

- Thành phần 1 :
 - Nhựa epoxy (epikot 1001) phân tử khối 900 – 1000 đvC có vai trò làm chất kết dính.
 - Vật liệu hấp thụ điện là PBzFrc phân tử khối 900 – 1000 đvC, biến tính iot với hàm lượng iot tối ưu 0,38 mol I₂/100g polyme.
 - Pigment là ferit từ có chức năng là cấu tử hấp thụ từ
- Thành phần 2 là polyamit.

Lớp sơn phủ hấp thụ vi sóng có tính chất cơ lý cao và bám dính tốt trên nền kim loại. Độ dày tối thiểu để lớp phủ hấp thụ hiệu quả sóng điện từ là 1700μm. Hệ số hấp thụ vi sóng và độ rộng dải hấp thụ tăng khi lớp phủ có cấu trúc đa lớp.

6. Đã nghiên cứu khảo sát ảnh hưởng của dẫn xuất polyme dẫn điện PBzFrc đến khả năng hấp thụ vi sóng của lớp sơn phủ. Các polyme dẫn biến tính iot có hệ số hấp thụ cao gấp hàng trăm lần polyme dẫn ban đầu. Hệ số hấp thụ vi sóng của lớp phủ có độ dày 2000μm đạt giá trị cực đại - 18dB. Khi hàm lượng iot biến tính tăng làm dịch chuyển dải hấp thụ về bước sóng dài đồng thời có ảnh hưởng tích cực mở rộng dải hấp thụ cho sơn.

Nghiên cứu tổng hợp và chế tạo sơn ngụy trang hấp thụ sóng điện từ radar trên cơ sở polyme dẫn điện chứa ferocen và spinel ferit :Luận án TS. Hóa học: / Hoàng Anh Tuấn

1. Đặt vấn đề

Các kỹ thuật quân sự và dân sự (thông tin liên lạc, dẫn đường, chỉ thị mục tiêu) sử dụng năng lượng vi sóng ngày càng phát triển với tốc độ cao. Các thiết bị thông tin di động thường làm việc trong các dải tần số GHz. Do đó, vấn đề ô nhiễm sóng điện từ và giảm thiểu tác động có hại của các bức xạ vi sóng đối với môi trường đã và đang được đặt ra rất cấp thiết.

Radar là phương tiện trinh sát hiện đại sử dụng cơ chế phát và thu nhận tín hiệu sóng điện từ. Các đài radar dẫn đường và chỉ thị mục tiêu chủ yếu làm việc trong dải X (8 – 12 GHz). Ngụy trang sóng điện từ radar giảm thiểu khả năng phát hiện của đối phương đang là hướng nghiên cứu được quan tâm trong kỹ thuật quân sự.

Mục tiêu của luận án là “nghiên cứu chế tạo sơn phủ hấp thụ sóng điện từ radar trên cơ sở polyme dẫn điện chứa ferocen (Frc) và spinel ferit” cho nền kim loại, nền Al và hợp kim của Al sử dụng làm vật liệu ngụy trang đồng thời áp dụng chế tạo vật liệu hấp thụ vi sóng chống ô nhiễm sóng điện từ.

2. Nội dung của luận án

Trên cơ sở tổng quan về sóng điện từ, cơ chế phân cực của sóng điện từ trên bề mặt kim loại, tìm hiểu cơ chế, cấu trúc và các vật liệu hấp thụ sóng điện từ. Xác định cấu trúc và định hướng vật liệu thích hợp để chế tạo hệ sơn phủ hấp thụ vi sóng

Nghiên cứu chế tạo vật liệu hấp thụ sóng điện từ trên nền vật liệu polyme dẫn điện và vật liệu điện ly rắn. Cụ thể là nghiên cứu tổng hợp và xác định cấu trúc của polyme dẫn điện chứa ferocen; tính chất dẫn điện của polyme và các dẫn xuất polyme chứa Frc pha tạp iot.

Nghiên cứu phương pháp chế tạo vật liệu hấp thụ từ - các vật liệu từ. Trong luận án, chúng tôi tập trung nghiên cứu sử dụng phương pháp sol - gel chế tạo các vật liệu spinel ferit từ: MnZn ferit và LiMnZn ferit có kích thước trung bình $<10\mu\text{m}$. Khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố đến kích thước hạt tinh thể spinel; khảo sát ảnh hưởng của thành phần và tỷ lệ thành phần các oxit đến tính chất từ của vật liệu spinel.

Chế tạo hệ sơn phủ cho nền kim loại trên cơ sở hạt ferit và polyme dẫn điện chứa Frc; xác định các tính chất cơ lý của lớp màng phủ và khảo sát ảnh hưởng của các cấu tử trong hệ sơn đến tính chất của màng sơn.

Xác định khả năng hấp thụ sóng điện từ của lớp sơn phủ trên nền Al, xác định độ dày tối ưu của màng phủ; khảo sát ảnh hưởng của polyme dẫn điện đến khả năng hấp thụ vi sóng của màng sơn phủ.

3. Những đóng góp mới của luận án

- Nghiên cứu chế tạo pigment từ có kích thước nano-micro mang bản chất là các vật liệu ferit từ mềm.
- Nghiên cứu tổng hợp vật liệu polyme dẫn điện chứa Frc và khảo sát tính chất dẫn điện của polyme khi pha tạp với iot với hàm lượng khác nhau.
- Nghiên cứu chế tạo sơn hấp thụ sóng điện từ dải vi sóng từ các polyme dẫn điện chứa Frc và pigment từ. Khảo sát ảnh hưởng của độ dày lớp phủ và cấu trúc lớp phủ đến khả năng hấp thụ vi sóng. Khảo sát ảnh hưởng của thành phần và mức độ pha tạp iot cho polyme chứa Frc đến khả năng hấp thụ vi sóng. Nghiên cứu sử

toluensulfonic; tỷ lệ mol Frc/Bz là 1/1,3; nhiệt độ phản ứng $106\pm 2^{\circ}\text{C}$; thời gian phản ứng 60 phút. Bằng các phương pháp phổ IR, $^1\text{H-NMR}$ và $^{13}\text{C-NMR}$ đã xác định polyme tổng hợp được có cấu trúc mạch thẳng và có nhóm OH đầu mạch.

2. Đã nghiên cứu biến tính PBzFrc và khảo sát tính chất dẫn điện của các dẫn xuất polyme. Tính chất dẫn điện của polyme được xác định bằng phương pháp tổng trở và phương pháp đo dòng một chiều. Độ dẫn của polyme thu được là 10^{-7}S/m thuộc nhóm polyme bán dẫn. Tính chất dẫn điện của polyme thay đổi khi được biến tính bằng iot. Độ dẫn điện của polyme biến tính iot tăng khi tăng hàm lượng iot và đạt giá trị cực đại khi tỷ lệ đương lượng mol I_2/Fe là 1, có giá trị là 10^{-5}S/m . Khi đó cơ chế dẫn điện của polyme là cơ chế dẫn điện của chất điện ly có liên kết ion.

3. Đã nghiên cứu chế tạo được pigment từ tính cho hệ sơn hấp thụ sóng điện từ là các vật liệu ferit từ $\text{Mn}_{0.55}\text{Zn}_{0.45}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Mn}_{0.55}\text{Zn}_{0.45}\text{Fe}_2\text{O}_4$ biến tính bằng 5% CuFe_2O_4 và $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_4.\text{Mn}_{0.55}\text{Zn}_{0.45}\text{Fe}_2\text{O}_4$ biến tính 5% CuFe_2O_4 . Các pigment ferit tính điều chế bằng phương pháp sol – gel, thủy phân muối phức citrat của hỗn hợp kim loại trong môi trường đệm NH_3 có pH 8 -9, các pigment có cấu trúc spinel. Pigment từ tính được điều chế tại điều kiện tối ưu có kích thước trung bình của hạt tinh thể khoảng 50nm, kích thước hạt trong hệ phân tán có giá trị trung bình $<1\mu\text{m}$.

4. Đã xác định được vật liệu trên cơ sở $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_4.\text{Mn}_{0.55}\text{Zn}_{0.45}\text{Fe}_2\text{O}_4$ biến tính 5% CuFe_2O_4 có từ tính thích hợp làm pigment cho hệ sơn hấp thụ sóng điện từ. Tính chất từ của pigment phụ thuộc vào thành phần các oxit kim loại của vật liệu.

5. Đã chế tạo được hệ sơn phủ 2 thành phần hấp thụ sóng điện từ dải vi sóng. Trong đó:

Bảng 3.13: Hệ số hấp thụ và độ rộng dải hấp thụ của các mẫu sơn có hàm lượng iot khác nhau trong dải X.

Mẫu sơn phủ	Dải tần đỉnh hấp thụ (GHz)	Hệ số hấp thụ tại đỉnh (dB)	Dải tần hấp thụ có hệ số >-10dB (GHz)	Độ rộng dải hấp thụ có hệ số >-10dB (GHz)
Trên cơ sở CP	-	-	-	-
Trên cơ sở CPI15	8,3 – 8,5	-13,6	8,3 - 8,5	0,2
	9,0 – 9,2	-8,0		
	9,8 – 10,1	-8,0		
	10,6 – 10,8	-5,0		
Trên cơ sở CPI50	8,9 – 9,2	-14	8,9 – 11,4	2,5
	8,6 – 10	-14		
	10,4 – 10,8	-20,7		
	10,7 – 10,9	-12		
Trên cơ sở CPI80	8,7 – 9,3	-17,1	8,8 – 11,3	2,5
	9,8 – 10,2	-12,5		
	10,5 – 10,8	-16		
Trên cơ sở CPI100	8,4 – 8,8	-16	<8 – 10,6	2,6

Các mẫu sơn trên cơ sở polyme CPI50, CPI80 có hàm lượng ion trong phân tử đạt trạng thái bão hoà, hệ số hấp thụ đạt giá trị cực đại. Khi lượng iot dùng dư tạo phức I_3^- có khả năng phân cực cao hơn dưới tác động của sóng điện từ có mức năng lượng thấp hơn. Do đó, hàm lượng I_3^- trong vật liệu tăng sẽ làm chuyển dịch dải hấp thụ về bước sóng dài.

KẾT LUẬN

1. Đã nghiên cứu tìm điều kiện tối ưu và tổng hợp thành công polyme dẫn điện polybenzylferocen (PBzFrc) có phân tử khối trung bình 900 – 1000 đvC từ ferocen (Frc) và benzaldehyt (Bz), xúc tác axit p-

dụng polyme chứa Frc chế tạo vật liệu hấp thụ vi sóng là một hướng mới của luận án đến nay chưa có công trình nào công bố.

4. Bố cục của luận án

Luận án dày 120 trang bao gồm: Mở đầu (3 trang); Chương 1: Tổng quan về vật liệu hấp thụ sóng điện từ và cấu trúc hấp thụ sóng điện từ (40 trang); Chương 2: Phần thực nghiệm (16 trang); Chương 3: Kết quả và thảo luận (50 trang); Kết luận (2 trang); Tài liệu tham khảo (9 trang). Trong luận án có 26 bảng biểu và 50 hình vẽ, đồ thị.

NỘI DUNG CỦA LUẬN ÁN

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU HẤP THỤ SÓNG ĐIỆN TỪ VÀ CẤU TRÚC HẤP THỤ SÓNG ĐIỆN TỪ.

1.1. Các loại vật liệu sử dụng để chế tạo vật liệu hấp thụ sóng điện từ.

Các loại vật liệu sử dụng để chế tạo vật liệu hấp thụ sóng điện từ được chia thành hai nhóm chính: vật liệu hấp thụ từ và vật liệu hấp thụ điện. Khả năng hấp thụ sóng điện từ phụ thuộc vào tính chất điện và tính chất từ của vật liệu.

1.2. Cấu trúc hấp thụ sóng điện từ của vật liệu

Các loại cấu trúc để vật liệu có khả năng hấp thụ và triệt tiêu năng lượng sóng điện từ bao gồm: cấu trúc hấp thụ theo cơ chế giao thoa, tán xạ triệt tiêu năng lượng; cấu trúc triệt tiêu năng lượng sóng theo cơ chế tạo mạch cộng hưởng; cấu trúc triệt tiêu năng lượng sóng theo cơ chế màng chắn Salisbury; cấu trúc triệt tiêu năng lượng sóng theo cơ chế đa lớp Jaumann.

1.3. Cơ sở lý thuyết chế tạo vật liệu hấp thụ sóng điện từ giảm thiểu khả năng phát hiện của radar (RCS).

Nguyên lý của quá trình truyền và phản xạ sóng điện từ trên bề mặt kim loại. Cơ sở lý thuyết chế tạo vật liệu hấp thụ sóng điện từ

CHƯƠNG 2: PHẦN THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp polyme dẫn điện chứa Frc.

Polyme dẫn điện chứa Frc được tổng hợp cho hệ sơn hấp thụ sóng điện từ là polybenzylferrocen (PBzFrc). Polyme dẫn điện có vai trò làm cầu từ hấp thụ điện trong vật liệu hấp thụ sóng điện từ. PBzFrc được tổng hợp bằng phản ứng trùng ngưng của Frc và benzaldehyt (Bz), xúc tác là axit p-toluensulfonic, tỷ lệ mol giữa Frc/Bz là 1/1.3, nhiệt độ phản ứng là (106±2)⁰C.

PBzFrc được biến tính bằng I₂ với mục đích thay đổi tính chất dẫn điện, thông số điện môi và tăng khả năng tổn hao điện, từ của polyme.

2.2. Chế tạo pigment từ bằng phương pháp sol – gel.

Các pigment từ được điều chế là nhóm vật liệu MnZn ferit có công thức Mn_{0,55}Zn_{0,45}Fe₂O₄; Mn_{0,55}Zn_{0,45}Fe₂O₄ phủ 5% CuFe₂O₄ và Li₂Fe₂O₄. Mn_{0,55}-Zn_{0,45}Fe₂O₄ phủ 5% CuFe₂O₄. Các pigment được điều chế bằng phương pháp sol – gel thủy phân phức citrat của muối axetat kim loại, pH ~ 9. Kết quả phân tích X-ray các pigment có cấu trúc spinel và cỡ hạt nano – micro.

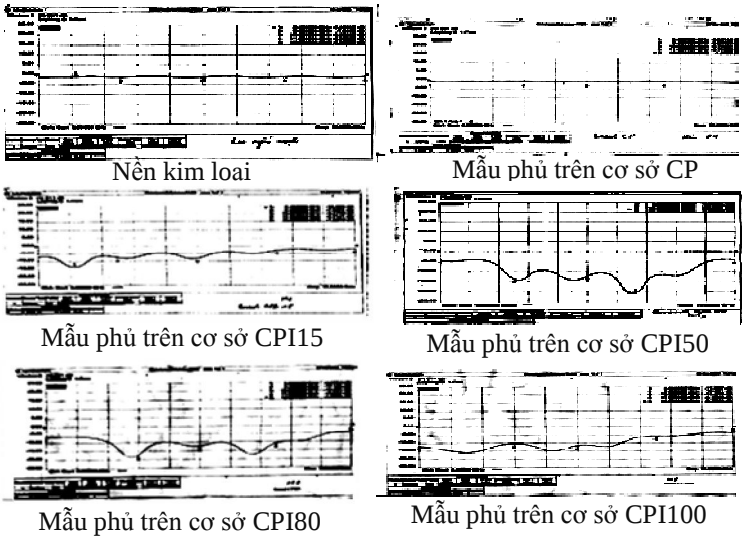
2.3. Chế tạo sơn hấp thụ vi sóng.

Sơn hấp thụ sóng điện từ dải vi sóng được chế tạo là hệ sơn hai thành phần trên cơ sở nền nhựa epoxy (EP) đóng rắn polyamit (PA) lỏng, pigment là các ferit từ làm cầu từ hấp thụ từ, PBzFrc biến tính iot có vai trò là cầu từ hấp thụ điện. Các chất phụ gia khác làm tăng độ bám dính, tính chất mềm dẻo, khả năng san phẳng và tăng độ đồng nhất của màng sơn phủ, dung môi là hỗn hợp toluen và axeton tỷ lệ thể tích tương ứng là 70:30

2.4. Các phương pháp và thiết bị thực nghiệm.

Cấu trúc lớp phủ	Chiều dày	Dải tần đỉnh hấp thụ (GHz)	Hệ số hấp thụ (dB)
Mẫu đơn lớp	Tổng độ dày 2mm	8,4 – 9,2	-3,5
		12	-8,2
Mẫu đa lớp	2 lớp vật liệu phủ có độ dày mỗi lớp là 1mm	8,3 - 8,5	-13,6
		9,0 – 9,2	-8,0
		9,8 – 10,1	-8,0
		10,6 – 10,8	-5,0

3.3.3. Ảnh hưởng của hàm lượng iot pha tạp trong PBzFrc đến khả năng hấp thụ của vật liệu



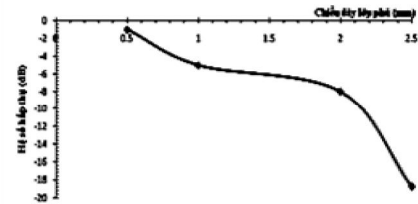
Hình 3.24: Kết quả đo hấp thụ vi sóng của các hệ sơn phủ trên cơ sở nhựa polybenzylferrocen biến tính iot

Khảo sát ảnh hưởng của PBzFrc biến tính iot (hàm lượng iot như bảng 3.4) đến khả năng hấp thụ sóng điện từ của lớp sơn phủ có kết cấu 02 lớp vật liệu, mỗi lớp có thành phần như mẫu 1.3, 2.3 (bảng 3.9) chiều dày mỗi lớp phủ là 1000µm, lớp thứ nhất là lớp lót. Kết quả khảo sát khả năng hấp thụ vi sóng của từng mẫu vật liệu (hình 3.24, bảng 3.13):

Khảo sát khả năng hấp thụ vi sóng của lớp màng phủ trên cơ sở polyme dẫn điện CP15, thành phần lớp phủ có tỷ lệ giống mẫu 1.3 và 2.3, với chiều dày lớp phủ là 500µm (a); 1000µm (b); 2000µm (c) và 2500µm (d) (hình 3.21 và bảng 3.11):

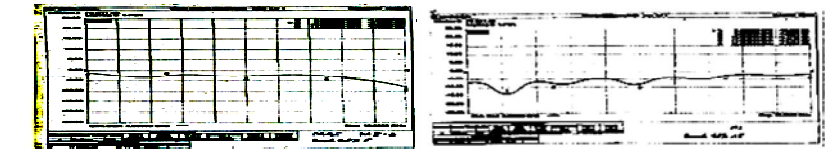
Độ dày của lớp màng phủ đơn lớp > 1500µm thì hệ số hấp thụ sóng điện từ bắt đầu tăng mạnh. Hệ số hấp thụ của lớp phủ >-12dB khi độ dày của lớp màng >2mm, tại độ dày 2,5mm vật liệu hấp thụ cực đại >99,9% năng lượng sóng điện từ.

Kết quả đo hệ số hấp thụ của màng phủ có kết cấu đa lớp trên cơ sở polyme



Hình 3.22: Ảnh hưởng chiều dày lớp phủ đến hệ số hấp thụ vật liệu

CPI15, độ dày của từng lớp phủ là 1mm (hình 3.23 và bảng 3.12) cho thấy có sự cộng hưởng tăng hệ số hấp thụ của lớp màng phủ. Khi phủ cấu trúc đa lớp thì độ rộng dải hấp thụ tăng rõ rệt và đỉnh hấp thụ cực đại



Mẫu đơn lớp Mẫu đa lớp
Hình 3.23: Kết quả đo hệ số hấp thụ của mẫu sơn trên cơ sở CPI15

Bảng 3.12: Ảnh hưởng kết cấu màng phủ đến khả năng hấp thụ sóng điện từ của lớp sơn phủ.

Bảng 3.11: Ảnh hưởng của chiều dày lớp phủ đến hệ số thụ cực đại của vật liệu.

Độ dày lớp phủ (mm)	Hệ số hấp thụ cực đại (dB)
0,5	-1
1,0	-5
2,0	-8,2
2,5	-18.8

tăng rõ rệt và đỉnh hấp thụ cực đại

Phương pháp sắc ký thẩm thấu gel (GPC) xác định phân tử khối của polyme. Các phương pháp phổ hồng ngoại, cộng hưởng từ hạt nhân, phổ UV-Vis xác định cấu trúc của polyme. Phương pháp phân tích nhiệt xác định nhiệt thủy tinh hoá và nhiệt phân hủy của polyme.

Phương pháp đo điện trở khối và đo tổng trở xác định tính chất dẫn điện của PBzFrc.

Phương pháp phân tích phổ nhiễu xạ tia X xác định cấu trúc của ferit. Phương pháp chụp ảnh SEM và nhiễu xạ laser (Mastersize) xác định kích thước tinh thể ferit và kích thước của ferit trong hệ phân tán

Phương pháp phân tích mạng pha xác định hệ số tổn hao năng lượng sóng điện từ của vật liệu.

CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tổng hợp polyme dẫn điện chứa Frc.

3.1.1. Ảnh hưởng của điều kiện phản ứng đến độ trùng hợp và cấu trúc của polyme

Polyme được tổng hợp bằng phản ứng trùng ngưng giữa cyclopentadien của Frc và Bz. Cấu trúc của mạch polyme và mức độ trùng hợp phụ thuộc vào các yếu tố: xúc tác, tỷ lệ mol của monome, nhiệt độ và thời gian phản ứng.

Để xác định được điều kiện tối ưu của phản ứng trùng ngưng, chúng tôi đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố đến sản phẩm.

1. Ảnh hưởng của chất xúc tác đến cấu trúc của polyme

Cấu trúc của polyme sản phẩm phụ thuộc vào các yếu tố: xúc tác và tỷ lệ mol của các monome. Để xác định được điều kiện phản ứng thích hợp, chúng tôi đã tiến hành phản ứng trùng ngưng giữa Frc và Bz theo điều kiện ghi trong bảng 3.1. Mỗi điều kiện được thực hiện lặp lại 3 lần, hàm lượng chất

xúc tác 5%, nhiệt độ phản ứng ở $106\pm 2^{\circ}\text{C}$, riêng đối với H_2SO_4 tiến hành tại nhiệt độ phòng. Các chất xúc tác sử dụng trong phản ứng là các axit HCl , H_2SO_4 , axit p-toluensulfonic và ZnCl_2 . Sản phẩm của phản ứng được khảo sát bằng khả năng tan của chúng trong dung môi là các hợp chất vòng thơm (dung môi toluen).

Bảng 3.1: Ảnh hưởng của xúc tác đến tính chất sản phẩm polyme

Xúc tác sử dụng	Tỷ lệ mol Frc/Bz	Tính chất sản phẩm
HCl	1,0/0,9	Tạo polyme không tan trong toluen và các dung môi hữu cơ
	1,0/1,0	
	1,0/1,1	
H_2SO_4	1,0/0,9	Tạo polyme không tan trong toluen và các dung môi hữu cơ
	1,0/1,0	
	1,0/1,1	
Axit p-Toluensulfonic	1,0/0,9	Tạo polyme không tan trong toluen và các dung môi hữu cơ
	1,0/1,0	Hỗn hợp polyme sản phẩm, trong đó phần tan trong toluen chiếm tỷ lệ xấp xỉ 10%
	1,0/1,1	Tạo polyme tan trong toluen và các dung môi hữu cơ, hàm lượng polyme tan chiếm tỷ lệ xấp xỉ 90%
ZnCl_2	1,0/0,9	Không tạo polyme
	1,0/1,0	
	1,0/1,1	

Từ kết quả trên cho thấy, nếu sử dụng xúc tác là các axit mạnh sẽ tạo ra polyme không tan trong các loại dung môi. Các sản phẩm polyme không tan trong dung môi có cấu trúc không gian. Riêng đối với axit sunfuric quá trình tổng hợp polyme diễn ra ngay tại nhiệt độ môi trường. Đối với xúc tác ZnCl_2 là các axit Lewis, trong quá trình phản ứng sẽ tạo ra H_2O gây ngộ độc

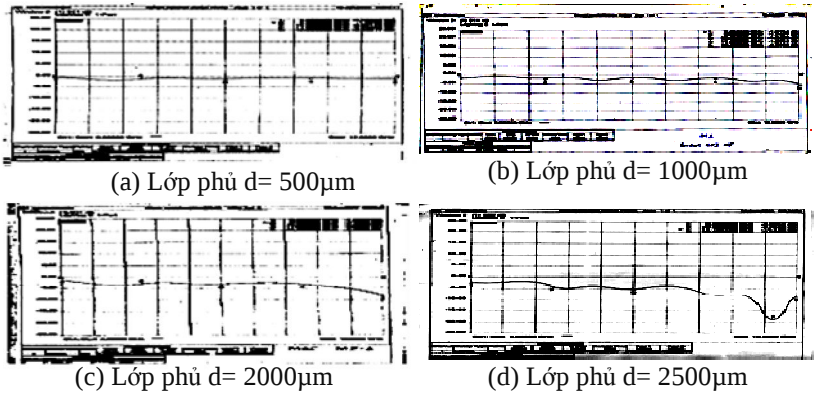
Bảng 3.10: Kết quả đo tính chất vật lý của lớp màng phủ

Chỉ tiêu	Lớp lót					Lớp 2				
	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5
Độ bám dính, số điểm bong	1	1	1	2	3	1	1	1	3	3
Độ bền va đập, kG.cm	48	47	45	44	42	47.5	46	44	43	42
Độ bền uốn, mm	1	1	2	2	3	1	1	2	2	3

Kết quả khảo sát cho thấy các mẫu 1.4, 1.5 và 2.4, 2.5 có tính chất cơ lý và độ bám dính trên nền Al, hợp kim thấp không đáp ứng được chỉ tiêu đặt ra cho lớp phủ. Các mẫu 1.1, 1.2 và 2.1, 2.2 có tính chất cơ lý cao nhưng khi đo khả năng hấp thụ sóng điện từ dải vi sóng (8 – 12GHz) thì các mẫu trên không hấp thụ năng lượng EW.

Các mẫu 1.3 và 2.3 trên có độ bám dính cao và tính chất cơ lý thích hợp trên nền Al và hợp kim của Al được sử dụng chế tạo các mẫu phủ hấp thụ EW.

3.3.2. Ảnh hưởng của độ dày và số lớp phủ đến khả năng hấp thụ của vật liệu.



Hình 3.21: Kết quả đo hệ số hấp thụ sóng điện từ

các mẫu sơn trên cơ sở CPI15

3.3. Hệ sơn hấp thụ vi sóng

3.3.1. Tính chất cơ lý của lớp màng phủ hấp thụ vi sóng.

Trên cơ sở của vật liệu, chúng tôi đã thiết lập đơn pha chế cho hệ sơn hấp thụ vi sóng (bảng 3.9)

Bảng 3.9: Thành phần khối lượng của hệ sơn hấp thụ sóng điện từ:

Thành phần của sơn	Hàm lượng (phần khối lượng)				
	Mẫu 1.1	Mẫu 1.2	Mẫu 1.3	Mẫu 1.4	Mẫu 1.5
Epoxy (nhựa epikot 1001 hoặc 3 41 của Nga)	35	30	20	15	10
PBzFrc biến tính iot	5	10	20	25	30
Li ₂ Fe ₂ O ₄ .Mn _{0.55} Zn _{0.45} Fe ₂ O ₄ phủ 5% CuFe ₂ O ₄ (pigment)	55	55	55	55	55
Phụ gia	5	5	5	5	5

Lớp sơn thứ 2

Thành phần của sơn	Hàm lượng (phần khối lượng)				
	Mẫu 2.1	Mẫu 2.2	Mẫu 2.3	Mẫu 2.4	Mẫu 2.5
Epoxy (nhựa epikot 1001 hoặc 3 41 của Nga)	35	30	20	15	10
PBzFrc biến tính iot	5	10	20	25	30
Li ₂ Fe ₂ O ₄ .Mn _{0.55} Zn _{0.45} Fe ₂ O ₄ phủ 5% CuFe ₂ O ₄ (pigment)	35	35	35	35	35
Graphit (pigment)	20	20	20	20	20
Phụ gia	5	5	5	5	5
Hỗn hợp axeton: toluen	30:70				
Polyamid nồng độ 20% khối lượng	Tỷ lệ EP/PA = 3/1				

Các tính chất cơ, lý của lớp màng phủ trên nền Al A₀ và hợp kim Al – Mg theo TCVN được trình bày trong bảng 3.10

xúc tác, phản ứng polyme ngưng tụ sẽ không xảy ra. Xúc tác thích hợp cho phản ứng trùng ngưng Frc và Bz là axit p-toluensulfonic.

2. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol.

Để tăng hiệu suất tạo polyme có cấu trúc mạch thẳng tan tốt trong dung môi thơm, chúng tôi đã tiếp tục thực hiện phản ứng tổng hợp polyme với các tỷ lệ mol monome khác nhau (bảng 3.2), còn điều kiện phản ứng được tiến hành như phản ứng tổng hợp polyme phản thực nghiệm, xúc tác sử dụng là axit p-toluensulfonic.

Bảng 3.2: Ảnh hưởng của tỷ lệ mol đến tính chất sản phẩm

TT	Tỷ lệ mol Fr/Bz	Tỷ lệ polyme không tan trong toluen (%)	Ghi chú
1	1/1,0	90	Tiến hành trùng hợp với thời gian 30 phút cho sản phẩm tan trong toluen nhưng độ chuyển hoá là 40%
2	1/1,1	10	
3	1/1,2	5	
4	1/1,3	0	

Kết quả khảo sát khả năng hoà tan của polyme sản phẩm trong dung môi toluen cho thấy:

- Khi tổng hợp với hàm lượng tỷ lệ Bz dư nhiều so với Frc tạo ra sản phẩm polyme mạch thẳng.
- Tỷ lệ mol Frc/ Bz ≤ 1 sẽ tạo ra sản phẩm polyme có cấu trúc không gian.

Kết quả khảo sát đã xác định tỷ lệ mol thích hợp giữa Frc và Bz là Frc/Bz =1/1,3. Nếu tăng hàm lượng Bz thêm thì không ảnh hưởng đến cấu trúc mạch thẳng của polyme, tạo dư thừa không cần thiết.

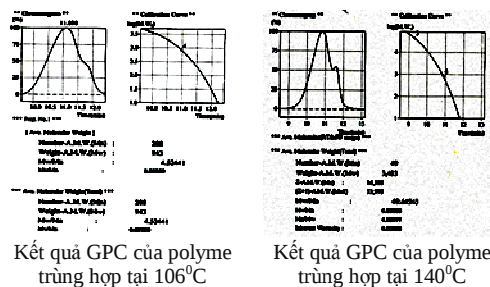
3. Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian phản ứng đến phân tử khối của polyme và hiệu suất sản phẩm.

Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến chất lượng sản phẩm, chúng tôi đã tiến hành các phản ứng ở các điều kiện nhiệt độ và thời gian phản ứng khác nhau (bảng 3.3), xúc tác axit p-toluensulfonic, tỷ lệ mol Frc/Bz là 1/1,3. Phân tử khối của sản phẩm được xác định bằng phương pháp GPC.

Bảng 3.3: Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian trùng ngưng đến phân tử khối và hiệu suất sản phẩm

TT	Nhiệt độ phản ứng, °C	Thời gian phản ứng, phút	Phân tử khối của polyme, dvC	Hiệu suất sản phẩm, %
1	106±2	60	900 – 1000	60
2	106±2	120	900 – 1000	65
3	140±2	60	3300 – 3500	61
4	140±2	120	3300 – 3500	66

Các sản phẩm polyme đều tan tốt trong dung môi, polyme tạo ra có cấu trúc mạch thẳng. Khi kéo dài thời gian phản ứng, tại cùng một điều kiện nhiệt độ, phân tử khối của polyme tăng không đáng kể, hiệu suất thu hồi sản phẩm tăng. Do đó, phân tử khối của polyme chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ của phản ứng trùng hợp khi tỷ lệ mol 2 cấu tử giữ cố định. Thời gian phản ứng không ảnh hưởng đến phân tử khối của polyme, khi kéo dài thời gian phản ứng sẽ làm tăng hiệu suất tạo sản phẩm. Tùy theo mục đích sử dụng mà lựa chọn điều kiện phản ứng để polyme có phân tử khối thích hợp.

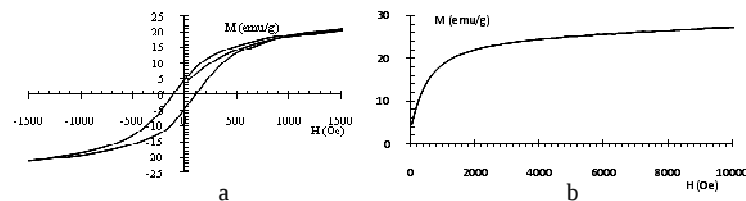


Hình 3.1: Phân tử khối của polyme được tổng hợp tại các nhiệt độ khác nhau

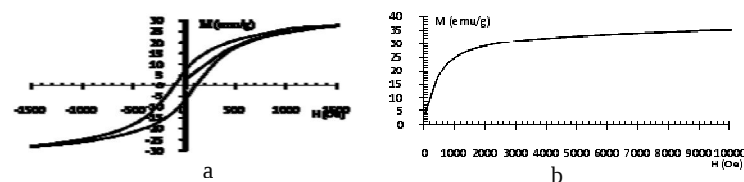
Bảng 3.8: Các giá trị thông số từ của các mẫu spinel

TT	Mẫu spinel	H _c (Oe)	M _r (emu/g)	M _{max} (emu/g)	μ _i
1	Mn _{0.55} Zn _{0.45} Fe ₂ O ₄	93	4,8	23	2,64×10 ⁴
2	Mn _{0.55} Zn _{0.45} Fe ₂ O ₄ phủ 5% CuFe ₂ O ₄	105	6,5	29,5	2,72×10 ⁴
3	Li ₂ Fe ₂ O ₄ .Mn _{0.55} Zn _{0.45} Fe ₂ O ₄ phủ 5% CuFe ₂ O ₄	140	14	50	4,50×10 ⁴

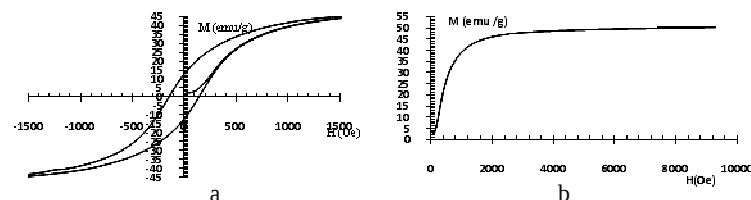
Do khả năng hấp thụ vi sóng của vật liệu phụ thuộc vào hệ số từ thẩm của vật liệu, trong luận án chúng tôi tập trung nghiên cứu áp dụng vật liệu spinel Li₂Fe₂O₄.Mn_{0.55}Zn_{0.45}Fe₂O₄ phủ 5% CuFe₂O₄ có giá trị các thông số từ đạt cao nhất làm vật liệu hấp thụ từ cho vật liệu hấp thụ sóng điện từ và khả năng kết hợp của nó với polyme dẫn điện tạo mạch hấp thụ cộng hưởng.



Hình 3.18: Đường từ trễ (a) và cảm ứng từ (b) của Mn_{0.55}Zn_{0.45}Fe₂O₄



Hình 3.19: Đường từ trễ (a) và cảm ứng từ (b) của Mn_{0.55}Zn_{0.45}Fe₂O₄ phủ 5% CuFe₂O₄



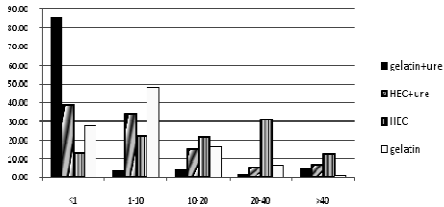
Hình 3.20: Đường từ trễ (a) và cảm ứng từ (b) của Li₂Fe₂O₄.Mn_{0.55}Zn_{0.45}Fe₂O₄ phủ 5% CuFe₂O₄

kích thước <10µm. Như vậy, các chất hoạt động bề mặt được sử dụng có ảnh hưởng nhiều đến khả năng phân tán hạt.

Bảng 3.7: Tỷ lệ kích thước tinh thể ferit trong hệ phân tán (dung môi etanol)

TT	Vùng kích thước (µm)	Tỷ lệ phân bố (%)			
		HEC	Gelatin	HEC và ure	Gelatin và ure
1	<1	13,1	27,97	38,6	85,42
2	1 – 10	22,0	48,38	33,84	3,62
3	10 – 20	21,7	16,28	14,92	4,23
4	20 – 40	30,6	6,69	5,6	1,43
5	>40	12,6	0,68	7,04	5,3

Kích thước hạt trong hệ phân tán xấp xỉ gấp 10 – 20 lần so với kích thước các hạt xác định trên ảnh SEM cho thấy có sự cộng kết các hạt pigment thành đám hạt có kích thước lớn hơn.



Hình 3.17: Tỷ lệ kích thước hạt ferit phân tán trong etanol

Kích thước tinh thể và khả năng phân tán của chúng được quyết định bởi chất HDBM. Chất HDBM gelatin và ure cho các hạt tinh thể có kích thước đồng đều; xấp xỉ 50nm và có khả năng phân tán tốt (84,5% hạt có kích thước <1µm) .

Hệ chất hoạt động bề mặt gelatin và ure được sử dụng để điều chế các pigment từ cho hệ sơn hấp thụ sóng điện từ.

3.2.3. Ảnh hưởng của các thành phần đến tính chất từ của vật liệu.

Khảo sát tính chất từ của từng loại vật liệu bằng phương pháp xác định đường cảm ứng từ và đường từ trễ (bảng 3.8, hình 3.18; 3.19 và 3.20), từ đó xác định được các giá trị H_C , M_s , M_{max} , μ_r .

Chúng tôi đã xác định phân tử khối tối ưu của oligome sử dụng cho điều chế sơn là 900 – 1000 đvC.

3.2.2. Cấu trúc của PBzFrc

1. Phổ hồng ngoại (IR) của polyme.

Phân tích phổ hồng ngoại polyme (hình 3.2) và so sánh với phổ chuẩn của Bz, Frc xuất hiện các dao động đặc trưng của các nhóm chức mới:



Hình 3.2: Phổ hồng ngoại của polyme

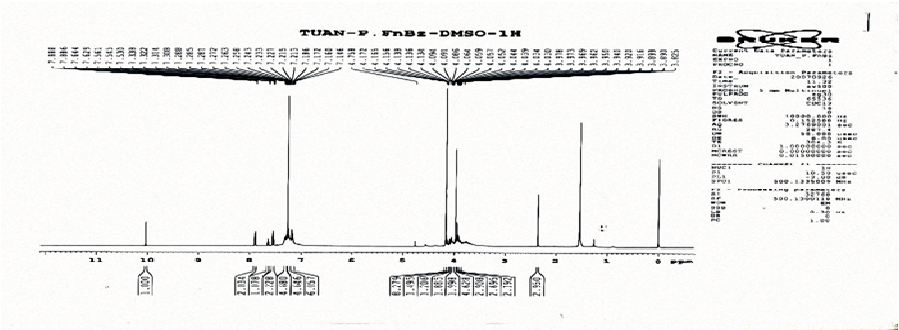
Dao động của nhóm –OH tại ν : 3442cm^{-1}

Dao động của nhóm –CH tại ν : 2923cm^{-1}

Trên phổ hồng ngoại không thấy xuất hiện dao động của nhóm CHO của Bz tại vùng $2900 - 2700\text{ cm}^{-1}$ và $1715 - 1695\text{ cm}^{-1}$ cho thấy hàm lượng Bz trong sản phẩm polyme còn dưới dạng vết.

2. Phổ $^1\text{H-NMR}$.

Trên phổ $^1\text{H-NMR}$ (Hình 3.3) của polyme, so sánh với phổ chuẩn của monome thấy xuất hiện các tín hiệu cộng hưởng đặc trưng của các nhóm chức mới:



Hình 3.3: Phổ $^1\text{H} - \text{NMR}$ của PBzFrc

Tín hiệu cộng hưởng của gốc benzylen δ : 1.63ppm (CH), 7.00 – 7.38 ppm (=CH).

Tín hiệu cộng hưởng của nhóm CH—OH tại 4.75 ppm

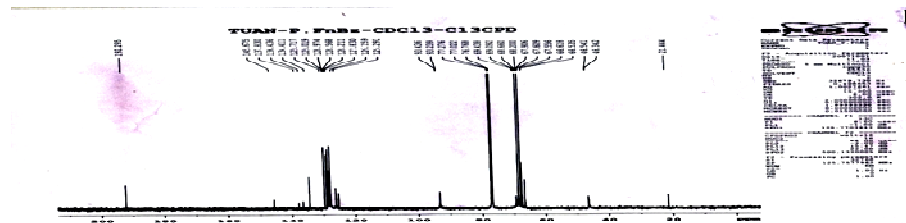
Tín hiệu cộng hưởng của cyclopentadienyl tại δ : 4.156 ppm

Tín hiệu cộng hưởng của H trong nhân cyclopentadienyl thể mono và tại vị trí 1, 2- và 1, 3- δ : 3.89 – 4.172

So sánh với phổ chuẩn của monome xuất hiện các tín hiệu mới: tín hiệu cộng hưởng của nhóm CH—OH và tín hiệu cộng hưởng của cyclopentadien bị thể mono và tại vị trí 1,2- và 1,3-.

3. Phổ ^{13}C -NMR.

Phân tích phổ ^{13}C - NMR (hình 3.4) của polyme, so sánh với phổ chuẩn của monome, thấy xuất hiện các tín hiệu cộng hưởng đặc trưng của các nhóm chức mới:



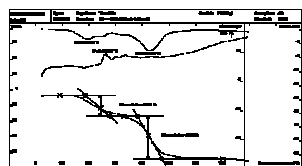
Hình 3.4: Phổ ^{13}C -NMR của PBzFrc

Tín hiệu cộng hưởng của nhóm =CH— (mạch thẳng) tại δ : 46.54ppm.

Tín hiệu cộng hưởng của nhóm =CH—OH tại δ : 66.62ppm

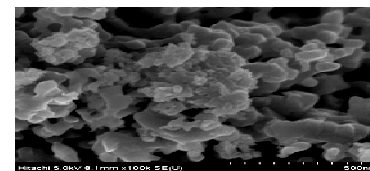
Tín hiệu cộng hưởng của =C— nhân cyclopentadien của ferocen bị thể mono và ở các vị trí 1,2- và 1,3- tại δ : 76.77, 77.02 và 77.28ppm.

Tín hiệu cộng hưởng của =C— nhân cyclopentadien của ferocen bị thể bởi nhóm —CH(C₆H₅)OH tại 93.23 ppm.

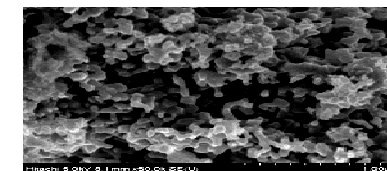


Hình 3.5: Phổ phân tích nhiệt của polyme

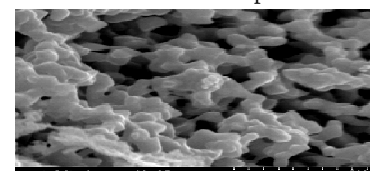
4	Gelatin và ure	50
---	----------------	----



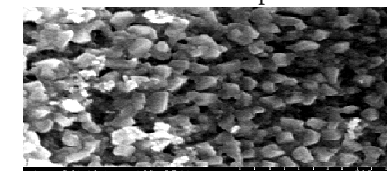
Kích thước tinh thể spinel mẫu 1



Kích thước tinh thể spinel mẫu 2



Kích thước tinh thể spinel mẫu 3



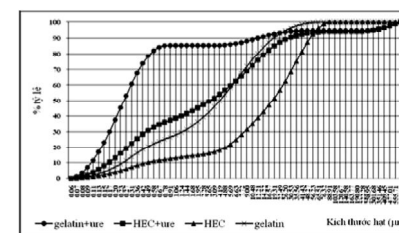
Kích thước tinh thể spinel mẫu 4

Hình 3.14: Kết quả ảnh SEM của các mẫu spinel

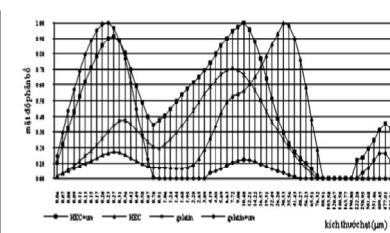
Kích thước và mật độ phân bố kích thước các tinh thể spinel trong hệ phân tán.

Kích thước hạt pigment ferit phân tán trong etanol được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ laser, thiết bị MALVERN, kết quả đo kích thước được trình bày ở hình 3.15 và 3.16

Kết quả phân tích tỷ lệ kích thước các hạt phân tán (bảng 3.7 và đồ thị hình 3.17) cho thấy pigment được điều chế bằng hệ chất hoạt động bề mặt gelatin và ure có khả năng phân tán tốt nhất trong hệ phân tán. Kích thước các hạt phân tán < 1 μm chiếm 85% số lượng và xấp xỉ 90% hạt phân tán có



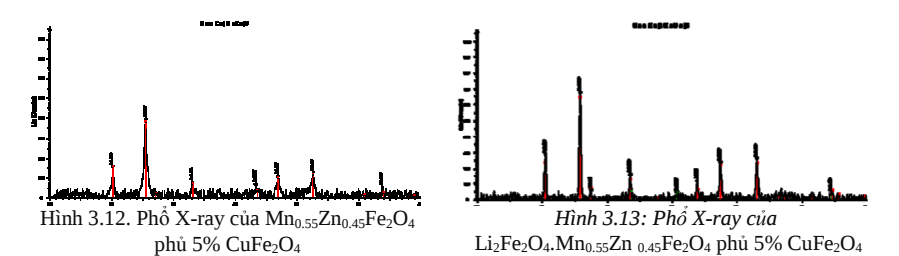
Hình 3.15: Giảm đồ phân bố kích thước hạt ferit được điều chế với các hệ chất hoạt động bề mặt khác nhau



Hình 3.16: Giảm đồ mật độ phân bố kích thước hạt ferit được điều chế với các hệ chất hoạt động bề mặt khác nhau.

Phân tích X-ray các mẫu $Mn_{0.55}Zn_{0.45}Fe_2O_4$ phủ 5% $CuFe_2O_4$ (hình 3.12, 3.13) thấy xuất hiện pic $2\theta = 37^\circ$, tương ứng với cấu trúc Cu lập phương. Kết quả phân tích X-ray cho thấy Cu cũng xen vào mạng tinh thể.

Đối với ferit phức hợp $Li_2Fe_2O_4.Mn_{0.55}Zn_{0.45}Fe_2O_4$ được điều chế bằng phương pháp sol – gel thủy phân các phức citrat kim loại cũng tạo ra vật liệu có cấu trúc tinh thể lập phương (hình 3.13)



3.2.2. Ảnh hưởng của các chất hoạt động bề mặt (HĐBM) đến kích thước hạt

Khảo sát ảnh hưởng của các hệ chất hoạt động bề mặt đến kích thước các hạt pigment ferit được điều chế bằng phương pháp sol –gel, thủy phân các muối phức diamoni citrat của Fe^{3+} , Mn^{2+} và Zn^{2+} tại pH: 8 – 9, được tiến hành với hệ chất hoạt động bề mặt là: hydroxyethyl xenlulozơ HEC (mẫu 1); gelatin (mẫu 2); hỗn hợp HEC và ure (mẫu 3); hỗn hợp gelatin và ure (mẫu 4).

a. Kích thước pigment được xác định bằng ảnh SEM

Kết quả chụp ảnh SEM các mẫu hạt ferit được trình bày ở hình 3.14 và bảng 3.6.

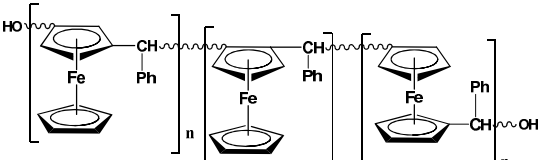
Bảng 3.6: Ảnh hưởng của hệ chất HĐBM đến kích thước tinh thể ferit.

TT	HĐBM	Kích thước trung bình, nm
1	HEC	250
2	Gelatin	100
3	HEC và ure	150

Tín hiệu cộng hưởng của $=C—$ nhân cyclopentadien không bị thế tại δ : 69.44, 68.6, 67.91, 67.61 và 67.56 ppm.

Kết quả phân tích nhiệt polyme (hình 3.5) cho thấy PBzFrc có nhiệt độ thủy tinh hoá T_g : $-20^\circ C$ và nhiệt độ phân huỷ tại: $429^\circ C$. PBzFrc là một loại polyme bền nhiệt.

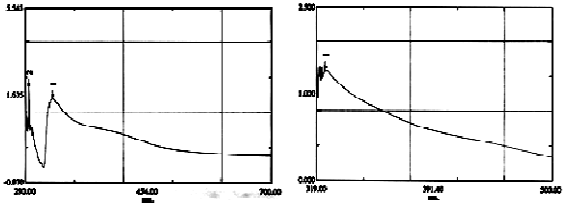
Từ kết quả phân tích phổ và tính chất tan trong dung môi của polyme cho phép ta xác định polyme tổng hợp ra có cấu trúc mạch thẳng, nhóm OH đầu mạch. Cấu trúc của polyme được trình bày như hình 3.6



Hình 3.6: Cấu trúc của polybenzylferrocene

3.2.3. Tính chất dẫn điện và ảnh hưởng hàm lượng iot pha tạp đến tính chất dẫn điện của polyme.

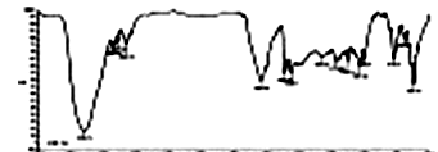
Tính chất dẫn điện của vật liệu polyme được đo bằng 2 phương pháp: tổng trở và dòng 1 chiều (DC). Độ dẫn của màng polyme được xác định bằng phương pháp DC $\sigma = 1,28 \times 10^{-7} S/m$; phương pháp tổng trở $\sigma = 7,96 \times 10^{-7} S/m$, sai số của 2 phương pháp khoảng 1%. Kết quả xác định độ dẫn của polyme khẳng định polyme được tổng hợp là vật liệu bán dẫn.



Hình 3.7: phổ UV – Vis của PBzFr

(a) Mẫu ban đầu; (b) Sau khi biến tính I_2

Để tăng khả năng dẫn điện của vật liệu, polyme được biến tính bằng iot, tạo ra trung tâm điện tích. Kết



Hình 3.8: Phổ hồng ngoại của polyme biến tính iot

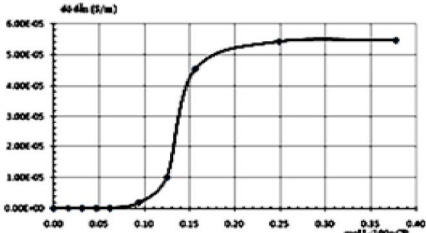
quả phân tích phổ UV – Vis của polymer trước và sau khi biến tính (hình 3.7) cho thấy sự dịch chuyển của pic hấp thụ tại 336nm. Quá trình phản ứng của iot với Fe của Frc tạo ion ferocenyl đã làm mất hẳn pic hấp thụ tại 336nm và xuất hiện pic hấp thụ tại 325nm.

Khảo sát phổ hồng ngoại mẫu polymer biến tính iot (hình 3.8) thấy cấu trúc mạch polymer không thay đổi và có sự dịch chuyển các pic về bước sóng dài hơn (v tăng).

Khảo sát tính chất dẫn điện của các polymer (bảng 3.4, hình 3.9) cho thấy PBzFrc (mẫu CP) là vật liệu polymer bán dẫn.

Bảng 3.4: Ảnh hưởng của hàm lượng iot pha tạp đến độ dẫn điện của PBzFr

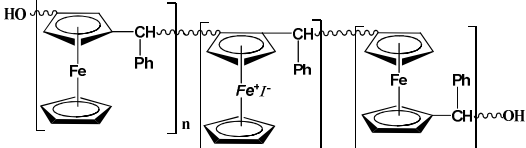
Ký hiệu mẫu	Độ dày màng (cm)	Diện tích điện cực (cm ²)	Tỷ lệ mol I ₂ /100g polymer	Điện trở lớp màng (Ω)	Độ dẫn (S/m)
CP	0,00300	2.01062	0.00000	1.17×10 ⁶	1.28×10 ⁻⁷
CPI(5)	0,01200	2.01062	0.01558	4.05×10 ⁶	1.47×10 ⁻⁷
CPI(10)	0,00800	2.01062	0.03117	7.95×10 ⁶	5.00×10 ⁻⁸
CPI(15)	0,00500	2.01062	0.04675	4.86×10 ⁶	5.12×10 ⁻⁸
CPI(20)	0,01200	2.01062	0.06234	5.14×10 ⁶	1.16×10 ⁻⁷
CPI(30)	0,01000	2.01062	0.09351	2.71×10 ⁵	1.84×10 ⁻⁶
CPI(40)	0,01200	2.01062	0.12468	5.91×10 ⁴	1.01×10 ⁻⁵
CPI(50)	0,01900	2.01062	0.15585	2.09×10 ⁴	4.53×10 ⁻⁵
CPI(80)	0,01200	2.01062	0.24900	1.10×10 ⁴	5.43×10 ⁻⁵
CPI(100)	0,01000	2.01062	0.37751	9.10×10 ⁴	5.47×10 ⁻⁵



Hình 3.9. Sự phụ thuộc của hàm lượng iot pha tạp đến tính chất dẫn điện của PBzFr

Các kết quả phân tích phổ và độ dẫn đã xác định sự xuất hiện của ion ferocenyl trong mạch phân tử polymer, polymer có cấu trúc phân tử như hình 3.10.

Độ dẫn của polymer biến tính iot đạt giá trị cực đại khi biến tính iot với hàm lượng $\geq 0,18\text{mol}/100\text{g}$ polymer, tương ứng với tỷ lệ đương lượng $\text{I}_2/\text{Fe} \cong 1$.

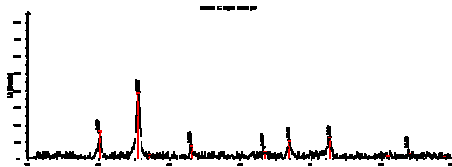


Hình 3.10: Cấu trúc của polybenzylferrocen biến tính iot

3.2. Điều chế pigment từ.

3.2.1. Cấu trúc tinh thể dạng spinel của pigment từ.

Phân tích phổ nhiễu xạ tia X các mẫu ferit $\text{Mn}_{0.55}\text{Zn}_{0.45}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (hình 3.11), vật liệu ferit có cấu trúc lập phương và có các thông số mạng $a = b = 8,4\text{\AA}$ và các góc $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.



Hình 3.11. Phổ X-ray của $\text{Mn}_{0.55}\text{Zn}_{0.45}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Các mẫu sản phẩm $\text{Mn}_{0.55}\text{Zn}_{0.45}\text{Fe}_2\text{O}_4$ có tỷ lệ kim loại tương đương với tỷ lệ kim loại ban đầu (bảng 3.5).

Bảng 3.5: Hàm lượng kim loại trong mẫu ferit $\text{Mn}_{0.55}\text{Zn}_{0.45}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

TT	Thành phần kim loại	Hàm lượng (%)
1	Fe	46 – 50
2	Mn	12 – 14
3	Zn	12 – 14