



Tổng hợp polyme vô cơ hệ natri nhôm silicat dựa trên nền natri silicat và ứng dụng là chất tạo màng cho sơn silicat

Synthesis of inorganic polymer sodium aluminum silicate system based on sodium silicate and application as film forming agent for silicate paint

Lê Mạnh Cường^{1*}, Trần Thị Minh Nguyệt¹, Lưu Thị Lan Anh², Bùi Xuân Khánh³, Nguyễn Hoàng Thân¹

¹Khoa Vật liệu xây dựng, Đại học Xây dựng, Số 55 Giải Phóng, Đồng Tâm, Hai Bà Trưng, Hà Nội

²Viện Vật lý Kỹ thuật, Đại học Bách Khoa Hà Nội, Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

³Khoa Hóa học, Đại học Khoa học tự nhiên, ĐHQGHN, Số 19 Lê Thánh Tông, Hoàn Kiếm, Hà Nội

*Email: cuonglm@nuce.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 21/9/2021

Accepted: 22/10/2021

Published: 15/12/2021

Keywords:

Natri nhôm silicat, Sơn silicat, Chất tạo màng, Phương pháp sol-gel

ABSTRACT

In this study, sodium aluminum silicate inorganic polymer was synthesized by sol-gel method. The parameters affecting the polymer formation were also investigated. Polymers with optimal parameters have been applied to make high temperature resistant inorganic paints. Modified infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) methods were used to investigate the characteristics of the paint film. Furthermore, the mechanical and mechanical properties of heat-resistant inorganic paints and their heat resistance were also investigated.

Giới thiệu chung

Khoa học và kỹ thuật polyme đã phát triển mạnh mẽ sau Thế chiến II do sự phát triển nhanh chóng của những ứng dụng hóa học hữu cơ [1]. Cùng với sự phát triển của khoa học kỹ thuật, polyme đã được ứng dụng rộng rãi trong rất nhiều lĩnh vực khác nhau, từ hàng hóa hàng ngày đến vật liệu tổng hợp tiên tiến như gốm sứ hay thay đổi một số tính chất cơ học của gỗ [2-8]. Ngoài ra các nhà khoa học đã nghiên cứu được poly(dimethyl siloxan) là một polyme lai tạo giữa thành phần vô cơ và hữu cơ (40% hữu cơ) điều này giải quyết các vấn đề vốn có của polyme hữu cơ như tính dễ cháy cao [9]. Tuy nhiên các ứng dụng của polyme hữu cơ chủ yếu là sản phẩm của quá trình khai thác dầu mỏ, việc này ảnh hưởng lớn khi nguồn tài nguyên thiên nhiên dầu mỏ đang dần cạn kiệt. Vì vậy chúng tôi

nghiên cứu và ứng dụng các polyme vô cơ trên cơ sở silic một trong những nguyên tố phong phú thứ 2 trên Trái Đất. Vật liệu vô cơ như thủy tinh lỏng, các hợp chất của nhôm có thể cải thiện khả năng chịu nhiệt của vật liệu [10]. Chúng ta cần lưu ý rằng tính chất của polyme vô cơ phụ thuộc nhiều yếu tố như nhiệt độ lão hóa, hàm lượng silic, giá trị pH, và tỷ lệ Si/Al. Ví dụ hiệu suất đồng tụ của nhôm silicat polyme composite (PASiC) tăng lên khi tăng hàm lượng Si. Các sản phẩm của PASiC có xu hướng trở nên đục hoặc một phần sền sệt trong trường hợp trên [11-14]. Chất kết dính natri polysilicat có thể sản xuất các chất phủ chống nước cao. Có thể dùng cho sơn phủ bên ngoài các tòa nhà giúp tăng cường khả năng bám dính và chống thấm ẩm [14]. Chất độn nhôm silicat với các ứng dụng liên quan đến hấp phụ, làm mềm nước, xúc tác và gia cố cơ được ứng dụng vào sản xuất sơn vô cơ [15][22]. Nhôm

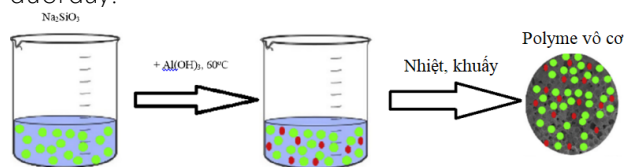
có tính trơ, thu được từ nguồn gốc tự nhiên có dạng phiến mỏng kích thước 0,5-50,0 μm, sau khi tinh chế từ áp lực nước cao, nghiền mịn và phân loại thành các loại bột độn có tác dụng chống lắng, làm mờ làm đục cho sơn.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình chế tạo polyme vô cơ, các điều kiện tối ưu để tổng hợp polyme vô cơ dựa trên sự thay đổi độ nhớt và thời gian đồng tụ của polyme. Hơn nữa, trong nghiên cứu này cũng khảo sát ứng dụng của polyme này trong việc điều chế sơn vô cơ chịu nhiệt.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Tổng hợp polyme

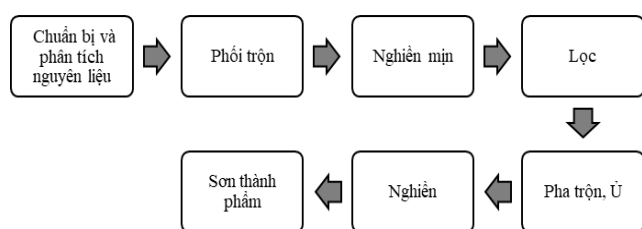
Hóa chất sử dụng bao gồm thủy tinh lỏng (Na_2SiO_3); $\text{Al}(\text{OH})_3$; ZnO ; CaCO_3 ; Fe_2O_3 . Chất tạo màu (trắng; xanh nước biển; xanh crom; đen; xám). Polyme vô cơ tổng hợp sử dụng phương pháp sol-gel theo sơ đồ hình 1 dưới đây.



Hình 1: Sơ đồ tổng hợp polyme vô cơ

Chế tạo sơn vô cơ

Sơn vô cơ trong nghiên cứu này sản xuất theo các bước như sơ đồ hình 2.



Hình 2: Sơ đồ điều chế sơn vô cơ

Nguyên liệu trước khi sử dụng đã được kiểm tra chất lượng và cân đúng theo yêu cầu thành phần định lượng như sau: CaCO_3 20%, Fe_2O_3 5%, 7% ZnO , 6% chất tạo màu, 1% Na_2SiF_6 25% polyme được điều chế từ 2,1, 36% nước. Sau đó nguyên liệu được đưa vào phối trộn nhằm kết hợp các thành phần có trong sơn với tốc độ phối trộn là 100-150 vòng/phút. Tiếp theo là đến công đoạn nghiền để tạo độ đồng nhất cho sơn sử dụng máy nghiền bi với tốc độ nghiền là 200-250 vòng/phút trong vòng 1 giờ. Tiến hành ủ sơn trong khoảng thời

gian từ 24-36 giờ. Nghiền lần 2 với tốc độ 150 vòng/phút trong 45 phút. Sau công đoạn nghiền, chúng ta chuyển sang công đoạn lọc để lọc những phần tử có kích thước lớn như các hạt bột màu chưa bị nghiền nhỏ, những mảnh vỡ của bi hoặc các chất rắn lạ có thể rơi vào trong dung dịch sơn. Để tăng năng suất, thường lọc dưới áp suất. Lưới lọc có thể là vải hoặc lưới kim loại. Cuối cùng, chúng ta thêm một số phụ gia để đạt được tính chất sơn như mong muốn.

Xác định hàm lượng rắn polyme

Polyme được điều chế được cân một lượng xác định, sau đó đổ polyme điều chế được vào nước cất, khoáng đều và để yên dung dịch trên trong vòng 30 phút. Tiến hành lọc polyme trong dung dịch và đem đi sấy khô, và đem đi cân, hàm lượng rắn được tính theo công thức:

$$\text{Hàm lượng rắn} = \frac{m_{\text{sau}}}{m_{\text{trước}}} \cdot 100\%$$

Phương pháp nghiên cứu

Đặc trưng cấu trúc của sơn phân tích sử dụng phương pháp nhiễu xạ tia X mẫu bột trên hệ Bruker D8 Advance, chùm tia $\text{CuK}\text{-}\alpha_1$ ($= 1.54056 \text{ \AA}$) ở tốc độ quét $0.03^\circ/\text{s}$ với góc 2θ từ $20\text{-}70^\circ$. Đặc trưng dao động của các nhóm trong vật liệu phân tích sử dụng phương pháp đo phổ FTIR trên hệ Perkin Elmer GX. Hiệu ứng nhiệt của mẫu sử dụng phương pháp phân tích nhiệt TG trên hệ SETARAM. Hình thái bề mặt mẫu sử dụng phương pháp kính hiển vi điện tử quét SEM trên hệ Hitachi S-4800.

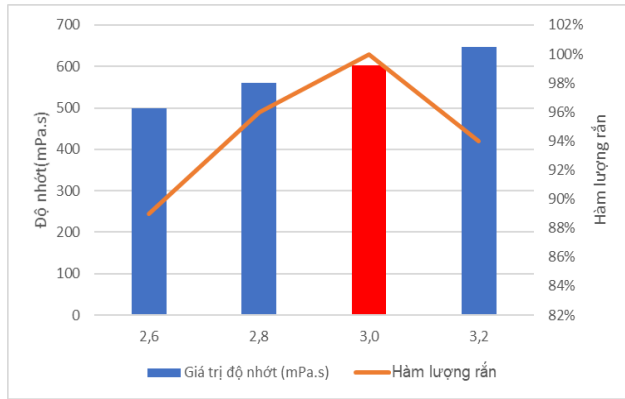
Các tính chất cơ lý của sơn đo ở PTN Hóa; PTN VLXD trường ĐHXDHN; Trung tâm tiêu chuẩn đo lường chất lượng 1.

Kết quả và thảo luận

Các thông số công nghệ ảnh hưởng tới sự hình thành polyme vô cơ

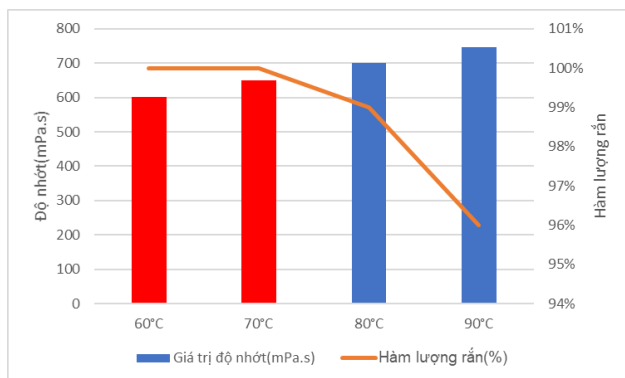
Trong quá trình tổng hợp polymer vô cơ thì modun thủy tinh lỏng là một trong những thông số quan trọng ảnh hưởng tới sự hình thành polymer. Hình 3 trình bày ảnh hưởng của modun thủy tinh lỏng tới độ nhớt và thành phần rắn của polymer. Từ hình 3 có thể nhận thấy thủy tinh lỏng tại modun 3.0 cho kết quả tối ưu vì polyme có giá trị độ nhớt là 602mPa.s và hàm lượng rắn lên tới 100%. Đây là giá trị quan trọng để ứng dụng để làm các vật liệu khác. Tại modun nhỏ hơn 3.0 hàm lượng SiO_2 quá thấp ngăn cản quá trình đồng tụ của thủy tinh lỏng nên ảnh hưởng trực tiếp đến quá trình

tạo polyme. Nếu ở modun lớn hơn 3.0 thì hàm lượng SiO₂ quá cao khi tạo polymer sẽ không được đồng đều do quá trình đông tụ nhanh hơn gây ra sai số cũng như ảnh hưởng đến chất lượng của polyme. Chính vì vậy sử dụng modun 3.0 là tối ưu nhất.



Hình 3: Ảnh hưởng của mô đun thủy tinh lỏng đến sự hình thành polyme vô cơ

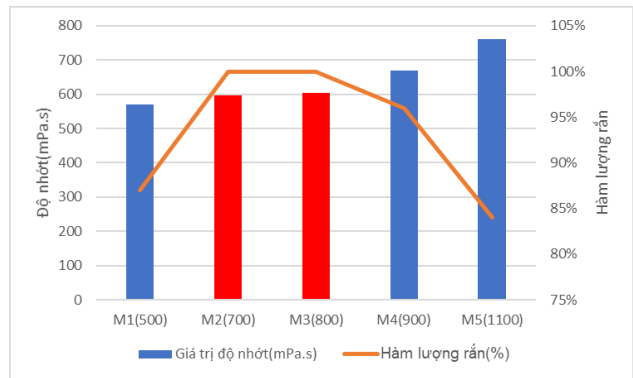
Tiếp đến chúng ta nghiên cứu đến ảnh hưởng của nhiệt độ tổng hợp. Đồ thị sự phụ thuộc của độ nhớt và hàm lượng rắn vào nhiệt độ tổng hợp trình bày trên hình 4. Có thể thấy, nhiệt độ tổng hợp từ 60°C-70°C cho kết quả tối ưu, giá trị độ nhớt sẽ từ 600-640 mPa.s và hàm lượng rắn lên đến 100%. Ngược lại, tại 80°C và 90°C, mặc dù giảm được thời gian tạo thành polyme nhưng xuất hiện hiện tượng đóng rắn ở đáy cốc gây sai số cũng như ảnh hưởng đến độ nhớt của polyme. Như vậy, để tối ưu nhất lựa chọn nhiệt độ tổng hợp polyme là 60°C.



Hình 4: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến sự hình thành polyme vô cơ

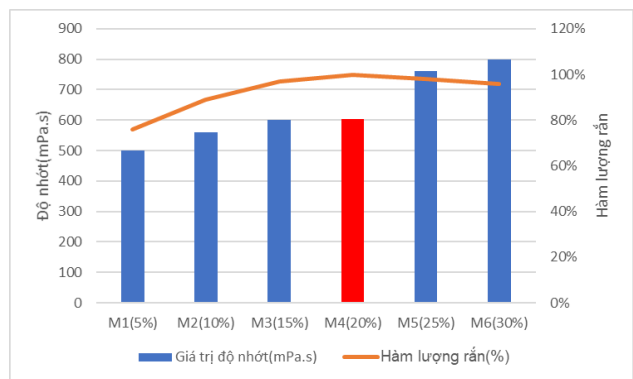
Tốc độ quay cũng ảnh hưởng tới sự hình thành của polymer bởi vì tốc độ khuấy ảnh hưởng trực tiếp đến độ nhớt cũng như thời gian hình thành polymer. Hình 5 là đồ thị ảnh hưởng của tốc độ quay. Có thể nhận thấy, nếu tốc độ khuấy nhỏ thì xuất hiện hiện tượng ngưng tụ của thủy tinh lỏng trên bề mặt. Ngược lại, nếu tốc độ khuấy quá lớn (900-1100 v/phút) thì thời gian hình thành polymer sẽ tăng bởi vì khả năng tạo màng của

của SiO₂ giảm. Điều này hoàn toàn phù hợp với lý thuyết. Như vậy tốc độ khuấy tối ưu là 800 vòng/phút.



Hình 5: Ảnh hưởng của tốc độ khuấy đến sự hình thành polyme

Ảnh hưởng của hàm lượng nhôm hidroxit đến sự hình thành của polyme trình bày trên hình 6. Hàm lượng nhôm hidroxit tối ưu là 20 % có thể cho kết quả độ nhớt là 604mPa.s, hàm lượng rắn lên đến 100% của polyme.



Hình 6: Ảnh hưởng của hàm lượng nhôm hidroxit sự hình thành polyme

Đặc trưng và tính chất của sơn

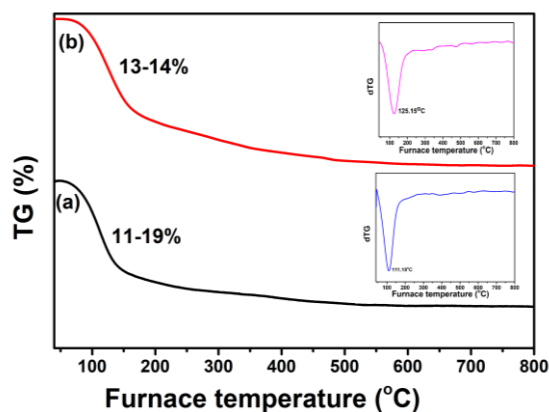
Polyme vô cơ tổng hợp tan tốt trong nước và độ bám dính sau ba ngày là 3MPa. Điều này phù hợp để điều chế sơn vô cơ gốc nước. Tiến hành điều chế sơn vô cơ với hợp phần khô gồm CaCO₃, Fe₂O₃, TiO₂, Na₂SiF₆ và polyme vô cơ. Các tính chất cơ lý của sơn trình bày trong bảng 1.

Bảng 1: Tính chất cơ lý của sơn

Tính chất cơ lý	
Độ nhớt, cp	937
Chiều dày trung bình, μm	56
Độ chịu va đập, kg.cm	33
Độ bền uốn, N/mm ²	4
Độ bám dính, %	100
Độ cứng bút chì, H	6
Thời gian khô bề mặt, phút	12

Kết quả thu được từ bảng 1 phù hợp với yêu cầu đề ra của sơn.

Để nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ bền của màng sơn phân tích hiệu ứng nhiệt đã được sử dụng và trình bày trên hình 7. Đường DTG của màng sơn sau 1 ngày có một đỉnh thu nhiệt ở khoảng nhiệt độ 111°C được quy cho quá trình mất nước trên bề mặt của màng sơn. Khối lượng giảm khoảng 11-19% (hình 7a). Hiệu ứng nhiệt của màng sơn sau 20 ngày cũng có một đỉnh thu nhiệt ở nhiệt độ 125.55°C (hình 7b). Có thể thấy sau 20 ngày, lớp màng sơn đã hình thành tốt và đã có các phản ứng hóa học xảy ra nên dẫn đến nhiệt độ mất nước sau 20 ngày cao hơn so với 1 ngày là 14°C tương ứng với độ giảm khối lượng là 14%. Ngoài ra, từ nhiệt độ 200-800°C sự mất khối lượng hầu như không đáng kể và không nhận thấy sự thu nhiệt hay tỏa nhiệt đáng kể ở cả hai màng sơn.

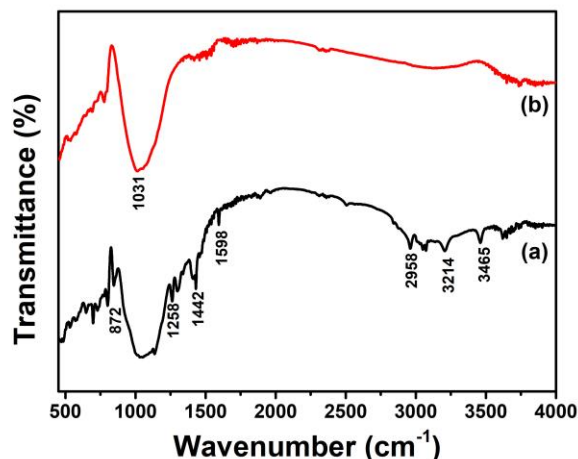


Hình 7: Đồ thị DTA màng sơn sau 1 ngày (a) và 20 ngày (b)

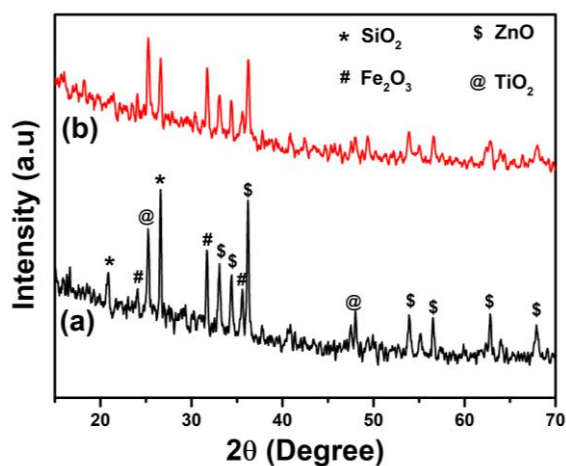
Để nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian đến sản phẩm phản ứng cũng như sự tạo thành liên kết của các hợp phần với polymer vô cơ trong màng sơn, chúng tôi tiến hành phân tích phổ FTIR màng sơn sau 1 ngày và 20 ngày và kết quả trình bày trên hình 8. Kết quả cho thấy, so với màng sau 1 ngày thì màng sau 20 ngày đã có sự xuất hiện các đỉnh dao động đặc trưng của các liên kết Al-O-Si và Si-O-Ti tại 999 cm^{-1} và 1073 cm^{-1} [17][18][22].

Hình 9 là giản đồ nhiễu xạ tia X, XRD của màng sơn sau 1 ngày và 20 ngày. Dễ nhận thấy, trong giản đồ XRD của hai mẫu đều xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ của các chất có trong hợp phần khô và quy cho hợp chất ZnO pha hexagonal (theo thẻ chuẩn: ICDD card 00 036 1451), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pha Rhombo.Haxes (theo thẻ chuẩn: ICDD card 01 089 0597), $\alpha\text{-SiO}_2$ pha hexagonal (theo thẻ chuẩn: ICDD card 01 079 1910) và TiO_2 anatase (theo thẻ chuẩn: ICDD card 00 021 1272). Hơn nữa, không nhận thấy sự xuất hiện đỉnh nhiễu xạ của bất kỳ hợp chất nào của nhôm. Điều này chứng tỏ rằng hợp

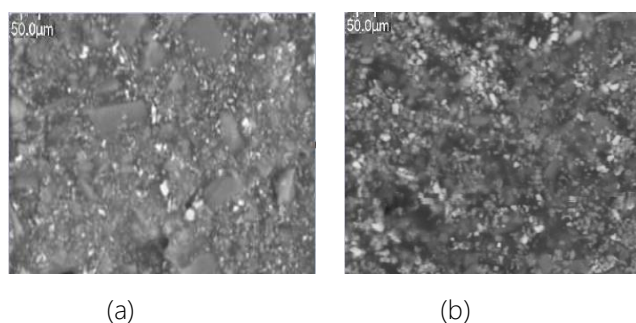
phần khô đã tham gia quá trình tạo màng tốt với polyme vô cơ và nhôm đã tạo polyme hệ Al-O-Si.



Hình 8: Phổ FTIR của màng sơn sau 1 ngày (a) và 20 ngày (b)



Hình 9: Giản đồ XRD màng sơn sau 1 ngày (a) và 20 ngày (b)

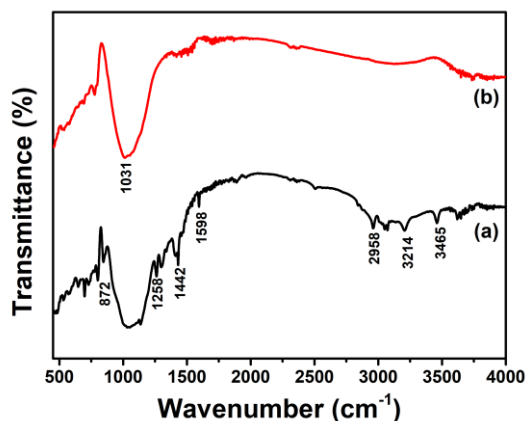


Hình 10: Bề mặt sơn trước khi nung (a) và sau khi nung ở nhiệt độ 800°C (b)

Để sơn có thể chịu được ở nhiệt độ sử dụng cao thì nền thủy tinh lỏng và các hợp phần khô phải tạo liên kết. Vì mỗi một thành phần của hợp phần khô đều ảnh hưởng đến khả năng chịu nhiệt của sơn, vì vậy chúng tôi tiến hành điều chế hệ sơn với hàm lượng hợp phần

khô tập trung vào khả năng chịu nhiệt của sơn. Ảnh SEM của mẫu trước và sau khi nung tại nhiệt độ 800°C trình bày ở hình 10. Có thể nhận thấy, hình thái bề mặt mẫu sơn trước và sau khi nung hầu như không có sự sai khác. Điều này chứng tỏ sơn chịu nhiệt được ở nhiệt độ 800°C.

Phổ FTIR của mẫu trước và sau khi nung tại 800°C chỉ ra trong hình 11.



Hình 11: Phổ IR mẫu sơn trước khi nung (a) và sau khi nung 800°C (b)

Có thể nhận thấy, một đỉnh dao động trong khoảng số sóng 3400 cm^{-1} - 3724 cm^{-1} xuất hiện quy cho là dao động kéo dài của O-H do nước tích tụ trên bề mặt sơn [15,16]. Có một dao động với cường độ mạnh và tương đối rộng có tâm ở 1045 cm^{-1} (hình 11a) và 1043 cm^{-1} (hình 11b) gán cho dao động kéo dài không đối xứng của Si-O-Si [17] chồng với các dao động của Si-O-Na bắt nguồn từ hợp phần khô tương tác với chất kết dính natri silicat, tương ứng [18,19]. Sự khác biệt lớn nhất giữa sơn trước và sau khi nung là dao động của nhóm Ti-O-Si ở 1073,2 cm^{-1} [21][22].

Mặt khác trong cả hai trường hợp trước và sau khi nung đều quan sát thấy một số dao động tương tự nhau xuất hiện trong phổ FTIR. Một đỉnh cường độ lớn ở khoảng số sóng 1400–1427 cm^{-1} quy cho dao động kéo giãn không đối xứng của CO_3^{2-} , dao động ở 872 cm^{-1} gán cho dao động uốn cong của CO_3^{2-} nằm ngoài mặt phẳng và một dao động tương đối yếu ở 712 cm^{-1} là do sự uốn cong trong mặt phẳng của CO_3^{2-} [15][20][21]. Dao động thể hiện sự kéo dài liên kết Ti-O-Ti trong TiO_2 ở 500–700 cm^{-1} [18–20]. Các đỉnh khác ở 1027–1116 cm^{-1} có thể là do sự kéo dài không đối xứng C-O-C chồng lên Si-O-Si rung động kéo dài không đối xứng.

Kết luận

Trong nghiên cứu ngày, đa tổng hợp thành công polymer vô cơ với các yếu tố tổng hợp tối ưu: modun của thủy tinh lỏng là 3.0; nhiệt độ 70°C; tốc độ khuấy 800 vòng/phút và hàm lượng nhôm hydroxit là 20%. Hơn nữa, trong công trình này đã chế tạo công thức sơn trên cơ sở nước sử dụng polymer trên như chất tạo màng có tính chất cơ lý phù hợp. Ngoài ra, màng sơn chế tạo có thể chịu được nhiệt độ lên đến 800°C. Màng sơn này có thể ứng dụng trong các thiết bị chịu nhiệt độ cao như lò hơi, ống dẫn khí nóng, bảo vệ lớp kim loại, bê tông khi hoạt động trong môi trường nhiệt độ cao.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo trong đề tài mã số B2021-XDA-07.

Tài liệu tham khảo

1. John Wiley & Sons Published Date : 2007, Textbook of Polymer Science, John Wiley, New York, 1984.
2. M.F. Ashby, D.R.H. Jones, Engineering Materials 1, An Introduction to Their Properties and Applications, 3rd. ed., Butterworth-Heinemann, Woburn, UK, 2005.
<https://doi.org/10.1016/C2009-0-64288-4>
3. Y.Q. Xie and J. H. Liu, J. Beijing For. Univ. 34(1) (2012) 4–5.
<https://doi.org/10.1039/C5RA13996A>.
4. M.Shabir Mahr, T.Hubert, B.Schartel, H.Bahr, M.Sabel and H.Militz J.Sol-Gel Sci.Technol (2012) 64(2) 452–464.
5. M.Niu, O.Hagman, X.D.Wang, Y.Q.Xie, O.Karlsson and L. L.Cai, BioResources (2014) 9(2) 2415–2430.
6. D.R.Askeland, P.P.Phule, 2006, The Science and Engineering of Materials, 5th ed., Thomson, Toronto.
<https://10.1007/978-1-4613-0443-2>
7. Cuong Le Manh, Huong Thu Le, Journal of Analytical Methods in Chemistry (2021).
<https://doi.org/10.1155/2021/5510193>
8. J.Pinkas, Ceram. Silik, 49 (2005) 287–298.
9. Z.L.Yang, B.Y.Gao, W.Y.Xu, B. C. Cao and Q.Y.Yue, J. Hazard, 189(1–2) (2011) 203–210.
10. R.Li, J.Pan, W.L.Qin, J.Yang and Y. L. He, Desalination, 351 (2014) 37–42.
11. B. Y. Gao, B. Liu, T. Chen and Q. Y. Yue, J. Hazard. Mater., 187(1–3) (2011) 413–420.
<https://doi.org/10.1039/C5RA13996A>

12. Svetlana Nikolaevna Kislitsyna, Yerkebulan Bisengalievich Mazhitov, *Case Studies in Construction Materials* 9 (2018) e00173.
<https://doi.org/10.1016/j.cscm.2018.e00173>.
13. A.C. Lopes, P. Martins, S. Lanceros-Mendez, *Progress in surface science* 89 (2014) 239-277.
<https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2014.08.002>
14. J.Rocha, M.W. Anderson, *Eur. J. Inorg. Chem* (2000) 801–818.
15. Padmaja Krishnan, Min-HongZhang, YuhanCheng, Dipo Tamliang Rieng, Liya E.Yu, *Construction and Building Materials* 43 (2013) 197-202.
<https://10.1016/j.conbuildmat.2013.02.012>
16. OssWald, J.; Fehr, K.T(2006). FTIR spectroscopic study on liquid silica solutions and nanoscale particle size determination. *J. Mater. Sci.* 2006, 41, 1335-1339 <https://doi.org/10.1007/s10853-006-7327-8>
17. Wojciechowki, K; Zukowska, G.Z.; Korczagin, I.; Malanowski, *Prog. Org. Coat* 85 (2015) 123-130.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.04.002>
18. Di Crescenzo, M.M Zendri,E.; Rosi,F.; Miliani,. *e-Preserv. Sci.* 10 (2013) 10-18.
19. Sanosh, K.P.; Pal, S.; Haq, E.U.; Licciulli., *Appl. Catal. A* 485 (2014) 157-162.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.08.002>
20. Pal, S.; Laera, A.M.; Licciulli, A.; Catalano, M.; Taurino, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 7931-7938.
<https://doi.org/10.1021/ie404123f>
21. Miller, F.L.; Wilkins, C.H., *Anal. Chem.* 24 (1956) 1253-1294.
<https://doi.org/10.1021/ac60068a007>
22. Manh-Cuong Le et al., *Frontiers in Chemistry* 9, (2021) 738969.
<https://10.3389/fchem.2021.738969>