

## NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG CHỐNG ĂN MÒN CỦA NANOCOMPOZIT POLY(ANILIN-CO-O-TOLUIDIN)/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Trần Văn An\*, Lê Xuân Quê, Uông Văn Vỹ

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

Đến Toà soạn 17-12-2014; Chấp nhận đăng 26-8-2015

### Abstract

Poly(aniline-co-o-toluidine) (PAT)/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PATF) nanocomposite were synthesized by electrochemical methods on 316L stainless steel electrode. Aniline (ANi) and o-toluidine (o-Tol) were dissolved in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with different mass ratios were added in the solution. The solution was stirred by speed of 200 rpm during the process. The obtained nanocomposite material were washed by double distilled water to pH = 7, dried and then pulverized. The composite were dissolved in N,N-dimethylformamide (DMF) in 24 hours. The DMF containing nanocomposite was coated on CT3 carbon steel electrodes, the electrodes were dried from 70 to 80 °C for 24 h. Anticorrosion properties of the coating were measured by electrochemical techniques in 3 % NaCl solution at room temperature, were shown by potential corrosion (E<sub>cor</sub>), corrosion current (I<sub>cor</sub>) and polarization resistance (Rp) parameters.

**Keywords.** Corrosion, nanocomposite, poly(aniline-co-o-toluidine), electrochemical, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 1. GIỚI THIỆU

Ngày nay mỗi quốc gia muốn phát triển được các ngành công nghiệp hiện đại: xây dựng, sản xuất linh kiện điện tử... thì không thể thiếu sự có mặt các kim loại: sắt, nhôm, đồng, kẽm.... Tuy nhiên, các kim loại này kém bền với môi trường, dễ bị các tác nhân oxy hóa xâm thực [1, 2].

Việt Nam nằm trong vùng nhiệt đới, điều kiện khí hậu nóng ẩm, gió mùa ven biển. Đây là nguyên nhân chính làm cho các kim loại dễ dàng bị ăn mòn. Vấn đề bảo quản, chống ăn mòn kim loại hiện nay đã được các nhà khoa học trong nước từng bước nghiên cứu có hệ thống. Tuy nhiên số lượng cũng như chất lượng của sản phẩm còn hạn chế.

Thực tế sản xuất yêu cầu tìm ra các phương pháp, vật liệu bảo vệ thích hợp nhất, dễ gia công chế tạo nhằm bảo vệ các kim loại, phòng chống ăn mòn hoặc phát minh ra loại vật liệu có tính năng như kim loại nhưng lại bền hoá với môi trường [6-10].

Hai phương pháp bảo vệ chính đã và đang được ứng dụng phổ biến chống ăn mòn kim loại là phương pháp điện hóa [2, 12] và phương pháp bảo vệ bề mặt bằng các lớp phủ [6, 7, 11] bền với môi trường, ngăn kim loại tiếp xúc trực tiếp với môi trường xâm thực.

Vật liệu polyme tổng hợp từ copolyme ANi/o-Tol (phần nền) với một số phụ gia (phần cốt) kích thước nano còn được gọi là vật liệu nanocompozit [14]. Vật liệu này có nhiều tính năng hơn hẳn vật

liệu thông thường, đó là khả năng bền hoá, khả năng dẫn dẫn điện, đặc biệt là khả năng bảo vệ chống ăn mòn [9, 14].

Việc sử dụng các polyme dẫn để ức chế ăn mòn kim loại gần đây đang được quan tâm nghiên cứu. Trong các polyme dẫn, một số polyme có nguồn gốc từ anilin và dẫn xuất của anilin được cho là vật liệu của tương lai bởi vì chúng thân thiện môi trường, giá rẻ, dễ tổng hợp và cơ chế dẫn điện độc đáo.

### 2. THỰC NGHIỆM

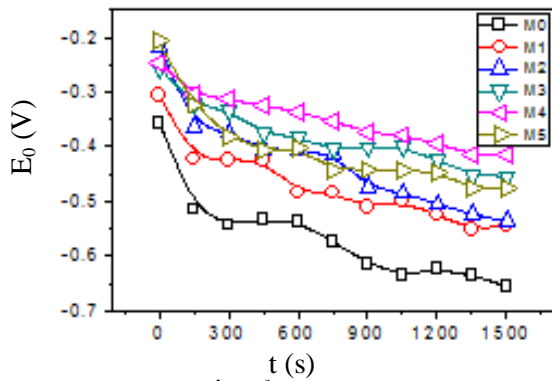
Hoá chất dùng cho thực nghiệm: anilin (Merck), o-toluidin (Merck) độ tinh khiết > 99 %,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (China) màu đỏ và kích thước hạt < 100 nm, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (China) đặc nồng độ 95-98 %, nước cất hai lần.

Quy trình tổng hợp PATF tổng hợp bằng phương pháp điện hoá, với mật độ dòng 50 mA/cm<sup>2</sup>. Sản phẩm được bóc tách ra khỏi bề mặt điện cực làm việc, rửa sạch bằng nước cất, sấy khô.

Nanocompozit poly (anilin-co-o-toluidin)/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PATF) được hoà tan trong dung dịch DMF, phủ lên bề mặt thép CT3, sấy khô ở nhiệt độ 70-80 °C, sau đó tiến hành đo bề dày mẫu, đo E<sub>0</sub>, phân cực và tổng trở. Kim loại được sử dụng làm điện cực nghiên cứu là thép CT3. Điện cực làm việc được bọc epoxy, bề mặt hoạt hoá có diện tích 4 cm<sup>2</sup>, đánh bóng thủ công bằng giấy nhám có độ nhám 600, 800, 1000, rửa sạch bằng nước cất, etanol, thấm khô bằng giấy lọc



của Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trong thành phần của copolymer có vai trò ức chế ăn mòn.

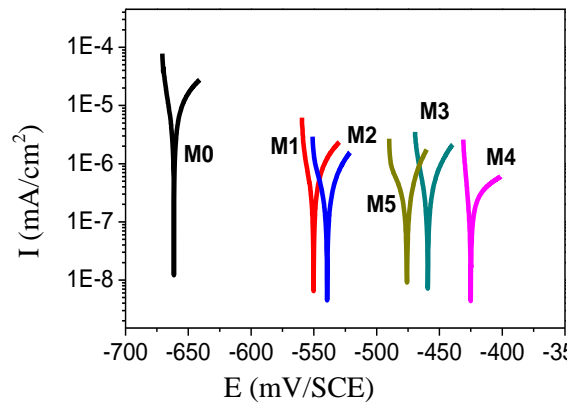


Hình 4: Sự biến đổi của E<sub>0</sub> theo thời gian

3.3.2. Đo phân cực

Đường cong phân cực dạng Tafel (hình 5) của mẫu thép CT3 phủ PATF được đo trong dung dịch NaCl 3 %. Phân cực tuyến tính xác định dòng ăn

mòn được thực hiện gần với khoảng thế ăn mòn E<sub>cor</sub> với quá thế η = ±15 mV, tốc độ quét 0,1 mV/s. Bằng phần mềm GPES có thể xác định được mật độ dòng ăn mòn và các thông số động học khác (bảng 2).

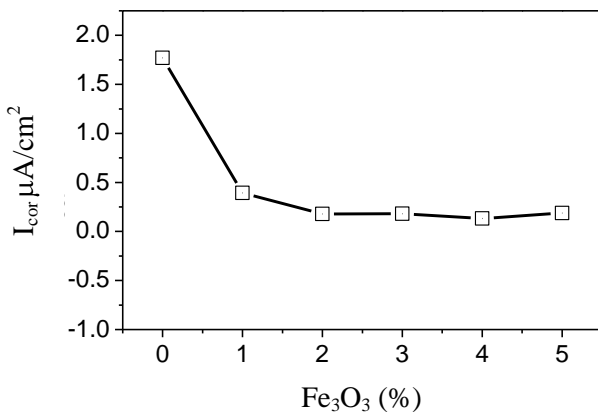


Hình 5: Đường cong phân cực dạng Tafel của mẫu thép CT3 phủ PATF trong dung dịch NaCl 3 % có và không có Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Bảng 2: Dòng ăn mòn và các thông số ăn mòn thu được khi xử lý Tafel

Mẫu	I <sub>cor</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	E <sub>cor</sub> (mV/SCE)	R <sub>p</sub> (Ωcm <sup>2</sup> )	V (mm/năm)
M0	1,77E-06	-615,7	2,588	2,076e-2
M1	3,94E-07	-544,5	182	4,63E-03
M2	1,79E-07	-536	357,6	2,10E-03
M3	1,80E-07	-454,4	234	2,11E-03
M4	1,32E-07	-416	272,5	1,55E-03
M5	1,88E-07	-475	258,8	1,27E-03

Ảnh hưởng của tỉ lệ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> đến mật độ dòng ăn mòn (I<sub>cor</sub>) được giới thiệu trong hình 6.



Hình 6: Ảnh hưởng của tỉ lệ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> đến mật độ dòng ăn mòn

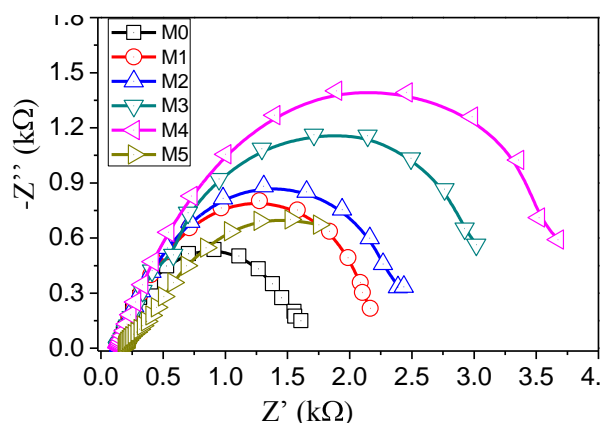
Màng PATF đóng vai trò ức chế anốt, khi có mặt của Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trong thành phần copolymer (ANi/o-Tol)

làm giảm dòng ăn mòn cũng như tốc độ ăn mòn của thép CT3. Kết quả đo phân cực cho thấy các mẫu PATF đều có khả năng ức chế ăn mòn thép CT3 khác nhau và cao hơn mẫu PAT. Đặc biệt, mẫu M4 mật độ dòng ăn mòn thấp nhất.

3.3.3. Tổng trở điện hoá

Tổng trở điện hoá được thực hiện tại điện thế E<sub>0</sub> trong dải tần số từ 10<sup>-2</sup>Hz đến 10<sup>4</sup>Hz. Bằng phần mềm PRA và Origin ta vẽ được đồ thị (hình 7) cũng như xác định được các thông số R<sub>s</sub>, R<sub>ct</sub> và C<sub>dl</sub> (bảng 3).

Quan sát hình 7 ta thấy giá trị Z' tăng từ 140 Ω đến 3750 Ω. Tỉ lệ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> khác nhau ảnh hưởng đến hình dạng phổ Nyquist, trong đó mẫu M0 có giá trị Z' tăng thấp nhất, mẫu M4 có giá trị tăng cao nhất. Giá trị Z' đặc trưng cho giá trị điện trở chuyển điện tích R<sub>ct</sub>, Z' càng cao thì R<sub>ct</sub> càng lớn và khả năng bảo vệ chống ăn mòn của vật liệu càng tốt.



Hình 7: Ảnh hưởng của nồng độ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  đến tổng trở điện hoá của PATF

Bảng 3: Ảnh hưởng của hàm lượng  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  đến các thông số  $R_s$ ,  $R_{ct}$ ,  $C_{dl}$

Mẫu	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega$ )	$C_{dl}$ (F)
M0	157	$1,45 \times 10^3$	$4,54 \times 10^{-4}$
M1	180	$2,15 \times 10^3$	$4,57 \times 10^{-4}$
M2	171	$2,42 \times 10^3$	$4,52 \times 10^{-4}$
M3	193	$3,34 \times 10^3$	$4,84 \times 10^{-4}$
M4	186	$3,98 \times 10^3$	$4,39 \times 10^{-4}$
M5	319	$2,24 \times 10^3$	$2,06 \times 10^{-4}$

Khi xử lý số liệu (bảng 3) cho thấy, điện trở chuyển điện tích khá cao, tương ứng với kết quả đo dòng ăn mòn  $i_{cor}$  cũng như kết quả đo  $E_{cor}$ . Điều này chứng tỏ sự có mặt của  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  làm tăng khả năng ức chế ăn mòn của PAT.

#### 4. KẾT LUẬN

Đã chế tạo 5 mẫu nanocompozit PATF có hàm lượng  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  từ 1 đến 5 % và 1 mẫu PAT không chứa  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  là mẫu đối chứng. Hàm lượng  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  trong mẫu chế tạo được tương ứng với hàm lượng  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  cho vào dung dịch ban đầu.

Đã khảo sát khả năng chống ăn mòn của vật liệu PATF trong dung dịch NaCl 3 % bằng phương pháp điện hoá: đo điện thế ăn mòn  $E_{cor}$ , dòng ăn mòn  $i_{cor}$  và tổng trở điện hoá. Kết quả cho thấy các mẫu PATF đều có khả năng ức chế ăn mòn mẫu thép CT3 hơn PAT cả về mặt nhiệt động học và động học.

Có thể xếp mức độ chống ăn của các mẫu theo thứ tự  $M4 > M3 > M5 > M2 > M1 > M0$ , trong đó mẫu M4 có khả năng chống ăn mòn tốt nhất.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Q. -L. Yang, J. Zhai, L. Feng, Y. -L. Song, M. -X. Wan, L. Jiang, W. -G. Xu, Q. -S. Li. *Synthesis and*

*characterization of Conducting Polyaniline/ $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Magnetic Nanocomposite*, **135-136**, 819-820 (2003).

2. S. Sathiyarayanan, S. Syed Azim, G. Venkatachari. *Preparation of polyaniline- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  composite and its anticorrosion performance*, Synthetic Metals, **157(18-20)**, 751-757 (2007).
3. Zhongzhu Wang, Hong Bi, Jian Liu, Tao Sun, Xianliang Wu. *Magnetic and microwave absorbing properties of polyaniline/ $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanocomposite*, **320(16)**, 2132-2139, August 2008.
4. Nguyen Duc Nghia, Ngo Trinh Tung. *Study on synthesis and anticorrosion properties of polymer nanocomposites based on super paramagnetic  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -NiO nanoparticle and polyaniline*, Synthetic Metals, **159(9-10)**, 831-834 (2009).
5. Borole, D. D.; Kapadi, U. R.; Mahulikar, P. P.; Hundiwale, D. G. *Influence of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$  on Electrochemical, Optical and Electrical Conductivity of Polyaniline, Poly(o-toluidine) and Their Copolymer*. Designed Monomers & Polymers, **12(6)**, 523-532 (2009).
6. Sudeshna Chaudhari, A. B. Gaikwad, P. P. Patil. *Synthesis and corrosion protection aspects of poly(o-toluidine)/CdO nanoparticle composite coatings on mild steel*, Source **7(1)**, (2010).
7. J. Juliet Latha Jeyakumari, A. Yelilarasi, B. Sundaresan, V. Dhanalakshmi and R. Anbarasan; *Chemical synthesis of poly(aniline-co-o/m-toluidine)/ $\text{V}_2\text{O}_5$  nano composites and their characterizations*, **160(23-24)**, 2605-2612 (2010).
8. [8]. Arup R Pal, Bimal K. Sarma, Nirab C. Adhikary, Joyanti Chutia, Heremba Bailung.  *$\text{TiO}_2$  polyaniline nanocomposite films prepared by magnetron sputtering Combined with plasma polymerization process*. Applied Surface Science, **258**, 1199-1205 (2011).
9. Rajeev Arora, Anupam Srivastav, Utam Kumar Mandal. *Polyaniline Based Polymeric Nanocomposite Containing  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SnO}_2$  for Environmental and Energy Applications*, **2(4)**, 384-2395 (2012).
10. Young-E. Moon, Jumi Yun, Hyung-II Kim. *Synergetic improvement in electromagnetic interference shielding characteristics of polyaniline coated graphite oxide/ $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /BaTiO<sub>3</sub> nanocomposites*, **19(2)**, 493-497 (2013).
11. Lê Xuân Quế, Thịnh Thị Thu Trang, Nguyễn Huy Anh, Mai Thanh Nga, Dương Quang Huân, Trần Văn An, Đặng Đình Bạch. *Nghiên cứu động học phản ứng tổng hợp composit PANi/ $\text{TiO}_2$* , Tạp chí Hóa học, **50(1)**, 68-73 (2012).
12. Amir Mostafaei, Farzad Nasirpour. *Epoxy/polyaniline-ZnO nanorods hybrid nanocomposite coatings: Synthesis, characterization and corrosion protection performance of conducting paints*, Progress in Organic Coatings, **77**, 146-159 (2014).

13. Tanushree Sen, Navinchandra G. Shimpi, Satyendra Mishraa, Ramphal Sharma. *Polyaniline/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite for room temperature LPG Sensing*, Sensors and Actuators B, **190**, 120-126 (2014).
14. A. Benchikh, R. Aitout, L. Makhloufi, L. Benhaddad, B. Saidani. *Soluble conducting poly(aniline-co-orthotoluidine) copolymer as corrosion inhibitor for carbon steel in 3 % NaCl solution*. Desalination, **249**, 466-474 (2009).

Liên hệ: **Trần Văn An**

Viện Kỹ thuật nhiệt đới

Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Nhà A13, số 18, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

E-mail: antran1910@gmail.com; Điện thoại: 01692229212.