

LỚP PHỦ BẢO VỆ CHỐNG ĂN MÒN TRÊN CƠ SỞ EPOXY VỚI SỰ CÓ MẶT CỦA POLYINDOL LAI TẠP AXIT INDOL-3 BUTYRIC

Đến Tòa soạn 20-9-2006

TRỊNH ANH TRÚC, LÊ KIM ANH, NGUYỄN THỊ LÊ HIỀN, TÔ THỊ XUÂN HÀNG

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

SUMMARY

This study is focused on the synthesis of a polyindole doped by indole-3 butyric acid (PI-IBA). IR analyze indicated that the linkage positions of indole involves the position 2 and 3 of the monomer and the insertion of IBA in the polymer backbone. Polyindole IBA doped 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 PI-IBA in comparison with pure epoxy and epoxy containing polyindole coating. The local electrochemical impedance measurements show the self healing capacity of coating containing PI-IBA. In this case, this conducting polymer acts as a smart paint releasing inhibitors on demand by the redox reaction between polyindole and metal surface.

I - MỞ ĐẦU

Kể từ khi DeBerry [1] và Mengoli [2] trình bày ứng dụng của lớp mạ polyanilin (PANI) để bảo vệ chống ăn mòn cho thép, đã có rất nhiều công trình nghiên cứu sử dụng polyme dẫn để bảo vệ chống ăn mòn cho nhôm, kẽm, đồng, sắt thép mạ thép cacbon [3 - 7]. Các kết quả nghiên cứu đã chứng tỏ hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn cao của lớp mạ polyme dẫn trong môi trường axit hoặc trung tính và cơ chế hoạt động của lớp phủ [8, 9]. Tuy nhiên, lớp phủ này có tuổi thọ không cao, thường được sử dụng như lớp phủ tạm thời, mặt khác việc ứng dụng cho các cấu kiện lớn gặp nhiều trở ngại về thiết bị.

Mới đây, do đòi hỏi của thực tế về bảo vệ môi trường, các hợp chất kim loại nặng sử dụng trong lớp phủ bảo vệ chống ăn mòn đang phải hạn chế sử dụng và dần dần loại bỏ. Việc tìm kiếm các hợp chất mới có hiệu quả cao và thân thiện môi trường nhằm thay thế các hợp chất cromat đang trở nên bức thiết. Các hợp chất polyme dẫn cũng đã bắt đầu được quan tâm đến

để sử dụng như một chất ức chế ăn mòn cho lớp phủ hữu cơ [10 - 12].

Trong bài báo này, polyindol lai tạp với axit indol-3 butyric đã được sử dụng như một chất ức chế ăn mòn trong lớp phủ epoxy trên nền thép cacbon. Trong công trình nghiên cứu trước, axit indol-3 butyric đã được sử dụng như một chất ức chế ăn mòn cho thép trong môi trường NaCl 0,1 M [13].

II - THỰC NGHIỆM

1. Nguyên liệu

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

Chất tạo màng là nhựa epoxy Epon 828 và chất đóng rắn gốc amin, do hãng Ciba cung cấp.

Indole và axit indol-3 butyric (IBA) là loại tinh khiết của hãng Sigma-Aldrich.

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). 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.

Tổng trở cục bộ được đo trên máy đo Solartron 1275. Hệ đo sử dụng cấu hình 5 điện cực [14], tại 1 tần số xác định là 5 kHz. Các phép đo tổng trở cục bộ được tiến hành với màng sơn có khuyết tật trong môi trường NaCl 10^{-3} M, môi trường xâm thực này đảm bảo độ dẫn của dung dịch điện ly mà không ảnh hưởng đến số liệu đo do sự hình thành của sản phẩm ăn mòn tại khuyết tật. Khuyết tật được tạo thành bằng dao cắt, rạch đến bề mặt kim loại của mẫu, chiều dài vết cắt là 4 cm. Đầu dò nhảy theo một diện tích $32000 \times 24000 \mu\text{m}$, mỗi bước nhảy là $500 \mu\text{m}$ theo trục X và Y.

Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM): hình thái của polyindol tổng hợp được quan sát trên máy HITACHI S-4800

- Phổ hồng ngoại: cấu trúc của polyindol tổng hợp được phân tích bằng phổ hồng ngoại trên máy NEXUS NICOLET-670

dưới dạng viên nén với KBr.

3. Chuẩn bị mẫu

Mẫu thép được làm sạch dầu mỡ bằng xà phòng, rửa sạch bằng nước và lau lại bằng dung môi xylene, rửa sạch bằng nước cất, etanol, sấy khô, màng tạo thành bằng phương pháp quay ly tâm trên máy Filmfuge 1110N (Sheen), chiều dày màng sau khi khô là $20 \mu\text{m}$.

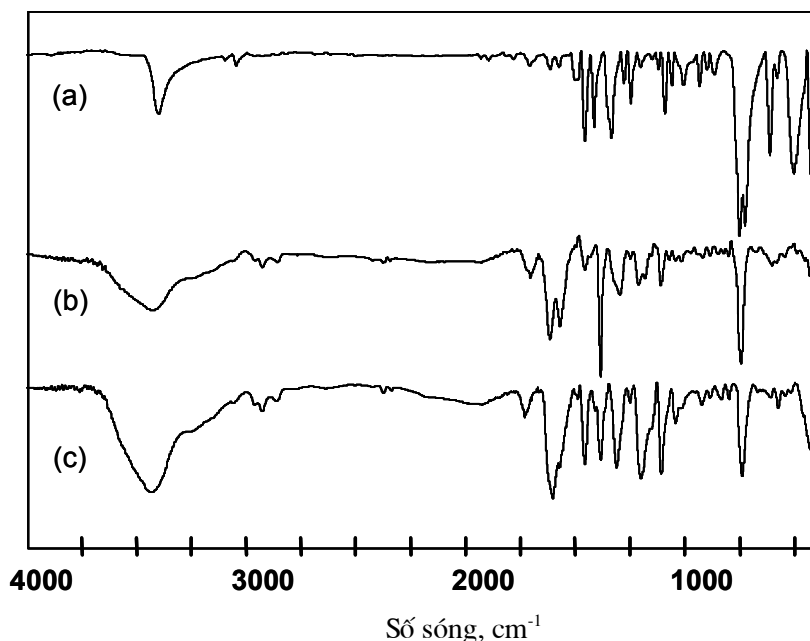
4. Tổng hợp polyindol

Polyindol (PI) và polyindol lai tạp với IBA (PI-IBA) được tổng hợp bằng phương pháp hóa học theo tài liệu [15] sử dụng chất oxi hóa FeCl_3 . PI và PI-IBA thu hồi bằng ly tâm tốc độ 9000 vòng/phút, rửa sạch nhiều lần bằng nước cất, sấy chân không. Lượng PI và PI-IBA đưa vào màng epoxy là 3%.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Khảo sát đặc tính của polyindol lai tạp IBA

Cấu trúc của polyindol tổng hợp được phân tích bằng phổ hồng ngoại. Hình 1 trình bày phổ hồng ngoại của indol, polyindol và polyindol lai tạp IBA.



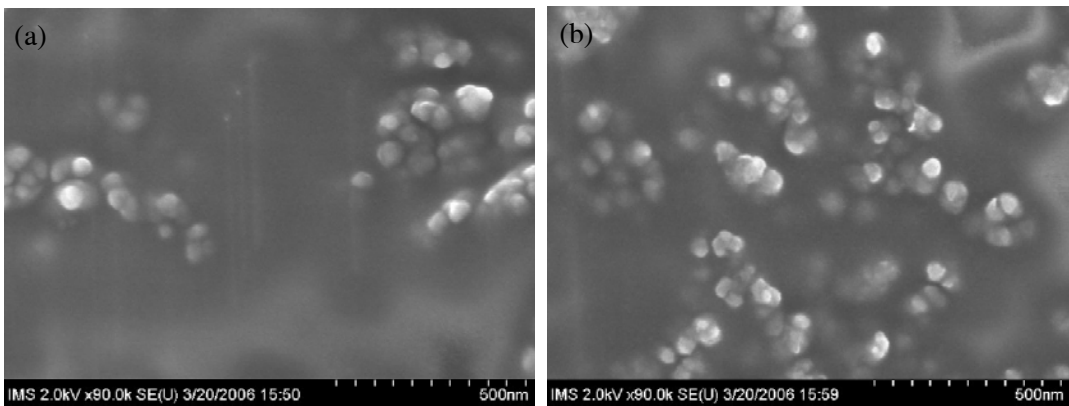
Hình 1: Phổ hồng ngoại của (a) indol, (b) PI và (c) PI-IBA

Phổ hồng ngoại của indol, PI và PI-IBA có pic 3400 cm^{-1} đồng thời với pic 1560 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết N-H, pic 740 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C-H của vòng benzen [16, 17]. Ngoài ra, trên phổ của indol còn tìm thấy pic 722 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C-H của vị trí C_3 trong vòng pyrrol. Pic này không tìm thấy trên phổ của PI và PI-IBA. Sự bất biến của liên kết N-H và C-H vòng benzen chứng tỏ phản ứng polyme hóa chỉ xảy ra ở vị trí 2 và 3 của vòng indol. Pic 1330 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết $C_8-N-C_2-C_3$, pic này thường dịch

chuyển theo ảnh hưởng của ion đối, đối với PI, pic này được tìm thấy ở 1320 cm^{-1} và PI-IBA là 1380 cm^{-1} . Phổ hồng ngoại của PI-IBA xuất hiện thêm pic 1693 cm^{-1} và 1250 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm cacboxylic và cacbonyl.

Các kết quả phân tích phổ hồng ngoại cho thấy phản ứng polyme hóa indol xảy ra chủ yếu ở vị trí C_2 và C_3 của vòng pyrrol và IBA đã được lai tạp vào mạch polyindol.

Hình thái của PI và PI-IBA được quan sát bằng hiển vi điện tử quét (SEM). Hình 2 trình bày ảnh SEM của PI và PI-IBA.



Hình 2: Ảnh SEM của (a) PI và (b) PI-IBA

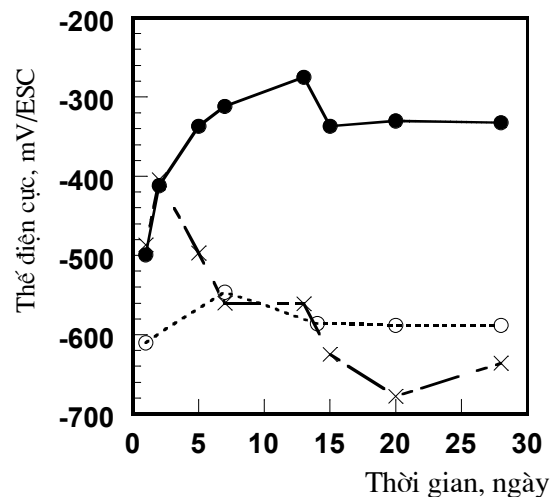
Quan sát ảnh SEM ta thấy cả PI và PI-IBA đều có chung cấu trúc dạng cầu với kích thước hạt khoảng 30 - 50 nm và tương đối đồng nhất. Với hình thái cấu trúc này, đảm bảo cho PI và IBA có thể phân tán tốt với lượng nhỏ trong màng.

2. Khảo sát khả năng bảo vệ chống ăn mòn cho thép của lớp phủ epoxy có chứa PI-IBA

Khả năng bảo vệ chống ăn mòn cho thép của lớp phủ epoxy với PI-IBA được theo dõi bằng phương pháp tổng trở điện hóa theo thời gian ngâm trong môi trường xâm thực tại điện thế mạch hở. Hình 3 trình bày thế mạch hở của thép phủ epoxy, epoxy chứa 3% PI và epoxy chứa 3% PI-IBA theo thời gian thử nghiệm trong dung dịch NaCl 3%.

Thế mạch hở của thép phủ epoxy khá ổn định theo thời gian ngâm mẫu ở giá trị khoảng -600 mV, gần với giá trị thế ăn mòn của thép

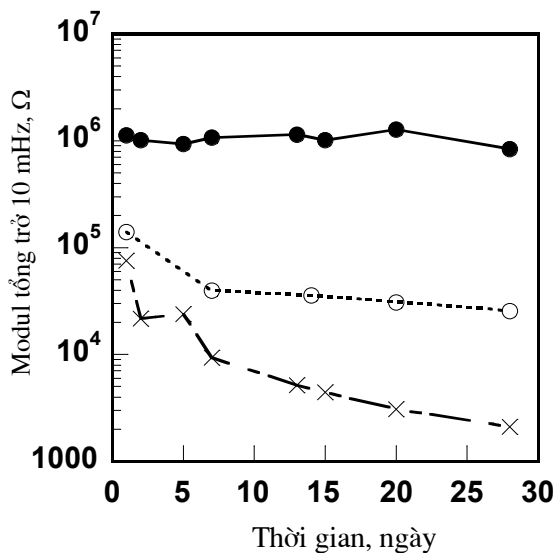
trần



Hình 3: Biến thiên của giá trị thế mạch hở của (o) thép phủ màng epoxy, (x) epoxy chứa 3% PI, (•) epoxy chứa 3% PI-IBA theo thời gian ngâm trong dung dịch NaCl 3%

trong dung dịch NaCl 3%. Đối với mẫu chứa PI, trong 2 ngày đầu, giá trị thế ăn mòn chuyển dịch mạnh về phía anot sau đó giảm nhanh về catot, tuy nhiên giá trị thế điện cực vẫn rất gần với thế ăn mòn của thép phủ màng epoxy. Với mẫu chứa PI-IBA, trong 2 tuần đầu, thế ăn mòn chuyển dịch mạnh về vùng anot và sau đó duy trì khá ổn định ở giá trị thế khoảng -300 mV. Giá trị điện thế này dương hơn nhiều so với điện thế ăn mòn của thép trần, điều đó chứng tỏ màng epoxy chứa PI-IBA có khả năng bảo vệ kim loại rất tốt. Sự chuyển dịch của giá trị thế mạch hở về vùng anot với sự có mặt của PI-IBA có thể quy kết cho phản ứng ức chế ăn mòn tại giao diện màng/kim loại.

Hình 4 trình bày biến thiên của modul tổng trở tại tần số 10 mHz theo thời gian thử nghiệm.



Hình 4: Modul tổng trở tại tần số 10 mHz của (o) thép phủ màng epoxy, (x) epoxy chứa 3% PI và (•) epoxy chứa 3% PI-IBA theo thời gian ngâm trong dung dịch NaCl 3%

Phù hợp với sự biến thiên của thế ăn mòn, modul tổng trở của mẫu thép phủ epoxy giảm trong tuần đầu thử nghiệm, sau đó giữ ổn định ở giá trị tổng trở tương đối thấp. Mẫu thép phủ màng epoxy chứa PI có giá trị tổng trở giảm liên tục theo thời gian ngâm mẫu, sau 28 ngày thử nghiệm, tổng trở thấp hơn 10 lần so với mẫu epoxy. Trái lại, mẫu epoxy chứa PI-IBA có giá

trị tổng trở cao hơn hẳn các mẫu khác, giá trị này duy trì ổn định sau nhiều tuần thử nghiệm.

Sự suy giảm nhanh của màng epoxy chứa PI có thể do sự có mặt của PI gây khuyết tật trong màng, làm cho nước và chất điện ly dễ dàng thấm qua màng đến bề mặt kim loại. Hơn nữa, sự có mặt của ion Cl⁻ như ion đối trong mạch PI cũng làm gia tăng quá trình ăn mòn kim loại.

Trái lại, sự có mặt của PI-IBA làm cải thiện đáng kể tính chất bảo vệ của màng, thể hiện sự dịch chuyển mạnh giá trị thế điện cực về anot và giá trị tổng trở cao của màng. Sự gia tăng này được giải thích do khả năng ức chế ăn mòn thép của IBA. Theo các tài liệu đã công bố, có phản ứng oxi hóa khử giữa polyindol và sắt, dẫn đến sự chuyển dịch các ion lai tập đến bề mặt thép [18, 19]. Trong trường hợp ion lai tập là IBA, chính sự xuất hiện của IBA tại giao diện màng/kim loại đã ức chế phản ứng ăn mòn thép, làm cho thế điện cực dịch chuyển về vùng anot và giữ cho thép không bị ăn mòn.

Theo công trình nghiên cứu trước [13], trong môi trường NaCl 0,1 M, IBA có khả năng ức chế ăn mòn thép nhờ sự hấp phụ hóa học giữa phân tử IBA và orbital d trống năng lượng thấp của sắt.

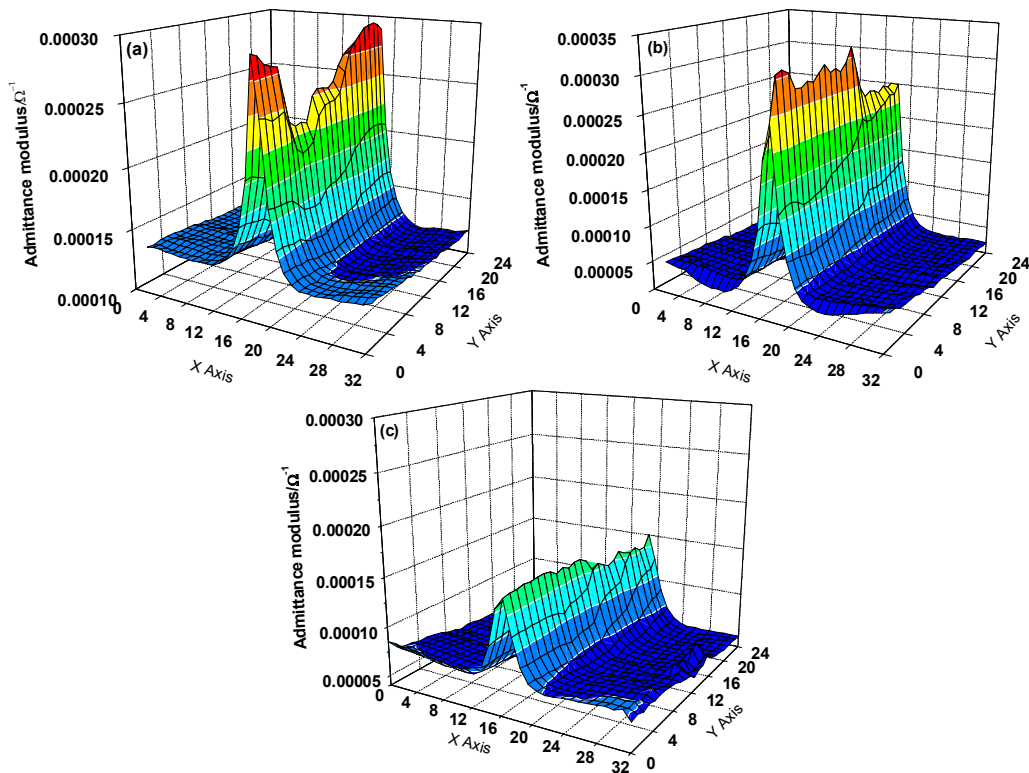
Các kết quả đo tổng trở điện hóa cho thấy sự gia tăng rõ rệt khả năng bảo vệ chống ăn mòn thép của màng epoxy có chứa PI-IBA. Sự gia tăng này là kết quả của chuyển dịch IBA đến bề mặt thép, ức chế phản ứng ăn mòn. Như vậy, có thể cho rằng do phản ứng oxi hóa khử của PI và sắt dẫn đến việc chuyển dịch IBA đến bề mặt thép ức chế phản ứng ăn mòn. Phản ứng này chỉ xảy ra khi nước và oxi đã ngấm qua màng và quá trình ăn mòn thép bắt đầu xảy ra, trong trường hợp này, PI-IBA đóng vai trò như một chất ức chế ăn mòn “thông minh”, tự sửa chữa và chỉ hoạt động khi cần thiết.

Để khẳng định khả năng tự sửa chữa của màng epoxy chứa IBA, các phép đo tổng trở cục bộ với khuyết tật đã được tiến hành theo thời gian. Hình 5 trình bày giản đồ tổng trở cục bộ của mẫu thép phủ epoxy chứa PI-IBA theo thời gian thử nghiệm trong môi trường NaCl 10⁻³ M.

Quan sát giản đồ tổng trở ta thấy, giản đồ thay đổi theo thời gian ngâm, từ 0 ngày đến 7

ngày, modul điện dẫn tại khuyết tật tăng do phản ứng ăn mòn thép tại khuyết tật. Tuy nhiên tại nền sơn modul điện dẫn lại giảm (tổng trở tăng). Sự suy giảm của modul điện dẫn tại nền sơn có thể do hiệu quả của phản ứng khử của PI-IBA dẫn đến giảm độ dẫn của màng. Phản ứng khử của polyme dẫn đến việc giải thoát các anion đối trong mạch [19]. Tiếp theo, sau khi thời gian ngâm mẫu tăng (16 ngày), modul điện

dẫn giảm 1 cách đáng kể tại vết rạch, điều đó chứng tỏ có sự hình thành màng bảo vệ tại vết rạch do sự giải thoát các anion đối IBA. Các kết quả trên khẳng định khả năng tự sửa chữa của hệ sơn khi bị ăn mòn. Khả năng này được quy kết cho sự giải thoát và di cư của IBA từ mạch polyindol tới vùng kim loại bị ăn mòn và phản ứng với sắt tạo thành lớp bền ăn mòn trên bề mặt thép.



Hình 5: Giảm độ tổng trở cục bộ của thép phủ màng epoxy với khuyết tật sau (a) 0 ngày, (b) 7 ngày, (c) 16 ngày thử nghiệm trong dung dịch $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$

IV - KẾT LUẬN

Polyindol lai tạp với một axit dị vòng nitơ, axit indole-3 butyric đã được tổng hợp bằng phương pháp hóa học. Cấu trúc và hình dạng của polyindol đã được khảo sát bằng phổ hồng ngoại và hiển vi điện tử quét. Phương pháp tổng trở thông thường và tổng trở cục bộ đã được sử dụng để khảo sát khả năng bảo vệ chống ăn mòn thép của màng epoxy có chứa polyindol. Các kết quả thu được cho thấy sự có mặt của PI-IBA làm gia tăng đáng kể khả năng bảo vệ chống ăn mòn

của epoxy. Sự gia tăng này là do sự giải thoát và chuyển dịch của IBA từ mạch polyindol tới bề mặt thép do phản ứng oxi hóa khử của polyindol với sắt, ức chế phản ứng ăn mòn. Phản ứng ức chế ăn mòn chỉ xảy ra khi cần thiết, tại những vùng kim loại bắt đầu bị ăn mòn.

Lời cảm ơn: Các tác giả xin chân thành cảm ơn chương trình nghiên cứu cơ bản của Nhà nước đã hỗ trợ kinh phí để thực hiện công trình nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. D. W. DeBerry. *J. Electrochem. Soc.*, 132, 1022 (1985).
2. G. Mengoli, M. T. Munari, P. Bianco, M. M. Musiani. *J. Appl. Polym. Sci.*, 26, 4247 (1981).
3. J. L. Camalet, J. C. Lacroix, S. Aciyach, K. Chane-Ching, P. C. Lacaze. *J. Electroanal. Chem.*, 416, 179 (1996).
4. D. E. Tallman, Y. Pae, G. P. Bierwagen. *Corrosion*, 55, 779 (1999).
5. J. L. Camalet, J. C. Lacroix, S. Aciyach, K. Chane-Ching, P. C. Lacaze. *Synth. Met.*, 93, 133 (1998).
6. M. C. Bernard, A. Hugot-Le Goff, S. Joiret, N. N. Dinh, N. N. Toan. *J. Electrochem. Soc.*, 146, 995 (1999).
7. D. E. Tallman, C. Vang, G. G. Wallace, G. P. Bierwagen. *J. Electrochem. Soc.*, 149, C173 (2002).
8. N. T. L. Hien, B. Garcia, A. Pailleret, C. Deslouis. *Electrochimica Acta*, 50, 1747 - 1755 (2005).
9. H. Nguyen Thi Le, M. C. Bernard, B. Garcia-Renaud, C. Deslouis. *Synthetic Metals*, 140, 287 - 293 (2004).
10. Roberto M. Torresi, Solange de Souza, Jose E. Pereira da Silva, Susana I. Cordoba de Torresi. *Electrochimica Acta*, 50, 2213 - 2218 (2005).
11. A. B. Samui, Swati M. Phadnis. *Progress in Organic Coatings*, 54, 263 - 267 (2005).
12. S. Sathiyarayanan, S. Muthukrishnan, G. Venkatachari. *Progress in Organic Coatings*, 55, 5 - 10 (2006).
13. Trịnh Anh Trúc, Đào Thúy Lành, Tô Xuân Hằng. Tuyển tập báo cáo Hội nghị ăn mòn Châu Á - Thái Bình Dương (APCCC14), 10/2006.
14. J-B. Jorcin, E. Aragon, C. Merlatti, N. Pébère. *Corros. Sci.*, 48, 1779 (2006).
15. H. Talbi, G. Monard, M. Loos, D. Billaud. *Synth. Met.*, 101, 115 - 116 (1999).
16. H. Talbi, B. Maarouf, B. Humbert, M. Alnot, J. Ehrhardt, J. Ghanbaja and D. Billaud. *J. Phys. Chem. Solids*, 57, 145 (1996).
17. Jingkun Xu, Jian Hou, Weiqiang Zhou, Guangming Nie, Shouzhi Pu, Husheng Zhang. *Spectrochimica Acta Part A*, 63, 723 (2006).
18. Jose E. Pereira da Silva, Susana I. Cordoba de Torresi, Roberto M. Torresi. *Corrosion Science*, 47, 811 (2005).
19. G. Paliwoda-Porebska, M. Stratmann, M. Rohwerder, K. Potje-Kamloth, Y. Lu, A. Z. Pich, H. -J. Adler. *Corrosion Science*, 47, 3216 (2005).