

TÍNH CHẤT CƠ VÀ KHẢ NĂNG BẢO VỆ CHỐNG ĂN MÒN THÉP CARBON CỦA MÀNG SƠN EPOXY CHỨA NANOSILICA HẤP THỤ 3,5-DINITROBENZOIC ACID

Hoàng Thị Hương Thủy¹, Ngô Xuân Lương², Nguyễn Văn Nghĩa³,
Đỗ Trúc Vy⁴, Hà Mạnh Hùng⁵

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, một chất ức chế ăn mòn xanh trên cơ sở hạt nano SiO₂ và 3,5-dinitrobenzoic acid cho lớp phủ epoxy đã được chế tạo thành công. Phân tích phổ IR cho thấy hạt nano SiO₂ hấp thụ 3,5-dinitrobenzoic acid đã chế tạo thành công. Kết quả phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường FE-SEM cho thấy màng sơn epoxy chứa 2,5% hạt nano SiO₂ hấp thụ 3,5-dinitrobenzoic acid không có khuyết tật, các hạt nano phân tán đều trong nền nhựa. Độ bền va đập và khả năng ức chế ăn mòn của lớp phủ epoxy được cải thiện đáng kể.

Từ khóa: Sơn epoxy, nanosilica, 3,5-dinitrobenzoic acid.

DOI: <https://doi.org/10.70117/hdujs.74.03.2025.704>

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Tồn thất về kinh tế gây nên bởi ăn mòn kim loại đặc biệt là ăn mòn thép là rất lớn. Từ lâu con người đã tìm nhiều cách để bảo vệ chống lại sự ăn mòn. Trong đó, phương pháp bảo vệ bằng các lớp phủ hữu cơ là giải pháp có hiệu quả, phổ biến và chiếm tỷ trọng lớn nhất. Để chế tạo các lớp phủ bảo vệ đáp ứng các yêu cầu ngày càng cao về mặt kỹ thuật, kinh tế, bảo vệ môi trường, các nhà nghiên cứu, sản xuất và đầu tư đang tập trung giải quyết đồng thời cả hai vấn đề: i) bản chất, thành phần lớp phủ và ii) phương pháp gia công [1], [2]. Nhựa epoxy chứa mạch hidrocarbon đa dạng và phần nhóm chức epoxy, hydroxyl khá phân cực. Sơn trên cơ sở nhựa epoxy có những tính năng quý như khả năng bám dính tốt trên kim loại, khả năng chịu lực và chịu mài mòn cao, bền hóa chất và dung môi, đặc biệt có khả năng che chắn cao chống lại sự xâm thực của các yếu tố môi trường như nước, ion, oxygen,... nên nhựa epoxy là đối tượng được lựa chọn phổ biến nhất để chế tạo sơn lót bảo vệ chống ăn mòn kim loại [3]. Từ thực tế để tăng hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn kim loại, các phụ gia ức chế ăn mòn thường được đưa vào công thức sơn. Trong đó, hợp chất Crom VI (Cr (VI)) có khả năng chống ăn mòn tuyệt vời nhất khiến chúng trở thành chất ức chế ăn mòn tiêu chuẩn trong công nghiệp sơn [1], [2]. Tuy nhiên, Cr (VI) có

¹ Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Hồng Đức; Email: hoangthihuongthuy@hdu.edu.vn

² Trường TH, THCS&THPT Hồng Đức

³ Học viên lớp K15 CH Hóa Hữu cơ, Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Hồng Đức

⁴ Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

⁵ Trường Đại học Mỏ - Địa chất, Hà Nội

độc tính rất cao, gây bệnh ung thư ở người và tác động xấu đến môi trường. Vì lý do này, kể từ đầu những năm 1990, các hợp chất Cr(VI) đã bị áp đặt hạn chế sử dụng trong các ứng dụng công nghiệp và đặc biệt là trong lớp phủ hữu cơ [3]. Ngoài ra trong lĩnh vực ức chế ăn mòn cho bê tông cốt thép, hiện nay chất phụ gia ức chế ăn mòn được sử dụng nhiều nhất là các muối nitrit: $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$, NaNO_2 vì giá thành rẻ. Tuy nhiên gốc nitrit cũng giống như Cr(VI) nó có độc tính. Trong những năm gần đây, các nhà nghiên cứu đã nỗ lực tập trung nghiên cứu, phát triển các chất ức chế ăn mòn phi nitrit mới hiệu quả và thân thiện với môi trường [4][5]. Trong nghiên cứu này, một số tính chất cơ và khả năng bảo vệ chống ăn mòn thép carbon của màng sơn epoxy chứa nanosilica hấp thụ 3,5-dinitrobenzoic acid đã được khảo sát. Với mục tiêu là chế tạo thành công sơn bảo vệ chống ăn mòn thép carbon thân thiện môi trường trên cơ sở nhựa epoxy và các hạt nanosilica mang chất ức chế ăn mòn 3,5-dinitrobenzoic acid, có tuổi thọ cao.

2. NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất

Bột nano SiO_2 : Kích thước hạt ~ 12 nm; độ pH 3,7 - 4,7; diện tích bề mặt 175-225 m^2/g ; độ tinh khiết 99,8%; (Sigma-Aldrich, Mỹ);

DNBA: 3,5-dinitrobenzoic acid, độ tinh khiết 98%, quy cách: lọ 500G; (Acros, Mỹ);

Nhựa epoxy diene E-44 (E44): $M = 500\text{g/mol}$, hàm lượng epoxy là 4mol/kg (Trung Quốc);

Chất đóng rắn dạng amine polyethylene polyamine (PEPA) Trung Quốc;

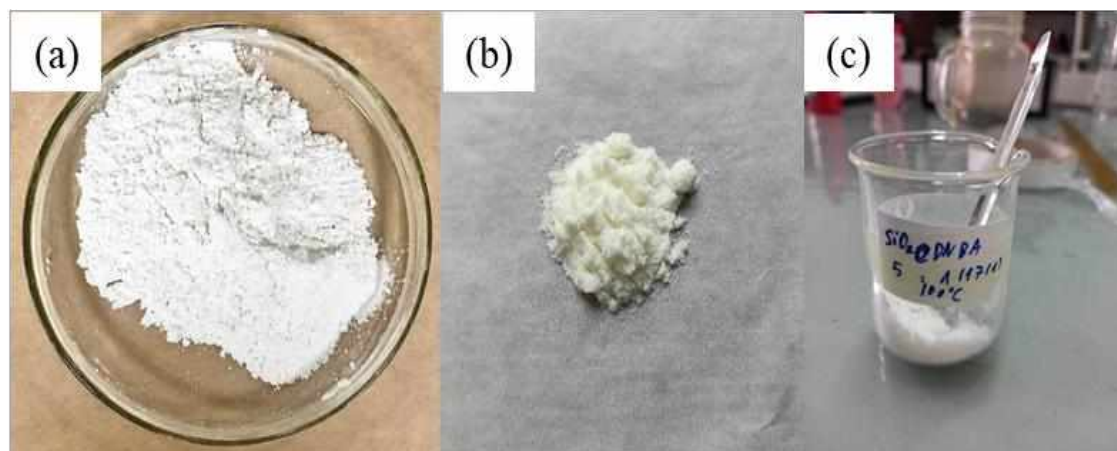
Xylene, toluene dạng kỹ thuật (Trung Quốc).

2.2. Chuẩn bị các hạt nano SiO_2 hấp thụ 3,5-dinitrobenzoic acid

Quy trình chuẩn bị các hạt nano SiO_2 hấp thụ 3,5-dinitrobenzoic acid (SiO_2 -DNBA) như sau: Chuẩn bị DNBA và hạt nano SiO_2 theo tỉ lệ 1:5 (0,2 g DNBA và 1g SiO_2) vào bình cầu ba cổ, thêm vào 50 ml toluen và tiến hành rung siêu âm hỗn hợp bằng máy rung siêu âm Ultrasonic Cleaner để các hạt nano SiO_2 và DNBA phân tán đều trong dung môi. Sau đó hỗn hợp được gia nhiệt đến 80-100°C bằng cách đun cách cát trong 1 giờ đồng thời khuấy ở tốc độ 120 vòng/ phút để DNBA tan và hấp thụ vào các hạt nano SiO_2 . Hạ nhiệt độ hỗn hợp về nhiệt độ phòng rồi lọc và sấy sản phẩm rắn thu được ở 120°C trong 12 h thu được mẫu nano SiO_2 hấp thụ DNBA. Các mẫu sau khi sấy khô sẽ được bảo quản hút ẩm. Hình 1 là Hình ảnh chuẩn bị mẫu nano SiO_2 hấp thụ DNBA. Hình ảnh các hạt nano SiO_2 , DNBA và mẫu nano SiO_2 hấp thụ DNBA trình bày trên Hình 2.



Hình 1. Hình ảnh chuẩn bị mẫu nano SiO_2 hấp thụ DNBA



Hình 2. Hình ảnh hạt nano SiO₂ (a), DNBA (b) và nano SiO₂ hấp thụ DNBA (c)

2.3. Chuẩn bị các mẫu sơn chứa các hạt nano SiO₂-DNBA

Thành phần các mẫu sơn chứa các hạt nano SiO₂-DNBA với hàm lượng khác nhau trình bày ở bảng 1.

Bảng 1. Tỷ lệ các hóa chất chế tạo mẫu sơn (hàm lượng chất không bay hơi 70%)

TT	Kí hiệu mẫu	M ₀	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄
	Hàm lượng hạt nano SiO ₂ -DNBA (%)	0	1	2,5	5	7,5
1	Nhựa epoxy E44	100	100	100	100	100
2	Hạt nano SiO ₂ biến tính DNBA	0	1,1	2,7	5,4	8,1
3	Toluene	26	27	28	30	32
4	Xylen	26	27	28	30	32
5	Chất đóng rắn PEPA	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5

Chuẩn bị hạt nano SiO₂-DNBA và dung môi toluene và xylen theo tỉ lệ trình bày trên bảng 1 cho vào lọ thủy tinh, tiến hành rung siêu âm 6 lần (10 phút/lần) sau đó khuấy từ trong khoảng 2 giờ. Sau đó, thêm tiếp nhựa epoxy E44 với tỉ lệ như trong bảng 1, rồi rung siêu âm 10 lần (10 phút/lần), kết hợp khuấy từ trong khoảng 3 giờ để phân tán các hạt nano đồng đều trong hệ nhựa. Thêm chất đóng rắn PEPA theo tỷ lệ bảng 1, sau đó khuấy đều hỗn hợp thu được hệ nhựa epoxy hạt nano SiO₂-DNBA. Hệ nhựa vừa được khuấy trộn đó sẽ được sử dụng để tạo màng sơn được bằng dụng cụ tạo màng Erichsen Film Applicator (model 360). Màng sơn khô có độ dày 30-50 μm .

2.4. Phương pháp phân tích, thử nghiệm

Phân tích hình thái cấu trúc bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường FE –SEM: Hình thái bề mặt của các lớp phủ epoxy E44 và epoxy E44 chứa hạt nano SiO₂-DNBA với các hàm lượng khác nhau được phân tích FE-SEM trên máy S4800 (Hitachi, Nhật Bản).

Phân tích phổ hồng ngoại FT-IR: Đặc trưng các nhóm cấu trúc của SiO_2 , DNBA, SiO_2 biến tính DNBA được phân tích bởi thiết bị quang phổ FT-IR (NEXUS 670, Nicolet).

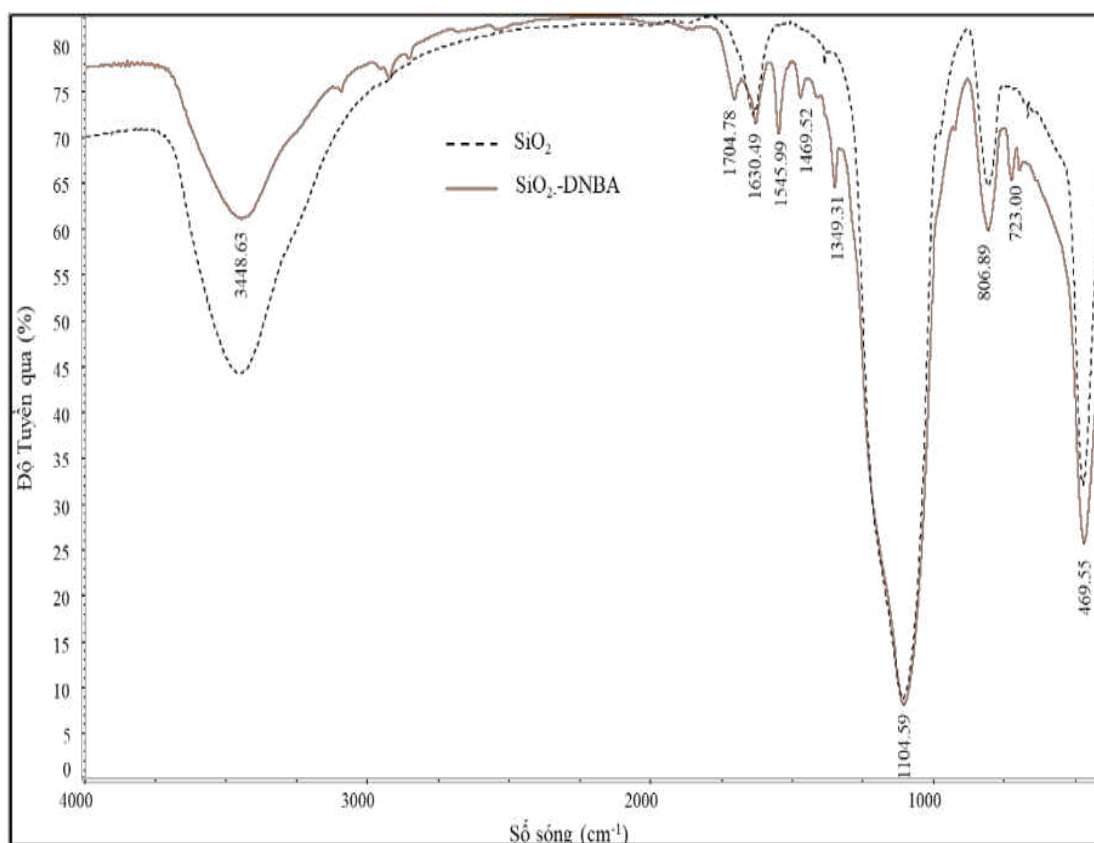
Độ bám dính được xác định bằng dụng cụ Elcometer Cross Hach Cutter của Anh, theo tiêu chuẩn ISO 2409. Độ bền va đập của mẫu được xác định bằng dụng cụ IMPACT TESTER, model 304 của Đức theo tiêu chuẩn ISO 6272. Độ cứng tương đối của mẫu được xác định bằng dụng cụ PENDULUM DAMPING TESTER model 299/300 của Đức, theo tiêu chuẩn PERSOZ (NFT30-016).

Thử nghiệm mù muối được thực hiện trong tủ Q-FOG theo tiêu chuẩn ASTM B 117 (phun nước muối NaCl với nồng độ 5% ở dạng sương mù liên tục trong khoảng nhiệt độ $35^\circ\text{C} \pm 1,1 \div 1,7^\circ\text{C}$).

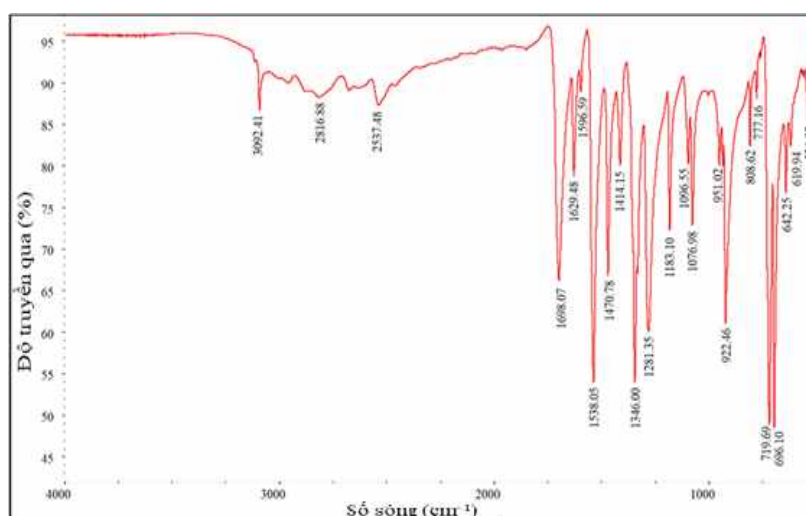
3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phân tích đặc trưng phổ hồng ngoại của DNBA, nano SiO_2 và SiO_2 -DNBA

Phổ hồng ngoại của SiO_2 ban đầu và sau hấp thụ DNBA ở tỷ lệ DNBA/ $\text{SiO}_2 = 1/5$ (SiO_2 -DNBA) trình bày trên hình 3. Phổ hồng ngoại của DNBA trình bày trên hình 4.



Hình 3. Phổ hồng ngoại của SiO_2 ban đầu và SiO_2 biến tính DNBA ở tỷ lệ DNBA/ $\text{SiO}_2 = 1/5$



Hình 4. Phổ hồng ngoại của DNBA

Từ các hình 3 và 4 ta thấy trên phổ IR của mẫu SiO_2 -DNBA có các hấp thụ đặc trưng của DNBA tại 1704, 1630, 1470, 1350, 723 cm^{-1} . Điều này khẳng định sự có mặt của DNBA trong mẫu SiO_2 .

3.2. Ảnh hưởng của hạt nano SiO_2 biến tính DNBA đến độ bám dính, độ bền và đập và độ cứng tương đối của màng sơn

Kết quả phân tích độ bền và đập, độ bám dính và độ cứng tương đối của màng sơn được trình bày ở bảng 2.

Bảng 2. Bảng tổng hợp các kết quả phân tích tính chất cơ của màng sơn

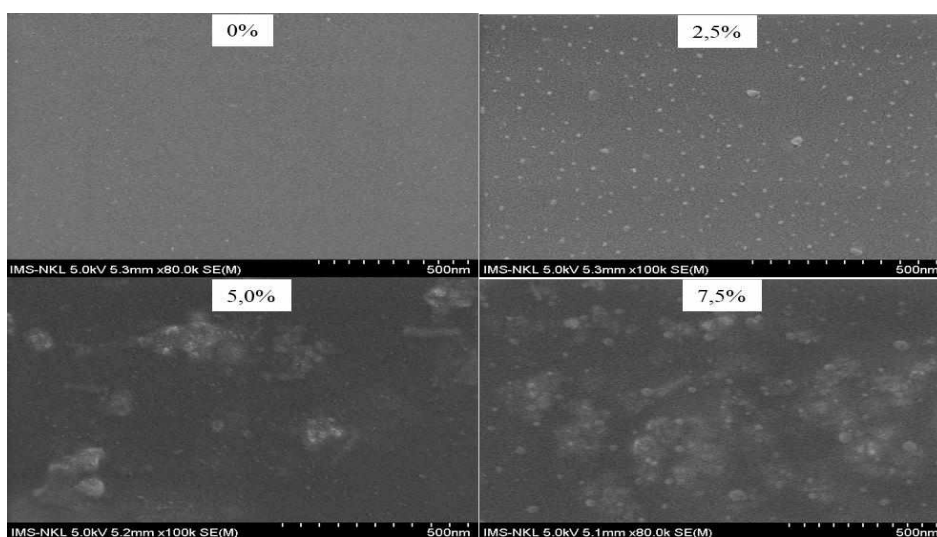
Hàm lượng hạt nano (%)	0	1	2,5	5	7,5
Tính chất					
Độ bền và đập trên nền thép CT_3 (kg.cm)	110	120	140	135	115
Độ bám dính (điểm)	0	0	0	1	1
Độ cứng tương đối	0,83	0,82	0,81	0,75	0,61

Từ bảng 2 cho thấy: Độ bền và đập tăng khi tăng hàm lượng hạt nano SiO_2 -DNBA lên 2,5% và sau đó giảm xuống nếu tiếp tục tăng hàm lượng hạt nano; Độ bám dính cũng giảm khi nồng độ hạt nano SiO_2 -DNBA lớn hơn 2,5%; Độ cứng tương đối có xu hướng giảm. Mặc dù việc đưa hạt nano SiO_2 -DNBA vào lớp phủ có khả năng làm tăng độ cứng chắc của màng sơn tuy nhiên nó cũng làm tăng độ nhám bề mặt do đó độ cứng tương đối giảm vì độ cứng tương đối phụ thuộc cả vào độ cứng chắc của màng và độ trơn nhẵn của bề mặt. Như vậy, kết quả phân tích cho thấy ở hàm lượng các hạt nano mang SiO_2 -DNBA bằng 2,5%, lớp phủ có tính chất cơ lý tốt nhất: Độ bền và đập trên nền thép CT_3 : 140 kg.cm; Độ bám dính (điểm): 0 ; Độ cứng tương đối: 0,81.

Hạt nano có độ bền cơ học cao, chịu mài mòn tốt do đó tăng độ chịu mài mòn cho lớp phủ, tuy nhiên ở hàm lượng hạt nano quá cao ($> 2,5\%$) do sự kết khối của hạt nano SiO_2 biến tính DNBA (hình 6) nên có thể dẫn đến sự tương tác pha giữa hạt nano SiO_2 -DNBA với nền polymer kém, lớp phủ dễ bị bong tróc. Có thể vì lý do đó mà độ bền va đập của lớp phủ giảm xuống.

3.3. Hình thái cấu trúc của lớp phủ

Hình thái cấu trúc của lớp phủ được thể hiện bằng phương pháp chụp FE-SEM. Hình 5 là ảnh FE-SEM bề mặt của các lớp phủ epoxy E44 không chứa và chứa hạt nano SiO_2 -DNBA với các hàm lượng 2,5, 5,0 và 7,5%.



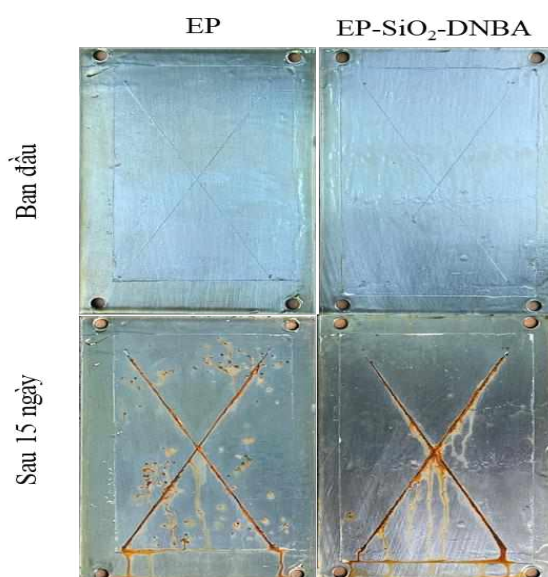
Hình 5. Ảnh FE-SEM bề mặt của lớp phủ epoxy E44 không chứa và chứa hạt nano SiO_2 -DNBA với các hàm lượng 2,5, 5,0 và 7,5%

Từ hình 5 có thể thấy các lớp phủ có cấu trúc chặt chẽ, không có các vết nứt và khuyết tật, bề mặt của lớp phủ epoxy E44 chứa hạt nano SiO_2 -DNBA với hàm lượng 2,5% các hạt nano không có sự kết đám lớn và phân tán tốt trong nền polymer với kích thước từ 50-200 nm. Hình ảnh FE-SEM cũng cho thấy một phần hạt nano nổi trên bề mặt làm tăng độ nhám bề mặt. Vì vậy lớp phủ chứa 2,5% nano SiO_2 -DNBA được lựa chọn để nghiên cứu độ bền muối.

3.4. Ảnh hưởng của hạt nano SiO_2 - DNBA đến độ bền muối của lớp phủ

Ảnh chụp các mẫu màng sơn không chứa và chứa 2,5% hạt nano SiO_2 -DNBA trước và sau 15 ngày thử nghiệm muối trình bày trên hình 6.

Từ hình 6 cho thấy, lớp phủ không chứa hạt nano SiO_2 -DNBA thì vết rạch bị phá hủy mạnh hơn và xuất hiện nhiều điểm gỉ trên toàn bộ bề mặt tấm thép. Còn mẫu màng sơn có chứa 2,5% hạt nano SiO_2 -DNBA thì vết rạch bị ăn mòn ít hơn và xuất hiện rất ít điểm gỉ trên bề mặt. Như vậy, chứng tỏ hạt nano SiO_2 -DNBA có khả năng tăng cường ức chế ăn mòn thép cacbon, cơ chế ức chế tương tự indole-3 butyric acid modified clay [6].



Hình 6. Ảnh chụp các mẫu màng sơn không chứa và chứa 2,5% hạt nano SiO_2 -DNBA trước và sau 15 ngày thử nghiệm mù muối

4. KẾT LUẬN

Trong công trình này, hạt nano SiO_2 hấp thụ 3,5-dinitrobenzoic acid đã chế tạo thành công và được sử dụng như một chất ức chế ăn mòn xanh cho lớp phủ epoxy. Kết quả phân tích FE-SEM bề mặt của lớp phủ epoxy E44 không chứa và chứa hạt nano SiO_2 -DNBA với các hàm lượng 2,5, 5,0 và 7,5% cho thấy, lớp phủ epoxy E44 chứa 2,5% nano SiO_2 -DNBA các hạt nano phân tán tốt trong nền polymer. Sự có mặt nano SiO_2 -DNBA với hàm lượng 2,5% đã cải thiện đáng kể độ bền va đập và khả năng ức chế ăn mòn của lớp phủ epoxy. Lớp phủ chứa 2,5% hạt nano SiO_2 hấp thụ 3,5-dinitrobenzoic acid có tiềm năng ứng dụng lớn làm sơn phủ bảo vệ chống ăn mòn thép carbon.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Corfias C., Pebere N., Lacabanne C. (1999), *Characterization of a thin protective coatings on galvanized steel by electrochemical impedance spectroscopy and a thermostimulated current method*, Corros. Sci. 41, 1539-1555.
- [2] Nguyen A. S., Pebere N. (2016), *A local electrochemical impedance study of the self-healing properties of waterborne coatings on 2024 aluminium alloy*, Electrochim. Acta 222, 1806-1817.
- [3] Regulation (EC) 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH).
- [4] Marcelin S., and Pebere N. (2015), *Synergistic effect between 8-hydroxyquinoline and benzotriazole for the corrosion protection of 2024 aluminium alloy: A local electrochemical impedance approach*, Corros. Sci. 101, 66-74.

- [5] Ramenzanzadeh B., Vakili H., and Amini R. (2015), *The effects of addition of poly(vinyl)alcohol (PVA) as a green corrosion inhibitor to the phosphate conversion coating on the anticorrosion and adhesion properties of the epoxy coating on the steel substrate*, Appl. Surf. Sci. 327, 174-181.
- [6] To T. X. H., Trinh A. T., Olivier M. G., Vandermiers C., Guerit N., and Pebere N. (2010), *Corrosion protection mechanisms of carbon steel by an epoxy resin containing indole-3 butyric acid modified clay*, Prog. Org. Coat. 69 (4), 410-416.

MECHANICAL PROPERTIES AND ABILITY TO PROTECT CARBON STEEL CORROSION OF EPOXY PAINT FILM CONTAINING NANOSILICA ABSORBING 3,5-DINITROBENZOIC ACID

Hoang Thi Huong Thuy, Ngo Xuan Luong, Nguyen Van Nghia, Do Truc Vy, Ha Manh Hung

ABSTRACT

In this study, a green corrosion inhibitor based on SiO₂ nanoparticles and 3,5-dinitrobenzoic acid for epoxy coatings was successfully prepared. IR spectrum analysis shows that SiO₂ nanoparticles absorbing 3,5-dinitrobenzoic acid were successfully fabricated. FE-SEM analysis results show that the epoxy paint film containing 2.5% SiO₂ nanoparticles absorbing 3,5-dinitrobenzoic acid has no defects, the nanoparticles were well dispersed in the resin matrix. The impact resistance and corrosion inhibition ability of the epoxy coating are significantly improved.

Keywords: Epoxy paint, nanosilica, 3,5-dinitrobenzoic acid.

* Ngày nộp bài: 22/5/2024; Ngày gửi phản biện: 25/5/2024; Ngày duyệt đăng: 10/03/2025

* Lời cảm ơn: Công trình này được hoàn thành từ kết quả nghiên cứu thuộc đề tài NCKH&CN cấp Bộ GD&ĐT, mã số: B2024-MDA-02.