NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO PHỤ GIA ỨC CHẾ ĂN MÒN HALLOYSITE NANOTUBES CHỨA BENZOTRIAZOLE VÀ THỬ NGHIỆM HIỆU QUẢ TRONG LỚP PHỦ EPOXY

Phạm Thanh Hải*, Nguyễn Trọng Cường, Nguyễn Đình Chinh, Phạm Hồng Thạch

Tóm tắt: *Phụ gia ức chế ăn mòn halloysite nanotubes (HNTs) chứa benzotriazole (BTA) đã được chế tạo và thử nghiệm hiệu quả trong lớp phủ epoxy. Kết quả phân tích XRD và SEM cho thấy HNTs nguyên liệu có thành phần chính là Halloysite-7A và Halloysite-10A, có cấu trúc dạng ống nano với đường kính ngoài khoảng 30-80 nm, chiều dài ống khoảng 0,5-1,2 µm. Phương pháp xử lý nhiệt và biến tính bằng ion Zn^{2+} đã được sử dụng để nâng cao dung lượng hấp phụ BTA trong HNTs. Kết quả cho thấy, dung lượng hấp phụ BTA trong HNTs sau khi xử lý và biến tính đạt 15,46%KL, tăng lên nhiều lần so với trong HNTs ban đầu. Bước đầu thử nghiệm cho thấy phụ gia ức chế ăn mòn trên có hiệu quả chống ăn mòn nhất định trong lớp phủ epoxy.*

Từ khóa: Ức chế ăn mòn; Benzotriazole; Halloysite nanotube.

1. MỞ ĐẦU

Sơn phủ là một trong những biện pháp hiệu quả để bảo vệ chống ăn mòn cho vật liệu kim loại. Trong đó, phụ gia ức chế ăn mòn đóng vai trò quan trọng để đảm bảo khả năng bảo vệ chống ăn mòn của màng sơn [1, 2]. Trước đây, các chất ức chế ăn mòn vô cơ như cromat hay chì đỏ thường được phối trộn trực tiếp vào lớp phủ dưới dạng pigment cho hiệu quả chống ăn mòn cao, tuy nhiên hiện nay phương pháp này đã bị hạn chế sử dụng bởi độc tính của chúng [2]. Hiện nay, nhiều hợp chất hữu cơ đã được phát hiện cho hiệu quả ức chế ăn mòn tốt và thân thiện với môi trường hơn, tuy nhiên nếu trộn trực tiếp các hợp chất hữu cơ này vào lớp phủ lại không cho hiệu quả tốt như các chất ức chế ăn mòn vô cơ, mặt khác có thể làm giảm tính năng của lớp phủ hoặc không đạt được hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn mong muốn [3, 4]. Từ đó, một trong những hướng nghiên cứu được quan tâm hiện nay là chế tạo các hệ phụ gia ức chế ăn mòn trên cơ sở kết hợp giữa chất ức chế ăn mòn hữu cơ với các vật liệu vô cơ có các mao quản trung bình (nanocontainer). Các chất ức chế ăn mòn hữu cơ được chứa bên trong các mao quản của nanocontainer và được tiết ra để bảo vệ vật liệu kim loại. Nhiều nghiên cứu cho thấy việc sử dụng nanocontainer chứa chất ức chế ăn mòn sẽ mang lại hiệu quả chống ăn mòn tốt hơn so với phương pháp sử dụng trực tiếp chất ức chế ăn mòn [3, 4].

Trong các vật liệu nanocontainer thường được sử dụng như SiO_2 mao quản trung bình, layered double hydroxides (LDH), HNTs, ống nano TiO_2,... vật liệu HNTs có nhiều ưu điểm nổi bật như có sẵn trong tự nhiên, giá thành rẻ, trữ lượng lớn, ít độc tính, vì vậy, có khả năng ứng dụng cao [5]. Tuy nhiên, HNT cũng có điểm hạn chế là dung lượng hấp phụ chất ức chế ăn mòn còn thấp. Nếu sử dụng HNTs chưa qua xử lý, dung lượng hấp phụ BTA chỉ đạt 4.5%KL [6], 2-Mercaptobenzothiazole (MBT) đạt 3%KL [7]. Chính vì vậy, việc nâng cao dung lượng hấp phụ chất ức chế ăn mòn là vấn đề đặt ra đối với HNTs. Đã có một số chiến lược nhằm cải thiện dung lượng hấp phụ của HNTs được đề xuất như xử lý bằng axit hoặc bazơ, xử lý nhiệt, biến tính bề mặt [8-10].

Trong bài báo này, chúng tôi sử dụng phương pháp xử lý nhiệt kết hợp biến tính bề mặt bằng ion Zn^{2+} để tăng dung lượng hấp phụ BTA trong HNTs. Sau đó tiến hành khảo sát hiệu quả của phụ gia ức chế ăn mòn trong lớp phủ epoxy.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu, hóa chất và thiết bị thí nghiệm

Các hóa chất sử dụng trong thí nghiệm được liệt kê ở bảng 1:

Bảng 1. *Các hóa chất sử dụng để thí nghiệm.*

STT	Tên hóa chất, nguyên liệu	Công thức hóa học	Độ tinh khiết	Xuất xứ
1	Halloysite nanotube (HNT-NL)	$Al_2Si_2O_5(OH)_4.nH_2O$	Nguyên liệu thô	Trung Quốc
2	Benzotriazole	$C_6H_5N_3$	99%	Trung Quốc
3	Kẽm sunfat	$ZnSO_4.7H_2O$	99%	Trung Quốc
4	Etanol	C_2H_5OH	99,5%	Việt Nam
5	Nhựa epoxy	-	Công nghiệp	Việt Nam
6	Chất đóng rắn polyamide	-	Công nghiệp	Việt Nam
7	Butyl axetat	$C_6H_{12}O_2$	Công nghiệp	Việt Nam
8	Natri clorua	NaCl	99,5%	Trung Quốc

Các thiết bị chính dùng trong thí nghiệm như sau: máy khuấy từ, bể rửa siêu âm, tủ sấy, máy ly tâm, lò nung, thiết bị phân tích nhiệt trọng lượng (TGA/DSC 3^+, Mettler Toledo), thiết bị đo hấp phụ - giải hấp khí N_2 (BET-201-A, PMI), thiết bị phân tích phổ nhiễu xạ tia X (D8, Bruker), kính hiển vi điện tử quét phân giải cao (SU 8010, Hitachi).

2.2. Quy trình thí nghiệm

a) Xử lý nhiệt

Cân 5 g HNT-NL cho vào chén sứ chịu nhiệt và nung ở nhiệt độ 400 ^oC trong 3 giờ, để nguội và bảo quản, ký hiệu là HNT400.

b) Biến tính HNT400 bằng Zn^{2+}

Cân 3 g HNT400 cho vào cốc thủy tinh, cho từ từ 60 ml dung dịch $ZnSO_4.7H_2O$ 0,06 M vào và khuấy đều, sau đó cho vào bể siêu âm 2 giờ. Hỗn hợp thu được mang đi ly tâm, rửa 3 lần bằng nước cất, và sấy khô ở nhiệt độ 110 ^oC. Sau đó để nguội, nghiền mịn và bảo quản, ký hiệu là Zn-HNT400.

c) Dung nạp BTA vào trong Zn-HNT400

Cân 2 g Zn-HNT400 cho vào cốc thủy tinh chứa 40 ml dung dịch BTA/etanol với nồng độ BTA 80 mg/ml, khuấy tay rồi cho vào bể siêu âm trong vòng 2 giờ. Sau đó, thu phần rắn bằng cách tách ly tâm, rửa 3 lần bằng etanol, và sấy khô ở nhiệt độ 65 ^oC. Để nguội, nghiền mịn và bảo quản, ký hiệu là BTA/Zn-HNT400.

e) Chế tạo lớp phủ epoxy chứa phụ gia BTA/Zn-HNT400

Xử lý nền thép: chuẩn bị mẫu nền thép cacbon CT3 có kích thước 15×7,5×0,1 (dài × rộng × dày, cm), mài mòn các góc cạnh, rửa sạch dầu mỡ bám trên bề mặt bằng xà phòng, sử dụng giấy mài với kích thước hạt 180 và 320 lần lượt đánh sạch gỉ sét bề mặt, sau đó rửa sạch bằng nước cất, etanol rồi sấy khô.

Chế tạo lớp phủ: pha epoxy với dung môi butyl axetat (tỉ lệ khối lượng 1:1), thêm 3%KL (so với khối lượng nhựa epoxy) BTA/Zn-HNT400, lần lượt khấy cơ 15 phút, rung siêu âm 30 phút, khấy cơ 15 phút thu được hỗn hợp phần A. Pha chất đóng rắn với dung môi (tỉ lệ khối lượng 1:1) được phần B. Phối trộn phần A với phần B theo tỉ lệ khối lượng A/B = 4/1, khuấy đều khoảng 15 phút, điều chỉnh độ nhớt, sơn lên tấm nền thép đã xử lý, chiều dày màng sau khô khoảng 55-65 μm.

2.3. Phương pháp phân tích và thử nghiệm

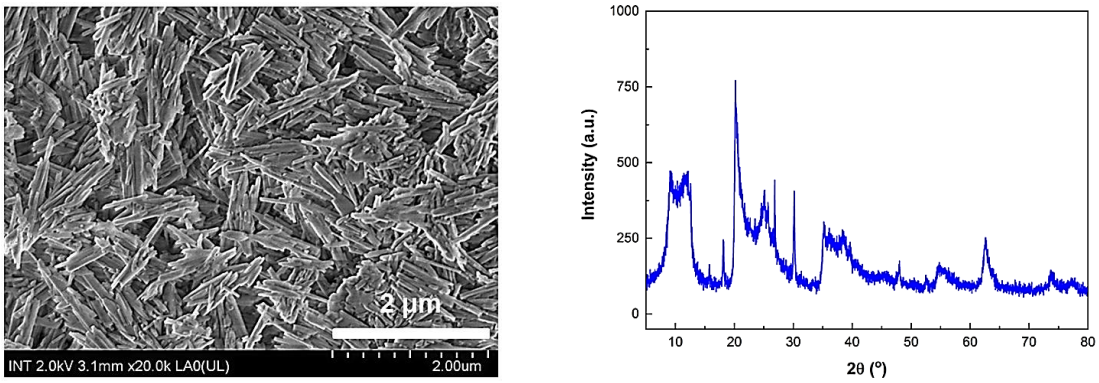
Hình thái cấu trúc, thành phần của vật liệu được phân tích bằng ảnh chụp kính hiển vi điện tử quét phát (SEM) với độ phóng đại từ 10.000 đến 70.000 lần và phổ nhiễu xạ tia X (XRD) sử dụng detector bằng đồng, bước sóng λ = 1,5406 Å. Diện tích bề mặt riêng, thể tích và kích thước lỗ xốp của vật liệu được phân tích bằng phương pháp hấp phụ - giải hấp khí N_2. Dung lượng hấp phụ BTA được xác định bằng phương pháp nhiệt trọng lượng (TGA) ở dải nhiệt độ 25-800 °C,

với tốc độ gia nhiệt 10 °C/min, trong môi trường khí N_2. Độ bám dính màng sơn được đo bằng phương pháp cắt theo tiêu chuẩn TCVN 2097:2015. Khả năng chống ăn mòn của lớp phủ được khảo sát bằng phương pháp ngâm mẫu lớp phủ có vết cắt trong dung dịch NaCl 3,5%KL.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hình thái cấu trúc, thành phần của HNT-NL

Hình thái cấu trúc, thành phần của HNT-NL được phân tích bằng ảnh chụp SEM và phổ XRD. Ảnh chụp SEM được thể hiện trong hình 1a cho thấy HNT-NL có cấu trúc dạng ống nano, với đường kính ngoài khoảng 30-80 nm, chiều dài ống khoảng 0,5-1,2 µm. Phổ nhiễu xạ tia X được thể hiện trong hình 1b cho thấy HNT-NL có các đỉnh ở 9,07° (Halloysite-10A, JCPDS No. 24-1489) và 12,17° (Halloysite-7A, JCPDS No. 24-1487) và 20,20° , 25,09°, 35,17°, 38,41°, 54,67°, 62,60° (Halloysite-7A và Halloysite-10A), ngoài ra có một số đỉnh của tạp chất ở 18,11°, 26,82° và 30,13°. Như vậy, HNT-NL có thành phần chủ yếu là Halloysite-7A và Halloysite-10A.



a) *b)*

Hình 1. *a) Ảnh chụp SE, b) Phổ XRD của HNT-NL.*

3.2. Tính chất của HNT-NL sau xử lý, biến tính và dung lượng hấp phụ BTA

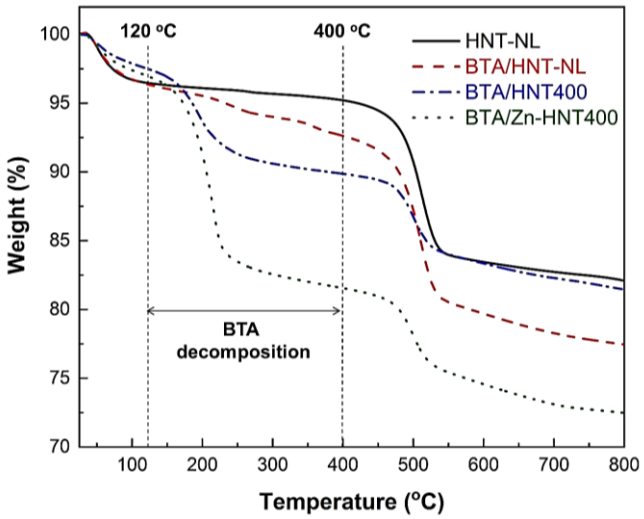
Bảng 2 liệt kê kết quả kết quả thu được từ đo hấp phụ N_2 của HNT-NL, HNT400 và Zn-HNT400. Có thể thấy sau khi xử lý nhiệt diện tích bề mặt thay đổi không nhiều nhưng thể tích lỗ xốp và đường kính lỗ tăng lên rõ rệt. Sau khi biến tính, diện tích bề mặt và thể tích lỗ xốp của Zn-HNT400 đều tăng lên gần 2 lần so với HNT-NL, tuy nhiên, đường kính lỗ trung bình lại giảm xuống. Việc tăng diện tích bề mặt và thể tích lỗ xốp sẽ tạo điều kiện để tăng dung lượng hấp phụ BTA.

Bảng 2. *Kết quả đo hấp phụ N_2.*

Vật liệu	Diện tích bề mặt riêng (S, m^2/g)	Thể tích lỗ xốp (V,cm^3/g)	Đường kính lỗ trung bình (4V/S, nm)
HNT-NL	63,17	0,1832	11,6
HNT400	57,18	0,2745	19,2
Zn-HNT400	110,27	0,3416	12,4

Dung lượng hấp phụ của BTA trong HNL-NL, HNT400 và Zn-HNT400 được xác định bằng phương pháp TGA. Hình 2 thể hiện sự thay đổi khối lượng của các mẫu vật liệu khi gia nhiệt qua phép đo TGA. Ở khoảng nhiệt độ 120-400 ^oC, các mẫu đã hấp phụ BTA có sự giảm nhiệt độ nhất định so với mẫu vật liệu ban đầu HNT-NL, đây là khoảng nhiệt độ mà BTA bay hơi và phân hủy [11, 12], do đó, tỉ lệ sụt giảm khối lượng ở khoảng nhiệt độ này gần như là tỉ lệ khối lượng BTA dung nạp vào trong vật liệu. Tỉ lệ phần trăm sụt giảm khối lượng trên BTA/HNT-NL, BTA/HNT400 và BTA/Zn-HNT400 đo được lần lượt là 3,77%, 7,68% và 15,46%. Có thể thấy,

dung lượng hấp phụ của HNT-NL không chênh lệch nhiều so với kết quả đã được công bố (4,5%) [13]. Tuy nhiên, sau khi xử lý nhiệt và biến tính, dung lượng hấp phụ BTA tăng lên rõ rệt. Sau khi xử lý nhiệt, dung lượng hấp phụ tăng lên khoảng 2 lần, tỉ lệ này cũng khá gần với số liệu được công bố trong một công trình nghiên cứu gần đây [14], trong công trình này các tác giả cũng đã xử lý HNT ở 400 ^{o}C, dung lượng hấp phụ BTA đạt 8,3%. Tải lượng BTA trong Zn-HNT400 đã tăng lên khoảng 4 lần so với HNT-NL, kết quả này có thể là do sự kết hợp giữa việc tăng không gian dung nạp nhờ xử lý nhiệt và tăng sự tương tác giữa BTA với bề mặt nhờ sự có mặt của Zn^{2+}. Đáng chú ý là ảnh hưởng của một số cation kim loại đến sự hấp phụ của BTA cũng đã được nhắc đến trong một số công trình nghiên cứu gần đây [15, 16]. Zn^{2+} có thể đã ảnh hưởng đến cấu trúc điện tử của bề mặt HNTs, làm tăng cường sự tương tác giữa BTA với bề mặt này.

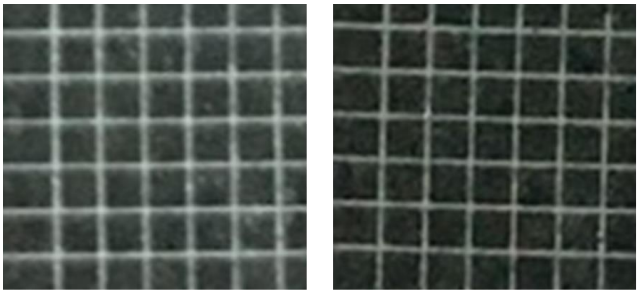


Hình 2. *Giản đồ TGA của HNT-NL, BTA/HNT-NL, BTA/HNT400 và BTA/Zn-HNT400.*

3.3. Thử nghiệm hiệu quả chống ăn mòn trên lớp phủ epoxy

BTA/Zn-HNT400 được thử nghiệm làm phụ gia ức chế ăn mòn trong lớp sơn lót epoxy. Hai tính năng quan trọng nhất của lớp sơn lót là độ bám dính và khả năng chống ăn mòn đã được khảo sát.

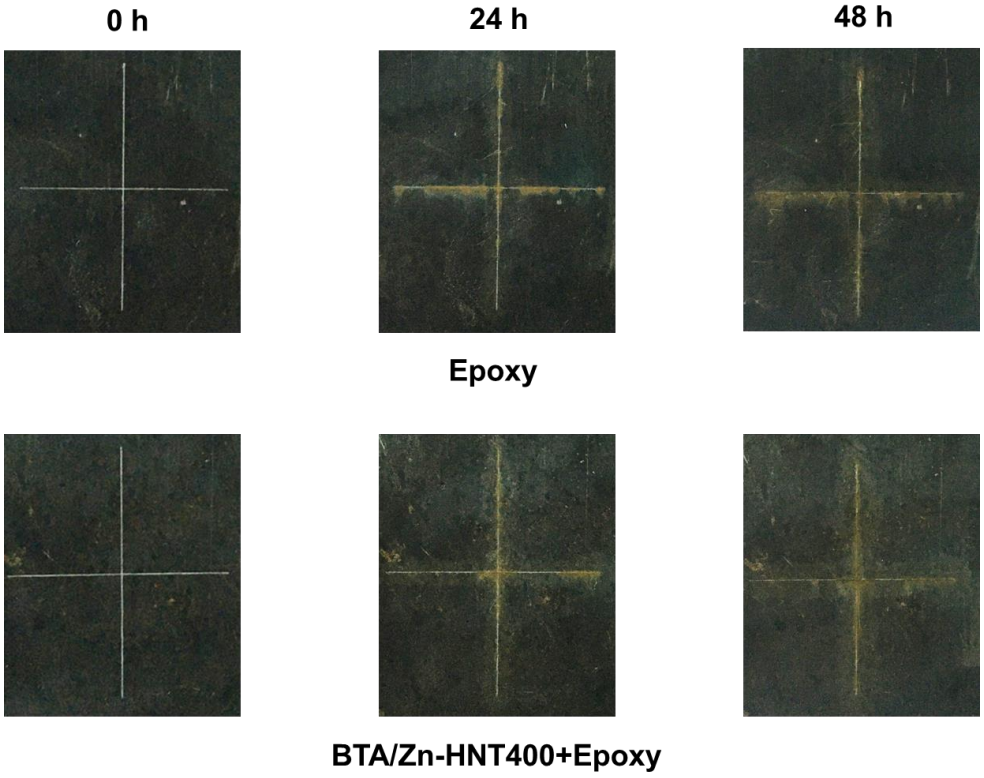
Kết quả thử nghiệm độ bám dính theo phương pháp cắt được thể hiện ở hình 3, với lưới cắt có khoảng cách đường cắt 1 mm, vết cắt hoàn toàn nhẵn, không có mảng bong ra, cho thấy độ bám dính của lớp phủ khi có và không có phụ gia BTA/Zn-HNT400 đều rất tốt, đạt điểm 1 theo TCVN 2097:1993. Như vậy, việc thêm phụ gia này vào trong nhựa epoxy không làm ảnh hưởng đến độ bám dính của màng sơn.



Hình 3. *Đo độ bám dính bằng phương pháp cắt theo TCVN 2097:2015.*

Hình 4 thể hiện kết quả ngâm mẫu sơn epoxy đối chứng (mẫu sơn epoxy thường, không chứa

phụ gia ức chế ăn mòn) và sơn epoxy có chứa 3% BTA/Zn-HNT400 trong dung dịch NaCl 3,5%. Có thể thấy sau 24 giờ ngâm mẫu, tại các vết cắt đã xuất hiện gỉ sét, tuy nhiên, mức độ gỉ của lớp sơn có chứa BTA/Zn-HNT400 ít hơn so với lớp sơn epoxy thường. Sau 48 giờ, mức độ gỉ tăng lên, vẫn có thể thấy mức độ gỉ của lớp sơn có phụ gia ít sơn so với lớp sơn thường. Bước đầu cho thấy phụ gia BTA/Zn-HNT400 có khả năng ức chế ăn mòn nhất định khi lớp phủ bị tổn thương.



Hình 4. *Các mẫu sơn trước và sau khi ngâm 24 giờ và 48 giờ trong dung dịch NaCl 3,5%.*

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã sử dụng phương pháp xử lý nhiệt kết hợp biến tính bằng ion Zn^{2+} để chế tạo được phụ gia ức chế ăn mòn chứa BTA trong chất mang halloysite nanotube với dung lượng BTA tăng lên đáng kể, đạt 15,46 %KL. Bước đầu thử nghiệm cho thấy phụ gia ức chế ăn mòn trên có hiệu quả bảo vệ nhất định trong lớp phủ epoxy.

Lời cảm ơn: *Nhóm tác giả cảm ơn sự tài trợ về kinh phí từ Chương trình Nghiên cứu định hướng cho cán bộ trẻ năm 2021 của Viện KHCN QS và Viện Nhiệt đới môi trường.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Nguyễn Tuấn Anh, "*Tổng hợp hydrotalxit mang ức chế ăn mòn và chế tạo lớp phủ nanocompozit bảo vệ chống ăn mòn thép cacbon*", Luận án Tiến sĩ Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (2018).

[2]. Zhang F., et al., "*Self-healing mechanisms in smart protective coatings: A review*", Corrosion Science 144 (2018), 74-88.

[3]. Zheludkevich M. L., et al., "*Anticorrosion coatings with self-healing effect based on nanocontainers impregnated with corrosion inhibitor*", Chemistry of Materials 19(3) (2007), 402-411.

[4]. Nguyễn Thị Diệu Hiền và đồng nghiệp, "*Thử nghiệm khả năng chống ăn mòn của benzotriazole được lưu trữ trong TiO_2 nano ống*". Tạp chí Khoa học và Công nghệ Đại học Đà Nẵng 9(130) (2018), 21-25.

[5]. Shchukina E., et al., "*Nanocontainer-based self-healing coatings: current progress and future perspectives*", Chemical Communications 55(27) (2019), 3859-3867.

[6]. Abdullayev E., et al., "*Halloysite tubes as nanocontainers for anticorrosion coating with benzotriazole*", ACS Applied Materials & Interfaces 1(7) (2009), 1437-1443.
[7]. Yu D., et al., "*Preparation and controlled release behavior of halloysite/2-mercaptobenzothiazole nanocomposite with calcined halloysite as nanocontainer*", Materials & Design 129 (2017), 103-110.
[8]. Abdullayev E., et al., "*Enlargement of halloysite clay nanotube lumen by selective etching of aluminum oxide*", ACS nano 6(8) (2012), 7216-7226.
[9]. Yu D., et al., "*Preparation and controlled release behavior of halloysite/2-mercaptobenzothiazole nanocomposite with calcined halloysite as nanocontainer*". Materials & Design 129 (2017), 103-110.
[10]. He Y., et al., "*pH-Responsive nanovalves based on encapsulated halloysite for the controlled release of a corrosion inhibitor in epoxy coating*", RSC Advances 5(110) (2015), 90609-90620.
[11]. Popova I., et al., "*Adsorption and thermal behavior of benzotriazole chemisorbed on γ-Al_2O_3*", Langmuir, 13(23) (1997), 6169-6175.
[12]. Katritzky A. R., et al., "*Benzotriazole is thermally more stable than 1, 2, 3-triazole*", Tetrahedron Letters 47(43) (2006), 7653-7654.
[13]. Abdullayev, E., et al., *"Halloysite tubes as nanocontainers for anticorrosion coating with benzotriazole",* ACS Applied Materials & Interfaces, 1(7) 2009, 1437-1443.
[14]. Xu, D., et al., *"Effect of inhibitor-loaded halloysite nanotubes on active corrosion protection of polybenzoxazine coatings on mild steel",* Progress in Organic Coatings, 134 (2019), 126-133.
[15]. Asadi, N., et al., *"Synergistic effect of imidazole dicarboxylic acid and Zn2+ simultaneously doped in halloysite nanotubes to improve protection of epoxy ester coating",* Progress in Organic Coatings, 132 (2019), 29-40.
[16]. Deng, J., et al., "*Sulfamic acid modified hydrochar derived from sawdust for removal of benzotriazole and Cu (II) from aqueous solution: Adsorption behavior and mechanism*", Bioresource Technology, 290 (2019), 121765.

ABSTRACT

PREPARATION AND ANTI-CORROSION EFFECT OF BENZOTRIAZOLE-LOADED HALLOYSITE NANOTUBES IN EPOXY COATING

Benzotriazole (BTA)-loaded halloysite nanotubes (HNTs) was prepared and its anti-corrosion effect was tested in epoxy coating. The XRD and SEM results showed that the raw HNTs is mainly composed of Halloysite-7A and Halloysite-10A with the tubule shapes, which have an outer diameter of approximately 30-80 nm and a length of approximately 0.5 -1.2 μm. The thermal treatment and Zn^{2+} modification methods were used to improve the BTA loading capacity in HNTs. The results showed that the BTA loading capacity in treated HNTs reached 15.46 wt%, which increased many times compared to the raw HNTs. Initial testing shows that the material exhibited a corrosion inhibitive effect in epoxy coating.

Keywords: Corrosion inhibition; Benzotriazole; Halloysite nanotube.

Nhận bài ngày 15 tháng 9 năm 2021
Hoàn thiện ngày 20 tháng 10 năm 2021
Chấp nhận đăng ngày 28 tháng 10 năm 2021

Địa chỉ: Viện Nhiệt đới môi trường, Viện Khoa học và Công nghệ quân sự.
*Email: thanhhaipham.vn@gmail.com.