyen Van Binh, *Carbon nanotubes materials and its applications to guarantee electromagnetic field exposure safety in Vietnam*. The 6th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology (IWAMSN2012).
- [6] Hoang Anh Son, *Electrical conductivity and electromagnetic interference shielding characteristics of multiwalled carbon nanotubes filled polyurethane composite films*, The 5th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology (IWAMSN2010), November 09-12, 2010.
- [7] Du F.M, Scogna R.C, Zhou W, Brand S, Fischer J.E and Winey K.I 2004, *Macromolecules* 37 9048.