

TỔNG HỢP HYDROTALXIT MANG STEARAT VÀ ỨNG DỤNG TRONG LỚP PHỦ EPOXY ĐỂ BẢO VỆ CHỐNG ẪN MÒN CHO THÉP CACBON

Nguyễn Thùy Dương*, Bùi Văn Trước, Thái Thu Thủy, Tô Thị Xuân Hằng, Trịnh Anh Trúc

Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 23-12-2014; Chấp nhận đăng 26-8-2015

Abstract

Hydrotalcite containing stearate (HT-SA) was prepared using the co-precipitation method. The HT-SA obtained was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermal gravimetric analysis (TGA). The results showed that the stearate is present in hydrotalcite (about 26.5 %). The inhibitive efficiency of HT-SA on carbon steel was characterized by electrochemical method and the protective properties of the epoxy coating containing HT-SA were evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The obtained results showed that the HT-SA is an anodic inhibitor. Its efficiency was about 74 % at a concentration of 3 g/l. The presence of HT-SA (3 %) improved the barrier properties and corrosion protection of the epoxy coating.

Keywords. Hydrotalcite, epoxy coatings, stearate, corrosion, carbon steel.

1. MỞ ĐẦU

Lớp phủ hữu cơ được sử dụng rộng rãi để bảo vệ chống ăn mòn cho các công trình kim loại. Các pigment ức chế ăn mòn thường được sử dụng trong lớp phủ bảo vệ chống ăn mòn. Để bảo vệ môi trường, các pigment ức chế ăn mòn thân thiện môi trường được nghiên cứu và phát triển những để thay thế cromat độc hại. Một trong các hướng nghiên cứu là sử dụng các pigment có khả năng trao đổi ion, hydrotalxit là một lựa chọn. Do có cấu trúc đặc biệt và các anion trong hydrotalxit có tính linh động rất lớn nên hydrotalxit có khả năng trao đổi anion và được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như làm chất xúc tác, chất trao đổi anion, xử lý môi trường và đặc biệt là ứng dụng làm pigment ức chế chống ăn mòn trong lớp phủ [1-12]. Các nghiên cứu trước đây đã cho thấy khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ chứa hydrotalxit biến tính đối với nền hợp kim nhôm, nhôm và hợp kim magie [3-6]. Tuy nhiên chưa có nhiều công trình nghiên cứu sử dụng hydrotalxit biến tính để bảo vệ chống ăn mòn cho nền thép cacbon.

Chúng tôi đã có các nghiên cứu ban đầu về khả năng ức chế ăn mòn của hydrotalxit và ứng dụng trong lớp phủ epoxy [13-15]. Kết quả thu được cho thấy sự có mặt của hydrotalxit đã có tác dụng tăng đáng kể khả năng bảo vệ của màng epoxy. Trong công trình này chúng tôi nghiên cứu tổng hợp hydrotalxit mang stearat và đánh giá khả năng ức chế ăn mòn trong lớp phủ epoxy cho nền thép

cacbon. Hydrotalxit mang stearat được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa và được đặc trưng bởi phổ hồng ngoại và phân tích nhiệt. Khả năng ức chế ăn mòn thép của HT-SA được đánh giá bằng phương pháp điện hoá. Màng epoxy chứa 3 % hydrotalxit được chế tạo và đánh giá khả năng bảo vệ chống ăn mòn bằng tổng trở điện hoá.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu

- $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ loại Merck.
- $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ loại Merck.
- Axit stearic loại Merck.
- Epoxy loại X75 và chất đóng rắn là PA66 của Thái Lan.
- Dung môi sử dụng là loại hỗn hợp toluen, xylen, butanol.

2.2. Tổng hợp hydrotalxit

Hydrotalxit ZnAl được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa trong môi trường nitơ để loại bỏ CO_2 . 125 ml dung dịch chứa 0,03 mol $Zn(NO_3)_2$ và 0,015 mol $Al(NO_3)_3$ đã loại bỏ CO_2 bằng cách đun sôi được nhỏ dần dần vào 145 ml dung dịch chứa 0,0313 mol NaOH. Hỗn hợp dung dịch được giữ ở pH = 8-10 bằng cách bổ sung dung dịch NaOH 1 M và phản ứng được duy trì ở 65 °C trong 24 giờ; sau đó hỗn hợp được ủ 12 giờ ở nhiệt độ phòng. Sản

phẩm hydrotalxit được lọc, rửa nhiều lần bằng nước cất, sấy ở 50 °C trong chân không.

2.3. Tổng hợp hydrotalxit biến tính bằng axit stearic

Hydrotalxit ZnAl biến tính bằng axit stearic (HT-SA) được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa trong môi trường nitơ để loại bỏ CO₂ có thể dẫn đến chèn CO₃²⁻ vào hydrotalxit. 125 ml dung dịch chứa 0,03 mol Zn(NO₃)₂ và 0,015 mol Al(NO₃)₃ đã loại bỏ CO₂ bằng cách đun sôi được nhỏ dần dần vào 145 ml dung dịch chứa 0,0313 mol axit stearic và 0,0313 mol NaOH. Hỗn hợp dung dịch được giữ ở pH = 8-10 bằng cách nhỏ bổ sung dung dịch NaOH 1 M và phản ứng được duy trì ở 65 °C trong 24 giờ; sau đó hỗn hợp được ủ 12 giờ ở nhiệt độ phòng. Sản phẩm hydrotalxit mang stearat được lọc, rửa nhiều lần bằng nước cất, sấy ở 50 °C trong chân không.

2.4. Phổ hồng ngoại

Cấu trúc của hydrotalxit được phân tích bằng phổ hồng ngoại trên máy Nicolet Nexus 760 ở vùng bước sóng từ 4000 cm⁻¹ đến 400 cm⁻¹ của Viện Kỹ thuật nhiệt đới. Phổ hồng ngoại của hydrotalxit được đo ở dạng ép viên với KBr.

2.5. Phân tích nhiệt

Phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) được sử dụng để khảo sát hàm lượng stearat trong HT-SA. Các phép đo TGA thực hiện trên máy NETZSCH STA 409 PC/PG của Đức tại phòng thí nghiệm Vật liệu quân sự, Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự.

2.6. Đo điện hoá

Sơ đồ đo điện hoá là hệ 3 điện cực được nối với máy AUTOLAB PG30. Điện cực làm việc là mẫu thép có bọc gen và diện tích mặt cắt tiếp xúc với dung dịch điện li là 1 cm², điện cực so sánh là điện cực calomel, điện cực đối là lưới platin. Bề mặt điện cực làm việc được mài bằng giấy ráp SiC đến độ mịn 1200, sau đó làm sạch bằng nước cất, cồn và sấy khô. Sau đó điện cực được ngâm trong dung dịch NaCl 0,1 M trước khi đo điện hoá. Tổng trở điện hoá được đo trong khoảng tần số từ 100 kHz đến 10 mHz với chế độ quét tự động.

Khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ epoxy chứa HT-SA được theo dõi bằng phương pháp tổng trở điện hóa theo thời gian thử nghiệm trong dung dịch NaCl 3 %. Phương pháp tổng trở: sử dụng hệ 3 điện cực, điện cực làm việc là tấm thép

phủ màng sơn, điện cực so sánh là điện cực calomel, điện cực đối là lưới platin. Các phép đo được thực hiện trên máy AUTOLAB PG30 (Hà Lan) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới. Mỗi phép đo được tiến hành trên 3 mẫu để khẳng định khả năng lặp lại.

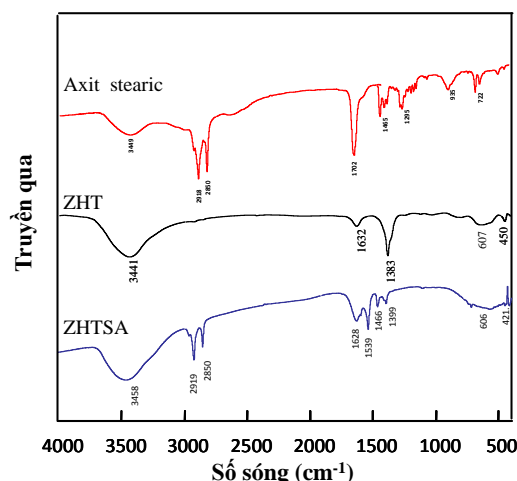
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tổng hợp hydrotalxit mang stearat (HT-SA)

Hydrotalxit biến tính bằng axit stearic (HT-SA) được phân tích phổ hồng ngoại và phân tích nhiệt

3.1.1. Phổ hồng ngoại

Hydrotalxit biến tính bằng axit stearic (HT-SA) được phân tích bằng phổ hồng ngoại. Phổ hồng ngoại của hydrotalxit biến tính HT-SA được trình bày trên hình 1, các pic đặc trưng được trình bày trong bảng 1.



Hình 1: Phổ hồng ngoại của hydrotalxit HT (a), axit stearic (b) và HT-SA (c)

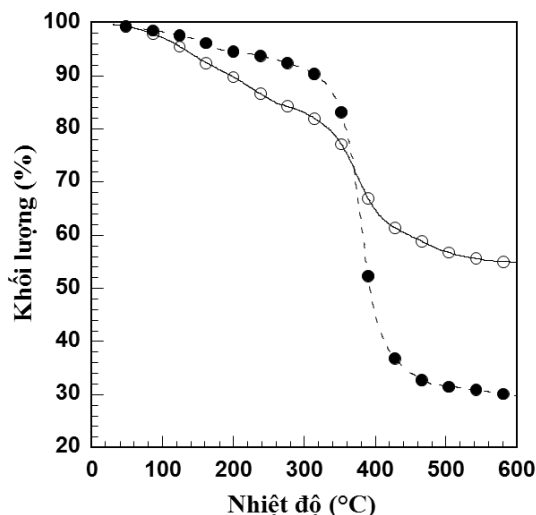
Bảng 1: Các pic đặc trưng và liên kết tương ứng

HT, cm ⁻¹	Axit stearic, cm ⁻¹	HT-SA, cm ⁻¹	Liên kết
607		606	Al-O
450		421	Zn-O
1383			-NO ₃
	1466	1465	-CH ₂
		1539	-COO ⁻
1632		1628	-OH của H ₂ O
	1702		-COOH
	2918; 2850	2919; 2850	-CH ₂
3441	3449	3458	-OH

Từ bảng 1 cho thấy, HT có các pic đặc trưng tại 1381 cm^{-1} và 3444 cm^{-1} tương ứng với liên kết của $-\text{NO}_3$ và $-\text{OH}$. Với phổ hồng ngoại của axit stearic thì có các pic đặc trưng cho nhóm $-\text{COOH}$ tại 1702 cm^{-1} và 1466 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm $-\text{CH}_2$. Phổ hồng ngoại của HT-SA có các pic đặc trưng cho hydrotalxit tại 421 cm^{-1} và 3457 cm^{-1} . Bên cạnh đó thấy xuất hiện pic tại 1539 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm $-\text{COO}$. Điều đó cho thấy stearat đã được chèn vào trong cấu trúc của hydrotalxit.

3.1.2. Phân tích nhiệt

Hàm lượng stearat trong HT-SA được xác định bằng phương pháp TGA, giản đồ TGA của HT và HT-SA được trình bày trên hình 2. Ta thấy HT có sự mất khối lượng là 46,5 % và HT-SA có sự mất khối lượng là 73,5 % ở khoảng $600\text{ }^\circ\text{C}$. Như vậy, hàm lượng sterat trong HT-SA khoảng 26,5 %.



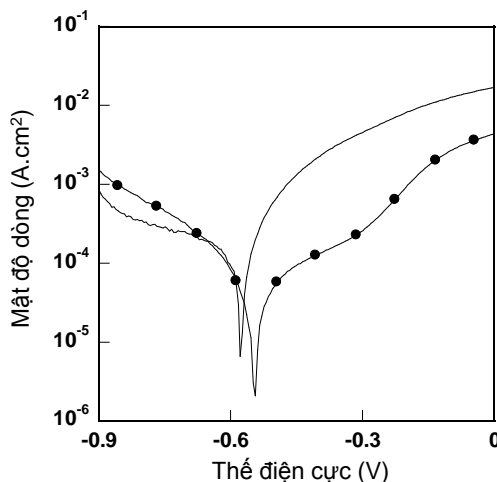
Hình 2: Giản đồ phân tích nhiệt của hydrotalxit HT (○) và HT-SA (●)

3.2. Khả năng ức chế ăn mòn của HT-SA

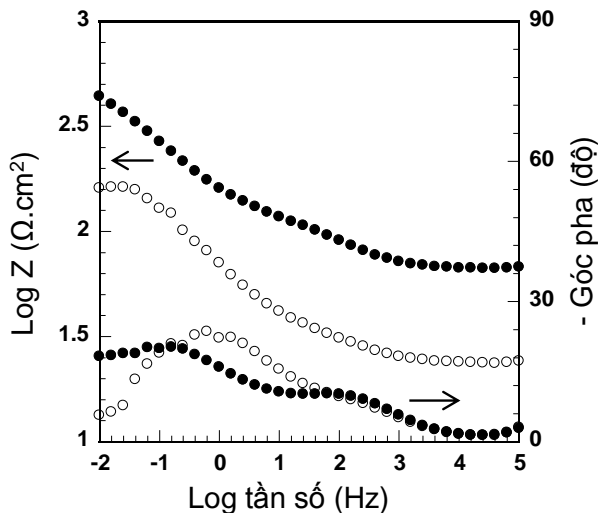
Để ứng dụng trong lớp phủ bảo vệ chống ăn mòn, khả năng ức chế ăn mòn của HT-SA được khảo sát. Hình 3 và 4 trình bày đường cong phân cực và phổ tổng trở của điện cực thép sau 2 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,1 M không chứa và chứa HT-SA với nồng độ 3 g/l.

Quan sát hình 3 cho thấy, thế ăn mòn của điện cực thép trong dung dịch chứa HT-SA dịch về phía dương hơn so với thế ăn mòn của điện cực ngâm trong dung dịch không chứa HT-SA. Đường cong phân cực anốt của điện cực thép ngâm trong dung dịch có chứa HT-SA có giá trị mật độ dòng thấp hơn so với trong dung dịch không chứa HT-SA. Kết quả cho thấy HT-SA có hiệu ứng ức chế anốt.

Hình 4 biểu diễn phổ tổng trở của điện cực thép ngâm trong dung dịch không chứa và chứa HT-SA với nồng độ 3 g/l. Giá trị điện trở phân cực R_p được tính dựa trên kết quả đo tổng trở và được dùng để tính hiệu suất ức chế ăn mòn theo công thức: $E\% = (R_p - R_{p0})/R_p$, trong đó R_p và R_{p0} là điện trở phân cực khi có mặt HT-SA và không có HT-SA. R_{p0} là $200\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ và R_p là $770\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$. Hiệu suất ức chế ăn mòn thép của HT-SA ở nồng độ 3 g/l là khoảng 74 %.



Hình 3: Đường cong phân cực của điện cực thép sau 2 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,1 M không chứa (—) và chứa HT-SA (●)



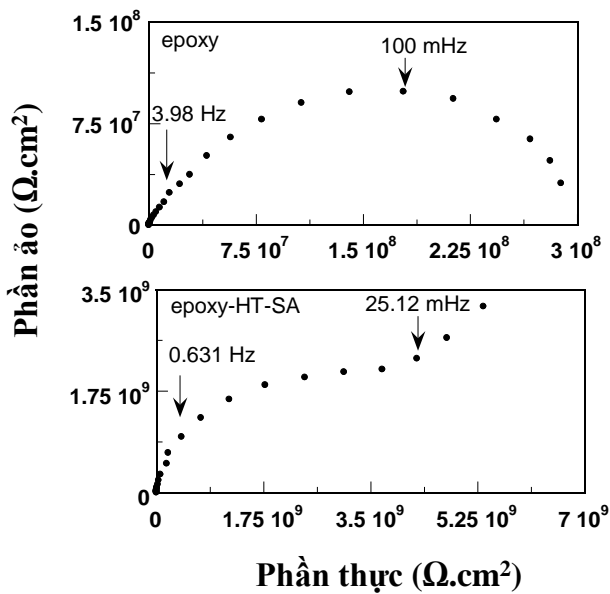
Hình 4: Phổ tổng trở của điện cực thép sau 2 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,1 M không chứa (○) và chứa HT-SA (●)

3.3. Nghiên cứu khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ epoxy chứa HT-SA

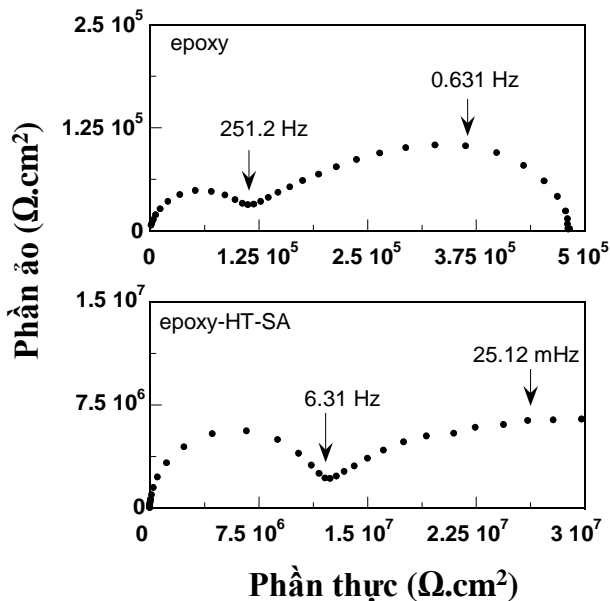
Tính chất bảo vệ của màng sơn chứa HT-SA được đánh giá bằng phương pháp tổng trở điện hóa. Phổ tổng trở của các mẫu thép phủ màng sơn được

đo theo thời gian ngâm trong dung dịch NaCl 3 %.

Hình 5 và 6 trình bày phổ tổng trở của các mẫu sau 1 giờ, 30 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3 %.



Hình 5: Phổ tổng trở của các mẫu sau 1 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 3%



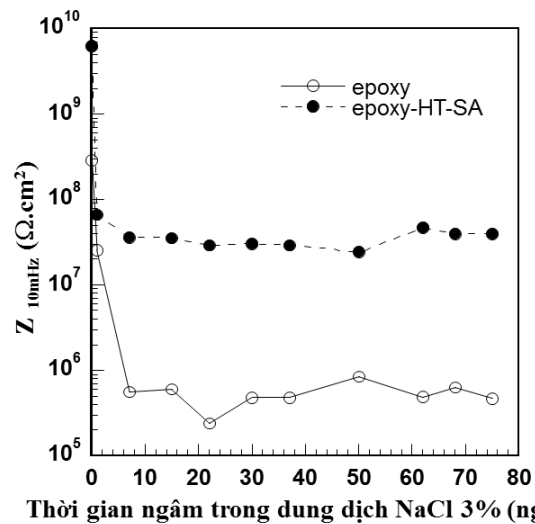
Hình 6: Phổ tổng trở của các mẫu sau 30 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3%

Sau 1 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 3 %, ta thấy phổ của các mẫu đều chỉ có 1 cung thứ nhất ở tần số cao. Cung thứ nhất ở tần số cao đặc trưng cho các tính chất của màng sơn, cung thứ hai ở tần số thấp đặc trưng cho các quá trình ăn mòn xảy ra trên bề mặt kim loại. So với mẫu epoxy trắng giá trị tổng trở của mẫu epoxy chứa HT-SA cao hơn gần 100 lần.

Sau 30 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3 %, ta thấy phổ của các mẫu: epoxy có hai cung xác định rõ ràng, trong khi đó với các mẫu epoxy chứa HT-SA cung thứ hai vẫn chưa xác định. Điều này cho thấy với mẫu epoxy chất điện ly đã ngấm qua màng sơn đến bề mặt kim loại, quá trình ăn mòn đã bắt đầu xảy ra trên bề mặt kim loại, với các mẫu chứa HT-SA chất điện ly vẫn chưa hoàn toàn ngấm qua màng sơn đến bề mặt kim loại, ăn mòn kim loại chưa diễn ra. So sánh các mẫu cho thấy, giá trị tổng trở của mẫu epoxy chứa HT-SA cao hơn hẳn mẫu epoxy.

Từ phổ tổng trở điện hoá, modun tổng trở tại tần số 10 mHz ($Z_{10\text{mHz}}$) của các mẫu sơn được xác định và theo dõi theo thời gian ngâm trong dung dịch NaCl 3 %. Hình 7 biểu diễn sự thay đổi modun tổng trở tại tần số 10 mHz của các mẫu theo thời gian ngâm trong dung dịch NaCl 3 %.

Giá trị điện trở màng của các mẫu sau 1 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 3 % đều cao ($> 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Sau 2 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3 %, giá trị $Z_{10\text{mHz}}$ của các mẫu sơn đều giảm. Sau đó khi thời gian ngâm tăng giá trị $Z_{10\text{mHz}}$ của mẫu epoxy chứa HT-SA giữ ổn định ở mức cao ($> 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Trong khi đó giá trị $Z_{10\text{mHz}}$ của mẫu epoxy tiếp tục giảm, sau đó giữ ổn định ở mức thấp. Như vậy sự có mặt của HT-SA đã tăng đáng kể khả năng bảo vệ chống ăn mòn của màng epoxy.



Hình 7: Sự thay đổi giá trị $Z_{10\text{mHz}}$ của các mẫu epoxy (o), epoxy chứa HT-SA (●) theo thời gian ngâm trong dung dịch NaCl 3 %

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công hydrotalxit biến tính bằng axit stearic (HT-SA) bằng phương pháp đồng kết tủa. Kết quả phân tích đã chứng tỏ sự có mặt của stearat trong cấu trúc của hydrotalxit và hàm lượng

của stearat là 26,5 %. Hydrotalcit mang stearat có hiệu ứng ức chế ăn mòn anot. Hiệu suất ức chế ăn mòn thép của HT-SA ở nồng độ 3 g/l trong dung dịch NaCl 0,1 M là khoảng 74 %. Sự có mặt của HT-SA đã làm tăng khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ epoxy.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Chico, B., Simancas, J., Vega, J. M., Granizo, N., I. D'iaz, D. de la Fuente, Morcillo, M. *Anticorrosive behaviour of alkyd paints formulated with ion-exchange pigments*, Progress in Organic Coatings, **61**, 283-290 (2008).
2. Chrisanti, S., Ralston, K. A., Buchheit, R. C. *Corrosion protection from inhibitors and inhibitor combinations delivered by synthetic ion exchange compound pigments in organic coatings*, Corrosion Science and Technology, **7(4)**, 212-218 (2008).
3. McMurray, H.N. and Williams, G. *Inhibition of Filiform Corrosion on Organic-Coated Aluminum Alloy by Hydrotalcite-Like Anion-Exchange Pigments*, The Journal of Science and Engineering, **60(3)**, 219-228 (2004).
4. G. Williams, H. N. McMurray. *Inhibition of filiform corrosion on organic-coated AA2024-T3 by smart-release cation and anion-exchange pigments*, Electrochimica Acta, **69**, 287-294 (2012).
5. Vega, J.M., Granizo, N., D. dela Fuente, Simancas, J., Morcillo, M. *Corrosion inhibition of aluminum by coatings formulated with Al-Zn-vanadate hydrotalcite*, Progress in Organic Coatings, **70**, 213-219 (2011).
6. D. Álvarez, A. Collazo, M. Hernández, X. R. Nóvoa, C. Pérez. *Characterization of hybrid sol-gel coatings doped with hydrotalcite-like compounds to improve corrosion resistance of AA2024-T3 alloys*, Progress in Organic Coatings, **68**, 91-99 (2010).
7. Xiang Yu, Jun Wang, Milin Zhang, Lihui Yang, Junqing Li, Piaoping Yang and Dianxue Cao. *Synthesis, characterization and anticorrosion performance of molybdate pillared hydrotalcite/in situ created ZnO composite as pigment for Mg-Li alloy protection*, Surface and Coatings Technology, **302(3-4)**, 250-255 (2008).
8. Zheludkevich, M. L., Poznyak, S. K., Tedim, J., Rodrigues, L. M., Salak, A. N., Dick, L. F. P. and Ferreira, M. G. S. *Novel Inorganic Host Layered Double Hydroxides Intercalated with Guest Organic Inhibitors for Anticorrosion Applications*, ACS Applied Materials and Interfaces, **1(10)**, 2353-2362 (2009).
9. Yu-Bin Wang, Jih-Mirn Jehng. *Hydrotalcite-like compounds containing transition metals as solid base catalysts for transesterification*, Chemical Engineering Journal, **175**, 548-554 (2011).
10. Tianrong Zhana, Yaqing Guoa, Li Xua, Weili Zhanga, Wei Suna, Wanguo Houa. *Electrochemistry and electrocatalysis of myoglobin intercalated in Mg₂Al-Cl layered double hydroxide and ionic liquid composite material*, Talanta, **94**, 189-194 (2012).
11. K. M. Parida, Lagnamayee Mohapatra. *Carbonate intercalated Zn/Fe layered double hydroxide: A novel photocatalyst for the enhanced photo degradation of azo dyes*. Chemical Engineering Journal, **179**, 131-139 (2012).
12. Peng Liua, Margherita Derchi, Emiel J. M. Hensen. *Promotional effect of transition metal doping on the basicity and activity of calcined hydrotalcite catalysts for glycerol carbonatesynthesis*, Applied Catalysis B: Environmental **144**, 135-143 (2014).
13. To Thi Xuan Hang, Trinh Anh Truc, Nguyen Thuy Duong, Pham Gia Vu, Thai Hoang. *Preparation and characterization of nanocontainers of corrosion inhibitor based on layered double hydroxide*, Applied Clay Science, **67-68**, 18-25 (2012).
14. To Thi Xuan Hang, Trinh Anh Truc, Nguyen Thuy Duong, Nadine Pébère, Marie-Georges Olivier. *Layered double hydroxides as containers of inhibitors in organic coatings for corrosion protection of carbon steel*, Progress in Organic Coatings, **74**, 343-348 (2012).
15. To Thi Xuan Hang, Nguyen Thuy Duong, Trinh Anh Truc. *Synthesis and characterization of hydrotalcite bearing corrosion inhibitor*, Vietnam Journal of Science and Technology, **48(3A)**, 95-102 (2010).

Liên hệ: **Nguyễn Thủy Dương**

Viện Kỹ thuật nhiệt đới

Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Số 18, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

E-mail: ntd0801@gmail.com / ThuyDuong.NGUYEN@student.umons.ac.be.