

ỨNG DỤNG NANOSILICA BIẾN TÍNH PHENYL TRIETOXYSILAN LÀM CHẤT PHỤ GIA CHO LỚP PHỦ BẢO VỆ CHỐNG ẪN MÒN

Nguyễn Thùy Dương*, Nguyễn Anh Sơn, Trịnh Anh Trúc, Tô Thị Xuân Hằng

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

Đến Tòa soạn 10-01-2014; Chấp nhận đăng 13-2-2015

Abstract

Nanosilica was prepared by hydrolysis of tetraethyl orthosilicate (TEOS) at low pH and then treated with phenyl triethoxysilane (PTES). Nanosilica and PTES treated nanosilica were characterized by Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM), infrared spectroscopy (IR) and thermal gravimetric analysis (TGA). The obtained results showed that the size of nanosilica and treated nanosilica is about 20 nm and PTES treated nanosilica more homogeneous and separated. The TGA analysis results showed that the organic matter on the surface nanosilica is about 8 wt.%. Epoxy coatings and epoxy coatings containing 3 wt % of nanosilica and 3 wt % of PTES treated nanosilica were prepared and applied on carbon steel. Protective property of coatings was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results showed that the presence of PTES treated nanosilica significantly improved barrier property and corrosion protection of epoxy coating.

Keywords. Treated nanosilica, PTES, epoxy coating, EIS.

1. MỞ ĐẦU

Lớp phủ hữu cơ được sử dụng rộng rãi để bảo vệ chống ăn mòn cho các công trình kim loại. Trong những năm gần đây, việc sử dụng các hạt nano (TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , SiO_2 ...) để gia cường các tính năng của lớp phủ hữu cơ ngày càng thu hút được nhiều sự quan tâm [1-8]. Nanosilica được sử dụng nhiều trong lớp phủ hữu cơ [9-13] với nhiều đặc tính như độ cứng cao, chỉ số khúc xạ thấp và giá thành hợp lý so với các hạt nano khác. Tuy nhiên, bề mặt của nanosilica có chứa các nhóm OH, điều này khiến cho các hạt nanosilica dễ bị kết tụ và khó phân tán trong màng. Để hạt nanosilica tương hợp với màng polyme thì người ta xử lý bề mặt của hạt với các chất hữu cơ [1-4, 14, 15].

Bài báo này nghiên cứu tổng hợp và biến tính nanosilica sử dụng phenyl triethoxysilan. Đặc trưng cấu trúc của nanosilica và nanosilica biến tính được phân tích bằng phổ hồng ngoại, kính hiển vi trường điện tử quét. Hàm lượng silan có mặt trên nanosilica được xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt. Khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ epoxy chứa nanosilica biến tính được đánh giá bằng phương pháp tổng trở điện hóa.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Vật liệu

Tetraethyl orthosilicat (TEOS) và Phenyl triethoxysilan (PTES) có độ tinh khiết 98 %, do hãng Merck cung cấp.

Chất tạo màng là nhựa epoxy X75 và chất đóng rắn polyamin polyamit PA66, loại thương phẩm của Thái Lan.

Nền kim loại nghiên cứu là thép cacbon, kích thước 15 x 10 x 0,2 cm.

Nanosilica được tổng hợp bằng phương pháp thủy phân TEOS trong môi trường axit, tiến hành như sau: TEOS hoà tan vào cồn và nhỏ từ từ dung dịch vào hỗn hợp H_2O và HCl, khuấy từ liên tục trong 12 giờ ở nhiệt độ phòng. Sản phẩm sau khi ly tâm được rửa sạch về môi trường trung tính và sấy chân không ở 60 °C. Sản phẩm cuối cùng có màu trắng mịn, với kích thước hạt khoảng 20 nm.

Biến tính nanosilica bằng phản ứng với phenyl triethoxysilan trong dung môi toluen ở nhiệt độ thường trong 24 giờ. Sản phẩm được ly tâm, được rửa sạch 3 lần bằng cồn và sấy chân không 24 giờ ở 80°C. Sản phẩm thu được có màu trắng và kích thước hạt khoảng 20 nm.

Chuẩn bị mẫu: Mẫu thép được làm sạch dầu mỡ bằng xà phòng, rửa sạch bằng nước cất, etanol, sấy khô, mài bằng giấy nhám SiC đến độ mịn 400, rửa sạch, sấy khô. Màng epoxy và epoxy chứa silica được tạo thành trên nền thép bằng máy tạo màng ly tâm Filmfuge 1110N (Sheen) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới. Nanosilica và nanosilica biến tính được đưa vào

màng epoxy với hàm lượng 3 %. Chiều dày màng sau khi khô khoảng 20 μm .

2.2. Phương pháp

Phân tích hình thái cấu trúc: phương pháp hiển vi trường điện tử quét (FESEM) dùng để phân tích hình thái của nanosilica, nanosilica biến tính và màng epoxy chứa nanosilica và nanosilica biến tính. Ảnh FESEM được chụp từ máy FE SEM S4800-Hitachi của Nhật Bản tại Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung ương.

Phổ hồng ngoại: cấu trúc của nanosilica và nanosilica biến tính được phân tích bằng phổ hồng ngoại trên máy IMPACT 410-NICOLET-FTIR ở vùng bước sóng từ 4000 cm^{-1} đến 400 cm^{-1} tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới. Nanosilica và nanosilica biến tính được đo ở dạng ép viên với KBr.

Phân tích nhiệt: phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) được sử dụng để khảo sát hàm lượng chất hữu cơ trên bề mặt silica. Các phép đo TGA thực hiện trên máy DTG-60H-Shimadzu của Nhật Bản tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

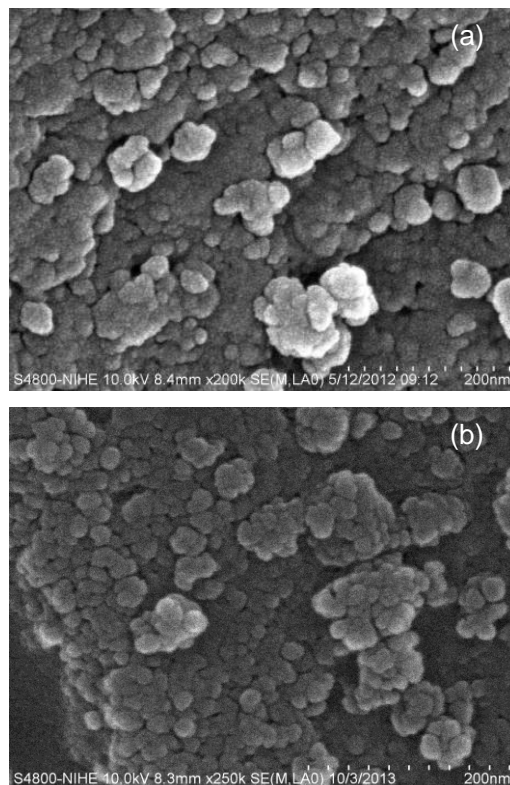
Khả năng bảo vệ chống ăn mòn kim loại của lớp phủ epoxy chứa nanosilica biến tính được theo dõi bằng phương pháp tổng trở điện hóa theo thời gian thử nghiệm trong dung dịch NaCl 3 %. Phương pháp tổng trở: sử dụng hệ 3 điện cực, điện cực làm việc là tấm thép phủ màng sơn, điện cực so sánh là điện cực 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. Môi trường xâm thực là dung dịch NaCl 3 %. Mỗi phép đo được tiến hành trên 3 mẫu để khẳng định khả năng lặp lại.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

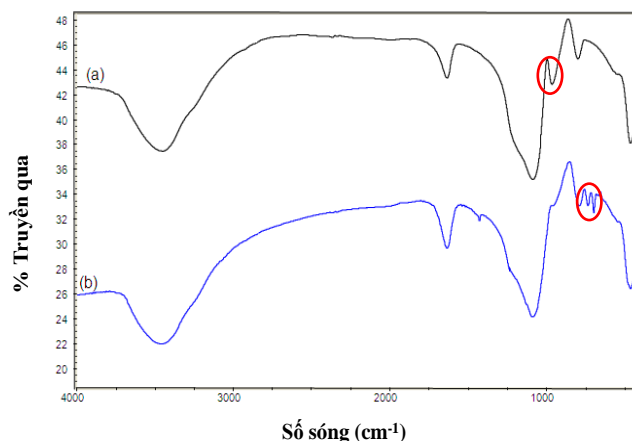
3.1. Đặc tính của nanosilicabiến tính

Hình 1 trình bày ảnh FESEM của nanosilica và nanosilica biến tính silan PTES. Ảnh FESEM cho thấy các hạt nanosilica tổng hợp và nanosilica biến tính silan có kích thước khá đồng nhất khoảng 10-20 nm và nanosilica biến tính có kích thước đồng đều và phân tách hơn. Kết quả trên cho thấy việc biến tính hữu cơ hóa đã làm giảm kết tụ của các hạt.

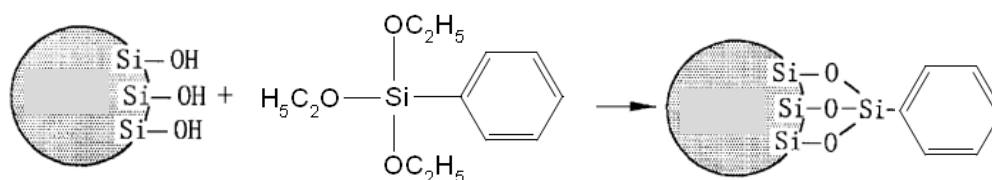
Phổ hồng ngoại của nanosilica và nanosilica biến tính silan PTES được trình bày trên hình 2 và các pic đặc trưng được trình bày trong bảng 1.

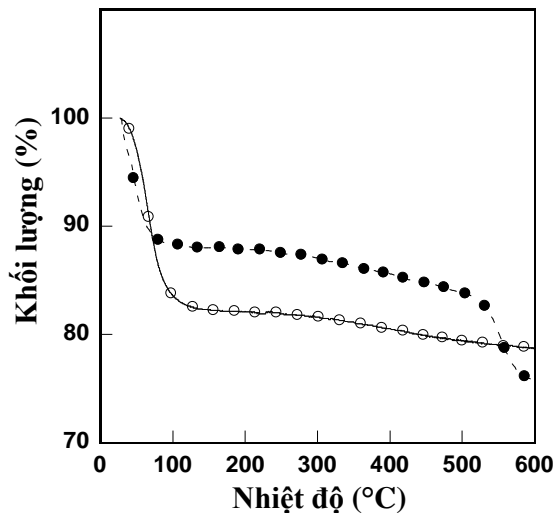


Hình 1: Ảnh FESEM của nanosilica (a) và nanosilica-PTES (b)



Hình 2: Phổ hồng ngoại của nanosilica (a) và nanosilica-PTES (b)





Hình 4: Giảm độ phân tích nhiệt của nanosilica (○) và nanosilica biến tính silan PTES (●)

Bảng 1: Các pic đặc trưng và liên kết tương ứng của nanosilica và nanosilica biến tính silan PTES

Liên kết	SiO ₂ , cm ⁻¹	SiO ₂ -PTES, cm ⁻¹
-OH	3451	3459
Si-O-Si	1090	1093
Si-OH	963	—
Si-O	798	793
C-H vòng	—	740-699
O-Si-O	464	468

So sánh phổ hồng ngoại của nanosilica biến tính PTES với phổ hồng ngoại của nanosilica đều thấy có các pic đặc trưng của SiO₂ tại khoảng 1090 cm⁻¹, 798 cm⁻¹, 464 cm⁻¹ tương ứng với liên kết Si-O-Si, Si-O và O-Si-O. Một đỉnh hấp phụ mạnh tại khoảng 3451 cm⁻¹ đặc trưng cho liên kết O-H của H₂O đều xuất hiện trên phổ của nanosilica và nanosilica biến tính. Trên phổ hồng ngoại của SiO₂ biến tính PTES còn có xuất hiện pic tại 699-740 cm⁻¹ đặc trưng cho liên kết C-H của vòng thơm [16]. Ngoài ra trên phổ của SiO₂ biến tính không còn pic 963 cm⁻¹ của nhóm Si-OH. Điều đó cho thấy PTES đã được ghép nối với Si-OH trên bề mặt SiO₂ (hình 3).

Hình 4 trình bày giản đồ phân tích nhiệt (TGA) của nanosilica và nanosilica biến tính silan PTES. Giản đồ TGA của SiO₂ có 1 nấc giảm khối lượng mạnh ở khoảng 100 °C với mức tổn hao khối lượng khoảng 17 %, đặc trưng cho quá trình mất nước hấp phụ trên bề mặt silica. Khoảng 400-500 °C, có giảm nhẹ khối lượng, khoảng 2 %, đặc trưng cho sự mất nước kết tinh. Ở giản đồ TGA của silica biến tính silan PTES, có 1 nấc giảm khối lượng

khoảng 12 % ở khoảng 100 °C, đặc trưng cho quá trình mất nước bề mặt. Khoảng 500-600 °C, có nấc giảm khối lượng khoảng 8 % tương ứng với sự phân hủy chất hữu cơ trên bề mặt nanosilica. Kết quả phân tích TGA cho thấy các chất hữu cơ đã phủ lên bề mặt hạt nanosilica, hạt nanosilica trở nên kỵ nước, làm giảm hấp phụ nước trên bề mặt.

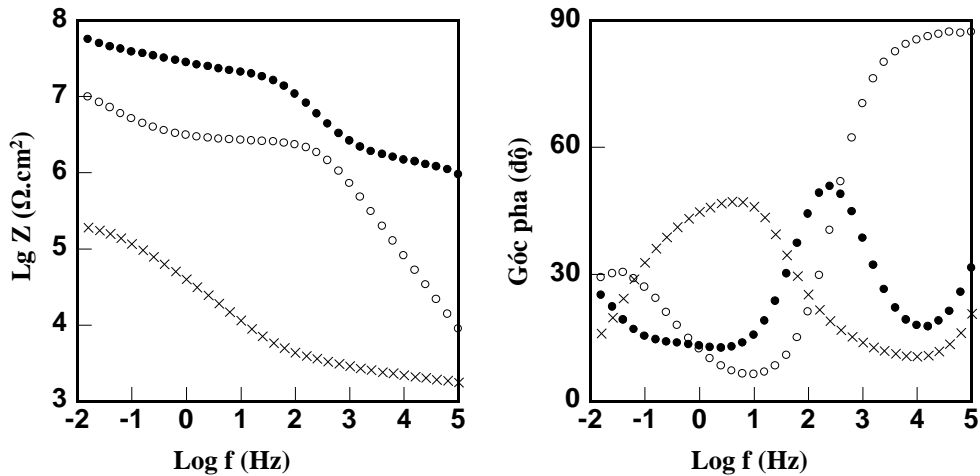
3.2. Nghiên cứu khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ epoxy chứa nanosilica và nanosilica biến tính PTES

Hình 5 và 6 trình bày phổ tổng trở dạng Bode sau 2 ngày và 35 ngày thử nghiệm trong dung dịch NaCl 3 % của các mẫu thép phủ epoxy và epoxy chứa 3 % nanosilica và nanosilica biến tính. Theo các kết quả trên ta thấy, phổ tổng trở của các lớp phủ epoxy, epoxy chứa SiO₂ và epoxy chứa SiO₂-PTES có sự khác biệt nhau với các thời gian thử nghiệm mẫu khác nhau (2 ngày và 35 ngày). Trong thời gian bắt đầu ngâm trong dung dịch NaCl 3 % (hình 5), giá trị tổng trở của các mẫu đều cao. Giá trị tổng trở của mẫu epoxy là thấp nhất so với các mẫu epoxy chứa SiO₂ và SiO₂-PTES. Mẫu epoxy chứa SiO₂-PTES có giá trị tổng trở cao hơn so với mẫu epoxy chứa SiO₂. Sau 35 ngày thử nghiệm trong dung dịch NaCl 3 % (hình 6), giá trị tổng trở của các mẫu đều giảm. Tuy nhiên, giá trị tổng trở của mẫu epoxy chứa SiO₂-PTES giảm ít và giá trị tổng trở vẫn cao hơn so với các mẫu epoxy và epoxy chứa SiO₂.

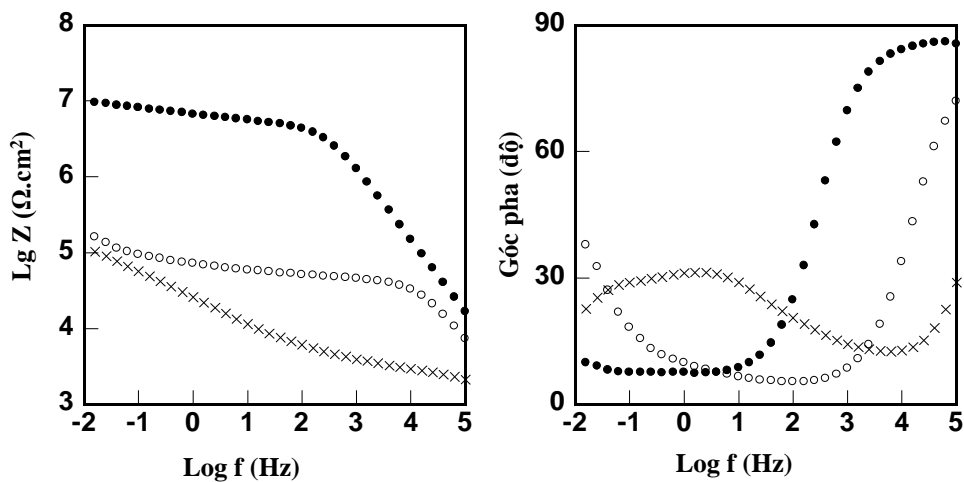
Hình 7 trình bày biên thiên của modul tổng trở tại tần số 1 Hz theo thời gian thử nghiệm trong môi trường NaCl 3 % của các mẫu thép phủ epoxy và epoxy chứa 3 % nanosilica và nanosilica biến tính.

Modul tổng trở của lớp phủ epoxy và lớp phủ epoxy chứa SiO₂, SiO₂ biến tính đều giảm dần theo thời gian thử nghiệm, do sự xâm thực của nước và ion qua màng. Tuy nhiên mức độ suy giảm của các mẫu khác nhau và lớp phủ epoxy chứa nanosilica biến tính PTES có mức độ suy giảm ít nhất và giữ ổn định trong thời gian sau đó. Mẫu epoxy chứa nanosilica biến tính PTES có giá trị tổng trở cao hơn so với mẫu epoxy và mẫu epoxy chứa SiO₂. Điều này có thể giải thích do sự hữu cơ hóa SiO₂ đã làm tăng khả năng tương hợp và phân tán của SiO₂ trong lớp phủ, dẫn đến tăng mức độ ngăn cách của màng.

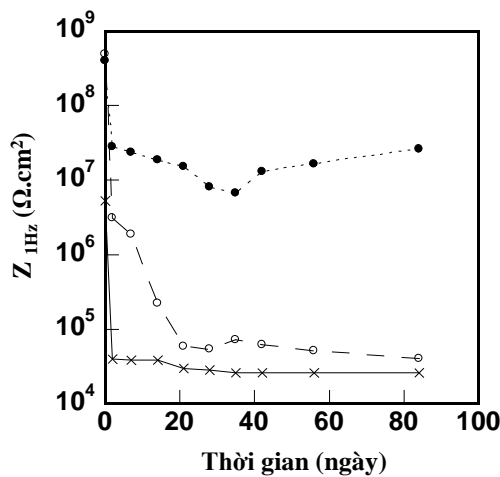
Hình thái cấu trúc của lớp phủ epoxy và lớp phủ epoxy chứa SiO₂, SiO₂ biến tính được quan sát qua ảnh chụp FESEM mặt cắt của lớp phủ. Hình 8 trình bày ảnh FESEM mặt cắt của màng epoxy và màng epoxy chứa SiO₂, SiO₂ biến tính. Ảnh FESEM mặt cắt cho thấy màng epoxy có cấu trúc nhẵn mịn do không chứa phụ gia.



Hình 5: Phổ tổng trở của thép phủ màng epoxy (x), epoxy chứa SiO₂ (○) và epoxy chứa SiO₂-PTES (●) sau 2 ngày thử nghiệm trong dung dịch NaCl 3 %



Hình 6: Phổ tổng trở của thép phủ màng epoxy (x), epoxy chứa SiO₂ (○) và epoxy chứa SiO₂-PTES (●) sau 35 ngày thử nghiệm trong dung dịch NaCl 3 %



Hình 7: Biến thiên của modul tổng trở tại tần số 1 Hz của lớp phủ epoxy (x), epoxy chứa SiO₂ (○) và epoxy chứa SiO₂-PTES (●) theo thời gian thử nghiệm trong môi trường NaCl 3 %

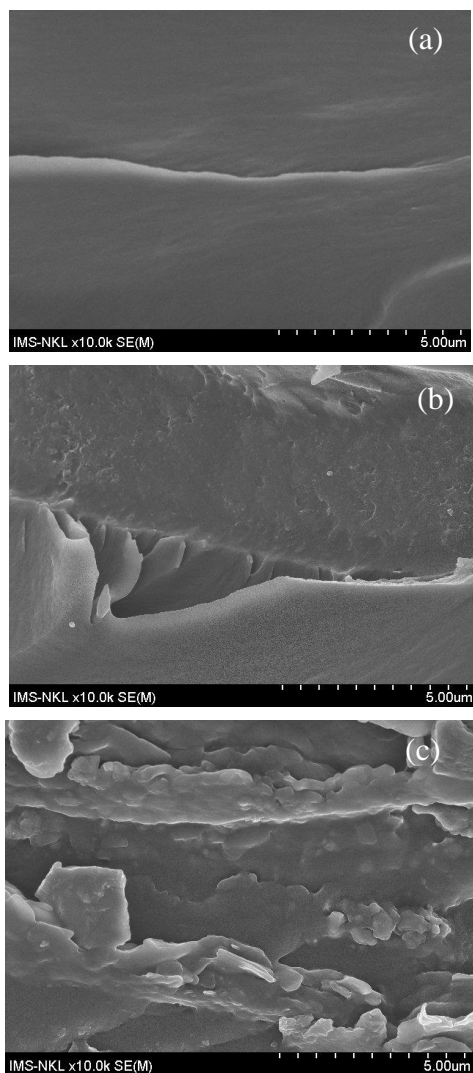
Đối với màng epoxy chứa nanosilica có thể quan sát thấy các lỗ rỗng và các hạt nanosilica trong cấu trúc màng, điều này chứng tỏ do sự kém tương hợp của nanosilica với màng gây nên. Mặt khác, đối với màng chứa nanosilica biến tính PTES quan sát thấy cấu trúc màng gồ ghề hơn do biến dạng xé của màng và các hạt nanosilica biến tính có kích thước to hơn và đều được bao bởi lớp màng epoxy. Điều này cho thấy khả năng tương hợp tốt của hạt nanosilica biến tính silan với màng và cấu trúc đặc xít này của màng đã làm tăng khả năng bảo vệ chống ăn mòn cho lớp phủ.

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được nanosilica theo phương pháp thủy phân trong môi trường axit và hữu cơ hóa với phenyl trietoxysilan. Các kết quả phân tích FESEM, hồng ngoại và phân tích nhiệt cho thấy nanosilica có

kích thước đồng nhất khoảng 20 nm và hàm lượng PTES có mặt trên bề mặt nanosilica là 8 %.

Sự có mặt của nanosilica biến tính PTES đã làm tăng khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ epoxy.



Hình 8: Ảnh FESEM mặt cắt của lớp phủ epoxy (a) và epoxy chứa SiO₂ (b) và epoxy chứa SiO₂-PTES (c)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Fatemeh Dolatzadeh, Siamak Moradian, Mohammad Mehdi Jalili. *Influence of various surface treated silica nanoparticles on the electrochemical properties of SiO₂/polyurethane anocoatings*, Corrosion Science, **53**, 4248-4257 (2011).
2. N. Tahmassebi, S. Moradian, B. Ramezanzadeh, A. Khosravi, S. Behdad. *Effect of addition of hydrophobic nano silica on viscoelastic properties and scratch resistance of an acrylic/melamine*

Ứng dụng nanosilica biến tính phenyl...

3. S. K. Dhoke, A. S. Khanna. *Electrochemical behavior of nano-iron oxide modified alkyd based waterborne coatings*, Materials Chemistry and Physics, **117**, 550-556 (2009).
4. S. K. Dhoke, A. S. Khanna, T. Jai Mangal Sinha. *Effect of nano-ZnO particles on the corrosion behavior of alkyd-based waterborne coatings*, Progress in Organic Coatings, **64**, 371-382 (2009).
5. S. K. Dhoke, A. S. Khanna. *Effect of nano-Fe₂O₃ particles on the corrosion behavior of alkyd based waterborne coatings*, Corrosion Science, **51**, 6-20 (2009).
6. X. Zhang, F. Wang, D. Yuanlong. *Effect of nano-sized titanium powder addition on corrosion performance of epoxy coatings*, Surface & Coatings Technology, **201**, 7241-7245 (2007).
7. Ngo Thanh Dung, To Thi Xuan Hang, Nguyen Thuy Duong, Nguyen Thi Thuc Hien. *Synthesis of nano ZnO and application in polyurethane coating to improve the UV resistance*, Vietnam Journal of Chemistry, **50(6B)**, 200-203 (2012).
8. Tô Thị Xuân Hằng, Ngô Thị Dung, Trịnh Anh Trúc, Bùi Văn Trước, Đinh Thị Mai Thanh, Thái Hoàng. *Nghiên cứu ảnh hưởng của nano ZnO biến tính silan đến độ bền từ ngoại của lớp phủ polyuretán*, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, **51(3A)**, 271-278 (2013).
9. Zahra Ranjbara, Saeed Rastegar. *The influence of surface chemistry of nano-silica on microstructure, optical and mechanical properties of the nano-silica containing clear-coats*, Progress in Organic Coatings, **65**, 125-130 (2009).
10. Mohammad Mehdi Jalili, Siamak Moradian. *Deterministic performance parameters for an automotive polyurethane clearcoat loaded with hydrophilic or hydrophobic nano-silica*, Progress in Organic Coatings, **66**, 359-366 (2009).
11. D. J. Mills, S. S. Jamali, K. Paprocka. *Investigation into the effect of nano-silica on the protective properties of polyurethane coatings*, Surface & Coatings Technology, **209**, 137-142 (2012).
12. E. Scrinzi, S. Rossi, P. Kamarchikb, F. Defloriana. *Evaluation of durability of nano-silica containing clear coats for automotive applications*, Progress in Organic Coatings, **71**, 384-390 (2011).
13. Ali Allahverdi, Morteza Ehsani, Hadi Janpour, Shervin Ahmadi. *The effect of nanosilica on mechanical, thermal and morphological properties of epoxy coating*, Progress in Organic Coatings, **75**, 543-548 (2012).

14. Z. Ranjbar, A. Jannesari, S. Rastegar, Sh. Montazeri. *Study of the influence of nano-silica particles on the curing reactions of acrylic-melamine clear-coats*, Progress in Organic Coatings, **66**, 372-376 (2009).
15. Zahra Ranjbara, Saeed Rastegar. *Nano mechanical properties of an automotive clear-coats containing nano silica particles with different surface chemistries*, Progress in Organic Coatings, **72**, 40-43 (2011).
16. Ying-Sing Li, YuWang, Sorrie Ceesay. *Vibrational spectra of phenyl triethoxysilane, phenyl trimethoxysilane and their sol-gels*, Spectrochimica Acta Part A, **71**, 1819-1824 (2009).

Liên hệ: Nguyễn Thùy 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.