

ẢNH HƯỞNG CỦA ION ĐỐI PHA TẠP ĐẾN KHẢ NĂNG BẢO VỆ CHỐNG ẪN MÒN CỦA LỚP PHỦ EPOXI CHỨA POLYPYROL DẪN ĐIỆN

Đến Tòa soạn 10-12-2007

NGUYỄN THỊ LÊ HIỀN, TRỊNH ANH TRÚC

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

SUMMARY

The conducting polypyrrole doped by three different dopant (dodecylbenzenesulfonic acid, aminotrimethylene phosphonic acid and molybdate) was prepared by chemical oxidative method using ammonium persulphate. The polymer obtained was characterized by SEM, TEM and Raman spectra. The polymer was dispersed in epoxy resin and the corrosion protection property of the coating for steel has been evaluated by open circuit potential measurements and EIS. The result of corrosion test showed that Ppy had a possibility of adherence improvement of the epoxy coating and can self-heal by supply of its positive charge and counter-ions dopant at corrosion metal positions. So the epoxy coating in the presence of Ppy had protection time more durable than the coating without Ppy.

I - MỞ ĐẦU

Polyme dẫn nói chung và polypyrrol (Ppy) nói riêng đang được nghiên cứu rất rộng rãi vì các đặc tính quang, lý, hoá và điện cũng như khả năng ứng dụng rộng rãi của nó. Bảo vệ chống ăn mòn kim loại là một trong các nghiên cứu ứng dụng có triển vọng. Bằng phương pháp điện hoá, polyme dẫn có thể được tổng hợp trực tiếp trên bề mặt kim loại, cho phép tạo ra các lớp phủ lót có độ bám dính cao và bảo vệ kim loại tốt, có khả năng thay thế cho các lớp phủ lót cromat độc hại [1, 2]. Với mong muốn đơn giản hoá quá trình tạo màng vệ và mở rộng phạm vi ứng dụng, các polyme dẫn đã được tổng hợp bằng phương pháp hoá học tồn tại dưới dạng bột mịn, được phối trộn với sơn phủ hữu cơ tạo các lớp phủ lót có khả năng ức chế chống ăn mòn cho kim loại [3 - 5].

Quan điểm về cơ chế bảo vệ chống ăn mòn nhờ polyme dẫn rất khác nhau, tùy thuộc vào

trạng thái oxi hóa khử cũng như các ion đối pha tạp trong polyme, nhưng không nằm ngoài 4 cơ chế sau: (i) Bảo vệ che chắn: đối với các polyme dẫn ở trạng thái khử, kém dẫn điện. (ii) Bảo vệ anốt: các polyme dẫn thường có điện thế mạch hở dương hơn nhiều so với điện thế của kim loại nên đóng vai trò lớp phủ anốt. (iii) Bảo vệ galvanic: trường hợp này tương ứng với các polyme dẫn ở trạng thái oxi hoá, khi có hiện tượng ăn mòn xảy ra, polyme có khả năng tự cung cấp điện tích dương và giữ cho kim loại ở trạng thái thụ động. (iv) Bảo vệ ức chế: khi quá trình ăn mòn xảy ra, polyme bị khử và các ion đối pha tạp trong polyme có khả năng ức chế ăn mòn được giải phóng và làm chậm quá trình ăn mòn kim loại tại các vị trí đang bị ăn mòn. Trong khuôn khổ bài báo này, chúng tôi nghiên cứu ảnh hưởng của các ion đối pha tạp trong Ppy được tổng hợp bằng phương pháp hoá học đến khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ epoxi chứa Ppy tạo thành.

II - ĐIỀU KIỆN THỰC NGHIỆM

Ppy được tổng hợp bằng phương pháp hoá học với tác nhân oxi hoá là amoni persulfat (APS) trong dung dịch chứa pyrol và chất pha tạp. Các chất pha tạp dùng trong nghiên cứu này là dodecylbenzen sulfonic axit (DBSA), amino tris-methylen phosphonic (ATMP) và molidat (MoO_4^{2-}). Bột Ppy tạo thành được tách ra khỏi dung dịch nhờ li tâm, rửa nhiều lần bằng nước cất và sấy nhẹ ở 40°C trong tủ sấy chân không.

Ppy sau khi tổng hợp được phối trộn với epoxi X75 và chất đóng rắn PA53 (sản phẩm của Thái Lan) và tạo màng phủ trên bề mặt thép cacbon thấp bằng phương pháp spin-coating trên thiết bị Filmfuge paint spinner Ref1110N (Sheen-UK). Để đánh giá hiệu quả bảo vệ của lớp phủ lót chứa Ppy, bên ngoài chúng tôi phủ thêm một màng epoxi được tạo trong cùng điều kiện nhưng vắng mặt Ppy. Hệ lớp phủ có chiều dày tổng là $30\ \mu\text{m}$.

Hình thái học bề mặt của bột Ppy tạo thành được phân tích nhờ kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên thiết bị Leica Stereoscan 440 và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) trên thiết bị

200kV Joel. Trạng thái oxi hoá khử của Ppy được xác định bằng phổ Raman, sử dụng bước sóng He-Ne màu đỏ ($\lambda = 632\ \text{nm}$).

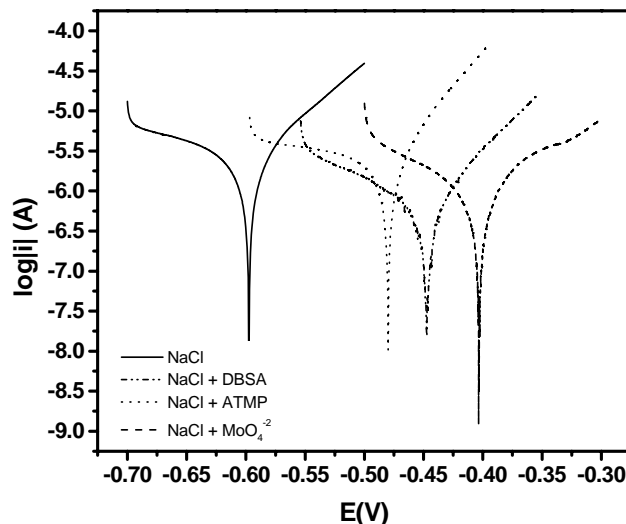
Các phép đo điện hoá được thực hiện trong bình điện hoá hệ 3 điện cực. Điện cực đối: lưới platin, điện cực so sánh: calomen bão hoà KCl và điện cực làm việc là thép cacbon hoặc thép cacbon được phủ epoxi chứa Ppy.

Độ bám dính của lớp phủ được xác định bằng phương pháp kẻ vạch, theo tiêu chuẩn ASTM D3359.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Đặc tính điện hoá của kim loại nền trong dung dịch chứa chất pha tạp

Ion đối pha tạp trong Ppy dẫn là một trong các yếu tố rất quan trọng quyết định các tính chất cơ lý hoá cũng như cơ chế bảo vệ chống ăn mòn của Ppy tạo thành. Hình 1 giới thiệu đường cong phân cực dạng Tafel của thép trong dung dịch NaCl có mặt các ion DBSA, ATMP và MoO_4^{2-} .



Hình 1: Đường cong phân cực Tafel của thép trong dung dịch NaCl chứa DBSA $0,001\text{M}$, ATMP $1,5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ và MoO_4^{2-} $0,035\text{M}$

Các kết quả thu được đã chỉ ra rằng, sự có mặt của các ion DBSA, ATMP và MoO_4^{2-} trong dung dịch đã có tác dụng làm dịch chuyển điện thế ăn mòn về phía dương hơn và đồng ăn mòn giảm so với trường hợp thép nhúng trong NaCl vắng mặt các ion này (bảng 1).

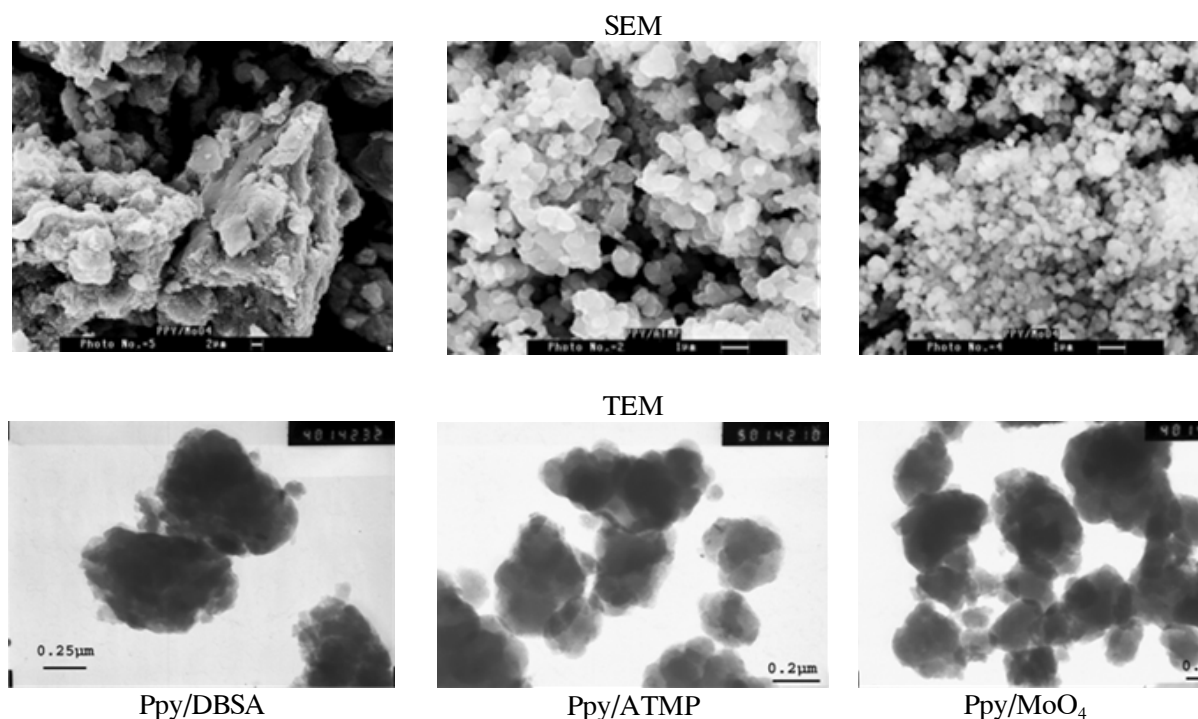
Bảng 1: Điện thế ăn mòn (E_{corr}) và mật độ dòng ăn mòn (I_{corr}) của sắt trong các dung dịch khảo sát

Dung dịch	E_{corr} (V/SCE)	I_{corr} (A/cm ²)
NaCl 0,5M	-0,597	$9,632 \cdot 10^{-6}$
NaCl 0,5M + DBSA 0,001M	-0,417	$1,195 \cdot 10^{-6}$
NaCl 0,5M + ATMP $1,5 \cdot 10^{-4}$ M	-0,480	$4,391 \cdot 10^{-6}$
NaCl 0,5M + MoO_4^{2-} 0,035M	-0,403	$3,267 \cdot 10^{-6}$

2. Đặc tính của Ppy tạo thành

a) Hình thái học bề mặt

Các polyme dẫn sau khi tổng hợp hoá học được nghiên cứu hình thái học bề mặt nhờ SEM và TEM (hình 2).



Hình 2: Hình thái học bề mặt của các Ppy

Nhìn chung, trên ảnh SEM các Ppy tạo thành có hình thái học bề mặt rất khác nhau. DBSA là chất hoạt động bề mặt, khi đóng vai trò như ion đối trong Ppy thường tạo ra polyme có dạng đám, không có hình dáng xác định. Trong khi đó các ion đối ATMP và MoO_4^{2-} cho Ppy có cấu trúc dạng hạt như súp-lơ, đây là cấu trúc đặc trưng điển hình của Ppy.

Ảnh TEM cho thấy Ppy tổng hợp với các chất pha tạp khác nhau (DBSA, ATMP và MoO_4^{2-}) có kích thước không đồng nhất cỡ vài trăm nm.

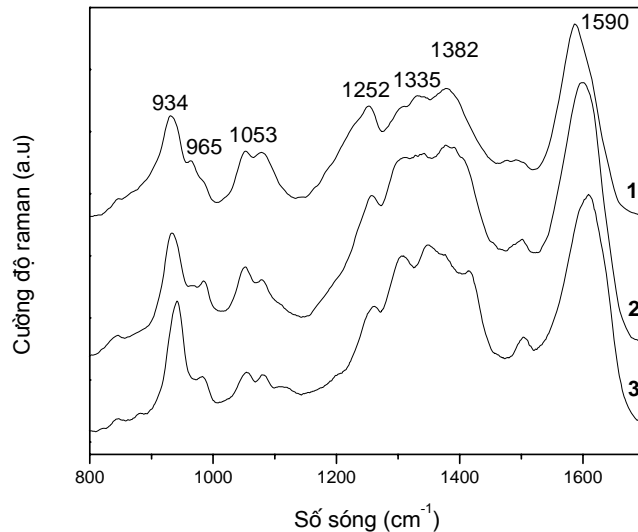
b) Phổ Raman

Để đánh giá mức độ oxi hoá của các bột Ppy sau khi tổng hợp, chúng tôi đã sử dụng phương pháp phổ Raman.

Bảng 2: Các dao động tương ứng với các dải phổ Raman của Ppy [6]

Số sóng (cm ⁻¹)		Bản chất của các dao động tương ứng
Trạng thái khử	Trạng thái oxi hoá	
1567 C-C	1615 C=C	Chủ yếu là dao động dẫn dài của liên kết C,C giữa các vòng pyrol
1416	1412	Dao động dẫn dài của liên kết C-N
1316	1320	Dao động hỗn hợp của liên kết C-C trong vòng pyrol và giữa các vòng.
1252	1250	Dao động biến dạng liên kết N-H
1045	1050	Dao động biến dạng liên kết C-H
988, 933	930	Dao động biến dạng của vòng

Sự biến đổi cấu trúc của Ppy khi chuyển từ trạng thái oxi hoá sang trạng thái khử được đặc trưng bởi vị trí và cường độ tương đối của các pic ứng với các dao động trong mạch polyme như trong bảng 2.



Hình 3: Phổ Raman của các Ppy pha tạp DBSA (1), ATMP (2) và MoO₄²⁻ (3)

Nhìn chung sau khi tổng hợp, dải phổ Raman được đặc trưng bởi các số sóng 1590, 1335, 1252, 1053 và 933 cm⁻¹ ứng với Ppy ở trạng thái oxi hoá một phần. Các Ppy được pha tạp với các các ion đối khác nhau không có sự thay đổi rõ ràng về trạng thái dẫn điện trên phổ Raman.

3. Khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ epoxi chứa Ppy

a) Thử nghiệm bám dính

Độ bám dính của lớp phủ được xác định bằng phương pháp kẻ vạch. Quan sát bề mặt mẫu và qua đó đánh giá được độ bám dính của lớp phủ như biểu diễn trên bảng 3.

Các kết quả thu được chỉ ra rằng lớp phủ epoxi vắng mặt polyme dẫn bám dính tương đối tốt với bề mặt kim loại nền, tương ứng với độ bám dính 3B. Trong khi đó, khi bổ sung Ppy đã làm tăng độ bám dính của lớp phủ, tương ứng với độ bám dính 4B và dường như các anion đối ATMP và MoO₄²⁻ trong Ppy cho độ bám dính

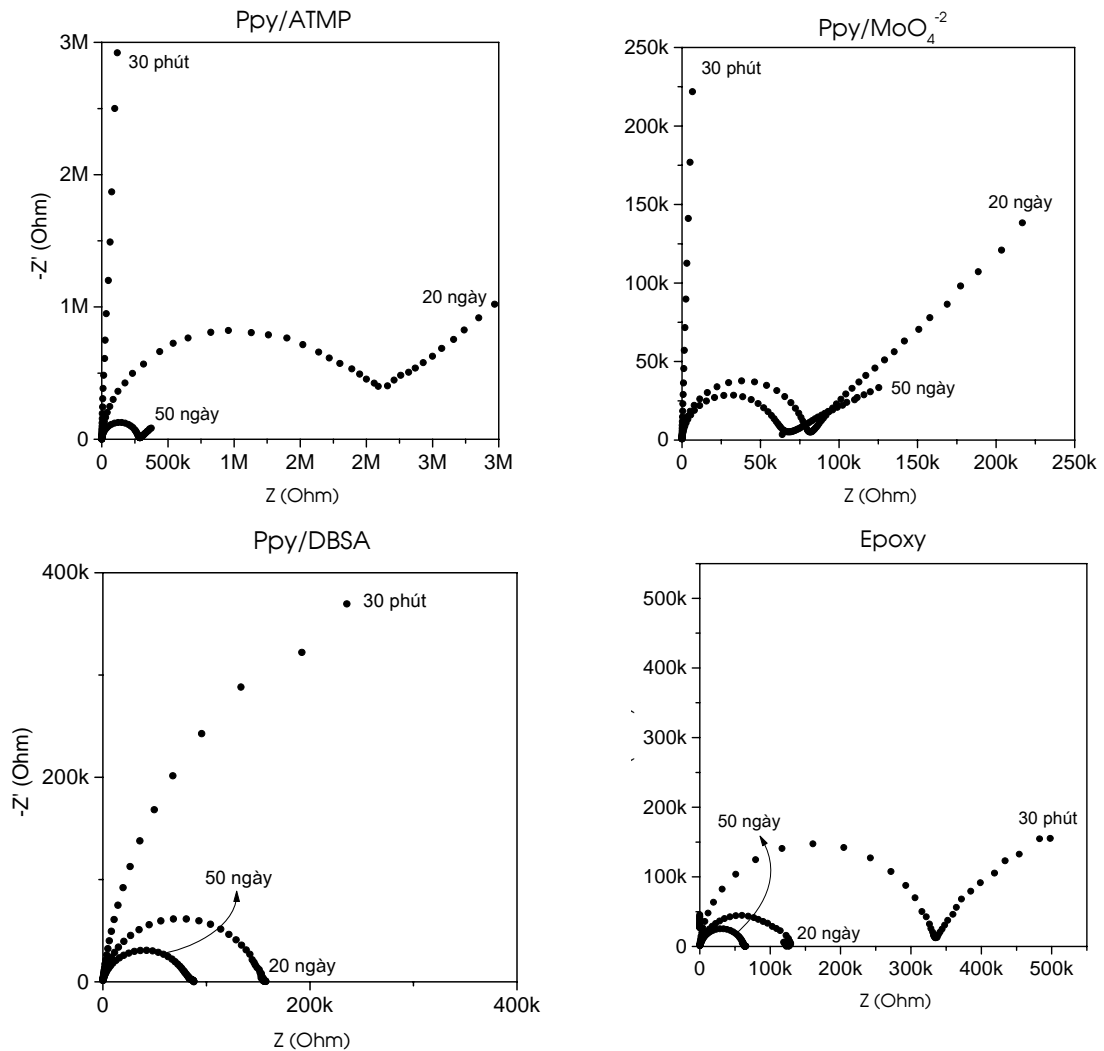
cao hơn so với anion đối DBSA. Điều này hứa hẹn tăng khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ hữu cơ chứa polyme dẫn điện.

c) Tổng trở điện hoá

Tổng trở điện hoá được thực hiện trong dung dịch NaCl 3% đo tại điện thế mạch hở trong dải tần số 100 kHz đến 10 mHz.

Bảng 3: Độ bám dính của lớp phủ xác định theo tiêu chuẩn ASTM D3359

Mẫu sơn	Diện tích bong tróc xung quanh vết cắt	Độ bám dính
Epoxy	6-7%, bong tróc dọc theo vết cắt.	3B
Epoxy+Ppy/ATMP	1-2% bong tróc ở giao của 2 vết cắt.	4B
Epoxy+Ppy/MoO ₄ ⁻²	1-2% bong tróc ở giao của 2 vết cắt.	4B
Epoxi + Ppy/DBSA	4-5%, bong tróc ở giao của 2 vết cắt.	4B



Hình 4: Sự biến đổi tổng trở Nyquist theo thời gian của các mẫu epoxy chứa Ppy với các chất pha tạp khác nhau

Sự biến thiên các phổ tổng trở Nyquist theo thời gian ngâm mẫu của các mẫu epoxi chứa Ppy có các chất pha tạp khác nhau được thể hiện trên hình 5.

Nhìn chung dạng phổ tổng trở của các mẫu sơn phủ epoxi chứa polyme dẫn đều có các đặc điểm chung: Tại các thời điểm đầu tiên, khi dung dịch điện ly chưa khuếch tán đến bề mặt kim loại, tổng trở điện hóa bao gồm một đường gần như thẳng đứng, mang đặc tính của điện dung thuần. Theo thời gian, có sự khuếch tán của dung dịch điện li qua lớp phủ đến bề mặt kim loại, tổng trở gồm một bán cung ít nhiều xác định ở tần số cao trên giản đồ Nyquist, đặc trưng cho đặc tính của lớp phủ. Khi kim loại bị ăn mòn, ngoài bán cung ở tần số cao, tổng trở xuất hiện thêm bán cung ở tần số thấp đặc trưng cho quá trình chuyển dịch điện tích diễn ra trên bề mặt kim loại hoặc xuất hiện một đường thẳng có độ dốc xấp xỉ 45° tương ứng với tổng trở khuếch tán.

Sự biến thiên giản đồ Nyquist theo thời gian ngâm mẫu trong dung dịch NaCl 3% đã chỉ ra rằng, tổng trở của các lớp phủ đều có xu hướng giảm dần theo thời gian, thể hiện sự suy giảm các đặc tính của màng cũng như sự phát triển của quá trình ăn mòn trên bề mặt kim loại.

So sánh với lớp phủ epoxi không chứa polyme dẫn, tại cùng thời điểm thử nghiệm các lớp phủ chứa polyme dẫn đều có điện tổng trở cao hơn, chứng tỏ khả năng bảo vệ chống ăn mòn hiệu quả hơn.

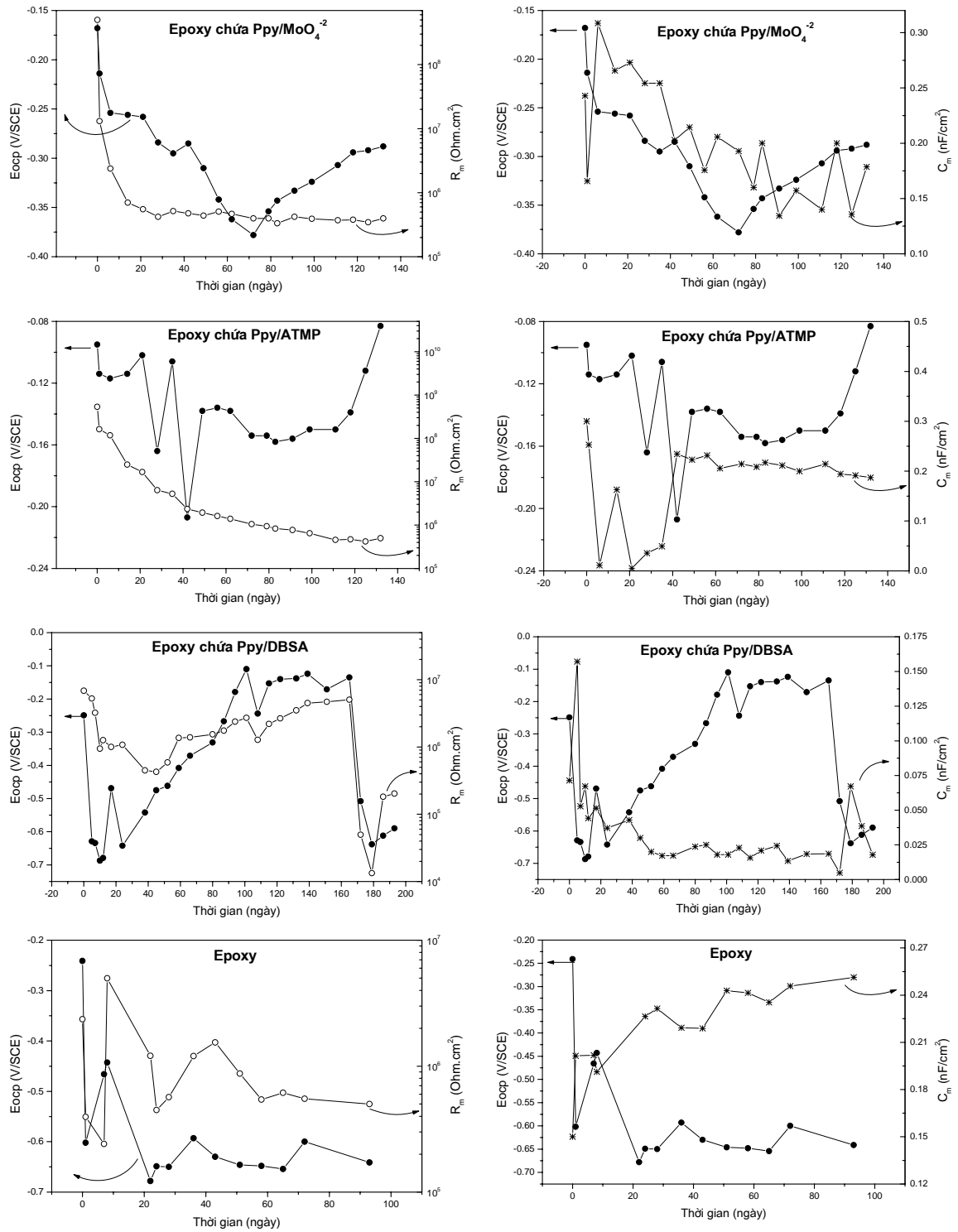
Để thu được thêm các thông tin về tổng trở điện hóa, chúng tôi xác định điện trở lớp phủ R_m và điện dung C_m của lớp phủ tại bán cung ở tần số cao trên giản đồ Nyquist. Mỗi thời điểm đo mẫu tương ứng với giá trị điện thế mạch hở được biểu thị trên trục tung bên trái và các giá trị điện trở lớp phủ R_m hoặc điện dung C_m của lớp phủ được biểu diễn trên trục tung bên phải (hình 5).

Quan sát điện thế mạch hở của các lớp phủ epoxi chứa polyme dẫn điện, chúng ta có thể thấy rất rõ sự thăng giáng của điện thế chứng tỏ khả năng tự sửa chữa của của polyme dẫn. Tại rất nhiều thời điểm khi quá trình ăn mòn xảy ra, điện thế mạch hở giảm đến điện thế ăn mòn của kim loại ($<-0,6$ V/SCE), sau đó lại tăng lên. Kết quả

này đã được nhóm tác giả S. Syed Azim [4] giải thích là do các sản phẩm ăn mòn tạo thành bịt kín các đáy lỗ xốp của lớp phủ hoặc polyme dẫn có mặt trong lớp phủ cung cấp điện tích dương làm thụ động kim loại nền, đồng thời các ion đối có khả năng ức chế chống ăn mòn trong polymer dẫn được giải phóng và ngăn cản quá trình ăn mòn tiếp tục xảy ra. Sau hơn 140 ngày thử nghiệm trong dung dịch NaCl 3%, điện thế mạch hở của các lớp phủ epoxi chứa polyme dẫn vẫn giữ ở giá trị dương hơn so với điện thế ăn mòn của kim loại. Trong khi đó, lớp phủ epoxi vắng mặt polyme dẫn có điện thế mạch hở đạt đến giá trị điện thế ăn mòn của thép chỉ sau 20 ngày thử nghiệm.

Sự biến thiên điện trở màng của các lớp phủ epoxi chứa polyme trong khoảng 10^5 đến 10^6 $\Omega.cm^2$ tùy thuộc vào trạng thái cũng như loại polyme dẫn trong lớp phủ. Giá trị này không cao hơn so với giá trị điện trở của các màng phủ hữu cơ nói chung, nhưng có điều đặc biệt của lớp phủ epoxi chứa polyme dẫn là khả năng “tự sửa chữa”: polyme dẫn đóng vai trò như vật liệu “thông minh”, chỉ cung cấp điện tích dương cũng như các ion đối ức chế khi kim loại có yêu cầu (quá trình ăn mòn xảy ra), do đó kéo dài tuổi thọ của lớp phủ bảo vệ. Điều này được thể hiện rõ nhất ở sự thăng giáng của R_m trong trường hợp lớp phủ epoxi chứa Ppy/DBSA, sự biến đổi này hoàn toàn phù hợp với sự biến đổi điện thế, chứng tỏ độ tin cậy cao của các kết quả thu được.

Bên cạnh điện trở màng, điện dung màng cũng là một đại lượng quan trọng đánh giá khả năng bảo vệ kim loại cũng như độ suy giảm chất lượng màng theo thời gian thử nghiệm. Điện dung của các lớp phủ epoxi chứa và không chứa polyme dẫn đều rất nhỏ (từ vài chục đến vài trăm pF/cm^2) thể hiện được đặc tính che chắn của lớp phủ epoxy. Quan sát sự biến thiên điện dung theo thời gian thử nghiệm trong dung dịch NaCl 3% cho thấy lớp phủ epoxi vắng mặt polyme dẫn có điện dung tăng dần thể hiện sự suy giảm của lớp phủ theo thời gian. Ngược lại, đối với các lớp phủ epoxi chứa polyme dẫn, điện dung có xu hướng giảm nhẹ theo thời gian. Điều này được giải thích là do khi dung dịch điện ly khuếch tán đến bề mặt kim loại gây ăn mòn, polyme dẫn cung cấp các điện tích dương



Hình 5: Biến thiên Eocp (●), Rm (o) và Cm (*) theo thời gian ngâm mẫu trong NaCl 3%

và các ion đối ức chế tại các điểm ăn mòn, sản phẩm của quá trình này thường bền, không tan có khả năng bịt các lỗ dẫn dung dịch, do đó lớp phủ có cấu trúc sít chặt hơn, điện dung của lớp phủ giảm.

KẾT LUẬN

Các bột Ppy với các ion pha tạp khác nhau tổng hợp bằng phương pháp hoá học đã được đưa vào trong lớp phủ epoxi nhằm bảo vệ chống ăn mòn cho thép. Các kết quả thử nghiệm ăn mòn đã chỉ ra rằng: Việc đưa một hàm lượng rất nhỏ Ppy vào epoxi đã làm cải thiện độ bám dính và khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ. Các Ppy được tạo thành ở trạng thái oxi hoá, được pha tạp bởi các ion có khả năng ức chế ăn mòn cho kim loại nên có khả năng tự sửa chữa tại các vị trí kim loại bị ăn mòn nhờ việc cung cấp các điện tích dương của polyme và các chất pha tạp ức chế quá trình ăn mòn kim loại, do đó kim loại được bảo vệ lâu dài hơn. Trong ba chất pha tạp khảo sát, DBSA cho khả năng tự sửa chữa cao nhất. Các kết quả thu được mở ra khả năng ứng dụng thay thế cho các lớp lót có chứa cromat độc hại, giảm thiểu ô nhiễm môi

trường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. D. E. Tallman, G. Spinks, A. Dominis, G. G. Wallace. *J. Solid State Electrochem*, 6, 73 — 84 (2002).
2. G. M. Spinks, A. J. Dominis, G. G. Wallace, D. E. Tallman. *J. Solid State Electrochem*, 6, 85 — 100 (2002).
3. G. Paliwoda-Porebska, M. Stratmann, M. Rohwerder, K. Potje-Kamloth, Y. Lu, A. Z. Pich, H. —J. Adler. *Corrosion Science* 47, 3216 - 3233 (2005).
4. S. Syed Azim, S. Sachyanarayanan, G. Venkatachari. *Progress in Organic Coatings* (2006).
5. Nguyễn Thị Lê Hiền, Trịnh Anh Trúc, Vũ Kế Oánh, Nguyễn Đăng Đức. *Tạp chí Hoá học*, T. 45(1), 57 - 62 (2007).
6. Nguyen Thi Le Hien, M. C. Bernard, B.Garcia-Renaud, C. Deslouis. *Synthetic Metals*, Vol. 140(2-3) (2004), 287 - 293 (2004).