

KHẢ NĂNG NÂNG CAO ĐỘ ỔN ĐỊNH KÍCH THƯỚC CỦA GỖ BẰNG SƠN POLYURETHANE PHÂN TÁN VẬT LIỆU NANO

Bùi Văn Ái, Nguyễn Duy Vượng, Hoàng Trung Hiếu
Viện Khoa học Lâm nghiệp Việt Nam

TÓM TẮT

Sơn PU (polyurethane) phân tán vật liệu TiO_2 kích thước 21nm, nhỏ hơn 100nm, và sự kết hợp của chúng (TiO_2) với 02 loại vật liệu nanoclay. Gỗ keo lai và Bồ đề được phủ mặt bằng sơn PU phân tán vật liệu nano được đánh giá khả năng gia tăng ổn định kích thước. Với màng phủ cho gỗ keo lai, sự có mặt của vật liệu nano làm giảm hiệu quả gia tăng ổn định kích thước lên hơn 50% so với màng không phân tán vật liệu. Trái lại, với gỗ Bồ đề, vật liệu nano phân tán trong màng phủ lại làm tăng hiệu quả ổn định kích thước, nhưng mức tăng cực đại cũng chỉ khoảng 16%, khi hàm lượng TiO_2 loại <100nm được phân tán ở mức 1%. Sự kết hợp của TiO_2 với nanoclay cho thấy loại clay biến tính còn giữ nguyên hoặc làm tăng hiệu quả nhưng không đáng kể, trong khi loại clay hydrophilic làm giảm hiệu quả của màng phủ đi một phần. Các kết quả thu được cho thấy, màng phủ khi được phân tán vật liệu nano nâng cao không nhiều độ ổn định kích thước gỗ.

Từ khóa: Ổn định kích thước, sơn PU nano, sơn gỗ

Dimensional stability of wood through nanomaterials dispersed polyurethane coating

Polyurethane coating containing nanomaterials of TiO_2 size 21nm and under 100nm evaluated the improvement of dimensional stability of *Acacia hybrid* and *Styrax tonkinensis* wood. With coatings for *Aacacia hybrid* wood, coatings dispersed nanomaterials reduce 50% dimensional stability of wood less than that without nanomaterials. In contrast, addition of TiO_2 into polyurethane increase dimensional stability of *Styrax tonkinensis* wood. But maximum value of ASE is approximately 16% happening when TiO_2 with size less than 100nm added. The combination of TiO_2 and nanoclay in coating only improve dimensional stability in case nanoclay modified. With hydrophilic clay, the combination reduce this property. Almost result of this study indicate that, polyurethane coating improve dimensional stability limited.

Keywords: Dimensional stability, nanocoating, wood coating

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Gỗ là vật liệu được lựa chọn sử dụng rộng rãi trong đời sống vì độ bền, thẩm mỹ và tương tác của gỗ với con người. Nhưng gỗ là vật liệu có bản chất chịu tác động do yếu tố ẩm của môi trường sử dụng. Dưới tác động của độ ẩm cao, một số loại gỗ, điển hình như keo lai bị trương nở nhiều và rất nhanh, và ngược lại cũng co rút rất mạnh khi độ ẩm môi trường xuống thấp. Co giãn gỗ có biểu hiện ra ngoài là sự thay đổi kích thước của gỗ, và thường gây ra những bất lợi trong quá trình sử dụng. Đã có nhiều kỹ thuật được nghiên cứu để nâng cao tính ổn định kích thước cho gỗ như biến tính nhiệt, biến tính hóa học, xử lý bằng các hợp chất không ưa nước để giảm khả năng hấp thụ ẩm... Với gỗ keo lai và Bò đề, các kỹ thuật đã được nghiên cứu là biến tính nhiệt (Vu Manh Tuong *et al.*, 2010; Tong Thi Phuong, 2011), hoặc xử lý bằng chuyển hóa sol gel sau khi tẩm sol của silica (Nguyễn Thị Bích Ngọc, 2012).

Không chỉ chịu tác động bởi độ ẩm khi sử dụng dưới mái che, gỗ sử dụng ngoài trời còn chịu tác động mạnh bởi nhiều yếu tố khác đặc biệt là ánh sáng mặt trời trong đó có thành phần tia tử ngoại UV. Sơn phủ cho gỗ khi sử dụng ngoài trời gần như là bắt buộc trong thực tế. Để bảo vệ gỗ khỏi tác động của ánh sáng vùng tử ngoại, sơn phủ không chỉ bền với các tác động của thời tiết mà còn phải có khả năng hấp thụ tia UV. Thông thường có tác nhân chống UV như HALS (hindered amine light stabilizer). Nhưng hiện nay, với sự xuất hiện của vật liệu nano và gắn liền với nó là công nghệ nano, việc sử dụng sơn để bảo vệ gỗ khỏi tác động của các yếu tố môi trường đặc biệt là ánh sáng có thêm một cách tiếp cận mới là sử dụng màng phủ được phân tán vật liệu nano đặc biệt là những vật liệu có

tính năng hấp thụ tia UV như TiO_2 và ZnO (Mirela Vlad Cristea *et al.*, 2010; Jayashree Salla *et al.*, 2012).

Bên cạnh chức năng hấp thụ tia UV, các vật liệu nano có mặt trong sơn còn có vai trò cải thiện các tính chất khác đặc biệt là độ bền của màng phủ qua đó kéo dài được tuổi thọ sử dụng cho sơn. Nên ngoài TiO_2 và ZnO , các vật liệu khác không có tính năng hấp thụ tia UV như SiO_2 kích thước nano và nanoclay cũng được quan tâm trong nhiều nghiên cứu gia cường cho sơn (Selamawit Mamo Fufa *et al.*, 2012).

Sơn PU (polyurethane), đặc biệt là loại 02 thành phần, là loại sử dụng phổ biến trong công nghiệp chất dẻo, chế biến gỗ, ô tô và máy bay. Trong các cách tiếp cận để gia công vào tính năng của sơn đặc biệt là các tính chất cơ học và độ bền thời tiết, cách tiếp cận công nghệ nano là cách tiếp cận thu hút nhiều nghiên cứu nhất hiện nay (S.M. Mirabedini *et al.*, 2012). Cách tiếp cận này được thực hiện bằng phân tán bền các hạt nano, chủ yếu là các oxit, vào sơn. Các vật liệu nano TiO_2 , ZnO , SiO_2 ... đã được nghiên cứu rất nhiều để đánh giá các yếu tố có ảnh hưởng lên các tính chất này. Với vật liệu gỗ, sơn PU phân tán vật liệu nano mới tập trung vào đánh giá ảnh hưởng của loại, hàm lượng vật liệu lên khả năng bảo vệ gỗ khỏi tác động của ánh sáng và độ ẩm môi trường sử dụng.

Mục tiêu của nghiên cứu này là đánh giá khả năng cải thiện ổn định kích thước cho gỗ keo lai và Bò đề khi được phủ màng sơn PU có phân tán một số vật liệu nano. Kết quả thu được kết hợp với các kết quả xác định tính năng khác như khả năng phòng chống côn trùng, nấm mốc, chống tia UV... tạo thành bộ các tính năng của sơn.

II. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu gỗ và chuẩn bị công thức sơn

Mẫu gỗ Bò đê và keo lai được gia công với kích thước 2cm×2cm×2cm (tiếp tuyến×xuyên tâm×đọc thớ gỗ). Việc lấy mẫu gỗ được thực hiện theo tiêu chuẩn TCVN 8044: 2009 (ISO 3129: 1975) Gỗ

- Phương pháp lấy mẫu và yêu cầu chung đối với các phép thử cơ lý; TCVN 8048 -16: 2009.
- Xác định độ giãn nở thể tích. Mẫu gỗ được mài nhẵn ở tất cả các mặt để đảm bảo cho việc phun sơn.

Sơn được sử dụng trong nghiên cứu là sơn nhập khẩu của hãng Becker Acroma, loại 02 thành phần (phần bóng và phần cứng) với thông tin về thành phần hóa học có trong mỗi phần như sau:

Phần bóng	Phần cứng
0,1-1% dầu khoáng	50-75% etyl axetat
50-75% n-butyl axetat	25-75% hexametylen diisocyanat polyme
10-25% 1-methoxy -2-propanol axetat	
0,1-1% Benzotriol dipentyl phenol	

Công thức sơn được tạo trước khi sử dụng theo tỷ lệ sau: 10kg bóng: 2kg cứng: 3kg dung môi.

Các công thức sơn có chứa vật liệu nano cũng có các thành phần như trên, nhưng vật liệu được phân tán bên vào dung môi trước khi thêm phần bóng và trước khi sơn sẽ thêm phần cứng. Khối lượng vật liệu nano thêm vào được tính toán trước dựa trên tổng khối lượng sơn cuối cùng của công thức trước khi sơn.

Các loại vật liệu nano được phân tán vào sơn: TiO₂ rutilic kích thước 21nm và loại <100nm; nanoclay của hãng Sigma Aldrich.

Lượng sử dụng sơn định mức: 1kg cho diện tích 5m² bề mặt gỗ.

2.2. Quy trình đo đạc và tính toán kết quả

Kích thước mẫu được xác định tại 02 điểm khô kiệt và trương nở cực đại, và được dùng để tính toán hệ số trương nở thể tích tổng, và hiệu quả chống chương nở ASE (%) theo các công thức sau:

$$\alpha_v = \frac{(l_{tmax} \times l_{rmax} \times l_{amax}) - (l_{tmin} \times l_{rmin} \times l_{amin})}{l_{tmin} \times l_{rmin} \times l_{amin}} \times 100$$

Trong đó:

- *l_{tmax}, l_{rmax}, l_{amax}* kích thước của mẫu thử , tính theo milimet, khi mẫu trương nở cực đại;
 - *l_{tmin}, l_{rmin}, l_{amin}* kích thước của mẫu thử , tính theo milimet, khi mẫu ở trạng thái khô kiệt.
- Hệ số chống trương nở thể tích được tính theo công thức:

$$ASE_v = \frac{(\alpha_{vdc} - \alpha_{vxl})}{\alpha_{vdc}} \times 100$$

Trong đó: α_{vdc} và α_{vxl} - tương ứng tỷ lệ giãn nở thể tích lớn nhất của mẫu đối chứng và mẫu xử lý.

Việc tiến hành đo chỉ thực hiện 1 lần do các quá trình tuần hoàn liên tục ảnh hưởng tới kết quả do độ bền liên kết của sơn.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Độ ổn định kích thước của mẫu được phủ sơn phân tán vật liệu TiO₂ kích thước dưới 100nm, và sự kết hợp của nó với nanoclay

Có sự khác biệt rất lớn trong kết quả thu được khi xử lý sơn PU không có vật liệu phân tán cho 02 loại gỗ. Với gỗ keo lai, màng phủ có thể giúp gia tăng hiệu quả chống trương nở lên tới 30% thì với gỗ Bò đê, màng phủ gần như không có vai trò gì.

Bảng 1. Hệ số chống trương nở của gỗ được phủ sơn phân tán TiO₂ (kích thước <100nm)

TT	Công thức	keo lai		Bồ đề	
		α_{Vmax}	ASE _v (%)	α_{Vmax}	ASE _v (%)
1	Đối chứng (mẫu không phủ)	12,45	0	12,01	0
2	PU thuần túy	8,70	30,10	11,98	0,23
3	PU + TiO ₂ <100nm 1%	10,62	14,69	10,05	16,32
4	PU + TiO ₂ <100nm 0,5%	10,89	12,52	10,74	10,58
5	PU + TiO ₂ <100nm 0,1%	10,48	15,82	11,86	1,28
6	PU+ TiO ₂ 0,25% <100 nm + clay biến tính 0,25%	9,59	22,98	10,25	14,68
7	PU+ TiO ₂ 0,5% <100 nm + clay biến tính 0,5%	10,40	16,43	10,03	16,49

Diễn biến thay đổi giá trị hệ số chống trương nở với 02 loại gỗ cũng khác nhau. Với gỗ keo lai, khi có vật liệu nano phân tán vào sơn thì giá trị ASE (%) có xu hướng giảm. Kết quả thu được trong bảng 3 cho thấy, chỉ với 0,1% vật liệu TiO₂ phân tán, giá trị ASE đã giảm khoảng 50% (15,82 so với 30,10). Khi tăng hàm lượng TiO₂ từ 0,1% lên 1% thì giá trị ASE thu được cũng thay đổi không đáng kể. Màng sơn khi có nanoclay biến tính bề mặt phối hợp TiO₂ có gia tăng hiệu quả ở công thức 6 (thay 50% khối lượng vật liệu TiO₂ trong công thức 4 bằng nanoclay) từ 12,52% lên 22,98%. Nhưng khi thay đổi tương tự cho công thức 3 để tạo thành công thức 7 (tổng hàm lượng vật liệu là 1%), thì hiệu quả hầu như không thay đổi.

Khác với gỗ keo lai, màng phủ có vật liệu nano phân tán làm tăng tính ổn định kích thước cho gỗ Bồ đề, và xu thế tăng khi tăng hàm lượng vật liệu nano. Thực vậy, khi hàm lượng TiO₂ thay đổi từ 0,1% đến 1%, giá trị ASE tăng từ 1,28% lên 16,32%. Cũng tương tự như màng phủ áp dụng cho gỗ keo lai khi kết hợp nanoclay với vật liệu TiO₂, giá trị ASE chỉ gia tăng với gỗ Bồ đề ở công thức 6 nhưng mức tăng không lớn bằng và gần như không thay đổi ở công thức 7.

Một trong những vai trò quan trọng của nanoclay khi đưa vào màng phủ là tính kỵ nước của nó (Selamawit Mamo Fufa *et al.*, 2012). Các kết quả thu được cho thấy, vai trò kỵ nước của nanoclay khi đưa vào màng phủ không chênh lệch đáng kể so với TiO₂, và đều ở mức thấp. Sự có mặt của các loại vật liệu này trong sơn có thể gia tăng các tính chất cơ học, chứ không giúp màng trở nên kỵ nước hơn.

3.2. Độ ổn định kích thước của mẫu được phủ sơn phân tán vật liệu TiO₂ kích thước 21nm, và sự kết hợp của nó với nanoclay

Cũng như màng phủ phân tán vật liệu TiO₂ loại kích thước dưới 100nm, màng phủ phân tán TiO₂ kích thước 21nm cũng làm giảm mạnh tính ổn định kích thước so với màng không phân tán áp dụng cho gỗ keo lai.

Cũng giống như trường hợp vật liệu có kích thước dưới 100nm, vật liệu nano kích thước 21nm khi thêm vào PU đều có khả năng làm tăng ổn định kích thước cho gỗ Bồ đề và keo lai sau khi phủ cho 2 loại gỗ này. Tuy nhiên, so với màng phủ PU thuần túy thì loại màng phủ có phân tán vật liệu làm giảm khả năng ổn định kích thước khi phủ cho gỗ keo lai.

Bảng 2. Hệ số chống trương nở của gỗ được phủ sơn phân tán TiO₂ (kích thước 21 nm)

TT	Công thức	keo lai		Bồ đề	
		α_{Vmax}	ASE _v (%)	α_{Vmax}	ASE _v (%)
1	Đối chứng (mẫu không phủ)	12,45	0	12,01	0
2	PU thuần túy	8,70	30,10	11,98	0,23
3	PU + TiO ₂ 21nm 0,1%	11,32	9,09	10,55	12,16
4	PU + TiO ₂ 21nm 0,5%	10,62	14,71	10,92	9,07
5	PU+ TiO ₂ 0,25% 21nm + clay hydrophilic 0,25%	11,31	9,15	10,94	8,88
6	PU+ TiO ₂ 0,25% 21nm + clay biến tính 0,25%	10,55	15,22	10,86	9,58
7	PU+clay hydrophilic 0,50%	7,48	8,18	8,60	9,44
8	PU+clay biến tính 0,5%	7,55	8,33	9,44	10,44

Trong khi thay đổi hàm lượng TiO₂ 21nm từ 0,1% lên 0,5%, thì hiệu quả cải thiện ổn định kích thước có xu hướng tăng khi phủ cho gỗ keo lai, nhưng lại giảm với gỗ Bồ đề, và sự thay đổi này không quá lớn. Khi 50% lượng TiO₂ được thay bằng vật liệu clay ở các công thức 5 (loại hydrophilic) và 6 (loại biến tính), thì độ ổn định kích thước gần như không thay đổi trong trường hợp phủ cho gỗ Bồ đề, và chỉ giảm một phần khi phủ cho gỗ keo lai trong trường hợp vật liệu clay thay thế thuộc loại hydrophilic. So sánh với kết quả thu được khi màng phủ chỉ có nano clay ở các công thức 8 và 9, màng phủ TiO₂ chỉ giữ được hiệu quả khi thay thế TiO₂ hay TiO₂ kết hợp với nanoclay loại biến tính và cũng chỉ đúng khi phủ cho gỗ keo lai.

So sánh kết quả trong bảng 1 và bảng 2, ở mức hàm lượng 0,5% TiO₂ thì màng phủ phân tán loại kích thước vùng dưới/nhỏ hơn 100nm và kích thước 21nm không có chênh lệch nhau đáng kể trong việc cải thiện độ ổn định kích thước cho cả 02 loại gỗ. Nhưng ở mức 0,1% TiO₂, và với gỗ Bồ đề, thì màng phủ loại biến tính gần như không có ảnh hưởng gì trong việc gia tăng độ ổn định kích thước (ASE 1,28%) so với màng phủ thuần túy, trong khi màng phủ phân tán loại kích thước 21nm lại có hiệu quả mặc dù không lớn (ASE 12,16%).

Gỗ keo lai và Bồ đề nếu được xử lý khác như biến tính nhiệt, hoặc tẩm hỗn hợp của silicat và boron (Vũ Mạnh Tường, 2010; Tong Thi Phuong, 2011; Nguyễn Thị Bích Ngọc, 2012), có thể cải thiện độ ổn định kích thước lên trên 40% (ASE >40%), và khi đưa vào sử dụng nếu được xử lý trang phủ bề mặt thì sản phẩm sẽ tương đối ổn định kích thước, ngay cả khi môi trường ẩm độ cao diễn ra trong thời gian dài. Như vậy, các kết quả đạt được trong nghiên cứu này cho thấy cần phải có phương án xử lý khác với 02 loại gỗ này trong việc gia tăng ổn định kích thước, chẳng hạn nếu tiếp tục sử dụng phương án phủ hay xử lý bề mặt gỗ bằng TiO₂ thì có thể lựa chọn kỹ thuật xử lý như của Qingfeng Sun và đồng tác giả (Qingfeng Sun *et al.*, 2010). Nghiên cứu này thực hiện việc phủ mặt gỗ của loài *Populus ussuriensis* bằng TiO₂ theo kỹ thuật tẩm Tetrabutyl orthotitanate, rồi kích hoạt chuyển hóa hình thành TiO₂ kích thước nm phân bố trên bề mặt gỗ dưới tác động của chất hoạt động bề mặt, tác nhân kiềm và nhiệt. Kết quả khảo sát sự hấp thụ nước trong thời gian 3 tháng cho thấy gỗ không xử lý hấp thụ hơn 100% khối lượng nước, trong khi gỗ đã xử lý chỉ hấp thụ xấp xỉ 20%. Sự thay đổi kích thước xuyên tâm và tiếp tuyến của gỗ đã xử

lý gần như không đáng kể, tối đa 0,74%, trong khi kích thước gỗ chưa xử lý thay đổi tới 4,75% hướng xuyên tâm và trên 7% hướng tiếp tuyến.

Nếu xử lý sơn PU, đặc biệt với mục đích sử dụng ngoài trời, thì gỗ cần phải được xử lý ổn định kích thước trước khi phủ PU. Quy trình này không chỉ đảm bảo cho gỗ ổn định trong quá trình sử dụng mà còn cần thiết vì có những kết quả, chẳng hạn như trong công bố của E. P. J. Beckers và đồng tác giả (E. P. J. Beckers *et al.*, 1998) cho thấy sự co giãn của gỗ có ảnh hưởng khá mạnh lên hiệu quả bảo vệ của màng phủ khi sử dụng gỗ ở ngoài trời, và gỗ sau xử lý ổn định kích thước bằng quá trình axetyl hóa (acetylation) đã nâng cao đáng kể độ bền và hiệu quả bảo vệ của màng phủ.

VI. KẾT LUẬN

Sơn polyurethane phân tán vật liệu TiO₂ và nanoclay kích thước nm có khả năng cải thiện độ ổn định kích thước cho gỗ Bồ đề và keo lai nhưng mức tăng không đủ lớn (ASE dưới 40%) để gỗ sử dụng ổn định trong điều kiện ẩm lớn với thời gian kéo dài.

Các kết quả thu được trong nghiên cứu này cho thấy hiệu quả gia tăng ổn định kích thước của màng phủ rất hạn chế nên với gỗ sử dụng ngoài trời, chịu tác động của môi trường ẩm rất lớn, cần phải được xử lý ổn định kích thước trước khi tiến hành phủ sơn. Việc lựa chọn quá trình xử lý ổn định kích thước cần phải được nghiên cứu để tránh ảnh hưởng lên chất lượng bám dính và các tính chất liên quan đến chất lượng của màng phủ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. E. P. J. Beckers, M. De Meijer và H. Miltz, 1998. Performance of finishes on wood that is chemically modified by acetylation, *Journal of Coatings Technology*, Vol 70, pp: 59-67.
2. Qingfeng Sun, Haipeng Yu, Yixing Liu., Jian Li, Yun Lu và John F. Hunt, 2010. Improvement of water resistance and dimensional stability of wood through titanium dioxide coating, *Holzforchung*, Vol. 64, pp. 757-761, 2010
3. Jayashree Salla, Krishna K. Pandey, Kavyashree Srinivas, 2012. Improvement of UV resistance of wood surfaces by using ZnO nanoparticles, *Polymer degradation and Stability*, Vol 97, pp: 592-596.
4. Mirela Vlad Cristea, Bernard Riedl, Pierre Blanchet, 2010. Enhancing the performance of exterior waterborne coatings for wood by inorganic nanosized UV absorbers, *Progress in Organic Coatings*, Vol 69, pp: 432-461.
5. Nguyễn Thị Bích Ngọc, 2012. Báo cáo tổng kết đề tài “Nghiên cứu xử lý gỗ rừng trồng bằng hợp chất vô cơ nhằm nâng cao độ bền tự nhiên, độ ổn định kích thước và khả năng chống cháy”. Viện Khoa học Lâm nghiệp Việt Nam.
6. Selamawit Mamo Fufa, Bjørn Petter Jelle, Per Jostein Hovde và Per Martin Rørvik, 2012. Coated wooden claddings and the influence of nanoparticles on weathering performance the, *Progress in Organic Coatings*, Vol 75, pp:72-78
7. S.M. Mirabedini, M. Sabzi, J. Zohuriaan-Mehr, M. Atai, và M. Behzadnasab, 2011. Weathering performance of the polyurethane nanocomposite coatings containing silane treated TiO₂ nanoparticles, *Applied surface science*, vol 257, pp: 4196 - 4203.
8. Tong Thi Phuong, 2011. *Study on Properties and Heat Treatment Modification of StyraX Tonkinensis Wood*, Tóm tắt luận văn thạc sỹ, Đại học Lâm nghiệp Nam Kinh.
9. Vu Manh Tuong và Jian Li, 2010. Effect of heat treatment on the change in color and dimensional stability of *acacia hybrid* wood, *Bioresources*, vol 5(2), pp: 1257: 1267.

Người thẩm định: PGS.TS. Nguyễn Thị Bích Ngọc