

## Nghiên cứu khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ epoxy CNT/ZnO-clay nanocomposit

Phạm Gia Vũ\*, Tô Thị Xuân Hằng, Vũ Kế Oánh, Trịnh Anh Trúc, Thái Thu Thủy

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

Đến Tòa soạn 9-12-2016; Chấp nhận đăng 26-6-2017

### Abstract

Mechanical and corrosion protection properties of the epoxy nanocomposite coatings depended on the dispersion of nanoparticles in epoxy matrix. To improve the dispersion of carbon nanotubes zinc oxide (CNT/ZnO) in epoxy matrix composites, clay nanofil8 (N8) was added. Fourier Transform Infrared (FTIR), X-ray diffraction (XRD) Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) analyses show the distribution of CNT/ZnO and clay in epoxy matrix. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was evaluated the anti-corrosion of epoxy nanocomposite coatings. The mechanical properties such as adhesion, impact and bending strength were also carried out. By using 0.25 % CNT/ZnO combined with 1 % N8 compound, the mechanical and corrosion protection behavior of epoxy composite coatings were improved.

**Keywords.** Carbon nanotube, clay, nano CNT/ZnO, epoxy, nanocomposite, corrosion.

### 1. MỞ ĐẦU

Bảo vệ chống ăn mòn kim loại là vấn đề đang được các quốc gia hết sức quan tâm bởi thiệt hại do ăn mòn gây ra rất lớn. Theo thống kê của Tổ chức ăn mòn thế giới (WCO) thiệt hại do ăn mòn năm 2016 chiếm khoảng 3,4 % tổng thu nhập quốc dân của thế giới tương đương với khoảng 2,5 ngàn tỷ USD (chưa kể đến ảnh hưởng môi trường, tai nạn v.v.). Theo báo cáo của hiệp hội các quốc gia về chống ăn mòn (NACE) thiệt hại do ăn mòn ở Mỹ năm 1998 là 276 tỷ USD, năm 2013 là hơn 1 nghìn tỷ USD, năm 2016 ước tính khoảng 1,1 nghìn tỉ USD, chiếm khoảng 6,2 % GDP của Mỹ, cao hơn thu nhập từ nền nông nghiệp. Nước ta nằm trong vùng khí hậu nhiệt đới, nhiệt độ và độ ẩm cao làm gia tăng các quá trình ăn mòn kim loại, vì vậy việc bảo vệ chống ăn mòn cho các công trình kim loại là vấn đề hết sức quan trọng.

Các lớp phủ hữu cơ được ứng dụng nhiều trong việc bảo vệ chống ăn mòn vì giá thành rẻ, dễ thi công trong các điều kiện khác nhau. Tuy nhiên tuổi thọ của công trình bảo vệ bằng phương pháp sơn phủ này vẫn còn hạn chế do các lớp phủ hữu cơ thường bị lão hóa theo thời gian bởi các điều kiện khí hậu như nhiệt độ, độ ẩm các tia bức xạ v.v. Hơn nữa, để tăng thời gian bảo vệ chống ăn mòn của các lớp phủ hữu cơ, người ta đã phải đưa vào các chất ức chế độc hại với con người và môi trường. Vì vậy các nhà khoa học đã luôn luôn quan tâm tìm cách nâng

cao thời gian bảo vệ của các lớp phủ hữu cơ cũng như làm giảm các yếu tố gây độc hại cho môi trường. Một trong những hướng đi mới là tìm ra các chất phụ gia mới để nâng cao khả năng chống ăn mòn và độ bền cho các màng sơn.

Bột oxit kẽm là pigment được sử dụng làm phụ gia chống ăn mòn, chống UV trong các lớp phủ hữu cơ. Shailesh K. Dhoke đã sử dụng nano ZnO với kích cỡ hạt dưới 50 nm trong lớp phủ alkyd và alkyd-silicon [1, 2]. Kết quả cho thấy với nồng độ nano ZnO rất thấp (dưới 0,3 %) có thể tăng khả năng chống ăn mòn, chống cào xước và chống mài mòn của lớp phủ. Thêm vào đó, sự có mặt của nano ZnO không ảnh hưởng đến độ trong quang học của lớp phủ, thay vào đó các hạt nano còn có khả năng tăng độ bền của polyme, giảm lão hóa. Một số nghiên cứu khác về acrylic, polyuretan của T. Xu, C. S. Xie, và Aswini K. Mishra cũng cho thấy sự cải thiện các tính chất cơ học và một số tính chất đặc biệt như chống điện tĩnh, chống vi khuẩn khi nano ZnO được đưa vào lớp phủ [3, 4]. Các nghiên cứu sử dụng nano ZnO và nano ZnO biến tính bằng silan làm chất hấp thụ UV ứng dụng trong lớp phủ polyuretan [5, 6]. ZnO ở nồng độ thấp 0,1 % đã tăng đáng kể độ bền UV của màng sơn. Nano ZnO có tác dụng tăng khả năng bảo vệ chống ăn mòn và độ bền UV của lớp phủ polyuretan.

Ống cacbon nano (CNT) cũng được sử dụng chế tạo các lớp phủ nanocomposit có khả năng chịu thời tiết tốt đồng thời có tính chất cơ lý tốt. Tuy nhiên

CNT thường bị co cụm trong polyme vì do lực Van der Waals giữa chúng do vậy nhiều công trình nghiên cứu biến tính CNT để chế tạo polyme nanocompozit. Biến tính bề mặt CNT bằng các hạt nano oxit kẽm (CNT/ZnO) làm cho CNT phân tán tốt hơn trong polyme. Đồng thời một số các tính chất của oxit kẽm sẽ có ưu thế trong nano CNT/ZnO.

Clay hữu cơ cũng được sử dụng trong lĩnh vực polyme compozit để nâng cao các tính chất của polyme ban đầu. Tính chất cơ lý của polyme clay nanocompozit tăng lên nhờ sự định hướng tốt và độ tương hợp cao giữa polyme và clay hữu cơ. Ví dụ các epoxy clay nanocompozit với chất đóng rắn amin có cấu trúc clay xen lớp có tính chất cơ lý tăng [7]. Clay biến tính hữu cơ cũng làm tăng độ bền nhiệt của epoxy. Độ bền nhiệt phụ thuộc vào loại hợp chất hữu cơ biến tính clay. Epoxy nanocompozit chứa clay biến tính bằng alkyaminium độ chịu nhiệt trên 300 °C trong khi epoxy nanocompozit chứa clay biến tính bằng ankyl phosphonium có độ chịu nhiệt trên 400 °C [8]. Clay hữu cơ có tính chất che chắn bảo vệ chống ăn mòn cho các lớp phủ polyme clay nanocompozit. Tính chất che chắn cao của polyme clay nanocompozit có thể được giải thích bằng dạng đường đi zigzag của chất điện ly khi ngâm qua bề mặt màng.

Sử dụng phụ gia như CNT/ZnO kết hợp với clay hữu cơ làm cho CNT/ZnO có thể phân tán vào khoảng cách giữa các tấm clay tránh làm co cụm, đồng thời các tấm clay cũng làm cho CNT/ZnO phân tán trong mạng polyme tốt hơn. Nghiên cứu kết hợp các phụ gia nano này nhằm kết hợp các ưu điểm của các phụ gia nano riêng rẽ để nâng cao tính chất cơ lý, tính chất che chắn bảo vệ chống ăn mòn của màng sơn trong môi trường chịu nhiệt độ cao. Kết quả này cho biết khả năng bảo vệ chống ăn mòn của màng sơn epoxy CNT/ZnO clay nanocompozit ở nhiệt độ cao, có ý nghĩa thực tế với khí hậu nóng ẩm ở Việt Nam.

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Nguyên liệu

- Clay hữu cơ Nanofil8 biến tính hữu cơ bằng hợp chất distearyl dimetyl amonium clorua, khối lượng riêng 1,8 g/cm<sup>3</sup>, kích thước ở trạng thái phân tán 1x100x500 nm.

- Ống nano cacbon đa vách NANOCYL™ NC7000, Vương quốc Bỉ, đường kính ống trung bình 9,5 nm, có độ dài trung bình 1,5 μm, hàm lượng cacbon 90 %, hàm lượng oxit kim loại 10 %, diện tích bề mặt riêng là 250-300 m<sup>2</sup>/g, đã được biến tính bề mặt bằng các hạt nano oxit kẽm có kích

thước hạt trung bình khoảng 10 nanomet.

- Dung môi xylen, kỹ thuật, Trung Quốc.
- Nhựa epoxy EPON™ Resin 828, của hãng Hexion, Mỹ.
- Chất đóng rắn Ancamine 2753 trên cơ sở amin vòng của hãng Air Products.

### 2.2. Phương pháp nghiên cứu

- *Phương pháp phổ nhiễu xạ tia X*, đo trên máy của D8-ADVANCE-Brucker của Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học tự nhiên Hà Nội.

- *Phương pháp phổ hồng ngoại*: màng sơn được đo bằng phương pháp phản xạ trên máy Nicolet IS 10, của Viện Kỹ thuật nhiệt đới.

- *Phương pháp đo tính chất cơ lý*: độ bám dính theo tiêu chuẩn ASTM D3359, độ bền va đập theo tiêu chuẩn (TCVN-2100-77), Độ bền uốn theo tiêu chuẩn (TCVN-2099-77) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới.

- *Phương pháp kính hiển vi điện tử quét*: các mẫu được chụp trên máy Hitachi S-4800 tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- *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 bão hòa, điện cực đối là lưới platin. Các phép đo được thực hiện trên máy Autolab PG30 (Hà Lan) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới.

- *Chế tạo màng sơn Epoxy chứa phụ gia nano*

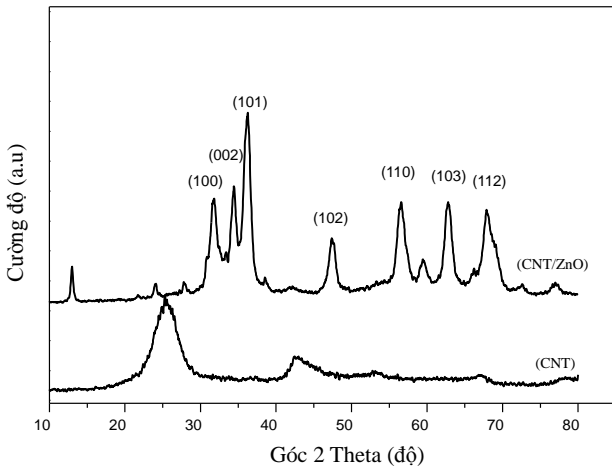
Nhựa epoxy thêm phụ gia CNT/ZnO 0,25 %, Nanofil8 1 % theo khối lượng được nghiền trên máy nghiền bi. Mẫu thép CT3 được làm sạch dầu mỡ bằng xà phòng, rửa sạch bằng nước cất, etanol, sấy khô. Màng được chế tạo bằng phương pháp tạo màng ly tâm trên máy Filmfuge 1110N (Sheen). Chiều dày màng sau khi khô khoảng 25 μm.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Cấu trúc của màng sơn epoxy CNT-ZnO/Clay nanocompozit

Trên hình 1 là phổ hồng ngoại phản xạ của của màng sơn epoxy (EP), màng sơn epoxy chứa clay N8 (EP-N8) và màng sơn epoxy chứa clay và CNT/ZnO (EP-N8-CZ), các pic đặc trưng được đưa ra trong bảng 1 [9-11].

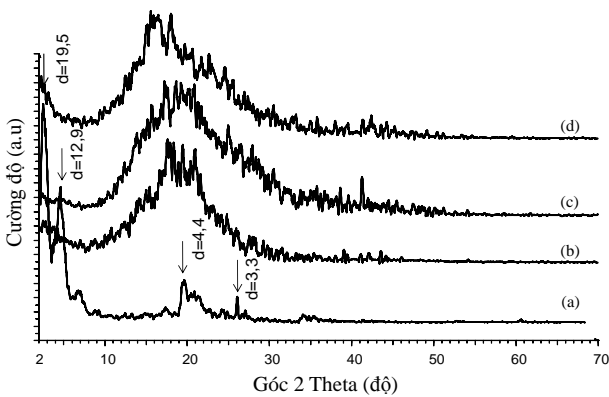
Phổ hồng ngoại của các mẫu EP, EP-N8 và EP-N8-CZ có các pic đặc trưng tương ứng 1650, 1606, 1454 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho liên kết C-H mạch vòng, 1358 đặc trưng cho liên kết C-H trong nhóm CH<sub>3</sub> và 1180 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho liên kết C-C của epoxy [13]. Pic đặc trưng cho liên kết Si-O và Al-O đối với



Hình 2: Giải đồ nhiễu xạ tia X của CNT và CNT/ZnO

Hình 3 là giải đồ nhiễu xạ tia X của màng sơn epoxy (EP), màng sơn epoxy clay (EP-N8) và màng sơn epoxy clay CNT/ZnO (EP-N8-CZ). Cả ba giải đồ này đều có hình dạng gần tương tự nhau. Giải đồ nhiễu xạ tia X của hai mẫu EP-N8 và EP-N8-CZ không có các pic đặc trưng cho khoảng cách lớp giữa các tấm clay, điều này chứng tỏ rằng clay hữu cơ N8 phân tán tốt trong nhựa epoxy và nhựa epoxy khi có mặt CNT/ZnO.

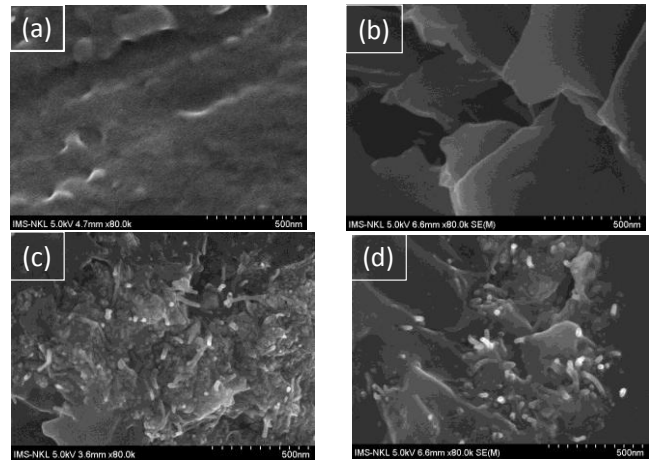
Các pic trên hình 3a cho thấy clay hữu cơ N8 có khoảng cách giữa các tấm clay tương ứng là 4,4, 12,9 và 19,5 Å [12].



Hình 3: Giải đồ nhiễu xạ tia X của N8 (a), màng sơn epoxy (b), màng sơn epoxy N8 (c) và màng sơn epoxy clay CNT/ZnO (d)

Hình 4 là ảnh SEM mặt cắt của màng sơn epoxy (a), màng sơn epoxy clay (b) epoxy CNT/ZnO (c), màng sơn epoxy clay CNT/ZnO (d) với độ phóng đại 80 ngàn lần. Hình 4b có thể quan sát thấy các tấm clay trong nền epoxy, hình 4c quan sát thấy CNT/ZnO trong nền nhựa epoxy, hình 4d cho thấy các tấm clay nằm xen trong CNT/ZnO. Như vậy trong các màng sơn EP-N8, epoxy CNT/ZnO và màng sơn epoxy clay CNT/ZnO, các tấm clay,

CNT/ZnO và clay CNT/ZnO phân tán tốt trong nhựa epoxy.



Hình 4: Ảnh FESEM mặt cắt của màng sơn epoxy (a), màng sơn epoxy clay (b) epoxy CNT/ZnO (c), màng sơn epoxy clay CNT/ZnO (d)

### 3.2. Tính chất cơ lý của màng sơn

Trên bảng 2 trình bày kết quả đo tính chất cơ lý của màng sơn epoxy và epoxy chứa các phụ gia khác nhau. Kết quả cho thấy các màng sơn đều có độ bền uốn tốt (1 mm); độ bền va đập và độ bám dính của các mẫu sơn chứa phụ gia N8, CNT, CNT/ZnO và tổ hợp các phụ gia trên đều có độ bám dính và độ bền va đập cao hơn so với mẫu epoxy không chứa phụ gia.

Bảng 2: Tính chất cơ lý của các màng sơn

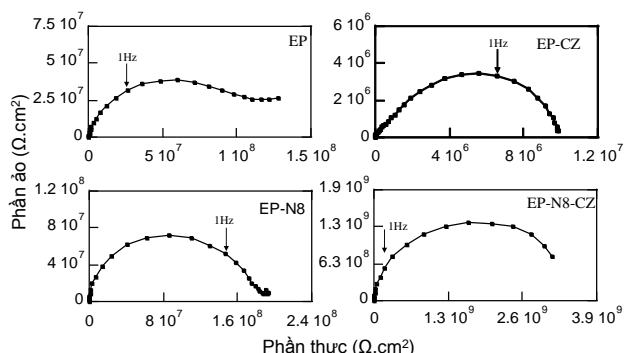
ST T	Mẫu	Độ bám dính	Độ bền va đập (Kg.cm)	Độ bền uốn (mm)
1	EP	4B	140	1
2	EP-N8	5B	160	1
3	EP-CZ	5B	170	1
4	EP-N8-CZ	5B	170	1

Độ bền va đập, độ bám dính và độ bền uốn của màng sơn tăng là do CNT có vai trò gia cường cho màng epoxy giàu kẽm. Các ống cacbon có cấu trúc nano đan xen vào mạch epoxy làm gia tăng độ chặt chẽ của màng và có vai trò gia cường cho màng.

### 3.3. Khả năng bảo vệ chống ăn mòn của màng sơn

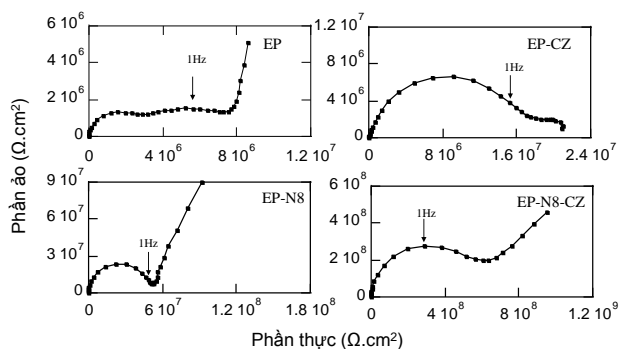
Khả năng bảo vệ chống ăn mòn của các lớp phủ được đánh giá bằng phương pháp đo tổng trở điện hóa các mẫu màng sơn. Hình 5 và 6 trình bày phổ tổng trở của màng sơn epoxy (EP), epoxy chứa

CNT/ZnO (EP-CZ), EP chứa N8 (EP-N8) và epoxy chứa CNT/ZnO và N8 (EP-N8-CZ) sau 1 ngày và 28 ngày.



Hình 5: Phổ tổng trở của các màng sơn sau 1 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3 %

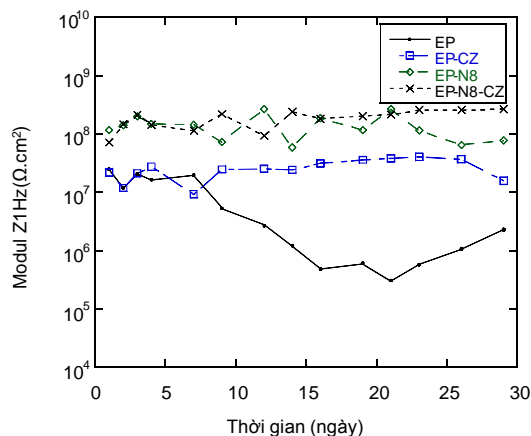
Sau 1 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3 %, phổ tổng trở của màng epoxy EP-CZ và EP-N8-CZ được đặc trưng bởi 1 cung. Phổ tổng trở của màng EP-N8 hình thành 1 cung và cung thứ hai hình thành chưa rõ rệt. Điều này chứng tỏ rằng chất điện ly đã ngấm đến bề mặt kim loại thông qua các lỗ hoặc khuyết tật trên bề mặt màng. Giá trị điện trở màng tương ứng với cung tần số cao của màng EP-N8-CZ cao hơn giá trị của màng EP-N8, EP-CZ, và màng EP.



Hình 6: Phổ tổng trở của các màng sơn sau 28 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3 %

Sau 28 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3 %, quan sát phổ tổng trở của các mẫu cho thấy giá trị tổng trở của cung tần số cao của các màng sơn đều bị suy giảm. Tuy nhiên, giá trị tổng trở của màng EP-N8-CZ chỉ suy giảm nhẹ và có giá trị cao nhất. Điều này chứng tỏ khả năng bảo vệ chống ăn mòn của màng EP-N8-CZ tốt nhất.

Giá trị modul tổng trở tại tần số thấp ( $|Z|_{1\text{Hz}}$ ) cũng được sử dụng để đánh giá khả năng bảo vệ chống ăn mòn của màng sơn [15]. Hình 7 là đồ thị  $Z_{1\text{Hz}}$  theo thời gian được xác định từ tổng trở của các mẫu EP, EP-CZ, EP-N8 và EP-N8-CZ.



Hình 7: Sự thay đổi modul tổng trở của các màng theo thời gian ngâm dung dịch NaCl 3 %

Giá trị modul tổng trở mẫu EP-N8 và EP-N8-CZ có xu thế ổn định và duy trì ở giá trị cao hơn so với, modul tổng trở của mẫu EP-CZ và EP. Giá trị modul tổng trở của EP bị suy giảm sau khoảng 8 ngày có xu thế giảm dần theo thời gian ngâm trong dung dịch. Điều này cho thấy rằng các mẫu EP-N8 và EP-N8-CZ có khả năng bảo vệ chống ăn mòn tốt nhất.

#### 4. KẾT LUẬN

- Đã nghiên cứu chế tạo sơn epoxy sử dụng phụ gia CNT/ZnO và clay hữu cơ nanofil8.

- Kết hợp CNT/ZnO với Nanofil8 làm tăng khả năng phân tán của các loại phụ gia nano trong màng sơn làm gia tăng tính chất cơ lý và khả năng che chắn bảo vệ chống ăn mòn của màng epoxy CNT/ZnO-clay nanocomposit.

**Lời cảm ơn.** Công trình này được hỗ trợ kinh phí nghiên cứu từ Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (đề tài VAST 03.05/15-16).

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Shailesh 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).
2. Shailesh K. Dhoke, Rohit Bhandarib, A. S. Khanna. *Effect of nano-ZnO addition on the silicone-modified alkyd-based waterborne coatings on its mechanical and heat-resistance properties*, Progress in Organic Coatings, **64**, 39-46 (2009).
3. T. Xu, C. S. Xie. *Tetrapod-like nano-particle ZnO/acrylic resin composite and its multi-function property*, Progress in Organic Coatings, **46**, 297-301 (2003).
4. Aswini K. Mishra, Rama Shanker Mishra, Ramanuj Narayan, K.V. S. N. Raju. *Effect of nano ZnO on the*

- phase mixing of polyurethane hybrid dispersions*, Progress in Organic Coatings, **67**, 405-413 (2010).
5. 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*, Tạp chí Hóa học, **50(6B)**, 200-203 (2012).
  6. Tô Thị Xuân Hằng, Ngô Thanh 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 polyuretan*, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, **51(3A)**, 271-278 (2013).
  7. Lam C. K., Lau K. T. *Localized elastic modulus distribution of nanoclay/epoxy composites by using nanoindentification*. *Composite Structure*, Composite Structure, **75(1)**, 553-558 (2006).
  8. M. Suguna Lakshmi, B. Narmadha, B. S. R. Reddy. *Enhanced thermal stability and structural characteristics of different MMT-Clay/epoxy-nanocomposite materials*, Polymer Degradation and Stability, **93**, 201-213 (2008).
  9. Suzanne Morsch, Yanwen Liu, Polly Greensmith, Stuart B. Lyon, Simon R. Gibbon. *Molecularly controlled epoxy network nanostructures*, Polymer, **108**, 146-153 (2017).
  10. To Thi Xuan Hang, Trinh Anh Truc, Truong Hoai Nam, Vu Ke Oanh, Jean-Baptiste Jorcin, Nadine Pébère. *Corrosion protection of carbon steel by an epoxy resin containing organically modified clay*, Surface & Coatings Technology, **201**, 7408-7415 (2007).
  11. Shailesh 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).
  12. Y. W. Chen-Yang, Y. K. Lee, Y. T. Chen and J.C. Wu. *High improvement in the properties of exfoliated PU/clay nanocomposites by the alternative swelling process*, Polymer, **48(10)**, 2969-2979 (2007).
  13. Suzanne Morsch, Yanwen Liu, Polly Greensmith, Stuart B. Lyon, Simon R. Gibbon. *Molecularly controlled epoxy network nanostructures*, Polymer **108**, 146-153 (2017).
  14. Jingpeng Li, Qingfeng Sun, Chunde Jin, Jian Li. *Comprehensive studies of the hydrothermal growth of ZnO nanocrystals on the surface of bamboo*, Ceramics International, **41(1)**, Part B, 921-929 (2015).
  15. R. L. De Rosa, D. A. Earl, G. P. Bierwagen. *Statistical evaluation of EIS and ENM data collected for monitoring corrosion barrier properties of organic coatings on Al-2024-T3*, Corros. Sci., **44**, 1607-1620 (2002).

**Liên hệ: Phạm Gia Vũ**

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: pgiavu@yahoo.com.