

**NGHIÊN CỨU LỰA CHỌN TỈ LỆ NANO SILICA BIẾN TÍNH HỮU CƠ
VÀ LOẠI DẦU KHOÁNG TRONG CHẾ TẠO MỠ BÔI TRƠN
CHỐNG ĂN MÒN KIM LOẠI**

Đến tòa soạn 13 - 7 - 2017

Lê Thanh Sơn

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN

Lê Quang Tuấn

Viện Hóa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự

Nguyễn Sơn Nam

Khoa Khoa học Cơ bản, Học viện Hậu cần

SUMMARY

**A RESEARCH ON THE SELECTION OF ORGANIC MODIFIED NANO
SILICA PROPORTION AND MINERAL OIL TYPE IN PRODUCING OF
GREASE AGAINST METAL CORROSION**

Dispersion medium and organic modified nano-silica proportion have been selected for the manufacture of grease in response to metal corrosion. Different nano-silica impacts on the characteristics and the quality of grease are also great concerns expressed in this paper. Additionally, several technical indicators of grease such as needle penetration, dropping point, and the separation of oil are applied to identify the characteristics of grease. Hence, this research has indicated that mineral oil SN-500 is required for dispersion medium of grease. The ingredients are mineral oil SN-500 and organic modified nano-silica in the proportion 77:19. Among the kinds of grease produced by nano-silica researched, the grease that is originated from the modification of nano-silica by hexametyldisilazane is of the best performance.

Keywords: *Silica nanoparticles, rice husk ash, thickener, grease.*

1. MỞ ĐẦU

Ở Việt Nam cũng như trên thế giới hiện có rất nhiều chủng loại mỡ, mỗi loại mỡ sẽ được sử dụng cho các thiết bị, máy móc và trong các điều kiện

khác nhau. Mỡ trên thị trường có rất nhiều loại, tuy nhiên vẫn chưa đáp ứng được toàn bộ các yêu cầu về chất lượng cũng như chủng loại so với thực tế đặt ra. Hiện nay, các chất làm

đặc sử dụng để chế tạo mỡ chủ yếu là các chất gốc xà phòng, có thể là xà phòng natri, xà phòng canxi, xà phòng nhôm hoặc xà phòng liti. Các loại mỡ với chất làm đặc này có những ưu điểm nhất định và tỏ ra hiệu quả trong một số trường hợp cụ thể. Tuy vậy, chúng cũng có một số hạn chế nhất định như: tính chống ăn mòn chưa cao, tính ổn định nhiệt kém, không chịu được nước và độ ẩm cao, thời gian bảo quản ngắn, không ổn định thể keo (xu hướng tách dầu sẽ tăng lên). Vì vậy không dùng được ở những nơi có nhiệt độ và phụ tải cao. Các loại mỡ này dễ bị biến đổi về tính chất lí hóa học trong quá trình sử dụng, dễ tạo thành một màng vô cứng, khô đặc lại và sinh ra các chất oxi hoá ăn mòn kim loại.

Để khắc phục các hạn chế trên, nhiều nhà khoa học đã và đang nghiên cứu một số chất làm đặc có nguồn gốc vô cơ nhằm nâng cao hơn nữa chất lượng của mỡ. Với mục đích chế tạo hệ mỡ bôi trơn chống ăn mòn kim loại có khả năng chịu nhiệt và đáp ứng được một số yêu cầu chuyên biệt khác, nội dung bài báo sẽ nghiên cứu quy trình cơ bản chế tạo mỡ trên cơ sở chất làm đặc silica biến tính hữu cơ [5, 6]. Trong đó, tập trung vào nghiên cứu lựa chọn môi trường phân tán, lựa chọn tỉ lệ thành phần chất làm đặc và nghiên cứu ảnh hưởng của các loại silica khi biến tính bởi các tác nhân khác nhau đến tính chất của mỡ.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu

Silica chế tạo từ tro trấu có diện tích bề mặt riêng lớn hơn $40 \text{ m}^2/\text{g}$, kích

thước hạt khoảng $(20 \div 30) \text{ nm}$ [1, 3]; nhựa epoxy E44 - Trung Quốc; Hexametyldisilazan (HMDS) - Sigma - Aldrich USA; *n*-butanol - Trung Quốc; các loại dầu gốc khoáng BS150, SN150 và dầu SN500.

2.2. Kỹ thuật thực nghiệm

Một số chỉ tiêu kỹ thuật mỡ như độ xuyên kim, nhiệt độ nhỏ giọt, độ ổn định thể keo được tiến hành trong phòng thí nghiệm của Viện Hóa học Vật liệu - Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự, Phòng thí nghiệm Hóa dầu - Học viện Hậu cần.

2.3. Chế tạo mỡ trên cơ sở chất làm đặc nano silica biến tính hữu cơ

Trước khi chế tạo mỡ, silica chế tạo từ tro trấu được biến tính hữu cơ (đã được khảo sát riêng) bởi các tác nhân khác nhau như nhựa epoxy E44 (silica/epoxy), HMDS (silica/HMDS) và *n*-butanol (silica/*n*-butanol) [2, 4]. Sau đó, các silica được phân tán vào trong môi trường dầu gốc khoáng để chế tạo mỡ. Cách tiến hành như sau:

Lấy một lượng dầu xác định cho vào bình chế tạo mỡ chuyên dụng có dung tích 2 l, nâng nhiệt độ dầu lên khoảng 110°C . Tiến hành khuấy liên tục với tốc độ khuấy khoảng 110 đến 120 vòng/phút, bổ sung dần silica biến tính vào hỗn hợp dầu, duy trì chế độ khuấy và nhiệt độ trong 1 giờ. Sau khi hỗn hợp tạo gel đồng nhất, tiến hành tăng nhiệt độ hỗn hợp lên 180°C . Giữ ổn định nhiệt độ này trong khoảng thời gian 3 giờ. Cuối cùng làm nguội, ổn định và tạo cấu trúc mỡ đồng nhất ở 25°C trong thời gian 48 giờ. Tiến hành khảo sát với các loại dầu khoáng và loại silica khác nhau, từ đó đánh

giá các tính chất của mỡ chế tạo được.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu lựa chọn môi trường phân tán cho mỡ

Trong quá trình sản xuất mỡ, việc lựa chọn môi trường phân tán rất quan trọng. Nó ảnh hưởng rất nhiều đến một số tính chất của mỡ như: nhiệt độ nhỏ giọt, trị số axit, độ xuyên kim, độ ổn định keo. Vì vậy, để chế tạo mỡ vừa có tính chất bôi trơn, bảo vệ, vừa có khả năng làm việc được ở nhiệt độ cao, cần phải lựa chọn loại dầu thích hợp để có thể đáp ứng được các yêu cầu sử dụng. Trong nghiên cứu này sẽ tiến hành khảo sát 3 loại dầu gồm: dầu BS150, dầu SN150 và dầu SN500.

Dầu BS150 là dầu gốc phân đoạn dầu căn (Bright Stock), có nhiệt độ sôi trên 500 °C. Độ nhớt động học của BS150 tương đối cao nên chỉ thích hợp cho chế tạo mỡ có độ xuyên kim

thấp. Dầu SN150 là dầu gốc trung tính làm sạch bằng dung môi (Solvent Natural) chế biến từ dầu mỏ có phân đoạn nhẹ (350 ÷ 400) °C. Độ nhớt động học của SN150 tương đối thấp, chỉ thích hợp cho chế tạo mỡ có độ xuyên kim cao. Cuối cùng là dầu SN500, được chế biến từ phân đoạn dầu nặng (450 ÷ 500) °C. Độ nhớt động học của SN500 ở 40 °C có giá trị là 115 cSt, ở 100 °C là 12 cSt. Qua nghiên cứu, đã lựa chọn dầu SN500 để chế tạo mỡ bôi trơn chống ăn mòn kim loại.

Trên cơ sở phân tích, đã tiến hành khảo sát thăm dò lựa chọn loại dầu gốc. Tất cả các mẫu khảo sát trong phần này đều thực hiện trên các loại mỡ được chế tạo từ các loại dầu gốc SN150, SN500 và BS150 với tỉ lệ khối lượng chất làm đặc silica biến tính HMDS là 20 % trong mỡ. Kết quả được đưa ra trên Bảng 1.

Bảng 1: Một số chỉ tiêu kỹ thuật mỡ khi dùng với các môi trường phân tán khác nhau

Dầu gốc	Độ xuyên kim ở 25 °C, (0,1 mm)	Nhiệt độ nhỏ giọt, °C	Cảm quan
SN150	283	213	Màu trắng, hạt, không mịn
SN500	267	235	Màu trắng, mịn
BS150	245	220	Màu trắng, không mịn

Kết quả nghiên cứu cho thấy, các yếu tố như nhiệt độ đông đặc, độ nhớt dầu gốc có ảnh hưởng rất lớn đến các tính chất của mỡ sau khi chế tạo. Căn cứ vào kết quả thử nghiệm trong Bảng 1, nếu sử dụng dầu SN150 với thành phần chất làm đặc 20 %, mỡ có nhiệt độ nhỏ giọt thấp hơn so với mỡ sử dụng hai loại dầu còn lại. Bên cạnh đó, dầu SN150 có độ nhớt động học ở 100 °C tương đối thấp, do đó không

thích hợp chế tạo mỡ sử dụng trong môi trường nhiệt độ cao. Đối với dầu BS150, mỡ có nhiệt độ nhỏ giọt tương đối cao, độ xuyên kim cũng tương đối phù hợp. Tuy nhiên mỡ không mịn, ít đồng nhất hơn so với các mẫu thí nghiệm sử dụng dầu SN500. Thử nghiệm đối với mẫu dầu SN500, mỡ có cảm quan trắng, mịn, có nhiệt độ nhỏ giọt 235 °C, độ xuyên kim 26,7 mm, thích hợp để chế tạo

mỡ. Như vậy, việc lựa chọn dầu SN500 phù hợp với mục đích của việc chế tạo một hệ mỡ vừa có khả năng bôi trơn vừa có khả năng bảo vệ chống ăn mòn kim loại.

3.2. Nghiên cứu lựa chọn tỉ lệ thành phần chất làm đặc

Trong phần này sẽ nghiên cứu sự ảnh hưởng của tỉ lệ giữa chất làm đặc silica với môi trường phân tán đến một số tính chất của mỡ. Có thể thấy, với cùng một loại dầu gốc, hàm lượng chất làm đặc trong mỡ sẽ quyết định chủ yếu đến độ đặc của mỡ. Các loại mỡ có hàm lượng dầu khoáng cao thì mỡ sẽ mềm hơn, đồng nghĩa với độ xuyên kim của mỡ lớn. Khi đó, chất làm đặc thường sẽ giữ dầu kém, mỡ có nhiệt độ nhỏ giọt thấp, dễ bị tách dầu. Ngược lại, khi hàm lượng dầu khoáng nhỏ, mỡ sẽ có độ xuyên kim thấp, chất làm đặc giữ dầu tốt hơn, nhiệt độ nhỏ giọt cao hơn. Tuy nhiên, khả năng bôi trơn của mỡ giảm. Tóm lại, độ đặc của mỡ có ảnh hưởng rất

nhều tới khả năng bôi trơn của mỡ. Trong công nghệ chế tạo mỡ bôi trơn chống ăn mòn kim loại, việc xác định tỉ lệ thích hợp giữa khối lượng môi trường phân tán và khối lượng chất làm đặc là yếu tố quan trọng quyết định tới chất lượng của mỡ.

Nguyên tắc của việc xác định tỉ lệ chất làm đặc/dầu là tăng dần hàm lượng chất làm đặc silica. Song song với đó là kiểm tra các tính chất của mỡ. Căn cứ vào các tính chất đó, tiến hành lựa chọn hàm lượng chất làm đặc thích hợp. Chất lượng của mỡ sau khi chế tạo được đánh giá dựa trên các chỉ tiêu đặc trưng như: trạng thái, nhiệt độ nhỏ giọt, độ bền keo, độ xuyên kim. Để lựa chọn tỉ lệ chất làm đặc, đã tiến hành khảo sát với silica biến tính HMDS và dầu SN500. Tỉ lệ khảo sát silica/dầu khoáng SN500 lần lượt là: 11/85, 13/83, 15/81, 17/79, 19/77, 21/75. Tính chất của các loại mỡ khảo sát khi thay đổi tỉ lệ chất làm đặc được đưa ra trên Bảng 2

Bảng 2: Thành phần và tính chất của mỡ được chế tạo từ chất làm đặc silica biến tính HMDS (SH)

Tính chất mỡ	Tỉ lệ silica biến tính HMDS/dầu SN500, (% KL)						Phương pháp thử
	11/85	13/83	15/81	17/79	19/77	21/75	
Nhiệt độ nhỏ giọt, °C	-	159	172	235	235	235	ASTM D2265
Độ xuyên kim, 10 ⁻¹ mm	-	459	413	341	267	215	ASTM D217
Độ ổn định keo, % KL dầu tách ra		4,9	3,7	2,9	2,5	2,3	ASTM D6184
Cảm quan	Lỏng	Mềm	Mềm	Dẻo	Dẻo	Quánh	

Kết quả đo tính chất của mỡ được thực hiện trên mỡ chế tạo từ dầu gốc SN500 với silica biến tính hữu cơ ở các tỉ lệ khác nhau. Kết quả cho thấy, với tỉ lệ khối lượng giữa tác nhân làm đặc silica biến tính hữu cơ với dầu SN500 là 11/85 thì mỡ gần như ở

trạng thái lỏng, chưa hình thành cấu trúc. Tiếp tục tăng tỉ lệ của chất làm đặc lên từ 11/85 đến 21/75 thì mỡ chuyển từ trạng thái lỏng sang mềm, dẻo và quánh lại. Tính chất của mỡ cũng biến đổi theo sự thay đổi hàm lượng chất làm đặc. Có thể thấy, khi

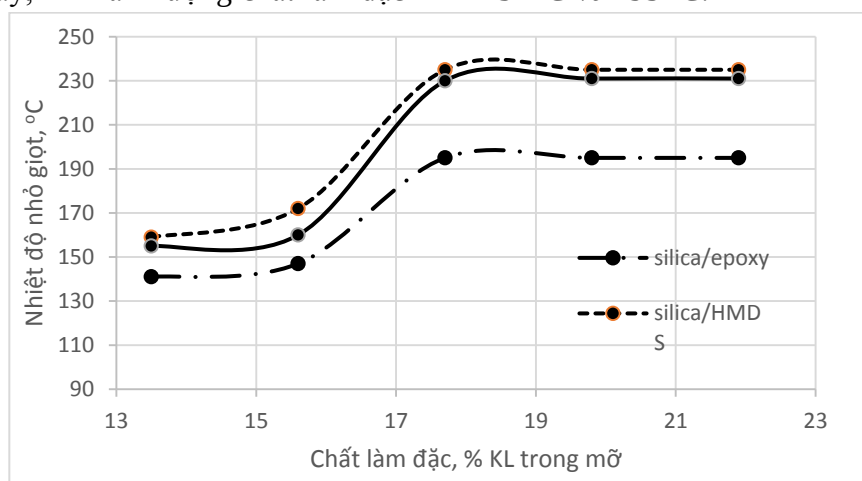
hàm lượng chất làm đặc tăng lên, mỡ có nhiệt độ nhỏ giọt tăng dần. Tuy nhiên, khi tỉ lệ chất làm đặc đạt đến một giá trị nhất định thì nhiệt độ nhỏ giọt không tăng nữa, tỉ lệ này là 17/79. Độ xuyên kim của mỡ cũng phụ thuộc vào tỉ lệ chất làm đặc, đây là tính chất đánh giá về độ đặc của mỡ và khả năng bôi trơn của mỡ. Ở tỉ lệ 11/85, không thể xác định được độ xuyên kim vì mỡ ở trạng thái rất lỏng. Khi tăng tỉ lệ chất làm đặc thì độ xuyên kim của mỡ giảm đi rất nhanh. Ở tỉ lệ chất làm đặc là 19/77, độ xuyên kim của mỡ đạt 26,7 mm. Một tính chất quan trọng khác của mỡ là độ ổn định keo. Độ ổn định keo có sự thay đổi nhiều khi tăng tỉ lệ chất làm đặc. Trong quá trình sử dụng, nếu lượng dầu tách ra lớn, khả năng bôi trơn sẽ cao. Tuy nhiên, nếu lượng dầu bị tách ra quá nhiều sẽ làm cho mỡ bị khô, đặc lại và làm cho mỡ bị hỏng. Vì thế cần lựa chọn tỉ lệ chất làm đặc sao cho mỡ có được độ ổn định keo phù hợp với mục đích chế tạo. Kết quả đo độ tách dầu của các loại mỡ cho thấy, khi hàm lượng chất làm đặc

tăng lên, độ tách dầu của mỡ giảm đi. Thực tế qua thử nghiệm, các mẫu có tỉ lệ chất làm đặc 13/83 nếu để lưu mẫu trong 3 tháng thấy có hiện tượng tách dầu. Do đó, với các tỉ lệ khối lượng chất làm đặc thấp, mỡ sẽ không bền. Ở tỉ lệ chất làm đặc 19/77, mỡ chế tạo có độ tách dầu là 2,5 %. Đây là tỉ lệ phù hợp cho chế tạo mỡ bôi trơn chống ăn mòn kim loại.

3.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của các loại silica đến tính chất của mỡ

Nghiên cứu này đánh giá về sự biến đổi tính chất của các loại mỡ có cùng môi trường phân tán là dầu SN500 và có cùng tỉ lệ chất làm đặc nhưng khác nhau về loại silica, kết quả thí nghiệm cho thấy:

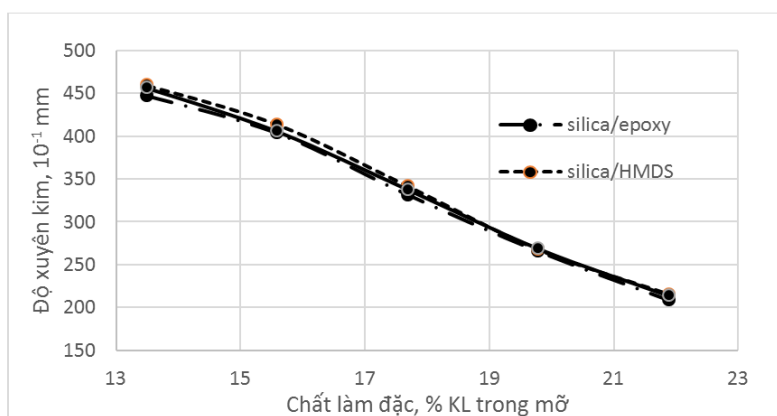
Nhiệt độ nhỏ giọt của mỡ chế tạo bằng silica biến tính HMDS có giá trị cao nhất. Mỡ chế tạo bằng silica biến tính *n*-butanol (SB) có nhiệt độ nhỏ giọt thấp hơn. Thấp nhất là mỡ chế tạo bằng silica biến tính epoxy (SE), xem Hình 1. Ở tỉ lệ chất làm đặc là 19/77, nhiệt độ nhỏ giọt của các loại mỡ SH, SB, SE tương ứng là 235 °C, 231 °C và 195 °C.



Hình 1: Sự khác nhau về nhiệt độ nhỏ giọt của các loại mỡ ứng với mỗi tỉ lệ chất làm đặc

Trong quá trình chế tạo mỡ, silica/HMDS có khả năng phân tán vào môi trường dầu không phân cực tốt hơn, khả năng tạo ra hệ gel bền vững hơn, đồng nghĩa với khả năng tách dầu ra khỏi hệ gel khó khăn hơn. Tương tự với mỡ chế tạo bằng silica/epoxy, khả năng phân tán trong

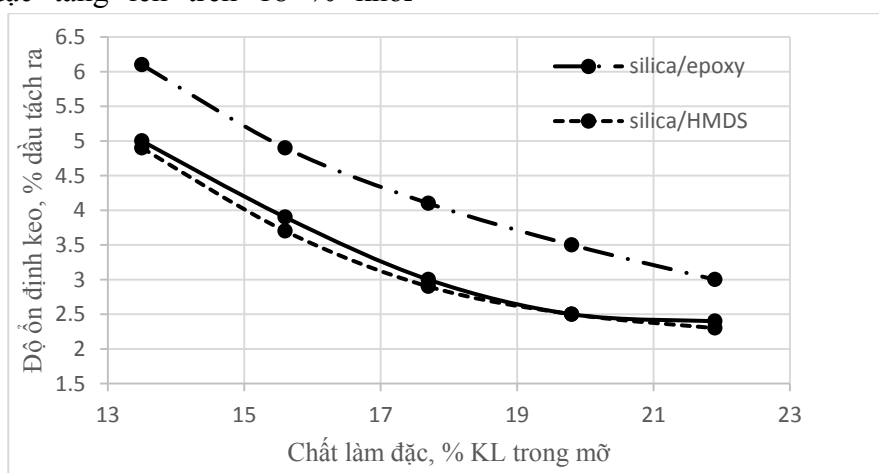
môi trường dầu so với silica/HMDS và silica/*n*-butanol nhỏ hơn. Do vậy, hệ gel tạo ra khi cho silica/epoxy phân tán trong môi trường dầu sẽ có độ bền thấp hơn. Chính khả năng ưa dầu của các loại silica này đã ảnh hưởng đến nhiệt độ nhỏ giọt của các loại mỡ.



Hình 2: Sự khác nhau về nhiệt độ xuyên kim của các loại mỡ ứng với mỗi tỉ lệ chất làm đặc

Độ xuyên kim của mỡ chế tạo bởi các loại silica khác nhau nói chung không có sự chênh lệch nhiều. Hình 2 cho thấy, ở tỉ lệ chất làm đặc dưới 18 % khối lượng, độ xuyên kim của mỡ SH nhỏ hơn một chút so với mỡ SB và SE. Tuy nhiên, khi hàm lượng chất làm đặc tăng lên trên 18 % khối

lượng, độ xuyên kim của các loại mỡ này xấp xỉ bằng nhau. Qua đó có thể thấy, với cùng một tỉ lệ chất làm đặc, mỡ chế tạo bởi các silica biến tính bằng các tác nhân epoxy, HMDS và *n*-butanol có độ xuyên kim tương đương nhau.



Hình 3: Sự khác nhau về độ ổn định keo của các loại mỡ ứng với mỗi tỉ lệ chất làm đặc

So sánh khả năng tách dầu của các loại mỡ ứng với từng tỉ lệ chất làm đặc khác nhau (Hình 3), mỡ SH có độ tách dầu nhỏ nhất, mỡ SB có độ tách dầu lớn hơn nhưng không nhiều. Ở tỉ lệ hàm lượng chất làm đặc là 19/77, độ tách dầu của mỡ SB và mỡ SH là tương đương (2,5 % dầu tách ra). Mỡ SE có độ tách dầu ở tất cả các loại mỡ có tỉ lệ chất làm đặc khác nhau đều cao hơn so với mỡ SH và SB. Ở tỉ lệ 19/77, mỡ SE có độ tách dầu là 3,5 % khối lượng. Hiện tượng khác nhau này được cho là do sau biến tính, silica/HMDS có độ kỵ nước cao. Do đó khi phân tán trong môi trường dầu SN500, khả năng tương hợp của silica/HMDS cao nhất nên độ ổn định keo là tốt nhất. Silica biến tính bằng epoxy có độ kỵ nước thấp nên khả năng phân tán trong môi trường dầu thấp hơn, độ bền keo theo đó cũng giảm đi.

4. KẾT LUẬN

Với mục đích chế tạo hệ mỡ bôi trơn chống ăn mòn kim loại có thể sử dụng được ở điều kiện nhiệt độ cao và đáp ứng được một số yêu cầu chuyên biệt, nội dung nghiên cứu này đã:

- Đưa ra phương pháp chế tạo mỡ bôi trơn chống ăn mòn kim loại trên cơ sở chất làm đặc nano silica biến tính hữu cơ.
- Nghiên cứu lựa chọn môi trường phân tán cho mỡ trên cơ sở một số loại dầu gốc khoáng.
- Nghiên cứu lựa chọn tỉ lệ thành phần chất làm đặc phù hợp dựa trên một số tính chất cơ bản như nhiệt độ nhỏ giọt,

độ xuyên kim, độ ổn định keo.

- Nghiên cứu ảnh hưởng của các loại silica khi biến tính bởi các tác nhân khác nhau đến tính chất của mỡ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Della V. P, Kuhn I, Hotza D (2002), "Rice husk ash as an alternate source for active silica production", *Materials Letters*, 57, pp. 818 - 821.
2. Dorcheh A. S, Abbasi M. H (2008), "Silica aerogel; synthesis, properties and characterization", *Journal of Materials Processing Technology*, 199, pp. 10 - 26.
3. Ezzat Rafiee, Shabnam Shahebrahimi, Mostafa Feyzi, Mahdi Shaterzadeh (2012), "Optimization of synthesis and characterization of nanosilica produced from rice husk (a common waste material)", *International Nano Letters*, 2, pp. 29.
4. Henry Fleming Payne (2007), "In charge of Organic Coating Research and Technology University of Florida", *Organic Coating Technology*, Vol 1, 2.
5. Potter W. G. (1975), "Uses of Epoxy Resins", *Newnes - Butterworths, London*, pp. 8 - 10.
6. Suratwala T. I, Hanna M. L, Miller E. L, Whitman P. K, Thomas I. M, Ehrmann P. R, Maxwell R. S, Burnham A. K (2003), "Surface chemistry and trimethylsilyl functionalization of Stober silica sols", *Journal of Non-Crystalline Solids* 316, pp. 349 - 363.