

# TỔNG HỢP CLAY POLYPYROL VÀ ỨNG DỤNG NHƯ CHẤT ỨC CHẾ ẼN MÒN CHO LỚP PHỦ EPOXY TRÊN NỀN THÉP CACBON

Trịnh Anh Trúc, Tô Thị Xuân Hằng

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

Đến Tòa soạn 21-7-2009

## Abstract

In this paper, clay polypyrrole and clay polypyrrole doped by vanadate were prepared by chemical synthesis. X-Ray diffraction analyze shows that polypyrrole was insert into clay layers and the increase of basal spacing of clay is 0.1 nm for clay polypyrrole and 0.43 nm for clay polypyrrole doped by vanadate. Clay polypyrrole was incorporated into epoxy resin for protection anticorrosion of carbon steel. The electrochemical impedance measurements show a significantly improvement of protective properties in presence of clay polypyrrole doped by vanadate in comparison with pure epoxy, epoxy containing clay and epoxy containing clay polypyrrole. The fracture surface of epoxy resin loaded was observed by FESEM. The results show a toughness improvement of epoxy resin containing polypyrrole doped vanadate.

## 1. GIỚI THIỆU

Các lớp phủ hữu cơ clay nano compozit đã được triển khai nghiên cứu và có hiệu quả bảo vệ chống ẻn mòn tốt nhờ khả năng che chắn của các tấm clay phân tán trong nền hữu cơ [1, 2]. Mới đây, clay được biến tính với một số chất ức chế ẻn mòn, đã làm tăng đáng kể khả năng ức chế ẻn mòn của lớp phủ epoxy.

Đã có nhiều công trình công bố sử dụng polyme dẫn như lớp phủ thân thiện môi trường, từ polyme dẫn tổng hợp điện hóa, tổng hợp hóa học [3 - 5] và với các hệ phủ khác nhau như polyuretan, epoxy... trên nền polyanilin hoặc polypyrrol [6, 7]. Ngoài ra, cũng đã có vài công trình nghiên cứu đề cập đến sử dụng polyme dẫn như bột màu trong sơn phủ. Các polyme dẫn đó được pha tạp với một số chất ức chế ẻn mòn và khi màng có khuyết tật, xảy ra phản ứng ẻn mòn, chính các hợp phần chất ức chế đó được giải phóng khỏi polyme, tái thụ động kim loại để sửa chữa hư hỏng [8, 9].

Bài báo này nghiên cứu tổng hợp clay polypyrrol trong đó polypyrrol được pha tạp với vanadat là chất ức chế ẻn mòn. Tiếp theo clay polypyrrol được trộn vào màng epoxy như một chất ức chế ẻn mòn thép cacbon.

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Nguyên liệu

Nền kim loại nghiên cứu là thép cacbon XC35, kích thước 150 × 100 × 2 mm.

Chất tạo màng là nhựa epoxy X75 và chất đóng rắn polyamin polyamit PA66, loại thương phẩm của

Thái Lan.

Pyrol là loại tinh khiết 98 %, của hãng Merck (Đức).

Amoni vanadat là loại tinh khiết 99% của hãng Merck (Đức).

Amoni persunphat  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  là loại tinh khiết 98% của Trung Quốc.

Clay sử dụng trong bài là clay lấy từ mỏ Di Linh, Lâm Đồng (Việt Nam).

Tổng hợp clay polypyrrol (CPP): phân tán clay vào 250 ml nước, khuấy bằng máy khuấy từ trong 30 phút. Cho pyrol vào cốc chứa clay, khuấy tiếp 1 giờ. Hòa tan  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  trong nước rồi nhỏ giọt vào cốc đã có clay + pyrol trong 15 phút (tỉ lệ mol: chất oxi hoá/pyrol = 1/1). Để phản ứng 8 - 10 giờ, li tâm rửa sản phẩm CPP bằng nước cất, chỉnh về pH = 6,5, lấy sản phẩm ra sấy chân không ở 40°C.

Tổng hợp clay polypyrrol pha tạp vanadat (CPV): phân tán clay trong nước, khuấy 30 phút, thêm amoni vanadat vào dung dịch clay (tỉ lệ mol amoni vanadat/pyrol = 1/4), và khuấy trong 1 giờ. Cho tiếp pyrol vào cốc, khuấy tiếp 1 giờ. Nhỏ giọt chất oxi hóa  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , để phản ứng trong 8 - 10 giờ, li tâm rửa sản phẩm bằng nước cất, chỉnh về pH = 6,5, lấy sản phẩm ra sấy chân không ở 40°C.

Sản phẩm CPP và CPV được đưa vào màng epoxy với nồng độ 3%.

Chuẩn bị mẫu: Mẫu thép được làm sạch dầu mỡ bằng xà phòng, rửa sạch bằng nước cất, etanol, sấy khô, sau đó được mài bề mặt bằng giấy ráp loại AA-400. Màng epoxy và epoxy chứa CPP và CPV được tạo thành bằng quay ly tâm trên máy Filmfuge 1110 N (Sheen). Chiều dày màng sau khi khô khoảng 20 μm.

## 2.2. Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp tổng trở: sử dụng hệ 3 điện cực, điện cực làm việc là tấm thép phủ màng sơn, điện cực so sánh là điện cực calomel, điện cực đối là lưới platin. Các phép đo được thực hiện trên máy Autolab PG30 (Hà Lan) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới. Môi trường xâm thực là dung dịch NaCl 3%. Mỗi phép đo được tiến hành trên 3 mẫu để khẳng định khả năng lặp lại.

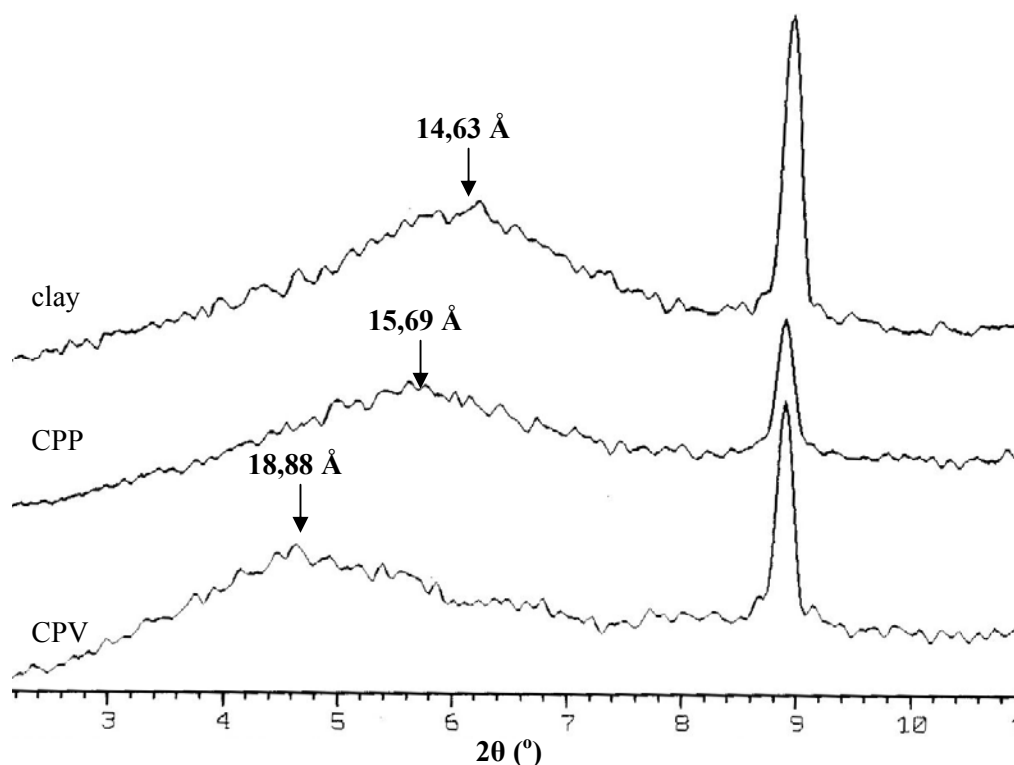
Phân tích FESEM: phương pháp hiển vi trường điện tử quét dùng để phân tích hình thái của clay polypyrrol cũng như cấu trúc của màng epoxy và epoxy chứa clay polypyrrol. Màng epoxy và epoxy

chứa clay polypyrrol được tạo thành trên nền PE, nhúng vào nitơ lỏng và bẻ gãy, sau đó đem chụp FESEM mặt gãy của màng. Ảnh FESEM được chụp từ máy JSM 53000 của Nhật Bản tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Khảo sát đặc tính của clay polypyrrol và clay polypyrrol pha tạp vanadat

Hình 1 trình bày phổ nhiễu xạ tia X của clay, clay polypyrrol và clay polypyrrol có pha tạp vanadat.



Hình 1: Phổ nhiễu xạ tia X của clay, CPP và CPV

Cấu trúc tinh thể của các lớp silicat được xác định bằng các pic phản xạ thu được thông qua phương trình Bragg:

$$\lambda = 2 d_{001} \cdot \sin\theta$$

Trong đó,  $\lambda$  là bước sóng của tia X,  $d_{001}$  là khoảng cách giữa các lớp clay và  $\theta$  là một nửa góc phản xạ.

Đường XRD của clay có một pic ở góc  $6,04^\circ$ , tương ứng với khoảng cách lớp  $14,63 \text{ \AA}$ . Ở đường XRD của CPP, CPV, pic này có sự dịch chuyển về khoảng cách lớn hơn. Đường CPV có sự dịch chuyển pic về góc nhỏ hơn, tương ứng với khoảng cách lớp tăng hơn nhiều so với CPP. Sự có mặt của vanadat đã làm gia tăng khoảng cách lớp của clay

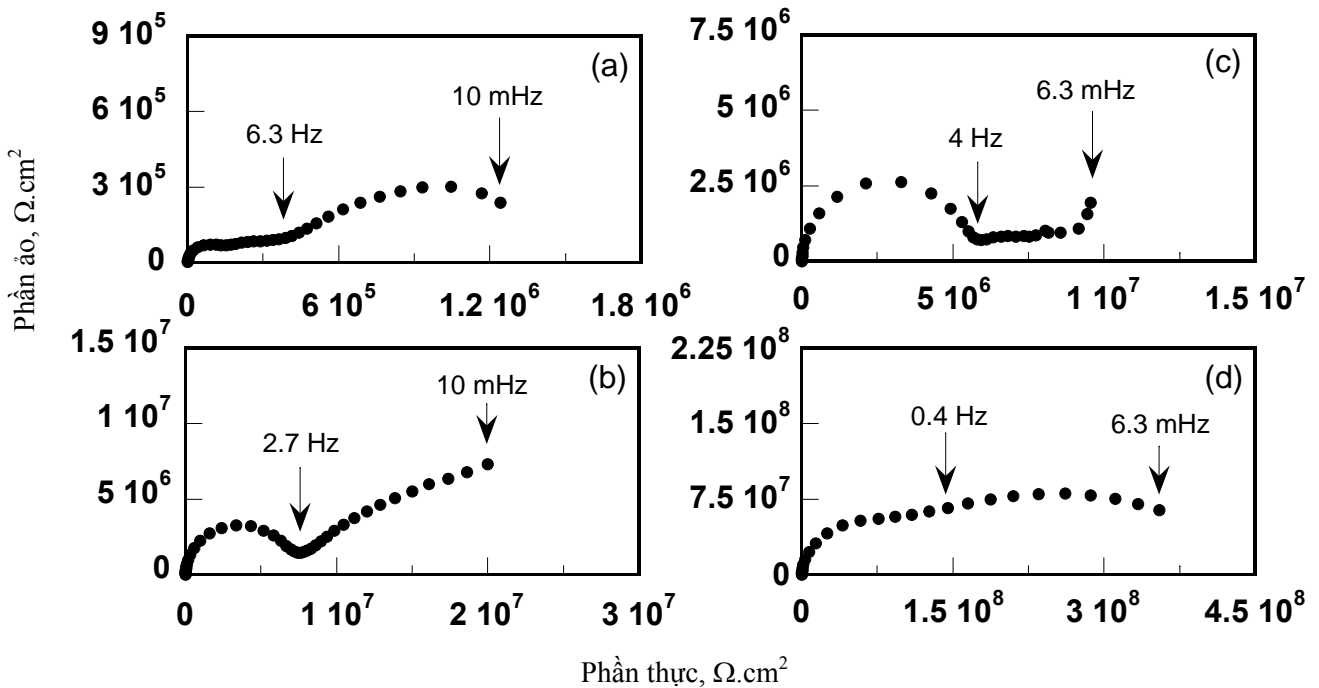
lên nhiều. Điều đó được giải thích do trong môi trường axit, mono vanadat  $V_1$  chuyển sang dạng decavanadat  $V_{10}$ , khi pha tạp vào mạng lưới polypyrrol, làm gia tăng thể tích tinh thể dẫn đến tăng khoảng cách lớp của clay [10].

### 3.2. Khảo sát khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ epoxy chứa clay polypyrrol

Khả năng bảo vệ chống ăn mòn cho thép của lớp phủ epoxy chứa clay polypyrrol được theo dõi bằng phương pháp tổng trở điện hóa theo thời gian thử nghiệm trong môi trường xâm thực tại điện thế mạch hở.

Hình 2 trình bày phổ tổng trở của màng epoxy, epoxy chứa clay polypyrrol và epoxy chứa clay

polypyrrol có pha tạp vanadat sau 7 tuần thử nghiệm trong dung dịch NaCl 3%.



Hình 2: Phổ tổng trở của mẫu thép phủ màng epoxy (a), epoxy chứa 3% clay (b), epoxy chứa 3% clay polypyrrol (c) và epoxy chứa 3% clay polypyrrol pha tạp vanadat(d) sau 49 ngày thử nghiệm trong dung dịch NaCl 3%

Sau 49 ngày thử nghiệm, dạng phổ tổng trở của mẫu thép phủ màng epoxy và epoxy chứa phụ gia khác nhau, chứng tỏ sự có mặt của phụ gia làm thay đổi tính chất điện hóa của hệ màng/kim loại. Giá trị tổng trở của màng epoxy có chứa phụ gia cũng cao hơn nhiều so với màng epoxy.

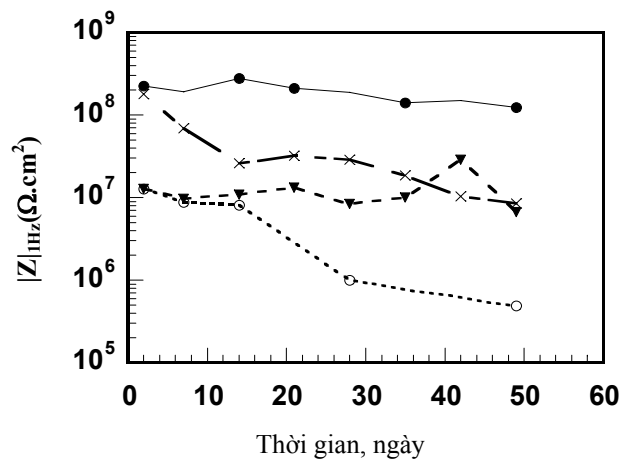
Sự suy giảm của màng theo thời gian thử nghiệm được đánh giá thông qua theo dõi giá trị modul tổng trở tại 1 Hz theo thời gian.

Hình 3 trình bày biến thiên modul tổng trở tại 1 Hz của mẫu thép phủ màng epoxy và epoxy chứa clay, clay polypyrrol theo thời gian thử nghiệm trong dung dịch NaCl 3%.

Modul tổng trở của màng epoxy chỉ giữ ổn định trong 2 tuần, sau đó suy giảm liên tục theo thời gian thử nghiệm. Với màng epoxy chứa clay, modul tổng trở ổn định hơn ở giá trị thấp hơn so với màng epoxy chứa clay polypyrrol. Màng epoxy chứa clay polypyrrol pha tạp vanadat có giá trị modul tổng trở ổn định và cao nhất so với các màng epoxy khác, chứng tỏ khả năng che chắn cao và độ bền của màng theo thời gian thử nghiệm. Điều đó có thể giải thích do khoảng cách giữa các lớp clay cao hơn làm clay dễ phân tán hơn vào màng làm gia tăng khả năng che chắn.

Để làm rõ hơn giả thuyết trên, cấu trúc của màng epoxy đã được xác định thông qua chụp FESEM mặt cắt của màng. Hình 4 trình bày ảnh FESEM của màng epoxy, epoxy chứa clay, epoxy chứa clay

polypyrrol và epoxy chứa clay polypyrrol pha tạp vanadat.

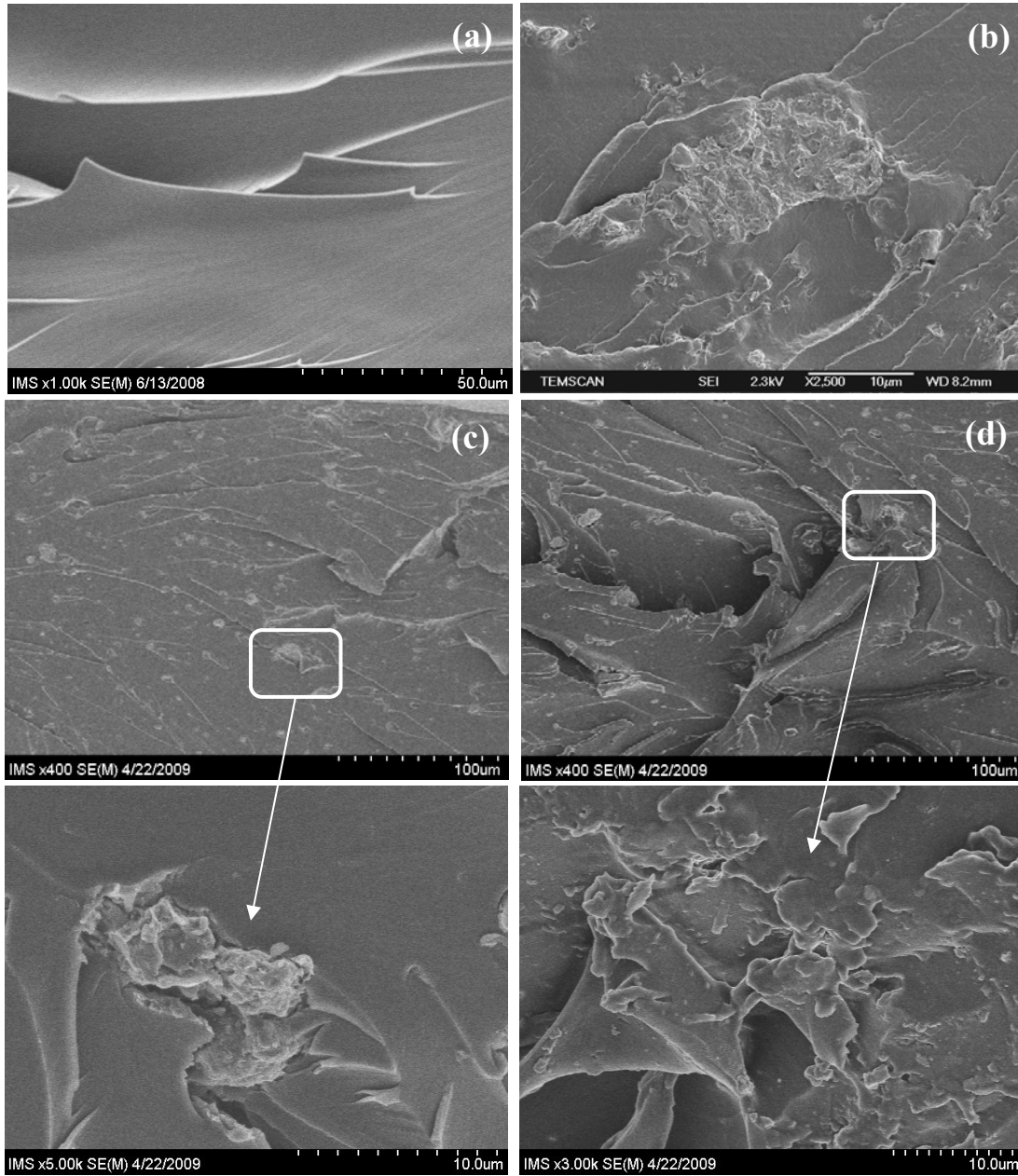


Hình 3: Biến thiên của modul tổng trở tại tần số 1 Hz của thép phủ màng epoxy (O), epoxy chứa 3% clay (▼), epoxy chứa 3% clay polypyrrol (X) và epoxy chứa 3% clay polypyrrol pha tạp vanadat (◆) sau 49 ngày thử nghiệm trong dung dịch NaCl 3%

Màng epoxy có cấu trúc đồng nhất so với màng epoxy chứa phụ gia. Trong màng epoxy chứa clay quan sát rõ cấu trúc co cụm của clay không phân tán đều. So sánh màng epoxy chứa CPP và epoxy chứa CPV, màng epoxy chứa CPV có biến dạng xé nhiều hơn, chứng tỏ màng có cấu trúc bền chắc hơn. Điều

đó phù hợp với các kết quả phân tích nhiễu xạ tia X, khoảng cách lớp của CPV lớn hơn CPP dẫn đến phân tán tốt hơn trong màng epoxy. So với màng epoxy chứa clay, clay trong màng epoxy chứa clay polypyrrol phân tán đều hơn. Ngoài ra, quan sát thấy

sự co cụm của cấu trúc clay trong màng epoxy chứa CPP, rõ nét ở độ phân giải lớn. Trong khi đó, màng epoxy chứa CPV có sự phân tán clay đồng đều hơn, quan sát rõ sự bao bọc của lớp màng xung quanh cấu trúc lớp của clay ở độ phân giải lớn.



Hình 4: Ảnh FESEM mặt cắt của màng epoxy (a), epoxy chứa clay (b), epoxy chứa clay polypyrrol (c) và epoxy chứa clay polypyrrol pha tạp vanadat (d)

#### 4. KẾT LUẬN

Clay polypyrrol và clay polypyrrol pha tạp vanadat đã được tổng hợp bằng phương pháp hóa học. Các kết quả phân tích nhiễu xạ tia X cho thấy có sự gia tăng khoảng cách lớp clay, clay polypyrrol có khoảng cách lớp lớn hơn clay polypyrrol không pha tạp vanadat.

Phương pháp tổng trở điện hóa đã được sử dụng

để đánh giá khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ epoxy chứa clay polypyrrol. Các kết quả thu được cho thấy sự có mặt của clay và clay polypyrrol làm gia tăng khả năng che chắn của màng epoxy. Trong đó, màng epoxy chứa clay polypyrrol pha tạp vanadat có khả năng ngăn cách tốt và bền hơn cả.

Phân tích hiển vi trường điện tử quét của mặt cắt màng epoxy và epoxy chứa clay và clay polypyrrol cho thấy, màng epoxy chứa clay polypyrrol pha tạp

vanadat có khả năng phân tán tốt và độ bền xé lớn hơn cả.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. To Thi Xuan Hang, Trinh Anh Truc, Truong Hoai Nam, Vu Ke Oanh, Jean-Baptiste Jorcin, Nadine Pébère, Surface & Coatings Technology, 201, 7408 - 7415 (2007).
2. Trinh Anh Truc, To Thi Xuan Hang, Vu Ke Oanh, Eric Dantras, Colette Lacabanne, Djar Oquab, Nadine Pébère. Surface & Coatings Technology, 4945 - 4951 (2008).
3. Elaine Armelin, Cintia Ocampo, Francisco Liesa, Jose Ignacio Iribarren, Xavier Ramis, Carlos Aleman. Progress in Organic Coatings, 58, 316 - 322 (2007).
4. K. Saravanan, S. Sathiyarayanan, S. Muralidharan, S. Syed Azim, G. Venkatachari, Progress in Organic Coatings, 59, 160 - 167 (2007).
5. Damian Kowalski, Mikito Ueda, Toshiaki Ohtsuka, Corrosion Science, 49, 1635 - 1644 (2007).
6. Elaine Armelin, Rosa Pla, Francisco Liesa, Xavier Ramis, Josef. Iribarren, Carlos Aleman. Corrosion Science, 50, 721 - 728 (2008).
7. T. Van Schaftinghen, C. Deslouis 1, A. Hubin, H. Terryn. Electrochimica Acta, 51, 1695 - 1703 (2006).
8. Nguyễn Thị Lê Hiền, Trịnh Anh Trúc, Vũ Kế Oánh, Nguyễn Đăng Đức. Tạp chí Hóa học, T. 45(1), 57 - 62 (2007).
9. Trịnh Anh Trúc, Lê Kim Anh, Nguyễn Thị Lê Hiền, Tô Thị Xuân Hằng, Tạp chí Hóa học, T. 45, 542 - 547 (2007).
10. M. Iannuzzi, J. Kovach, G. S. Frankel. Electrochimica, Acta 52, 4032 - 4042 (2007).

*Liên hệ:* **Trịnh Anh Trúc**

Viện Kỹ thuật Nhiệt đới  
Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam  
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội