

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

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

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Nguyễn Thị Vân Anh

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT MỘT SỐ TÍNH CHẤT
CỦA MÀNG PHỦ TRÊN CƠ SỞ NHỰA EPOXY GỐC NƯỚC VÀ
KHUNG CƠ KIM - ZIF**

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Hà Nội - 2025

BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Nguyễn Thị Vân Anh

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT MỘT SỐ TÍNH CHẤT
CỦA MÀNG PHỦ TRÊN CƠ SỞ NHỰA EPOXY GỐC NƯỚC VÀ
KHUNG CƠ KIM - ZIF**

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Hóa hữu cơ

Mã số: 8 44 01 14

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

1. TS. Đỗ Minh Thành

2. TS. Nguyễn Ngọc Linh

Two handwritten signatures in blue ink are placed to the right of the names of the supervisors. The first signature is for TS. Đỗ Minh Thành and the second is for TS. Nguyễn Ngọc Linh.

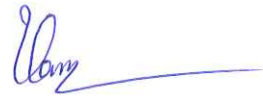
Hà Nội - 2025

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đề tài nghiên cứu trong luận văn này là công trình nghiên cứu của tôi dựa trên những tài liệu, số liệu do chính tôi tự tìm hiểu và nghiên cứu. Chính vì vậy, các kết quả nghiên cứu đảm bảo trung thực và khách quan nhất. Đồng thời, kết quả này chưa từng xuất hiện trong bất cứ một nghiên cứu nào của tác giả khác. Các số liệu, kết quả nêu trong luận văn là trung thực nếu sai tôi hoàn chịu trách nhiệm trước pháp luật.

Hà Nội, 25 tháng 05 năm 2025

Tác giả Luận văn



Nguyễn Thị Vân Anh

LỜI CẢM ƠN

Trước hết, tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc đến **TS. Đỗ Minh Thành** và **TS. Nguyễn Ngọc Linh**, người đã tận tình hướng dẫn, hỗ trợ và động viên tôi trong suốt quá trình thực hiện luận văn này. Những ý kiến đóng góp quý báu và sự chỉ dạy tận tình của **TS. Đỗ Minh Thành** và **TS. Nguyễn Ngọc Linh** đã giúp tôi hoàn thiện nghiên cứu của mình một cách tốt nhất.

Tôi cũng xin gửi lời cảm ơn chân thành đến các anh chị tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, cùng những thầy, cô ở Học viện Khoa học và Công nghệ đã tạo điều kiện thuận lợi về cơ sở vật chất, tài liệu tham khảo và môi trường học thuật để tôi có thể thực hiện luận văn này.

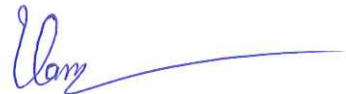
Đặc biệt, tôi xin cảm ơn gia đình, bạn bè và đồng nghiệp, những người đã luôn động viên, khích lệ và đồng hành cùng tôi trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu. Sự hỗ trợ về tinh thần và vật chất của mọi người là động lực lớn giúp tôi vượt qua những khó khăn và hoàn thành luận văn này.

Cuối cùng, tôi xin gửi lời cảm ơn đến tất cả những ai đã giúp đỡ tôi trong quá trình thực hiện nghiên cứu, dù trực tiếp hay gián tiếp.

Xin trân trọng cảm ơn!

Hà Nội, 25 tháng 05 năm 2025

Tác giả Luận văn



Nguyễn Thị Vân Anh

MỤC LỤC

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ CÁI VIẾT TẮT.....	i
DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ.....	ii
DANH MỤC CÁC BẢNG.....	v
MỞ ĐẦU.....	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU.....	4
1.1. Tổng quan về nhựa epoxy gốc nước.....	4
1.1.1. Một số thông tin chung về nhựa epoxy.....	4
1.1.2. Tổng hợp nhựa epoxy gốc nước.....	7
1.1.2.1. Trùng hợp nhũ tương.....	7
1.1.2.2. Quá trình khử nước hoặc phân tán nước.....	8
1.1.3. Tác nhân đóng rắn nhựa epoxy gốc nước.....	10
1.1.4. Các nghiên cứu nâng cao tính chất màng phủ epoxy gốc nước....	12
1.1.4.1. Biến tính nhựa epoxy gốc nước.....	12
1.1.4.2. Tổ hợp với vật liệu hữu cơ và vô cơ khác.....	14
1.2. Tổng quan về vật liệu khung cơ kim cấu trúc zeolite.....	16
1.2.1. Phương pháp tổng hợp ZIFs.....	16
1.2.2. Ứng dụng của ZIF trong màng phủ bảo vệ chống ăn mòn.....	21
CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM.....	25
2.1. Nguyên vật liệu hóa chất.....	25
2.2. Chế tạo vật liệu khung ZIF-8.....	25
2.3. Chế tạo màng phủ epoxy chứa ZIF-8.....	26
2.4. Phương pháp phân tích thử nghiệm.....	28
2.4.1. Phân tích phổ hồng ngoại.....	28
2.4.2. Hình thái học.....	28
2.4.3. Giảm đồ XRD.....	28

2.4.4. Xác định các tính chất cơ học của màng phủ.....	28
2.4.5. Thử nghiệm chống ăn mòn	28
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	30
3.1. Nghiên cứu hệ khâu mạch nhựa epoxy gốc nước/chất đóng rắn.....	30
3.1.1. Nghiên cứu biến đổi nhóm định chức trong quá trình khâu mạch	30
3.1.2. Tính chất của màng phủ trên cơ sở nhựa epoxy và chất đóng rắn	33
3.2. Ảnh hưởng của dung môi tới tính chất của ZIF-8 và màng phủ epoxy chứa ZIF-8.....	33
3.2.1. Ảnh hưởng của dung môi tới tính chất của ZIF-8	34
3.2.1.1. Nghiên cứu phổ hồng ngoại của ZIF-8	34
3.2.1.2. Phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X	36
3.2.1.3. Phân tích ảnh FESEM.....	37
3.2.2. Ảnh hưởng của dung môi tổng hợp ZIF-8 tới tính chất màng phủ epoxy chứa ZIF-8.....	38
3.2.2.1. Ảnh hưởng của dung môi tổng hợp ZIF-8 tới tính chất cơ của màng phủ epoxy chứa ZIF-8	39
3.2.2.2. Ảnh hưởng của dung môi tổng hợp ZIF-8 tới khả năng bảo vệ chống ăn mòn của màng phủ epoxy chứa ZIF-8.....	41
3.3. Ảnh hưởng tỉ lệ mol $Zn^{2+}/2$ -methylimidazole tới tính chất của ZIF-8 và màng phủ epoxy chứa ZIF-8	46
3.3.1. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol $Zn^{2+}/2$ -methylimidazole tới hình dạng của ZIF-8.....	46
3.3.2. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol $Zn^{2+}/2$ -methylimidazole tới tính chất màng phủ epoxy chứa ZIF-8.....	47
3.3.2.1. Ảnh hưởng tới tính chất cơ	47
3.3.2.2. Ảnh hưởng tới khả năng bảo vệ chống ăn mòn	49
KẾT LUẬN	53
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	54

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ CÁI VIẾT TẮT

KÝ HIỆU VIẾT TẮT	Ý NGHĨA
ZIF	Zeolitic Imidazolate Frameworks
PCB	Printed Circuit Board
DGEPEG	Diglycidyl Ether của Polyglycol
TETA	Triethylene Tetramine
MOFs	Metal Organic Frameworks
PEI	Polyethylenimine
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromide
TRIS	Tris(hydroxymethyl)aminomethane
HMSN	Hollow Mesoporous Silica Nanoparticle
BTA	Benzotriazole
GO	Graphene Oxide
h-BN	hexagonal Boron Nitride

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

Hình 1. 1. Công thức nhựa epoxy bisphenol.....	5
Hình 1. 2. Công thức phân tử nhựa epoxy novolac	5
Hình 1. 3. Cấu trúc phân tử cycloaliphatic epoxy.....	5
Hình 1. 4. Cấu trúc phân tử fluorinated epoxy.....	6
Hình 1. 5. Màng phủ nhũ tương	7
Hình 1. 6. Quá trình tổng hợp nhựa epoxy gốc nước biến tính monomer vinyl	9
Hình 1. 7. Phản ứng tổng hợp epoxy-polyamine adduct gốc nước	11
Hình 1. 8. Nhựa epoxy gốc nước đồng trùng hợp với acid acrylic.....	13
Hình 1. 9. Nhựa epoxy gốc nước biến tính acid béo.....	13
Hình 1. 10. Quy trình chế tạo màng phủ epoxy gốc nước chứa graphene oxide	14
Hình 1. 11. Hệ thống phân loại vật liệu ZIFs trên cơ sở cấu trúc tinh thể.....	17
Hình 1. 12. Ảnh SEM và phân bố kích thước hạt của (a)ZIF-7@PEI-1, (b)ZIF-7@PEI-2, (c)ZIF-7@PEI-3	18
Hình 1. 13. Ảnh SEM của ZIF-8 được tổng hợp: theo phương pháp trộn hợp (M), thủy nhiệt (H) và có sự hỗ trợ sóng siêu âm (S) trong các dung môi MeOH (1), DMF (2) và nước (3).....	20
Hình 1. 14. Ảnh SEM(1) và TEM(2) của ZIF-8 được tổng hợp với sự có mặt của 0,07mM CTAB (A), 10mM TRIS (B), 50mM TRIS (C), 100mM TRIS (D), 0,07mM CATB + 10mM TRIS (E) và 0,07mM CATB + 50mM TRIS (F) (Thanh tỷ lệ là 1 μ m).....	21
Hình 1. 15. Lớp phủ chống ăn mòn cho nhôm trên cơ sở lớp phủ ZIF-8 trên ở các điều kiện khác nhau	22
Hình 1. 16. Quy trình tổng hợp vật liệu BTA-HMSN@ZIF	22
Hình 2. 1. Quy trình tổng hợp ZIF-8.....	25
Hình 2. 2. Quy trình chế tạo màng phủ epoxy chứa ZIF-8.....	27
Hình 3.1. Phổ hồng ngoại của hệ khâu mạch epoxy/amine trước và sau	24

giờ.....	30
Hình 3.2. Biến đổi hàm lượng nhóm epoxy trong quá trình khâu mạch của màng phủ epoxy với hàm lượng nhựa epoxy/chất đóng rắn khác nhau.....	32
Hình 3.3. Phổ hồng ngoại của ZIF-8 tổng hợp trong nước (Z14H) hoặc ethanol (Z14C)	34
Hình 3.4. Giảm độ nhiễu xạ tia X của ZIF-8 được tổng hợp trong nước (Z14H)	36
Hình 3.5. Giảm độ nhiễu xạ tia X của ZIF-8 được tổng hợp trong ethanol (Z14C)	37
Hình 3.6. Ảnh FESEM của ZIF-8 được tổng hợp trong nước hoặc ethanol...	38
Hình 3.7. Ảnh FESEM bề mặt màng phủ epoxy chứa ZIF-8 được tổng hợp trong ethanol (EpZ14C) và trong nước (EpZ14H).....	40
Hình 3.8. Giảm độ tổng trở Nyquist của màng phủ epoxy không chứa (Ep) và có chứa ZIF-8 được tổng hợp trong nước (EpZ14H) hoặc trong ethanol (EpZ14C) sau 06 ngày ngâm nước muối NaCl 3%	41
Hình 3.9. Đường cong phân cực của màng phủ epoxy không chứa (Ep) và có chứa ZIF-8 được tổng hợp trong nước (EpZ14H) hoặc trong ethanol (EpZ14C) sau 06 ngày ngâm nước muối NaCl 3%	42
Hình 3.10. Sơ đồ bảo vệ chống ăn mòn của màng phủ epoxy chứa ZIF-8 được tổng hợp trong các dung môi khác nhau	43
Hình 3.11. Ảnh mẫu sau thử nghiệm mù muối của màng phủ epoxy không chứa (Ep) và có chứa ZIF-8 được tổng hợp trong nước (EpZ14H) hoặc trong ethanol (EpZ14C) sau 06 ngày ngâm nước muối NaCl 3%	44
Hình 3.12. Cơ chế hấp phụ của ZIF-8 trên bề mặt thép.....	46
Hình 3. 13. Ảnh FESEM của ZIF-8 được tổng hợp trong nước với các tỉ mol $Zn^{2+}/2$ -methylimidazole khác nhau.....	47
Hình 3. 14. Giảm độ tổng trở Nyquist của màng phủ epoxy không chứa và có chứa ZIF-8 được tổng hợp trong nước với tỉ lệ mol $Zn^{2+}/2$ -methylimidazole khác nhau sau 06 ngày ngâm nước muối NaCl 3%	49

- Hình 3.15. Đường cong phân cực của màng phủ epoxy không chứa và có chứa ZIF-8 được tổng hợp trong nước với tỉ lệ mol Zn^{2+} /2-methylimidazole khác nhau sau 06 ngày ngâm nước muối NaCl 3% 50
- Hình 3.16. Ảnh mẫu được phủ màng phủ epoxy có và không chứa ZIF-8 trong thử nghiệm phun dung dịch muối trung tính..... 52

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1. 1. Danh mục một số đồng dung môi (co-solvents) nhựa epoxy gốc nước.....	8
Bảng 2.1. Thành phần của vật liệu ZIF-8	26
Bảng 2. 2. Thành phần các hợp phần trong vật liệu phủ epoxy chứa ZIF-8...	27
Bảng 3.1. Biến đổi các nhóm định chức của hệ khâu mạch trước và sau khi phản ứng.....	31
Bảng 3.2. Một số tính chất của màng phủ epoxy với tỉ lệ nhựa epoxy/chất đóng rắn khác nhau	33
Bảng 3.3. Các vân phổ và đặc trưng nhóm chức của ZIF-8 được tổng hợp trong nước hoặc ethanol.....	35
Bảng 3.4. Một số tính chất cơ của màng phủ epoxy chứa ZIF-8 được tổng hợp ở trong nước hoặc ethanol.....	39
Bảng 3.5. Các thông số của màng phủ epoxy không chứa (Ep) và có chứa ZIF-8 được tổng hợp trong nước (EpZ14H) hoặc trong ethanol (EpZ14C) sau 06 ngày ngâm nước muối NaCl 3%.....	43
Bảng 3.6. Một số tính chất cơ của màng phủ epoxy không có (Ep) hoặc có ZIF-8 tổng hợp trong nước với các tỉ lệ mol Zn^{2+} /2-methylimidazole khác nhau	47
Bảng 3.7. Các thông số điện hóa của màng phủ epoxy chứa và không chứa ZIF-8 được tổng hợp trong nước với tỉ lệ mol Zn^{2+} /2-methylimidazole khác nhau sau 06 ngày ngâm nước muối NaCl 3%.....	50

MỞ ĐẦU

Theo báo cáo của Hiệp hội Kỹ sư Ăn mòn Quốc gia (National Association of Corrosion Engineers – NACE), tổn thất do ăn mòn kim loại hàng năm trên thế giới chiếm 2,5 nghìn tỷ USD (tương đương với 3,4 % tổng thu nhập quốc nội (Gross Domestic Products - GDP) toàn cầu năm 2016) [1]. Không chỉ gây tổn thất về kinh tế, ăn mòn kim loại nếu không được phát hiện kịp thời còn có thể là nguyên nhân của các sự kiện thảm khốc như tai nạn lao động, hỏng hóc, gián đoạn trong sản xuất... Tuy nhiên, 15 – 35% thiệt hại do ăn mòn kim loại (tương đương 375 – 875 tỷ USD) được loại trừ nếu có phương pháp bảo vệ thích hợp. Có nhiều phương pháp khác nhau để hạn chế ăn mòn kim loại như: xử lý bề mặt, bảo vệ điện hóa, sử dụng chất ức chế ăn mòn và màng phủ bảo vệ [2]. Trong đó, bảo vệ bằng các màng phủ (hữu cơ/vô cơ) có hiệu quả và đang được sử dụng rộng rãi. Việt Nam là quốc gia nằm trong vùng khí hậu nhiệt đới nóng ẩm và có đường bờ biển dài. Do vậy, tốc độ ăn mòn kim loại ở Việt Nam luôn ở mức cao nên việc bảo vệ chống ăn mòn kim loại luôn có ý nghĩa khoa học, tính thời sự và đang là yêu cầu cấp thiết của xã hội. Các nghiên cứu cho thấy vật liệu khung cơ kim có cấu trúc zeolite (Zeolitic Imidazolate Frameworks – ZIF) có độ xốp cao, diện tích bề mặt lớn, bền nhiệt, ổn định hóa học có khả năng làm chất mang ức chế ăn mòn và phụ gia cho màng phủ bảo vệ chống ăn mòn kim loại. Nhưng các nghiên cứu sử dụng ZIF trong màng phủ epoxy mới chủ yếu tập trung với nhựa epoxy hệ dung môi. Nhựa epoxy hệ dung môi (có thể hòa tan hoặc phân tán trong dung môi hữu cơ) dùng các dung môi hữu cơ làm chất pha loãng để điều chỉnh độ nhớt của nhựa. Tuy nhiên, trước thực trạng ô nhiễm môi trường ngày càng gia tăng, nhiều quốc gia đã ban hành các quy định nghiêm ngặt nhằm kiểm soát lượng phát thải các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOCs) qua đó hạn chế việc sử dụng sơn và màng phủ chứa nhựa epoxy hệ dung môi. Để khắc phục vấn đề này, các nhà nghiên cứu và doanh nghiệp đã phát triển các hệ sơn thân thiện môi trường, chẳng hạn như sơn bột, sơn tĩnh điện... hoặc nhựa epoxy gốc nước (hòa tan hoặc phân tán trong nước), giúp giảm thiểu đáng kể lượng VOCs phát thải. Mặt khác, các hệ sơn sử dụng nhựa epoxy gốc nước ngoài làm giảm sự phát thải các chất hữu cơ dễ bay hơi lại rất an toàn trong phòng cháy (không bắt lửa) trong quá trình sản xuất, vận chuyển. Nghiên

cứu và phát triển màng phủ thân thiện với môi trường từ nhựa epoxy gốc nước kết hợp với khung cơ kim ZIF là một hướng đi tiềm năng, đáp ứng nhu cầu ngày càng cao về vật liệu bền vững. Việc lựa chọn và tối ưu từng thành phần trong hệ vật liệu này cần được thực hiện cẩn thận nhằm đảm bảo sự cân bằng giữa tính thân thiện với môi trường và các đặc tính cơ học phù hợp cho ứng dụng công nghiệp. Vì vậy, luận văn *“Nghiên cứu chế tạo và khảo sát một số tính chất của màng phủ trên cơ sở nhựa epoxy gốc nước và khung cơ kim ZIF”* có ý nghĩa khoa học và thực tiễn cao.

*** Đối tượng và phạm vi nghiên cứu**

- *Đối tượng nghiên cứu:* Màng phủ trên cơ sở nhựa epoxy gốc nước và vật liệu khung cơ kim – ZIF.

- *Phạm vi nghiên cứu:* Một số tính chất của màng phủ trên cơ sở nhựa epoxy gốc nước và vật liệu khung cơ kim – ZIF.

*** Mục tiêu của luận văn**

- Nghiên cứu được các điều kiện thích hợp (tỉ lệ mol giữa các thành phần, dung môi nước hoặc ethanol) tổng hợp vật liệu khung cơ kim ZIF trên cơ sở muối Zn và imidazole.

- Chế tạo và nghiên cứu được tính chất của màng phủ trên cơ sở nhựa epoxy gốc nước và vật liệu khung cơ kim – ZIF (Zeolitic imidazolate frameworks).

*** Nội dung nghiên cứu**

- **Nội dung 1:** Nghiên cứu tổng hợp vật liệu khung cơ kim ZIF trên cơ sở muối Zn và imidazole.

- **Nội dung 2:** Nghiên cứu điều kiện ảnh hưởng của ZIF đến cấu trúc, tính chất của màng phủ epoxy gốc nước.

*** Phương pháp nghiên cứu**

- *Phương pháp thu thập thông tin:* Tìm kiếm, thu thập và phân tích các tài liệu trong và ngoài nước nhằm tổng hợp thông tin về tình hình nghiên cứu liên quan đến đối tượng của đề tài. Quá trình này giúp đánh giá mức độ phát triển của lĩnh vực, xác định các xu hướng chính, khoảng trống nghiên cứu và cơ sở khoa học để định hướng nội dung nghiên cứu phù hợp;

- Phương pháp nghiên cứu và phân tích:

TT	Nội dung nghiên cứu	Thiết bị sử dụng	Mô tả phương pháp nghiên cứu
1	Nghiên cứu điều kiện thích hợp tổng hợp vật liệu khung cơ kim ZIF trên cơ sở muối Zn và imidazole, xác định các đặc trưng, tính chất của vật liệu tổng hợp.	Phổ FTIR, XRD, FESEM	+ Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ, dung môi, tỉ lệ mol các hợp phần: Zn^{2+} , 2-methylimidazole. + Xác định các đặc trưng, tính chất của vật liệu khung cơ kim.
2	Nghiên cứu ảnh hưởng của ZIF tới tính chất của màng phủ epoxy gốc nước.	Độ bám dính, độ bền va đập, độ bền uốn, EIS, FESEM, độ bền phun mù muối.	Nghiên cứu ảnh hưởng hàm lượng của ZIF tới tính chất của màng phủ epoxy: + Tính chất cơ lý: độ bám dính, độ bền va đập, độ bền uốn. + Tính chất nhiệt TGA. + Ảnh FESEM. + Khả năng kháng ăn mòn.

- Phương pháp xử lý kết quả: Sử dụng các phần mềm chuyên dụng để xử lý các kết quả đã phân tích ở trên như: Phần mềm chemdraw/chemsketch; phần mềm đọc phổ hồng ngoại OMNIC; phần mềm ORIGIN; Microsoft;...

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU

1.1. Tổng quan về nhựa epoxy gốc nước

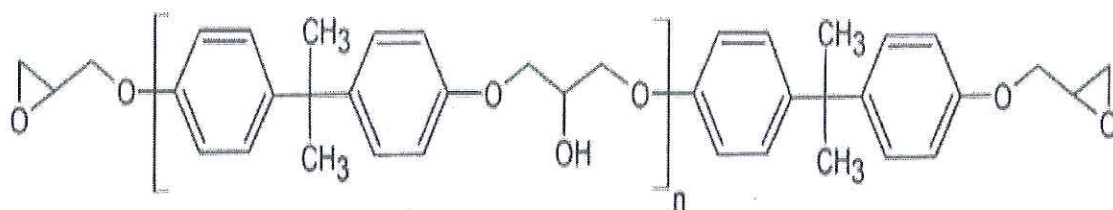
1.1.1. Một số thông tin chung về nhựa epoxy

Nhựa epoxy là hợp chất/hỗn hợp mà trong phân tử chứa một hoặc nhiều nhóm epoxy hoặc oxirane hoặc ethoxyline (vòng ba cạnh chứa oxygen). Hợp chất chứa nhóm epoxy lần đầu tiên được phát hiện bởi nhà hóa học Friedrich Wöhler vào năm 1891. Năm 1909, nhà hóa học người Đức Hans von Pechmann đã phát hiện ra polymer chứa nhóm epoxy, nhưng ông vẫn chưa thành công trong việc khai thác các tiềm năng ứng dụng. Đến những năm 1920 các nghiên cứu về phản ứng giữa nhóm epoxy và các amine bắt đầu xuất hiện và đặt nền móng cho sự phát triển của nhựa epoxy sau này. Các loại nhựa epoxy đầu tiên đã được phát triển khi nhà khoa học người Thụy Sĩ Pierre Castan tổng hợp thành công nhựa epoxy từ bisphenol A và epichlorohydrin vào năm 1936. Tới năm 1943, S. O. Greenlee và tập đoàn Devoe & Raynolds (sau này là Shell Chemicals) phát triển công thức nhựa epoxy có tính thương mại. Sau hơn 80 năm phát triển, nhựa epoxy đã trở thành vật liệu không thể thiếu trong các ngành công nghiệp sơn, keo dán, composite, điện tử và xây dựng.

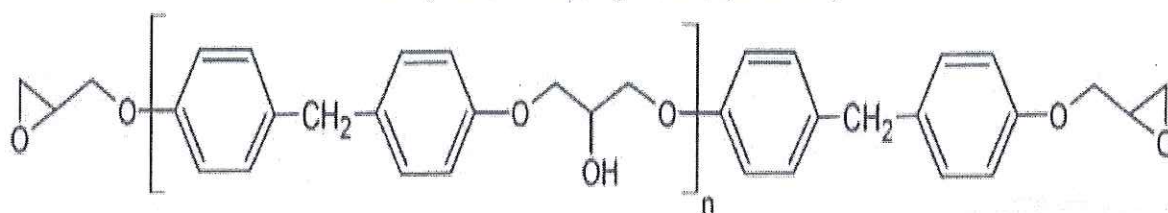
Dựa theo cấu trúc hóa học, nhựa epoxy được chia thành 05 loại chính:

+ Nhựa epoxy bisphenol (Bisphenol-based Epoxy Resin) (Hình 1.1): gồm 02 loại chính là epoxy bisphenol A - DGEBA và epoxy bisphenol F – DGEBF. Nhựa epoxy bisphenol A là loại phổ biến nhất, có cấu trúc cứng, độ bền cơ học cao thường được sử dụng trong sơn, keo dán, vật liệu composite và sàn epoxy. Nhựa epoxy bisphenol F có độ nhớt thấp hơn nhựa epoxy bisphenol A, thích hợp cho ứng dụng đòi hỏi độ linh động cao thường được dùng trong sơn chống ăn mòn, keo dán, nhựa đúc.

Bisphenol A Epoxy Resin (DGEBA)

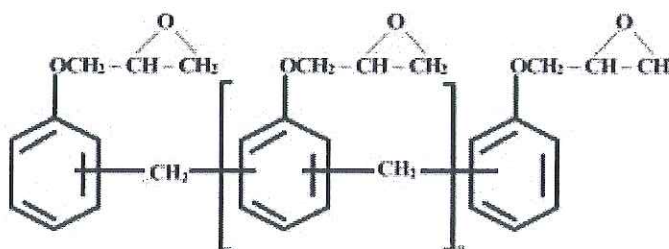


Bisphenol F Epoxy Resin (DGEBF)



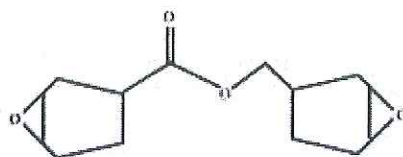
Hình 1. 1. Công thức nhựa epoxy bisphenol

+ Nhựa epoxy novolac: Có chứa nhiều nhóm epoxy hơn so với nhựa epoxy bisphenol, có khả năng chịu nhiệt và chịu hóa chất tốt được ứng dụng trong sơn chịu nhiệt, lớp phủ bảo vệ, vi điện tử (IC encapsulation).



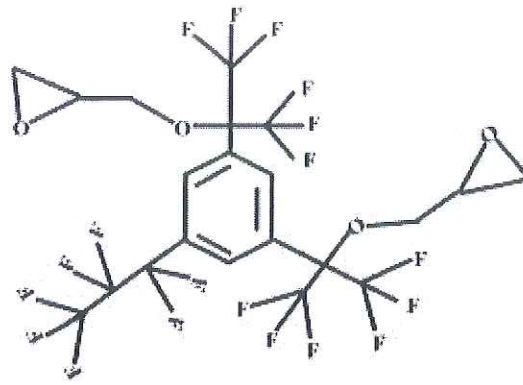
Hình 1. 2. Công thức phân tử nhựa epoxy novolac

+ Nhựa epoxy aliphatic và cycloaliphatic: là nhựa epoxy không chứa nhân thơm có độ trong suốt cao, chịu tia UV tốt được dùng trong sơn phủ ngoài trời, vật liệu quang học, composite nhẹ.



Hình 1. 3. Cấu trúc phân tử cycloaliphatic epoxy

+ Nhựa epoxy halogen hóa (Brominated Epoxy Resin) là nhựa epoxy chứa bromine giúp tăng khả năng chống cháy của nhựa được sử dụng để chế tạo bảng mạch in (Printed Circuit Board - PCB) và vật liệu chịu lửa.



Hình 1. 4. Cấu trúc phân tử fluorinated epoxy

+ Nhựa epoxy sinh học: được tổng hợp từ dầu thực vật (dầu đậu nành, dầu hạt điều...) là xu hướng mới trong sơn thân thiện môi trường, composite xanh.

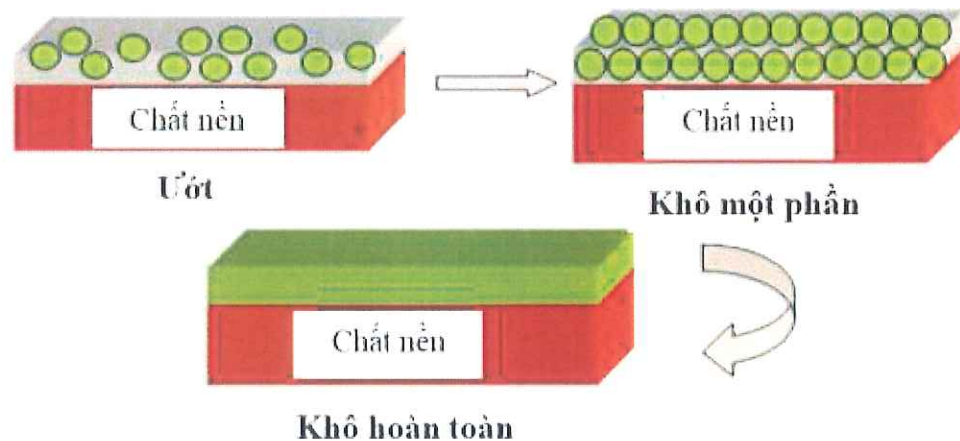
Nhựa epoxy là chất tạo màng phổ biến trong các công thức sơn và màng phủ hữu cơ nhờ khả năng gia công dễ dàng, độ bám dính cao trên nhiều bề mặt, cùng với tính kháng hóa chất và chống ăn mòn hiệu quả. Chất tạo màng đóng vai trò quan trọng trong sơn và màng phủ, đặc biệt là các hệ dung môi, nơi dung môi hữu cơ được sử dụng để pha loãng và điều chỉnh độ nhớt. Tuy nhiên, trước tình trạng ô nhiễm môi trường ngày càng nghiêm trọng, nhiều quốc gia đã ban hành các quy định nhằm hạn chế việc sử dụng sơn có hàm lượng VOCs cao, thu hẹp phạm vi ứng dụng của các công thức sơn gốc dung môi [1]. Để giảm phát thải VOCs, các nhà nghiên cứu và doanh nghiệp đã phát triển các hệ sơn/màng phủ không sử dụng dung môi hữu cơ, chẳng hạn như sơn bột, sơn tĩnh điện, sơn đóng rắn bằng tia cực tím, hoặc hệ sơn gốc nước (hòa tan/phân tán trong nước). Bên cạnh việc giảm thiểu VOCs, sơn/màng phủ gốc nước còn có ưu điểm an toàn trong phòng cháy, không bắt lửa trong quá trình sản xuất và vận chuyển, giúp cải thiện tính an toàn trong công nghiệp. Nhựa epoxy gốc nước đã được thương mại hóa khoảng 40 năm. Màng phủ epoxy gốc nước được đánh giá thân thiện với môi trường được sử dụng để thay thế các hệ màng phủ epoxy sử dụng dung môi hữu cơ đặc biệt là ở các quốc gia có quy định nghiêm ngặt trong bảo vệ môi trường và an toàn lao động. Nhựa epoxy gốc nước đã được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực đời sống khác nhau như keo dán, sơn, dệt may... Nhựa epoxy gốc nước được tổng hợp bằng trùng hợp nhũ tương và khử nước bằng cách kết hợp với monomer vinyl thông qua đồng trùng hợp ghép. Hoặc nhựa epoxy có thể được gắn với các nhóm ưa nước khác nhau như

polyethylene glycol hoặc polyethylene oxide.

1.1.2. Tổng hợp nhựa epoxy gốc nước

1.1.2.1. Trùng hợp nhũ tương [4]

Trùng hợp nhũ tương là một trong những phương pháp quan trọng để tổng hợp polymer, trong đó các thành phần chính bao gồm monomer kỵ nước, chất nhũ hóa và chất khởi tạo ưa nước, tất cả đều được phân tán trong pha nước (Hình 1.5.) Quá trình này cho phép tổng hợp hiệu quả các polymer như acrylonitrile, butadiene, styrene, polystyrene, poly(methyl methacrylate),.... Các polymer thu được từ phương pháp này có ứng dụng rộng rãi trong chất kết dính, sơn, lớp phủ, nhựa nhiệt dẻo và cao su tổng hợp.



Hình 1. 5. Màng phủ nhũ tương

Hiện nay, một trong những hướng nghiên cứu tiềm năng trong trùng hợp nhũ tương là phát triển các polymer có tính chất đặc biệt và thân thiện với môi trường, giúp thay thế hệ dung môi truyền thống bằng các hệ gốc nước hiệu quả hơn. Quá trình trùng hợp nhũ tương bao gồm nhiều phương pháp khác nhau, bao gồm:

- + Trùng hợp nhũ tương thông thường,
- + Trùng hợp nhũ tương ngược,
- + Trùng hợp nhũ tương mini,
- + Trùng hợp phân tán và trùng hợp nhũ tương siêu nhỏ.

Trong thực tế, sự có mặt của nhựa epoxy làm cho quá trình trùng hợp monomer acrylic gặp nhiều khó khăn. Do đó, phương pháp trùng hợp nhũ tương

đã được nghiên cứu để tổng hợp latex composite epoxy/acrylic, giúp khắc phục các hạn chế của hệ thống truyền thống. Latex composite epoxy-acrylic đã được tổng hợp bằng phương pháp nhũ hóa nhựa epoxy với các monomer acrylic bằng phương pháp trùng hợp nhũ tương.

Một nghiên cứu khác, hệ chất đóng rắn epoxy gốc nước tự nhũ hóa thuộc loại không ion, sử dụng diglycidyl ether của polyglycol (DGEPEG), triethylene tetramine (TETA) và nhựa epoxy lỏng làm nguyên liệu. Kết quả nghiên cứu cho thấy hệ nhũ tương này có khả năng nhũ hóa tốt, giúp tăng cường tính ổn định của latex composite epoxy. Trong các hệ latex composite thông thường, các nhóm epoxy đóng vai trò là tác nhân liên kết ngang trong quá trình đóng rắn nhiệt, đặc biệt khi latex chứa nhóm cacboxyl. Điều này góp phần tạo ra màng phủ có độ bền cơ học và hóa học cao, mở ra nhiều tiềm năng ứng dụng trong công nghiệp vật liệu tiên tiến.

1.1.2.2. Quá trình khử nước hoặc phân tán nước [4]

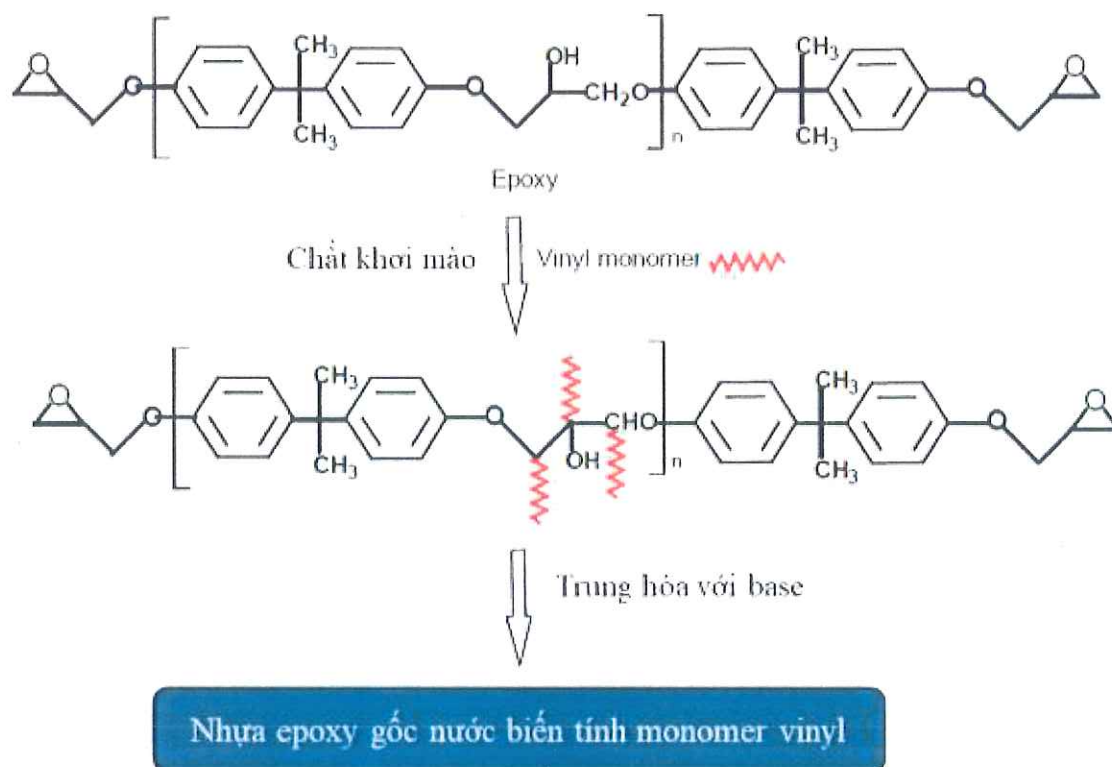
Nhựa phân tán trong nước thường được sản xuất thông qua phản ứng trùng hợp hoặc trùng hợp trong môi trường hữu cơ có chứa các đồng dung môi hữu cơ, chẳng hạn như rượu, ethylene glycol hoặc các dung môi chứa oxygen khác có khả năng hòa tan hoặc trộn lẫn với nước. Việc sử dụng đồng dung môi có thể giúp cải thiện một số tính chất quan trọng của lớp phủ, bao gồm khả năng hình thành màng, thời gian sống, độ bóng và sự hợp nhất của màng phủ. Một số đồng dung môi phổ biến được sử dụng trong lớp phủ nhựa epoxy gốc nước được trình bày trong Bảng 1.1.

Bảng 1. 1. Danh mục một số đồng dung môi (co-solvents) nhựa epoxy gốc nước

Thứ tự	Tên của đồng dung môi	Nhiệt độ sôi (°C)
1	Ethylene glycol monobutyl ether	171
2	Diethylene glycol monobutyl ether	231
3	Ethylene glycol monoisopropyl ether	142
4	Tripropylene glycol monomethyl ether	242
5	Dipropylene glycol monomethyl ether	231
6	Ethylene glycol monoethyl ether	135

Thứ tự	Tên của đồng dung môi	Nhiệt độ sôi (°C)
7	Diacetone alcohol	166
8	Propylene glycol monomethyl ether	119
9	Ethylene glycol monomethyl ether	124
10	Diethylene glycol monoethyl ether	196

Để nhựa có khả năng phân tán tốt trong nước, cần thực hiện biến đổi hóa học bằng cách đưa các nhóm phân cực vào xương sống của polymer. Thông thường, các nhóm này bao gồm các điện tích anion hoặc cation, chẳng hạn như nhóm carboxyl ($-\text{COOH}$) hoặc nhóm amino ($-\text{NH}_2$), như thể hiện trong Hình 1.6.



Hình 1. 6. Quá trình tổng hợp nhựa epoxy gốc nước biến tính monomer vinyl

Sau khi phần lớn dung môi đã được loại bỏ, một lượng amine hoặc acid bậc ba được thêm vào để trung hòa nhựa, giúp ổn định hệ nhũ tương. Kết quả nghiên cứu đã chỉ ra rằng có thể tổng hợp thành công các đồng trùng hợp composite epoxy-acrylic có thể khử bằng nước, bằng cách tích hợp các nhóm ưa nước vào chuỗi phân tử nhựa epoxy, qua đó tăng cường khả năng phân tán trong nước của hệ nhựa này.

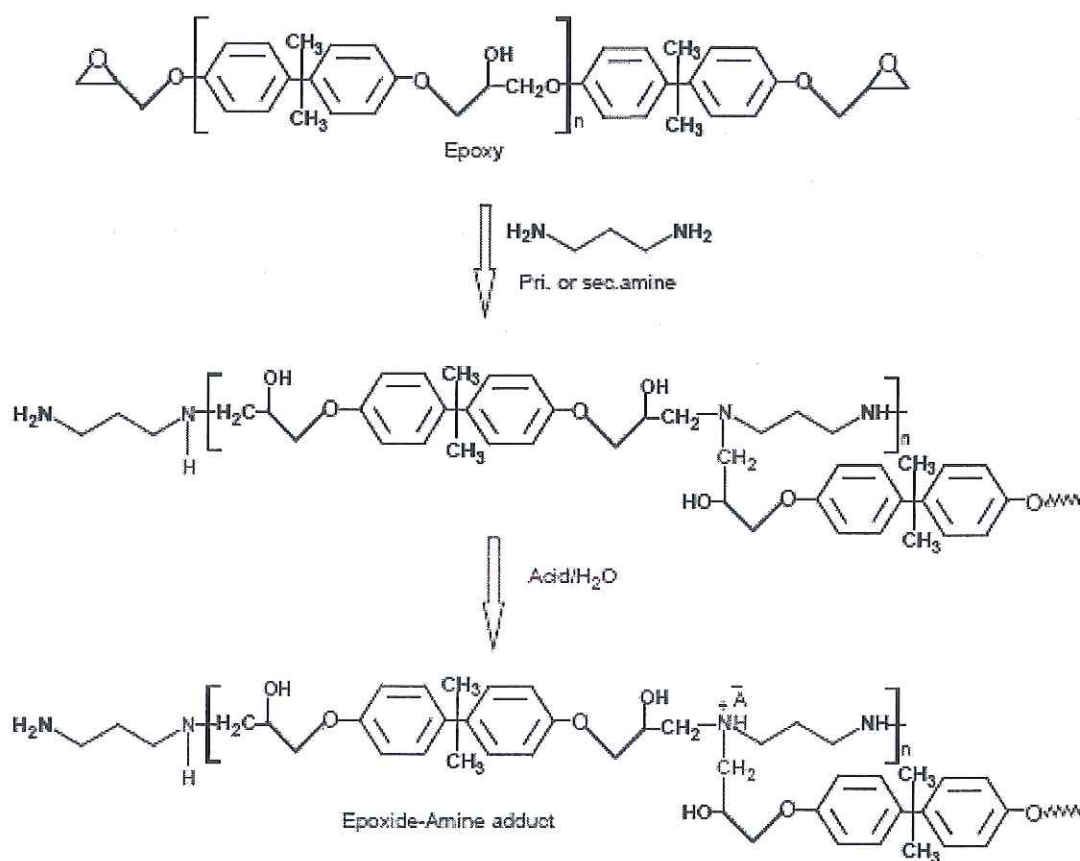
1.1.3. Tác nhân đóng rắn nhựa epoxy gốc nước [4]

Tác nhân đóng rắn được sử dụng rộng rãi trong hệ oligome epoxy có khối lượng phân tử thấp nhằm tạo thành mạng lưới polymer không gian ba chiều có tính nhiệt rắn. Nhựa epoxy sau khi đóng rắn thể hiện nhiều tính chất vượt trội như khả năng chịu nhiệt, độ bền cơ học, độ bám dính cao và tính chất cơ lý cũng như nhiệt học ưu việt. Nhựa epoxy có thể được đóng rắn hoặc khâu mạch thông qua nhiều loại tác nhân khác nhau, bao gồm amine, amid, acid và anhydrit, để tạo ra đa số các loại nhựa nhiệt rắn được ứng dụng trong lớp lót chống hóa chất, sơn phủ bề mặt bê tông, chất kết dính, vật liệu composite và sơn phủ bề mặt. Trong đó, hệ nhựa epoxy đóng rắn bằng amine thơm thường có độ bền với môi trường (kháng thủy phân), khả năng chịu nhiệt và cơ tính vượt trội. Một số amine thơm thương mại phổ biến bao gồm 4,4'-diaminodiphenyl methane, m-phenylene diamine và 4,4'-diaminodiphenyl sulfone. Gần đây, một số nghiên cứu đã phát triển các loại amine chứa nhóm siloxane với chi phí thấp hơn. Ngoài vấn đề liên quan đến phát thải VOCs, nhiều nghiên cứu đã tập trung vào việc phát triển vật liệu đóng rắn tiêu tốn ít năng lượng, sơn phủ có khả năng chống chịu tốt, đồng thời giảm độc tính trong quá trình ứng dụng và thân thiện hơn với môi trường. Đối với hệ đóng rắn ở nhiệt độ phòng, các amine đa chức có thể được sử dụng làm tác nhân liên kết ngang trong hệ nhựa epoxy. Các tác nhân đóng rắn gốc nước đầu tiên có mặt trên thị trường chủ yếu là polyamid chưa biến tính. Để nhựa epoxy có thể phân tán trong nước, có thể áp dụng hai phương pháp: trung hòa một phần bằng carboxylic acid hoặc sử dụng chất hoạt động bề mặt không ion.

Quá trình đóng rắn epoxy có thể xảy ra thông qua phản ứng giữa nhóm epoxy với nhóm hydroxyl của phenol hoặc ure, giúp cải thiện khả năng kháng nước, tốc độ khô, độ bóng, độ cứng và khả năng chống hóa chất của màng sơn. Bên cạnh đó, copolyme epoxy-acrylic hoặc nhựa epoxy/acrylic ghép mạch có thể khâu mạch với nhựa amin (melamine-formaldehyde và urea-formaldehyde) hoặc các chất đóng rắn liên quan, giúp lớp sơn có thể đóng rắn ở nhiệt độ môi trường. Trong đó, nhựa melamine-formaldehyde đóng vai trò quan trọng trong hệ nhựa tổng hợp nhiệt rắn và thường được sử dụng làm tác nhân liên kết ngang với alkyd, polyester, polyurethane và nhựa epoxy trong công nghiệp sơn phủ.

Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng hệ nhựa epoxy gốc nước kết hợp với tác

nhân đóng rắn amine (Hình 1.7) có nhiều ứng dụng đa dạng, đặc biệt trong chất kết dính hai thành phần, vật liệu composite và sơn lót. Mật độ liên kết cao ngang giữa nhựa epoxy đa chức và tác nhân đóng rắn đa chức giúp tăng tốc độ khâu mạch, đồng thời cải thiện khả năng chống ăn mòn của lớp phủ. Acid hữu cơ được sử dụng trong hệ đóng rắn epoxy-polyamine để tăng khả năng phân tán trong nước, tuy nhiên lớp phủ sau đóng rắn có tính kháng hóa chất và độ linh hoạt cao nhưng hiệu suất tổng thể chưa đạt yêu cầu do ảnh hưởng của quá trình trung hòa bằng acid. Nhằm cải thiện chất lượng màng sơn, tác nhân khâu mạch gốc silan, giúp cải thiện đáng kể độ linh hoạt, khả năng kháng hóa chất và ổn định nhiệt của lớp màng. Tác nhân đóng rắn amidoamine được tổng hợp bằng cách sử dụng polyether alcohol chứa nhóm carboxyl làm tác nhân kết thúc cho hệ epoxy-polyamine adduct.



Hình 1. 7. Phản ứng tổng hợp epoxy-polyamine adduct gốc nước

Ngoài ra, tác nhân đóng rắn epoxy tự nhũ hóa không ion, được tổng hợp từ diglycidyl ether của polyglycol, triethylene tetramine và nhựa epoxy lỏng. Hệ này có khả năng nhũ hóa tốt, giúp nhựa epoxy lỏng phân tán ổn định trong nước. Trong một nghiên cứu khác, epoxy silan được sử dụng làm phụ gia hoạt tính trong hệ nhũ tương polymer phản ứng. Vật liệu epoxy acrylate lai silica sol

có khả năng đóng rắn bằng tia UV đã được tổng hợp, mở ra tiềm năng ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực sơn phủ thân thiện với môi trường.

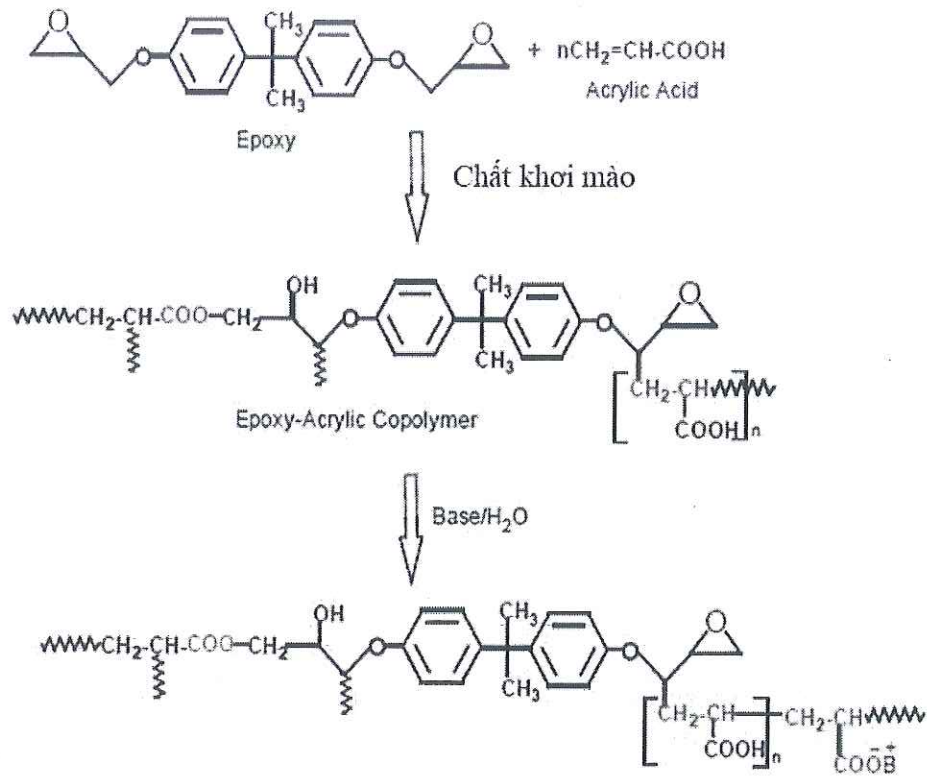
1.1.4. Các nghiên cứu nâng cao tính chất màng phủ epoxy gốc nước

Nhựa epoxy gốc nước có nhiều ưu điểm như thân thiện với môi trường, hàm lượng VOCs thấp, khả năng bám dính tốt và chống ăn mòn hiệu quả. Tuy nhiên, nhựa epoxy gốc nước có một số nhược điểm như tính chất cơ học, độ bền nhiệt thấp (so với nhựa epoxy gốc dung môi), khả năng chống thấm nước thấp, quá trình đóng rắn phụ thuộc nhiều vào điều kiện của môi trường, khả năng tương thích với chất đóng rắn hạn chế. Do đó, nhựa epoxy được nghiên cứu, biến tính để nâng cao chất lượng màng phủ nhựa epoxy gốc nước.

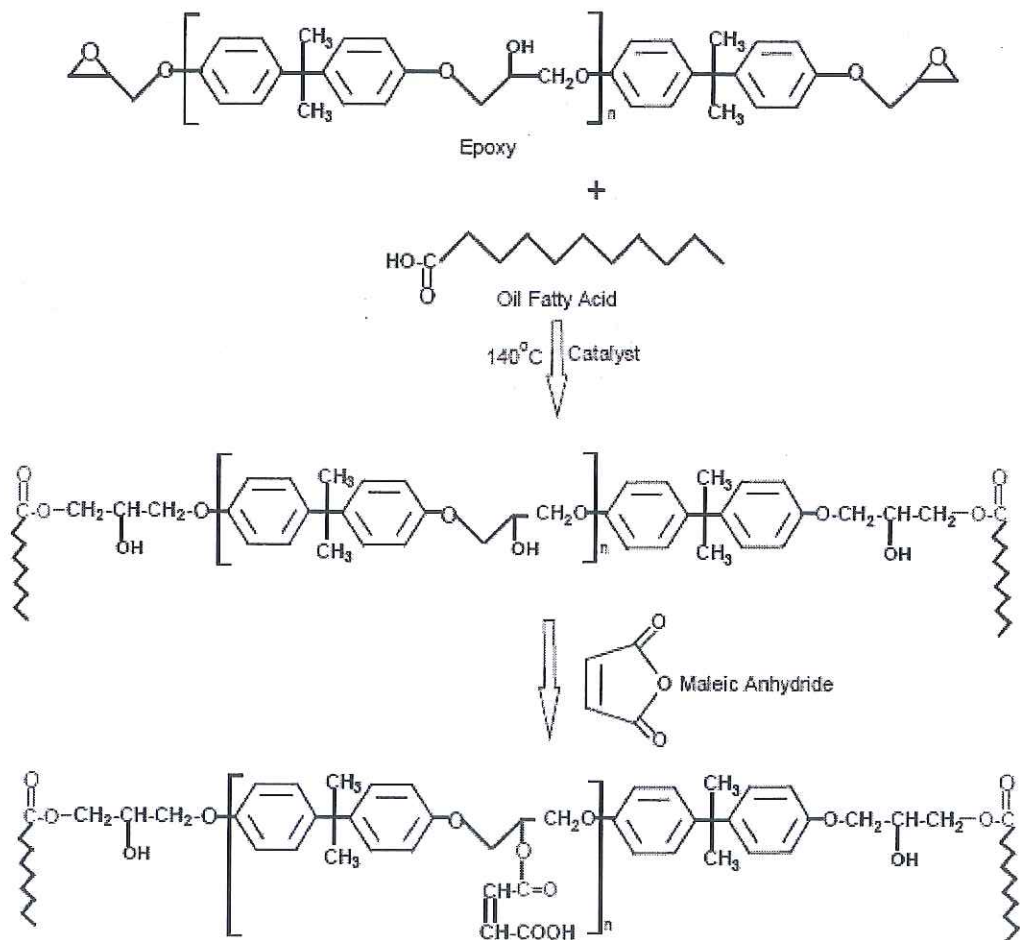
1.1.4.1. Biến tính nhựa epoxy gốc nước

Để tăng cường tính chất của nhựa epoxy gốc nước bằng cách đưa các đồng trùng hợp ghép (graft copolymers) vào phân tử epoxy. Các monomer đồng trùng hợp này bao gồm acrylic acid, methyl methacrylate, methacrylic acid, styren, ethyl acrylate, acrylonitrile hoặc hỗn hợp của các thành phần này [5]. Nhiều phương pháp thương mại khác nhau đã được áp dụng để kết hợp polymer vinyl chứa nhóm cacboxyl vào nhựa epoxy. Một trong những phương pháp phổ biến là sử dụng hệ nhựa epoxy-acrylic có thể hòa tan trong nước. Nhựa epoxy-acrylic gốc nước được hình thành từ nhựa epoxy thông qua quá trình ghép trùng hợp (grafting) các polymer bổ sung lên mạch carbon aliphatic của nhựa epoxy, như được minh họa trong Hình 1.8. Các lớp phủ có tính chất vượt trội đã được tạo ra từ nhựa epoxy-acrylate, thể hiện khả năng chống nước tốt, độ bám dính cao và độ bền cơ học vượt trội [6]. Do đó, nhựa epoxy-acrylate đã được ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực vật liệu và lớp phủ chống ăn mòn [6, 6].

Ngoài ra, nhựa epoxy ester gốc nước có thể biến tính bằng phản ứng ester hóa giữa nhựa epoxy với các aldehyde/acid đơn chức hoặc đa chức, hoặc với hỗn hợp acid và aldehyde (Hình 1.9) [8, 9]. Các lớp phủ thu được có thể đóng rắn ở nhiệt độ môi trường hoặc bằng phương pháp nung, tạo ra màng phủ bóng, mịn và liên tục [8, 9].



Hình 1. 8. Nhựa epoxy gốc nước đồng trùng hợp với acid acrylic

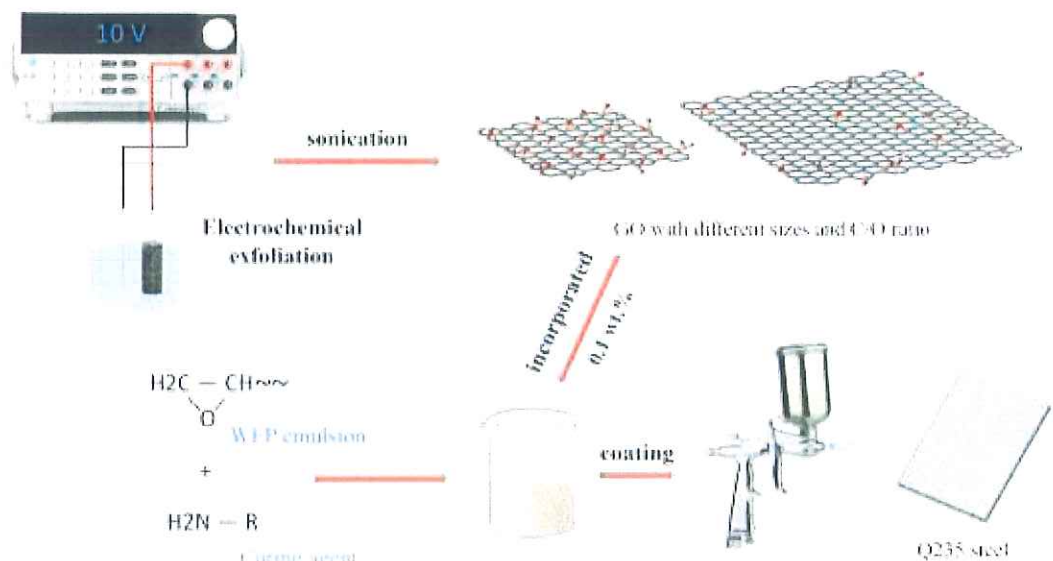


Hình 1. 9. Nhựa epoxy gốc nước biến tính acid béo

1.1.4.2. Tổ hợp với vật liệu hữu cơ và vô cơ khác

Vật liệu tổ hợp (polymer - chất hữu cơ hoặc polymer - chất vô cơ) là một phương pháp hiệu quả giúp cải thiện tính chất của polymer. Đây là kỹ thuật đơn giản, dễ thực hiện, chỉ cần trộn cơ học các thành phần để đạt được hiệu quả mong muốn. Tuy nhiên, do sự khác biệt về cấu trúc và bản chất hóa học, các chất vô cơ thường khó phân tán đồng đều trong polymer nền. Để khắc phục vấn đề này, các hệ vật liệu tổ hợp thường bổ sung các phụ gia như chất hoạt động bề mặt, chất trợ phân tán hoặc sử dụng các hạt vô cơ đã được biến tính bề mặt bằng hợp chất hữu cơ nhằm tăng cường khả năng phân tán.

Để tăng cường khả năng chống ăn mòn của màng phủ epoxy gốc nước, một số phụ gia đã được thêm vào công thức màng phủ như graphene oxide [10], graphene oxide biến tính [11], các hạt nano như SiO_2 [12], boron nitride nanosheets [13]... S. Hao và các cộng sự đã tiến hành tổng hợp graphene oxide bằng phương pháp điện hóa (Hình 1.10) [10] để dùng làm phụ gia cho màng phủ epoxy gốc nước. Kết quả nghiên cứu cho thấy graphene oxide đã tăng cường khả năng kháng ăn mòn của màng phủ epoxy gốc nước. Điện trở của màng epoxy gốc nước tăng từ $1,68 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (không có phụ gia) lên $6,87 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (chứa 0,1 % phụ gia graphene oxide) [10]. Trong nghiên cứu khác, khi sử dụng graphene oxide biến tính với hàm lượng 0,3% đã tăng cường khả năng bảo vệ chống ăn mòn của màng phủ epoxy với mật độ dòng ăn mòn $3,45 \times 10^{-12} \text{ A/cm}^2$ và điện trở màng đạt $9,67 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ [11].



Hình 1. 10. Quy trình chế tạo màng phủ epoxy gốc nước chứa graphene oxide

Việt Nam là quốc gia nằm trong vùng khí hậu nhiệt đới nóng ẩm gió mùa. Độ ẩm trong không khí cao kết hợp với Việt Nam là quốc gia đang phát triển nên không khí bị ô nhiễm, hàm lượng SO_2 , NO_x trong không khí ở mức cao. Mặt khác, với đường bờ biển dài hơn 3000 km, nồng độ ion chloride trong không khí ở các vùng ven biển luôn ở mức cao. Các điều kiện này đã làm tốc độ ăn mòn kim loại ở Việt Nam ở mức cao. Theo nghiên cứu của Lê Thị Hồng Liên và các cộng sự ở Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam giai đoạn 1995 – 2005 cho thấy, tốc độ ăn mòn thép carbon ở Việt Nam có thể lên tới hơn $35 \mu\text{m}/\text{năm}$ tương đương với tổn hao khối lượng do ăn mòn lên tới hơn $800 \text{ g}/\text{m}^2$ [14]. Do đó, việc bảo vệ chống ăn mòn kim loại ở Việt Nam luôn có ý nghĩa khoa học và tính thời sự cao.

Trong các phương pháp bảo vệ, bảo vệ chống ăn mòn bằng màng phủ hữu cơ trên cơ sở nhựa epoxy là một hướng đi được các nhà khoa học trong nước quan tâm. Để tăng cường khả năng chống ăn mòn cho màng phủ, các nhà khoa học trong nước đã thêm vào màng phủ nhiều phụ gia khác nhau như clay biến tính hữu cơ [15], ống nano carbon [16], graphene oxide [17,18], và một số nano oxide kim loại [19], hoặc màng phủ epoxy chứa chất ức chế chống ăn mòn [20, 21]... Nhóm nghiên cứu của TS. Nguyễn Thiên Vương đã nghiên cứu ảnh hưởng của chất ức chế ăn mòn cathode và chất mang silica đến khả năng kháng ăn mòn của màng phủ trên cơ sở nhựa epoxy. Kết quả nghiên cứu cho thấy, $\text{SiO}_2@\text{Ce}^{3+}$ có khả năng tăng cường các tính chất cơ lý của màng phủ (độ bền va đập, độ bám dính, độ bền mài mòn) và bảo vệ chống ăn mòn cho nền thép theo hai cơ chế chủ động (tác động ức chế ăn mòn của Ce) và bị động (bảo vệ tốt nền thép khỏi tác nhân ăn mòn) [22]. Nghiên cứu màng phủ bảo vệ chống ăn mòn trên cơ sở nhựa epoxy dùng dung môi nước cũng đang được các nhà khoa học trong nước quan tâm. Nhóm nghiên cứu của TS. Nguyễn Anh Sơn – Viện Kỹ thuật nhiệt đới đã nghiên cứu ảnh hưởng của vật liệu tổ hợp nano trên cơ sở polyaniline (PANi) và SiO_2 tới tính chất của màng phủ nhựa epoxy dùng dung môi nước. Kết quả cho thấy, màng phủ chứa 30% PANi/ SiO_2 có tính chất cơ học tốt (độ bền mài mòn 20 L/mil, độ bền va đập 100 kg.cm) và điện trở bề mặt là $1,3 \cdot 10^{11} \Omega/\text{cm}^2$ [23]. TS. Thái Thu Thủy và cộng sự đã nghiên cứu ảnh hưởng của polypyrrole (PPy) đến tính chất của nhựa epoxy gốc nước [24]. Kết quả nghiên cứu cho thấy, màng phủ chứa 15% PPy điện trở khối giảm từ $6,7 \times 10^{10}$ (màng phủ không có PPy) xuống $1,5 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$

trong khi độ bền va đập thay đổi không đáng kể (đạt 200 kg.cm), trong khi độ bền mài mòn giảm 15%.

1.2. Tổng quan về vật liệu khung cơ kim cấu trúc zeolite

Vật liệu khung cơ kim (metal organic frameworks - MOFs) là một loại vật liệu nano xốp được cấu tạo từ các ion kim loại và các phối tử hữu cơ [25]. Vật liệu khung cơ kim được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như xúc tác, lưu trữ và chuyển hóa năng lượng, dẫn thuốc, cảm biến [26]... Do độ xốp cao với hình thái và kích thước lỗ có thể điều chỉnh được cùng với các vị trí tiếp xúc và thành phần đa dạng [25]. Trong lĩnh vực màng phủ, các hợp chất khung cơ kim có thể được sử dụng như tác nhân ức chế ăn mòn cho một số nền kim loại do có diện tích bề mặt lớn và sự phong phú nhóm chức có thể giúp chúng dễ dàng hấp phụ trên bề mặt kim loại [25]. Không giống như các phụ gia nano truyền thống chỉ có thể đóng vai trò thụ động trong việc ngăn cản sự khuếch tán của các tác nhân ăn mòn từ môi trường vào màng phủ hữu cơ, hợp chất khung cơ kim có thể dùng để phát triển vật liệu chống ăn mòn thích ứng với nhiều tác động chống lại các tác nhân chống ăn mòn khác nhau [27].

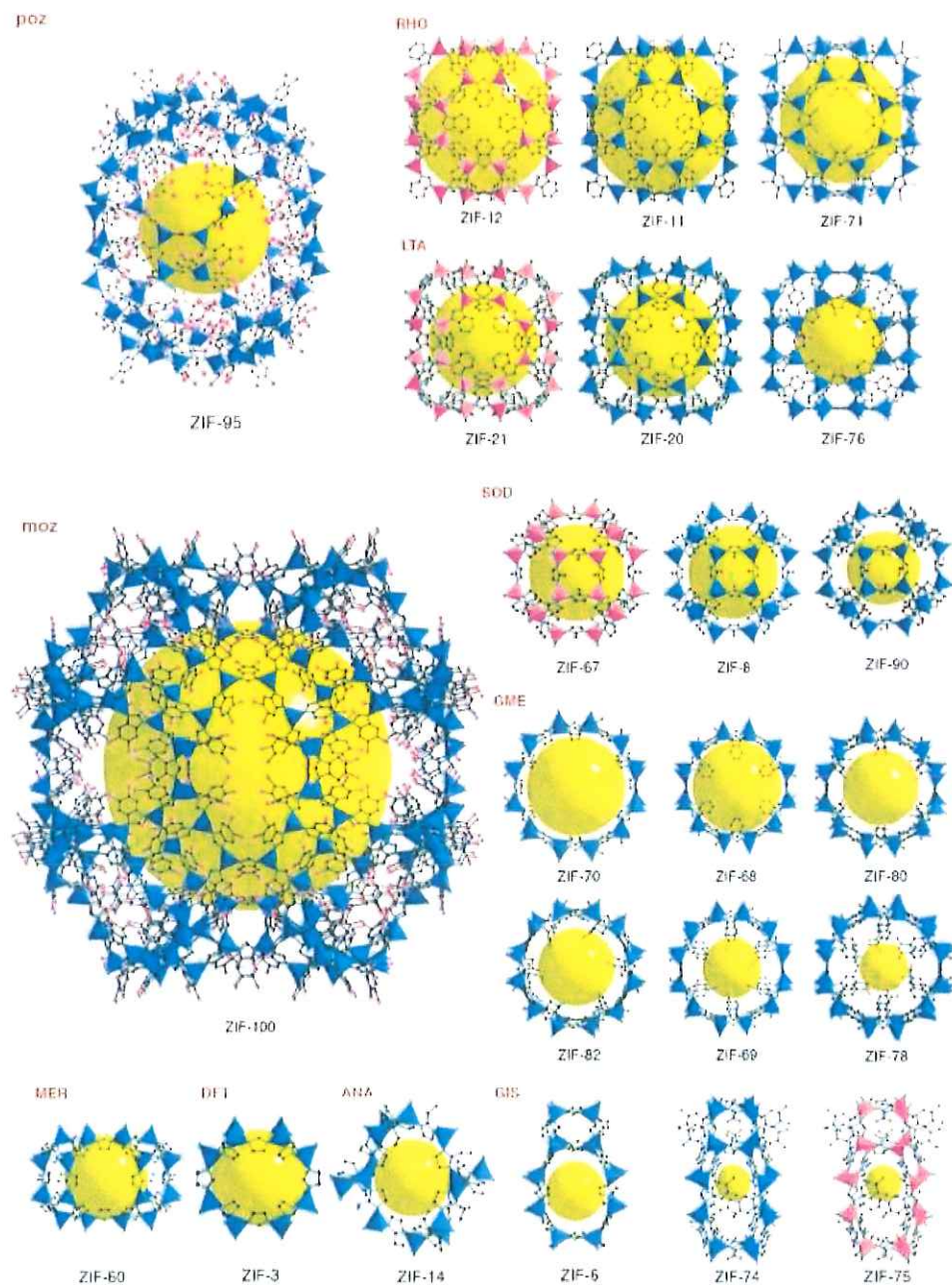
Trong các vật liệu khung cơ kim, vật liệu khung zeolitic imidazolate (zeolitic imidazolate framework - ZIF) nhận được nhiều sự quan tâm và nghiên cứu của các nhà khoa học. ZIF là một loại vật liệu khung cơ kim có cấu trúc hình học như zeolite với cấu trúc các nút mạng là các ion kim loại chuyển tiếp như Fe, Co, Cu, Zn với các phối tử là imidazole và các dẫn xuất. Do có độ xốp cao, bền nhiệt, ổn định hóa học ZIF đang được nghiên cứu và ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như cảm biến điện hóa, thu hồi carbon, dẫn thuốc, tách khí, xúc tác và màng phủ bảo vệ chống ăn mòn [28]. ZIF có thể được tổng hợp bằng nhiều phương pháp khác nhau, bao gồm thủy nhiệt, vi sóng, sóng siêu âm và các kỹ thuật khác.

1.2.1. Phương pháp tổng hợp ZIFs

Các ZIFs tồn tại ở nhiều dạng khác nhau, chủ yếu ở dạng bột, nhưng cũng có thể tồn tại dưới dạng màng và màng mỏng. Quá trình tổng hợp các vật liệu này đã có nhiều bước tiến đáng kể trong những năm qua, với sự xuất hiện của nhiều phương pháp khác nhau. Các phương pháp phổ biến bao gồm kỹ thuật thủy nhiệt/dung môi nhiệt, quá trình siêu âm, tổng hợp hỗ trợ vi sóng, phương pháp cơ hóa học và một số phương pháp cải tiến khác, mỗi phương pháp có khả

năng tạo ra ZIFs với kích thước và thành phần khác nhau.

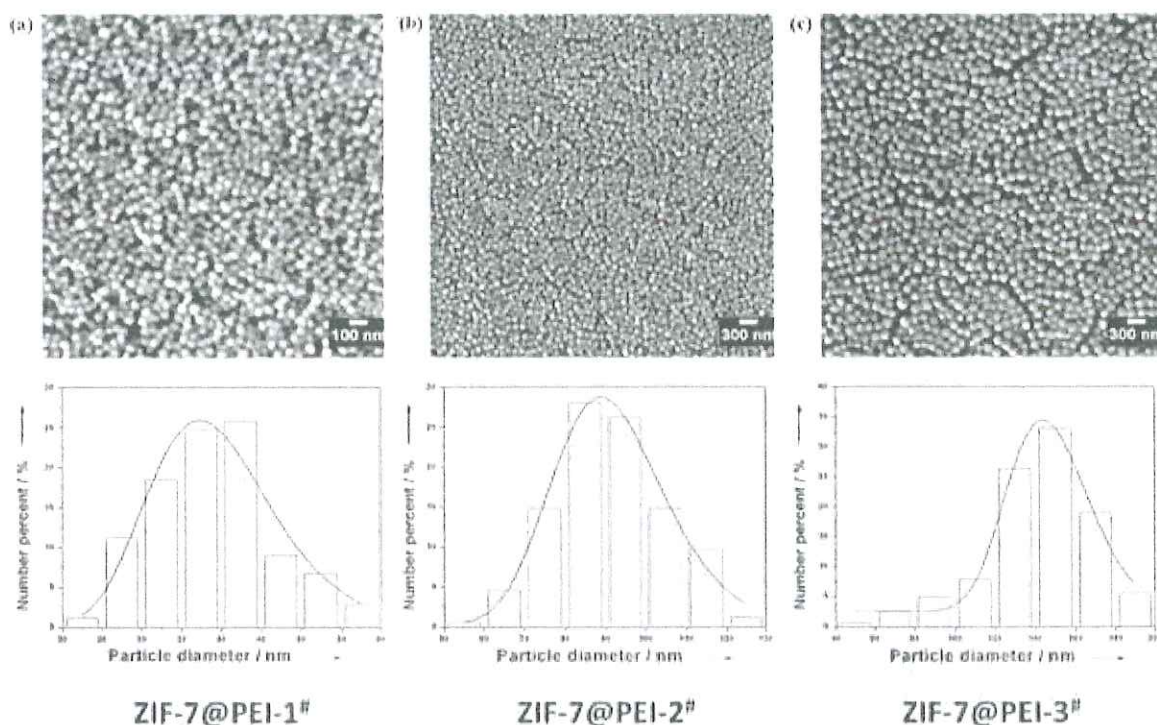
Phương pháp thủy nhiệt/dung môi nhiệt được xem là phương pháp chủ đạo trong tổng hợp ZIFs, với nhiệt độ phản ứng dao động từ nhiệt độ phòng đến 200°C và thời gian phản ứng kéo dài từ vài giờ đến vài ngày. Nhờ sự đa dạng trong các phương pháp tổng hợp, các nhà nghiên cứu có thể thiết kế và tinh chỉnh cấu trúc của vật liệu ZIFs theo mong muốn. Bằng cách lựa chọn hợp lý các phối tử hữu cơ, dung môi và các thành phần bổ sung, có thể tạo ra các vật liệu ZIF với đặc tính tùy chỉnh (Hình 1.11) [29].



Hình 1. 11. Hệ thống phân loại vật liệu ZIFs trên cơ sở cấu trúc tinh thể

Về cơ bản, các phương pháp tổng hợp vật liệu nano composite ZIFs có thể được phân thành bốn nhóm chính: tổng hợp trực tiếp, phát triển thứ cấp, chức năng hóa bề mặt và gieo mầm đặc biệt. Trong phần này, chúng tôi sẽ phân tích chuyên sâu về các quy trình tổng hợp và đặc tính vốn có của vật liệu nano composite ZIFs. Việc khám phá các phương pháp tổng hợp này không chỉ giúp làm sáng tỏ các nguyên tắc thiết kế vật liệu mà còn mang lại những hiểu biết quan trọng trong việc điều chỉnh cấu trúc và tính chất của chúng. Khả năng điều chỉnh này có ý nghĩa quan trọng đối với nhiều lĩnh vực ứng dụng khác nhau, nơi các đặc tính vượt trội của ZIFs có thể được khai thác để giải quyết các thách thức khoa học và thúc đẩy sự phát triển công nghệ.

Trong khi các vật liệu nano composite ZIFs có cấu trúc tinh thể là chủ đề nghiên cứu chính trong nhiều năm qua, ngày càng có nhiều sự quan tâm đến các vật liệu ZIFs vô định hình. Các vật liệu ZIFs vô định hình mang lại nhiều lợi thế nhờ khả năng tổng hợp trực tiếp trong điều kiện nhẹ, cho phép sử dụng nhiều loại kim loại và phối tử hơn so với các ZIFs tinh thể. Ngoài ra, vật liệu ZIFs vô định hình có một số đặc tính độc đáo như độ bền cơ học cao hơn, ổn định tốt hơn và khả năng gia công linh hoạt hơn. Xu hướng này mở ra nhiều triển vọng mới trong lĩnh vực khoa học vật liệu và ứng dụng công nghệ.



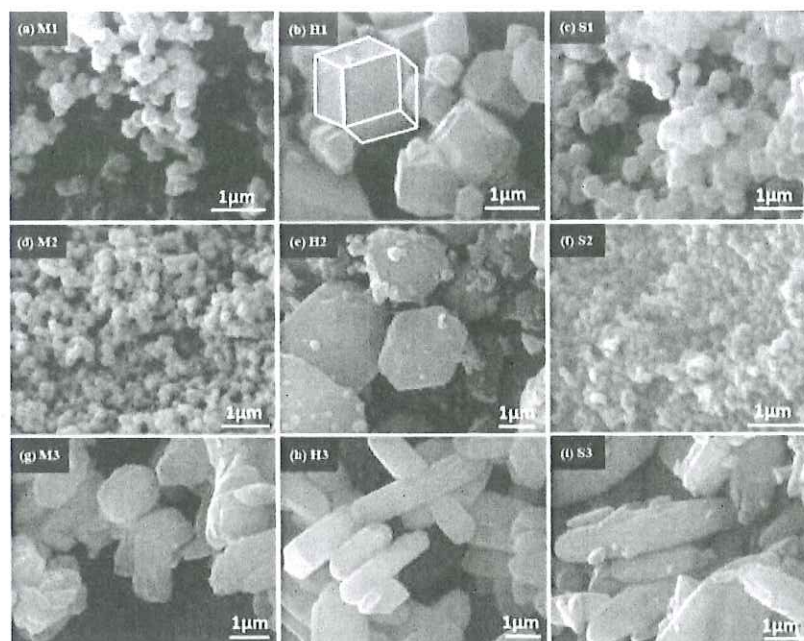
Hình 1. 12. Ảnh SEM và phân bố kích thước hạt của (a)ZIF-7@PEI-1, (b)ZIF-7@PEI-2, (c)ZIF-7@PEI-3

Để kiểm soát chính xác kích thước tinh thể, hình thái và hướng sắp xếp của vật liệu MOFs, đặc biệt là màng mỏng ZIFs đã được tổng hợp bằng phương pháp dung môi nhiệt. Phương pháp tổng hợp này nhằm hợp lý hóa hai giai đoạn quan trọng trong quy trình chế tạo. Quy trình tổng hợp này sử dụng dung dịch hòa tan kẽm nitrate và bimoto theo tỉ lệ cân bằng hóa học trong dung môi polyethylenimine (PEI)-dimethylformamide ở nhiệt độ phòng, tạo ra dung dịch keo làm môi trường gieo mầm cho quá trình chế tạo màng. Bằng cách điều chỉnh tỉ lệ mol PEI và thời gian phản ứng, có thể kiểm soát kích thước hạt nano ZIF-7 trong khoảng 40 nm đến 140 nm (như minh họa trong Hình 1.12) [29].

Phương pháp này dựa trên quá trình phát triển định hướng theo kiểu van der Drift, trong đó các lớp hạt giống sắp xếp ngẫu nhiên tạo ra vi cấu trúc màng MOFs. Những kết quả nghiên cứu này không chỉ góp phần vào việc hiểu rõ hơn về cơ chế hình thành vật liệu mà còn có ý nghĩa thực tiễn trong việc tối ưu hóa hiệu suất của màng ZIFs, tương tự như những nghiên cứu chuyên sâu về màng zeolit trước đây. Khả năng điều chỉnh vi cấu trúc của vật liệu MOFs trong màng mỏng có tầm quan trọng đáng kể đối với nhiều ứng dụng, bao gồm lớp phủ xúc tác, cảm biến hóa học và thiết bị nano tiên tiến. Tuy nhiên, điều này cũng đặt ra một thách thức lớn mà các nhà nghiên cứu cần giải quyết nhằm khai thác tối đa tiềm năng của màng ZIFs trong các lĩnh vực ứng dụng đa dạng.

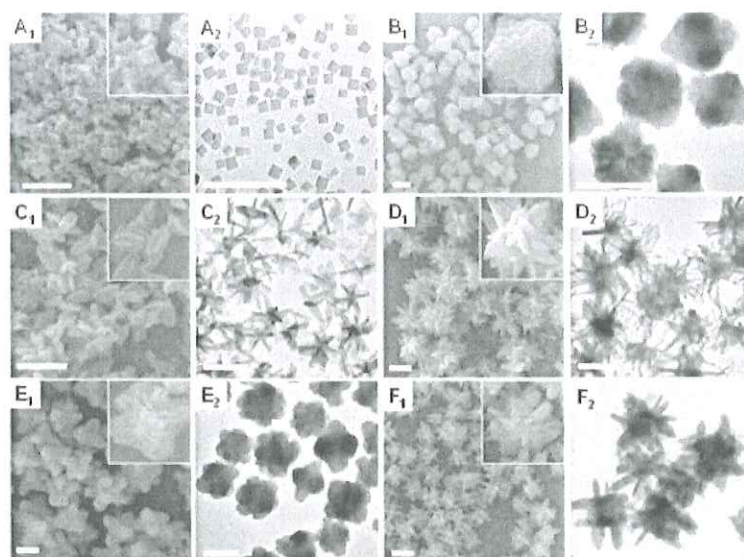
Để điều chỉnh kích thước, hình thái học của ZIF có thể dùng các phương pháp khác nhau như sử dụng chất hoạt động bề mặt hoặc điều chỉnh tỉ lệ giữa ion kim loại và phối tử hoặc sử dụng dung môi [28].

Tezerjani và các cộng sự đã khảo sát ảnh hưởng của dung môi và phương pháp tổng hợp tới hình thái học của ZIF-8 (Hình 1.13). Các tác giả tiến hành tổng hợp ZIF-8 theo 03 phương pháp trộn hợp, thủy nhiệt, và tổng hợp dưới sự hỗ trợ của sóng siêu âm trong 03 dung môi chính là nước, methanol (MeOH) và dimethylformamide (DMF). Kết quả cho thấy, ZIF-8 có xu hướng tạo thành dạng hình lập phương nếu dung môi là MeOH, hình thập nhị diện (rhombic dodecahedron) trong dung môi DMF và hình tấm nếu dung môi là nước [30].



Hình 1. 13. Ảnh SEM của ZIF-8 được tổng hợp: theo phương pháp trộn hợp (M), thủy nhiệt (H) và có sự hỗ trợ sóng siêu âm (S) trong các dung môi MeOH (1), DMF (2) và nước (3)

Zhang và cộng sự đã nghiên cứu ảnh hưởng của tỉ lệ mol 2-methylimidazole/ Zn^{2+} tới một số đặc trưng, tính chất của ZIF-8 [31] trong quá trình tổng hợp ZIF-8 bằng phương pháp trộn hợp hai dung dịch Zn^{2+} và 2-methylimidazole trong methanol ở nhiệt độ thường. Kết quả cho thấy, khi tăng tỉ lệ mol 2-methylimidazole/ Zn^{2+} từ 1 – 8 thì hiệu suất tổng hợp tăng từ 25 – 51% và tỉ lệ tinh thể trong ZIF-8 cũng tăng từ 73 – 100%. Tuy nhiên, khi tỉ mol này tiếp tục tăng thì hiệu suất và độ kết tinh của sản phẩm thu được giảm xuống. Theo nghiên cứu của Tsai và đồng nghiệp [32], kích thước của tinh thể ZIF-8 phụ thuộc vào nhiệt độ trong quá trình tổng hợp. Tsai và đồng nghiệp đã nghiên cứu tổng hợp ZIF-8 bằng cách trộn hợp hai dung dịch chứa muối Zn^{2+} và imidazole trong MeOH ở các nhiệt độ khác nhau (-15°C – 60°C). Kết quả cho thấy, khi tăng nhiệt độ từ -15°C lên 60°C , kích thước trung bình của ZIF-8 giảm từ 78 nm xuống 26 nm, diện tích bề mặt hấp phụ tăng từ $220 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ lên $336 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

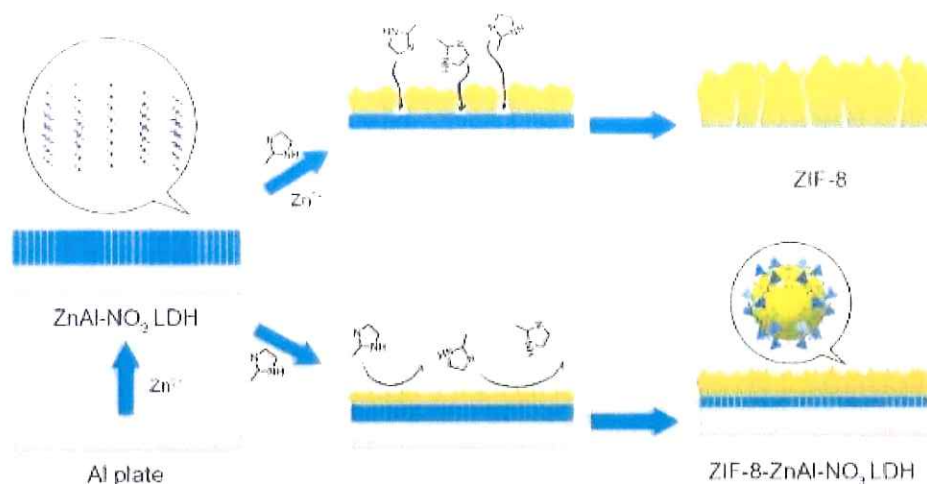


Hình 1. 14. Ảnh SEM (1) và TEM (2) của ZIF-8 được tổng hợp với sự có mặt của 0,07mM CTAB (A), 10mM TRIS (B), 50mM TRIS (C), 100mM TRIS (D), 0,07mM CATB + 10mM TRIS (E) và 0,07mM CATB + 50mM TRIS (F) (Thanh tỷ lệ là 1 μm) [33]

Zheng và các đồng nghiệp đã dùng cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) và tris(hydroxymethyl)aminomethane (TRIS) để tổng hợp các tinh thể ZIF-8 với các hình thái học khác nhau [33]. Các mô phỏng tính toán thực nghiệm cho thấy cả 02 chất hoạt động bề mặt này đều được hấp phụ trên các mặt tinh thể khác nhau của ZIF-8, làm chậm quá trình kết tinh của ZIF-8. CTAB có thể hấp phụ trên mặt $\{100\}$, làm cho các tinh thể ZIF-8 kết tinh ở dạng hình lập phương (cubic) trong khi TRIS lại hấp phụ trên mặt $\{111\}$ sẽ làm ZIF-8 có xu hướng kết tinh theo dạng thập nhị diện (octahedral crystal) (Hình 1.14).

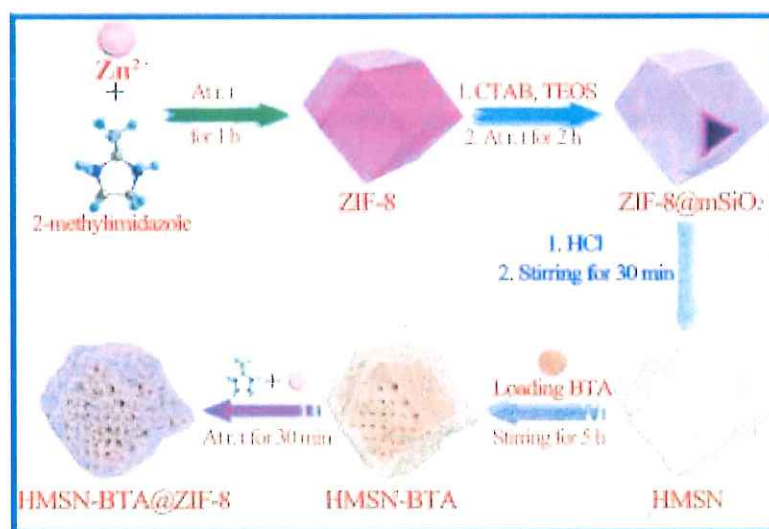
1.2.2. Ứng dụng của ZIF trong màng phủ bảo vệ chống ăn mòn

Nhóm nghiên cứu của Zhang đã nghiên cứu khả năng kháng ăn mòn của lớp phủ AlZn-NO_3 và ZIF-8-ZnAl-NO_3 cho nền Al (Hình 1.15). Kết quả thu được cho thấy, mật độ dòng ăn mòn i_{corr} của màng phủ ZIF-8-ZnAl-NO_3 đạt $10^{-7} \text{ A.cm}^{-2}$ trong khi mật độ dòng ăn mòn của màng phủ ZAlZn-NO_3 đạt $10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}$ [35]. Các tác giả cho rằng, sự khác biệt này là do ZIF-8 có khả năng chống ăn mòn tốt của các màng phủ chứa hợp chất khung cơ kim, và ZIF-8 đã làm giảm các mật độ khuyết tật biên hạt trong cấu trúc tinh thể (Grain boundary defect density) trong màng phủ AlZn-NO_3 .



Hình 1. 15. Lớp phủ chống ăn mòn cho nhôm trên cơ sở lớp phủ ZIF-8 ở các điều kiện khác nhau [35]

Do ZIF có cấu trúc xốp, diện tích bề mặt lớn lại khá nhạy với thay đổi của pH, nên ZIF còn được ứng dụng để chế tạo màng phủ thông minh kháng ăn mòn có khả năng tự sửa chữa. Cũng theo hướng này, nhóm nghiên cứu của Zhou đã sử dụng ZIF-8 làm khung để tổng hợp nano silica xốp mao quản trung bình (hollow mesoporous silica nanoparticle - HMSN) mang chất ức chế ăn mòn benzotriazole (BTA) (BTA-HMSN@ZIF) (Hình 1.16) [36]. Kết quả phân tích cho thấy, màng phủ epoxy chứa BTA-HMSN@ZIF có khả năng kháng ăn mòn tốt và đặc biệt là khả năng tự sửa chữa tốt. Các tác giả cho rằng, màng phủ epoxy chứa BTA-HMSN@ZIF có tính chất tốt là do khả năng tương hợp tốt của BTA-HMSN@ZIF với nhựa nền epoxy, tính kỵ nước của ZIF, và khả năng nhả BTA có kiểm soát.



Hình 1. 16. Quy trình tổng hợp vật liệu BTA-HMSN@ZIF [36]

Để tăng cường hiệu quả bảo vệ hợp kim Mg, Wu và cộng sự đã tổng hợp vật liệu graphene oxide (GO)/ZIF mang BTA làm phụ gia cho màng phủ, giúp bảo vệ kim loại thông qua cả cơ chế chủ động và bị động. Cụ thể, GO cải thiện khả năng ngăn chặn sự thâm nhập của các tác nhân ăn mòn (bảo vệ bị động), trong khi ZIF mang BTA tăng cường hiệu quả bảo vệ màng phủ và có thể tự sửa chữa trong điều kiện khắc nghiệt (bảo vệ chủ động). Phân tích điện hóa cho thấy màng phủ chứa GO/ZIF mang BTA có mật độ ăn mòn thấp, chỉ $(2,08 \pm 0,49) \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ [35]. Tiếp tục theo hướng này, Shi và cộng sự đã kết hợp hexagonal boron nitride (h-BN) – một vật liệu có cấu trúc hai chiều tương tự graphene – với ZIF mang BTA làm phụ gia cho màng phủ epoxy [36]. Kết quả cho thấy hệ h-BN/ZIF mang BTA đạt hiệu suất ức chế ăn mòn lên đến 81,8%, khả năng kháng ăn mòn cao gấp đôi so với mẫu đối chứng, đồng thời cải thiện độ bền mài mòn hơn 34,5% [36]. Ngoài ra, vật liệu khung cơ kim ZIF còn được nghiên cứu để nâng cao khả năng kháng cháy, kháng khói và cải thiện tính chất cơ học của màng phủ epoxy [37].

Trước tình trạng ô nhiễm môi trường ngày càng nghiêm trọng, nhiều quốc gia đã ban hành các luật bảo vệ môi trường nhằm giảm phát thải các chất ô nhiễm, đặc biệt là VOCs. Để đáp ứng yêu cầu này, các nhà nghiên cứu và doanh nghiệp đang tập trung phát triển các hệ màng phủ không dung môi hoặc gốc nước. Trong nỗ lực cải thiện khả năng kháng ăn mòn của màng phủ epoxy gốc nước, Lili và cộng sự đã nghiên cứu ảnh hưởng của vật liệu khung cơ kim ZIF-67 (Co và 2-methylimidazole) đến tính chất của màng phủ epoxy gốc nước [38]. Kết quả cho thấy màng phủ chứa 1% ZIF-67 có tổng trở cao gấp 2,5 lần và tốc độ ăn mòn thấp hơn 177 lần so với màng phủ không chứa ZIF-67 [38]. Zhou và cộng sự đã sử dụng ZIF để tổng hợp nano silica xốp mang chất ức chế ăn mòn BTA, sau đó kết hợp với nhựa epoxy gốc nước để tạo ra màng phủ có khả năng kháng ăn mòn và tự sửa chữa [39]. Trong khi đó, nhóm nghiên cứu của Chen sử dụng ZIF-8 để mang nano silica trên nền graphene oxide khử, làm phụ gia cho màng phủ epoxy gốc nước. Kết quả cho thấy màng phủ này có độ bền nhiệt cao và cải thiện đáng kể khả năng chống cháy [40].

Từ các phân tích ở trên cho thấy, rõ ràng là việc lựa chọn dung môi ảnh hưởng đáng kể đến hình thái của ZIF-8, do đó ảnh hưởng đến các tính chất của lớp phủ epoxy kết hợp vật liệu ZIF-8. Đề tài lựa chọn dung môi thân thiện môi

trường (ethanol và nước) nhằm giảm thiểu phát thải VOCs và ô nhiễm so với các dung môi hữu cơ truyền thống như methanol, dimethylformamide. Dung môi ethanol và nước có tính phân cực khác nhau, ảnh hưởng đến quá trình tạo phức và kết tinh của ZIF-8, điều đó ảnh hưởng đến kích thước tinh thể, độ kết tinh và tính chất bề mặt của ZIF-8. Ngoài ra, Nhựa epoxy gốc nước được tổng hợp để thay thế nhựa epoxy dùng dung môi hữu cơ truyền thống, giúp giảm phát thải VOCs, thân thiện môi trường và an toàn hơn trong sản xuất, phù hợp với xu thế phát triển lớp phủ. Do đó, nghiên cứu ảnh hưởng của dung môi và tỉ lệ mol các tiền chất đến đặc trưng, tính chất cấu trúc của vật liệu ZIF-8 và tính chất của màng phủ epoxy gốc nước lên tính chất của màng phủ có ý nghĩa khoa học và thực tiễn.

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM

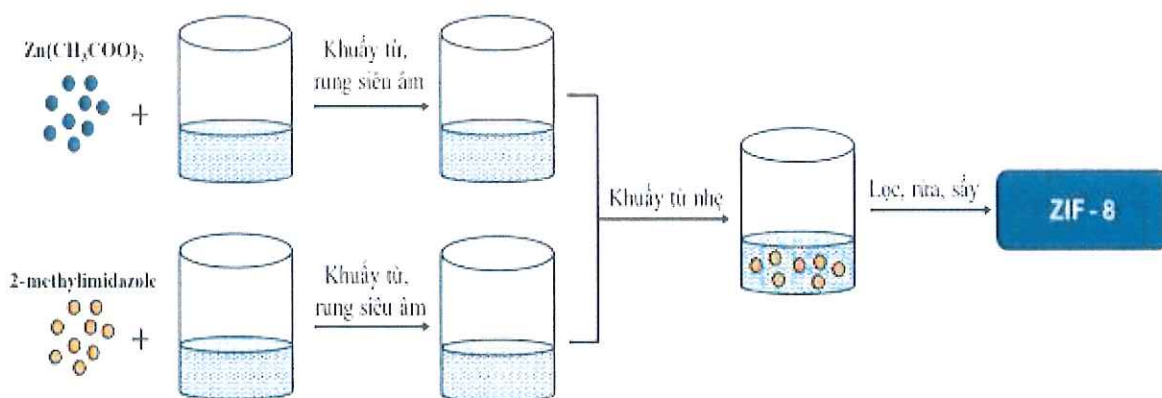
2.1. Nguyên vật liệu hóa chất

Đề tài sử dụng các nguyên vật liệu hóa chất như sau:

- Zinc acetate dehydrate, có độ tinh khiết $\geq 98\%$, được cung ứng bởi công ty Sigma – Aldrich.
- 2-methylimidazole, độ tinh khiết $\geq 98\%$, được cung ứng bởi công ty Sigma – Aldrich.
- Nhựa epoxy gốc nước GELR128 có độ nhớt 11.000 – 15.000 mPa.s (25°C), với đương lượng epoxy 184 – 190 (g/eq) được cung ứng bởi Công ty TNHH Vật liệu điện tử epoxy (Epoxy base electronic material corporation limited) (Trung Quốc).
- Chất đóng rắn gốc nước Kingcure X-980W trên cơ sở polyamine biến tính, có độ nhớt 10.000 – 15.000 mPa.s (25°C), chỉ số amine 210 ± 15 , khối lượng riêng (25°C) 1,13 g/mL, hàm rắn $80 \pm 3 \%$, được cung ứng bởi Công ty TNHH Hóa chất Sanho (Đài Loan).
- Với một số hóa chất khác như cồn tuyệt đối ethanol (Trung Quốc), nước cất,...

2.2. Chế tạo vật liệu khung ZIF-8

Vật liệu khung cơ kim ZIF – 8 được chế tạo với quy trình (Hình 2.1) như sau:



Hình 2.1. Quy trình tổng hợp ZIF-8

+ Chuẩn bị dung dịch Zn^{2+} : Hòa tan zinc acetate dehydrate vào dung môi (nước hoặc ethanol). Khuấy đều trên máy khuấy từ và được rung siêu âm trong 10 phút để thu được dung dịch đồng nhất.

+ Chuẩn bị dung dịch 2-methylimidazole: Hòa tan 2-methylimidazole vào một lượng ethanol khác. Khuấy đều trên máy khuấy từ và được rung siêu âm trong 10 phút đến khi tan hoàn toàn.

+ Trộn dung dịch: Đổ từ từ dung dịch chứa 2-methylimidazole vào dung dịch chứa ion kẽm (Zn^{2+}) dưới sự khuấy nhẹ nhàng. Trong điều kiện này, phản ứng xảy ra và các hạt ZIF-8 sẽ dần hình thành.

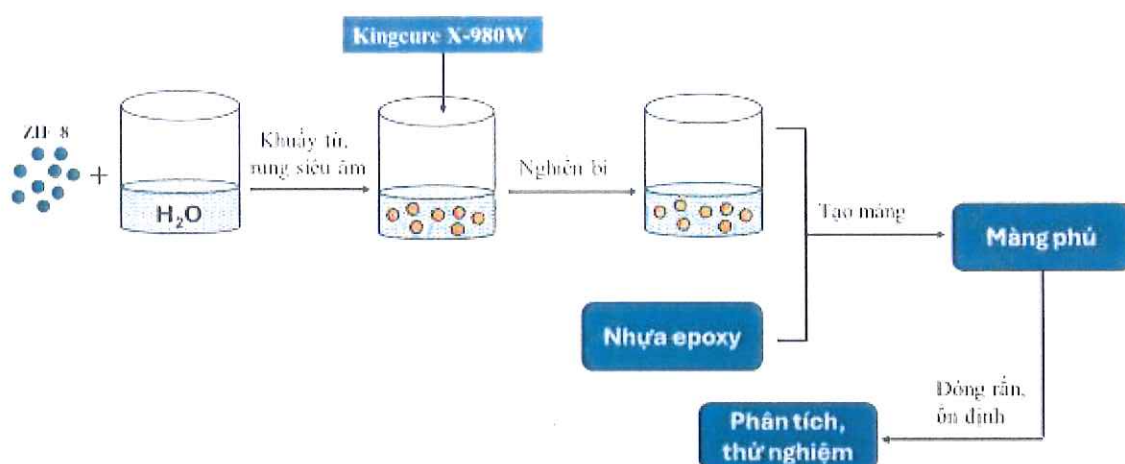
+ Thu hồi và làm sạch sản phẩm: Sau thời gian phản ứng (24 giờ), ZIF-8 được ly tâm ở tốc độ 12.000 vòng/phút (trên thiết bị Nuve NF1200) để tách ra khỏi dung dịch phản ứng. ZIF-8 được rửa lại 5 lần bằng ethanol để loại bỏ tạp chất và các thành phần dư thừa. Sau đó, ZIF-8 được sấy khô ở 50°C trong tủ sấy chân không. Thành phần chế tạo ZIF-8 được trình bày trên Bảng 2.1. Các thí nghiệm này được tiến hành tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VAST).

Bảng 2. 1. Thành phần của vật liệu ZIF-8

TT	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (g)	2-methylimidazole (g)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (ml)	H_2O (ml)	Ký hiệu
1	0,1102	0,1864	20	-	Z14C
2	0,2179	0,1642	-	20	Z12H
3	0,1112	0,1631	-	20	Z14H
4	0,1087	0,2404	-	20	Z16H
5	0,0535	0,1649	-	20	Z18H

2.3. Chế tạo màng phủ epoxy chứa ZIF-8

Màng phủ epoxy gốc nước được chuẩn bị theo các bước như trình bày trên Hình 2.2. Đầu tiên, phân tán hạt nano ZIF-8 vào trong nước (với tỉ lệ khối lượng 1/10) dưới sự hỗ trợ của khuấy từ và xử lý siêu âm bằng Branson Sonifier 450 trong 15 phút. Sau đó, hỗn hợp được trộn với chất đóng rắn Kingcure X-980W bằng máy nghiền bi lọ thí nghiệm trong 24 giờ. Cuối cùng, hỗn hợp thu được, bao gồm chất đóng rắn và ZIF-8, được trộn với nhựa epoxy trước khi được phủ lên tấm thép sạch và tấm thủy tinh bằng cách sử dụng gạt tạo màng (Erichsen model 306) để đạt được màng phủ có độ dày ướt là $120\ \mu\text{m}$. Màng phủ được để đóng rắn trong 7 ngày trong điều kiện thường trước khi được ổn định ở nhiệt độ 25°C và độ ẩm tương đối 50% trong ít nhất 24 giờ trước khi thử nghiệm thêm. Thành phần của lớp phủ nanocomposite ZIF-8 được trình bày trong Bảng 2.2.



Hình 2. 2. Quy trình chế tạo màng phủ epoxy chứa ZIF-8

Bảng 2. 2. Thành phần các hợp phần trong vật liệu phủ epoxy chứa ZIF-8

TT	Ký hiệu	Ep	EpZ14C	EpZ12H	EpZ14H	EpZ16H	EpZ18H
	Hóa chất						
1	Epoxy (g)	5	5	5	5	5	5
2	Z14C (g)	-	0,02	-	-	-	-
3	Z12H (g)	-	-	0,02	-	-	-
4	Z14H (g)	-	-	-	0,02	-	-
5	Z16H (g)	-	-	-	-	0,02	-
6	Z18H (g)	-	-	-	-	-	0,02
7	H ₂ O (g)	-	2	2	2	2	2
8	Đóng rắn (g)	5	5	5	5	5	5

Các mẫu thử nghiệm phun muối tự nhiên được chuẩn bị bằng cách phủ cả hai mặt của nền thép CT 45 bằng lớp phủ nanocomposite công thức đã nghiên cứu. Sau đó, các cạnh của mẫu được viên. Các mẫu được cắt chữ X và ổn định trong ít nhất 7 ngày trước khi thử nghiệm.

Các mẫu để đo điện hóa được chuẩn bị bằng cách phủ lớp phủ nanocomposite công thức nghiên cứu lên các chất nền thép CT 45. Sau đó, bề mặt lớp phủ đã được xử lý được gắn trên các ống PVC (có đường kính 42 mm và chiều cao 15 cm). Các mẫu được xử lý trong ổn định trong 7 ngày trước khi đổ dung dịch NaCl 3%.

Các thí nghiệm này được tiến hành tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, VAST.

2.4. Phương pháp phân tích thử nghiệm

2.4.1. Phân tích phổ hồng ngoại

Các nhóm định chức trên hạt ZIF-8 được xác định bằng phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) ở chế độ truyền qua, sử dụng máy Nicolet iS10 (Thermo Scientific, USA) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, VAST. Hạt ZIF-8 được trộn với bột KBr theo tỉ lệ khối lượng 1/50, sau đó nghiền nhỏ trong cối mã não và ép thành viên để phân tích.

2.4.2. Hình thái học

Hình thái học của hạt ZIF-8 và màng phủ epoxy chứa hạt ZIF-8 được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) trên thiết bị FESEM S-4800 (Hitachi, Nhật Bản) tại Viện Khoa học Vật liệu, VAST. Để cải thiện độ dẫn điện, các mẫu được phủ một lớp màng mỏng Pt trước khi chụp ảnh FESEM.

2.4.3. Giảm đồ XRD

Các đặc trưng pha và tính chất tinh thể của vật liệu được xác định thông qua phân tích giảm đồ nhiễu xạ tia X (XRD). Quá trình đo được thực hiện ở nhiệt độ phòng, sử dụng bức xạ $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) với tốc độ quét $0,01^\circ/\text{giây}$ trên thiết bị nhiễu xạ kế D8-Advance 5005 tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

2.4.4. Xác định các tính chất cơ học của màng phủ

Một số tính chất cơ học của lớp phủ nanocomposite đã được xác định bao gồm độ cứng con lắc bằng thiết bị đo độ cứng Erichsen (model 299/300) (TCVN 2098:2007), độ bền va đập được đo trên thiết bị Erichsen 304 ISO (TCVN 2100-1:2013), độ bám dính với nền thép bằng Elcometer F510 (model T) (ISO 4624). Mỗi thử nghiệm được thực hiện ba lần, lấy giá trị trung bình. Các thí nghiệm này được tiến hành tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, VAST.

2.4.5. Thử nghiệm chống ăn mòn

Khả năng bảo vệ chống ăn mòn của màng phủ epoxy được thử nghiệm bằng phương pháp phun dung dịch muối trung tính được tiến hành trên tủ Q-Fog CCT 600 (theo tiêu chuẩn ASTM B117).

Khả năng bảo vệ chống ăn mòn được đánh giá bằng phương pháp điện hóa thông qua phân tích đường cong phân cực và giảm đồ tổng trở. Các phép

đo được thực hiện trên thiết bị Metrohm DropSens (Tây Ban Nha) với tốc độ quét 1 mV/s, trong môi trường dung dịch NaCl 3 wt.%.

Thí nghiệm sử dụng hệ ba điện cực, bao gồm:

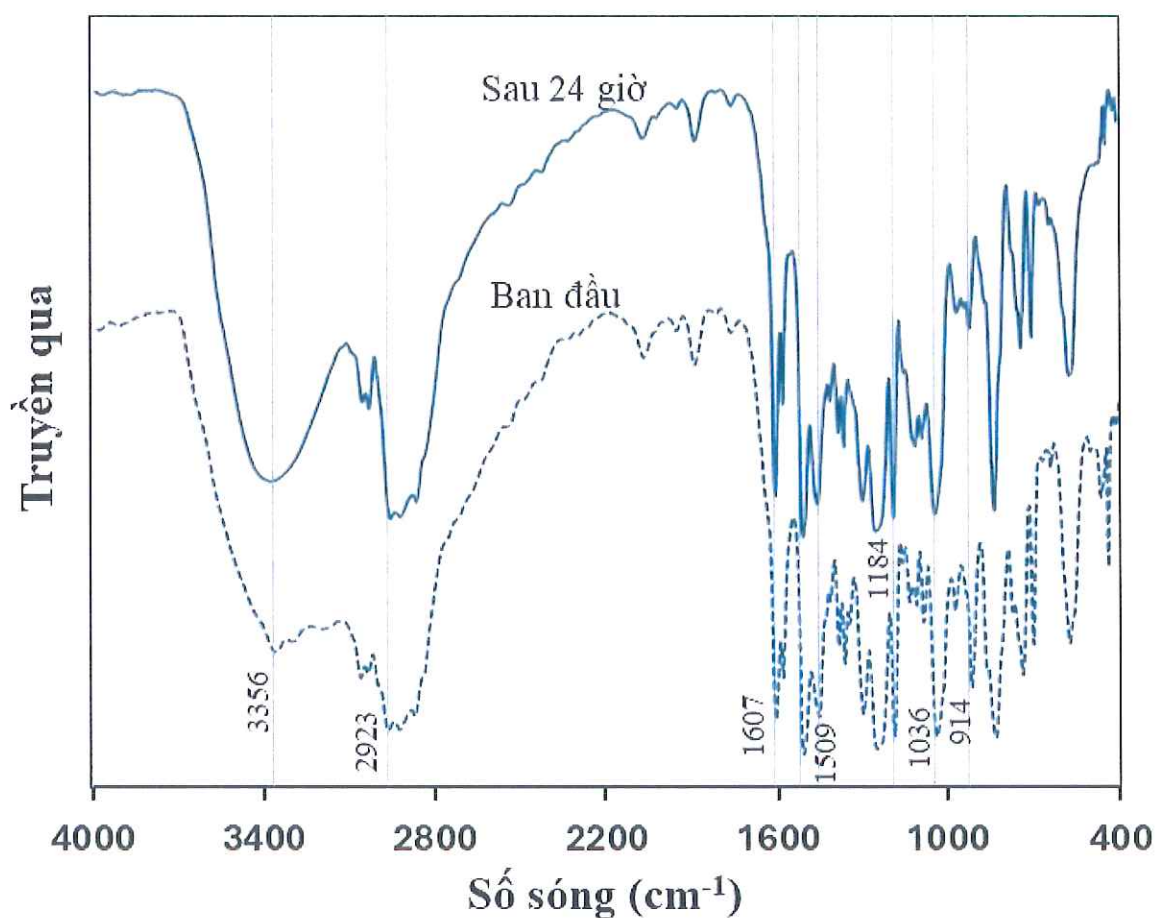
- + Điện cực calomel bão hòa (SCE) làm điện cực so sánh;
- + Điện cực làm việc là thép C45 phủ màng nghiên cứu, với diện tích tiếp xúc 13,847 cm²;
- + Điện cực đối là graphit.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu hệ khâu mạch nhựa epoxy gốc nước/chất đóng rắn

3.1.1. Nghiên cứu biến đổi nhóm định chức trong quá trình khâu mạch

Phổ hồng ngoại của hệ khâu mạch epoxy/chất đóng rắn = 50/50 trước và sau 24 giờ khâu mạch được trình bày trên Hình 3.1.



Hình 3.1. Phổ hồng ngoại của hệ khâu mạch nhựa epoxy/chất đóng rắn trước và sau 24 giờ.

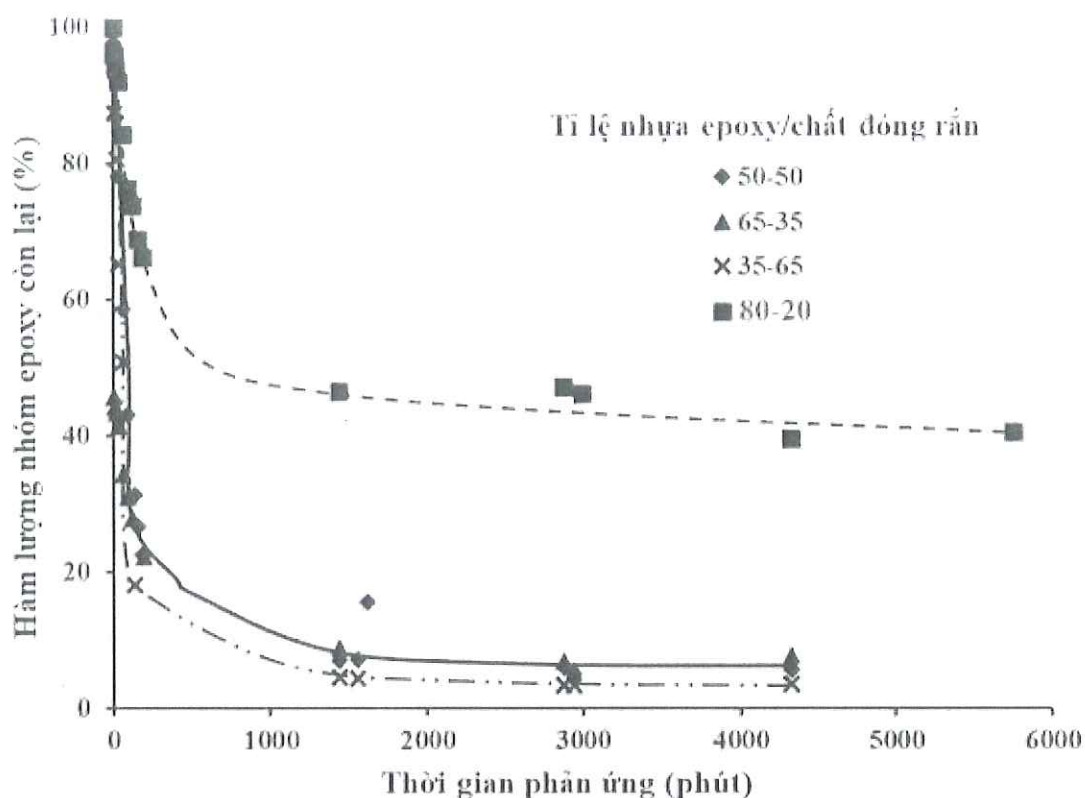
Từ Hình 3.1, ta thấy sau khi chiếu tia tử ngoại các hấp thụ tại 2923 cm^{-1} (đặc trưng cho dao động của CH no), 1509 cm^{-1} (đặc trưng cho dao động của nhóm phenyl), 1182 cm^{-1} (đặc trưng dao động liên kết C-O nhựa epoxy) không bị thay đổi trong quá trình phản ứng. Nhưng các hấp thụ tại 3356 , đặc trưng cho dao động của nhóm amine, hấp thụ tại 914 cm^{-1} , 3059 cm^{-1} [41] đặc trưng cho nhóm epoxy giảm nhanh, sau khi khâu mạch. Trong khi đó dao động tại 3450

cm^{-1} đặc trưng cho nhóm OH lại tăng mạnh, vân phổ tại hấp thụ này trở nên tù hơn do sự hình thành nhóm OH và liên kết H liên phân tử. Biến đổi các nhóm định chức được trình bày trên Bảng 3.1.

Bảng 3.1. Biến đổi các nhóm định chức của hệ khâu mạch trước và sau khi phản ứng

TT	Số sóng (cm^{-1})	Nhóm định chức [41]	Biến đổi
1	3356	Dao động hóa trị N-H (trong nhóm amine)	Giảm mạnh
2	2923	Dao động hóa trị C-H ($-\text{CH}_3$)	Không biến đổi
3	2865	Dao động hóa trị (đối xứng) C-H ($-\text{CH}_2-$)	Không biến đổi
4	1640 - 1620	Dao động hóa trị của C=C	Không biến đổi
5	1509	Dao động hóa trị C-H (trong nhân benzene)	Không biến đổi
6	1461	Dao động biến dạng CH (CH_3)	Không biến đổi
7	1189	Dao động hóa trị của C-O (nhựa epoxy)	Không biến đổi
8	1036	Dao động của C-O-C	Tăng
9	914	Dao động của vòng epoxy	Giảm mạnh

Từ Bảng 3.1 ta thấy, nhóm epoxy giảm mạnh trong quá trình phản ứng, thể hiện rõ ràng nhất ở dao động tại số sóng 914 cm^{-1} . Ta sẽ định lượng quá trình biến đổi của nhóm epoxy tại hấp thụ 914 cm^{-1} theo phương pháp nội chuẩn theo hấp thụ tại 1182 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị C-O của nhựa epoxy không thay đổi trong quá trình khâu mạch.



Hình 3.2. Biến đổi hàm lượng nhóm epoxy trong quá trình khô mạch của màng phủ epoxy với hàm lượng nhựa epoxy/chất đóng rắn khác nhau

Sự biến đổi của nhóm epoxy tại bước sóng 914 cm^{-1} được thể hiện trên Hình 3.2. Kết quả cho thấy, trong giai đoạn đầu của phản ứng, các mẫu khô mạch có tốc độ chuyển hóa nhóm epoxy nhanh, sau đó giảm dần và gần như không đổi sau 24 giờ. Sau 72 giờ khô mạch, hàm lượng epoxy còn lại lần lượt là 5,6%, 7,66%, 3,51%, và 39,55% ứng với các tỉ lệ nhựa epoxy/chất đóng rắn là 50/50, 65/35, 35/65, và 80/20.

Đáng chú ý, hệ có tỉ lệ epoxy/chất đóng rắn = 80/20 vẫn còn 39,55% epoxy chưa phản ứng, cho thấy lượng chất đóng rắn không đủ để phản ứng hoàn toàn với nhóm epoxy có trong nhựa epoxy. Khi tăng hàm lượng chất đóng rắn, tỷ lệ epoxy chuyển hóa tăng lên. Ở tỉ lệ chất đóng rắn/epoxy = 65/35, mức chuyển hóa epoxy đạt hiệu quả cao nhất, gần 97%.

Tuy nhiên, khi so sánh các tỉ lệ 50/50, 65/35 và 35/65, sự khác biệt về lượng epoxy còn lại không quá lớn. Nếu tỷ lệ epoxy hoặc chất đóng rắn quá cao sẽ ảnh hưởng đến mật độ khô mạch của màng phủ. Do đó, cần có các nghiên cứu tiếp theo để xác định tỷ lệ chất đóng rắn/epoxy tối ưu.

3.1.2. Tính chất của màng phủ trên cơ sở nhựa epoxy và chất đóng rắn

Tính chất cơ của hệ khâu mạch trên cơ sở nhựa epoxy và chất đóng rắn được trình bày trên Bảng 3.2.

Bảng 3.2. Một số tính chất của màng phủ epoxy với tỉ lệ nhựa epoxy/chất đóng rắn khác nhau

TT	Mẫu (nhựa epoxy/chất đóng rắn)	Độ cứng con lắc	Độ bền va đập (kg.cm)	Độ bền uốn (mm)
1	50/50	197,67	96	3
2	80/20	127,33	150	2
3	65/35	170,67	120	3
4	35/65	177,66	120	3

Bảng 3.2 cho thấy màng phủ có tỉ lệ nhựa epoxy/chất đóng rắn = 80/20 đạt độ bền va đập cao nhất (150 kg.cm) và độ bền uốn tốt nhất (2 mm). Tuy nhiên, độ cứng con lắc lại thấp nhất (127,33). Nguyên nhân là do lượng amine trong chất đóng rắn không đủ để phản ứng hết epoxy, dẫn đến mật độ khâu mạch thấp. Sự liên kết giữa các mạch phân tử epoxy không chặt chẽ, khiến màng phủ trở nên linh động hơn, làm tăng độ bền va đập và độ bền uốn.

Màng phủ với tỉ lệ nhựa epoxy/chất đóng rắn = 65/35 và 35/65 có tính chất tương tự nhau. So với màng phủ 50/50, chúng có độ cứng thấp hơn khoảng 15% nhưng độ bền va đập cao hơn 25%. Điều này là do ở tỉ lệ 50/50, màng phủ có mật độ khâu lưới tối ưu, dẫn đến độ cứng cao nhất, nhưng đồng thời làm giảm độ linh động, khiến độ bền va đập thấp hơn.

Dựa trên các kết quả thu được, tỉ lệ nhựa epoxy/chất đóng rắn = 50/50 được chọn để tiến hành nghiên cứu tiếp theo.

3.2. Ảnh hưởng của dung môi tới tính chất của ZIF-8 và màng phủ epoxy chứa ZIF-8

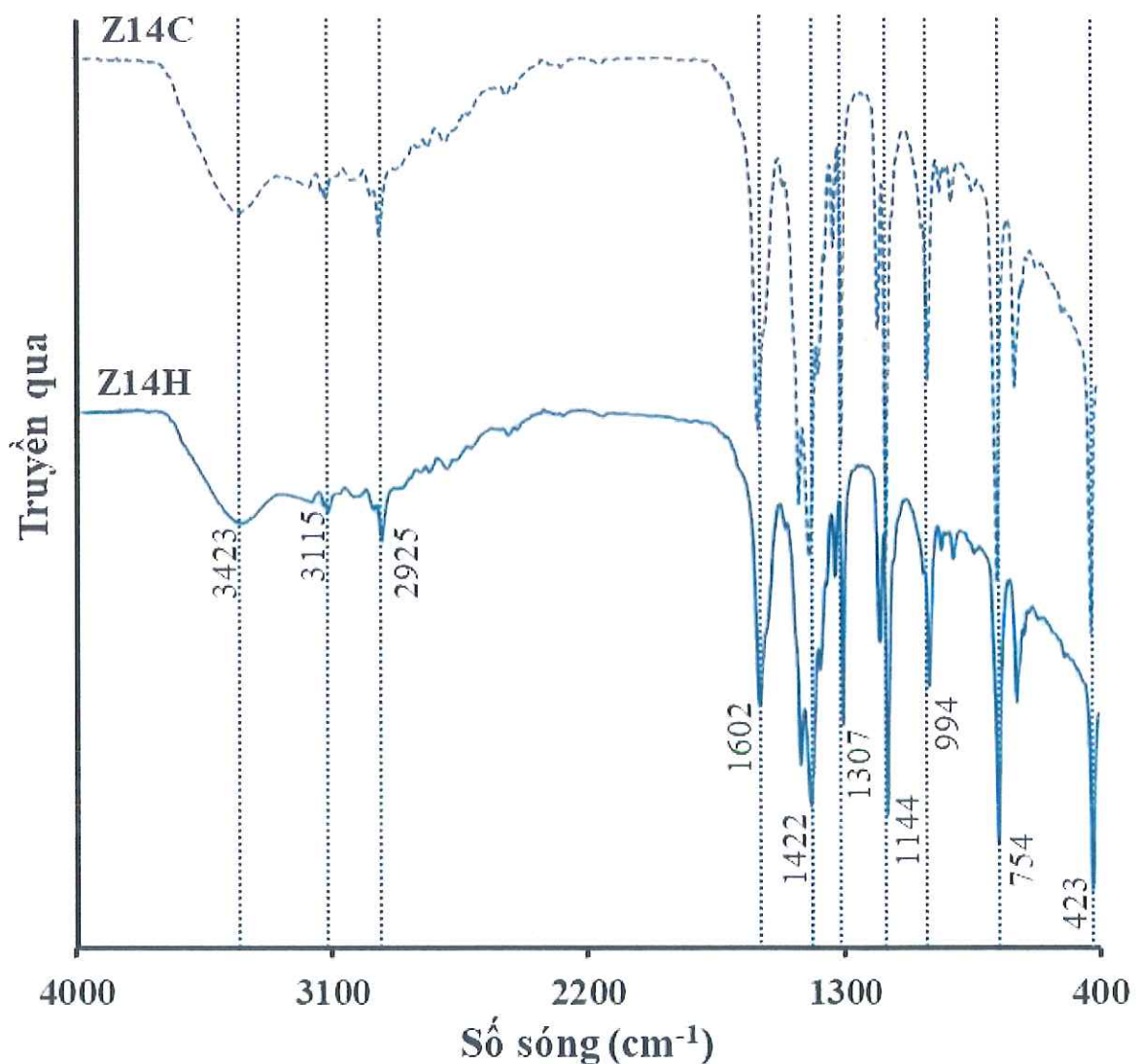
Đề tài sẽ nghiên cứu ảnh hưởng của dung môi (nước hoặc ethanol) đến tính chất của ZIF-8 với tỉ lệ mol Zn^{2+} /2-methylimidazole = 1/4. Đồng thời,

màng phủ epoxy gốc nước chứa ZIF-8 được tổng hợp trong các dung môi khác nhau (nước hoặc ethanol) sẽ được đánh giá để so sánh sự thay đổi về cấu trúc và tính chất.

3.2.1. Ảnh hưởng của dung môi tới tính chất của ZIF-8

3.2.1.1. Nghiên cứu phổ hồng ngoại của ZIF-8

Phổ hồng ngoại của Z14C và Z14H được trình bày trong Hình 3.3, trong khi các vân phổ FT-IR đặc trưng cho các nhóm chức của ZIF-8 tổng hợp trong dung môi nước hoặc ethanol được tổng hợp trong Bảng 3.3.



Hình 3.3. Phổ hồng ngoại của ZIF-8 tổng hợp trong nước (Z14H) hoặc ethanol (Z14C)

Quan sát hình phổ hồng ngoại của Z14C và Z14H có hình dạng tương tự nhau với các vân phổ đặc trưng các liên kết trong 2-methylimidazole. Ví dụ

như các vân phổ tại số sóng 3115 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo giãn của liên kết hóa trị C-H trong vòng thơm, 2925 cm^{-1} và 1307 cm^{-1} tương ứng với đặc trưng cho dao động kéo giãn và dao động uốn biến dạng (deformation bending) của liên kết hóa trị C-H trong nhóm $-\text{CH}_3$. Vân phổ tại số sóng 1602 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo giãn của liên kết đôi C=N, vân phổ tại số sóng 1144 cm^{-1} và 994 cm^{-1} tương ứng cho đặc trưng dao động kéo giãn và dao động biến dạng của liên kết C-N trên vòng imidazole [43]. Và vân phổ tại số sóng 423 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo giãn của liên kết Zn – N giữa ion Zn^{2+} và ligand 2-methylimidazolate [42] điều này chứng minh ZIF-8 đã được tổng hợp thành công.

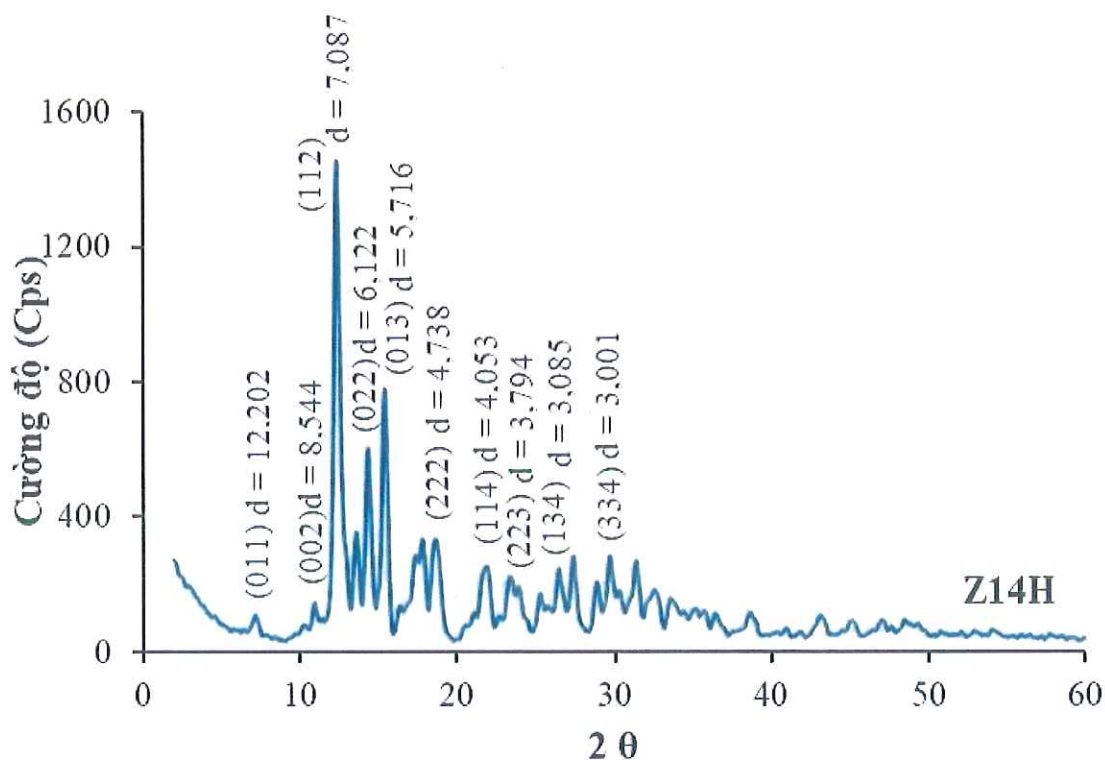
Bảng 3.3. Các vân phổ và đặc trưng nhóm chức của ZIF-8 được tổng hợp trong nước hoặc ethanol

TT	Số sóng (cm^{-1})	Đặc trưng nhóm chức
1	3423	Dao động hóa trị của nhóm -O-H (do ẩm).
2	3115	Dao động hóa trị (ν) của liên kết C-H trong vòng thơm (imidazole) [44].
3	2925	Dao động hóa trị (ν) của liên kết C-H liên kết với nhóm $-\text{CH}_3$ [44].
4	1602	Dao động hóa trị của liên kết đôi C=N [44].
5	1422	Dao động hóa trị (ring stretching) của vòng imidazole [44].
6	1307	Dao động uốn biến dạng (deformation bending) của nhóm methyl $-\text{CH}_3$ [44].
7	1144	Dao động kéo giãn của liên kết C-N trong vòng thơm của imidazolate [44].
8	994	Dao động biến dạng (bending) của liên kết C-N trên

TT	Số sóng (cm^{-1})	Đặc trưng nhóm chức
		vòng imidazole [44].
9	754	Đây là dao động biến dạng (bending) của liên kết C-H trong vòng imidazolate [44].
10	423	Dao động hóa trị (stretching) của liên kết Zn-N giữa ion Zn^{2+} và ligand 2-methylimidazolate [44].

3.2.1.2. Phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của ZIF-8 tổng hợp trong nước (Z14H) và trong ethanol (Z14C) được trình bày tương ứng trên Hình 3.4 và Hình 3.5.

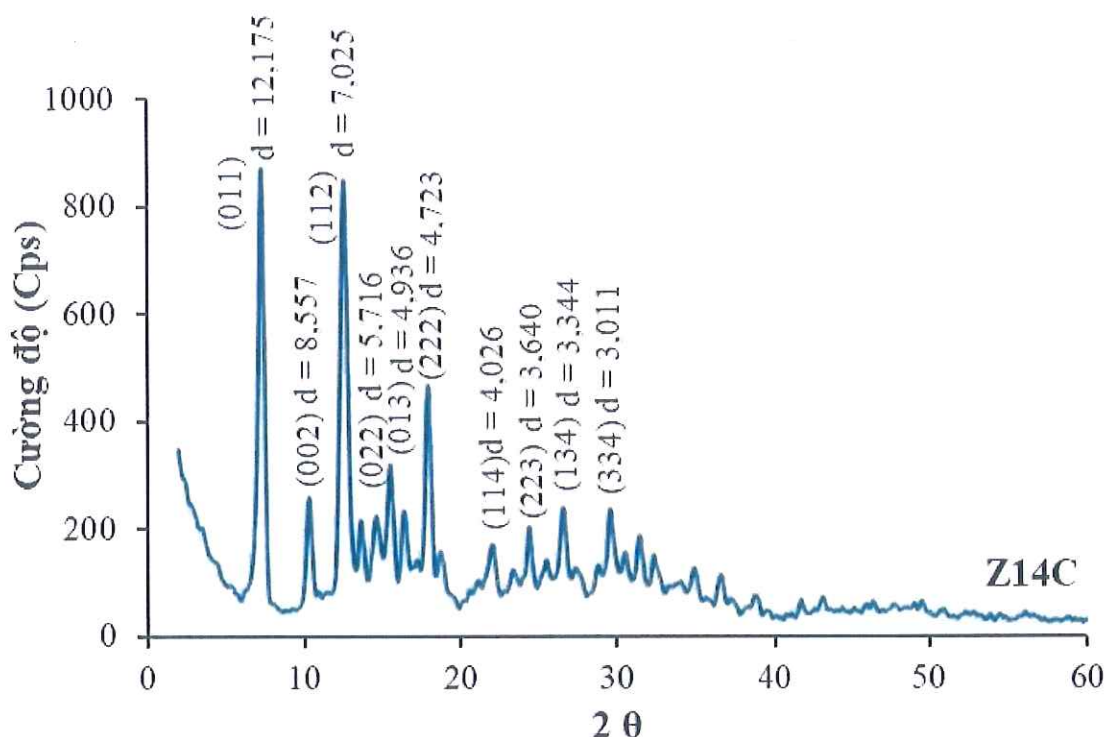


Hình 3.4. Giản đồ nhiễu xạ tia X của ZIF-8 được tổng hợp trong nước (Z14H)

Quan sát Hình 3.4. và Hình 3.5. cho thấy giản đồ XRD của Z14H và Z14C có các đỉnh nhiễu xạ trùng nhau tại các góc 2θ lần lượt là $7,26^\circ$; $10,41^\circ$; $12,63^\circ$; $15,48^\circ$; $18,03^\circ$; $22,14^\circ$; $26,64^\circ$ và $29,75^\circ$, tương ứng với các mặt tinh thể (011), (002), (112), (013), (222), (114), (223) và (334). Những đỉnh nhiễu xạ này phù

hợp với cấu trúc tinh thể của ZIF-8 trong pha lập phương (sodalite – SOD) (theo thẻ CCDC 602542) [44].

Không có sự xuất hiện của các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho ZnO, cho thấy không có sự hình thành oxide kẽm trong quá trình tổng hợp. Ngoài ra, các đỉnh nhiễu xạ của cả Z14H và Z14C đều rõ ràng, sắc nét, chứng tỏ vật liệu ZIF-8 tổng hợp trong cả hai dung môi nước và ethanol đều có độ kết tinh tốt.

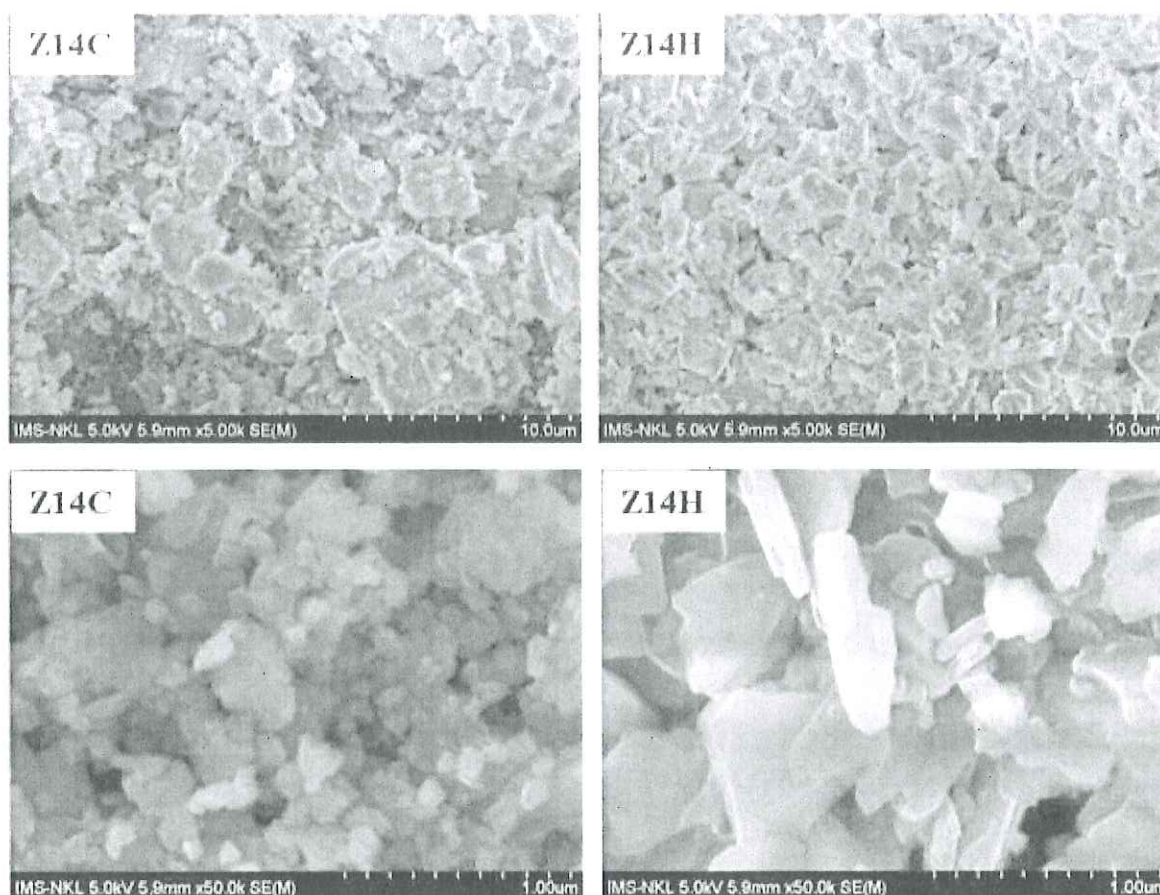


Hình 3.5. Giảm độ nhiễu xạ tia X của ZIF-8 được tổng hợp trong ethanol (Z14C)

So sánh hai giản đồ XRD cho thấy Z14H có các đỉnh nhiễu xạ tương tự Z14C nhưng có sự khác biệt nhỏ về khoảng cách d giữa các mặt tinh thể cũng như cường độ các đỉnh. Sự thay đổi này có thể phản ánh biến dạng nhẹ trong mạng tinh thể hoặc sự khác biệt về kích thước và hình dạng hạt của vật liệu tổng hợp trong hai môi trường dung môi khác nhau.

3.2.1.3. Phân tích ảnh FESEM

Ảnh kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) ở các độ phóng đại khác nhau của ZIF-8, tổng hợp trong dung môi nước hoặc ethanol với tỉ lệ mol $\text{Zn}^{2+}/2\text{-methylimidazole} = 1/4$, được trình bày trong Hình 3.6.



Hình 3.6. Ảnh FESEM của ZIF-8 được tổng hợp trong nước hoặc ethanol

Quan sát Hình 3.6 cho thấy sự khác biệt rõ rệt về hình thái của ZIF-8 tổng hợp trong hai môi trường dung môi. Các hạt ZIF-8 tổng hợp trong ethanol có dạng lập phương với kích thước khoảng ~ 100 nm và phân bố khá đồng đều, tuy nhiên, chúng có xu hướng kết tụ. Ngược lại, ZIF-8 tổng hợp trong nước lại có cấu trúc dạng tấm mỏng.

Sự khác biệt về hình thái này xuất phát từ điều kiện tổng hợp, mặc dù cả hai mẫu đều thuộc pha lập phương. Chính sự khác biệt về thù hình giữa ZIF-8 tổng hợp trong nước và trong ethanol có thể gây ra biến dạng trong khoảng cách mạng tinh thể (d), như đã quan sát trong giản đồ XRD.

3.2.2. Ảnh hưởng của dung môi tổng hợp ZIF-8 tới tính chất màng phủ epoxy chứa ZIF-8

Để đánh giá ảnh hưởng của dung môi trong quá trình tổng hợp ZIF-8 đến tính chất của màng phủ epoxy, nghiên cứu tập trung so sánh tác động của ZIF-8 tổng hợp trong nước và trong ethanol đối với màng phủ epoxy chứa 2% ZIF-8 (tính theo khối lượng của nhựa epoxy và chất đóng rắn – trình bày ở Bảng

2.2, mục 2.3, chương 2).

3.2.2.1. Ảnh hưởng của dung môi tổng hợp ZIF-8 tới tính chất cơ của màng phủ epoxy chứa ZIF-8

Ảnh hưởng của ZIF-8 tổng hợp trong dung môi nước và ethanol đến tính chất của màng phủ epoxy chứa 2% ZIF-8 được trình bày trong Bảng 3.4. Hình ảnh FESEM bề mặt của màng phủ epoxy chứa ZIF-8 tổng hợp trong ethanol và nước được minh họa trong Hình 3.7.

Bảng 3.4. Một số tính chất cơ của màng phủ epoxy chứa ZIF-8 được tổng hợp ở trong nước hoặc ethanol

Mẫu màng phủ	Độ cứng con lắc	Độ bền va đập (kG.cm)	Độ bám dính (MPa)	Độ bền uốn (mm)
Ep	197,67	96	0,95	3
EpZ14H	211,67	122	1,02	3
EpZ14C	220,67	112	1,03	3

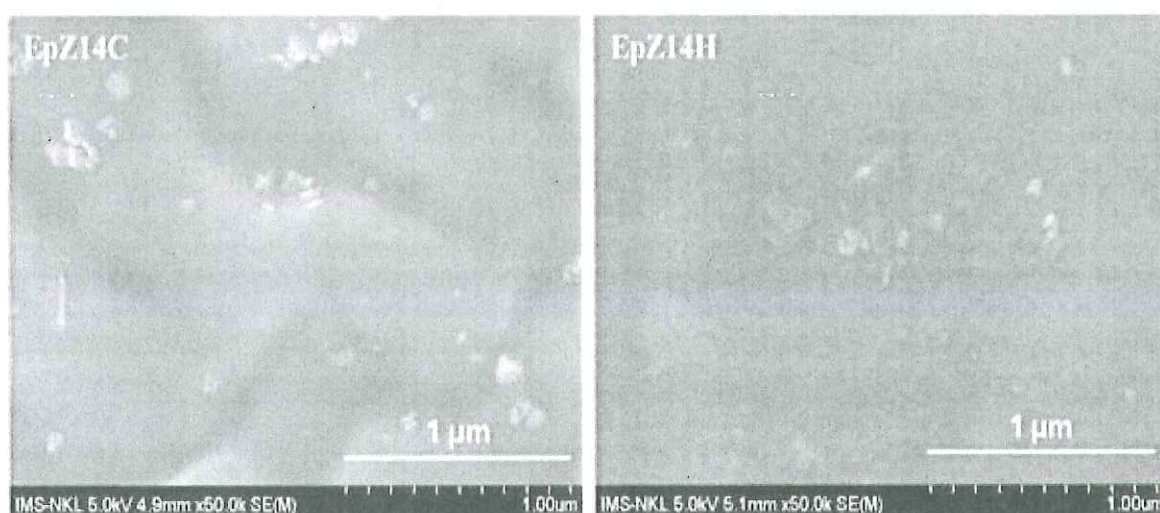
Quan sát Bảng 3.4. thấy ZIF-8 đã làm tăng tính chất cơ của màng phủ epoxy như độ cứng, độ bền va đập và độ bám dính. Tuy nhiên, mức độ cải thiện các tính chất của các hạt ZIF-8 được tổng hợp trong nước và trong ethanol là không giống nhau.

Vật liệu ZIF-8 được tổng hợp trong nước đã tăng độ bền va đập của màng phủ epoxy thêm 27 % so với màng phủ epoxy không chứa phụ gia. Độ bền va đập của màng phủ có và không có ZIF-8 lần lượt đạt 96 kg.cm và 122 kg.cm. Vật liệu Z14H không tăng đáng kể độ bám dính và độ cứng của màng phủ epoxy, độ bám dính và độ cứng của màng phủ epoxy chứa Z14H chỉ cao hơn màng phủ epoxy không chứa phụ gia 7%.

Đối với vật liệu ZIF-8 được tổng hợp trong ethanol (Z14C), Z14C có khả năng giúp màng phủ epoxy tăng độ cứng, độ bền va đập của màng phủ epoxy. Màng phủ epoxy chứa Z14C có độ cứng và độ bền va đập cao hơn màng phủ epoxy không chứa phụ gia lần lượt 11% và 16%. Tương tự với Z14H, vật liệu Z14C cũng không giúp cải thiện đáng kể khả năng bám dính của màng phủ epoxy. Màng phủ epoxy chứa Z14C có độ bám dính không khác nhiều so với

màng phủ không chứa phụ gia, độ bám dính của hai màng phủ lần lượt đạt 1,03 và 0,95 MPa.

So với hạt nano ZrO_2 biến tính hữu cơ, khả năng tăng cường tính chất cơ học của màng phủ epoxy bằng ZIF-8 kém hơn. Nghiên cứu cho thấy màng phủ epoxy chứa 2% hạt ZrO_2 biến tính hữu cơ có độ cứng tăng 30%, độ bền va đập tăng 33% và độ bám dính tăng 112% so với màng epoxy không chứa hạt nano [19]. Sự khác biệt này chủ yếu xuất phát từ khả năng tương hợp và phân tán của các hạt trong nền polymer. Hạt nano ZrO_2 biến tính hữu cơ có tính tương thích cao với nhựa epoxy và phân tán đồng đều trong màng phủ, giúp cải thiện khả năng truyền tải lực, từ đó tăng đáng kể độ bền cơ học của màng. Ngược lại, dù ZIF-8 có thể phân tán tốt trong nhựa epoxy, nhưng vẫn có xu hướng kết tụ nhẹ (Hình 3.7). Điều này làm giảm hiệu quả gia cường, khiến khả năng cải thiện tính chất cơ học của ZIF-8 trong màng phủ epoxy không bằng hạt nano ZrO_2 biến tính hữu cơ.



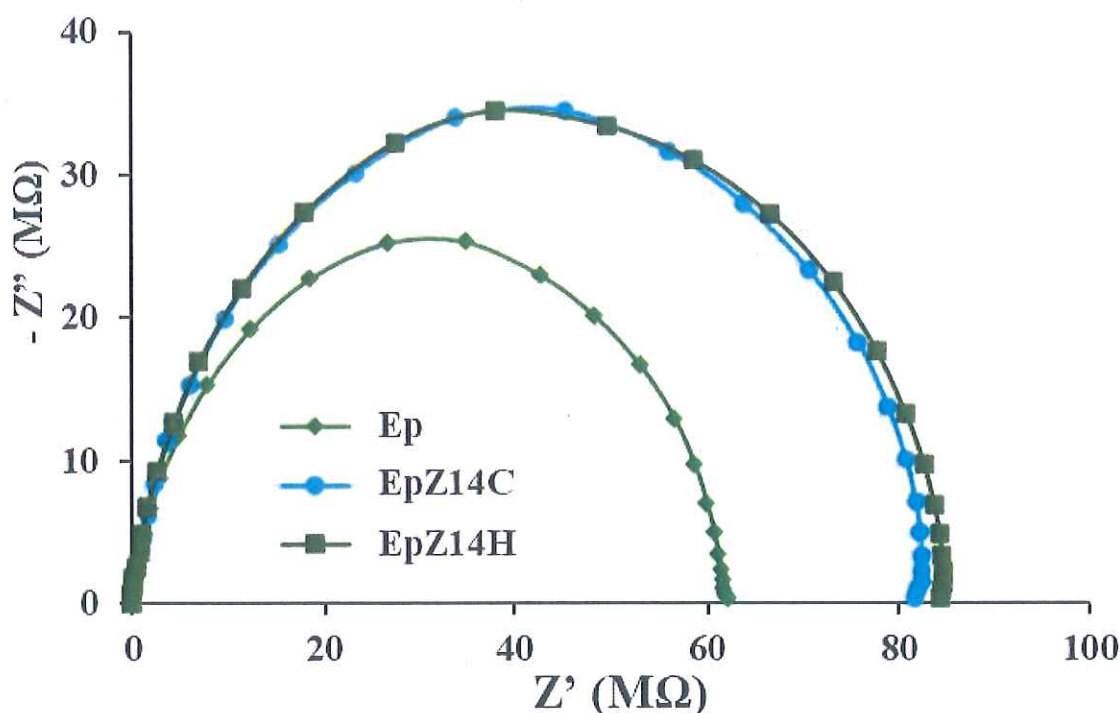
Hình 3.7. Ảnh FESEM bề mặt màng phủ epoxy chứa ZIF-8 được tổng hợp trong ethanol (EpZ14C) và trong nước (EpZ14H)

Sự khác biệt về hình thái của ZIF-8 tổng hợp trong ethanol và nước ảnh hưởng trực tiếp đến tính chất cơ học của màng phủ epoxy:

ZIF-8 tổng hợp trong ethanol có dạng lập phương với kích thước nhỏ (~100 nm). Nhờ hình dạng đồng nhất, các hạt này phân bố đều trong nền polymer, giúp cải thiện khả năng truyền tải lực, từ đó tăng độ bền cơ học của màng phủ. Điều này góp phần nâng cao các tính chất cơ lý như độ cứng con lắc và độ bền va đập.

ZIF-8 tổng hợp trong nước có dạng tấm mỏng và phân tán tốt trong nền epoxy. Do diện tích bề mặt lớn hơn, các hạt này có khả năng tương tác mạnh hơn với polymer, giúp cải thiện độ bền tổng thể của màng. Ngoài ra, chúng có xu hướng kết tụ thấp hơn so với mẫu tổng hợp trong ethanol, góp phần duy trì độ đồng nhất của màng phủ.

3.2.2.2. Ảnh hưởng của dung môi tổng hợp ZIF-8 tới khả năng bảo vệ chống ăn mòn của màng phủ epoxy chứa ZIF-8

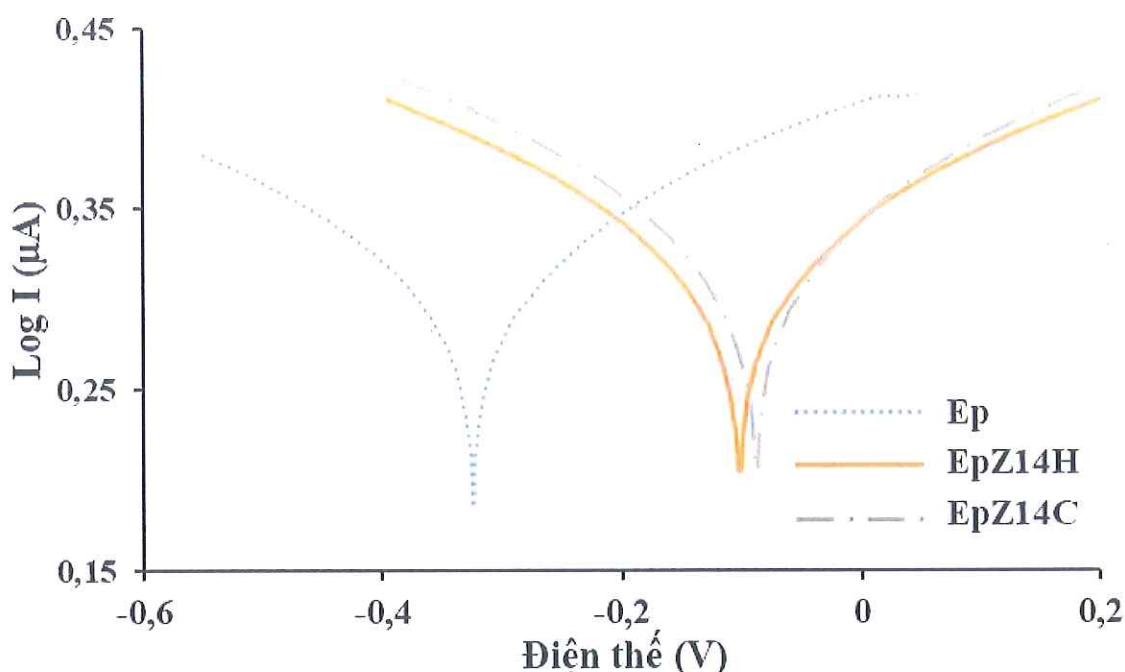


Hình 3.8. Giản đồ tổng trở Nyquist của màng phủ epoxy không chứa (Ep) và có chứa ZIF-8 được tổng hợp trong nước (EpZ14H) hoặc trong ethanol (EpZ14C) sau 06 ngày ngâm nước muối NaCl 3%

Ảnh hưởng của dung môi tổng hợp ZIF-8 đến khả năng bảo vệ chống ăn mòn của màng phủ epoxy chứa ZIF-8 được đánh giá thông qua phổ tổng trở điện hóa (EIS), đường cong phân cực và thử nghiệm phun dung dịch muối trung tính. Kết quả nghiên cứu được trình bày như sau:

- + Hình 3.8. trình bày giản đồ tổng trở Nyquist;
- + Hình 3.9. trình bày đường cong phân cực;
- + Hình 3.11. trình bày ảnh thử nghiệm phun dung dịch muối trung tính của các màng phủ epoxy với thành phần khác nhau.
- + Các thông số điện hóa liên quan đến tính năng chống ăn mòn của màng

phủ được tổng hợp trong Bảng 3.5.



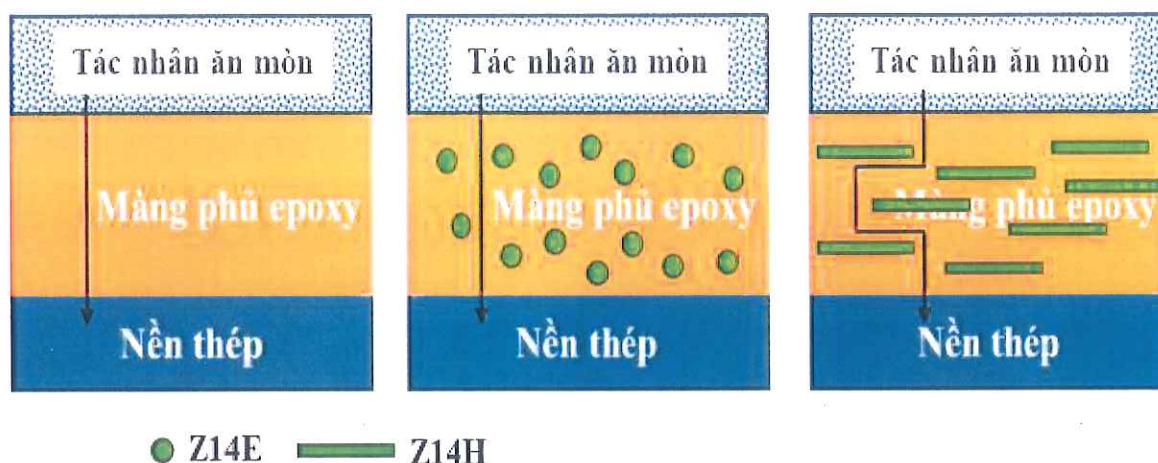
Hình 3.9. Đường cong phân cực của màng phủ epoxy không chứa (Ep) và có chứa ZIF-8 được tổng hợp trong nước (EpZ14H) hoặc trong ethanol (EpZ14C) sau 06 ngày ngâm nước muối NaCl 3%

Quan sát Hình 3.8 và Bảng 3.5 cho thấy, sau 6 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3%, màng phủ epoxy vẫn duy trì khả năng bảo vệ nền thép khá tốt, với điện trở màng ở mức cao. So với màng phủ epoxy ban đầu, màng phủ epoxy chứa ZIF-8 có hiệu quả bảo vệ tốt hơn, khi điện trở màng tăng 1,3 lần so với màng epoxy không chứa ZIF-8.

Sự cải thiện này có thể được giải thích dựa trên khả năng phân tán của ZIF-8 trong nhựa nền epoxy (Hình 3.7). Cụ thể:

ZIF-8 tổng hợp trong ethanol, với kích thước nhỏ và hình dạng lập phương, có thể lấp đầy các khuyết tật trong màng phủ, làm cho cấu trúc màng chặt chẽ hơn. Điều này giúp hạn chế sự thẩm thấu và khuếch tán của các tác nhân ăn mòn, cải thiện khả năng bảo vệ của màng phủ epoxy chứa ZIF-8.

ZIF-8 tổng hợp trong nước, có dạng tấm mỏng, giúp tạo hàng rào ngăn chặn sự thẩm thấu và khuếch tán của các tác nhân ăn mòn trong nền epoxy (Hình 3.10).



Hình 3.10. Sơ đồ bảo vệ chống ăn mòn của màng phủ epoxy chứa ZIF-8 được tổng hợp trong các dung môi khác nhau

So sánh hai loại màng phủ epoxy chứa ZIF-8 tổng hợp trong nước và ethanol cho thấy sự khác biệt về điện trở màng không đáng kể. Sau 6 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3%, điện trở màng phủ chứa ZIF-8 tổng hợp trong nước đạt $84,31 \times 10^6 \Omega$, trong khi màng phủ chứa ZIF-8 tổng hợp trong ethanol đạt $81,63 \times 10^6 \Omega$, cho thấy cả hai vật liệu đều cải thiện đáng kể khả năng bảo vệ chống ăn mòn của màng epoxy.

Bảng 3.5. Các thông số của màng phủ epoxy không chứa (Ep) và có chứa ZIF-8 được tổng hợp trong nước (EpZ14H) hoặc trong ethanol (EpZ14C) sau 06 ngày ngâm nước muối NaCl 3%

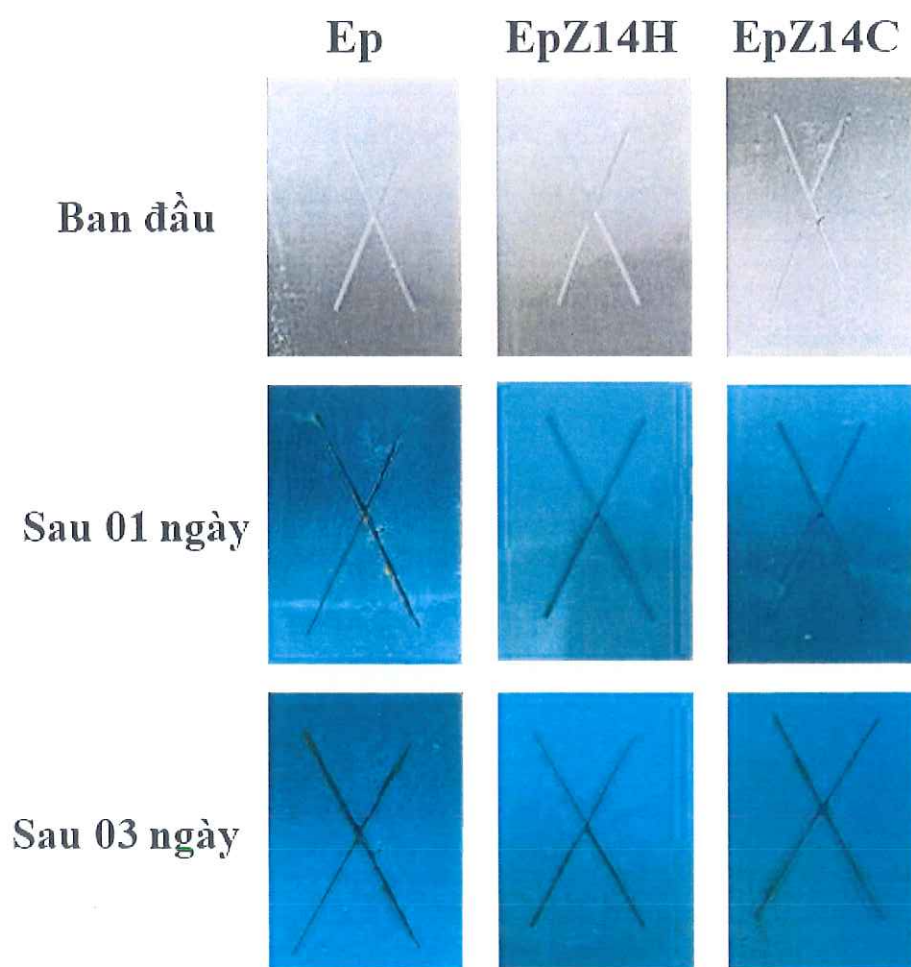
Mẫu màng phủ	E_{corr} (mV)	I_{corr} (μA)	R (M Ω)
Ep	- 323	2,11	62,18
EpZ14H	- 100	2,02	84,31
EpZ14C	- 89	2,06	81,63

Quan sát Hình 3.9. và Bảng 3.5. cho thấy, khi bổ sung ZIF-8 vào màng phủ epoxy, thế ăn mòn (E_{corr}) của màng dịch chuyển theo hướng dương, phản ánh xu hướng giảm quá trình ăn mòn. Cụ thể, màng epoxy ban đầu có thế ăn mòn $E_{\text{corr}} = -323$ mV, trong khi màng phủ chứa ZIF-8 có E_{corr} khoảng -100 mV, cho thấy nền thép ít bị oxy hóa hơn, đồng nghĩa với mức độ ăn mòn giảm đáng kể.

Nguyên nhân có thể là do ZIF-8, khi tiếp xúc với môi trường, có khả năng

giải phóng 2-methylimidazole, một hợp chất được biết đến với tác dụng ức chế quá trình ăn mòn thép [45]. Điều này giúp tăng cường khả năng bảo vệ chống ăn mòn của màng phủ epoxy.

Bảng 3.3 cũng cho thấy cường độ dòng ăn mòn (i_{corr}) của các màng phủ có thể được xếp theo thứ tự: $\text{Ep} > \text{EpZ14C} > \text{EpZ14H}$. Điều này cho thấy, màng phủ epoxy chứa ZIF-8 tổng hợp trong nước (EpZ14H) có khả năng bảo vệ chống ăn mòn tốt nhất trong số các mẫu nghiên cứu.



Hình 3.11. Ảnh mẫu sau thử nghiệm mù muối của màng phủ epoxy không chứa (Ep) và có chứa ZIF-8 được tổng hợp trong nước (EpZ14H) hoặc trong ethanol (EpZ14C) sau 06 ngày ngâm nước muối NaCl 3%

Để đánh giá khả năng bảo vệ chống ăn mòn của màng phủ epoxy có và không có ZIF-8, các mẫu được thử nghiệm phun dung dịch muối trung tính. Hình ảnh quá trình thử nghiệm được trình bày trong Hình 3.11.

Quan sát Hình 3.11, cho thấy:

+ Mẫu màng phủ epoxy không chứa ZIF-8 có dấu hiệu ăn mòn ngay sau 24 giờ phun dung dịch muối tại vị trí vết rạch.

+ Mẫu màng phủ chứa ZIF-8 vẫn duy trì tình trạng ổn định sau 24 giờ, chưa xuất hiện dấu hiệu ăn mòn đáng kể.

+ Sau 72 giờ, màng phủ epoxy chứa ZIF-8 tổng hợp trong ethanol đã có dấu hiệu ăn mòn rõ rệt hơn so với màng phủ chứa ZIF-8 tổng hợp trong nước, chứng tỏ màng phủ chứa ZIF-8 tổng hợp trong nước có khả năng bảo vệ chống ăn mòn tốt hơn.

Kết quả thử nghiệm cho thấy ZIF-8 có khả năng ức chế ăn mòn cho thép, điều này phù hợp với các nghiên cứu trước đây [45, 46].

Cơ chế bảo vệ của ZIF-8 có thể được giải thích dựa trên:

- *Hấp phụ bề mặt:*

Với diện tích bề mặt lớn, ZIF-8 dễ dàng hấp phụ lên bề mặt kim loại, tạo một lớp phủ chống ăn mòn, ngăn cản sự tiếp xúc của thép với môi trường.

- *Tương tác với ion kim loại:*

Khi liên kết với ion kim loại, nguyên tử nitrogen và oxygen trong ZIF-8 thường mang điện tích dương, có khả năng hút ion Cl^- từ dung dịch. Điều này giúp giảm mật độ ion Cl^- trên bề mặt thép, từ đó hạn chế quá trình ăn mòn.

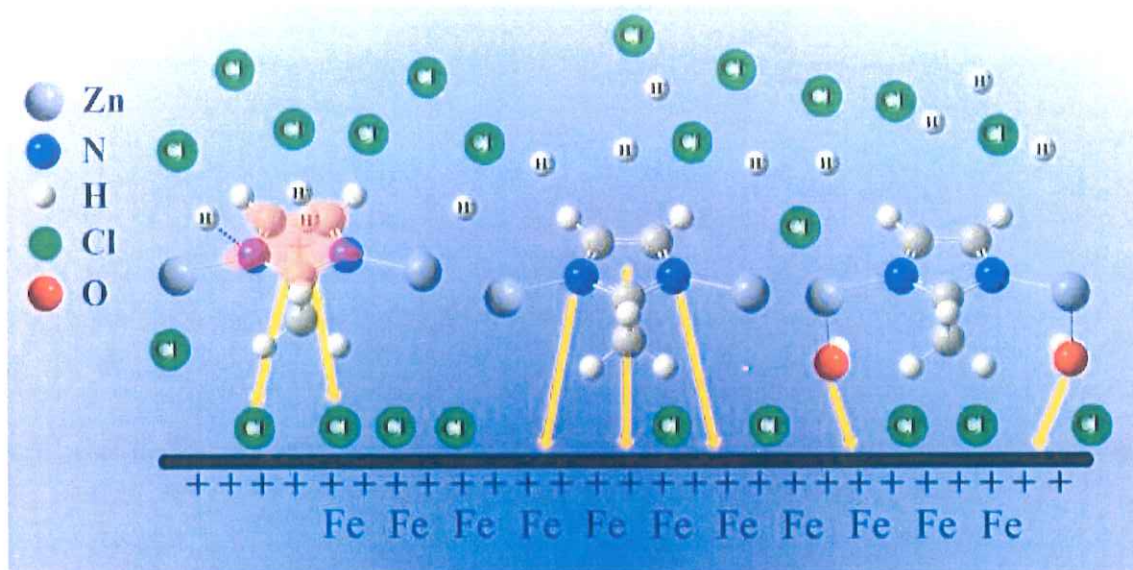
- *Tạo phức chất bảo vệ:*

Các nghiên cứu cho thấy chất ức chế ăn mòn có thể tồn tại dưới dạng trung hòa hoặc cation, hoạt động theo hai cơ chế chính:

(i) Hình thành liên kết phối trí giữa nguyên tử N và bề mặt kim loại do sự chuyển electron từ N đến kim loại.

(ii) Kết hợp với ion Fe^{2+} mới hình thành để tạo phức chất kim loại - chất ức chế, giúp bảo vệ bề mặt thép carbon (Hình 3.12).

Các phức chất này có thể bám lên bề mặt thép thông qua lực van der Waals, tạo thành một lớp bảo vệ, ngăn chặn cả quá trình anod và cathod, làm chậm tốc độ ăn mòn. Cơ chế chính của quá trình ức chế ăn mòn là sự hấp phụ của các phân tử ZIF-8 chứa dị vòng N và electron π của vòng thơm lên bề mặt thép [46].



Hình 3.12. Cơ chế hấp phụ của ZIF-8 trên bề mặt thép [46]

Từ các phân tích ở trên, có thể thấy ZIF-8 tổng hợp trong nước có khả năng bảo vệ chống ăn mòn tốt hơn và sẽ được chọn cho những nghiên cứu tiếp theo.

3.3. Ảnh hưởng tỉ lệ mol $\text{Zn}^{2+}/2\text{-methylimidazole}$ tới tính chất của ZIF-8 và màng phủ epoxy chứa ZIF-8

3.3.1. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol $\text{Zn}^{2+}/2\text{-methylimidazole}$ tới hình dạng của ZIF-8

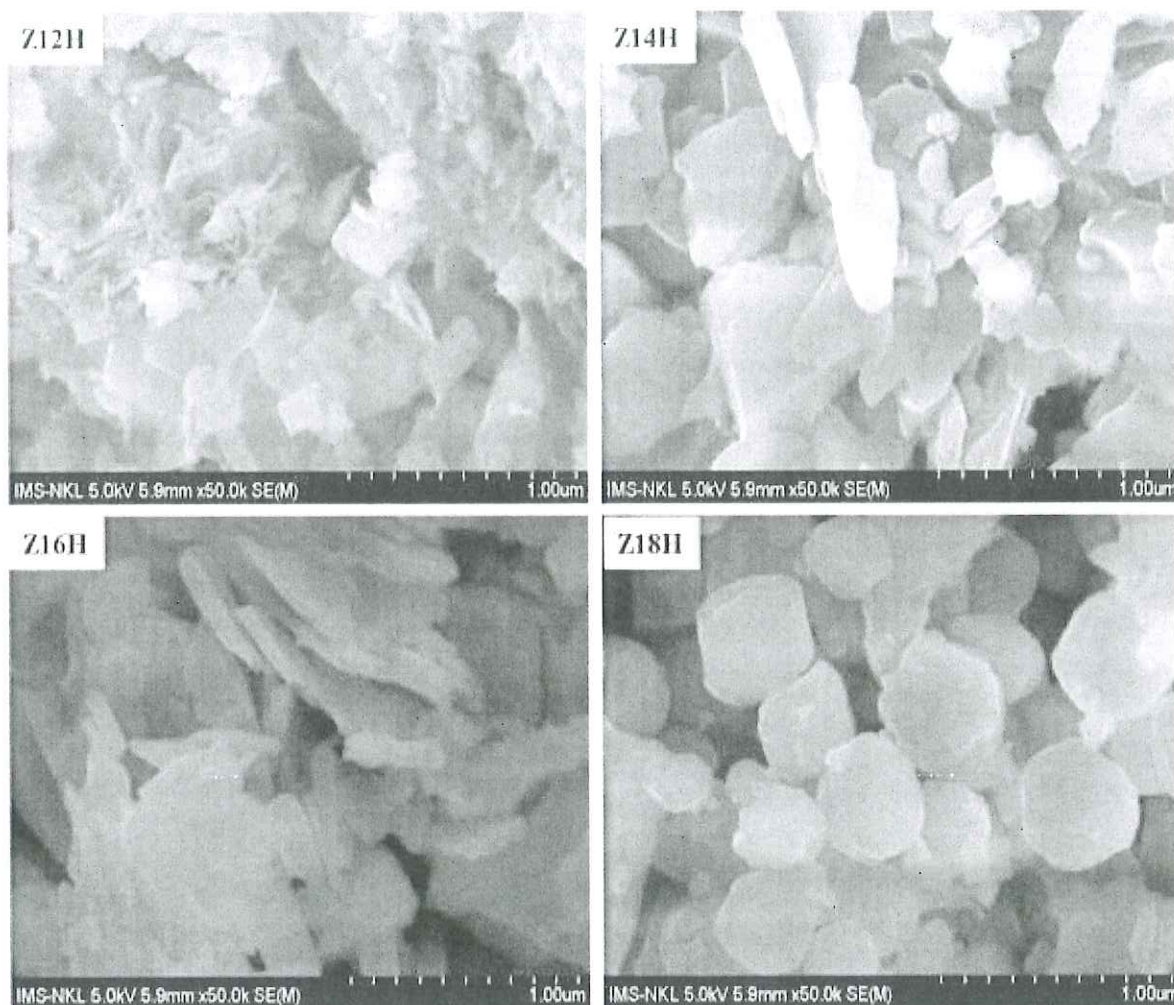
Ảnh hưởng của tỷ lệ mol $\text{Zn}^{2+}/2\text{-methylimidazole}$ đến hình thái của ZIF-8 được nghiên cứu với các tỷ lệ lần lượt là 1/2, 1/4, 1/6, và 1/8. Hình ảnh FESEM của ZIF-8 tổng hợp trong nước với các tỷ lệ mol khác nhau được trình bày trong Hình 3.13.

Quan sát Hình 3.13. cho thấy hình thái của ZIF-8 tổng hợp trong nước thay đổi theo tỷ lệ mol $\text{Zn}^{2+}/2\text{-methylimidazole}$, cụ thể: Với tỷ lệ $\text{Zn}^{2+}/2\text{-methylimidazole} = 1/2$, ZIF-8 thu được có dạng tấm mỏng, và độ dày của các tấm này tăng lên khi tỷ lệ $\text{Zn}^{2+}/2\text{-methylimidazole}$ giảm.

Khi tỷ lệ $\text{Zn}^{2+}/2\text{-methylimidazole} = 1/8$, ZIF-8 có dạng khối lập phương, nhưng kích thước hạt lớn hơn đáng kể so với ZIF-8 tổng hợp trong ethanol ở tỷ lệ $\text{Zn}^{2+}/2\text{-methylimidazole} = 1/4$.

Sự thay đổi hình thái này có thể được giải thích do sự điều chỉnh tỷ lệ mol $\text{Zn}^{2+}/2\text{-methylimidazole}$ ảnh hưởng đến điều kiện phản ứng, làm biến dạng

mạng tinh thể (như đã phân tích trước đó) và dẫn đến sự khác biệt trong hình dạng của ZIF-8 thu được.



Hình 3. 13. Ảnh FESEM của ZIF-8 được tổng hợp trong nước với các tỉ mol Zn^{2+} /2-methylimidazole khác nhau

3.3.2. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol Zn^{2+} /2-methylimidazole tới tính chất màng phủ epoxy chứa ZIF-8

3.3.2.1. Ảnh hưởng tới tính chất cơ

Ảnh hưởng của ZIF-8 được tổng hợp trong nước với các tỉ lệ mol Zn^{2+} /2-methylimidazole khác nhau tới tính chất của màng phủ epoxy chứa 2% ZIF-8 được trình bày trên Bảng 3.6.

Bảng 3.6. Một số tính chất cơ của màng phủ epoxy không có (Ep) hoặc có ZIF-8 tổng hợp trong nước với các tỉ lệ mol Zn^{2+} /2-methylimidazole khác nhau

Mẫu màng phủ	Độ cứng con lắc	Độ bền va đập (kG.cm)	Độ bám dính (MPa)	Độ bền uốn (mm)
Ep	197,67	96	0,95	3
EpZ12H	221,33	114	1,1	3
EpZ14H	211	122	1,02	3
EpZ16H	223,33	126	1,15	3
EpZ18H	206,67	114	0,98	3

Quan sát Bảng 3.6, có thể thấy vật liệu ZIF-8 đã giúp cải thiện tính chất cơ học của màng phủ epoxy, bao gồm độ cứng, độ bền va đập và độ bám dính. Tuy nhiên, mức độ cải thiện này phụ thuộc vào tỉ lệ mol $\text{Zn}^{2+}/2\text{-methylimidazole}$ được sử dụng trong quá trình tổng hợp ZIF-8 trong nước.

Cụ thể, vật liệu ZIF-8 tổng hợp với tỉ lệ mol $\text{Zn}^{2+}/2\text{-methylimidazole} = 1/2$ và $1/6$ có khả năng nâng cao độ cứng của màng phủ tốt nhất. Khi bổ sung 2% khối lượng vật liệu ZIF-8 (tính theo tổng khối lượng nhựa epoxy và chất đóng rắn), độ cứng con lắc của màng epoxy composite tăng khoảng 12%, đạt giá trị 221, so với màng epoxy không chứa phụ gia. Ngược lại, vật liệu ZIF-8 tổng hợp với tỉ lệ $\text{Zn}^{2+}/2\text{-methylimidazole} = 1/8$ (tương ứng với mẫu Z18H) có khả năng cải thiện độ cứng kém nhất. Màng phủ epoxy chứa Z18H chỉ có độ cứng cao hơn khoảng 4% so với màng epoxy nguyên bản.

Về độ bền va đập, các mẫu Z14H và Z16H thể hiện khả năng cải thiện tốt nhất, giúp tăng khoảng 30% so với màng epoxy không chứa phụ gia. Trong khi đó, các mẫu Z12H và Z18H chỉ nâng độ bền va đập lên khoảng 18%.

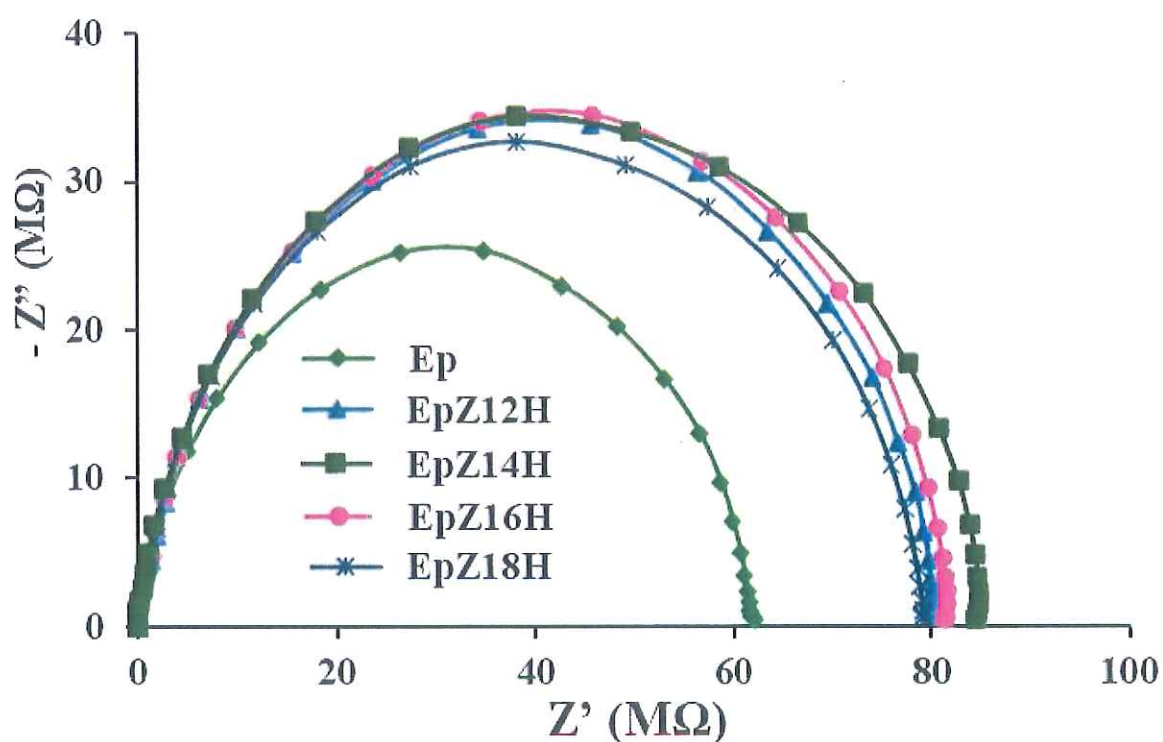
Về độ bám dính, màng phủ epoxy chứa Z12H và Z16H có khả năng bám dính trên bề mặt thép tốt nhất trong số các mẫu nghiên cứu. Trong khi đó, màng phủ epoxy chứa Z18H có tính chất cơ học thấp nhất.

Sự khác biệt này có thể được lý giải thông qua đặc điểm hình thái học của các vật liệu ZIF-8. Quan sát Hình 3.13 cho thấy Z12H, Z14H và Z16H có dạng tấm với độ dày khác nhau, do đó, tác động của chúng lên tính chất của nhựa epoxy là tương tự nhau. Ngược lại, Z18H có hình dạng lập phương với kích thước trung bình khoảng 300 – 500 nm, khác biệt đáng kể so với các mẫu còn lại. Chính hình thái này có thể là nguyên nhân làm giảm hiệu quả gia cố

của Z18H trong hệ epoxy.

3.3.2.2. Ảnh hưởng tới khả năng bảo vệ chống ăn mòn

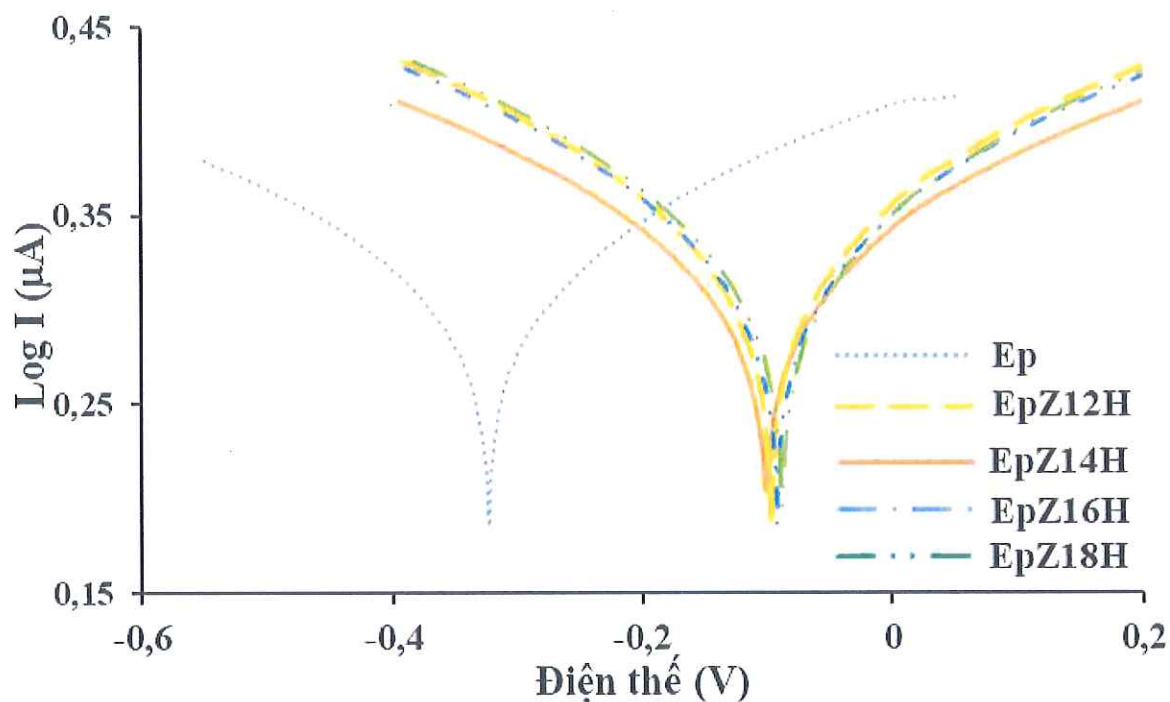
Ảnh hưởng của tỉ lệ mol $\text{Zn}^{2+}/2\text{-methylimidazole}$ trong quá trình tổng hợp ZIF-8 đến khả năng bảo vệ chống ăn mòn của màng phủ epoxy chứa ZIF-8 được đánh giá thông qua phổ tổng trở điện hóa (EIS) và đường cong phân cực. Cụ thể, giản đồ tổng trở Nyquist và đường cong phân cực của các hệ màng phủ epoxy chứa ZIF-8 với các tỉ lệ mol khác nhau được trình bày trong Hình 3.14 và Hình 3.15. Các thông số điện hóa đặc trưng của màng phủ, bao gồm điện trở (R), dòng ăn mòn (I_{corr}), và thế ăn mòn (E_{corr}), được tổng hợp trong Bảng 3.7.



Hình 3. 14. Giản đồ tổng trở Nyquist của màng phủ epoxy không chứa và có chứa ZIF-8 được tổng hợp trong nước với tỉ lệ mol $\text{Zn}^{2+}/2\text{-methylimidazole}$ khác nhau sau 06 ngày ngâm nước muối NaCl 3%

Quan sát Hình 3.14 và Bảng 3.7 cho thấy việc bổ sung ZIF-8 đã giúp tăng điện trở của màng phủ epoxy, góp phần cải thiện khả năng bảo vệ chống ăn mòn. Cụ thể, khi thêm 2% khối lượng ZIF-8 (so với tổng khối lượng nhựa epoxy và chất đóng rắn), điện trở của màng phủ epoxy tăng từ $62,18 \times 10^6 \Omega$ lên khoảng $80 \times 10^6 \Omega$.

Tuy nhiên, khi so sánh các màng phủ epoxy chứa ZIF-8 được tổng hợp trong nước với các tỉ lệ mol Zn^{2+} /2-methylimidazole khác nhau, sự khác biệt về giá trị điện trở là không đáng kể. Điều này cho thấy ảnh hưởng của tỉ lệ mol Zn^{2+} /2-methylimidazole đến khả năng cải thiện điện trở của màng phủ không quá lớn, hoặc có thể các hệ số khác như hình thái học, mức độ phân tán của ZIF-8 trong màng epoxy đóng vai trò quan trọng hơn trong việc quyết định tính chất điện hóa của hệ vật liệu.



Hình 3.15. Đường cong phân cực của màng phủ epoxy không chứa và có chứa ZIF-8 được tổng hợp trong nước với tỉ lệ mol Zn^{2+} /2-methylimidazole khác nhau sau 06 ngày ngâm nước muối NaCl 3%

Bảng 3.7. Các thông số điện hóa của màng phủ epoxy chứa và không chứa ZIF-8 được tổng hợp trong nước với tỉ lệ mol Zn^{2+} /2-methylimidazole khác nhau sau 06 ngày ngâm nước muối NaCl 3%

Mẫu màng phủ	E_{corr} (mV)	I_{corr} (μA)	R ($\text{M}\Omega$)
Ep	- 323	2,11	62,18
EpZ12H	- 97	2,06	80,61
EpZ14H	- 100	2,02	84,31
EpZ16H	- 93	2,06	81,37

Quan sát Hình 3.15 và Bảng 3.7 cho thấy, khi bổ sung ZIF-8 vào màng phủ epoxy, thế ăn mòn (E_{corr}) của màng phủ dịch chuyển theo chiều dương, cho thấy sự cải thiện đáng kể về khả năng chống ăn mòn. Cụ thể, màng phủ epoxy ban đầu có thể ăn mòn $E_{\text{cor}} = -323$ mV, trong khi màng phủ chứa ZIF-8 có thể ăn mòn tăng lên khoảng -100 mV.

Kết quả này cho thấy nền thép ít bị oxy hóa hơn, đồng nghĩa với tốc độ ăn mòn giảm, nhờ vào hiệu ứng ức chế ăn mòn của ZIF-8. Cơ chế có thể là do ZIF-8 hoạt động như một rào cản vật lý, ngăn cản sự xâm nhập của các tác nhân ăn mòn, đồng thời có thể có tác dụng hấp phụ ion ăn mòn, giảm sự phá hủy của màng phủ.

Ngoài ra, tuy sự khác biệt về thế ăn mòn (E_{cor}) giữa các màng phủ epoxy chứa ZIF-8 tổng hợp từ các tỉ lệ mol $\text{Zn}^{2+}/2$ -methylimidazole khác nhau là không đáng kể, nhưng cường độ dòng ăn mòn của màng phủ epoxy chứa ZIF-8 tổng hợp ở tỉ lệ mol $\text{Zn}^{2+}/2$ -methylimidazole = 1/4 là thấp nhất. Điều này cho thấy màng phủ chứa ZIF-8 tổng hợp ở tỉ lệ này có khả năng bảo vệ chống ăn mòn tốt nhất, có thể do sự phân tán đồng đều hơn của ZIF-8 trong hệ epoxy, giúp tối ưu hóa hiệu quả bảo vệ.

Khả năng bảo vệ chống ăn mòn của màng phủ epoxy có và không có 2% ZIF-8 đã được đánh giá thông qua thử nghiệm phun dung dịch muối trung tính. Hình ảnh của mẫu thử nghiệm trước và sau 10 ngày được trình bày trong Hình 3.16.

Quan sát Hình 3.16 cho thấy, các mẫu thép được phủ màng epoxy vẫn duy trì khả năng bảo vệ rất tốt sau thử nghiệm phun muối. Tất cả các mẫu đều xuất hiện hiện tượng gỉ mép, do mép mẫu không được viền kín, tuy nhiên diện tích vết gỉ rất nhỏ, không vượt quá 1 cm, vẫn nằm trong giới hạn cho phép theo tiêu chuẩn đánh giá.

Điểm đáng chú ý là:

+ Mẫu được phủ màng epoxy thông thường (không chứa ZIF-8) có các vết gỉ lan sâu từ mép vào trong màng phủ, cho thấy lớp bảo vệ không hoàn toàn ngăn chặn được quá trình ăn mòn.

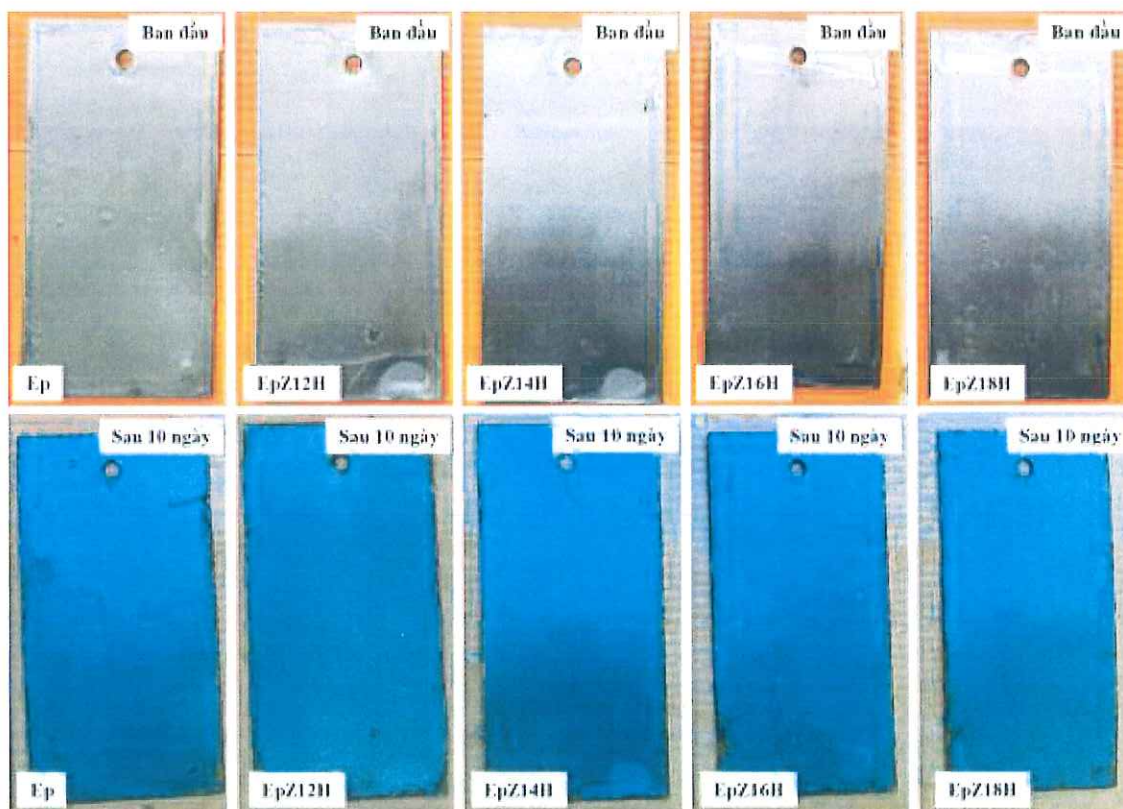
+ Ngược lại, mẫu có chứa 2% ZIF-8 chỉ bị gỉ tại viền mép, không lan sâu vào trong màng phủ, chứng tỏ khả năng bảo vệ chống ăn mòn vượt trội của ZIF-8.

Sự khác biệt này có thể được giải thích như sau:

+ Màng epoxy thông thường chỉ bảo vệ theo cơ chế che chắn vật lý, ngăn cản sự xâm nhập của dung dịch muối nhưng không có khả năng ức chế ăn mòn chủ động. Khi lớp màng bị tổn thương, ion Cl^- có thể xâm nhập và thúc đẩy quá trình ăn mòn nền thép.

+ Trong khi đó, màng phủ chứa ZIF-8 hoạt động theo cơ chế bảo vệ kép, không chỉ tạo hàng rào ngăn chặn mà còn có khả năng ức chế ăn mòn chủ động. Khi tiếp xúc với môi trường ăn mòn, ZIF-8 bị phân hủy giải phóng Zn^{2+} và 2-methylimidazole, giúp ức chế quá trình ăn mòn của thép và kéo dài thời gian bảo vệ của màng phủ.

Kết quả này một lần nữa khẳng định, việc bổ sung ZIF-8 vào hệ màng phủ epoxy giúp nâng cao đáng kể khả năng chống ăn mòn, đặc biệt trong môi trường khắc nghiệt chứa ion Cl^- như nước biển hoặc môi trường công nghiệp.



Hình 3.16. Ảnh mẫu được phủ màng phủ epoxy có và không chứa ZIF-8 trong thử nghiệm phun dung dịch muối trung tính

KẾT LUẬN

Vật liệu ZIF-8 đã được tổng hợp thành công trong dung môi nước và ethanol với tỷ lệ mol Zn^{2+} /2-methylimidazole = 1:4. ZIF-8 tổng hợp trong ethanol có độ kết tinh cao hơn, kích thước hạt đồng đều hơn so với mẫu tổng hợp trong nước.

ZIF-8 giúp cải thiện đáng kể tính chất cơ lý và khả năng chống ăn mòn của màng phủ. Màng EpZ14C (chứa ZIF-8 tổng hợp trong ethanol) đạt độ bền va đập 100 kg.cm, độ bám dính điểm 2, và điện trở màng sau 6 ngày ngâm NaCl 3% đạt $3,16 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ – cao gấp gần 2 lần so với màng epoxy không chứa ZIF-8. Màng phủ sử dụng ZIF-8 cho thấy khả năng chống ăn mòn tốt.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Koch, G., Varney, J., Thompson, N., Moghissi, O., Gould, M., & Payer, J. (2016). *International measures of prevention, application, and economics of corrosion technologies study*. Houston, TX: NACE International. Retrieved from <http://impact.nace.org/documents/Nace-International-Report.pdf>
2. Farh, H. M. H., Ben Seghier, M. E. A., & Zayed, T. (2023). A comprehensive review of corrosion protection and control techniques for metallic pipelines. *Engineering Failure Analysis*, 143, 106885.
3. Anwar, S., & Li, X. (2024). A review of high-quality epoxy resins for corrosion-resistant applications. *Journal of Coatings Technology and Research*, 21, 461–480.
4. Zafar, S. (2018). Waterborne epoxy-based coating materials. *American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences*, 50(1), 133–154.
5. Eyann, L., Ariff, Z. M., Shafiq, M. D., Shuib, R. K., & Musa, M. S. (2024). Investigating the effect of methacrylic acid on the properties of waterborne epoxy-acrylate core-shell emulsion, film and coating. *Progress in Organic Coatings*, 187, 108096.
6. Li, S., Zhang, X., Qu, W., Wang, L., Li, H., & Liu, J. (2022). Preparation of zirconia-modified epoxy acrylate emulsion and its application in waterborne anticorrosion coating. *International Journal of Electrochemical Science*, 17, 22017.
7. Li, S., Li, H., Qu, W., Wang, L., Liu, J., & Zhang, X. (2023). Preparation of hydroxylated boron nitride-modified epoxy acrylate emulsion and its application in waterborne anticorrosion coating. *International Journal of Electrochemical Science*, 18, 100091.
8. Peng, J., Zhou, C., Chen, B., Zhang, H., Pan, X., Xiong, W., Luo, X., & Liu, Y. (2024). Rational design of waterborne biobased epoxy methacrylates using citric acid and epoxy soybean oil for UV-curable coatings. *Industrial Crops & Products*, 209, 117958.
9. Hsu, Y. I., Huang, L., Asoh, T. A., & Uyama, H. (2020). Anhydride-cured epoxy resin reinforcing with citric acid-modified cellulose. *Polymer Degradation and Stability*, 178, 109213.
10. Hao, S., Hou, S., Liu, Y., Nan, D., Xu, D., Shen, W., Kang, F., & Huang,

- Z. H. (2025). Enhanced anticorrosion of waterborne epoxy coatings by electrochemical exfoliated graphene oxide. *Progress in Organic Coatings*, 202, 109147.
11. An, H., Liu, K., Jiang, C., Yin, X., Liang, S., Xiao, J., Zhao, X., & Sun, Z. (2025). Hydrophilic modification of fluorinated graphene for corrosion protection of waterborne epoxy coatings. *Surfaces and Interfaces*, 60, 106060.
 12. Udoh, I. I., & Dam-Johansen, K. (2025). Chitosan-capped mesoporous silica nano/microcontainers for waterborne epoxy coating: Implications of size and textural properties modulated by synthesis route. *Applied Materials Today*, 42, 102539.
 13. Wang, S., Xiang, H., Tang, J., Li, M., Huang, J., Hu, K., Xie, J., & Ding, Y. (2025). In-situ exfoliation and functionalization strategy for achieving BNNSs/waterborne epoxy composite coatings with excellent corrosion- and wear-resistance. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 709, 136128.
 14. Lien, L. T. H., San, P. T., & Hong, H. L. (2007). Results of studying atmospheric corrosion in Vietnam 1995–2005. *Science and Technology of Advanced Materials*, 8, 552–558.
 15. Hang, T. T. X., Truc, T. A., Nam, T. H., Oanh, V. K., Jorcin, J. B., & Pébère, N. (2007). Corrosion protection of carbon steel by an epoxy resin containing organically modified clay. *Surface and Coatings Technology*, 201, 7408–7415.
 16. Pham, G. V., Trinh, A. T., To, T. X. H., Nguyen, T. D., Nguyen, T. T., & Nguyen, X. H. (2014). Incorporation of Fe₃O₄/CNTs nanocomposite in an epoxy coating for corrosion protection of carbon steel. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 5, 035016.
 17. Nguyen, T. D., Tran, B. A., Vu, K. O., Nguyen, A. S., Trinh, A. T., Pham, G. V., To, T. X. H., Phan, M. V., & Phan, T. T. (2019). Corrosion protection of carbon steel using hydrotalcite/graphene oxide nanohybrid. *Journal of Coatings Technology and Research*, 16, 585–595.
 18. Nguyen, T. D., Tran, B. A., Phan, T. T., Vu, K. O., Trinh, A. T., Pham, G. V., & To, T. X. H. (2020). Corrosion protection of carbon steel by polyurethane coatings containing graphene oxide. *Vietnam Journal of Chemistry*, 58, 108–112.
 19. Hung, D. P., Chinh, N. T., Hiep, N. A., Thai, N. X., Lien, L. T. N., Toan, D. H., Giang, H. T. H., & Hoang, T. (2022). Effect of zirconia nanoparticles

- modified by silane coupling agent on some properties of epoxy coating. *Vietnam Journal of Science and Technology*, 60, 664–674.
20. Nguyen, T. D., Tran, B. A., Vu, K. O., Nguyen, A. S., Trinh, A. T., Pham, G. V., To, T. X. H., & Phan, T. T. (2020). Synthesis and characterization of hydrotalcite/graphene oxide containing benzoate for corrosion protection of carbon steel. *Corrosion Science and Technology*, 19, 82–88.
 21. Truc, T. A., Thuy, T. T., Oanh, V. K., To, T. X. H., Nguyen, A. S., Caussé, N., & Pébère, N. (2019). 8-Hydroxyquinoline-modified clay incorporated in an epoxy coating for the corrosion protection of carbon steel. *Surfaces and Interfaces*, 14, 26–33.
 22. Nguyen, T. V., Tran, D. L., Nguyen, T. A., Nguyen, T. T. H., Dao, P. H., Mac, V. P., Do, M. T., Nguyen, T. M., & Dang, T. M. L. (2022). Ce-loaded silica nanoparticles in the epoxy nanocomposite coating for anticorrosion protection of carbon steel. *Anticorrosion Methods and Materials*, 69, 514–523.
 23. Nguyen, A. S., Nguyen, T. D., Thai, T. T., Trinh, A. T., Pham, G. V., Thai, H., Tran, D. L., To, T. X. H., & Nguyen, D. T. (2020). Synthesis of conducting PANi/SiO₂ nanocomposites and their effect on electrical and mechanical properties of antistatic waterborne epoxy coating. *Journal of Coatings Technology and Research*, 17, 361–370.
 24. Thai, T. T., Nguyen, T. D., Nguyen, T. T. T., Pham, G. V., & Nguyen, A. S. (2020). Effect of polypyrrole on the electrical, dielectric and mechanical properties of waterborne epoxy coatings. *Communications in Physics*, 30, 11–18.
 25. Peng, J., Zhao, Y., Wang, X., Zeng, X., Wang, J., & Hou, S. (2024). Metal-organic frameworks: Advances in first-principles computational studies on catalysis, adsorption, and energy storage. *Materials Today Communications*, 40, 109780.
 26. Bavykina, A., Kolobov, N., Khan, I. S., Bau, J. A., Ramirez, A., & Gascon, J. (2020). Metal-organic frameworks in heterogeneous catalysis: Recent progress, new trends, and future perspectives. *Chemical Reviews*, 120(16), 8468–8535.
 27. Li, X., Di, Y., Chen, Z., & Yang, W. (2022). pH-responsive bimetallic Ce-ZIF-8 nanocontainer for the active corrosion protection of Al alloys. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 653, 129990.

28. Kouser, S., Hezam, A., & Khadri, M. J. N. (2022). A review on zeolite imidazole frameworks: Synthesis, properties, and applications. *Journal of Porous Materials*, 29, 663–681.
29. Chafiq, M., Chaouiki, A., Al-Moubaraki, A. H., & Ko, Y. G. (2024). Recent progress in ZIF nanocomposite materials for wastewater pollutant in aqueous solution: A mini-review. *Process Safety and Environmental Protection*, 184, 1017–1033.
30. Tezerjani, A. A., Halladj, R., & Askari, S. (2021). Different view of solvent effect on the synthesis methods of zeolitic imidazolate framework-8 to tuning the crystal structure and properties. *RSC Advances*, 11, 19914.
31. Zhang, Y., Jia, Y., Li, M., & Hou, L. (2018). Influence of the 2-methylimidazole/zinc nitrate hexahydrate molar ratio on the synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 crystals at room temperature. *Scientific Reports*, 8, 9597. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-28015-7>
32. Tsai, C. W., & Langner, E. H. G. (2016). The effect of synthesis temperature on the particle size of nano-ZIF-8. *Microporous and Mesoporous Materials*, 221, 8–13.
33. Zheng, G., Chen, Z., Sentosun, K., Pérez-Juste, I., Bals, S., Liz-Marzán, L. M., Pastoriza-Santos, I., Pérez-Juste, J., & Hong, M. (2017). Shape control in ZIF-8 nanocrystals and metal nanoparticles@ZIF8 heterostructures. *Nanoscale*, 9(43), 16645–16651.
34. Zheng, G., Chen, Z., Sentosun, K., Pérez-Juste, I., Bals, S., Liz-Marzán, L. M., Pastoriza-Santos, I., Pérez-Juste, J., & Hong, M. (2017). Shape control in ZIF-8 nanocrystals and metal nanoparticles@ZIF8 heterostructures. *Nanoscale*, 9(43), 16645–16651.
35. Zhang, M., & Liu, Y. (2020). Enhancing the anti-corrosion performance of ZIF-8-based coatings via microstructural optimization. *New Journal of Chemistry*. <https://doi.org/10.1039/c9nj05998a>
36. Zhou, C., Li, Z., Li, J., Yuan, T., Chen, B., Ma, X., Jiang, D., Luo, X., Chen, D., & Liu, Y. (2020). Epoxy composite coating with excellent anticorrosion and self-healing performances based on multifunctional zeolitic imidazolate framework derived nanocontainers. *Chemical Engineering Journal*, 385, 123835.
37. Wu, L., Chen, Y., Dai, X., Yao, W., Wu, J., Xie, Z., Jiang, B., Yuan, Y., & Pan, F. (2022). Corrosion resistance of the GO/ZIF-8 hybrid loading benzotriazole as a multifunctional composite filler-modified MgAlY layered double hydroxide coating. *Langmuir*, 38, 10338–10350.

38. Shi, N., Li, H., Li, X., Luo, H., Jin, J., Wang, J., & Li, S. (2023). ZIF-8 and benzimidazole co-modified h-BN for enhancing anti-corrosion performance of epoxy coatings. *Progress in Organic Coatings*, 183, 107808.
39. Lian, R., Guan, H., Zhang, Y., Ou, M., Jiang, Y., Liu, L., Jiao, C., & Chen, X. (2023). A green organic-inorganic PAbz@ZIF hybrid towards efficient flame-retardant and smoke-suppressive epoxy coatings with enhanced mechanical properties. *Polymer Degradation and Stability*, 217, 110534.
40. Li, L., Cheng, G., & Chen, X. (2022). Zeolitic imidazolate frameworks dispersed in waterborne epoxy resin to improve the anticorrosion performance of the coatings. *e-Polymers*, 22, 883–897.
41. Nikolic, G., Zlatkovic, S., Cakic, M., Cakic, S., Lacnjevac, C., & Rajic, Z. (2010). Fast Fourier transform IR characterization of epoxy systems crosslinked with aliphatic and cycloaliphatic polyamine adducts. *Sensors*, 10, 684–696.
42. Zhou, C., Zhang, H., Pan, X., Li, J., Chen, B., Gong, W., Yang, Q., Luo, X., Zeng, H., & Liu, Y. (2022). Smart waterborne composite coating with passive/active protective performances using nanocontainers based on metal organic frameworks derived layered double hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 619, 132–147.
43. Chen, C., Xiao, G., Zhong, F., Dong, S., Yang, Z., Chen, C., Wang, M., & Zou, R. (2022). Silicon oxide encapsulated ZIF-8 loaded on reduced graphene oxide to improve flame retardancy of waterborne epoxy coatings. *Progress in Organic Coatings*, 163, 106605.
44. Suliman, M., Altalbawy, F. M. A., Kaur, M., Jain, V., Ariffin, I. A., Kumari, B., Saini, S., Kubaev, A., Hussein, U. A.-R., Edan, R. T., Abdulhussain, M. A., Zwamel, A. H., & Abualigah, L. (2024). Exploring green synthesis and characterization of ZIF-8 and recent developments in anti-infective applications. *Inorganic Chemistry Communications*, 170, 113333.
45. Kedimar, N., Rao, P., & Rao, S. A. (2024). Imidazole-based ionic liquid as sustainable green inhibitor for corrosion control of steel alloys: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 411, 125789.
46. Etaiw, S. E. H., Hassan, G. S., El-Hossiany, A. A., & Fouda, A. S. (2023). Nano-metal–organic frameworks as corrosion inhibitors for strengthening anti-corrosion behavior of carbon steel in a sulfuric acid environment: From synthesis to applications. *RSC Advances*, 13, 15222–15235.