NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ ỨNG DỤNG VỮA POLYMER GỐC NHỰA NOVOLAC VINYLESTER CHỊU AXIT VÀ NHIỆT ĐỘ CAO

DEVELOPMENT AND APPLICATION OF NOVOLAC VINYL ESTER-BASED POLYMER MORTARS FOR ACID AND HIGH-TEMPERATURE RESISTANCE

Nguyễn Văn Chiến[1], Vũ Thế Phương[2]

Viện Khoa học công nghệ xây dựng

Email: [1]vanchien201194@gmail.com, 0983 754 574; [2]0986 991 169

DOI: https://doi.org/10.59382/hnkh17-ibst.2025.ses1-2

TÓM TẮT: Thực tế tại các hạng mục bồn bể, hệ thống FGD, đường ống chứa axít, nền nhà xưởng khu vực chứa hoá chất trong các nhà máy công nghiệp xảy ra hiện tượng kết cấu bị ăn mòn, hư hỏng do tác động của axit và nhiệt độ cao. Các nghiên cứu trên thế giới cho thấy vật liệu vữa polymer gốc nhựa Novolac vinylester phù hợp để sửa chữa các kết cấu này và đã tìm ra cấp phối tối ưu. Bài báo này dựa vào tỷ lệ cấp phối tối ưu đó và chế tạo mẫu vữa để thử nghiệm trong 2 điều kiện là chịu axit HCl 30%, H_2SO_4 30% trong 72 giờ và tiếp xúc nguồn nhiệt cao đến 150°C trong 500 giờ liên tục. Kết quả cho thấy mẫu vữa đạt cường độ nén > 75 MPa, uốn > 40 MPa, bám dính trên bê tông > 3,5 MPa ở điều kiện chuẩn 14 ngày và các chỉ tiêu này giảm không quá 10% sau ngâm axit và chịu nhiệt cao. Như vậy, vật liệu vữa polymer này có tính chất cơ lý tốt và đã được ứng dụng trong một số công trình sửa chữa chống ăn mòn ở Việt Nam.

TỪ KHÓA: Nhựa Novolac Vinylester (NVE), vữa polymer, chịu axit, chịu nhiệt.

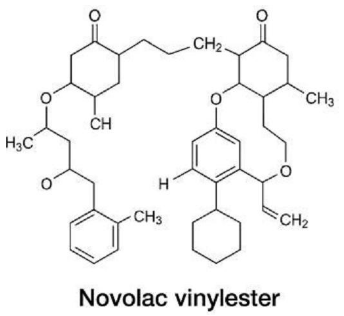
ABTRACT: In industrial facilities the structures of tanks, FGD systems, acid-carrying pipelines, and the floors of chemical-storage areas frequently suffer corrosion and damage from acidic attack and elevated temperatures. Worldwide studies indicate that Novolac vinyl-ester polymer-based mortar is suitable for repairing such structures, and an optimal mix proportion has been identified. This paper adopts that optimal proportion to produce mortar specimens which were tested under two conditions: immersion in 30% HCl and 30% H_2SO_4 for 72 hours, and exposure to high temperature up to 150°C for 500 hour. The results show that the mortar reached a compressive strength > 75 MPa, flexural strength > 40 MPa, and bond strength to concrete > 3.5 MPa under standard 14-day curing, and that these properties decreased by no more than 10% after acid immersion and high-temperature exposure. Therefore, this polymer mortar exhibits favorable mechanical performance and has been applied in several corrosion-repair projects in Vietnam.

KEYWORDS: Novolac vinyl ester resin (NVE), polymer mortar, Acid resistance, heat resistance.

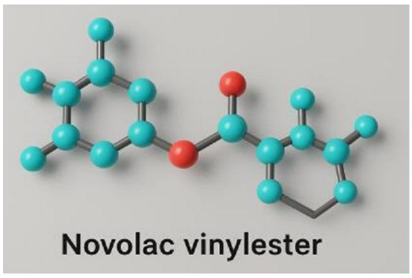
1. GIỚI THIỆU VÀ ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong các nhà máy công nghiệp kết cấu bê tông và bê tông cốt thép thường xuyên phải làm việc trong môi trường vừa có chất ăn mòn mạnh vừa chịu nhiệt độ cao nếu không có biện pháp bảo vệ sẽ nhanh chóng bị ăn mòn: lớp hồ xi măng bị hòa tan, cốt thép bị ăn mòn dẫn đến giảm tiết diện chịu lực gây mất an toàn cho kết cấu khi vận hành thiết bị [2]. Theo thống kê thiệt hại hàng năm do ăn mòn công nghiệp trên toàn cầu lên tới hàng trăm tỷ USD, trong đó khoảng 10 - 15% liên quan đến môi trường axit và nhiệt độ cao [6]. Do đó, đã có nhiều nghiên cứu tìm ra các vật liệu phù hợp để ứng dụng vào các kết cấu này trong đó nổi bật hơn cả là vữa polymer từ nhựa Novolac vinylester (NVE) nổi bật nhờ cấu trúc phân tử nhiều vòng phenolic và mật độ nối chéo cao, đem lại khả năng kháng hóa chất mạnh và chịu nhiệt cao [3].

Ở Việt Nam việc nghiên cứu và ứng dụng vữa polymer gốc NVE cho các công trình công nghiệp chịu axit và nhiệt độ cao vẫn còn hạn chế. Phần lớn các công trình đã được sửa chữa chống ăn mòn axit vẫn dựa trên epoxy hoặc gạch chịu axit, vốn bộc lộ nhiều nhược điểm về độ bền lâu dài và khả năng chịu nhiệt. Do đó, việc nghiên cứu chế tạo hệ vữa NVE tối ưu cho các công trình công nghiệp ở Việt Nam là một yêu cầu cấp thiết.



a) Mô tả cấu trúc mạng lưới phân tử NVE



b) Mô tả cấu trúc mạng lưới phân tử NVE

Hình 1: Mô tả cấu trúc phân tử của nhựa NVE

Nghiên cứu này dựa trên cơ sở tham khảo tỷ lệ cấp phối tối ưu của các nghiên cứu về vữa polymer NVE trên thế giới nhưng sẽ tập trung vào tính chất cơ lý của vữa (nén, uốn 14 ngày, bám dính trên bê tông) trước và sau khi ngâm axit HCl 30% và H_2SO_4 30% cùng với khả năng chịu nhiệt độ cao lên đến 150°C.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

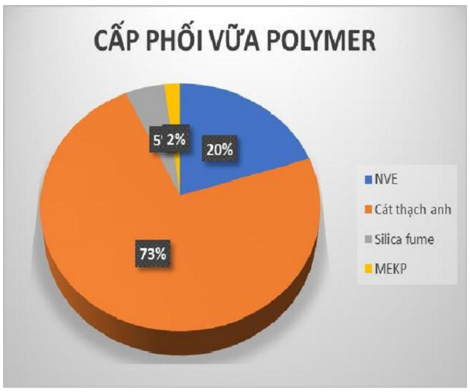
2.1. Vật liệu sử dụng

Nghiên cứu sử dụng loại nhựa Novolac vinylester (NVE) - được tổng hợp từ epoxy novolac và axit acrylic/methacrylic, nhựa này cũng tương thích tốt với cốt liệu và phụ gia vô cơ, cho phép tỷ lệ rắn cao từ đó giảm co ngót của mẫu vữa sau khi đóng rắn [4]... So với epoxy, novolac vinylester kém hơn ở một chút về khả năng bám dính nhưng lại thường bền hơn trong môi trường hóa chất và chịu nhiệt tốt hơn; so với polyurethane hoặc acrylic thì nó ưu thế về độ bền hóa chất nhưng ít đàn hồi hơn [1]... Tuy nhiên, hạn chế của NVE gồm chi phí cao hơn, độ nhớt lớn hơn (cần điều chỉnh thi công) và hàm lượng chất hữu cơ dễ bay hơi (VOC) thường cao hơn; nhưng xét tổng thể các ưu và nhược điểm thì lựa chọn nhựa NVE là phù hợp hơn, nghiên cứu này sử dụng tỷ lệ nhựa 20% [7].

Lựa chọn đóng rắn tương thích để đảm bảo quá trình gel hóa và đóng rắn diễn ra ổn định ở nhiệt độ môi trường. Hệ đóng rắn cho nhựa Novolac vinylester trong vữa polymer thường là hệ khởi phát gốc tự do dựa trên peroxide hữu cơ phổ biến nhất là Methyl Ethyl Ketone Peroxide (MEKP) kết hợp với muối cobalt để kích hoạt và hạ nhiệt độ phân hủy peroxide, cho phép đóng rắn ở nhiệt độ phòng. Lượng peroxide thường rất nhỏ (thường ~2% theo khối lượng và muối cobalt ở lượng rất nhỏ (ppm - phần nghìn), vì tăng quá mức sẽ gây tăng nhiệt độ phản ứng dẫn đến quá trình đóng rắn quá nhanh và tạo khuyết tật như lỗ rỗng bọt khí trong vữa polymer [5].

Thành phần chiếm tỷ lệ rất cao trong vữa là cát thạch anh mịn với kích cỡ hạt 0,1 - 1,18 mm, hàm lượng SiO_2 > 97% trong chế tạo vữa chịu axit và chịu nhiệt được ưu tiên do một số lý do kỹ thuật cơ bản: kích thước hạt đồng đều độ cứng cao và mịn cải thiện phân bố hạt trong hỗn hợp, giảm rỗng rỗ và tăng mật độ đóng rắn, từ đó nâng cao độ bền cơ lý; hàm lượng SiO_2 cao đảm bảo tính trơ hóa học của cốt liệu trước các tác nhân ăn mòn axit, hạn chế phản ứng dung hợp (alkali - silica) không mong muốn và giảm sự phân hủy hóa học của cấu trúc vữa. Ngoài ra, cát thạch anh có hệ số giãn nở nhiệt tương đối thấp và ổn định cấu trúc ở nhiệt độ cao, góp phần duy trì tính toàn vẹn cơ lý - hóa của vữa trong điều kiện khắc nghiệt như axit và nhiệt độ cao. Nghiên cứu sử dụng tỷ lệ 73% cát thạch anh [1].

Phụ gia khoáng pozzolanic là Silica fume (SF) với hàm lượng SiO_2 > 90%, kích thước hạt ~0,1 μm được lựa chọn trong chế tạo vữa chịu axit vì chúng nâng cao tính kháng hóa chất và độ bền lâu dài thông qua các cơ chế vi cấu trúc, tăng cường liên kết cơ - hóa học giữa pha vô cơ và pha polyme đồng thời nâng cao tính ổn định nhiệt của vữa trong điều kiện nhiệt độ cao. Hàm lượng SF sử dụng trong nghiên cứu là 5% [1].



Hình 2: Cấp phối sử dụng trong nghiên cứu

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Chuẩn bị vật liệu

- Cát thạch anh được rửa sạch, sấy ở 105 ± 5°C trong 24 giờ để loại bỏ ẩm.

- Silica fume được sấy khô, tránh vón cục.

- Nhựa NVE được khuấy nhẹ trước khi sử dụng để đảm bảo đồng nhất.

2.2.2. Quy trình chế tạo mẫu

Bước 1. Cân đong theo cấp phối đã định trước. sau đó trộn khô: cát thạch anh và silica fume được trộn đều bằng máy trộn cánh đứng trong 2 ÷ 3 phút.

Bước 2. Trộn ướt: Đổ nhựa NVE đã pha vào hỗn hợp cốt liệu khô, trộn 3 ÷ 5 phút đến khi đồng nhất.

Bước 3. Đúc mẫu 40 × 40 × 160 mm thử uốn nén và tạo mẫu thử bám dính trên bê tông có cấp độ bền tương đương B25.

Bước 4. Bảo dưỡng sơ bộ: Để mẫu trong khuôn ở nhiệt độ phòng 24 ± 2 giờ.

Bước 5. Tháo khuôn và bảo dưỡng mẫu trong điều kiện phòng thí nghiệm.

Nền bê tông chuẩn bị để thử nghiệm bám dính yêu cầu bề mặt phẳng, nhẵn và được gia công chuẩn bị bề mặt sạch bụi bẩn tạp chất, dầu khuôn bằng máy mài cơ học đảm bảo khô sạch trước khi tiến hành đổ lớp vữa NVE. Chuẩn bị ván khuôn cao khoảng 5 cm bao quanh bề mặt mẫu thử sau đó tiến hành đổ lớp vữa polymer NVE dày khoảng 1,2 - 1,5 cm và dàn phẳng trên bề mặt mẫu thử, do quá trình trộn mẫu sinh nhiệt nên không đổ dày sẽ dễ gây ứng suất nội sinh và gây hình thành các vết nứt. Đối với nền thép cần chuẩn bị nền với yêu cầu sạch khô bụi bẩn, tạp chất, bề mặt cần có độ nhám $SA^{1/2}$ sau đó tiến hành chuẩn bị khuôn bao quanh tấm nền và đổ vữa theo quy trình tương tự như trên nền bê tông.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Kết quả thử nghiệm ở điều kiện tiêu chuẩn

Mẫu sau khi đủ thời lưu trong điều kiện tiêu chuẩn của phòng thí nghiệm sẽ mang đi thử nghiệm chỉ tiêu cơ lý gồm cường độ nén, uốn 14 ngày theo TCVN 6016:2011 và cường độ bám dính trên nền bê tông và nền thép. Việc thử nghiệm trên 2 loại nền này dựa trên thực tế ứng dụng vữa NVE để sửa chữa gia cố kết cấu chủ yếu là kết cấu bê tông hoặc bê tông cốt thép và kết cấu có hệ khung thép chịu lực chính.

Bảng 1: Kết quả thí nghiệm cường độ nén, uốn ở tuổi 14 ngày ở điều kiện tiêu chuẩn

TT	Chỉ tiêu	Đơn vị	Kết quả				Phương pháp thử
			Mẫu 1	Mẫu 2	Mẫu 3	Trung bình	
1	Cường độ uốn	MPa	45,17	45,47	39,98	43,54	TCVN 6016:2011
2	Cường độ nén	MPa	71,23	75,41	85,78	78,83	TCVN 6016:2011
			83,96	81,51	75,11		

Bảng 2: Kết quả thí nghiệm cường độ bám dính trên bê tông B25 ở điều kiện tiêu chuẩn

TT	Chỉ tiêu	Đơn vị	Kết quả				Phương pháp thử
			Mẫu 1	Mẫu 2	Mẫu 3	Trung bình	
1	Cường độ bám dính	MPa	4,05	3,87	3,76	3,89	ASTM D4541:22

Bảng 3: Kết quả thí nghiệm cường độ bám dính trên nền thép ở điều kiện tiêu chuẩn

TT	Chỉ tiêu	Đơn vị	Kết quả				Phương pháp thử
			Mẫu 1	Mẫu 2	Mẫu 3	Trung bình	
1	Cường độ bám dính	MPa	1,15	1,27	1,31	1,24	ASTM D4541:22

3.2. Kết quả thử nghiệm sau khi ngâm axit

Mẫu được ngâm trong dung dịch HCl 30% và H_2SO_4 30% ở trong 72 giờ. Kết quả cho thấy mẫu vữa đều không bị rạn nứt phồng rộp hay thay đổi đáng kể về màu sắc. Thử nghiệm kiểm tra cơ lý sau ngâm:

Bảng 4: Kết quả thí nghiệm cường độ nén, uốn của mẫu vữa Polymer sau khi ngâm axit

TT	Chỉ tiêu	Đơn vị	Kết quả				Phương pháp thử
			Mẫu 1	Mẫu 2	Mẫu 3	Trung bình	
1	Cường độ uốn	MPa	43,12	40,15	42,36	41,87	TCVN 6016:2011
2	Cường độ nén	MPa	72,89	74,23	76,78	73,82	TCVN 6016:2011
			74,34	71,51	73,19		

Bảng 5: Kết quả thí nghiệm cường độ bám dính trên bê tông B25 sau khi ngâm axit

TT	Chỉ tiêu	Đơn vị	Kết quả				Phương pháp thử
			Mẫu 1	Mẫu 2	Mẫu 3	Trung bình	
1	Cường độ bám dính	MPa	3,65	3,59	3,71	3,65	ASTM D4541:22

Bảng 6: Kết quả thí nghiệm cường độ bám dính trên thép sau khi ngâm axit

TT	Chỉ tiêu	Đơn vị	Kết quả				Phương pháp thử
			Mẫu 1	Mẫu 2	Mẫu 3	Trung bình	
1	Cường độ bám dính	MPa	1,02	1,07	0,96	1,02	ASTM D4541:22

3.3. Thử nghiệm chịu nhiệt

Nhiệt độ flue gas vào FGD thường ~150°C (cỡ 150 - 180°C) trước khi được làm nguội. Trong vận hành bình thường phần ống dẫn tiếp xúc với khí nóng này sẽ bị chiếu liên tục trong suốt thời gian nhà máy chạy tức là nhiều giờ, nhiều nghìn giờ mỗi năm nếu nhà máy chạy chế độ tải bình thường. Chu kỳ nhiệt ngắn (startup / shutdown / load-following): việc bật/tắt và điều chỉnh tải (cycling) có thể mất vài giờ cho mỗi lần startup/ shutdown; một số nhà máy thậm chí có thể xoay vòng nhiều lần trong ngày (từ vài lần/ngày đến vài chục lần/năm) tùy thuộc vào kế hoạch vận hành. Những chu kỳ này gây các dao động nhiệt làm gia tăng nhanh giới hạn mỏi trong vật liệu và khởi tạo cho quá trình hư hỏng. Từ đó trong nghiên cứu này sẽ thử nghiệm mẫu được đặt trong tủ sấy ở 150°C trong 500 giờ sau đó thử lại cơ lý. Đây là khoảng thời gian trung bình để có thể đánh giá tương đối sự thay đổi tính chất vật liệu khi chịu điều kiện nhiệt độ cao trong môi trường FGD.

Bảng 7: Kết quả thí nghiệm cường độ nén, uốn của mẫu vữa Polymer sau khi chịu nhiệt

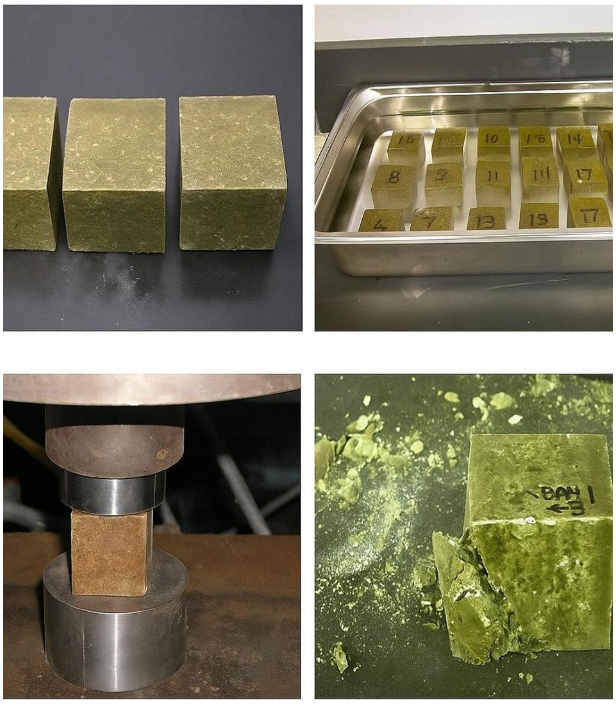
TT	Chỉ tiêu	Đơn vị	Kết quả				Phương pháp thử
			Mẫu 1	Mẫu 2	Mẫu 3	Trung bình	
1	Cường độ uốn	MPa	44,21	40,29	40,51	41,67	TCVN 6016:2011
2	Cường độ nén	MPa	71,66	75,44	76,67	74,16	TCVN 6016:2011
			73,57	74,75	72,88		

Bảng 8: Kết quả thí nghiệm cường độ bám dính trên bê tông B25 sau khi chịu nhiệt

TT	Chỉ tiêu	Đơn vị	Kết quả				Phương pháp thử
			Mẫu 1	Mẫu 2	Mẫu 3	Trung bình	
1	Cường độ bám dính	MPa	3,55	3,58	3,46	3,53	ASTM D4541:22

Bảng 9: Kết quả thí nghiệm cường độ bám dính trên nền thép sau khi chịu nhiệt

TT	Chỉ tiêu	Đơn vị	Kết quả				Phương pháp thử
			Mẫu 1	Mẫu 2	Mẫu 3	Trung bình	
1	Cường độ bám dính	MPa	0,95	1,08	1,06	1,03	ASTM D4541:22



Hình 3: Mô tả quy trình thí nghiệm thử cường độ sau ngâm axit

Từ các kết quả thí nghiệm đạt được ở trên cho thấy sự suy giảm tính chất cơ lý của mẫu sau khi ngâm axit và chịu nhiệt không quá 10% so với mẫu ở điều kiện tiêu chuẩn phù hợp với các nghiên cứu đã thực hiện trên thế giới cho thấy vật liệu vữa polymer gốc NVE có tính khả thi cao để áp dụng vào thực tế sửa chữa các công trình đặc thù đòi hỏi yêu cầu bền axit và nhiệt độ cao lên đến 150°C. Tuy nhiên, để có thể nhân rộng phương pháp sửa chữa sử dụng loại vật liệu này thì cần phải đáp ứng cả yêu cầu kinh tế và kỹ thuật. Có một số loại vật liệu có tính năng tương tự như vữa polymer gốc nhựa novolac epoxy hay gốc nhựa furan nhưng Novolac vinylester (NVE) cân bằng tốt giữa kháng hóa chất mạnh, chịu nhiệt và độ dai, hạn chế sửa chữa sau này nhưng chi phí ban đầu cao hơn. Novolac epoxy kháng axit xuất sắc nhưng có thể giòn và đắt; furan rẻ hơn nhưng yếu với chất oxy hóa và yêu cầu bảo trì cao. Vì vậy, NVE là lựa chọn hợp lý nhất.

Dưới đây là một số hình ảnh công trình đã sử dụng thực tế loại vữa NVE để sửa chữa:

Hình 4: Hiện trạng hư hỏng khu vực hoá chất nhà máy Tôn Hoa Sen - Vũng Tàu

Hình 5: Hiện trạng hư hỏng khu vực hoá chất sản xuất pin mặt trời - Công ty Ja Solar Bắc Giang

Hình 6: Ứng dụng NVE trong sửa chữa trong hệ thống FGD Nhiệt điện Vân Phong 1

4. KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Nghiên cứu đã thực nghiệm rõ ràng hơn cấp phối tối ưu của các nghiên cứu trước trên thế giới. Từ việc dựa vào các kết quả đã có của các nghiên cứu có liên quan ở Việt Nam và trên thế giới bài báo này đã đúc kết lại và tập trung đánh giá rõ hơn về tính chất cơ lý và khả năng chịu axit của vữa NVE, từ kết quả cho thấy cường độ nén cao nhất đạt 73-74 MPa sau khi đã ngâm axit và chịu tác dụng của nhiệt độ cao giảm khoảng không quá 10% so với mẫu ở điều kiện chuẩn. Các giá trị cường độ bám dính trên nền bê tông và nền thép cũng tương đối cao và suy giảm không đáng kể sau khi chịu tác nhân axit và nhiệt độ cao. Kết quả này cho thấy tiềm năng ứng dụng trong sửa chữa chống ăn mòn các kết cấu bê tông và bê tông cốt thép trong môi trường công nghiệp khắc nghiệt như bồn chứa axit, đường ống hệ thống FGD, sàn nhà xưởng, khu vực xử lý khí thải, ngành luyện kim, sản xuất pin và công trình ngoài khơi. Thực tế đã được ứng dụng trong một số công trình có yêu cầu kháng hóa chất và nhiệt độ cao bước đầu cho kết quả khả quan. Để nghiên cứu này phát huy hiệu quả và có tính ứng dụng thực tế hơn nữa, cần tiếp tục đánh giá độ bền lâu trong điều kiện vận hành thực tế, đặc biệt ở môi trường có tải trọng cơ học và chu kỳ nhiệt, đồng thời nghiên cứu đa dạng hóa nguồn nguyên liệu, tối ưu quy trình thi công nhằm giảm chi phí ứng dụng rộng rãi hơn. Mặt khác cần nghiên cứu bổ sung thêm lớp lót và lớp phủ bảo vệ phù hợp với loại vữa NVE này để kết hợp sử dụng theo hệ sẽ hiệu quả hơn. Ngoài ra, kiến nghị các Cơ quan có thẩm quyền xây dựng tiêu chuẩn quốc gia hoặc hướng dẫn kỹ thuật cho loại vữa polymer gốc NVE chịu axit và nhiệt độ cao, nhằm tạo hành lang pháp lý, thống nhất yêu cầu thiết kế, thi công, nghiệm thu, góp phần tạo nền tảng vững chắc để nghiên cứu và ứng dụng vào các công trình quan trọng của Việt Nam.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Farahani, H. Z., Farahani, A., Fakharian, P., & Jahed Armaghani, D. (2023). Experimental Study on Mechanical Properties and Durability of Polymer Silica Fume Concrete with Vinyl Ester Resin. Materials, 16(2), 757.

[2] Sauereisen, Inc. (n.d.). Novolak Vinyl Ester Polymer Concrete No. 465 [Data sheet]. Sauereisen. Sauereisen.

[3] Sauereisen, Inc. (n.d.). Novolac Vinyl Ester FibreLine No. 440 - Physical properties [Data sheet]. Sauereisen. Sauereisen.

[4] Indcon Inc. (n.d.). Stratarock Novolac Polymer Concrete Data [Data sheet]. Indcon. Indcon Inc.

[5] INEOS Composites. (n.d.). Derakane - Resin selection guide for chemical resistance [Technical guide]. INEOS. INEOS.

[6] Dalsgaard, S., & coauthors. (2024). Acid-resistant organic coatings for the chemical industry: a review [Technical review]. DTU Orbit. Welcome to DTU Research Database.

[7] CompositesOne. (n.d.). Next Generation Novolac Epoxy Vinyl Ester Resins for Heat [Technical note]. Composites One.

[8] ACI/Committee (2019). Polymer Concrete: Guidelines for Structural Applications (Report No. 548.6R-19). American Concrete Institute. concrete.org.

[9] TCVN 6016:2011 (ISO 679:2009) về Xi măng - Phương pháp thử - Xác định cường độ.

[10] ASTM D4541-22: Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers.