

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Vũ Thị Tuyết

**NGHIÊN CỨU HỮU CƠ HÓA KHOÁNG HYDROTALCIT Mg-Al
BẰNG AXIT TANNIC VÀ SILAN HỮU CƠ ỨNG DỤNG LÀM CHẤT
PHỤ GIA CHỐNG ĂN MÒN CHO LỚP PHỦ EPOXY TRÊN NỀN
THÉP CARBON**

LUẬN VĂN THẠC SĨ: HÓA HỮU CƠ

Hà Nội – 2022

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Vũ Thị Tuyết

**NGHIÊN CỨU HỮU CƠ HÓA KHOÁNG HYDROTALCIT Mg-Al
BẰNG AXIT TANNIC VÀ SILAN HỮU CƠ ỨNG DỤNG LÀM CHẤT
PHỤ GIA CHỐNG ĂN MÒN CHO LỚP PHỦ EPOXY TRÊN NỀN
THÉP CARBON**

Chuyên ngành: Hóa hữu cơ

Mã số: 8440114

LUẬN VĂN THẠC SĨ HÓA HỮU CƠ

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

GS.TS. Thái Hoàng

TS. Nguyễn Thúy Chinh

Hà Nội – 2022

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đề tài “*Nghiên cứu hữu cơ hóa khoáng hydrotalcit Mg-Al bằng axit tannic và silan hữu cơ ứng dụng làm chất phụ gia chống ăn mòn cho lớp phủ epoxy trên nền thép carbon*” là do bản thân tôi thực hiện dưới sự hướng dẫn của GS. TS. Thái Hoàng và TS. Nguyễn Thúy Chinh. Mọi sự giúp đỡ thực hiện luận văn đều được ghi nhận và cảm ơn; tài liệu sử dụng đều được trích dẫn. Nếu sai sự thật tôi xin chịu trách nhiệm.

Hà Nội, tháng 9 năm 2022

Tác giả luận văn

Vũ Thị Tuyết

LỜI CẢM ƠN

Đề tài “*Nghiên cứu hữu cơ hóa khoáng hydrotalcit Mg-Al bằng axit tannic và silan hữu cơ ứng dụng làm chất phụ gia chống ăn mòn cho lớp phủ epoxy trên nền thép carbon*” được thực hiện và hoàn thiện tại Phòng Hóa lý vật liệu phi kim loại, Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Em xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc đến GS. TS. Thái Hoàng và TS. Nguyễn Thúy Chinh đã tận tình hướng dẫn em trong suốt quá trình thực hiện và hoàn thiện luận văn.

Em xin chân thành cảm ơn các cán bộ trong phòng Hóa lý vật liệu phi kim loại cùng các phòng ban khác trong Viện Kỹ thuật nhiệt đới đã tạo điều kiện tốt nhất trong quá trình thực hiện luận văn để em có thể hoàn thành luận văn này.

Em cũng xin cảm ơn các Thầy Cô và cán bộ của Học viện Khoa học và Công nghệ đã giảng dạy, quan tâm và tạo điều kiện giúp đỡ em trong quá trình học cao học tại Học viện.

Cuối cùng, tôi xin cảm ơn đến gia đình, bạn bè, đồng nghiệp đã tạo điều kiện giúp đỡ, chia sẻ và động viên tôi trong quá trình hoàn thành luận văn.

Trong quá trình nghiên cứu và thực hiện đề tài, học viên không tránh khỏi mắc những sai sót. Học viên kính mong nhận được sự góp ý của các Thầy Cô để luận văn được hoàn thiện tốt hơn.

Học viên xin chân thành cảm ơn!

Hà Nội, tháng 9 năm 2022

Học viên

Vũ Thị Tuyết

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	
LỜI CẢM ƠN	
MỤC LỤC	
DANH MỤC HÌNH	
DANH MỤC BẢNG	
DANH MỤC TỪ, CỤM TỪ VIẾT TẮT	
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU	3
1.1. Tổng quan về hydrotalcit	3
1.2. Tổng quan về biến tính hydrotalcit	10
1.3. Tổng quan về lớp phủ hữu cơ, epoxy/hydrotalcit có và không biến tính trong bảo vệ chống ăn mòn kim loại	14
1.4. Tổng quan về axit tannic	19
1.5. Tổng quan về silan 3-(trimetoxysilyl)propyl metacrylat (TMSPM)	20
CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	22
2.1. Đối tượng nghiên cứu	22
2.1.1. Hóa chất, dụng cụ	22
2.1.2. Chế tạo mẫu	22
2.2. Các phương pháp nghiên cứu	25
2.2.1. Phương pháp phổ hồng ngoại (IR)	25
2.2.2. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM)	26
2.2.3. Phương pháp tán xạ ánh sáng động (DLS)	26
2.2.4. Phương pháp phân tích nhiệt khối lượng (TGA)	27
2.2.5. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)	28
2.2.6. Phương pháp đo góc tiếp xúc	28
2.2.7. Phương pháp đo độ bám dính	29
2.2.8. Phương pháp đo độ bền va đập	29
2.2.9. Phương pháp đo độ cứng tương đối	30
2.2.10. Phương pháp phun mù muối	31
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	33
3.1. Đặc trưng, tính chất của hydrotalcit được biến tính hữu cơ	33

3.1.1. Phổ hồng ngoại	33
3.1.2. Kích thước hạt và thế Zeta	34
3.1.3. Hình thái cấu trúc.....	38
3.1.4. Nhiễu xạ tia X.....	39
3.1.5. Góc tiếp xúc.....	41
3.1.6. Tính chất nhiệt.....	42
3.2. Đặc trưng, tính chất của lớp phủ epoxy/hydroxycit biến tính	45
3.2.1. Độ bám dính	45
3.2.2. Độ cứng tương đối.....	48
3.2.3. Độ bền va đập.....	49
3.2.4. Góc tiếp xúc.....	49
3.2.5. Phổ hồng ngoại	50
3.2.6. Khả năng bảo vệ chống ăn mòn thép.....	51
3.2.7. Hình thái cấu trúc.....	56
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ	58
TÀI LIỆU THAM KHẢO	59

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1. Cấu trúc 2D và 3D của hydrotalcit Mg-Al.....	3
Hình 1.2. Ảnh SEM của các mẫu HT Mg-Al tổng hợp ở (a) pH = 6,5; (b) pH = 9; (c) pH = 10 và (d) pH = 14.....	5
Hình 1.3. Cơ chế tổng hợp giả thuyết cho HT Mg-Al ở pH 10-14.....	6
Hình 1.4. Cấu tạo của bình thủy nhiệt tự động sử dụng trong tổng hợp thủy nhiệt.....	6
Hình 1.5. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của $Mg_3Al_1-CO_3$ tổng hợp bằng phương pháp xử lý thủy nhiệt ở 150 °C: (a) môi trường pH 10 và (b) môi trường pH 12	7
Hình 1.6. Ảnh SEM của mẫu HT Mg-Al (A), HT Mg-Al-SDS (B) và HT Mg-Al-SDS-PMTS (C)	10
Hình 1.7. Ảnh TEM của mẫu HT Mg-Al (A), HT Mg-Al-SDS (B) và HT Mg-Al-SDS-PMTS (C)	11
Hình 1.8. Quá trình biến tính bề mặt và mô hình LDH biến tính	12
Hình 1.9. Sơ đồ mô tả cơ chế chống ăn mòn của STPP-LDH trong lớp phủ epoxy	16
Hình 1.10. Phản ứng đóng rắn nhựa epoxy bằng polyamin.....	18
Hình 1.11. Cấu trúc của axit tannic.....	19
Hình 1.12. Công thức hóa học của silan TMSPM	20
Hình 2.1. Sơ đồ biến tính HT với TA	23
Hình 2.2. Sơ đồ biến tính HT với TA và TMSPM.....	23
Hình 2.3. Quy trình chế tạo lớp phủ epoxy/HT biến tính	24
Hình 2.4. Thiết bị ghi phổ hồng ngoại Nicolet iS10 (Thermo Scientific, Mỹ).....	26
Hình 2.5. Thiết bị hiển vi điện tử quét trường phát xạ S-4800 (Hitachi, Nhật Bản). ...	26
Hình 2.6. Thiết bị phân tích cỡ hạt nano và thế Zeta Zetasizer SZ-100Z2 (Horiba, Nhật Bản).	27
Hình 2.7. Thiết bị phân tích nhiệt TG60H (Setaram, Nhật Bản).	27
Hình 2.8. Thiết bị nhiễu xạ tia X SIEMENS D5000 (Đức).	28
Hình 2.9. Thiết bị đo góc tiếp xúc SEO Phoenix-150 (Hàn Quốc)	29
Hình 2.10. Thiết bị đo độ bám dính lớp phủ tự động Elcometer F510-20T (Anh)	29
Hình 2.11. Thiết bị đo độ bền va đập Erichsen 304ASO (Đức)	30
Hình 2.12. Thiết bị đo độ cứng tương đối Erichsen model 506 (Đức).	30
Hình 2.13. Thiết bị thử nghiệm mù muối Q-FOG (Mỹ)	31
Hình 2.14. Hình dạng rạch chữ X cho mẫu sơn thử nghiệm phun mù muối	32

Hình 3.1. Phổ IR của axit tannic (TA), hydrotalcit (HT0), hydrotalcit biến tính axit tannic (HT-TA3) và hydrotalcit biến tính tannic và hợp chất silan TMSPM (HT-TA3-S3).....	33
Hình 3.2. Phổ IR của mẫu hydrotalcit và hydrotalcit biến tính tannic và hợp chất silan TMSPM ở các hàm lượng khác nhau	34
Hình 3.3. Điện thế Zeta của các mẫu HT có và không biến tính	37
Hình 3.4. Ảnh SEM của mẫu HT không biến tính ở các độ phóng đại khác nhau	38
Hình 3.5. Ảnh SEM của mẫu HT biến tính 3 % TA (HT-TA3) ở các độ phóng đại khác nhau.....	38
Hình 3.6. Ảnh SEM của mẫu HT biến tính 3 % TA và 3 % TMSPM (HT-TA3-S3) ở các độ phóng đại khác nhau	39
Hình 3.7. Giảm đồ XRD của mẫu HT không biến tính.....	40
Hình 3.8. Giảm đồ XRD của mẫu HT -TA3	40
Hình 3.9. Giảm đồ XRD của mẫu HT-TA3-S3	41
Hình 3.10. Góc tiếp xúc của mẫu HT có và không biến tính.....	42
Hình 3.11. Các giản đồ TG và DrTGA của mẫu HT không biến tính	43
Hình 3.12. Các giản đồ TG của các mẫu HT không biến tính (HT0), HT biến tính TA (HT-TA3) và HT biến tính TA + TMSPM (HT-TA3-S3).....	43
Hình 3.13. Các giản đồ dTG của các mẫu HT không biến tính (HT0), HT biến tính TA (HT-TA3) và HT biến tính TA + TMSPM (HT-TA3-S3).....	44
Hình 3.14. Độ bám dính của lớp phủ epoxy ban đầu và lớp phủ epoxy chứa HT, HT-TA3 và HT-TA3-S3 ở hàm lượng 3 %kl.	46
Hình 3.15. Độ bám dính của lớp phủ epoxy chứa HT biến tính với các hàm lượng TA khác nhau	46
Hình 3.16. Độ bám dính của lớp phủ epoxy chứa HT biến tính với các hàm lượng hạt khác nhau.....	47
Hình 3.17. Phổ IR của các lớp phủ epoxy có và không chứa HT có và không biến tính.....	50
Hình 3.18. Hình ảnh lớp phủ epoxy/HT có và không biến tính trước và sau 168 giờ thử nghiệm phun mù muối trung tính	54
Hình 3.19. Ảnh SEM chụp bề mặt đứt gãy của lớp phủ epoxy/HT không biến tính (E/3HT0)	56

Hình 3.20. Ảnh SEM chụp bề mặt đứt gãy của lớp phủ epoxy/HT biến tính TA (E/3HT-TA3).....	57
Hình 3.21. Ảnh SEM chụp bề mặt đứt gãy của lớp phủ epoxy/HT biến tính TA + TMSPM (E/3HT-TA3-S3)	57

DANH MỤC BẢNG

Bảng 2.1. Tỷ lệ các tiền chất cho biến tính HT và kí hiệu mẫu thu được.....	22
Bảng 2.2. Tỷ lệ các thành phần trong lớp phủ và kí hiệu mẫu thu được	25
Bảng 3.1. Kích thước hạt trung bình, pic phân bố kích thước hạt và PDI của các mẫu HT có và không biến tính.....	35
Bảng 3.2. Giá trị điện thế Zeta tương ứng với độ ổn định của hệ chất	35
Bảng 3.3. Giá trị điện thế Zeta và độ linh động điện di trung bình của các mẫu HT có và không biến tính	36
Bảng 3.4. Độ bám dính của lớp phủ epoxy/HT có và không biến tính.....	45
Bảng 3.5. Độ cứng tương đối của lớp phủ epoxy/HT có và không biến tính	48
Bảng 3.6. Độ bền va đập của lớp phủ epoxy/HT có và không biến tính	49
Bảng 3.7. Số sóng đặc trưng cho một số dao động của epoxy và lớp phủ epoxy/HT có và không biến tính	51
Bảng 3.8. Độ rộng vết gỉ của lớp phủ epoxy/HT có và không biến tính sau 168 giờ thử nghiệm phun mù muối trung tính	54
Bảng 3.9. Độ bám dính của lớp phủ epoxy/HT có và không biến tính sau thử nghiệm phun mù muối trung tính.....	55

DANH MỤC TỪ, CỤM TỪ VIẾT TẮT

Kí hiệu	Tiếng Việt	Tiếng Anh
APTS	: 3-aminopropyltriethoxysilan	3-aminopropyltriethoxysilane
BET	: Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ nitơ	Brunauer-Emmett-Teller Method
DLS	: Tán xạ ánh sáng động	Dynamical light scattering
EDX	: Tán xạ năng lượng tia X	X - Ray energy dispersive
FESEM	: Hiển vi điện tử quét trường phát xạ	Field emission scanning electron microscopy
FTIR	: Phổ hồng ngoại biến đổi chuỗi Fourier	Fourier transform infrared spectroscopy
HT	: Hydrotalcit	Hydrotalcite
IR	: Phổ hồng ngoại	Infrared spectroscopy
LDH	: Hydroxit lớp kép	Layered double hydroxides
PDI	: Độ đa phân tán	Polydispersity index
PTMS	: Phenyltrimetoxysilan	Phenyltrimethoxysilane
SDS	: Sodium dodecyl sulphate	Sodium dodecyl sulfate
SEM	: Hiển vi điện tử quét	Scanning electron microscopy
TA	: Axit tannic	Tannic acid
TEM	: Hiển vi điện tử truyền qua	Transmission electron microscopy
TGA	: Phân tích nhiệt khối lượng	Thermogravimetric analysis
TMSPM	: 3-(trimetoxysilyl)propyl metacrylat	3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate
XRD	: Nhiễu xạ tia X	X-ray diffraction

MỞ ĐẦU

1. Lý do chọn đề tài:

Hiện nay, ăn mòn vật liệu kim loại gây tổn thất nghiêm trọng trong các ngành công nghiệp với chi phí ăn mòn kim loại hàng năm trên toàn thế giới khoảng 2,5 nghìn tỷ đô la Mỹ. Vì thế, việc sử dụng các phương pháp thích hợp để giảm thiểu ăn mòn kim loại là vô cùng quan trọng. Ứng dụng các lớp phủ polymer hữu cơ được coi là biện pháp dễ dàng phát triển để bảo vệ chống ăn mòn vật liệu kim loại. Trong số đó, sơn epoxy gốc dung môi là loại sơn chống ăn mòn được sử dụng phổ biến do tính chất cơ học vượt trội, độ bám dính cao với bề mặt nền, kháng hóa chất tốt và giá thành rẻ. Tuy nhiên, các lớp phủ epoxy gốc dung môi có khuyết điểm là sự bay hơi của dung môi sẽ tạo ra các lỗ xốp siêu nhỏ trong cấu trúc của chúng, làm cho lớp phủ dễ thấm các tác nhân xâm thực (tức là nước, oxy, ion Cl⁻). Tất cả những điều này có thể dẫn đến bề mặt kim loại bị ăn mòn tăng theo thời gian. Bổ sung các hạt nano vô cơ vào lớp phủ epoxy là một phương pháp đầy hứa hẹn để tăng cường hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ epoxy.

Hydrotalcit là một loại hydroxycarbonat magie - nhôm có công thức là $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}.4H_2O$. Nó có cấu trúc dạng tinh thể xếp lớp bao gồm các lớp hydroxit mang điện dương và lớp xen kẽ bao gồm các anion carbonat và các phân tử nước. Hydrotalcit được sử dụng làm chất hấp phụ carbon dioxit, hấp phụ chất ô nhiễm anion từ bột giấy, phụ gia chế tạo các màng micro và cho các lớp phủ bảo vệ chống ăn mòn trên hợp kim Mg. Hydrotalcit cũng được sử dụng như chất ổn định quang trong một số polyolefin như polyvinyl chloride, polyetylen... ứng dụng ở ngoài trời [1-7]. Nó có thể trung hòa axit và ngăn cản sự thủy phân của phosphite. Sự kết hợp của hydrotalcit với graphen oxit và polyanilin trong polyuretan đã cải thiện khả năng bảo vệ chống ăn mòn cho nền thép CT3 [8].

Khi chế tạo lớp phủ hữu cơ chứa phụ gia, khả năng phân tán của các phụ gia vào nền polymer như nhựa epoxy là rất quan trọng, gây ảnh hưởng trực tiếp đến đặc trưng, tính chất và độ bền của lớp phủ. Các phụ gia vô cơ thường có xu hướng kết tụ trong nền epoxy tạo thành các cụm kết tụ với kích thước lớn hơn. Các nhà nghiên cứu đã chỉ ra việc biến tính bề mặt các hạt vô cơ có thể giảm sự kết tụ của hạt [9]. Các silan hữu cơ thường được sử dụng làm cầu nối giữa các hạt vô cơ và nền polymer nhờ chúng có các nhóm chức alkoxy có thể thủy phân và

liên kết, tương tác với các hạt nano, phần hữu cơ trong silan có thể tương tác với nền polymer [10]. Axit tannic là một hợp chất polyphenol có nhiều nhóm hydroxyl. Nó được sử dụng như chất chống ăn mòn xanh cho các lớp phủ hữu cơ [11]. Hiện nay, nghiên cứu biến tính hydrotalcit Mg-Al mang axit tannic bằng silan hữu cơ và ứng dụng các hạt hydrotalcit Mg-Al mang axit tannic biến tính trong lớp phủ epoxy để bảo vệ chống ăn mòn kim loại chưa được tập trung nghiên cứu và ít được công bố. Vì vậy, học viên lựa chọn đề tài “*Nghiên cứu hữu cơ hóa khoáng hydrotalcit Mg-Al bằng axit tannic và silan hữu cơ ứng dụng làm chất phụ gia chống ăn mòn cho lớp phủ epoxy trên nền thép carbon*”.

2. Mục đích nghiên cứu

- + Biến tính thành công hydrotalcit Mg-Al bằng axit tannic và silan hữu cơ.
- + Ứng dụng có hiệu quả hạt hydrotalcit Mg-Al biến tính trong lớp phủ epoxy.

3. Nội dung nghiên cứu

- + Biến tính hydrotalcit với axit tannic
- + Biến tính hydrotalcit với axit tannic và silan hữu cơ
- + Chế tạo lớp phủ hữu cơ trên cơ sở nhựa epoxy chứa hydrotalcit có và không biến tính
- + Xác định đặc trưng cấu trúc và tính chất của hydrotalcit biến tính và lớp phủ epoxy/hydrotalcit biến tính

4. Tính thực tiễn của đề tài

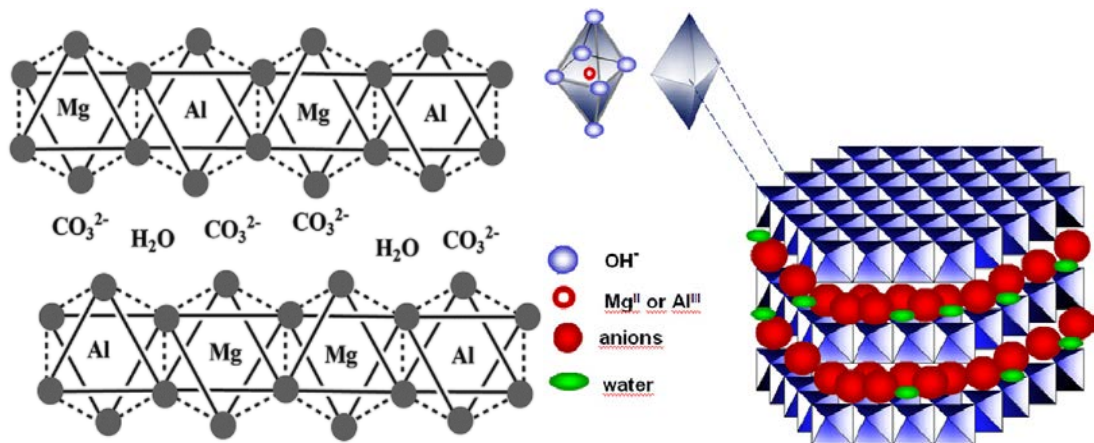
Kết quả nghiên cứu góp phần làm phong phú hơn về biến tính hữu cơ hydrotalcit và chế tạo các lớp phủ bảo vệ chống ăn mòn trên cơ sở epoxy sử dụng hydrotalcit biến tính hữu cơ. Có thể ứng dụng lớp phủ này làm sơn bảo vệ chống ăn mòn cho kết cấu thép hoặc công trình xây dựng làm việc trong môi trường biển.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU

1.1. Tổng quan về hydrotalcit

Hydrotalcit có công thức chung là $M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2[A^{n-}]_{x/n}.mH_2O$ (x là tỷ lệ mol của $M(III)/(M(III) + M(II))$, thường trong khoảng từ 0,2-0,4), gồm các lớp giống Brucite 2 chiều mang điện tích dương, với các anion $[A^{n-}]$ xen kẽ tạo thành vật liệu trung hòa về điện [12, 13]. Trong đó, các ion M^{2+} có thể là Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , ...; ion M^{3+} có thể là Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , ...; và ion $[A^{n-}]$ có thể là CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , ...

Hydrotalcit magie - nhôm (sau đây gọi tắt là HT) là một loại hydroxycarbonat magie - nhôm có công thức là $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}.4H_2O$. Cấu trúc xếp lớp của HT bao gồm các lớp hydroxit mang điện dương và lớp xen kẽ bao gồm các anion carbonat và các phân tử nước [1]. Các hydrotalcit được tổng hợp khá dễ dàng, tuy nhiên, các tiền chất được sử dụng cho tổng hợp hydrotalcit thường tạo ra các muối nitrat dễ tan của Mg và Al trong dung dịch bão hòa CO_2 . Hydrotalcit ổn định trong điều kiện thường. Nhiệt độ khử carbon là khoảng 330-370 °C [2, 3]. Hydrotalcit Mg-Al có công thức $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3.nH_2O$ và cấu trúc hóa học 2D và 3D của nó được trình bày trong Hình 1.1.



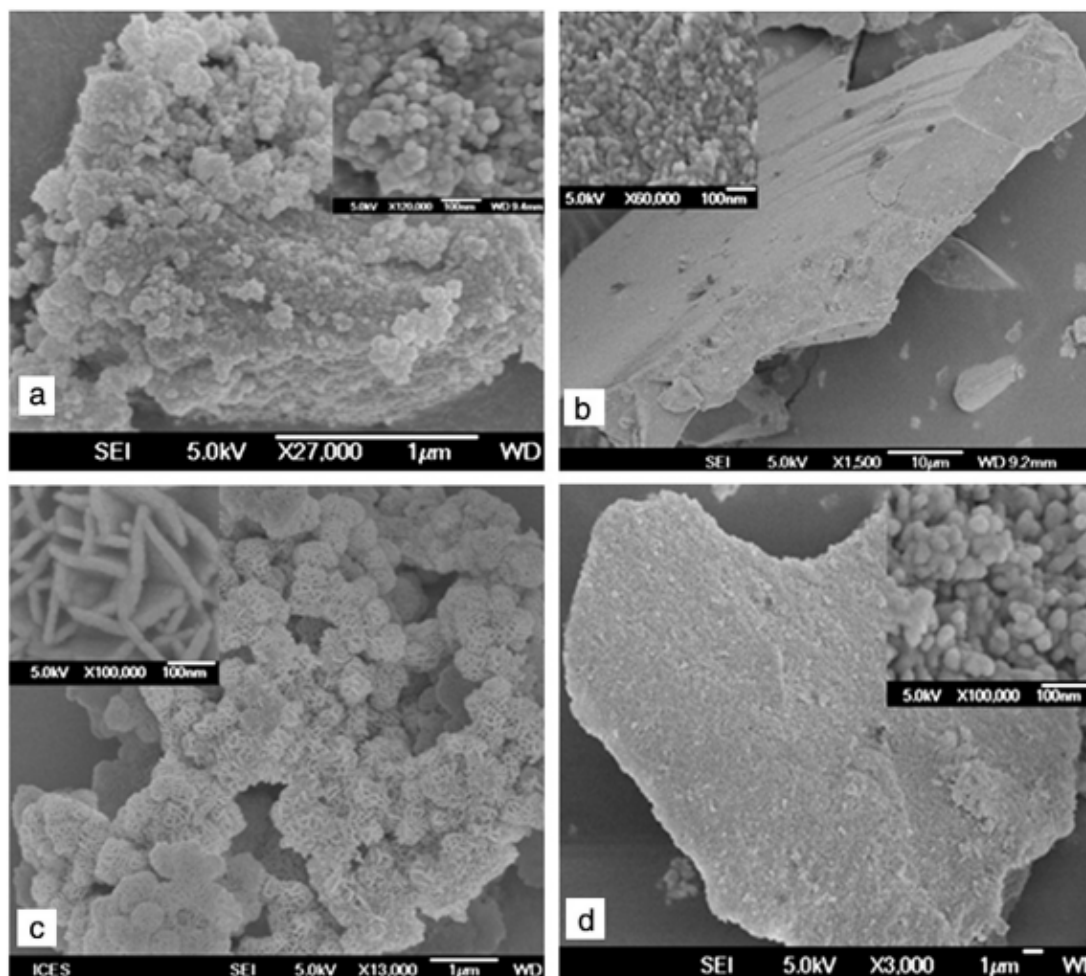
Hình 1.1. Cấu trúc 2D và 3D của hydrotalcit Mg-Al [12, 14].

HT đã được tổng hợp và nghiên cứu trong hàng thập kỷ và được ứng dụng trong các lĩnh vực năng lượng và môi trường. Cho đến nay, một vài phương pháp tổng hợp HT đã được phát triển tốt bao gồm đồng kết tủa (co-precipitation), thủy phân ure (urea hydrolysis), tái xây dựng cấu trúc (hay còn gọi là hiệu ứng ghi nhớ) (structure reconstruction, so called memory effect), sol-gel và trao đổi ion (ion exchange). Trong một số trường hợp, để tăng mức

độ kết tinh hoặc kiểm soát hình thái của HT, người ta thường kết hợp phương pháp tổng hợp đồng kết tủa kết hợp với xử lý thủy nhiệt (hydrothermal treatment), siêu âm (sonication) hoặc chiếu xạ vi sóng (microwave irradiation) [15]. Dưới các điều kiện tổng hợp khác nhau, HT có các hình thái khác nhau như hoa thị (rosette), giống tiểu cầu (platelet-like), giống như đá (stone-like) hay kết tụ không đồng đều (agglomeration of irregular aggregate). Nhiều nghiên cứu được tiến hành để tìm các điều kiện thích hợp cho tổng hợp HT nhằm kiểm soát vi cấu trúc, hình thái và thành phần hóa học của nó. Nhiều cơ chế đã được đề xuất cho quá trình tổng hợp HT. Ví dụ, cơ chế phân ly – lắng đọng – khuếch tán (dissociation–deposition–diffusion) hoặc cơ chế thông qua hợp chất trung gian M^{3+} hydroxide/hydrous oxide được hình thành trong vùng pH thấp do phản ứng của NaOH với các ion M^{2+} và M^{3+} trong quá trình chuẩn độ, sự thêm NaOH vào dung dịch tạo ra sự chuyển hóa của hợp chất trung gian trên thành HT [13].

Trong các phương pháp tổng hợp ở trên, phương pháp đồng kết tủa kết hợp xử lý thủy nhiệt được sử dụng phổ biến nhất nhờ dễ thực hiện, giá thành rẻ, có thể kiểm soát hình thái, cấu trúc của HT. Qiang Wang và cộng sự đã tổng hợp HT Mg-Al bằng phương pháp đồng kết tủa [13]. Quy trình chung của phương pháp đồng kết tủa là một dung dịch muối A (100 ml) có chứa hỗn hợp của 0,075 mol $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ và 0,025 mol $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ được nhỏ vào dung dịch B (100 ml) có chứa sẵn 0,05 mol Na_2CO_3 . pH của dung dịch B được giữ cố định (6,5-14) bằng cách thêm dung dịch C (50 ml) có chứa 0,17 mol NaOH. Hỗn hợp D được già nhiệt ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ dưới điều kiện khuấy liên tục. Hỗn hợp già nhiệt được lọc và rửa với nước khử ion cho tới khi pH = 7. Sau đó, sấy chất rắn ở 100 °C trong tủ sấy. Các tác giả đã khảo sát ảnh hưởng của pH đến quá trình tổng hợp HT Mg-Al và thấy rằng, khi pH < 9, không thu được HT, sản phẩm cuối cùng giống như các boehmite vô định hình (γ -AlOOH) với khối lượng không đổi của HT Mg-Al- NO_3 và/hoặc Mg-Al- HCO_3 . Ở pH = 9, thu được các sản phẩm giống như đá với thành phần $Mg_{2,3}Al_1-CO_3$. Ở pH = 10, HT có dạng hoa thị với thành phần $Mg_3Al_1-CO_3$. Ở pH > 10, HT có dạng vi xộp với thành phần $Mg_3Al_1-CO_3$ (Hình 1.2). Khi tăng pH từ 8 đến 14, mức độ kết tinh của HT tăng dần. Khoảng cách giữa các lớp giảm khi tăng pH. Khi pH \geq 10, thông số mạng trở

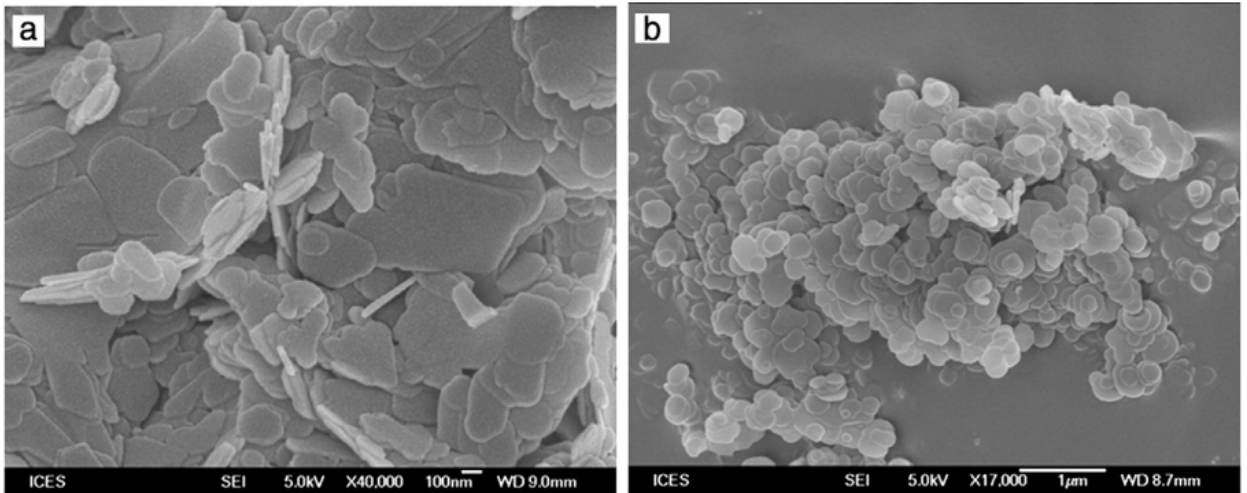
nên ổn định. Ở $\text{pH} < 10$, kích thước mao quản là hằng số, khoảng 3,7 nm trong khi $\text{pH} > 10$, kích thước mao quản tăng khi tăng pH. Một kết quả thú vị mà các tác giả thu được đó là HT có 2 loại mao quản ở $\text{pH} = 10$. Từ đó, các tác giả đề xuất cơ chế cho quá trình tổng hợp HT như trên Hình 1.3.



Hình 1.2. Ảnh SEM của các mẫu HT Mg-Al tổng hợp ở (a) $\text{pH} = 6,5$; (b) $\text{pH} = 9$; (c) $\text{pH} = 10$ và (d) $\text{pH} = 14$ [13].

Ngoài ra, các tác giả cũng kết hợp với xử lý thủy nhiệt trong quá trình tổng hợp HT. Xử lý thủy nhiệt được thực hiện với 40 ml hỗn hợp D trong bình thủy nhiệt tự động (autoclave) thép không gỉ lõi Teflon (Hình 1.4) ở 150°C trong 48 giờ. Sau quá trình thủy nhiệt, hỗn hợp được lọc và sấy ở 100°C trong tủ sấy.

Hình thái các hạt $Mg_3Al_1-CO_3$ thu được trong các môi trường pH khác nhau được đưa ra trên Hình 1.5. Các kết quả thu được chỉ ra cơ chế thực tế cho tổng hợp hạt HT Mg-Al phù hợp với cơ chế giả thiết. Ở pH 10, sự phát triển của các tấm HT chiếm ưu thế và kích thước các tấm này từ 1 đến vài micromet. Trong khi ở pH 12, do pH này cao hơn điểm đẳng điện của $Mg_3Al_1-CO_3$, do đó, sự phát triển của hạt bị ức chế nên thu được các hạt giống dạng tấm giống hệt nhau.



Hình 1.5. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của $Mg_3Al_1-CO_3$ tổng hợp bằng phương pháp xử lý thủy nhiệt ở $150\text{ }^\circ\text{C}$: (a) môi trường pH 10 và (b) môi trường pH 12 [13]

Bayu và cộng sự cũng tổng hợp HT Mg-Al bằng phương pháp đồng kết tủa ở pH cố định, sau đó xử lý thủy nhiệt ở $110\text{ }^\circ\text{C}$ trong 12 giờ [17]. Đầu tiên, dung dịch của các muối $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ trong nước đề ion hóa được chuẩn bị với các tỷ lệ mol của Mg/Al là 2/1 và 3/1. Tiếp theo, dung dịch có chứa khối lượng xấp xỉ của NaOH- Na_2CO_3 được thêm vào dung dịch trên để tỉ lệ mol cuối cùng của Al/CO_3^{2-} là 1,33 và pH của dung dịch là $8,5 \pm 0,5$ với tốc độ 4 mL/phút dưới điều kiện khuấy mạnh. Hỗn hợp dung dịch trên được rót vào bình kín với lớp lót bên trong bằng Teflon và được ủ ở $110\text{ }^\circ\text{C}$ trong 12 giờ. Kết tủa sau đó được tách ra bằng cách lọc và rửa bằng nước khử ion. Chất rắn được sấy khô ở $120\text{ }^\circ\text{C}$ qua đêm. Các mẫu HT thu được được đánh giá bằng phổ nhiễu xạ tia X (XRD), hồng ngoại (IR), hiển vi điện tử quét (SEM) và tán xạ năng lượng tia X (EDX). Kết quả XRD chỉ ra một pic nhiễu xạ có cường độ mạnh, rộng ở khoảng $11-23^\circ$ và pic không đối xứng ở $34-66^\circ$. Kết quả phân tích EDX cho thấy tỷ lệ Mg/Al không đạt được

giá trị lý thuyết do phản ứng trong điều kiện pH tối ưu. Nhìn chung, tỷ lệ mol Mg/Al có ảnh hưởng đến cấu trúc của HT. Các tác giả đưa ra công thức của sản phẩm HT cuối cùng là $\gamma\text{-AlOOH}^+\text{Mg}_x\text{Al}_1\text{-NO}_3/\text{Mg}_x\text{Al}_1\text{-HCO}_3$.

Lutfia Isna Ardhayanti và cộng sự đã tổng hợp HT Mg/Al từ tính và ứng dụng làm chất hấp phụ cho thuốc nhuộm xanh Navy và vàng F3G. HT Mg/Al và Mg/Al từ tính được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa [18]. Trong đó, HT Mg/Al được tổng hợp bằng cách hòa tan 12,8 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và 9,4 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ trong 100 ml nước và thêm dung dịch NaOH để điều chỉnh pH tới 10 dưới điều kiện khí quyển N_2 . Hỗn hợp được xử lý thủy nhiệt ở 120 °C trong 5 giờ. Huyền phù được lọc, rửa và sấy chất rắn thu được ở 70 °C đến khi khối lượng không đổi thu được HT Mg/Al. Các hạt Mg/Al từ tính được tổng hợp tương tự, tuy nhiên, sau khi thêm dung dịch NaOH (6,6 g NaOH trong 100 ml nước) vào dung dịch muối magie và nhôm, thêm hỗn hợp Fe_3O_4 đã được chuẩn bị trước (phân tán 1,3 g Fe_3O_4 trong 100 ml nước) với tốc độ không đổi trong khí quyển N_2 . Sau khi điều chỉnh pH tới 10, huyền phù được xử lý tương tự như trên. Các hạt HT thu được được xác định các đặc trưng XRD, IR, SEM, EDX.

Vật liệu HT Cu-Mg-Al với 5 mol.% Cu và tỉ lệ Mg/Al thay đổi được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa và sau đó nung ở các nhiệt độ 600, 700 và 800 °C để sử dụng làm các chất xúc tác cho quá trình oxi hóa ammonia [19]. Tỷ lệ mol của Cu/Mg/Al là 5/77/18 và 5/62/23. Các dung dịch muối nitrat kim loại của magie, nhôm và đồng được sử dụng để tổng hợp HT Cu-Mg-Al. Các dung dịch muối kim loại nitrat và NaOH được thêm đồng thời vào dung dịch Na_2CO_3 đang khuấy mạnh. pH của dung dịch được duy trì cố định ở $10,0 \pm 0,2$ bằng cách nhỏ thêm dung dịch NaOH. Huyền phù được khuấy ở 60 °C trong 180 phút, sau đó lọc, rửa với nước cất và sấy khô. Cuối cùng các mẫu được nung trong không khí ở 600, 700 và 800 °C trong 12 giờ để chuyển HT thành các oxit. Bảo quản mẫu trong bình hút ẩm để tránh cho HT tái cấu trúc.

Hydroxide lớp kép Ca-Mg-Al (Ca-Mg-Al-LDH) được chế tạo thành công từ nước muối (brine water) và $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bằng phương pháp đồng kết tủa. Các tác giả nhận thấy, khi tăng thời gian phản ứng (30; 50 và 90 phút), mức độ kết tinh và độ đơn phân tán của các hạt LDH được cải thiện. Do đó,

các tác giả lựa chọn được điều kiện thích hợp để tổng hợp Ca-Mg-Al-LDH là thời gian 90 phút, pH 10 và nhiệt độ 70°C, tỷ lệ mol của (Ca+Mg)/Al là 0,5 và 2,0 [20].

Tương tự, vật liệu dạng HT Ca-Mg-Al cũng được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt với pH khoảng 10-11, tỷ lệ mol (Mg+Ca)/Al là 1/3 và tỉ lệ mol Mg/Ca là 1/3 [21].

Các oxit kim loại hỗn hợp dẫn xuất từ các HT Ag(Ce, Ga)-Cu-Mg-Al được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa và nung để ứng dụng làm chất xúc tác. Các tác giả cũng sử dụng các tiền chất là các dung dịch muối nitrat kim loại, NaOH 1M. Dung dịch các muối kim loại được nhỏ đồng thời với dung dịch NaOH vào dung dịch Na₂CO₃ đang khuấy mạnh ở 60 °C. pH của dung dịch cũng được giữ cố định ở 10,0 ± 0,2 trong suốt quá trình tổng hợp. Hỗn hợp thu được được già nhiệt ở 60 °C trong 0,5 giờ sau khi đồng kết tủa hoàn toàn. Hỗn hợp rắn thu được cũng được lọc, rửa với nước cất và để khô ở nhiệt độ phòng trước khi nung ở 600 °C trong 6 giờ [22].

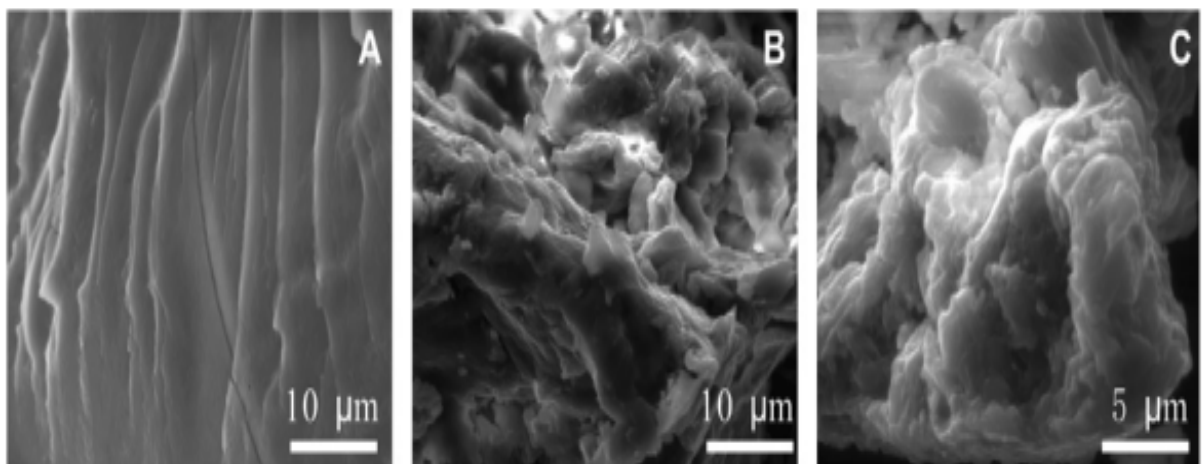
Năm 2016, Vũ Hùng Sinh và cộng sự ở Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam đã tổng hợp hydroxit lớp kép Mg-Al (Mg-Al LDH) từ AlCl₃.6H₂O và MgCl₂.6H₂O [23]. Các tác giả đã tìm được điều kiện thích hợp cho phản ứng tổng hợp Mg-Al LDH là tỷ lệ mol Al/Mg là 1/3, nhiệt độ 150°C, thời gian phản ứng 24 giờ. Vật liệu thu được có khả năng xử lý nitrit trong nước với dung lượng hấp phụ khá cao, đạt 46,73 mg nitrit/g Mg-Al LDH.

Trần Thị Hương cũng đã tổng hợp và xác định các đặc trưng của một số Mg-Al LDH và Mg-Cu-Al LDH ứng dụng trong xử lý môi trường [24]. Ngô Minh Đức đã tổng hợp HT Mg-Al với tỷ lệ Mg/Al là 3/1 và ứng dụng để xử lý Cd²⁺ trong nước [25]. Nguyễn Khánh Diệu Hồng và Hoàng Ngọc Dũng đã tổng hợp HT Mg-Al ứng dụng làm hệ xúc tác cho phản ứng decarboxyl hóa dầu dừa thu hydrocarbon [26]. Lê Minh Tiến đã tổng hợp vật liệu HT Mg-Al-Co làm xúc tác cho phản ứng deoxy hóa dầu ăn thải thu nhiên liệu [27]. Lê Thanh Sơn và cộng sự đã tổng hợp hydroxit lớp kép Co-Fe bằng phương pháp đồng kết tủa. Vật liệu tương đối mịn, kích thước hạt khoảng 200-300 nm, diện tích bề mặt riêng 118,92 m²/g. Vật liệu chế tạo được có khả năng phân hủy 99,56% xanh metylen trong dung dịch có nồng độ xanh metylen ban đầu là 50 mg/l sau 7 phút thử nghiệm [28].

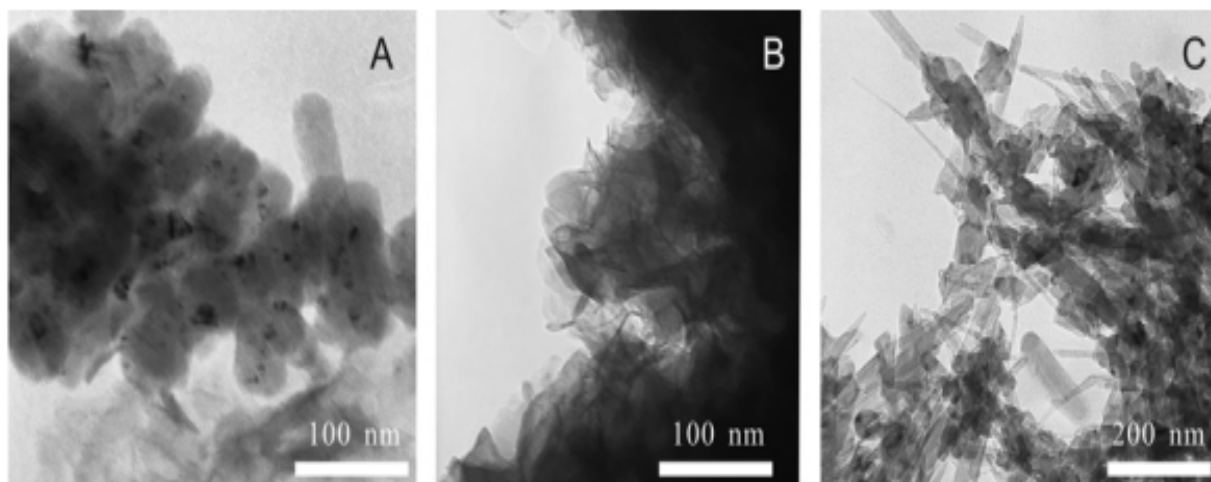
1.2. Tổng quan về biến tính hydrotalcit

Biến tính bề mặt là một trong những kỹ thuật đã và đang được sử dụng để thay đổi bề mặt của HT nhằm mở rộng ứng dụng của phụ gia này. Biến tính bề mặt có thể thực hiện theo các phương pháp biến tính vật lý hoặc hóa học. Trong đó, việc sử dụng các tác nhân hữu cơ chức hóa như các silan hữu cơ, titanate hữu cơ là khá phổ biến để biến tính bề mặt hydrotalcit.

Zhu và cộng sự đã tổng hợp HT Mg-Al biến tính phenyltrimethoxysilane (PTMS) bằng phương pháp tổng hợp tại chỗ *in-situ* [29]. Chất hoạt động bề mặt sodium dodecyl sulfate (SDS) được sử dụng nhằm thay đổi tính chất bề mặt của HT từ ưa nước sang kỵ nước và sự dịch chuyển các anion trong lớp kép sang dạng khoáng hữu cơ hóa với khoảng cách các lớp xen kẽ được mở rộng hơn. Các LDH xen kẽ chất hoạt động bề mặt có thể dẫn đến sự tẩy rửa hình thành vật liệu nanocomposite đơn lớp. Muối nitrat nhôm, muối nitrat Mg và PMTS được hòa tan trong 100 ml nước tách carbonate (dung dịch 1), NaOH và SDS được hòa trong 100 ml nước tách carbonate (dung dịch 2). Dung dịch 1 được thêm vào dung dịch 2 bằng bơm nhu động kết hợp khuấy mạnh và hồi lưu. Hỗn hợp được khuấy ở nhiệt độ phòng qua đêm (khoảng 20 giờ). Sau đó, sản phẩm thu được được lọc rửa bằng nước tách carbonat và ethanol 3 lần trước khi làm khô trong bình hút ẩm. Các tác giả đã chỉ ra chất hoạt động bề mặt SDS và silane PMTS có ảnh hưởng đáng kể đến cấu trúc tinh thể, hình thái cấu trúc và độ xốp của vật liệu HT thu được (các Hình 1.6, 1.7).



Hình 1.6. Ảnh SEM của mẫu HT Mg-Al (A), HT Mg-Al-SDS (B) và HT Mg-Al-SDS-PMTS (C) [29]

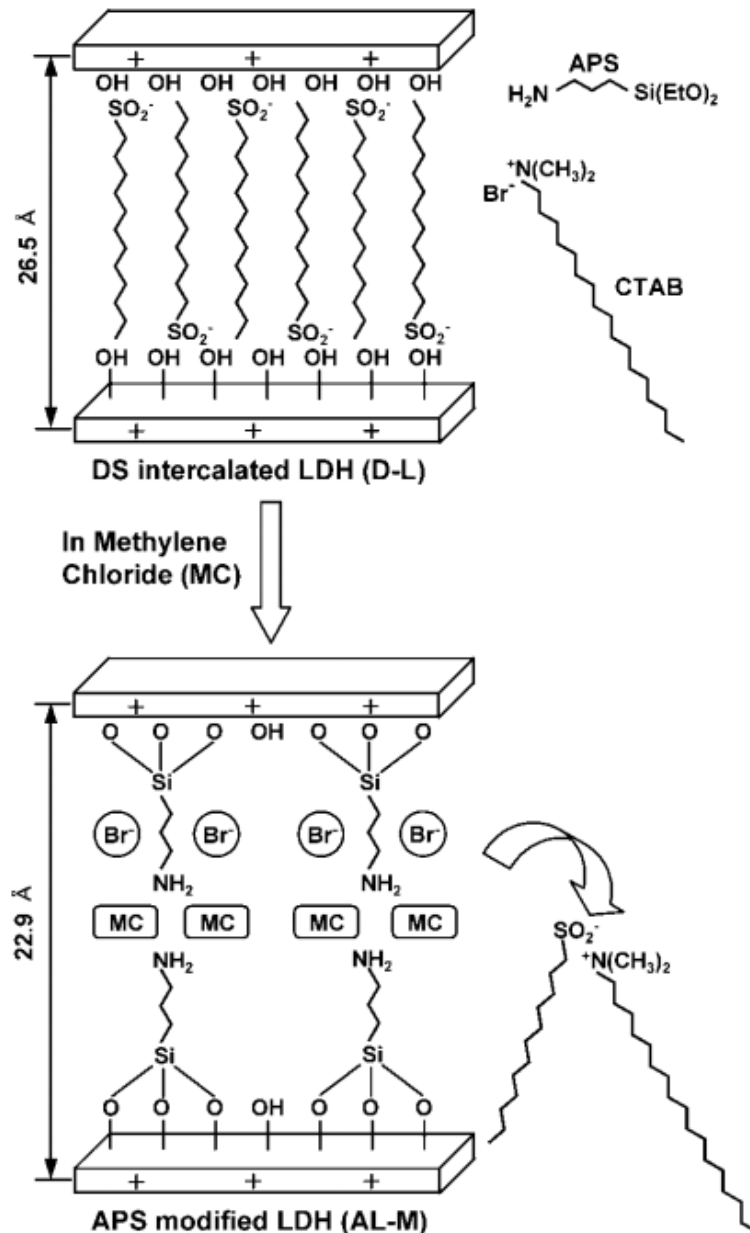


Hình 1.7. Ảnh TEM của mẫu HT Mg-Al (A), HT Mg-Al-SDS (B) và HT Mg-Al-SDS-PMTS (C) [29]

Qi Tao và cộng sự đã nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ SDS đến cấu trúc xếp lớp của $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (LDH) biến tính silan 3-aminopropyltriethoxysilane (APTS) bằng phương pháp đồng kết tủa *in-situ* [30]. Dung dịch A gồm 9,6 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (0,038 mol) và 4,7 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,013 mol) với tỷ lệ mol Mg/Al là 3/1 được hòa tan trong nước. Dung dịch B gồm 4g NaOH (0,01 mol) được hòa tan trong nước. Dung dịch A và dung dịch B được nhỏ vào 50 cm³ nước cất đang khuấy mạnh. pH của hỗn hợp được điều chỉnh khoảng 10. Sau đó, hỗn hợp được già nhiệt ở 80 °C trong 12 giờ trước khi lọc, rửa thu kết tủa và sấy ở 80 °C để thu được LDH. Đối với các mẫu biến tính, quá trình được thực hiện như sau: 19,2 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ và 9,4 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ với tỷ lệ mol Mg/Al là 3/1 được hòa tan trong 90 cm³ nước cất thu được dung dịch C. 8g NaOH (0,02 mol) cùng với 0,7; 1,4; 2,2; 2,9; 4,3 và 5,6 g SDS được hòa tan trong 50 cm³ nước cất thu được dung dịch D. Khoảng 5,0 cm³ APTS được hòa tan trong 50 cm³ ethanol (dung dịch E). Ở nhiệt độ phòng, dung dịch C, D và E được nhỏ vào 100 cm³ nước cất đang khuấy mạnh. pH của hỗn hợp được điều chỉnh khoảng 10. Hỗn hợp sau đó được già nhiệt ở 80 °C trong 12 giờ. Lọc, rửa và sấy kết tủa ở 80 °C thu được LDH-Sil_n. Các tác giả đã chứng minh được APTS đã được ghép thành công lên LDH.

Trong một nghiên cứu khác, nhóm tác giả cũng nghiên cứu biến tính LDH Mg-Al với APTS sử dụng chất hoạt động bề mặt SDS [31]. Dựa vào kết quả phổ IR, các tác giả đã tìm ra pic dao động ở 996 cm⁻¹ đặc trưng cho liên

kết Si-O-M (M = Mg, Al) trong mẫu LDH biến tính. Cấu trúc của LDH xen kẽ chất hoạt động bề mặt thay đổi từ all-trans sang gauche ở mẫu LDH biến tính silan. Kết quả TG chỉ ra sự giảm nồng độ nhóm OH và nước xen kẽ trong mẫu LDH biến tính silan do xảy ra phản ứng ngưng tụ giữa Si-OH với nhóm OH trên bề mặt LDH. Đây chính là những bằng chứng chứng minh APTS đã được ghép thành công lên LDH.



Hình 1.8. Quá trình biến tính bề mặt và mô hình LDH biến tính [33]

Nhóm tác giả cũng nghiên cứu sự phân hủy nhiệt của LDH Mg-Al biến tính silan và SDS. Các phân tử silan được ghép vào LDH thông qua phản ứng ngưng tụ với các nhóm OH trên bề mặt của LDH bởi các anion SDS và làm

xáo trộn sự phân bố của anion này bên trong các lớp xen kẽ. Các lớp bị tách ra dạng sợi (fibrous exfoliated layers) trong LDH xen kẽ chất hoạt động bề mặt chuyển thành các tấm cong với bề mặt nhám trong mẫu biến tính silan [32].

Một số tác giả khác cũng đã chế tạo các hạt LDH Zn-Cr biến tính silan APTS [33] hay LDH Mg-Al biến tính silan APTS [34] theo 2 bước với bước 1 là chế tạo LDH xen kẽ ion DS^- và bước 2 là biến tính các hạt LDH xen kẽ ion DS^- với APTS với sự có mặt của cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) trong anhydrous methylene chloride [33].

LDH ba thành phần Mg/Al/Fe được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa sử dụng bùn đỏ Bayer hoạt hóa làm tiền chất. Sau đó, các hạt LDH được xen kẽ với SDS và biến tính với (3-aminopropyl)triethoxysilane (KH550). Vật liệu sau khi biến tính được sử dụng làm chất gia cường cho EVA để cải thiện tính chất cơ học, độ bền nhiệt và khả năng chống cháy của EVA [35].

Charles Manzi-Nshuti và cộng sự đã chế tạo LDH Zn-Al và Mg-Al biến tính oleate và sử dụng làm phụ gia gia cường cho các vật liệu nanocomposite polyethylene, poly(ethylene-co-butyl acrylate) và poly(methyl methacrylate) [36].

Shichang Lv và cộng sự đã tổng hợp LDH Mg-Al xen kẽ anion DS^- (trong chất hoạt động bề mặt SDS) bằng phương pháp đồng kết tủa (kí hiệu O-LDH) và đưa vào nhựa epoxy siêu nhánh [37]. Đầu tiên nhựa polyeste siêu nhánh chức hóa epoxy (epoxy functionalized hyperbranched polyester resin, E1) được trộn với diglycidyl ether của bisphenol A (DGEBA) và sau đó huyền phù O-LDH trong axeton được thêm vào hỗn hợp DGEBA/E1. Sau khi khuấy mạnh trong 23 giờ và siêu âm trong 6 giờ để hỗn hợp đồng nhất, axeton được loại ra bằng cách giảm áp suất. Tác nhân đóng rắn m-phenylene diamine (mPDA) được thêm vào hỗn hợp trên và khuấy ở nhiệt độ 70 °C. Khi huyền phù trở nên đồng nhất, hỗn hợp được tách loại khí trong 15 phút và sau đó rót vào trong khuôn đã được xử lý nhiệt. Cuối cùng hỗn hợp được đóng rắn ở 80 °C trong 3 giờ, 100 °C trong 2 giờ và 150 °C trong 2 giờ trước khi làm nguội đến nhiệt độ phòng. Hàm lượng O-LDH được sử dụng trong mẫu blend từ 3-5 %kl.

Qining Wang và cộng sự đã chế tạo LDH Cu-Mg-Al biến tính hữu cơ bằng phương pháp trung gian - chất hoạt động bề mặt anion và phương pháp tạo hạt siêu âm sử dụng N-aminoethyl-g-aminopropyltrimethoxysilane (N) làm tác nhân ghép [38]. Bước đầu tiên là tổng hợp LDH biến tính amin cơ bản với sự có mặt của SDS và N silan (xCu-Mg-Al DS/N). Tỷ lệ mol của Al/Cu/Mg là 1:x:3-x. Hàm lượng Cu^{2+} trong nghiên cứu này được thay đổi với số mol là 0,75; 1 và 1,25. Bước thứ 2 là biến tính lại xCu-Mg-Al DS/N bằng phương pháp siêu âm tách (ultrasonic spalling). Phân tán 1g xCu-Mg-Al DS/N trong 100 ml toluene và siêu âm trong 5 giờ. Sau đó hỗn hợp được khuấy ở 70°C trong 20 giờ sau khi thêm 4 g N silan. Vật liệu thu được được lọc, rửa với nước tách ion và sấy trong tủ sấy chân không qua đêm. Các vật liệu thu được được sử dụng làm chất xúc tác hấp phụ CO_2 .

1.3. Tổng quan về lớp phủ hữu cơ, epoxy/hydroxycalcit có và không biến tính trong bảo vệ chống ăn mòn kim loại

Quá trình ăn mòn kim loại là nguyên nhân chính của sự phân hủy các vật liệu kim loại, đặc biệt là trong các môi trường khắc nghiệt như môi trường khí quyển biển và nước biển. Quá trình phân hủy ăn mòn kim loại và tốc độ phản ứng ăn mòn kim loại phụ thuộc vào tính chất vật lý và tính chất hóa học của chất nền kim loại (ví dụ: thép, nhôm, titan và hợp kim đặc biệt). Hơn nữa, kiểu ăn mòn (ví dụ, ăn mòn lỗ, khối, lưỡng kim, dạng sợi) cũng được xác định với nền kim loại trong các môi trường và tác nhân khác nhau. Các tác nhân ăn mòn mạnh như ion clorua (Cl^-), O_2 và H_2O , bao gồm cả việc vận chuyển điện tử, đóng vai trò quan trọng trong quá trình ăn mòn. Sự ăn mòn, xuống cấp của nền kim loại có thể dẫn đến hư hỏng cấu trúc, rò rỉ, tổn hao sản phẩm và ô nhiễm môi trường, ảnh hưởng đến thời hạn sử dụng của vật liệu, đi kèm là chi phí cao và tổn thất hàng năm của thế giới khá lớn, có thể lên tới vài nghìn tỷ đô la Mỹ. Vì thế, việc sử dụng các phương pháp để giảm thiểu ăn mòn kim loại là vô cùng quan trọng. Các phương pháp chống ăn mòn được sử dụng có thể là thụ động hoặc chủ động. Phương pháp thụ động là phòng ngừa và có thể đạt được bằng cách sử dụng một lớp rào cản, chẳng hạn như lớp phủ để cản trở sự tiếp xúc của nền kim loại với môi trường xâm thực. Phương pháp chủ động thường được sử dụng khi ăn mòn đã xảy ra. Phương pháp này tìm cách giảm tốc độ ăn mòn khi hàng rào bảo vệ đã bị hư hỏng, môi trường xâm

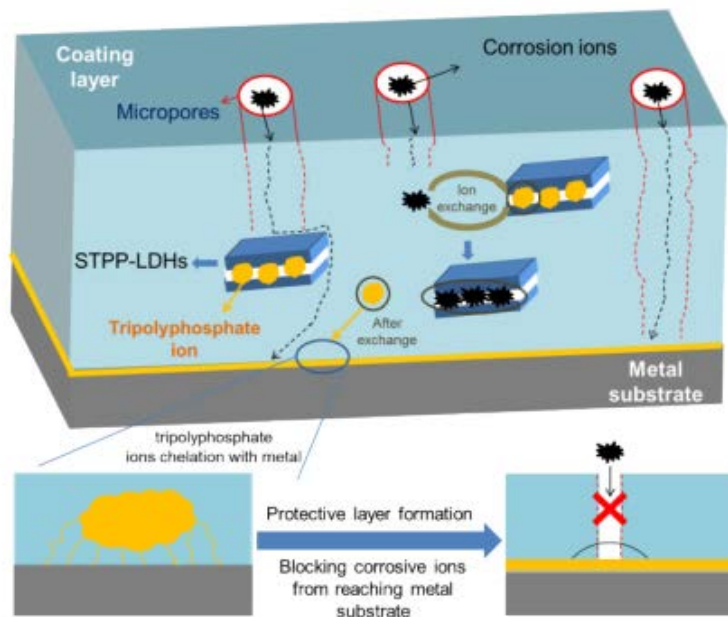
thực và các chất ăn mòn đã tiếp xúc với nền kim loại. Sự phá hủy của lớp bảo vệ tạo điều kiện cho các tác nhân ăn mòn xâm nhập, tấn công bề mặt kim loại dễ dàng hơn. Sự kết hợp của cả hai phương pháp trên có thể cung cấp sự bảo vệ bền vững và đáng tin cậy cho nền kim loại chống lại sự ăn mòn. Trong đó, phát triển các lớp phủ có hiệu quả ngăn chặn, giảm thiểu và ức chế quá trình ăn mòn là cực kỳ quan trọng. Theo 360 Market Updates, thị trường màng và lớp phủ cấu trúc nano toàn cầu có tốc độ tăng trưởng mạnh hàng năm và dự kiến vào năm 2025 sẽ đạt giá trị hàng tỷ đô la Mỹ. Các lớp phủ này được ứng dụng trong các ngành công nghiệp dầu khí, hóa chất, hàng không, dệt may, y tế, xây dựng và điện tử,... Các vật liệu được sử dụng làm lớp phủ bảo vệ phải bao gồm một số tính chất như chống ăn mòn hiệu quả, chống mài mòn và nứt, có độ bám dính tốt với bề mặt kim loại và kéo dài tuổi thọ cho nền kim loại. Trong ứng dụng bảo vệ chống ăn mòn kim loại, một số hạt nano được đưa vào trong các lớp phủ hữu cơ như các hạt nano titan oxit, zirconi oxit, hydrotalcit... nhằm tăng khả năng che phủ, giảm tính thấm của màng sơn trong môi trường ẩm ướt, cải thiện độ bền cơ học và khả năng bảo vệ chống ăn mòn kim loại của màng sơn [39-40].

HT được sử dụng làm phụ gia trong các lớp phủ trên hợp kim Al, Mg hay thép nhờ khả năng có thể trao đổi ion [41-44]. HT cũng được dùng với vai trò chất mang các chất ức chế ăn mòn trong lớp phủ hữu cơ [45-50]. HT mang chất ức chế có thể hấp thụ ion Cl^- và giải phóng các anion có khả năng ức chế ăn mòn. Các ion Cl^- bị giữ lại trong chất mang hydrotalcit nhờ đó sự khuếch tán của ion Cl^- qua lớp phủ vào bề mặt kim loại bị cản trở, từ đó làm chậm quá trình ăn mòn [49]. Hiệu ứng ức chế của HT Mg-Al hay HT Zn-Al phụ thuộc vào sự có mặt của các cation Mg^{2+} và Zn^{2+} được giải phóng từ HT.

HT Mg-Al cũng được biến tính với sodium nitrite, muối sodium của p-aminobenzoic acid (pAB) và muối sodium của 11-aminoundecanoic acid (11AUA) để ứng dụng làm phụ gia thông minh trong bảo vệ chống ăn mòn bê tông cốt thép [52].

Álvarez và cộng sự đã tổng hợp sol HT Mg-Al đồng trùng hợp với 3-glycydoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS) và tetra n-propoxyzirconium (TPOZ). Lớp phủ sol-gel được lắng đọng bằng phương pháp phủ nhúng trên nền hợp kim nhôm AA2024-T3. Lớp phủ này thể hiện khả năng chống ăn mòn cho hợp kim nhôm một cách rõ rệt [53].

Wang và cộng sự đã biến tính LDH Mg-Al với sodium tripolyphosphate (STPP) bằng phương pháp đồng kết tủa (kí hiệu STPP-LDH) và đưa vào nhựa epoxy ứng dụng làm lớp phủ bảo vệ chống ăn mòn cho nền thép. Phụ gia STPP-LDH đã cải thiện đáng kể khả năng chống ăn mòn cho nền thép khi ngâm trong dung dịch NaCl. Lớp phủ chứa 1 %kl phụ gia có tính chất bảo vệ chống ăn mòn tốt nhất. Các tác giả cũng đề xuất cơ chế chống ăn mòn của phụ gia STPP-LDH trong lớp phủ epoxy như được minh họa trong Hình 1.9. Thứ nhất, sự hiện diện của cấu trúc phân lớp LDH cản trở sự khuếch tán của các ion ăn mòn qua lớp phủ và ngăn chặn các ion ăn mòn đến bề mặt kim loại ngay lập tức. Thứ hai, các ion tripolyphosphat trong STPP-LDH có thể trao đổi với các ion ăn mòn như Cl^- để giữ chúng trong lớp xen kẽ của LDH, làm giảm lượng ion trong lớp phủ gây ăn mòn kim loại. Cuối cùng, ion tripolyphosphat được giải phóng có thể hoạt động như tác nhân tạo chelat, bắt đầu sự thụ động hóa bề mặt kim loại thông qua quá trình tạo phức, làm cho kim loại tránh bị ăn mòn bởi các ion ăn mòn [51].



Hình 1.9. Sơ đồ mô tả cơ chế chống ăn mòn của STPP-LDH trong lớp phủ epoxy [51]

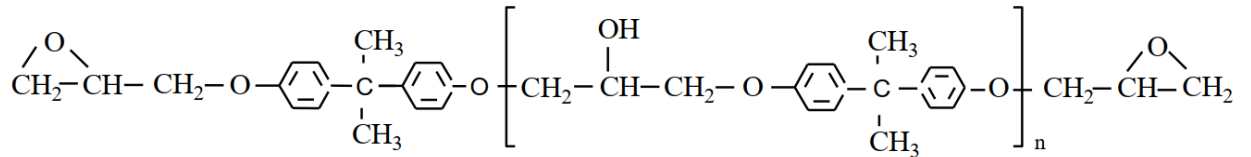
Tô Thị Xuân Hằng và cộng sự đã nghiên cứu khả năng ức chế ăn mòn của lớp phủ epoxy có chứa phụ gia hydrotalcit mang các chất ức chế ăn mòn [54-56]. Hydroxit lớp kép Mg-Al mang chất ức chế 2-benzothiazolythio-succinic acid (BTSA) (viết tắt là LDH-BTSA) được tổng hợp bằng phương

pháp đồng kết tủa [54]. BTSA đã xen kẽ vào hydroxit lớp kép Mg-AL với hàm lượng khoảng 33 %. Đường cong phân cực của lớp phủ trên nền thép carbon đã chỉ ra LDH-BTSA là chất ức chế anot với hiệu suất đạt khoảng 90 % ở nồng độ 3 g/L. Kết quả phân tích tổng trở cũng chỉ ra LDH-BTSA đã cải thiện khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ epoxy cho nền thép carbon. Trong một nghiên cứu khác, BTSA cũng được mang trong hydroxit lớp kép Zn-Al và Mg-Al [55]. Kết quả đánh giá khả năng ức chế ăn mòn ở nồng độ 3 g/l cho thấy hiệu quả ức chế của ZnAl(BTSA)-LDH (97 %) cao hơn so với MgAl(BTSA)-LDH (88 %).

Nhóm nghiên cứu cũng nghiên cứu biến tính hydrotalcit Zn-Al có chứa chất ức chế ăn mòn 2-benzothiazolythio-succinic acid (HT-BTSA) bằng 2-aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilane (APS) với các hàm lượng hợp chất silan 3 %, 5 % và 10 %. Hạt hydrotalcit sau biến tính được đưa vào lớp phủ epoxy với hàm lượng 3 %. Kết quả nghiên cứu tổng trở điện hóa và khả năng bám dính của lớp phủ cho thấy lớp phủ có chứa hạt HT-BTSA được biến tính với 5 % APS có hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn tốt nhất [57]. Hydrotalcit Zn-Al xen kẽ anion molybdate được biến tính 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (HTM-GS) đã cải thiện khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ epoxy [58]. Hiệu suất ức chế ăn mòn ở nồng độ 3 g/l của lớp phủ epoxy chứa HTM-GS trên nền thép carbon đạt 94,7 %, cao hơn so với lớp phủ epoxy chứa HTM không biến tính (92,0 %). Ở hàm lượng 0,5 %kl, HTM-GS cũng cải thiện khả năng chống ăn mòn và bám dính của lớp phủ epoxy.

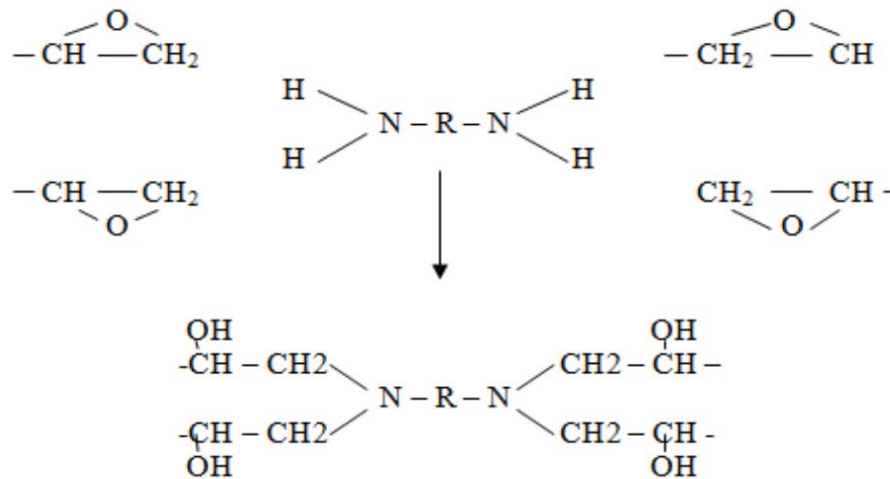
Trong các loại nhựa nền, nhựa epoxy là một trong những polyme được ứng dụng rộng rãi nhờ những ưu điểm nổi bật về kinh tế và đặc tính công nghệ, kỹ thuật: giá thành vừa phải, ít co ngót trong quá trình đóng rắn, sản phẩm đóng rắn có độ cứng, độ bám dính cao, độ bền hoá học tốt, chịu mài mòn và cách điện. Do đó, nhựa epoxy được ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực khác nhau như vật liệu bảo vệ, vật liệu composite, keo dán, vật liệu kết cấu... [59, 60]. Ở nước ta, nhựa epoxy đã và đang được nghiên cứu và ứng dụng trong các ngành công nghiệp sơn, véc ni, vật liệu polyme composite, sơn cách điện cấp F, sơn chống ăn mòn,... [56-58, 61- 62].

Công thức đại phân tử của nhựa epoxy như sau:



Trong ngành công nghiệp chế tạo tàu biển và sơn bảo vệ chống ăn mòn, người ta thường sử dụng sơn epoxy 2 thành phần dùng chất đóng rắn. Các chất đóng rắn thông dụng là:

- + Các amin mạch thẳng cộng hợp (Aliphatic amine adducts)
- + Polyamit
- + Amit amin
- + Các amin mạch thẳng đóng vòng (Cyclo aliphatic amines)



Hình 1.10. Phản ứng đóng rắn nhựa epoxy bằng polyamin [63]

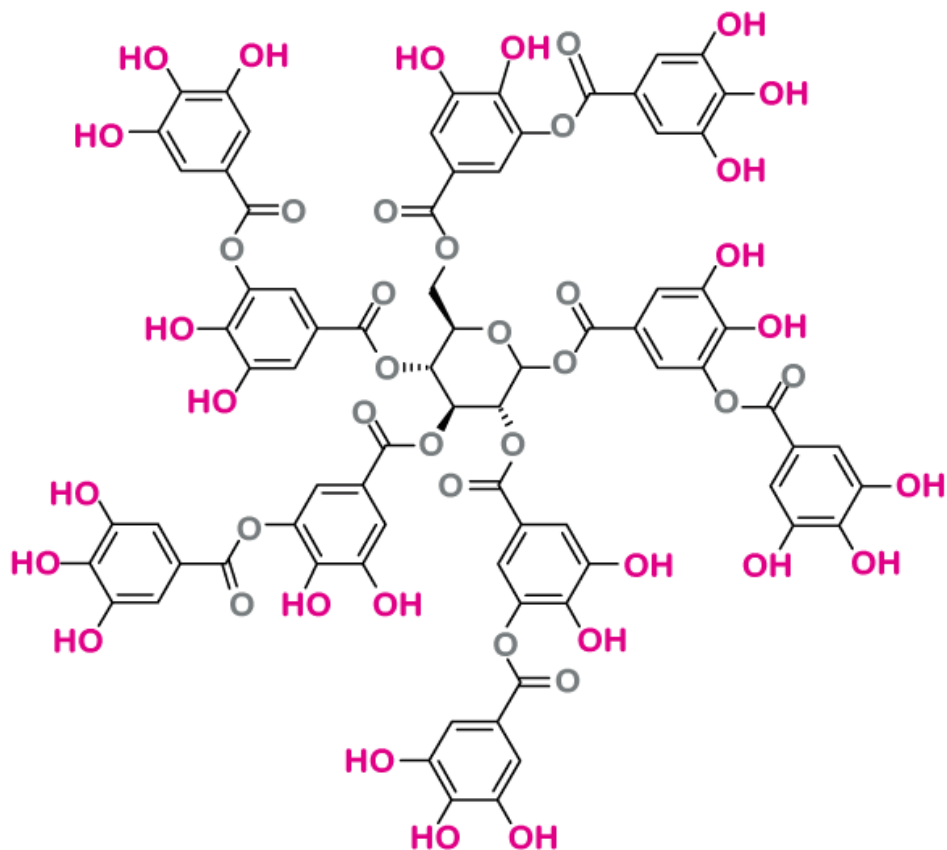
Chất đóng rắn cho nhựa epoxy thường đóng vai trò kết nối mạng do nhóm chức phản ứng với nhóm epoxy tạo thành polyme 3 chiều bền vững. Chất đóng rắn được sử dụng phổ biến trong sơn epoxy khô ở điều kiện thường là các amin đa chức và polyme polyamine khối lượng phân tử thấp. Tùy theo bản chất đóng rắn mà sơn epoxy có tính chất sử dụng khác nhau. Phản ứng đóng rắn điển hình của nhóm chức epoxy trong nhựa epoxy và nhóm chức amin của polyamin xảy ra như trên sơ đồ ở Hình 1.10.

Nhựa epoxy được ứng dụng trong lĩnh vực công nghệ sơn chất dẻo do có độ bền cao với hoá chất, đặc biệt là chịu kiềm. Nhờ có tính kháng nước tốt, cứng, dai, chịu lực va đập và lực mài mòn tốt nên nhựa epoxy có thể dùng để tạo lớp sơn lót chống gỉ hoặc lớp sơn trung gian bảo vệ vỏ tàu. Tuy nhiên, khả

năng chịu tia tử ngoại của nhựa epoxy không cao nên nó dễ bị phân hóa dưới tác động của tia tử ngoại.

1.4. Tổng quan về axit tannic

Axit tannic là một hợp chất polyphenol phân tử lớn. Là một thành phần thiết yếu trong các chất chuyển đổi gỉ sét (rust converter) hoặc lớp phủ, axit tannic có tác dụng chống ăn mòn kim loại tuyệt vời khi sử dụng với hàm lượng 5-15 g/L [64-69]. Cấu trúc phân tử của axit tannic có chứa nhiều nhóm hydroxyl (Hình 1.11), chính những nhóm này có thể tạo phức bền với ion Fe^{3+} [70-73] và kiểm soát sự chuyển đổi của pha tinh thể γ -FeOOH thành pha tinh thể Fe_3O_4 trong lớp gỉ [74-80]. Do đó, chất chuyển đổi gỉ sét dựa trên axit tannic có thể ức chế sự ăn mòn điện hóa trong thép bị ăn mòn và cải thiện khả năng chống ăn mòn của thép bị gỉ. Tuy nhiên, axit tannic là một axit yếu, giá trị pH có ảnh hưởng đáng kể đến hình thái phân tử và cấu trúc sản phẩm của nó trong dung dịch.



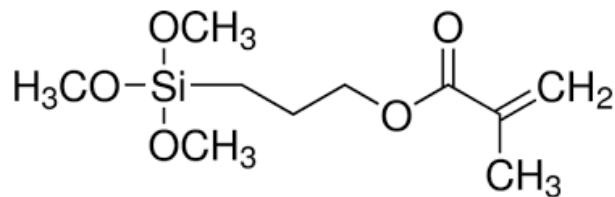
Hình 1.11. Cấu trúc của axit tannic

Parisa Gonbadi và cộng sự đã nghiên cứu chế tạo hạt nano hydrotalcit Mg-Al từ tính biến tính axit tannic và ứng dụng các hạt này trong dẫn truyền

thuốc doxorubicin định hướng điều trị ung thư dạ dày [81]. Axit tannic cũng được mang bởi khoáng sét hữu cơ làm chất ức chế ăn mòn nhạy pH [82].

1.5. Tổng quan về silan 3-(trimetoxysilyl)propyl metacrylat (TMSPM)

Silan hữu cơ TMSPM có khối lượng phân tử là 248,35 g/mol. Công thức hóa học của TMSPM được trình bày trong Hình 1.12. Silan TMSPM có dạng lỏng, không màu, nhiệt độ sôi ở 190°C, điểm chớp cháy là 92°C. Nó tạo sol trong axeton, benzen, ete, metanol và hydrocarbon. Trong nước, độ tan của TMSPM là $5,5 \times 10^3$ mg/L (ở 25°C). Tỷ trọng của TMSPM là 1,045 g/ml ở 25°C. Áp suất hơi của TMSPM là 0,44 mm Hg ở 25°C. Khi gia nhiệt, silan bị phân hủy thành các sản phẩm như CO, CO₂, SiO₂. Nhìn chung, silan này có chứa nhóm este metacrylat nên khả năng polyme hóa kém hơn so với acrylat. Silan này khá ổn định khi thêm hydroquinone hoặc pyrogallol, đặc biệt là dưới sự có mặt của đồng kim loại. Hằng số tốc độ phản ứng gốc hydroxyl của TMSPM là $2,5 \cdot 10^{-11}$ cu cm/molecule.giây ở 25°C. TMSPM có pic hấp thụ mạnh ở khoảng 1080 cm^{-1} trên phổ IR đặc trưng cho liên kết Si-O của silan [83].



Hình 1.12. Công thức hóa học của silan TMSPM

TMSPM được sử dụng để biến tính hữu cơ phụ gia nano như nanoslica [84], nanotitania [85, 86], nanozirconia [87]. Các tác giả đã chỉ ra hàm lượng thích hợp của TMSPM để biến tính các hạt nanotitania và nanozirconia là 3 %kl so với khối lượng hạt nano. Sự kết tụ của các hạt nano sau khi biến tính với TSMPPM giảm đáng kể, các hạt sau khi biến tính có khả năng phân tán vào nền nhựa như nhựa acrylic nhũ tương đồng đều hơn so với các hạt không biến tính. Các tính chất cơ học, tính chất nhiệt, độ bền thời tiết của nhựa nền acrylic được cải thiện đáng kể khi sử dụng các hạt nano TiO₂ biến tính TMSPM [86].

Từ tổng quan tình hình nghiên cứu nêu trên, có thể thấy chế tạo, xác định các đặc trưng, tính chất và hình thái cấu trúc của hydrotalcit Mg-Al biến tính với axit tannic và silan hữu cơ ứng dụng trong lớp phủ epoxy để bảo vệ chống ăn mòn kim loại chưa được tập trung nghiên cứu và có ít các công bố. Vì vậy, học viên lựa chọn đề tài “Nghiên cứu hữu cơ hóa khoáng hydrotalcit Mg-Al bằng axit tannic và silan hữu cơ ứng dụng làm chất phụ gia chống ăn mòn cho lớp phủ epoxy trên nền thép carbon”.

CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng nghiên cứu

2.1.1. Hóa chất, dụng cụ

- Hydrotalcit (hydroxycarbonat magie – nhôm, viết tắt là HT, công thức cấu tạo $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}.4H_2O$, $M_w=603,98$ g/mol, $d = 2$ g/ml ở 25°C)
- Silan 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate (99%, viết tắt là TMSPM) do hãng Sigma Aldrich cung cấp. Axit tannic (97 %, viết tắt là TA) là sản phẩm thương mại của Bỉ.
- Nhựa Epoxy (Epikote™ Resin 1001-X-75, đương lượng nhóm epoxy 450-500 g/eq, độ nhớt 8-13 pa.s⁻¹, hàm rắn 75% trong xylen)
- Chất đóng rắn polyamit (chỉ số amine = 310±20 mg KOH/g, độ nhớt (ở 25°C) 200~500 cPs) được cung cấp bởi công ty Epochem, Trung Quốc.
- Một số hóa chất khác như etanol (99,5 %), ammonia (25 %), xylen (99%) là các hóa chất phân tích.

2.1.2. Chế tạo mẫu

2.1.2.1. Biến tính hydrotalcit với axit tannic

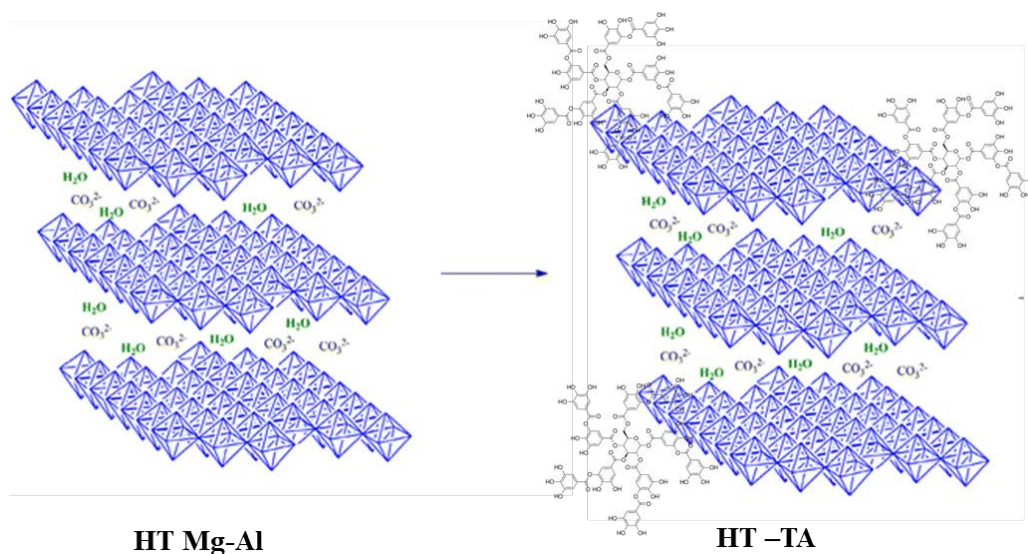
Đầu tiên, cân một lượng TA đã được tính toán trước (theo số liệu ở Bảng 2.1).

Bảng 2.1. Tỷ lệ các tiền chất cho biến tính HT và kí hiệu mẫu thu được

TT	HT (g)	Axit tannic (g)	Hợp chất silan TMSPM (g)	Kí hiệu mẫu
1	1	0	0	HT0
2	1	0,01	0	HT-TA1
3	1	0,03	0	HT-TA3
4	1	0,05	0	HT-TA5
5	1	0,01	0,03	HT-TA1-S3
6	1	0,03	0,03	HT-TA3-S3
7	1	0,05	0,03	HT-TA5-S3

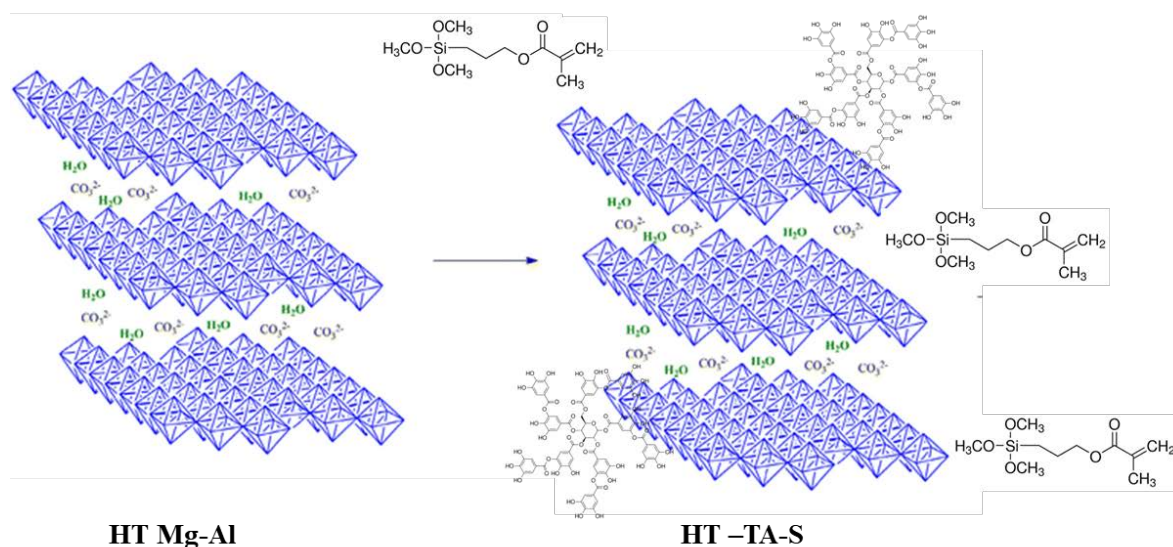
Sau đó hòa tan TA trong 50 ml nước cất. Tiếp theo cho HT (khối lượng theo Bảng 2.1) vào dung dịch trên, tiếp tục khuấy từ trong 3 giờ trước khi li tâm, lọc rửa thu phần rắn. Cuối cùng, sấy phần rắn ở 80°C trong 4 giờ thu

được HT biến tính TA. Kí hiệu mẫu được trình bày ở Bảng 2.1. Hình 2.1 trình bày sơ đồ biến tính HT với TA.



Hình 2.1. Sơ đồ biến tính HT với TA

2.1.2.2. Biến tính hydrotalcit với axit tannic và silan hữu cơ

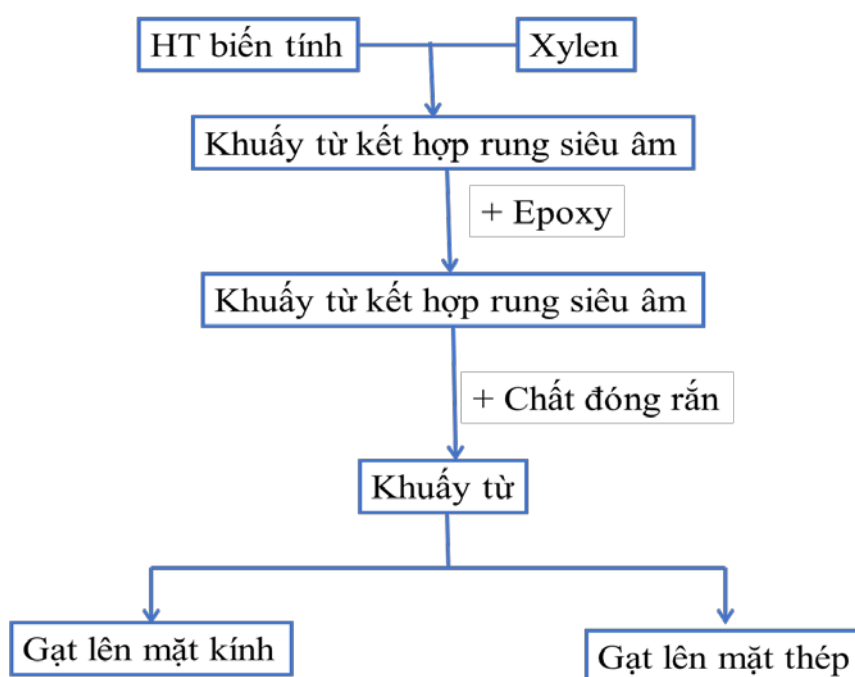


Hình 2.2. Sơ đồ biến tính HT với TA và TMSPM

Hòa tan TA trong 50 ml nước cất. Hợp chất silan TMSPM được đưa vào 100 mL dung dịch hỗn hợp etanol/nước cất (90/10 tt/tt), 1 ml dung dịch ammonia 25 % được thêm vào hỗn hợp để duy trì pH khoảng 8-8,5. Khuấy hỗn hợp trên máy khuấy từ ở 50°C trong 30 phút. Sau đó, đổ dung dịch TA vào dung dịch TMSPM, khuấy đều trong 30 phút, và thêm từ từ HT biến tính TA vào hỗn hợp trên. Tiếp tục khuấy hỗn hợp huyền phù trên trong 3 giờ ở

50°C trước khi li tâm, lọc rửa thu phần rắn. Cuối cùng, sấy phần rắn ở 80°C trong 4 giờ thu được HT biến tính TA và TMSPM. Quy trình biến tính và hàm lượng silan TMSPM được tham khảo từ các nghiên cứu tương tự biến tính hạt nano TiO₂, nano ZrO₂ với silan TMSPM [85-87]. Kí hiệu mẫu được trình bày ở Bảng 2.1. Hình 2.2 biểu diễn sơ đồ biến tính HT với TA và TMSPM.

2.1.2.3. Chế tạo lớp phủ hữu cơ trên cơ sở nhựa epoxy chứa hydrotalcit có và không biến tính



Hình 2.3. Quy trình chế tạo lớp phủ epoxy/HT biến tính

Hạt HT biến tính được đưa vào nhựa epoxy để đánh giá mức độ cải thiện khả năng bảo vệ chống ăn mòn của nhựa epoxy trên nền thép. Màng sơn epoxy/HT biến tính được chế tạo theo các bước sau (Hình 2.3):

Bước 1: Phân tán bột HT biến tính trong 5 ml dung môi xylen bằng khuấy từ trong 2 giờ kết hợp rung siêu âm trên thiết bị đồng hóa mẫu IKA T10 4 lần, mỗi lần 15 phút.

Bước 2: Đưa hỗn hợp hạt HT biến tính trong xylen (bước 1) vào hỗn hợp nhựa epoxy, hỗn hợp tiếp tục được khuấy từ trong 2 giờ và rung siêu âm 4 lần, mỗi lần 15 phút.

Bước 3: Chất đóng rắn polyamit được thêm vào hỗn hợp ở trên và khuấy đều hỗn hợp trong 10 phút.

Bước 4: Mẫu được tạo màng lên bề mặt kính và thép bằng thiết bị tạo

màng film application K-303/V. Chiều dày màng ướt là 120 μm . Cuối cùng, mẫu được để khô tự nhiên và ổn định trong 72 giờ trước sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo.

Các thí nghiệm trên đều được tiến hành ở nhiệt độ phòng. Tỷ lệ thành phần và kí hiệu mẫu được đưa ra trong Bảng 2.2.

Bảng 2.2. Tỷ lệ các thành phần trong lớp phủ và kí hiệu mẫu thu được

TT	Epoxy (g)	HT (g)	HT - TA (g)	HT-TA-S (g)	Chất đóng rắn (g)	Kí hiệu mẫu
1	30	0	0	0	20	E0
2	30	0,72			20	E/3HT0
3	30		0,72*		20	E/3HT-TA1
4	30		0,72**		20	E/3HT-TA3
5	30		0,72***		20	E/3HT-TA5
6	30			0,72*	20	E/3HT-TA1-S3
7	30			0,72**	20	E/3HT-TA3-S3
8	30			0,72***	20	E/3HT-TA5-S3
9	30			0,12**	20	E/0,5 HT-TA3-S3
10	30			0,24**	20	E/1 HT-TA3-S3
11	30			1,2**	20	E/5 HT-TA3-S3

* HT-TA1 hay HT-TA1-S3

** HT-TA3 hay HT-TA3-S3

*** HT-TA5 hay HT-TA5-S3

2.2. Các phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp phổ hồng ngoại (IR)

Phương pháp phổ IR dùng để xác định cấu trúc và các nhóm chức trong vật liệu. Ghi phổ IR được thực hiện trên máy quang phổ hồng ngoại – Nicolet iS10 (Mỹ) (Hình 2.4) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VAST) với các điều kiện đo sau: độ phân giải là 16 cm^{-1} , số lần quét là 32 lần trong dải bước sóng từ 4000 cm^{-1} – 400 cm^{-1} ở nhiệt độ phòng. Các mẫu HT có và không biến tính được ép dạng viên KBr và ghi phổ dạng truyền qua. Các mẫu lớp phủ epoxy/HT biến tính được ghi phổ dạng phản xạ.



Hình 2.4. Thiết bị ghi phổ hồng ngoại Nicolet iS10 (Thermo Scientific, Mỹ).

2.2.2. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM)



Hình 2.5. Thiết bị hiển vi điện tử quét trường phát xạ S-4800 (Hitachi, Nhật Bản).

Các mẫu HT có và không biến tính, lớp phủ epoxy/HT biến tính được ghi ảnh trên thiết bị hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) S-4800 (Hình 2.5) (Hitachi, Nhật Bản) tại Viện Khoa học Vật liệu, VAST. Mẫu được phủ lên một lớp platin mỏng để tăng độ dẫn.

2.2.3. Phương pháp tán xạ ánh sáng động (DLS)

Phân bố kích thước hạt và kích thước hạt trung bình của HT có và không biến tính được đo trên thiết bị phân tích cỡ hạt nano và thế Zeta Horiba SZ-100Z2 (Hình 2.6) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, VAST. Mẫu được phân tán trong dung dịch nước cất trước khi xác định phân bố kích thước hạt và kích thước hạt trung bình. Điện thế điện cực 3,4V. Độ nhớt phân tán trung bình 0,896-0,898 mPa.s. Nhiệt độ $25 \pm 0,2$ °C. Góc tán xạ 90°.



Hình 2.6. Thiết bị phân tích cỡ hạt nano và thế Zeta Zetasizer SZ-100Z2 (Horiba, Nhật Bản).

2.2.4. Phương pháp phân tích nhiệt khối lượng (TGA)

Các đặc trưng nhiệt của các mẫu HT có và không biến tính được đánh giá bằng phương pháp phân tích nhiệt khối lượng (TGA) trên thiết bị TG60H (Setaram, Nhật Bản) (Hình 2.7) trong môi trường không khí với tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút, từ nhiệt độ phòng đến 600 °C tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội.



Hình 2.7. Thiết bị phân tích nhiệt TG60H (Setaram, Nhật Bản).

2.2.5. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)

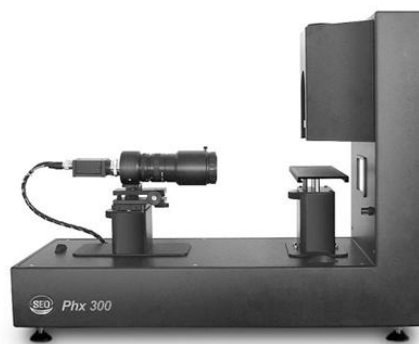
Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu HT có và không biến tính được ghi trên thiết bị SIEMENS D5000 (Đức) (Hình 2.8) tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội. Mẫu được đo ở bước sóng $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ ($\text{CuK}\alpha$); bước nhảy $0,030^\circ$; tốc độ quét $0,043^\circ/\text{giây}$; khoảng đo $2\theta = 2-80^\circ$.



Hình 2.8. Thiết bị nhiễu xạ tia X SIEMENS D5000 (Đức).

2.2.6. Phương pháp đo góc tiếp xúc

Phương pháp đo phân tích kích thước giọt đã được sử dụng để xác định góc tiếp xúc của các mẫu nghiên cứu. Thí nghiệm này được thực hiện trên thiết bị SEO Phoenix-150 (Hàn Quốc) (Hình 2.9) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, VAST.



Hình 2.9. Thiết bị đo góc tiếp xúc SEO Phoenix-150 (Hàn Quốc)

2.2.7. Phương pháp đo độ bám dính

Các mẫu lớp phủ epoxy/HT biến tính trên nền thép được đánh giá độ bám dính trên thiết bị đo độ bám dính lớp phủ tự động Elcometer F510-20T (Anh) (Hình 2.10) theo tiêu chuẩn ASTM D968-15 tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, VAST.



Hình 2.10. Thiết bị đo độ bám dính lớp phủ tự động Elcometer F510-20T (Anh)

2.2.8. Phương pháp đo độ bền va đập

Đặt một quả cầu có khối lượng 2 kg cách mẫu cần kiểm tra với một độ cao quy định theo bảng tiêu chuẩn ASTM D2794, cho quả nặng rơi tự do rồi sau đó quan sát sự thay đổi của bề mặt vật liệu sau khi va chạm để đánh giá.

Quá trình đo được thực hiện lặp đi lặp lại 5 lần. Mẫu được kiểm tra độ bền va đập trên thiết bị Erichsen 304ASO (Đức) (Hình 2.11) theo tiêu chuẩn ISO 6272-1 tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, VAST.



Hình 2.11. Thiết bị đo độ bền va đập Erichsen 304ASO (Đức)

2.2.9. Phương pháp đo độ cứng tương đối

Phương pháp đo độ cứng tương đối dựa trên cơ sở xác định thời gian dao động tắt dần của con lắc tỳ lên bề mặt màng phủ trên mặt kính. Máy kiểm tra độ cứng con lắc của hãng Erichsen model 506 (Đức) (Hình 2.12) được sử dụng để đo độ cứng của các lớp phủ epoxy/HT biến tính theo tiêu chuẩn TCVN – 2098:2007 tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, VAST. Phép đo được lặp đi lặp lại 5 lần và lấy kết quả trung bình.



Hình 2.12. Thiết bị đo độ cứng tương đối Erichsen model 506 (Đức).

2.2.10. Phương pháp phun mù muối

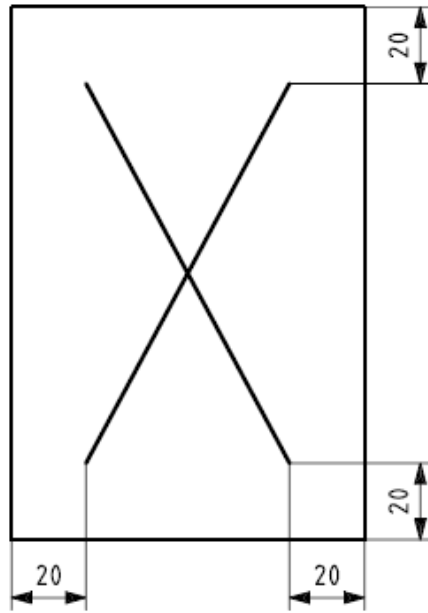
Thử nghiệm phun mù muối trung tính theo tiêu chuẩn ASTM B117 được thực hiện trên thiết bị thử nghiệm Q-FOG (Mỹ) (Hình 2.13) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, VAST. Mẫu sơn được phun lên tấm thép kích thước 10x15 (cmxcm) bằng súng phun có đầu phun 2,5mm. Chiều dày lớp phủ sau khi khô đạt 120 μm . Mẫu được rạch hình chữ X theo tiêu chuẩn ISO 17872 với kích thước như trong Hình 2.14. Các mẫu được cài nghiêng 15-30° so với phương thẳng đứng. Mẫu được cài chắc và không được che khuất nhau, mẫu không được tiếp xúc với nhau, dung dịch muối trên mẫu không được đọng lại trên bề mặt mẫu khác. Mẫu được bố trí sao cho mù muối được lắng đọng trên bề mặt lớn nhất của mẫu. Các mẫu lớp phủ được chụp ảnh và đánh giá vết gỉ theo tiêu chuẩn ASTM D1654 sau 168 giờ thử nghiệm.



Hình 2.13. Thiết bị thử nghiệm mù muối Q-FOG (Mỹ)

Quá trình phun muối được thiết lập điều kiện như sau:

- Nồng độ NaCl: 5 %
- pH dung dịch: 6,5 – 7,2
- Áp suất phun: 1,0 atm
- Nhiệt độ kiểm tra: 35 ± 2 °C
- Tốc độ phun: $1,5 \pm 0,5$ ml/giờ/80 cm²



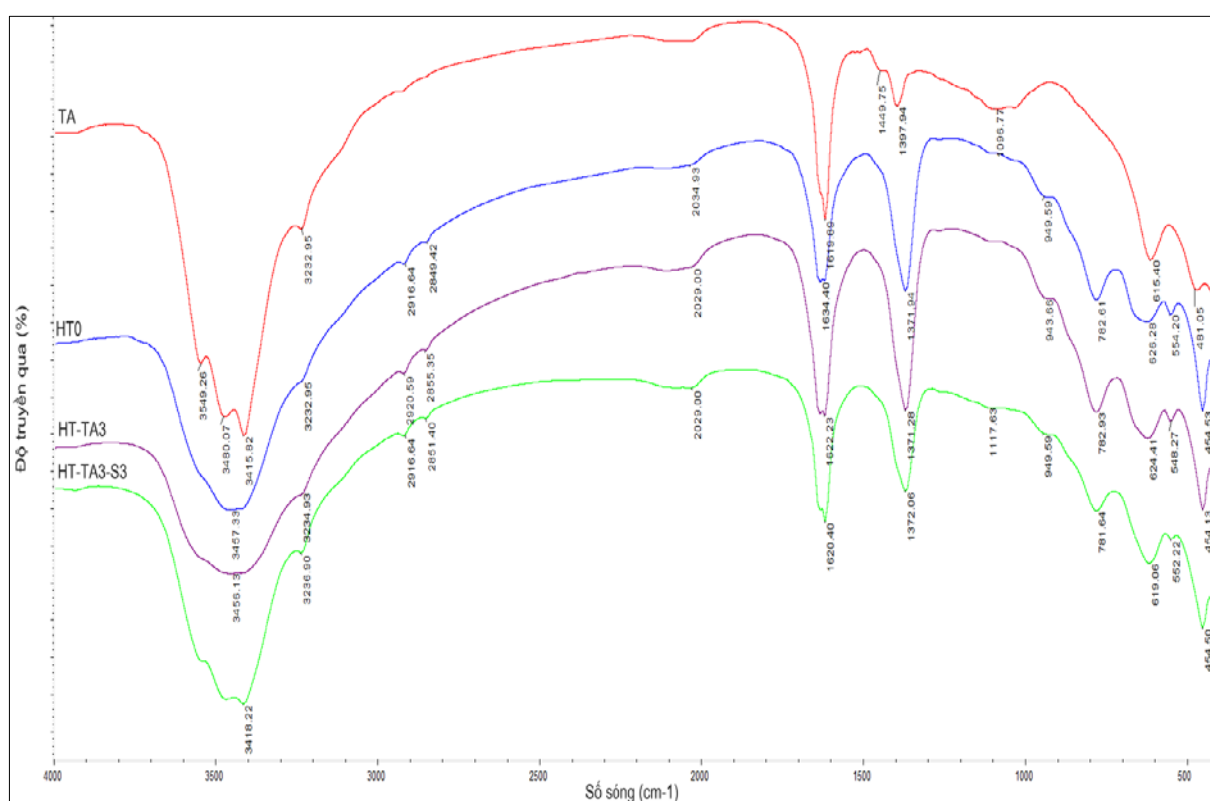
Hình 2.14. Hình dạng rạch chữ X cho mẫu sơn thử nghiệm phun mù muối

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng, tính chất của hydrotalcit được biến tính hữu cơ

3.1.1. Phổ hồng ngoại

Hình 3.1 là phổ IR của axit tannic, mẫu hydrotalcit, hydrotalcit biến tính axit tannic và hydrotalcit biến tính tannic và hợp chất silan TMSPM. Trên phổ IR của axit tannic xuất hiện các pic đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm OH tham gia liên kết hydro ở khoảng số sóng 3300-3600 cm^{-1} , dao động biến dạng của nhóm OH ở 1619 cm^{-1} , dao động biến dạng của liên kết C-H ở 1397 cm^{-1} , dao động hóa trị của liên kết C-O ở 1096 cm^{-1} [79, 80].



Hình 3.1. Phổ IR của axit tannic (TA), hydrotalcit (HTO), hydrotalcit biến tính axit tannic (HT-TA3) và hydrotalcit biến tính tannic và hợp chất silan TMSPM (HT-TA3-S3)

Phổ IR của HT trên Hình 3.1 xuất hiện các pic đặc trưng cho dao động hóa trị và dao động biến dạng của nhóm O-H trong cấu trúc và trong nước hấp thụ ở 3457 cm^{-1} và 1634 cm^{-1} [15, 29], dao động ở 1371 cm^{-1} và 2034 cm^{-1}

rất cao, đạt 7,393. Kích thước hạt trung bình 6369,5 nm. Giá trị PDI này cho thấy phương pháp DLS không phù hợp để xác định khả năng phân bố của hạt HT0 trong nước [88]. Các mẫu HT biến tính TA và TA + TMSPM, giá trị PDI đều nhỏ hơn 1 hoặc gần 1 cho thấy có thể sử dụng phương pháp DLS để đánh giá khả năng phân bố của các hạt HT biến tính trong nước cất [88]. Có thể thấy, các hạt HT biến tính TA và HT biến tính TA + TSMPPM đều phân tán tốt trong nước, kích thước hạt trung bình của các hạt này có sự chênh lệch (lớn hơn) so với pic phân bố kích thước hạt của chúng cho thấy các hạt HT biến tính TA và HT biến tính TA + TSMPPM này là đa phân tán cao trong nước với dải phân bố kích thước hạt rộng [88]. Kích thước hạt trung bình của các mẫu HT biến tính tăng khi tăng hàm lượng TA, tuy nhiên pic phân bố kích thước hạt lại có xu hướng biến đổi theo chiều ngược lại. Điều này cho thấy hàm lượng TA có ảnh hưởng đáng kể đến khả năng phân bố của các hạt trong nước cất.

Bảng 3.1. Kích thước hạt trung bình, pic phân bố kích thước hạt và PDI của các mẫu HT có và không biến tính

TT	Mẫu	Kích thước hạt trung bình (nm)	Pic phân bố kích thước hạt (nm)	PDI
1	HT0	6369,5	53,7±0,7	7,393
2	HT-TA1	681,3	398,3±24,1	0,586
3	HT-TA3	1158,0	329,2±13,9	1,057
4	HT-TA5	1699,2	377,0±13,9	0,868
5	HT-TA1-S3	595,3	468,2±84,4	0,661
6	HT-TA3-S3	1458,8	381,8±12,1	0,993
7	HT-TA5-S3	1870,0	348,0±43,1	0,681

Phân tích thế Zeta cho biết tính ổn định của hệ phân tán. Vì vậy, những chất có giá trị điện thế Zeta cao (gồm cả giá trị âm và giá trị dương) đều là những chất có độ ổn định tốt còn các chất có điện thế Zeta thấp lại có xu hướng kết tụ với nhau, kém ổn định như được thể hiện như trong Bảng 3.2 [89].

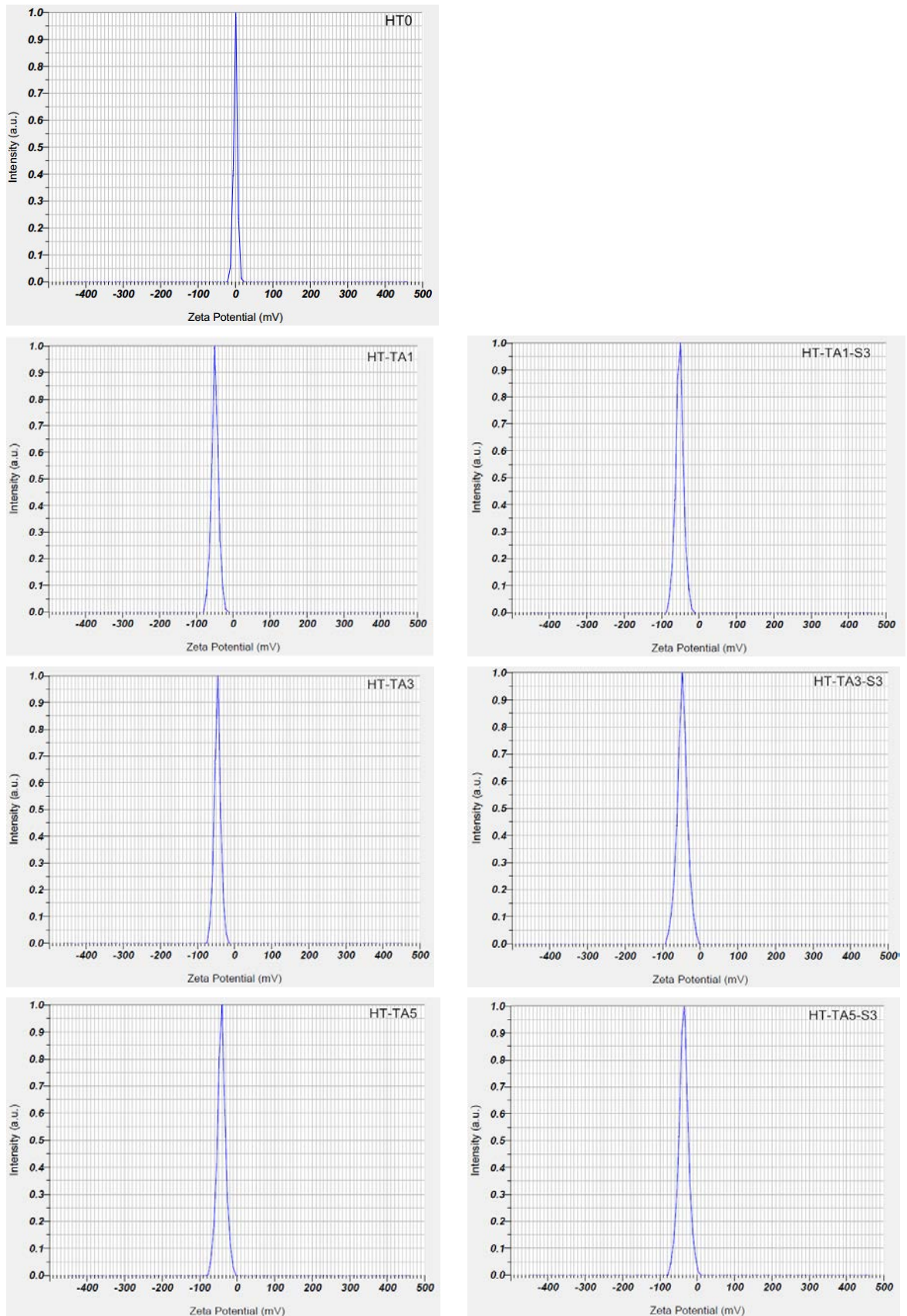
Bảng 3.2. Giá trị điện thế Zeta tương ứng với độ ổn định của hệ chất [89]

Điện thế Zeta (mV)	Độ ổn định của hệ chất
Từ 0 – ± 5	Kết tụ nhanh
Từ ± 10 – ± 30	Độ ổn định kém
Từ ± 30 – ± 40	Độ ổn định trung bình
Từ ± 40 – ± 60	Độ ổn định tốt
> ± 60	Độ ổn định rất tốt

Bảng 3.3. Giá trị điện thế Zeta và độ linh động điện di trung bình của các mẫu HT có và không biến tính

TT	Mẫu	Thế Zeta (mV)	Độ linh động điện di trung bình (cm ² /Vs)
1	HT0	-0,2	-0,000002
2	HT-TA1	-49,5	-0,000383
3	HT-TA3	-46,3	-0,000358
4	HT-TA5	-42,0	-0,000326
5	HT-TA1-S3	-52,0	-0,000401
6	HT-TA3-S3	-47,7	-0,000369
7	HT-TA5-S3	-36,6	-0.000284

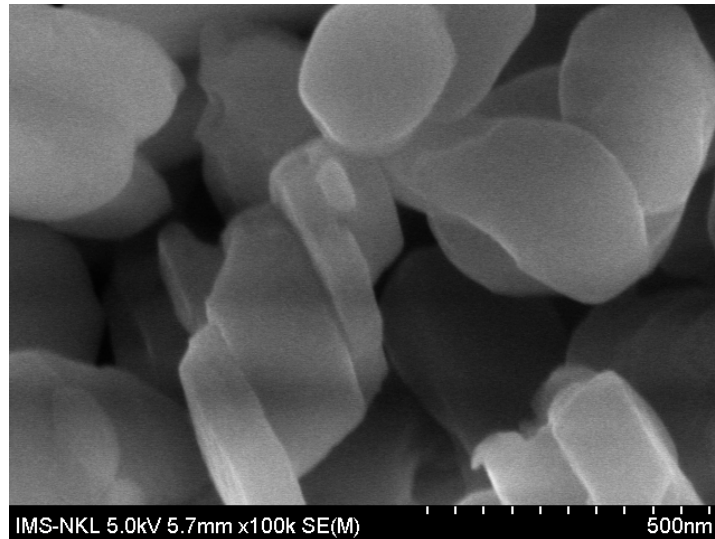
Từ Bảng 3.2, các Hình 3.3 và 3.3 có thể thấy các hạt HT kết tụ nhanh trong nước và kém linh động trong nước. Trong khi đó các mẫu HT biến tính có độ ổn định tốt trong nước cất. Kết quả này phù hợp với kết quả phân bố kích thước hạt. Các hạt HT kết tụ và phân tán kém trong nước. Khi tăng hàm lượng TA để biến tính HT, giá trị điện thế Zeta giảm cho thấy độ ổn định của hạt giảm, tương ứng với sự kết tụ của các hạt tăng lên (kích thước hạt trung bình lớn hơn) như trình bày ở trên. Các mẫu HT biến tính TA + TMSPM ở hàm lượng TA nhỏ có điện thế Zeta dịch chuyển về vùng âm hơn cho thấy sự tăng độ ổn định của hạt trong nước cất.



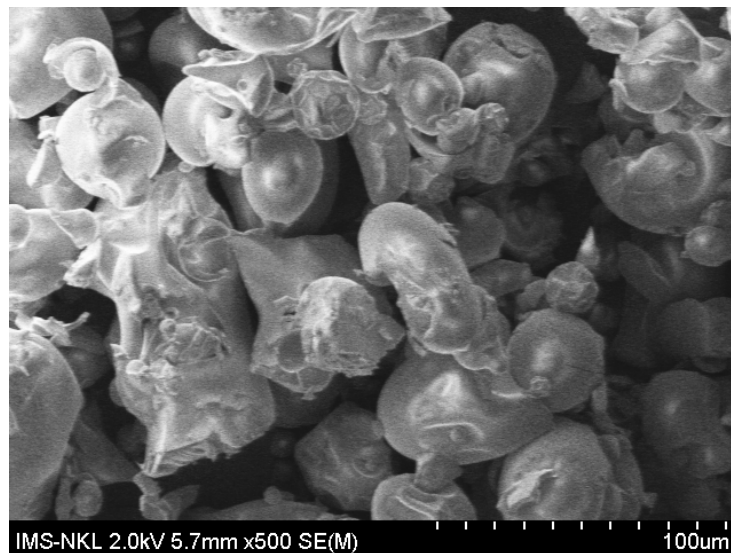
Hình 3.3. Điện thế Zeta của các mẫu HT có và không biến tính

3.1.3. Hình thái cấu trúc

Hình 3.4 là ảnh SEM của mẫu HT ban đầu. Có thể thấy các mẫu HT có cấu trúc phiến xếp lớp chồng lên nhau. Mỗi phiến có đường kính khoảng 500 nm.



Hình 3.4. Ảnh SEM của mẫu HT không biến tính ở các độ phóng đại khác nhau

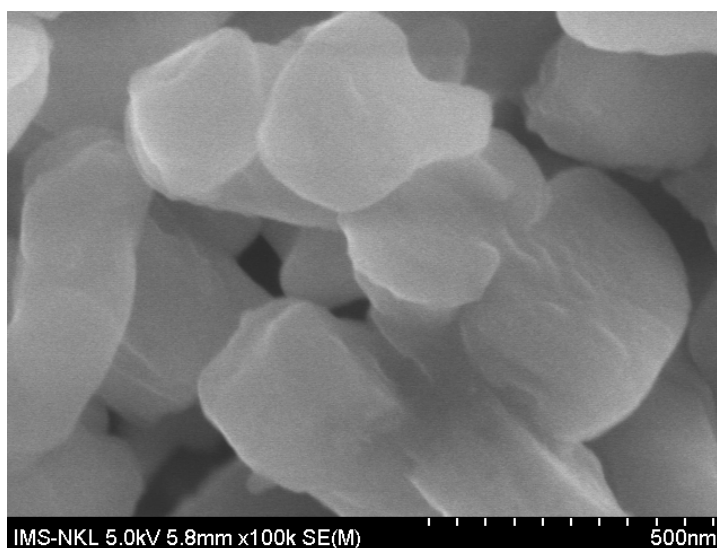


Hình 3.5. Ảnh SEM của mẫu HT biến tính 3 % TA (HT-TA3) ở các độ phóng đại khác nhau

Hình 3.5 là ảnh SEM của mẫu HT-TA3. Hình dạng của các hạt HT bị thay đổi đáng kể sau khi biến tính bằng TA. Điều này có thể do phản ứng của

TA với các nhóm CO_3^{2-} trong cấu trúc lớp của HT, dẫn đến sự phá vỡ cấu trúc phiên xếp lớp của HT, làm cho các hạt HT biến tính TA kết tụ với nhau thành các hạt có kích thước cỡ 20-50 μm .

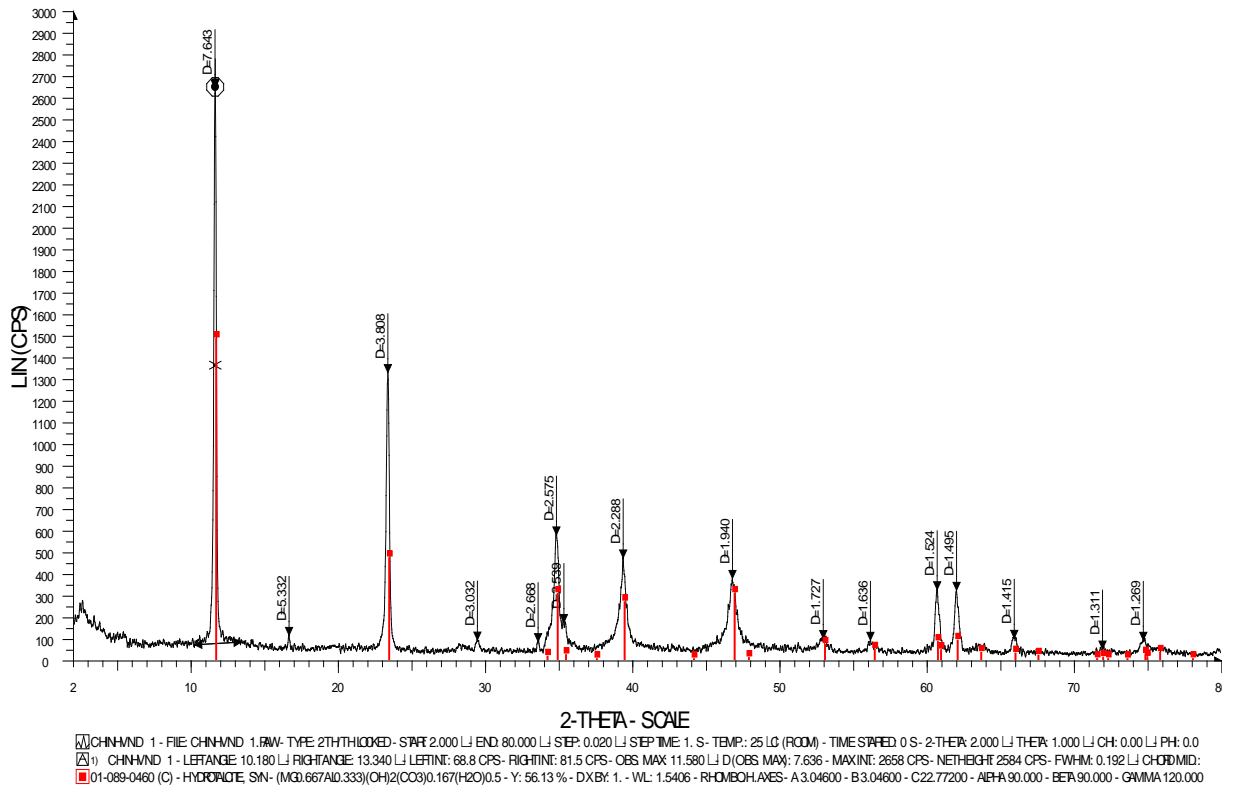
Quan sát ảnh SEM của mẫu HT biến tính 3 % TA + 3 % TMSPM trên Hình 3.6, có thể thấy sự biến tính cũng làm thay đổi hình dạng của các hạt HT. Các hạt HT biến tính TA + TMSPM có dạng hình trụ kích thước cỡ 500 nm.



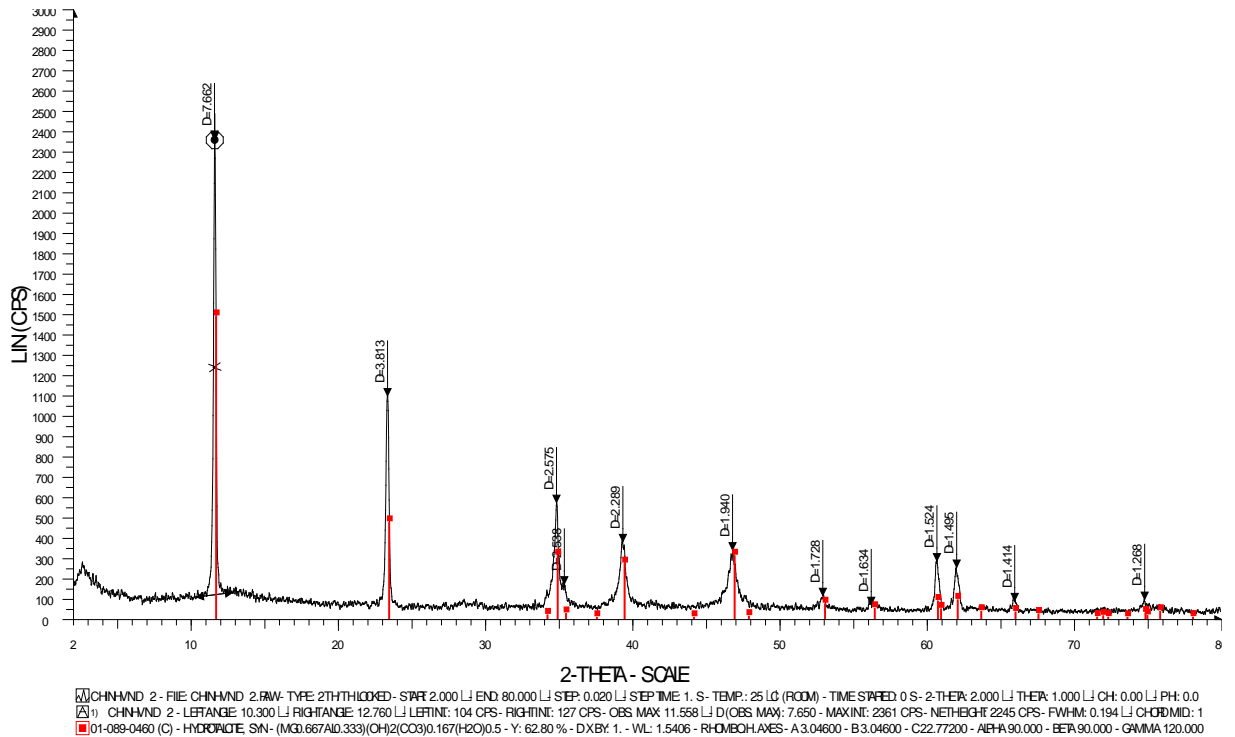
Hình 3.6. Ảnh SEM của mẫu HT biến tính 3 % TA và 3 % TMSPM (HT-TA3-S3) ở các độ phóng đại khác nhau

3.1.4. Nhiễu xạ tia X

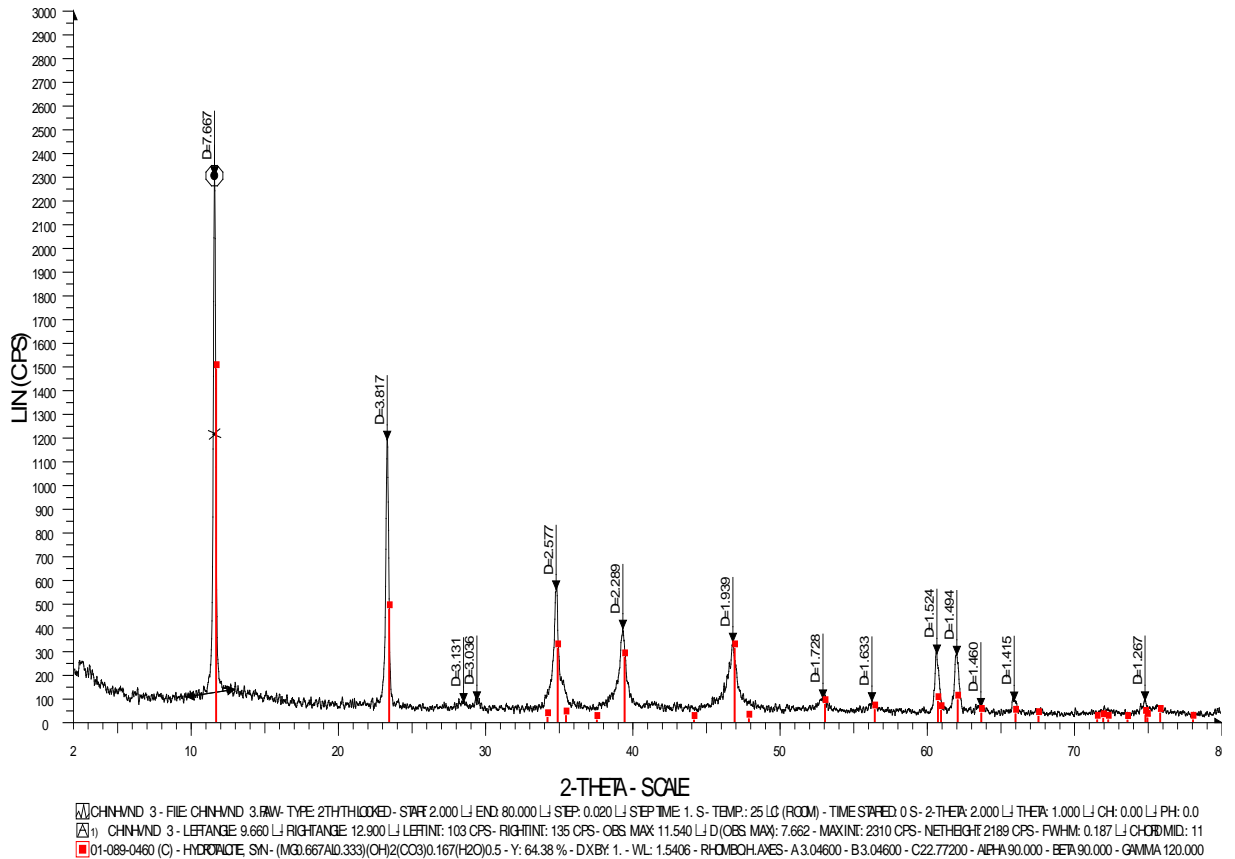
Hình 3.7-3.9 là giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu HT có và không biến tính. Quan sát Hình 3.7 có thể thấy các pic nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc pha tinh thể của HT. Cụ thể, pic cường độ mạnh ở khoảng $2\theta = 11,5^\circ$ tương ứng với mặt (003), pic ở $2\theta = 23,5^\circ$ tương ứng với mặt (006) của các hạt HT cấu trúc lớp xen kẽ CO_3^{2-} [7, 29]. Sau khi biến tính với TA và TA + TMSPM, khoảng cách mạng (d-spacing) của các mẫu HT trước và sau biến tính thay đổi không nhiều, tuy nhiên, cường độ pic nhiễu xạ đặc trưng cho các mặt (003) và (006) có sự giảm nhẹ cho thấy cấu trúc tinh thể của các hạt HT sau biến tính hầu như không thay đổi.



Hình 3.7. Giảm độ XRD của mẫu HT không biến tính



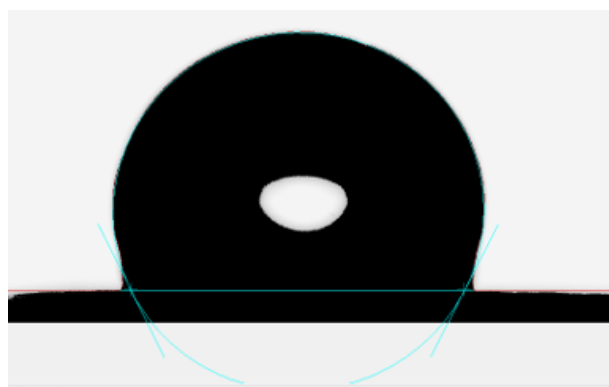
Hình 3.8. Giảm độ XRD của mẫu HT-TA3



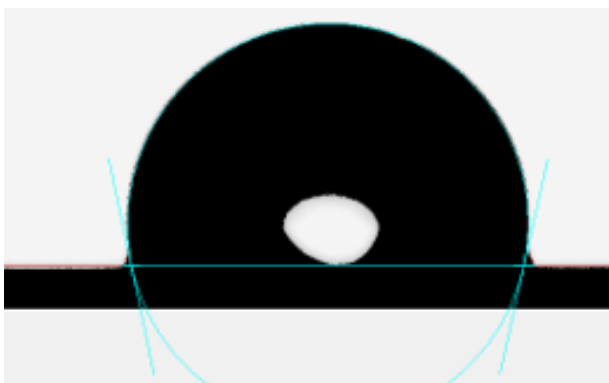
Hình 3.9. Giản đồ XRD của mẫu HT-TA3-S3

3.1.5. Góc tiếp xúc

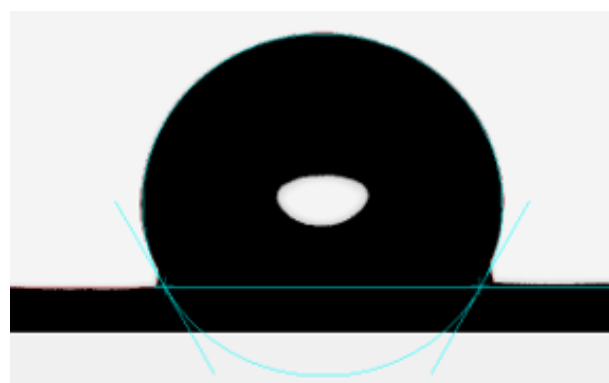
Hình 3.10 trình bày hình ảnh góc tiếp xúc động của mẫu HT có và không biến tính. Mẫu HT0 có bề mặt kỵ nước với góc tiếp xúc $116,3^\circ$ [90]. Sau khi biến tính với TA, góc tiếp xúc của mẫu giảm cho thấy bề mặt của mẫu chuyển từ kỵ nước sang ưa nước. Tuy nhiên, sau khi biến tính với TA + TMSPM, góc tiếp xúc của mẫu tăng có thể do sự ghép của silan hữu cơ (có phần hữu cơ kỵ nước) lên bề mặt của HT, dẫn đến tăng tính kỵ nước của mẫu.



HT0
Góc tiếp xúc 116,3°



HT-TA3
Góc tiếp xúc 102,4°



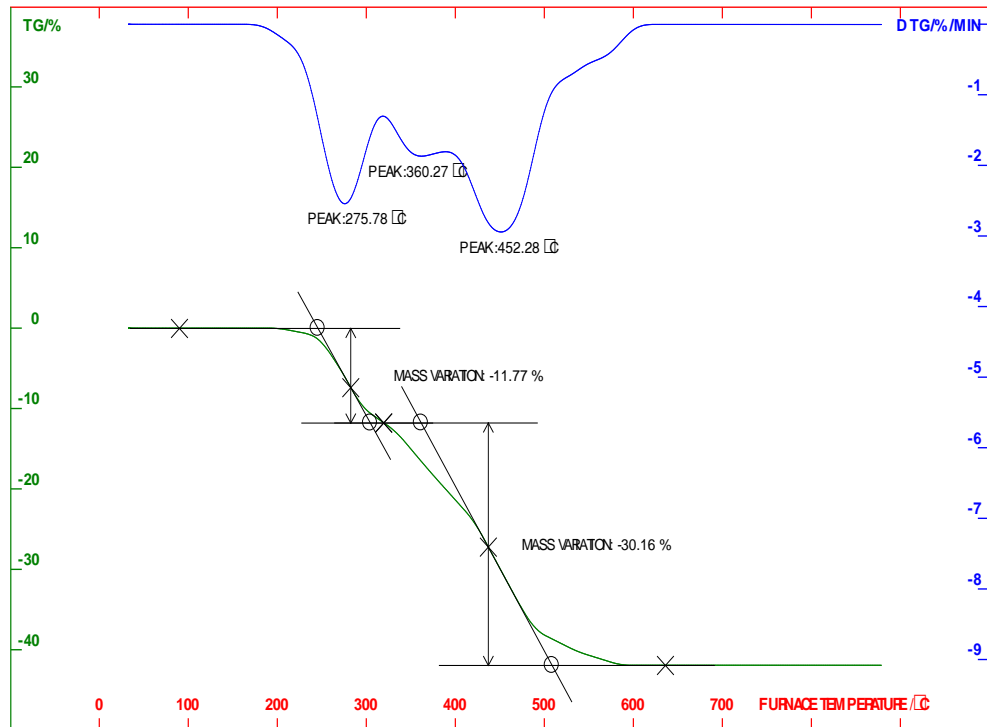
HT-TA3-S3
Góc tiếp xúc 120,1°

Hình 3.10. Góc tiếp xúc của mẫu HT có và không biến tính

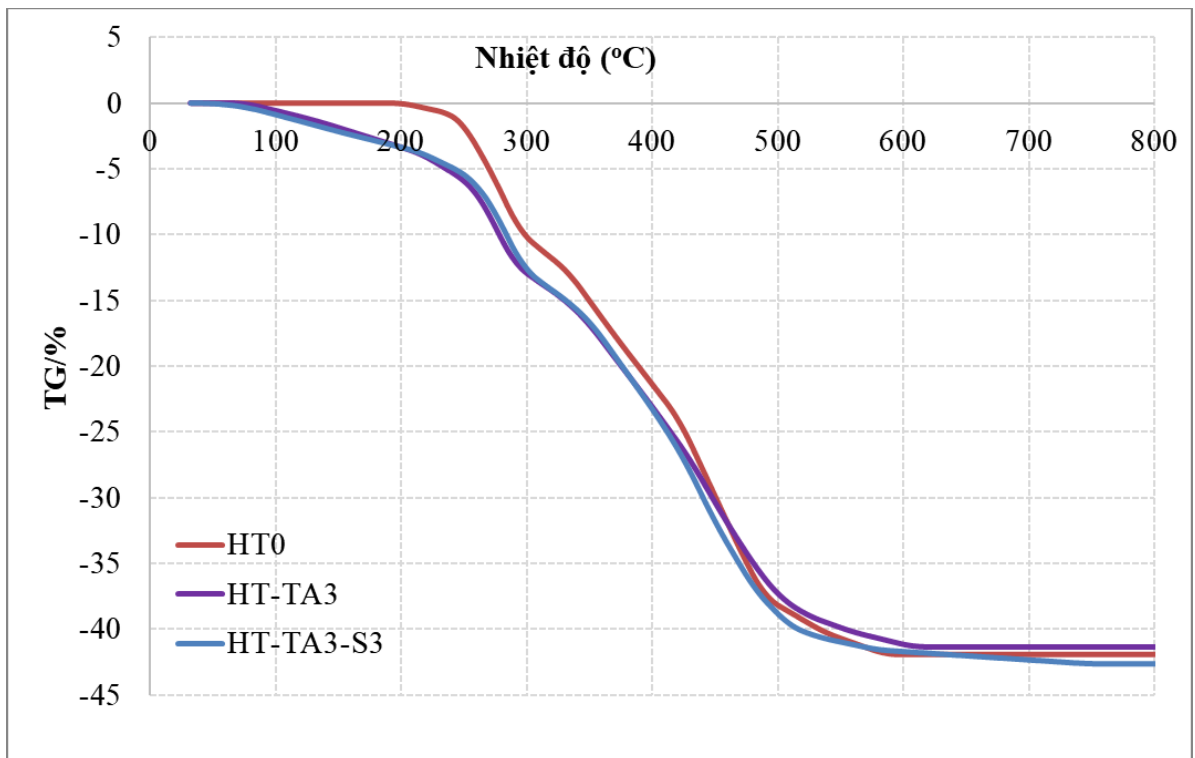
3.1.6. Tính chất nhiệt

Các Hình 3.11 là giản đồ TGA của các mẫu HT không biến tính. Quan sát Hình 3.11 có thể thấy mẫu HT suy giảm khối lượng theo 2 bước tương ứng với 2 giá trị nhiệt độ phân hủy cực đại (T_{\max}) trên giản đồ vi phân phân tích nhiệt khối lượng (DrTGA). Quan sát giản đồ TG của mẫu HT có thể thấy, bước thứ nhất phân hủy của HT trong khoảng nhiệt độ từ 200°C đến 300°C ($T_{\max 1} = 275^\circ\text{C}$) (suy giảm 11,77 %), tương ứng với sự dehydroxyl hóa của HT. Ở bước thứ hai, HT tiếp tục bị phân hủy trong khoảng nhiệt độ từ 300°C – 600°C ($T_{\max 2} = 452^\circ\text{C}$) (suy giảm 30,16 %), tương ứng với sự phân hủy của các anion CO_3^{2-} xen kẽ trong cấu trúc của HT thành CO_2 [13, 29]. Đồng thời, xảy ra sự phá hủy cấu trúc xếp lớp của HT và hình thành các oxide hỗn hợp

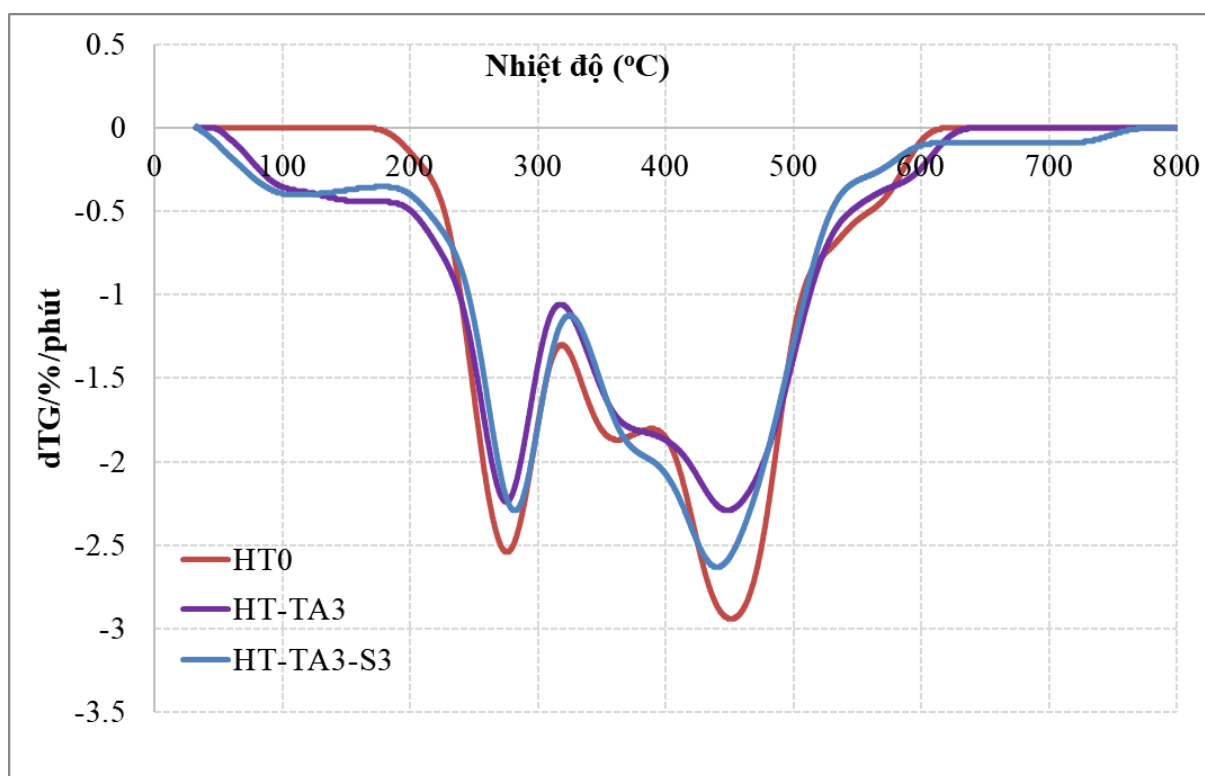
của Mg/Al, do đó, khối lượng còn lại ở 600°C tương ứng với các oxide của Mg/Al là 58,07 %.



Hình 3.11. Các giản đồ TG và DrTGA của mẫu HT không biến tính



Hình 3.12. Các giản đồ TG của các mẫu HT không biến tính (HT0), HT biến tính TA (HT-TA3) và HT biến tính TA + TMSPM (HT-TA3-S3)



Hình 3.13. Các giản đồ dTG của các mẫu HT không biến tính (HT0), HT biến tính TA (HT-TA3) và HT biến tính TA + TMSPM (HT-TA3-S3)

Hình 3.12 và 3.13 là các giản đồ TG và dTG của các mẫu HT biến tính khi so sánh với mẫu HT không biến tính. Mẫu HT-TA3 cũng phân hủy theo 2 bước tương tự như HT (Hình 3.12 và Hình 3.13). Tuy nhiên ở bước thứ nhất, khối lượng mẫu bị suy giảm cao hơn so với HT cho thấy bên cạnh sự dehydroxyl hóa của HT còn xảy ra sự bay hơi của nước và sự phân hủy của axit tannic trong mẫu HT-TA3. Ở bước thứ hai, khối lượng của mẫu HT-TA3 bị suy giảm thấp hơn so với mẫu HT có thể do TA phản ứng và thay thế một phần CO_3^{2-} trong cấu trúc của HT, làm cho sự phân hủy của CO_3^{2-} thành CO_2 trong mẫu HT-TA3 giảm nhẹ. Khối lượng còn lại của mẫu tương ứng với các oxit kim loại của Mg/Al ở 600°C là 58,66 %.

Sự phân hủy nhiệt của mẫu HT-TA3-S3 cũng tuân theo 2 bước tương tự như mẫu HT và HT-TA3 (Hình 3.12 và Hình 3.13). Tuy nhiên, ở bước thứ nhất, suy giảm khối lượng mẫu bắt đầu xảy ra từ khoảng 100 °C và mẫu bị suy giảm khối lượng cao hơn so với HT và HT-TA3 (suy giảm 14,58 %) cho thấy ngoài sự dehydroxyl hóa của HT cũng xảy ra sự mất nước hấp thụ trên bề mặt mẫu và sự phân hủy của TMSPM ghép lên bề mặt của HT. Khối lượng còn lại của mẫu tương ứng với các oxit kim loại của Mg/Al ở 600 °C là 57,33 %.

3.2. Đặc trưng, tính chất của lớp phủ epoxy/hydrotalcit biến tính

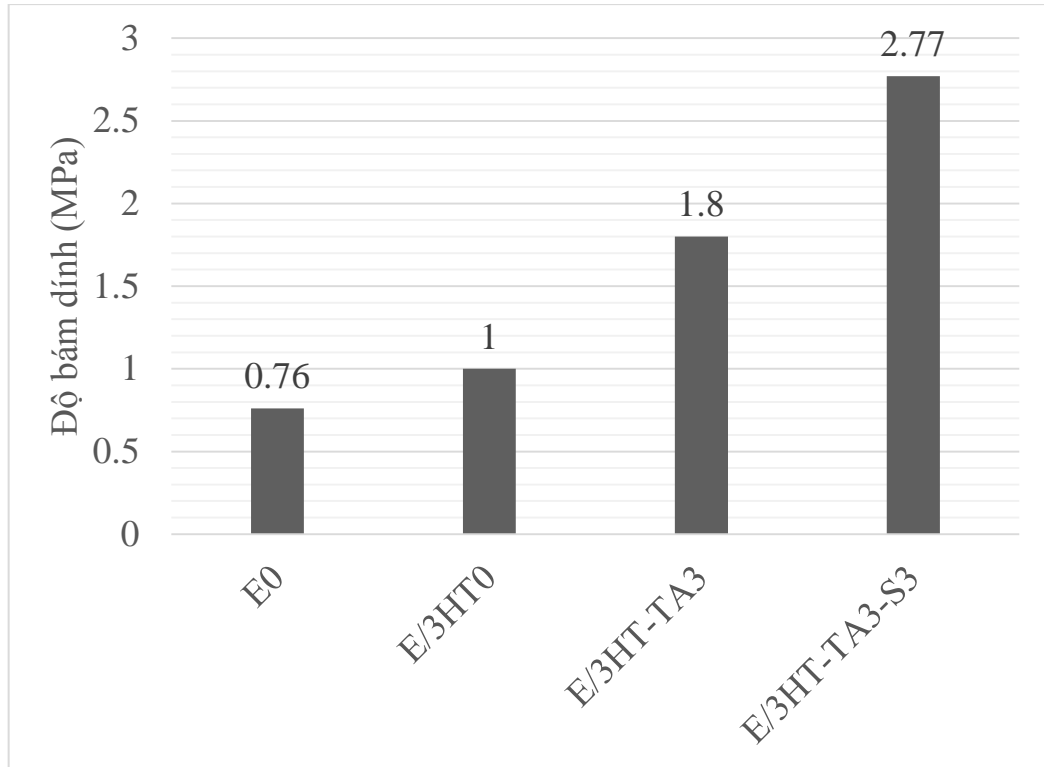
3.2.1. Độ bám dính

Bảng 3.4, Hình 3.14-3.16 thống kê kết quả xác định độ bám dính của lớp phủ epoxy có và không chứa HT có và không biến tính trên nền thép. Lớp phủ từ nhựa epoxy ban đầu (E0) có độ bám dính là 0,76 MPa. Khi đưa HT có và không biến tính vào nền epoxy, độ bám dính của lớp phủ đều tăng cho thấy HT đã cải thiện độ bám dính của lớp phủ với nền thép. Điều này có thể do sự tương tác giữa các nhóm OH trong HT, TA và OH trong HT-TA và TA, OH, TMSPM trong HT-TA-S với bề mặt thép, làm tăng khả năng bám dính của lớp phủ với nền thép [91].

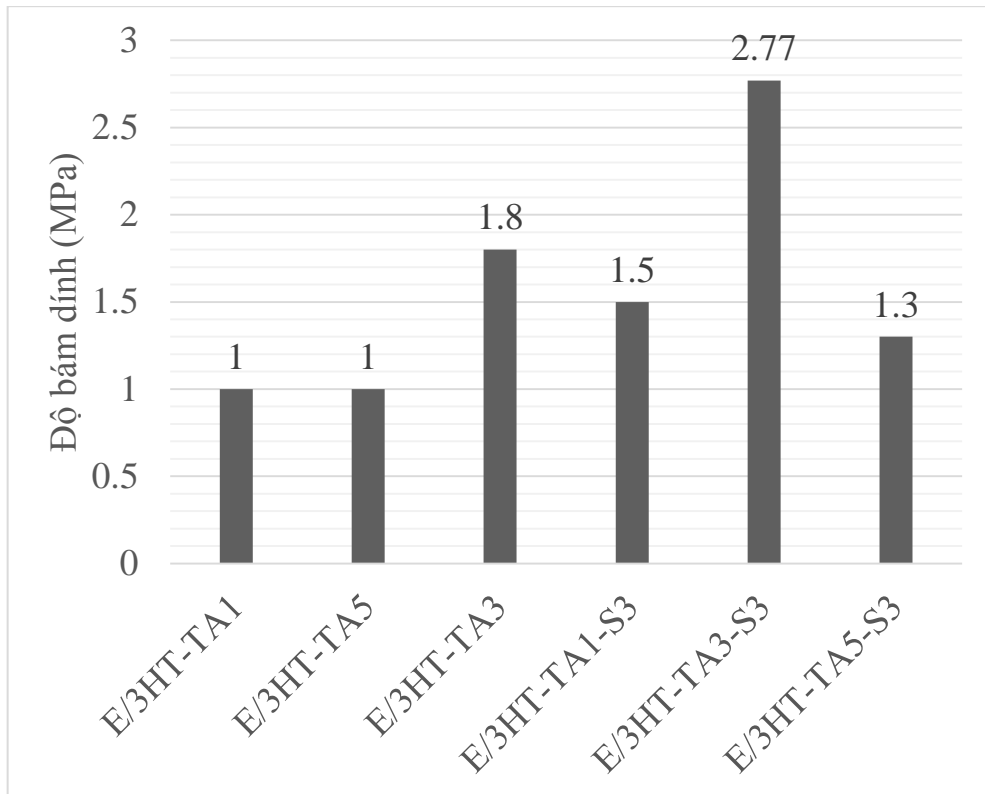
Bảng 3.4. Độ bám dính của lớp phủ epoxy/HT có và không biến tính

Tên mẫu	Độ bám dính (MPa)
E0	0,76
E/3HT0	1
E/3HT-TA1	1
E/3HT-TA3	1,8
E/3HT-TA5	1
E/3HT-TA1-S3	1,5
E/3HT-TA3-S3	2,77
E/3HT-TA5-S3	1,3

Ở cùng một hàm lượng, mẫu HT biến tính TA và HT biến tính TA + TMSPM đã cải thiện độ bám dính của lớp phủ epoxy tốt hơn so với HT không biến tính (Hình 3.14).



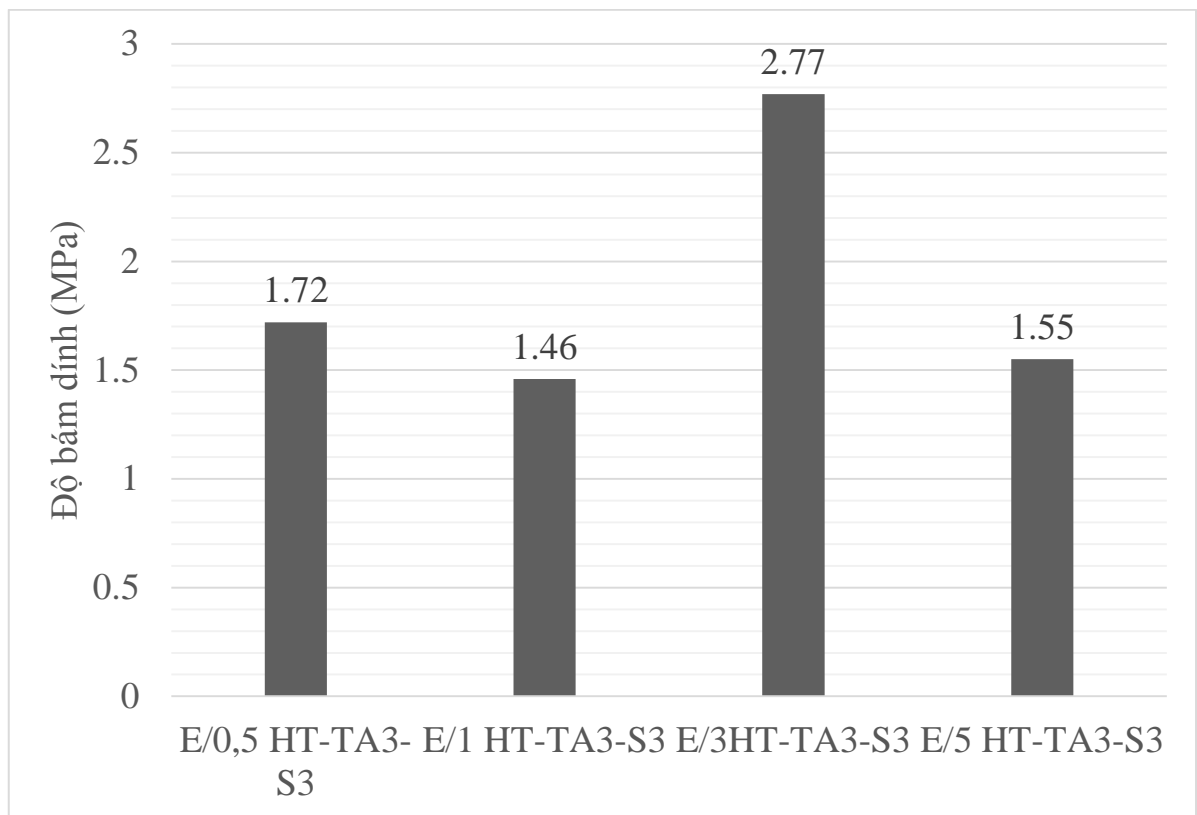
Hình 3.14. Độ bám dính của lớp phủ epoxy ban đầu và lớp phủ epoxy chứa HT, HT-TA3 và HT-TA3-S3 ở hàm lượng 3 %kl.



Hình 3.15. Độ bám dính của lớp phủ epoxy chứa HT biến tính với các hàm lượng TA khác nhau

Hàm lượng TA biến tính cũng ảnh hưởng đến độ bám dính của lớp phủ epoxy (Hình 3.15). Có thể thấy lớp phủ epoxy chứa 3 % HT biến tính 3 % TA có độ bám dính tốt hơn so với các hàm lượng khác. Điều này có thể do mẫu HT-TA3 và HT-TA3-S3 phân tán tốt trong nền epoxy, giúp cải thiện độ bám dính của lớp phủ epoxy với nền thép.

Các mẫu HT biến tính TA + TMSPM có khả năng cải thiện độ bám dính của lớp phủ epoxy với nền thép tốt hơn so với mẫu HT biến tính TA (Hình 3.15). Ví dụ, ở cùng hàm lượng 3 % hạt, mẫu epoxy/3HT-TA3 có độ bám dính là 1,8 MPa (tăng 136,8 % so với nền epoxy) trong khi mẫu epoxy/3HT-TA3-S3 có độ bám dính là 2,77 MPa (tăng 264,5 % so với nền epoxy). Điều này có thể do sự biến tính đồng thời với TA+TMSPM làm thay đổi hình dạng của các hạt HT cũng như thay đổi bề mặt và các nhóm chức trên bề mặt của các hạt HT, làm cho các hạt HT biến tính TA + TMSPM phân tán và tương tác tốt với nền epoxy, tăng khả năng bám dính của lớp phủ với nền thép.



Hình 3.16. Độ bám dính của lớp phủ epoxy chứa HT biến tính với các hàm lượng hạt khác nhau

Khi thay đổi hàm lượng hạt HT-TA3-S3, độ bám dính của lớp phủ cũng bị ảnh hưởng (Hình 3.16). Độ bám dính của lớp phủ đạt giá trị lớn nhất là 2,77 MPa tại hàm lượng 3 %kl hạt HT-TA3-S3 cho thấy ở hàm lượng này, các hạt HT biến tính phân tán và tương tác tốt nhất.

3.2.2. Độ cứng tương đối

Bảng 3.5 trình bày kết quả xác định độ cứng tương đối của lớp phủ epoxy và lớp phủ epoxy/HT có và không biến tính. Lớp phủ epoxy có độ cứng tương đối là 373. Lớp phủ epoxy chứa 3 %kl HT không biến tính có độ cứng tương đối là 376. Độ cứng tương đối của lớp phủ epoxy chứa hạt HT biến tính TA thấp hơn so với nền epoxy cũng như nền epoxy chứa các hạt HT không biến tính. Điều này là do ảnh hưởng của kích thước hạt đến độ cứng của lớp phủ. Các hạt HT biến tính TA có kích thước lớn (như thảo luận ở phần ảnh SEM phía trên), do đó làm giảm độ cứng tương đối của lớp phủ.

Bảng 3.5. Độ cứng tương đối của lớp phủ epoxy/HT có và không biến tính

Tên mẫu	Độ cứng tương đối
E0	373
E/3HT0	376
E/3HT-TA1	359
E/3HT-TA3	345
E/3HT-TA5	363
E/3HT-TA1-S3	384
E/3HT-TA3-S3	397
E/3HT-TA5-S3	387
E/0,5 HT-TA3-S3	344
E/1 HT-TA3-S3	372
E/5 HT-TA3-S3	298

Các hạt HT biến tính TA + TMSPM đều cải thiện độ cứng của nền epoxy. Cụ thể, mẫu epoxy chứa 3 %kl hạt HT-TA1-S3, HT-TA3-S3 và HT-TA5-S3 có độ cứng tương đối đạt 384, 397 và 387, cao hơn so với epoxy và epoxy/3HT0. Sự cải thiện nhẹ độ cứng tương đối của nền epoxy có thể do các hạt HT biến tính TA + TMSPM đã tương tác và phân tán tốt trong nền epoxy do sự có mặt của silan TMSPM có vai trò như cầu nối giữa nền epoxy với hạt HT. Khi thay đổi hàm lượng hạt HT biến tính TA + TMSPM, độ cứng tương đối của lớp phủ có bị ảnh hưởng. Độ cứng tương đối của lớp phủ đạt cực đại tại hàm lượng 3 %kl HT-TA3-S3 nhờ khả năng phân tán đồng đều của HT-TA3-S3 trong nền epoxy.

3.2.3. Độ bền va đập

Kết quả xác định độ bền va đập của lớp phủ epoxy trong Bảng 3.6 cho thấy HT có và không biến tính không ảnh hưởng nhiều đến độ bền va đập của epoxy do bản thân epoxy có độ bền va đập rất tốt, ≥ 200 kg.cm.

Bảng 3.6. Độ bền va đập của lớp phủ epoxy/HT có và không biến tính

Tên mẫu	Độ bền va đập (kg.cm)
E0	≥ 200
E/3HT0	≥ 200
E/3HT-TA1	≥ 200
E/3HT-TA3	≥ 200
E/3HT-TA5	≥ 200
E/3HT-TA1-S3	≥ 200
E/3HT-TA3-S3	≥ 200
E/3HT-TA5-S3	≥ 200

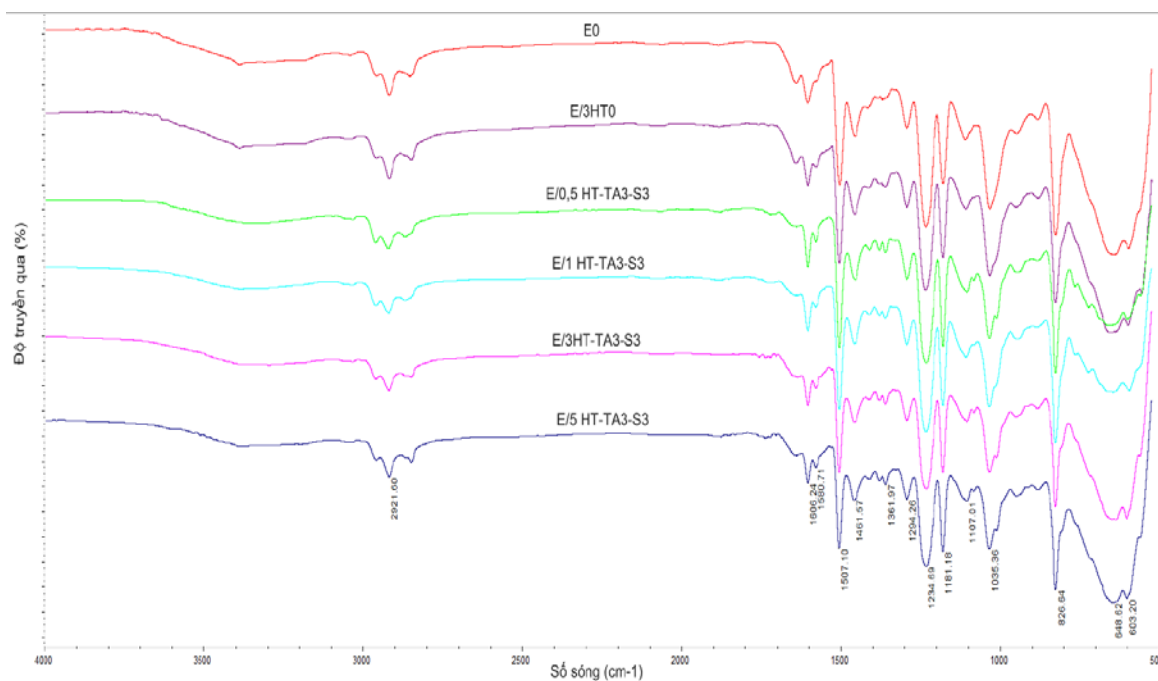
3.2.4. Góc tiếp xúc

Hình 3.17 trình bày góc tiếp xúc của lớp phủ epoxy có và không chứa HT có và không biến tính. Lớp phủ epoxy ban đầu có góc tiếp xúc $72,5^\circ$. Lớp phủ E/3HT-TA3 có góc tiếp xúc $61,6^\circ$. Lớp phủ E/3HT-TA3-S3 có góc tiếp

xúc $53,8^\circ$. Kết quả này cho thấy bề mặt của lớp phủ epoxy trở nên ưa nước hơn khi đưa vào phụ gia HT biến tính. Điều này có thể do sự tăng số lượng nhóm phân cực trong lớp phủ epoxy chứa phụ gia HT biến tính do HT biến tính có chứa nhiều nhóm phân cực [90]. Sự tăng tính ưa nước của bề mặt lớp phủ làm tăng khả năng tương tác của lớp phủ với nền thép, do đó tăng khả năng bám dính của lớp phủ với nền thép [91]. Điều này giải thích cho sự cải thiện đáng kể độ bám dính của lớp phủ như thảo luận ở trên.

3.2.5. Phổ hồng ngoại

Phổ IR của lớp epoxy có và không chứa HT có và không biến tính được trình bày trên Hình 3.17. Trên phổ IR của epoxy xuất hiện các pic đặc trưng cho dao động của các liên kết C-H, vòng benzene, vòng epoxy của epoxy và liên kết C-N của chất đóng rắn polyamit. Khi đưa HT có và không biến tính vào nền epoxy xuất hiện các pic mới đặc trưng cho dao động của nhóm O-H và CO_3^{2-} trong HT, nhóm C=O, C=C trong silan TMSPM trong HT biến tính (Bảng 3.7). Vị trí các pic đặc trưng cho dao động của các liên kết C-H, C=C, C-O có sự dịch chuyển nhẹ cho thấy HT biến tính đã tương tác với nền epoxy thông qua các tương tác lưỡng cực và liên kết hydro giữa các nhóm OH, TA và TMSPM trên bề mặt của HT với vòng epoxy trong cấu trúc của epoxy.



Hình 3.17. Phổ IR của các lớp phủ epoxy có và không chứa HT có và không biến tính





Bảng 3.7. Số sóng đặc trưng cho một số dao động của epoxy và lớp phủ epoxy/HT có và không biến tính

Mẫu	Dao động (cm ⁻¹)						
	C-H	C=C (vòng benzene)	C-O (vòng epoxy)	C-N (chất đóng rắn)	O-H (HT)	CO ₃ ²⁻ (HT)	C=O, C=C (TMSPM)
E0	2921, 1459	1606	1235 1180 1035	1505	-	-	-
E/3HT0	2921 1460	1605	1236 1180 1034	1506	3390 1639	1362	-
E/0,5HT- TA3-S3	2924 1458	1606	1234 1180 1035	1506	3348 1652	1361	1720, 1580
E/1HT- TA3-S3	2924 1459	1606	1236 1181 1035	1506	3389 1648	1361	1720 1571
E/3HT- TA3-S3	2922 1461	1606	1234 1181 1034	1507	3395 1644	1361	1729 1580
E/5HT- TA3-S3	2921 1461	1606	1234 1181 1035	1507	3382 1648	1361	1724 1580

3.2.6. Khả năng bảo vệ chống ăn mòn thép

Hình 3.18 là hình ảnh lớp phủ epoxy và lớp phủ epoxy/HT có và không biến tính trước và sau 168 giờ thử nghiệm phun mù muối trung tính. Có thể thấy các mẫu đều bị gỉ tại đường rạch, vết rỉ không phát triển rộng ra vùng ngoài đường rạch. Điều này có thể giải thích bởi ẩm, hơi nước và ion Cl⁻ đã tấn công vào polyme tại đường rạch. Nó gây ra phản ứng làm đứt gãy các liên

kết của polyme trong lớp phủ cũng như làm khuếch tán các tác nhân ức chế ăn mòn ra khỏi lớp phủ, làm giảm hiệu quả bảo vệ nền thép của lớp phủ epoxy. Các ion Cl^- tấn công vào bên trong bề mặt thép qua các vết rạch làm cho nền thép cũng bị ăn mòn và sinh ra các gỉ sắt màu nâu đỏ [92].

Mẫu	Trước thử nghiệm phun mù muối trung tính	Sau 168 giờ thử nghiệm phun mù muối trung tính
E0		
E/3HT0		

E/0,5HT- TA3-S3		
E/1HT- TA3-S3		
E/3HT- TA3-S3		



Hình 3.18. Hình ảnh lớp phủ epoxy/HT có và không biến tính trước và sau 168 giờ thử nghiệm phun mù muối trung tính

Ở các hàm lượng HT-TA3-S3 khác nhau, các nền thép được phủ bởi lớp phủ đều bị ăn mòn. Tuy nhiên, riêng mẫu lớp phủ epoxy chứa 5 %kl HT-TA3-S3, quan sát thấy hiện tượng lớp phủ bị phồng rộp và bong ra khỏi nền thép. Điều này có thể do ở hàm lượng 5 %kl HT-TA3-S3, các hạt này kết tụ lại với nhau, tạo ra các khuyết tật trong cấu trúc lớp phủ, dẫn đến khả năng bảo vệ chống ăn mòn thép của lớp phủ bị giảm. Sự tấn công của ẩm, hơi nước và ion Cl⁻ vào lớp phủ cũng làm giảm tính chất cơ học của lớp phủ.

Bảng 3.8. Độ rộng vết gỉ của lớp phủ epoxy/HT có và không biến tính sau 168 giờ thử nghiệm phun mù muối trung tính

Tên mẫu	Độ rộng vết gỉ (mm)	Khả năng chống ăn mòn theo ASTM D1654-08
Epoxy	0,852 ± 0,002	8
E/3HT0	0,889 ± 0,016	8
E/0,5HT-TA3-S3	0,896 ± 0,001	8
E/1HT-TA3-S3	0,875 ± 0,008	8
E/3HT-TA3-S3	0,831 ± 0,012	8
E/5HT-TA3-S3	Không xác định được (mẫu bị bong ra khỏi nền thép)	-

Diện tích vết gỉ của các mẫu lớp phủ thử nghiệm được lấy trung bình của 10 lần đo tại các điểm trên chữ X trên mẫu thử nghiệm. Giá trị diện tích vết gỉ của các mẫu lớp phủ epoxy/HT có và không biến tính được trình bày trên Bảng 3.8. Có thể thấy độ rộng vết gỉ của các mẫu lớp phủ sau 168 giờ thử nghiệm phun mù muối trung tính có sự khác biệt nhau. Mẫu E/3HT-TA3-S3 có độ rộng vết gỉ thấp nhất, $0,831 \pm 0,012$ mm, cho thấy mẫu này có khả năng chống ăn mòn tốt hơn so với các mẫu còn lại. Khả năng chống ăn mòn của các mẫu này đạt mức 8 theo tiêu chuẩn ASTM D1654-08.

Để đánh giá chính xác hơn khả năng bảo vệ chống ăn mòn của các lớp phủ epoxy chứa các hạt HT biến tính ở các hàm lượng khác nhau, tiến hành xác định độ bám dính của lớp phủ sau 168 giờ thử nghiệm phun mù muối trung tính (Bảng 3.9).

Bảng 3.9. Độ bám dính của lớp phủ epoxy/HT có và không biến tính sau thử nghiệm phun mù muối trung tính

Tên mẫu	Độ bám dính (MPa)	% suy giảm
E/3HT0	0,60	40,00
E/0,5HT-TA3-S3	0,85	50,58
E/1HT-TA3-S3	1,10	24,66
E/3HT-TA3-S3	1,97	28,88
E/5HT-TA3-S3	Không xác định được (mẫu bị bong ra khỏi nền thép)	-

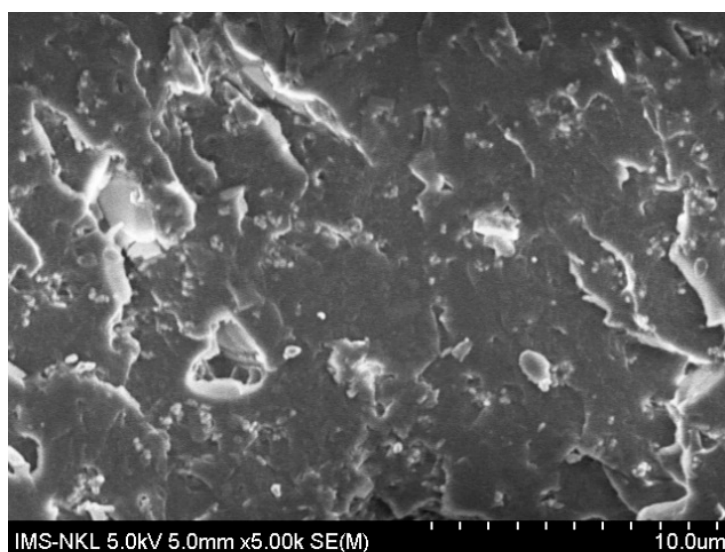
Có thể thấy độ bám dính của lớp phủ giảm đáng kể sau 168 giờ thử nghiệm phun mù muối trung tính. Mẫu E/0,5HT-TA3-S3 bị suy giảm độ bám dính nhiều nhất. Điều này có thể do ở hàm lượng nhỏ, hạt HT biến tính không phát huy tốt được hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn. Ở cùng hàm lượng 3 %kl, lớp phủ epoxy chứa hạt HT-TA3-S3 có độ suy giảm độ bám dính thấp hơn so với lớp phủ epoxy chứa hạt HT không biến tính. Như vậy, các hạt HT-TA3-S3 đã cải thiện khả năng bảo vệ chống ăn mòn thép của lớp phủ epoxy tốt hơn so với các hạt HT không biến tính.

3.2.7. Hình thái cấu trúc

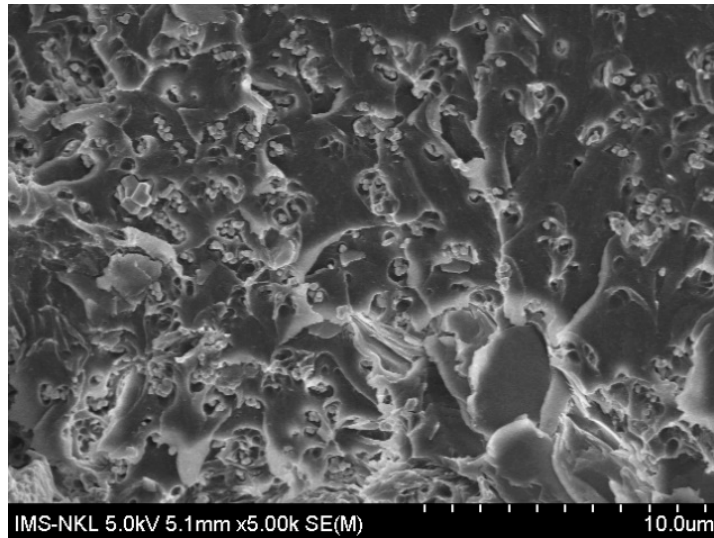
Các Hình 3.19 - 3.21 là các ảnh SEM chụp bề mặt đứt gãy (bề mẫu trong môi trường nito lỏng) của lớp phủ epoxy/HT có và không biến tính ở các độ phóng đại khác nhau. Quan sát Hình 3.19 có thể thấy HT không biến tính có bị kết tụ lại với nhau khi phân tán trong nền epoxy. Kích thước hạt cơ bản của hạt HT trong nền epoxy khoảng 100-200 nm, kích thước hạt kết tụ khoảng 500 nm – 1 μ m.

Quan sát ảnh SEM chụp bề mặt đứt gãy của lớp phủ epoxy/3 %kl HT-TA3 (E/3HT-TA3) trên Hình 3.20, có thể thấy các hạt HT-TA3 kết tụ lại với nhau trong nền epoxy. Kích thước hạt cơ bản của hạt HT-TA3 trong nền epoxy khoảng 100-300 nm, kích thước cụm kết tụ trong nền epoxy khoảng 2 μ m.

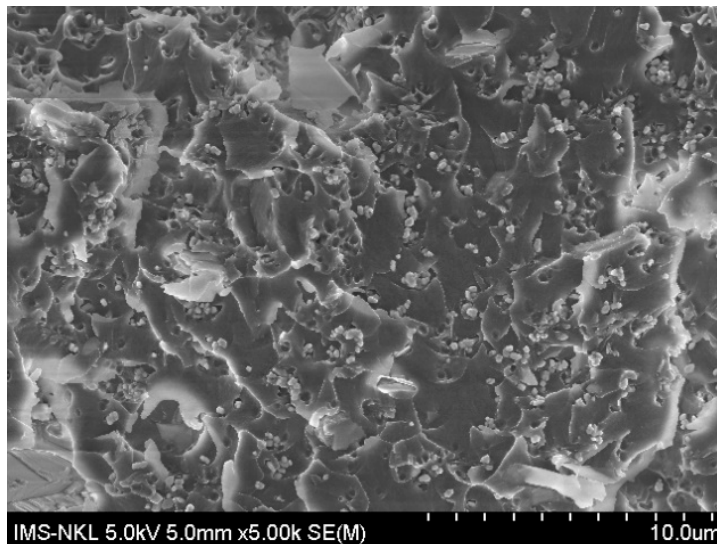
Đối với mẫu E/3HT-TA3-S3, các hạt HT-TA3-S3 cũng bị kết tụ khi phân tán trong nền epoxy, tuy nhiên kích thước cụm kết tụ chỉ khoảng 500 nm. Mẫu hạt HT-TA3-S3 bám dính với nhựa nền epoxy tốt hơn vì khi mẫu bị bẻ gãy trong môi trường nito lỏng, các hạt HT-TA3-S3 để lại các lỗ trống trên bề mặt đứt gãy của lớp phủ epoxy có kích thước nhỏ hơn so với các hạt HT-TA3, trong khi các hạt HT hầu như không để lại lỗ trống trên nền epoxy. Điều này góp phần giải thích cho sự cải thiện tính chất cơ học của lớp phủ epoxy khi sử dụng hạt HT-TA3-S3 như thảo luận ở trên.



Hình 3.19. Ảnh SEM chụp bề mặt đứt gãy của lớp phủ epoxy/HT không biến tính (E/3HT0)



Hình 3.20. Ảnh SEM chụp bề mặt đứt gãy của lớp phủ epoxy/HT biến tính TA
(E/3HT-TA3)



Hình 3.21. Ảnh SEM chụp bề mặt đứt gãy của lớp phủ epoxy/HT biến tính TA
+ TMSPM (E/3HT-TA3-S3)

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

KẾT LUẬN

- Đã biến tính thành công hạt hydrotalcit bằng axit tannic và hợp chất silan TMSPM. Sự xuất hiện của các pic mới đặc trưng cho các nhóm chức của TA và TMSPM trên phổ IR cho thấy TA và TMSPM đã được ghép lên bề mặt của HT. Sau khi biến tính, hình thái hạt, điện thế bề mặt, khả năng phân bố trong nước, góc tiếp xúc của HT có sự thay đổi đáng kể, tuy nhiên, cấu trúc tinh thể hầu như không thay đổi.

- Các hạt HT biến tính TA + TMSPM đã cải thiện độ bám dính, độ cứng và khả năng bảo vệ chống ăn mòn thép cho lớp phủ epoxy so với HT không biến tính. Đã tìm được hàm lượng thích hợp của hạt HT biến tính TA + TMSPM là 3 %kl hạt HT biến tính 3 % TA + 3 % TMSPM. Lớp phủ epoxy chứa 3 %kl hạt HT-TA3-S3 có độ bám dính đạt 2,77 MPa, độ cứng tương đối đạt 397, độ bền va đập ≥ 200 kg.cm, góc tiếp xúc đạt $53,8^\circ$. Các hạt HT-TA3-S3 phân tán trong nền epoxy khá đồng đều với kích thước khoảng 200-500 nm. Độ rộng vết gỉ của mẫu epoxy chứa 3 %kl hạt HT-TA3-S3 sau 168 giờ thử nghiệm phun mù muối trung tính là $0,831 \pm 0,012$ mm tương ứng với tốc độ ăn mòn ở mức 8 theo tiêu chuẩn ASTM D1654-08. Độ bám dính của lớp phủ suy giảm 28,88 % sau 168 giờ thử nghiệm phun mù muối trung tính.

KIẾN NGHỊ

Cần tiếp tục nghiên cứu các tính chất điện hóa để có thể ứng dụng lớp phủ epoxy/HT biến tính hữu cơ trong bảo vệ chống ăn mòn kim loại.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. George Wypych., 2015, Mechanisms of UV stabilization, *Handbook of UV Degradation and Stabilization*, pp. 37–65.
2. Kim T., Sahimi M., Tsotsis T., 2009, The preparation and characterisation of hydrotalcite micromembranes, *Chem Eng Sci*, 64, pp. 90 –1585.
3. Va'gvc'olgyi V., Palemr S., Kristo'f J., Frost R., Horva'th E., 2008, Mechanism of hydrotalcite decomposition: a controlled rate thermal analysis study, *J Colloid Interface Sci*, 318, pp. 8–302.
4. Young Z., Rodriguez A., 2002, Hydrotalcite-like compounds as adsorbents for carbon dioxide, *Energy Convers Manage*, 43, 76–1865.
5. Michalik A., Serwicka E., Bahranowski K., Gawel A., Tokarz M., Nilsson J., 2008, Mg,Al-hydrotalcite-like compounds as traps for contaminants of paper furnishes, *Appl Clay Sci*, 39, pp. 86–97.
6. Lin J., Uan J., 2009, Formation of Mg,Al-hydrotalcite conversion coating on Mg alloy in aqueous $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ and corresponding protection against corrosion by the coating, *Corros Sci*, 51(5), pp. 8–1181.
7. X. Sun., S.K. Dey., 2015, Insights into the Synthesis of Layered Double Hydroxide (LDH) Nanoparticles: Part 2. *Formation Mechanisms of LDH*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 458, pp. 160-168. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2015.06.025>.
8. Boi An Tran, Huynh Thanh Linh Duong, Thi Xuan Hang To, and Thanh Thao Phan, 2021, Synthesis and characterization of polyaniline– hydrotalcite– graphene oxide composite and application in polyurethane coating, *RSC Adv*, 11, 31572.
9. Ubong Eduok., Jerzy Szpunar., Eno Ebenso., 2019, Synthesis and characterization of anticorrosion zirconia/acrylic nanocomposite resin coatings for steel, *Prog. Org. Coat*, 137, 105337.
10. F. Garibay-Martínez., M.G. Syamala Rao., O. Cortazar-Martínez., A. Hurtado-Macías., M.A. Quevedo-Lopez., R. Ramírez-Bon., 2021, Optical., mechanical and dielectric properties of sol-gel PMMA-GPTMS-ZrO₂ hybrid thin films with variable GPTMS content, *J. Non-Cryst. Solids*, 563, 120803.
11. Manawwer Alam., Naser M Alandis., 2014, Tannic acid-modified fatty amide anticorrosive coatings from *Pongamia glabra* oil, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 61 (4), pp. 232-240. 10.1108/ACMM-01-2013-1234.

12. Thangaraj Baskaran., Jayaraj Christopher and Ayyamperumal Sakthivel., 2015, Progress on layered hydrotalcite (HT) materials as potential support and catalytic materials, *RSC Adv.* 5, pp. 98853-98875.
13. Qiang Wang., Hui Huang Tay., Zhanhu Guo., Luwei Chen., Yan Liu., Jie Chang., Ziyi Zhong., Jizhong Luo., Armando Borgna., 2012, Morphology and composition controllable synthesis of Mg–Al–CO₃ hydrotalcites by tuning the synthesis pH and the CO₂ capture capacity, *Applied Clay Science*, 55, pp. 18-26.
14. Rama Kumar Allada., Alexandra Navrotsky., Hillary Thompson Berbeco., William H. Casey., 2002, Thermochemistry and aqueous solubilities of hydrotalcite-like solids, *Science*, 296 (5568), pp. 721-723.
15. Nora A. Comelli., María L. Ruiz., Nora A. Merino., Ileana D. Lick., E. Rodríguez-Castellón., 2013, Preparation and characterisation of calcined Mg/Al hydrotalcites impregnated with alkaline nitrate and their activities in the combustion of particulate matter, *Applied Clay Science* 80–81, pp. 426–432
16. W. R. W. Ahmad., M. H. Mamat., A. S. Zoolfakar., Z. Khusaimi., M. Rusop., 2016, A Review on Hematite α -Fe₂O₃ Focusing on Nanostructures, Synthesis Methods and Applications, *2016 IEEE Student Conference on Research and Development (SCOReD)*.
17. Bayu Wiyantoko., Puji Kurniawati., Tri Esti Purbaningias., Is Fatimah., 2015, Synthesis and Characterization of Hydrotalcite at Different Mg/Al Molar Ratios, *Procedia Chemistry*, 17, pp. 21-26.
18. Lutfia Isna Ardhayanti., Sri Juari Santosa., 2016, Synthesis of Magnetite-Mg/Al Hydrotalcite and Its Application as Adsorbent for Navy Blue and Yellow F3G Dyes, *Procedia Engineering*, 148, pp. 1380-1387.
19. Basąg, S., Piwowarska, Z., Kowalczyk, A., Węgrzyn, A., Baran, R., Gil, B., Chmielarz, L., 2016, Cu-Mg-Al hydrotalcite-like materials as precursors of effective catalysts for selective oxidation of ammonia to dinitrogen — The influence of Mg/Al ratio and calcination temperature, *Applied Clay Science*, 129, pp. 122–130. doi:10.1016/j.clay.2016.05.019
20. Heraldry, E., Nugrahaningtyas, K. D., Sanjaya, F. B., Darajat, A. A., Handayani, D. S., & Hidayat, Y., 2016, Effect of reaction time and (Ca+Mg)/Al molar ratios on crystallinity of Ca-Mg-Al layered double

Hydroxide. IOP Conference Series: *Materials Science and Engineering*, 107, 012025. doi:10.1088/1757-899x/107/1/012025

21. Zhang, M. L., Gao, Y., & Li, L. F., 2011, Hydrothermal Synthesis and Characterization of Ca-Mg-Al Hydrotalcite-Like Compounds. *Advanced Materials Research*, pp. 287-290, 569–572.

doi:10.4028/www.scientific.net/amr.287-290.569

22. Jabłońska, M., Nothdurft, K., Nocuń, M., Girman, V., & Palkovits, R., 2017, Redox-performance correlations in Ag–Cu–Mg–Al, Ce–Cu–Mg–Al, and Ga–Cu–Mg–Al hydrotalcite derived mixed metal oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 207, pp. 385–396.

doi:10.1016/j.apcatb.2017.01.079

23. Nghiên cứu tổng hợp vật liệu Hydroxit lớp kép Mg-Al (Mg-Al Ldh) ứng dụng để xử lý nitrit trong nước sinh hoạt,

<https://www.most.gov.vn/vn/Pages/chitiettin.aspx?IDNews=17266>

24. Trần Thị Hương, 2011, *Tổng hợp và xác định các đặc trưng của một số hydroxide cấu trúc lớp kép ứng dụng trong xử lý môi trường*, Luận văn Thạc sĩ khoa học, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

25. Ngô Minh Đức, 2014, Tổng hợp Mg-Al hydrotalcite ứng dụng để hấp phụ ion Cd^{2+} trong nước, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Đại học Đà Nẵng*, Số 9 (82), tr. 43-46.

26. N. K. Diệu Hồng and H. N. Dũng, 2015, Nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng hệ xúc tác hydrotalcite hai thành phần Mg-Al cho phản ứng decarboxyl hóa dầu dừa thu hydrocacbon, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, 52 (6), tr. 755–764.

27. Lê Minh Tiến, 2016, *Nghiên cứu chế tạo xúc tác hydrotalcite chứa Al, Mg, Co và thăm dò ứng dụng cho phản ứng deoxy hóa dầu ăn thải thu nhiên liệu*, Luận văn Thạc sĩ, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

28. Lê Thanh Sơn, Trần Thị Trang, Nguyễn Trần Điện, Nguyễn Trần Dũng, Trần Thu Hương, Nguyễn Trung Dũng, 2020, Đặc trưng hóa lý và khả năng phân hủy chất màu của vật liệu hydroxit lớp kép Fe-Co được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa, *Tạp chí Môi trường số Chuyên đề Tiếng Việt IV*.

29. Zhu, J., Yuan, P., He, H., Frost, R., Tao, Q., Shen, W., & Bostrom, T., 2008, In situ synthesis of surfactant/silane-modified hydrotalcites. *Journal of*

- Colloid and Interface Science, 319(2), pp. 498–504.
doi:10.1016/j.jcis.2007.11.037
30. Tao, Q., Yuan, J., Frost, R. L., He, H., Yuan, P., & Zhu, J., 2009, Effect of surfactant concentration on the stacking modes of organo-silylated layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, 45(4), pp. 262–269.
doi:10.1016/j.clay.2009.06.007
31. Tao, Q., He, H., Frost, R. L., Yuan, P., & Zhu, J., 2009, Nanomaterials based upon silylated layered double hydroxides. *Applied Surface Science*, 255(7), pp. 4334–4340. *doi:10.1016/j.apsusc.2008.11.030*
32. Tao, Q., He, H., Frost, R. L., Yuan, P., & Zhu, J., Thermal decomposition of silylated layered double hydroxides. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 101(1) (2010) 153–159. *doi:10.1007/s10973-009-0548-8*.
33. Park, A.-Y., Kwon, H., Woo, A. J., & Kim, S.-J., 2005, Layered Double Hydroxide Surface Modified with (3-aminopropyl)triethoxysilane by Covalent Bonding. *Advanced Materials*, 17(1), pp. 106–109.
doi:10.1002/adma.200400135
34. Wypych, F., Bail, A., Halma, M., Nakagaki, S., 2005, Immobilization of iron (III) porphyrins on exfoliated Mg–Al layered double hydroxide, grafted with (3-aminopropyl)triethoxysilane. *J. Catal.* 234 (2), pp. 431–437
35. Li, L., Qian, Y., Han, H., Qiao, P., & Zhang, H., 2020, Effects of functional intercalation and surface modification on the flame retardant performance of EVA/LDHs composites. *Polymers and Polymer Composites*, 096739112093817. *doi:10.1177/0967391120938174*.
36. Manzi-Nshuti, C., Songtipya, P., Manias, E., Jimenez-Gasco, M. M., Hossenlopp, J. M., & Wilkie, C. A., 2009, Polymer nanocomposites using zinc aluminum and magnesium aluminum oleate layered double hydroxides: Effects of LDH divalent metals on dispersion, thermal, mechanical and fire performance in various polymers. *Polymer*, 50(15), pp. 3564–3574.
doi:10.1016/j.polymer.2009.06.014.
37. Lv, S., Yuan, Y., & Shi, W., 2009, Strengthening and toughening effects of layered double hydroxide and hyperbranched polymer on epoxy resin. *Progress in Organic Coatings*, 65(4), pp. 425–430.
doi:10.1016/j.porgcoat.2009.03.006

38. Qining Wang., Quanwang Yan., Yu Zhao., Jie Ren and Ning Ai., 2022, Preparation of Amine-Modified Cu-Mg-Al LDH Composite Photocatalyst, *Nanomaterials* 12 127. <https://doi.org/10.3390/nano12010127>.
39. Rita B. Figueira., 2020, Hybrid sol–gel coatings for corrosion mitigation: A critical review, *Polymers* 12, 689. [doi:10.3390/polym12030689](https://doi.org/10.3390/polym12030689).
40. Sáng chế CN102134424B, 2011, Uvioresistant styrene acrylic exterior wall coating, Shenyang Jianzhu University.
41. Zhang F., Liu ZG., Zeng RC., Li SQ., Cui HZ., Song L., Han EH., 2014, Corrosion Resistance of Mg–Al-LDH Coating on Magnesium Alloy AZ31, *Surf. Coat. Technol.* 258, pp. 1152–1158.
42. Poznyak SK., Tedim J., Rodrigues LM., Salak AN., Zheludkevich ML., Dick LFP., Ferreira MGS., 2009, *Novel inorganic host layered double hydroxides intercalated with guest organic inhibitors for anticorrosion applications*, *Appl. Mater. Interfaces*, 1 (10), pp. 2353–2362.
43. Buchheit RG., Guan H., 2004, Formation and characteristics of Al-Zn hydrotalcite coatings on galvanized steel, *J. Coat. Technol. Res.* 1, pp. 277–290.
44. Williams G., McMurray HN., 2004, Inhibition of filiform corrosion on polymer coated AA2024-T3 by hydrotalcite-like pigments incorporating organic anions, *Electrochem. Solid State Lett.* 7, pp. B13–B15.
45. Mahajanam PV., Buchheit RG., 2008, Characterization of inhibitor release from Zn-Al-[V₁₀O₂₈]⁶⁻ hydrotalcite pigments and corrosion protection from hydrotalcite- pigmented epoxy coatings, *Corrosion* 64. Pp. 230–240.
46. Zheludkevich ML., Poznyak SK., Rodrigues LM., Raps D., Hack T., Dick LFP., Nunes T., Ferreira MGS., 2010, Active protection coatings with layered double hydroxide nanocontainers of corrosion inhibitor, *Corros. Sci.*, 52, pp. 602–611.
47. Wang, N., Gao, H., Zhang, J., Li, L., Fan, X., & Diao, X., 2019, Anticorrosive waterborne epoxy (EP) coatings based on sodium tripolyphosphate-pillared layered double hydroxides (STPP-LDHs). *Progress in Organic Coatings*, 135, pp. 74-81. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.04.055>
48. Li D., Wang F., Yu X., Wang J., Liua Q., Yang P., He Y., Wang Y., Zhang M., 2011, Anticorrosion Organic Coating with Layered Double

Hydroxide Loaded with Corrosion Inhibitor of Tungstate, *Prog. Org. Coat.* 71, pp. 302–309.

49. Tedim J., Kuznetsova A., Salak AN., Montemor F., Snihirova D., Pilz M., Zheludkevich ML., Ferreira MGS., 2012, Zn–Al layered double hydroxides as chloride nanotraps in active protective coatings, *Corros. Sci.* 55, pp. 1–4.

50. *Sáng chế CN1715349A*, 2006, Process for preparing water polyurethane/hydrotalcite composite paint with anti-ultraviolet property, *Beijing University of Chemical Technology*.

51. Wang, L., Zong, Q., Sun, W., Yang, Z., & Liu, G., 2015. Chemical modification of hydrotalcite coating for enhanced corrosion resistance. *Corrosion Science*, 93, pp. 256–266. *doi:10.1016/j.corsci.2015.01.033*

52. Yang, Z., Polder, R., & Mol, A., 2017, Modified hydrotalcites as chloride scavengers and inhibitor release agents for improved corrosion protection of reinforced concrete. *Heron*, 62(2), pp. 61-83.

53. Álvarez, D., Collazo, A., Hernández, M., Nóvoa, X. R., & Pérez, C., 2010, Characterization of hybrid sol–gel coatings doped with hydrotalcite-like compounds to improve corrosion resistance of AA2024-T3 alloys. *Progress in Organic Coatings*, 67(2), pp. 152–160. *doi:10.1016/j.porgcoat.2009.10.014*

54. Hang TTX., Truc TA., Duong NT., Pebere N., Olivier MG., 2012, Layered double hydroxides as containers of inhibitors in organic coatings for corrosion protection of carbon steel, *Prog. Org. Coat.* 74, pp. 343–348.

55. Hang TTX., Truc TA., Duong NT., Vu PG., Hoang T., 2012, Preparation and characterization of nanocontainers of corrosion inhibitor based on layered double hydroxides, *Appl. Clay Sci.*, 67–68, pp. 18–25.

56. Hang TTX., Truc TA., Duong NT., Truc TA., Hoang T., Thanh DTM., Daopiset S., Boonplean A., 2015, Effects of hydrotalcite intercalated with corrosion inhibitor on cathodic disbonding of epoxy coatings, *J. Coat. Technol. Res.* 12 (2), pp. 375–383.

57. Nguyen Tuan Anh, Ngo Thi Hoa, To Thi Xuan Hang, Nguyen Thuy Duong, Trinh Anh Truc, 2017, Influence of hydrotalcite containing corrosion inhibitor modified by silane on corrosion protection performance of epoxy coating, *VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology* 33 (4), tr. 1-7.

58. Hang TTX, Anh NT, Truc TA, Truoc BV, Hoang T, Thanh DTM, Daopiset S, 2016, Synthesis of 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane modified hydrotalcite bearing molybdate as corrosion inhibitor for waterborne epoxy coating, *J. Coat. Technol. Res.* 13 (5), pp. 805–813.
59. John Hoffman., 2003, Epoxy resin producer raise prices steeply in response to escalating energy, feedstock-plastics, *Chemical Market Reporter* (31/3/2003).
60. Ningbo Today, 2001, *The proposed projects for international economic and technical cooperation in 2001, China* (3/2001).
61. Lê Xuân Hiền, Vũ Minh Hoàng, Nguyễn Thị Việt Triều, 2005, Nghiên cứu khâu mạch quang hóa của hệ khâu mạch quang trên cơ sở nhựa epoxy biến tính dầu thầu. II. Ảnh hưởng của hàm lượng chất khơi mào quang cation đến quá trình khâu mạch quang của hệ ETT39-6105-TAS, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, 43 (2B), tr. 131-136.
62. Phi Hung Dao, Thuy Chinh Nguyen, Anh Hiep Nguyen, Xuan Thai Nguyen, Thi Ngoc Lien Ly, Thi Huong Giang Hoang, Huu Toan Dao, Hoang Thai, 2022, Effect of zirconia nanoparticles modified by silane coupling agent on some properties of epoxy coating, *Vietnam Journal of Science and Technology* 60 (4), pp. 664-674.
63. Nguyễn Huy Tông, 2013, *Sổ tay kiến thức cơ bản về sơn*, Nhà xuất bản Bách Khoa, Hà Nội.
64. Song B., Yang L., Han L., Jia L., 2019, Metal ion-chelated tannic acid coating for hemostatic dressing, *Materials* 12, pp. 1803.
65. Wei S., Lin Y., Liao M., Zhou H., Li Y., 2012, Characterization and antioxidative properties of condensed tannins from the mangrove plant *aegiceras corniculatum*, *J. Appl. Polym. Sci.* 124, pp. 2463–2472.
66. Xu, W., Han, E., Wang, Z., 2019, Effect of tannic acid on corrosion behavior of carbon steel in NaCl solution. *J. Mater. Sci. Technol.* 35, pp. 64–75.
67. Zhang, S.F., Zhang, R.F., Li, W.K., Li, M.S., Yang, G.L., 2012, Effects of tannic acid on properties of anodic coatings obtained by micro arc oxidation on AZ91 magnesium alloy. *Surf. Coat. Technol.* 207, pp. 170–176.
68. Yang, J., Wang, L., Xie, A., Dai, X., Yan, Y., Dai, J., 2020, Facile surface coating of metal-tannin complex onto PVDF membrane with underwater

superoleophobicity for oil-water emulsion separation. *Surf. Coat. Technol.* 389, pp. 125630.

69. Chen, X., Li, G., Lian, J., Jiang, Q., 2009, Study of the formation and growth of tannic acid based conversion coating on AZ91D magnesium alloy. *Surf. Coat. Technol.* 204, pp. 736–747.

70. Hoffmann, K., Stratmann, M., 1993, The delamination of organic coatings from rusty steel substrates. *Corros. Sci.* 34, pp. 1625–1645.

71. Yang, W., Sousa, A.M.M., Thomas-Gahring, A., Fan, X., Jin, T., Li, X., 2016, Tomasula, P.M.; Liu, L. Electrospun polymer nanofibers reinforced by tannic acid/Fe⁺⁺⁺ complexes. **Materials** 9, pp. 757.

72. Singh, D., Yadav, S., 2008, Role of tannic acid based rust converter on formation of passive film on zinc rich coating exposed in simulated concrete pore solution. *Surf. Coat. Technol.* 202, pp. 1526–1542.

73. Qian, B., Hou, B., Zheng, M., 2013, The inhibition effect of tannic acid on mild steel corrosion in seawater wet/dry cyclic conditions. *Corros. Sci.* 72, pp. 1–9.

74. Jain, R., Sharma, A., Bhadu, M.K., Swarnkar, K., 2016, Synthesis of phosphorylated rust metamorphoses and its comparative corrosion study on steel samples simulated in different atmospheres. *Anti Corros. Methods Mater.* 63, pp. 316–326.

75. Nasrazadani, S., 1997, The application of infrared spectroscopy to a study of phosphoric and tannic acids interactions with magnetite (Fe₃O₄), goethite (α -FeOOH) and lepidocrocite (γ -FeOOH). *Corros. Sci.* 39, pp. 1845–1859.

76. Tan, K.W., Kassim, M.J., Oo, C.W., 2012, Possible improvement of catechin as corrosion inhibitor in acidic medium. *Corros. Sci.* 65, pp. 152–162.

77. Rahim, A.A., Rocca, E., Steinmetz, J., Kassim, M.J., 2008, Inhibitive action of mangrove tannins and phosphoric acid on pre-rusted steel via electrochemical methods. *Corros. Sci.* 50, pp. 1546–1550.

78. Behpour, M., Ghoreishi, S.M., Khayatkashani, M., Soltani, N., 2012, Green approach to corrosion inhibition of mild steel in two acidic solutions by the extract of punica granatum peel and main constituents. *Mater. Chem. Phys.* 131, pp. 621–633.

79. Zelinka, S.L., Stone, D.S., 2011, The effect of tannins and pH on the corrosion of steel in wood extracts. *Mater. Corros.* 62, pp. 739–744.
80. Yang Chen., Shiyu Li., Zhiyong Liu., Zixiao Wang., 2021, Anticorrosion property of alcohol amine modified phosphoric and tannic acid based rust converter and its waterborne polymer-based paint for carbon steel, *Coatings* 11(9), pp. 1091.
81. Parisa Gonbadi., Razieh Jalal., Batool Akhlaghinia., Maryam Sadat Ghasemzadeh., 2022, Tannic acid-modified magnetic hydrotalcite-based MgAl nanoparticles for the in vitro targeted delivery of doxorubicin to the estrogen receptor-overexpressing colorectal cancer cells, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 68, pp. 103026.
82. Shicheng Li., Shuang Wang., Xiaosheng Du., Haibo Wang., Xu Cheng., Zongliang Du., 2022, Waterborne polyurethane coating based on tannic acid functionalized Ce-MMT nanocomposites for the corrosion protection of carbon steel, *Progress in Organic Coatings*, 163, pp. 106613.
83. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3-Trimethoxysilyl-propyl-methacrylate#section=MeSH-Pharmacological-Classification>
84. Do Quang Tham, Ildoo Chung, Taeyoon Kim, Jiin Kang, Man Minh Tan, Nguyen Thi Kim Dung, Mai Duc Huynh, Tran Dai Lam, Nguyen Thuy Chinh, Bach Long Giang, Thai Hoang, 2020, Preparation, stabilization and characterization of 3-(methacryloyloxy) propyl trimethoxy silane modified colloidal nanosilica particles, *Colloids and Surfaces A*, 585, 124066.
85. Thuy-Chinh Nguyen, Tien-Dung Nguyen, Duc-Toan Vu, Duc-Phuong Dinh, Anh-Hiep Nguyen, Thi-Ngoc-Lien Ly, Phi-Hung Dao, Thi-Len Nguyen, Long-Giang Bach, and Hoang Thai, 2020, Modification of titanium dioxide nanoparticles with 3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate silane coupling agent, *Journal of Chemistry*, 2020, 1381407.
86. Phi Hung Dao, Tien Dung Nguyen, Thuy Chinh Nguyen, Anh Hiep Nguyen, Van Phuc Mac, Huu Trung Tran, Thi Lan Phung, Quoc Trung Vu, Dinh Hieu Vu, Thi Cam Quyen Ngo, Manh Cuong Vu, Vu Giang Nguyen, Dai Lam Tran, Hoang Thai, 2022, Assessment of some characteristics, properties of a novel waterborne acrylic coating incorporated TiO₂

nanoparticles modified with silane coupling agent and Ag/Zn zeolite ,
Progress in Organic Coatings, 163, 106641.

87. Phi Hung Dao, Thuy Chinh Nguyen, Thi Lan Phung, Tien Dung Nguyen, Anh Hiep Nguyen, Thi Ngoc Lan Vu, Quoc Trung Vu, Dinh Hieu Vu, Thi Kim Ngan Tran, Hoang Thai, 2021, Assessment of some characteristics, properties of zirconium dioxide nanoparticles modified with 3 - (trimethoxysilyl)propyl methacrylate silane coupling agent, *Journal of Chemistry*, 2021, 9925355.

88. M. Danaei., M. Dehghankhold., S. Ataei., F. Hasanzadeh Davarani., R. Javanmard., A. Dokhani., S. Khorasani., and M. R. Mozafari., 2018, Impact of particle size and polydispersity index on the clinical applications of lipidic nanocarrier systems, *Pharmaceutics*, 10(2), pp. 57.

89. M. A. Alsharif, J., Taha, M. R., & Ahmed Khan, T., 2017, Physical dispersion of nanocarbons in composites: a review, *Jurnal Teknologi*, 79(5), pp. 69-81. <https://doi.org/10.11113/jt.v79.7646>

90. Definitions for hydrophilicity, hydrophobicity, and superhydrophobicity: getting the basics right, *J. Phys. Chem. Lett.*, 5 (2014), pp. 686–688, <dx.doi.org/10.1021/jz402762h>.

91. Wicks Z. W., Jones, F. N., Pappas, S. P., and Wicks, D. A. 2007. Adhesion. Chapter 6 in *Organic Coatings: Science and Technology*, 3rd edition, John Wiley & Sons, Inc.; New Jersey, United States; pp. 121-136.

92. Lê Xuân Hiền, Lê Văn Cường, Đông Văn Thu, Lê Trọng Hậu, Nguyễn Thị Việt Triều, Tô Thị Xuân Hằng, Nguyễn Tuấn Dung, Nguyễn Thị Lê Hiền, Nguyễn Tuấn Anh, 2005, Một số kết quả nghiên cứu ăn mòn, suy giảm và bảo vệ vật liệu của Viện Kỹ thuật nhiệt đới trong giai đoạn 1995-2005, *Báo cáo Hội nghị khoa học kỷ niệm 30 năm thành lập Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam*, Hà Nội, 19/5, pp. 229-244.