

# NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA CẤU TRÚC KHOÁNG SÉT HỮU CƠ ĐẾN KHẢ NĂNG BẢO VỆ CHỐNG ẪN MÒN CỦA LỚP PHỦ EPOXY KHOÁNG SÉT NANOCOMPOSIT

TÔ THỊ XUÂN HẰNG, TRINH ANH TRÚC, VŨ KẾ OÁNH, PHẠM GIA VŨ

## 1. MỞ ĐẦU

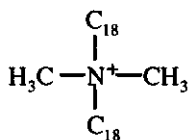
Công nghệ nano đã tạo ra các vật liệu có tính chất thay đổi vượt bậc so với vật liệu thông thường [1 - 2]. Khoáng sét polyme nanocomposit là một ví dụ điển hình của công nghệ nano. Trong khoáng sét polyme nanocomposit, các cấu trúc lớp khoáng sét được phân tán riêng rẽ, do đó các lớp khoáng sét có tác dụng hiệu quả tăng các tính chất của polyme. Mỗi hạt khoáng sét có số lượng các lớp khoáng sét lên đến hàng trăm, hàng nghìn. Vì vậy chỉ với nồng độ dưới 5% mà hàng loạt các tính chất cơ lí của vật liệu tăng lên đáng kể như: môđun đàn hồi, độ dẫn dài, chống cháy, khả năng chịu mài mòn, bảo vệ chống ăn mòn [3 - 6]. Lớp phủ nanocomposit trên cơ sở sét biến tính hữu cơ đã được Viện TNO của Hà Lan nghiên cứu từ năm 1999 [7 - 8]. Trong các công trình đã công bố trước đây chúng tôi đã nghiên cứu chế tạo lớp phủ epoxy khoáng sét nanocomposit trên cơ sở khoáng sét 25A được hữu cơ hóa trong phòng thí nghiệm. Các kết quả thu được cho thấy chỉ với nồng độ khoáng sét hữu cơ rất nhỏ (3%) đã tăng đáng kể khả năng bảo vệ chống ăn mòn của màng epoxy [9]. Các kết quả này mở ra triển vọng ứng dụng khoáng sét hữu cơ trong chế tạo lớp phủ bảo vệ chống ăn mòn kim loại.

Bài báo này trình bày một số kết quả nghiên cứu chế tạo lớp phủ khoáng sét epoxy nanocomposit trên cơ sở ba loại khoáng sét được hữu cơ hóa bởi các alkyl amonium có cấu trúc khác nhau. Khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ được đánh giá bằng phương pháp tổng trở điện hoá. Cấu trúc của lớp phủ được phân tích bằng phổ hồng ngoại, phổ nhiễu xạ tia X và kính hiển vi điện tử quét.

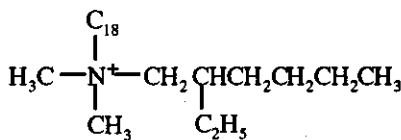
## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Nguyên liệu

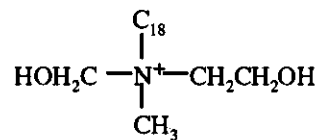
Các loại khoáng sét hữu cơ sử dụng là: khoáng sét 20A; khoáng sét 25A; khoáng sét 30B do viện KIST, Hàn Quốc cung cấp. Đây là sản phẩm khoáng sét hữu cơ hoá bởi các akylamonium tương ứng sau:



(Khoáng sét 20A)



(Khoáng sét 25A)



(Khoáng sét 30B)

Nhựa epoxy sử dụng là loại Epikote 828 và chất đóng rắn là Dimethylaminopropylamin của hãng Ciba, trong đó tỉ lệ đóng rắn là 11%.

Dung môi sử dụng là hỗn hợp toluen, xylen, butanol của Trung Quốc, loại P.

## 2.2. Chế tạo lớp phủ khoáng sét nanocomposit

Khoáng sét hữu cơ được phân tán trong dung môi. Sau đó được phối trộn với nhựa bằng nghiền bi, chất đóng rắn được trộn trước khi phủ lên bề mặt kim loại để tạo thành lớp phủ khoáng sét epoxy nanocomposit. Nồng độ khoáng sét hữu cơ trong lớp phủ là 3%. Nền kim loại sử dụng là thép CT3, có kích thước 10 cm × 15 cm × 0,2 cm. Mẫu thép được rửa sạch bằng xà phòng cho tới khi hết dầu, sau đó được đánh bằng giấy ráp SiC đến độ mịn 400, rửa sạch mẫu bằng nước, cồn, để khô và phun sơn. Độ dày trung bình của lớp phủ sau khi khô là 25 μm. Độ dày của lớp phủ được đo bằng máy đo độ dày MINITEST 600 của ERICHEN.

## 2.3. Đo tổng trở điện hoá

Phổ tổng trở của màng sơn được thực hiện với hệ 3 điện cực: điện cực làm việc là mẫu thép phủ màng sơn. Mẫu phủ sơn được chụp ống PVC hình trụ có chứa dung dịch NaCl 3%, diện tích bề mặt tiếp xúc với môi trường xâm thực là 28 cm<sup>2</sup>, điện cực sơ sánh là điện cực calomen bão hoà, điện cực đối là điện cực platin. Phổ tổng trở được đo trên máy AUTOLAB P30. Các phép đo đặt ở chế độ quét tự động trong dải tần số từ 100 kHz đến 10 mHz.

## 2.4. Phương pháp phổ hồng ngoại

Phổ hồng ngoại của lớp phủ và khoáng sét được đo trên máy Nicolet Nexus 670 ở vùng bước sóng từ 4000 cm<sup>-1</sup> đến 400 cm<sup>-1</sup> của Viện Kỹ thuật nhiệt đới.

## 2.5. Phân tích nhiễu xạ tia X

Khoảng cách lớp của khoáng sét ban đầu và trong màng nanocomposit được phân tích bằng phổ nhiễu xạ tia X trên máy Siemen D5000 sử dụng tia nhiễu xạ Cu K<sub>α</sub>.

## 2.6. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét

Cấu trúc của lớp phủ được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy JSM-5300.

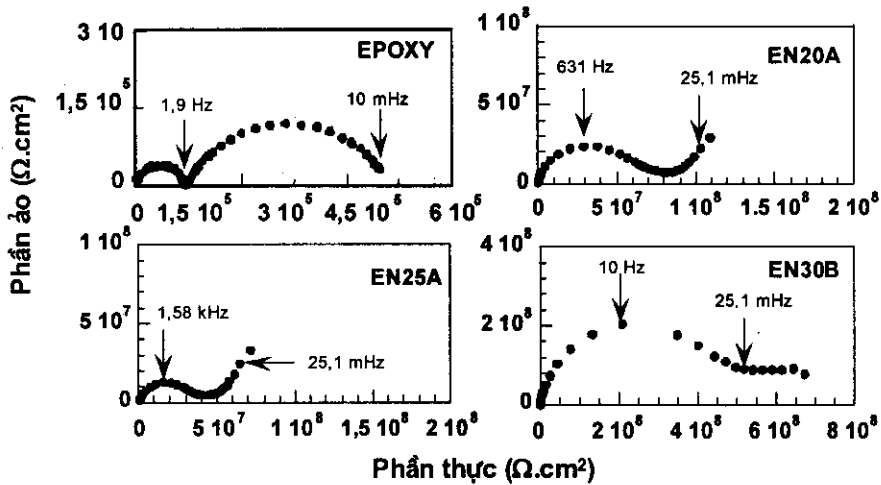
# 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

## 3.1. Khả năng bảo vệ chống ăn mòn

Qua các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ khoáng sét đến tính chất của lớp phủ khoáng sét nanocomposit trước đây chúng tôi thấy nồng độ khoáng sét 3% cho màng có tính chất bảo vệ cao nhất [9]. Vì vậy chúng tôi chọn nồng độ 3% để nghiên cứu ảnh hưởng của cấu trúc khoáng sét hữu cơ đến tính chất của lớp phủ khoáng sét nanocomposit. Lớp phủ khoáng sét epoxy nanocomposit được chế tạo trên cơ sở epoxy và các loại khoáng sét khác nhau: khoáng sét 20A, khoáng sét 25A và khoáng sét 30B. Trong đó khoáng sét 20A được biến tính bằng alkylamonium có alkyl là cacbua hydro mạch thẳng dài, khoáng sét 25A có alkyl mạch nhánh, ngắn hơn, khoáng sét 30B có mạch alkyl ngắn hơn 2 loại trên và có chứa 2 nhóm hydroxyl.

Các lớp phủ nanocomposit được kí hiệu tương ứng với khoáng sét hữu cơ là: EN20A, EN25A, EN30B. Màng epoxy không chứa khoáng sét để đối chứng được kí hiệu là epoxy.

Khả năng bảo vệ chống ăn mòn của các lớp phủ được nghiên cứu bằng phương pháp tổng trở. Hình 1 trình bày phổ tổng trở của các mẫu thép phủ các màng epoxy và epoxy nanocomposit sau 8 tuần ngâm trong dung dịch NaCl 3%.



Hình 1. Phổ tổng trở của mẫu thép phủ màng epoxy và epoxy nanocomposit với các loại khoáng sét hữu cơ khác nhau sau 8 tuần ngâm trong dung dịch NaCl 3%

Quan sát phổ tổng trở ta thấy so với màng epoxy không có khoáng sét, phổ tổng trở của màng epoxy nanocomposit có dạng khác hẳn, tổng trở có giá trị rất hơn rất nhiều. Với màng epoxy không có khoáng sét phổ tổng trở có 2 cung xác định rõ ràng, trong khi với 3 màng epoxy nanocomposit, cung thứ nhất đặc trưng cho tính chất của lớp phủ đều được xác định rõ ràng, cung thứ hai đặc trưng cho quá trình ăn mòn xảy ra trên bề mặt tiếp xúc kim loại/lớp phủ chưa xác định rõ. Điều này chứng tỏ chưa có quá trình ăn mòn xảy ra trên bề mặt kim loại. So sánh các mẫu nanocomposit với nhau ta thấy mẫu EN30B có cung tần số cao lớn nhất, sau đó đến mẫu EN20A và mẫu EN25A, thấp nhất là mẫu EN25A.

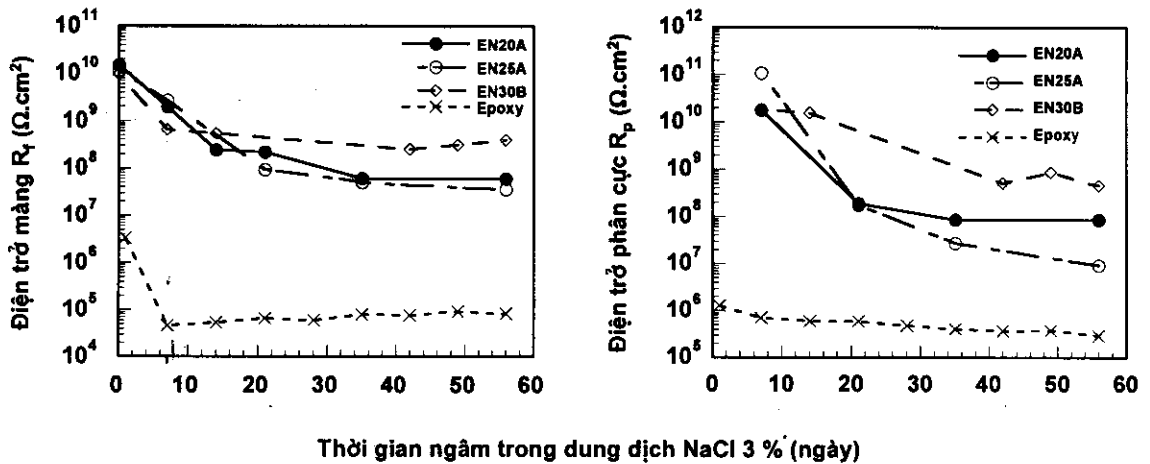
Từ phổ tổng trở các thông số điện trở màng ( $R_f$ ) và điện trở phân cực ( $R_p$ ) được xác định bằng phần mềm của AUTOLAB. Sự thay đổi của các giá trị  $R_f$  và  $R_p$  theo thời gian ngâm trong dung dịch NaCl 3% được trình bày trên hình 2.

Ta thấy điện trở màng ban đầu của các mẫu EN20A, EN25A, EN30B không khác nhau nhiều, đều cao hơn điện trở màng của màng epoxy hàng trăm lần. Trong 1 tuần đầu ngâm trong dung dịch NaCl 3% điện trở màng của tất cả các mẫu đều giảm nhiều. Sự giảm điện trở màng thể hiện sự suy giảm tính chất bảo vệ của lớp phủ do các chất điện li ngấm vào màng.

Sau đó với mẫu EN30B điện trở màng giảm không đáng kể và sau 8 tuần ngâm trong dung dịch NaCl 3% vẫn giữ ở mức cao là  $3,9.10^8 \Omega.cm^2$ . Trong khi đó với các mẫu EN20A và EN25A điện trở màng tiếp tục giảm nhanh khi thời gian ngâm tăng. Sau 8 tuần ngâm điện trở màng của mẫu EN20A và EN25A thấp hơn hẳn hai mẫu trên ( $R_f$  của mẫu EN20A là  $8,6.10^7 \Omega.cm^2$  và  $R_f$  của mẫu EN25A là  $3,6.10^7 \Omega.cm^2$ ).

Các kết quả đo tổng trở cho thấy khả năng ngăn cách của lớp phủ phụ thuộc vào loại khoáng sét hữu cơ sử dụng. Trong 3 loại khoáng sét nghiên cứu khoáng sét 30B cho lớp phủ có

khả năng che chắn cao nhất, sau đó đến khoáng sét 20A. Lớp phủ epoxy nanocomposit trên cơ sở khoáng sét 25A có khả năng che chắn thấp nhất trong 3 màng epoxy nanocomposit.



Hình 2. Sự thay đổi giá trị điện trở màng và điện phân cực của mẫu thép phủ màng epoxy nanocomposit theo thời gian ngâm trong dung dịch NaCl 3%.

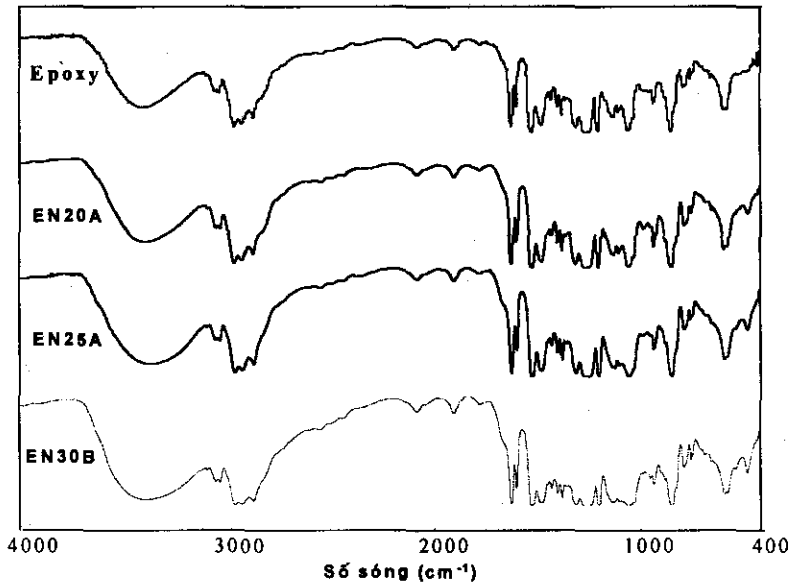
Tương tự như điện trở màng, ta thấy điện trở phân cực của các mẫu cũng giảm theo thời gian ngâm trong dung dịch NaCl 3%. Sự thay đổi của điện trở phân cực cũng phụ thuộc vào loại khoáng sét hữu cơ sử dụng. Điện trở phân cực của các mẫu EN20A, EN25A, EN30B không khác nhau nhiều và đều cao hơn rất nhiều điện trở phân cực của mẫu epoxy. Tuy nhiên theo thời gian ngâm trong dung dịch NaCl 3% điện trở phân cực của các mẫu EN20A và EN25A giảm rất nhanh, nhanh hơn mẫu EN30B. Sau 8 tuần ngâm trong dung dịch NaCl 3% điện trở phân cực của mẫu EN30B có giá trị cao nhất, mẫu EN25A có giá trị điện trở phân cực thấp nhất trong 3 màng epoxy nanocomposit nghiên cứu.

Các kết quả đo tổng trở cho thấy khả năng bảo vệ của màng epoxy nanocomposit phụ thuộc vào loại khoáng sét hữu cơ sử dụng. Trong 3 loại khoáng sét hữu cơ nghiên cứu, khoáng sét 30B là loại khoáng sét được hữu cơ hoá bởi alkylamonium có mạch alkyl ngắn hơn và 2 nhóm hydroxyl cho màng nanocomposit có khả năng bảo vệ cao hơn hai loại còn lại. Trong 2 loại khoáng sét 20A và 25A được hữu cơ hoá bởi alkylamonium không chứa nhóm hydroxyl, khoáng sét 20A có mạch alkyl dài hơn và thẳng cho màng nanocomposit có khả năng bảo vệ cao hơn.

### 3.2. Phân tích cấu trúc

Cấu trúc của màng epoxy nanocomposit với các loại khoáng sét hữu cơ khác nhau được nghiên cứu bằng phổ hồng ngoại, phổ nhiễu xạ tia X và kính hiển vi điện tử quét.

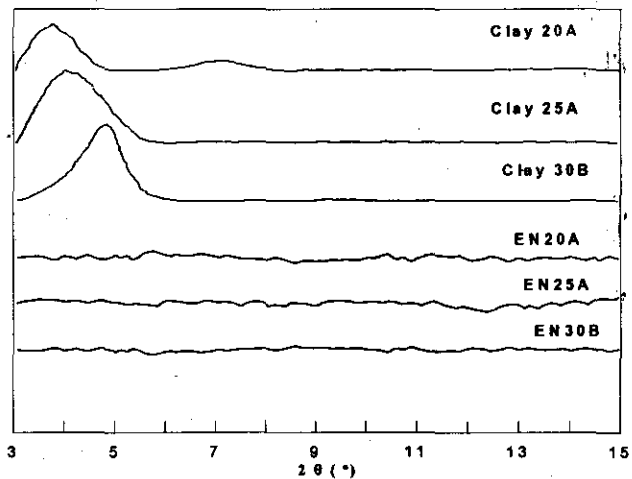
Hình 3 trình bày phổ hồng ngoại của các màng epoxy và khoáng sét epoxy nanocomposit. Quan sát phổ hồng ngoại, ta thấy tất cả các phổ của khoáng sét epoxy nanocomposit đều có các pic đặc trưng của epoxy. Không có sự khác nhau rõ rệt trong cấu trúc của các màng epoxy nanocomposit. Phổ hồng ngoại của các màng epoxy nanocomposit khác với phổ của màng epoxy là đều có pic  $468\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng của liên kết Mg-O trong khoáng sét [10]. Điều này cho thấy khoáng sét hữu cơ đưa vào không thay đổi cấu trúc của màng epoxy.



Hình 3. Phổ hồng ngoại của màng epoxy và các màng epoxy nanocomposit với các loại khoáng sét khác nhau

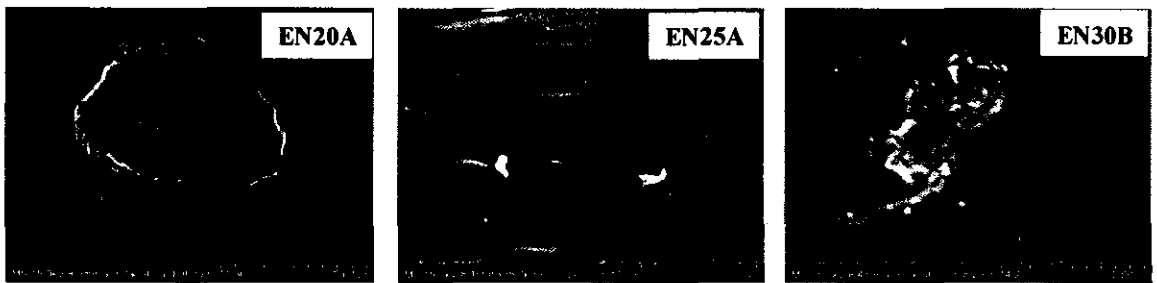
Màng epoxy nanocomposit cũng được phân tích bằng phổ nhiễu xạ tia X. Hình 4 trình bày phổ nhiễu xạ tia X của khoáng sét hữu cơ và các màng epoxy nanocomposit.

Phổ nhiễu xạ tia X cho thấy các loại khoáng sét hữu cơ khác nhau có các khoảng cách lớp khác nhau, phụ thuộc vào loại amonium sử dụng để hữu cơ hoá. Khoảng cách lớp  $d_{001}$  của các khoáng sét hữu cơ là 23,38; 22,05 và 18,50 Å tương ứng với các khoáng sét hữu cơ 20A, 25A và 30B. Tuy nhiên phổ của các lớp phủ epoxy với các loại khoáng sét hữu cơ khác nhau đều cho thấy không còn pic đặc trưng ở các vùng của khoáng sét hữu cơ. Điều này cho thấy trong lớp phủ epoxy nanocomposit các tấm khoáng sét đã bị tách rời ra và phân tán trong epoxy.



Hình 4. Phổ nhiễu xạ tia X của các loại khoáng sét hữu cơ và lớp phủ epoxy nanocomposit

Cấu trúc của các màng epoxy nanocomposit được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM). Hình 5 trình bày ảnh SEM của các màng epoxy nanocomposit.



Hình 5. Ảnh SEM bề mặt các màng epoxy nanocomposit với các loại khoáng sét khác nhau

Quan sát ảnh SEM ta thấy có các cấu trúc tấm của khoáng sét trên bề mặt màng. Màng EN30B có các tấm khoáng sét phân tán đều hơn hai màng còn lại. Sự phân tán của khoáng sét này có thể giải thích cho sự khác nhau trong khả năng bảo vệ của màng nanocomposit. Sự phân tán này phụ thuộc vào loại alkyamonium sử dụng để hữu cơ hoá khoáng sét. Khoáng sét 30B phân tán tốt hơn 2 loại còn lại, điều này chứng tỏ các nhóm hydroxyl trong mạch alkyl của alkyamonium đã tăng khả năng phân tán của khoáng sét trong màng epoxy.

#### 4. KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu chế tạo màng epoxy nanocomposit từ 3 loại khoáng sét hữu cơ khác nhau là khoáng sét 20A, 25A và 30B. Khả năng bảo vệ chống ăn mòn của các màng epoxy nanocomposit đều cao hơn màng epoxy rất nhiều. Khả năng bảo vệ của màng epoxy nanocomposit phụ thuộc vào loại khoáng sét hữu cơ sử dụng. Trong ba loại khoáng sét hữu cơ nghiên cứu, khoáng sét 30B cho màng epoxy nanocomposit có khả năng bảo vệ chống ăn mòn cao nhất.

Các kết quả phân tích bằng phổ nhiễu xạ tia X cho thấy với cả 3 loại màng nanocomposit các tấm khoáng sét đều được tách ra và phân tán đều trong epoxy. Khoáng sét 30B là loại được hữu cơ hoá bằng alkyamonium có chứa 2 nhóm hydroxyl cho màng epoxy nanocomposit có khoáng sét được phân tán đều hơn cả.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. R. A. Vaia, G. Price, P. N. Ruth, H. Nguyen, J. Lichtenhan - Polymer layered-silicate nanocomposites as high performance ablative materials, *Appl. Clay Sci.* **15** (1999) 67-92.
2. M. Alexandre, P. Dubois - Polymer layered-silicate nanocomposites: preparation, properties and use of a new class of materials, *Mater. Sci. Eng. R. Report* **28** (2000) 1-63.
3. Chenggang Chen, Mohammad Khobaib, David Curliss - Epoxy layered-silicate nanocomposites, *Progress in Organic Coatings* **47** (2003) 376-383.
4. Cox, H., et al. - Nanocomposite systems for automotive applications, Presented at 4th World Congress in Nanocomposites, EMC, San Francisco, 1-3 September 2004.

5. H. Liu, W. Zhang, S. Zheng - Montmorillonite intercalated by ammonium of octaaminopropyl polyhedral oligomeric silsesquioxane and its nanocomposites with epoxy resin, *Polymer* **46** (2005) 157.
6. C. Ding, D. Jia, H. He, B. Guo, H. Hong - How organo-montmorillonite truly affects the structure and properties of polypropylene, *Polymer Testing* **24** (2005) 94.
7. Corne rentrop, Lawrence Batenburg, Hartmut Fischer, Irene Hovens - Enhance Properties of layered nanocomposite coatings due to innovative processing techniques.
8. Lawrence F. Batenburg, Hartmut Fischer - *e-Polymers* 2001, no. T\_001.
9. To Thi Xuan Hang, Trinh Anh Truc, Vu Ke Oanh, Junkyung Kim, Nguyen Duc Nghia - Study on the use of organic clay in epoxy nanocomposite coatings for corrosion protection of carbon steel The Second International Workshop on Nanophysics and Nanotechnology (IWONN'04), 22-23/10/2004 Hà Nội. P1-19, 237-240.
10. J. Madejova - *Vibrational Spectroscopy* **31** (2003) 1-10.

### SUMMARY

#### STUDY OF THE INFLUENCE OF ORGANIC CLAY STRUCTURE ON THE CORROSION PROTECTION PERFORMANCE OF EPOXY CLAY NANOCOMPOSITE COATINGS

Nanocomposite coatings based on epoxy resin and three types of organic clay (clay 20A; clay 25A and clay 30B) were prepared. The clay concentration was 3% for all nanocomposite coatings.

The corrosion protection properties of nanocomposite coatings were evaluated and compared with epoxy coating by electrochemical impedance spectroscopy. The structures of coatings was analysed by infrared spectroscopy, X-ray diffraction and scanning electronic microscopy. The results showed that all three organic clays enhanced significantly the corrosion protection of epoxy coatings. The corrosion protection of nanocomposite coatings depends on the organic clay used. Among three organic clays studied clay 30B gives the best nanocomposite coatings for corrosion protection of carbon steel. The analyze by XRD indicated the exfoliation of silicate nano layers in epoxy matrices. The surface observation by SEM revealed that the clay 30B was better dispersed in epoxy matrices than two other clays.

*Địa chỉ:*

*Nhận bài ngày 2 tháng 10 năm 2006*

Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.