

## KHẢ NĂNG BẢO VỆ CHỐNG ĂN MÒN CỦA LỚP PHỦ LÓT EPOXY CHỨA POLYPYROL

Đến Tòa soạn 13-8-2007

NGUYỄN THỊ LÊ HIỀN, TRINH ANH TRÚC, VŨ KẾ OÁNH, ĐINH THỊ MAI THANH

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

### SUMMARY

*Conducting polymer electrodeposited base on Ppy and nano iron oxide have a possibility in protecting the metal against corrosion by anodic galvanic mechanism, but this is difficult to apply it in side or in a large surface of metals. In order to test in more realistic condition, powders of Ppy and composite Ppy/oxide obtained by chemical synthesis have been incorporated into an epoxy to form primary coatings on the carbon steel. This paper presents some firsts results of corrosion test obtained by electrochemical impedance method.*

### I - MỞ ĐẦU

Polypyrrol (Ppy) là một trong các polyme dẫn đang được quan tâm nghiên cứu nhằm bảo vệ kim loại khỏi ăn mòn, thay thế cho các lớp phủ lót chứa crom độc hại. Các kết quả nghiên cứu gần đây đã chỉ ra rằng màng Ppy và composit Ppy/oxit sắt được tổng hợp bằng phương pháp điện hoá cho khả năng bảo vệ sắt thép rất tốt trong môi trường chứa ion clorua theo cơ chế anốt galvanic [1]. Tuy nhiên, phương pháp này chỉ cho phép tạo được các lớp phủ bảo vệ có diện tích giới hạn và không thể thực hiện được ở hiện trường. Nhằm khắc phục các khó khăn trên và mở rộng khả năng ứng dụng của polyme dẫn, trong nghiên cứu này chúng tôi nghiên cứu tổng hợp các bột Ppy và Ppy/oxit bằng phương pháp hoá học và sử dụng như các chất phụ gia ức chế ăn mòn trong lớp phủ lót epoxy.

### II - ĐIỀU KIỆN THỰC NGHIỆM

Ppy và Ppy/oxit được tổng hợp bằng cách nhỏ từ từ dung dịch oxy hóa amoni persulfat vào dung dịch chứa pyrol và chất hoạt động bề mặt

dodecylbenzen sulfonat axit không có và có oxit dưới tác dụng của khuấy từ ở nhiệt độ 25°C. Polyme dẫn kết tủa được tách khỏi dung dịch nhờ li tâm, rửa sạch nhiều lần bằng nước cất và làm khô trong tủ sấy chân không ở 40°C.

Oxit được sử dụng trong nghiên cứu này là  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> có dạng hạt nhỏ, kích thước trung bình tương ứng là 10 nm và 30 nm, là sản phẩm của Aldrich.

Các bột polyme dẫn sau khi tổng hợp được quan sát hình thái học bề mặt bằng kính hiển vi điện tử truyền qua 100-kV Jeol, được thực hiện tại phòng thí nghiệm Bề mặt và hệ thống điện hoá, Đại học Paris 6, Cộng hoà Pháp.

Các bột polyme dẫn thu được được phân tán với hàm lượng 3% (khối lượng) trong epoxy X75 với chất đóng rắn A53 (sản phẩm của Thái Lan) và tạo màng trên mẫu thép cacbon thấp có kích thước 3x4 (cmxcm) bằng phương pháp spin-coating với chiều dày trung bình 15  $\mu$ m. Ngoài ra, để đánh giá hiệu quả bảo vệ anốt galvanic của polyme dẫn trong lớp phủ lót, chúng tôi tạo bên ngoài lớp phủ này một lớp phủ epoxy cùng chiều dày nhưng vắng mặt polyme dẫn.

Các mẫu thép phủ epoxy sau khi đóng rắn hoàn toàn được đánh giá độ bám dính bằng phương pháp kẻ vạch theo tiêu chuẩn ASTM D3359, độ ngấm nước và khả năng bảo vệ chống ăn mòn bằng cách đo tổng trở điện hoá trên thiết bị Autolab đặt tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới trong hệ điện hoá ba điện cực với điện cực so sánh là calomel bão hoà KCl, điện cực đối là lưới platin và điện cực làm việc là mẫu epoxy phủ trên nền thép có diện tích làm việc là 7 cm<sup>2</sup>.

Độ ngấm nước của lớp phủ được xác định thông qua sự biến thiên điện dung của lớp phủ theo thời gian ngâm mẫu bằng tổng trở điện hoá tại tần số 20 kHz [2]. Khi lớp phủ hữu cơ ngấm nước, hằng số điện môi tổng của lớp phủ sẽ tăng lên tuân theo quan hệ logarit như sau:

$$\epsilon_t = \epsilon_p \phi_p + \epsilon_w \phi_w + \epsilon_a \phi_a \quad (II.1)$$

Với  $\epsilon_t$ ,  $\epsilon_p$ ,  $\epsilon_w$ ,  $\epsilon_a$  lần lượt là hằng số điện môi của lớp phủ, của polyme, của nước và của không khí.  $\phi$  là thông số thể tích tương ứng.

Mặt khác, ta lại có điện dung của tụ điện phẳng được xác định:

$$C_f = \epsilon_t \cdot \epsilon_0 \cdot S/l \quad (II.2)$$

Với giả thiết lớp phủ không bị trương hay phồng rộp, từ phương trình (II.1) và (II.2), chúng ta có thể thu được công thức Brasher và Kingsbury về độ ngấm nước:

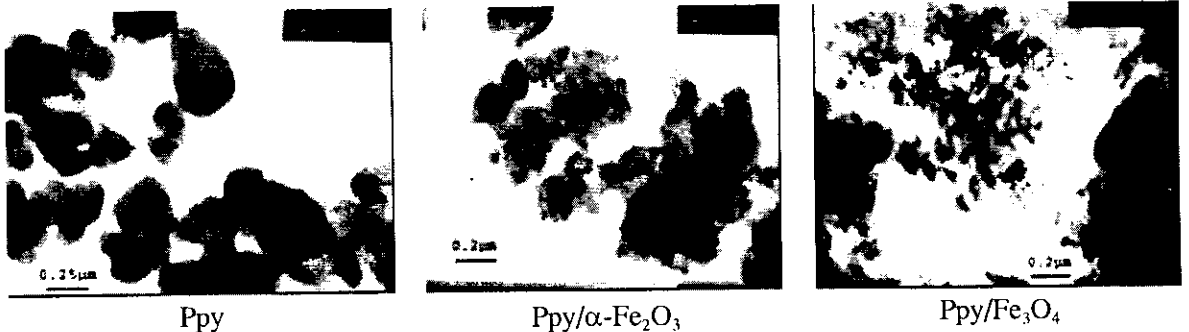
$$X_w = [100 \cdot \log(C_f/C_{f,0})] / \log(\epsilon_w)$$

Trong đó  $X_w$ : Phần trăm thể tích nước trong polyme;  $C_f$ : Điện dung lớp phủ;  $C_{f,0}$ : Điện dung lớp phủ khi chưa ngấm nước.

### III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 1. Hình thái học của Ppy và Ppy/oxit tổng hợp bằng phương pháp hoá học

Hình thái học bề mặt của các bột Ppy và Ppy/oxit sắt được quan sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) trên hình 1. Khi vắng mặt oxit, bột Ppy thu được có cấu trúc hạt, hình dạng không xác định, với kích thước trung bình khoảng 200 - 500 nm. Trong dung dịch tạo màng có mặt nano oxit sắt, Ppy hình thành đường như bao xung quanh các hạt nano oxit tạo các hạt composit Ppy/oxit kích thước vài chục nano mét, nhỏ hơn nhiều so với trường hợp Ppy vắng mặt oxit.



Hình 1: Hình thái học bề mặt của các bột polyme dẫn được quan sát bằng TEM

#### 2. Đặc tính của lớp phủ lót epoxy chứa polyme dẫn

##### a) Độ bám dính

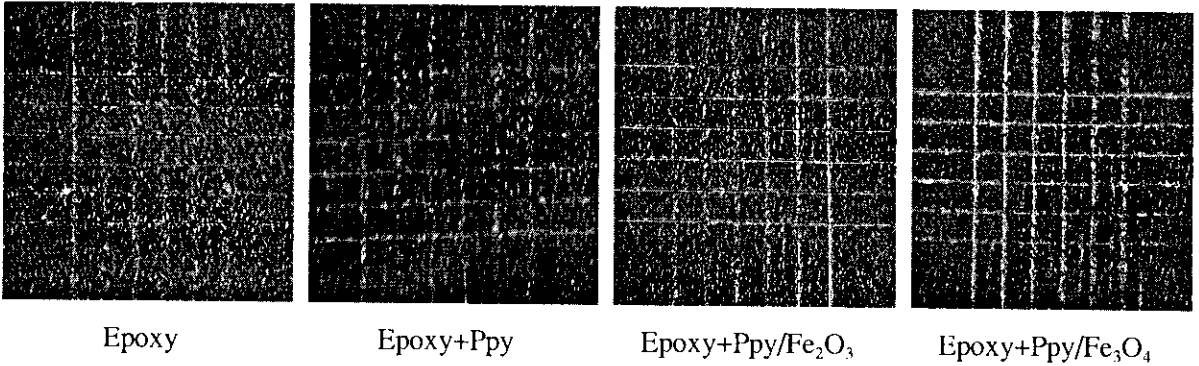
Độ bám dính của lớp phủ được đánh giá căn cứ vào diện tích bong tróc xung quanh vết cắt như miêu tả trên hình 2.

Tiêu chuẩn ASTM D3359 cho phép phân

loại mức độ bám dính của lớp phủ như được biểu diễn trên bảng 1.

Các kết quả thu được đã chỉ ra rằng, nhìn chung lớp phủ epoxy có khả năng bám dính tương đối tốt với bề mặt kim loại nền, khi vắng mặt polyme dẫn, lớp phủ có độ bám dính 3B. Khi có mặt Ppy có và không có oxit sắt, độ bám dính của lớp phủ epoxy tăng lên, tương ứng với độ bám dính 4B và dường như sự có mặt của

$Fe_2O_3$  cho độ bám dính cao hơn so với  $Fe_3O_4$  và cao hơn so với lớp phủ chứa Ppy không có oxit.



Hình 2: Bề mặt của lớp phủ sau khi gạt bằng giấy

Bảng 1: Độ bám dính của lớp phủ lót epoxy chứa polyme dẫn

Mẫu sơn	Diện tích bong tróc xung quang vết cắt	Độ bám dính
Epoxy	6 - 7%, bong tróc dọc theo vết cắt	3B
Epoxy+Ppy	4 - 5%, bong tróc dọc theo vết cắt	4B
Epoxy+Ppy/ $\alpha$ - $Fe_2O_3$	2 - 3%, bong tróc ở giao điểm của hai vết cắt	4B
Epoxy+Ppy/ $Fe_2O_3$	3 - 4%, bong tróc ở giao điểm của hai vết cắt	4B

b) Độ ngấm nước của lớp phủ

Các kết quả biểu diễn phần trăm thể tích nước trong lớp phủ theo thời gian ngấm mẫu trong dung dịch NaCl 3% được thể hiện trên hình 3.

Các kết quả thu được cho thấy tại các thời điểm đầu ngấm mẫu, lượng nước ngấm tăng mạnh và đạt giá trị bão hoà sau hơn 1000 giây, tương ứng với phần trăm thể tích nước trong lớp phủ 6 - 10%. Giá trị thu được hoàn toàn phù hợp với các kết quả ngấm nước của lớp phủ epoxy đã được công bố [2]. Hình 3 cũng chỉ ra rằng sự có mặt của polyme dẫn trong epoxy đã tạo ra các kênh dẫn dung dịch, làm tăng hệ số khuếch tán của lớp phủ do đó dẫn đến làm tăng độ ngấm nước của lớp phủ.

c) Tổng trở điện hoá

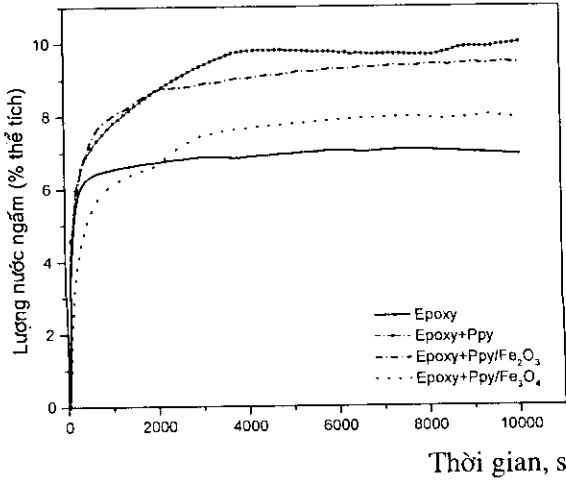
Hình 4 biểu diễn giản đồ tổng trở Nyquist của các lớp phủ lót epoxy chứa polyme dẫn trên nền thép sau 3 giờ ngấm mẫu trong NaCl 3%,

trong khoảng tần số 100 kHz – 10 mHz, tại điện thế mạch hở.

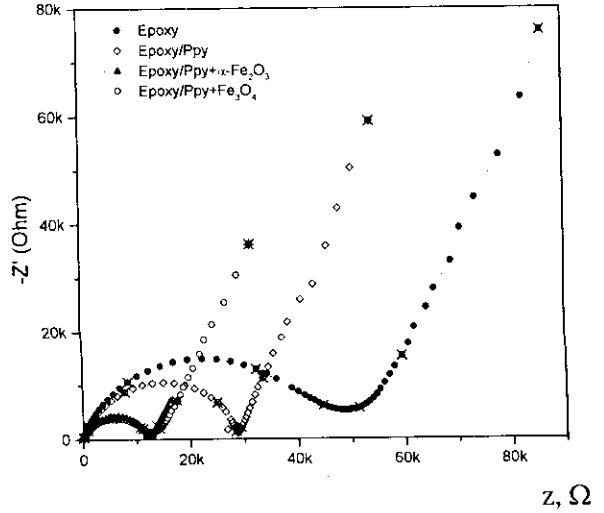
Nhìn chung, giản đồ tổng trở Nyquist của các lớp phủ đều có đặc điểm chung, bao gồm một bán cung ở tần số cao đặc trưng cho điện trở màng, tiếp đó là một đường thẳng có độ dốc xấp xỉ 45° ở tần số thấp đặc trưng cho quá trình khuếch tán qua lớp phủ. Kết quả đo tổng trở hoàn toàn phù hợp với kết quả đo độ ngấm nước ở phần trên, nghĩa là sự có mặt của polyme dẫn đã làm tăng độ dẫn của lớp phủ, làm giảm điện trở màng và giảm khả năng che chắn của lớp phủ. Theo các nghiên cứu [3] đã cho thấy cơ chế bảo vệ của polyme dẫn nói chung và Ppy nói riêng đều bảo vệ kim loại theo cơ chế anốt galvanic, tức là giữ cho kim loại ở trạng thái thụ động bằng cách tự khử nhằm cung cấp các điện tích dương cho kim loại tại vị trí đang bị ăn mòn. Do đó, để có thể đánh giá khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ lót epoxy chứa polyme dẫn, hệ lớp phủ epoxy hai lớp với lớp lót là epoxy chứa polyme dẫn và lớp phủ ngoài là epoxy cùng thành phần nhưng vắng mặt polyme

dẫn đã được tạo trên nền thép và thử nghiệm ăn mòn trong dung dịch NaCl 3% nhờ đo tổng trở

điện hoá theo thời gian.



Hình 3: Biến thiên lượng nước trong lớp phủ theo thời gian



Hình 4: Tổng trở Nyquist của lớp epoxy chứa polymer dẫn sau 3 giờ ngâm mẫu trong NaCl 3%

### 3. Tổng trở điện hoá của hệ lớp phủ epoxy có lớp phủ lót chứa polymer dẫn

Hình 5 biểu diễn sự biến thiên của giản đồ Nyquist của hệ lớp phủ epoxy theo thời gian ngâm mẫu trong NaCl 3%.

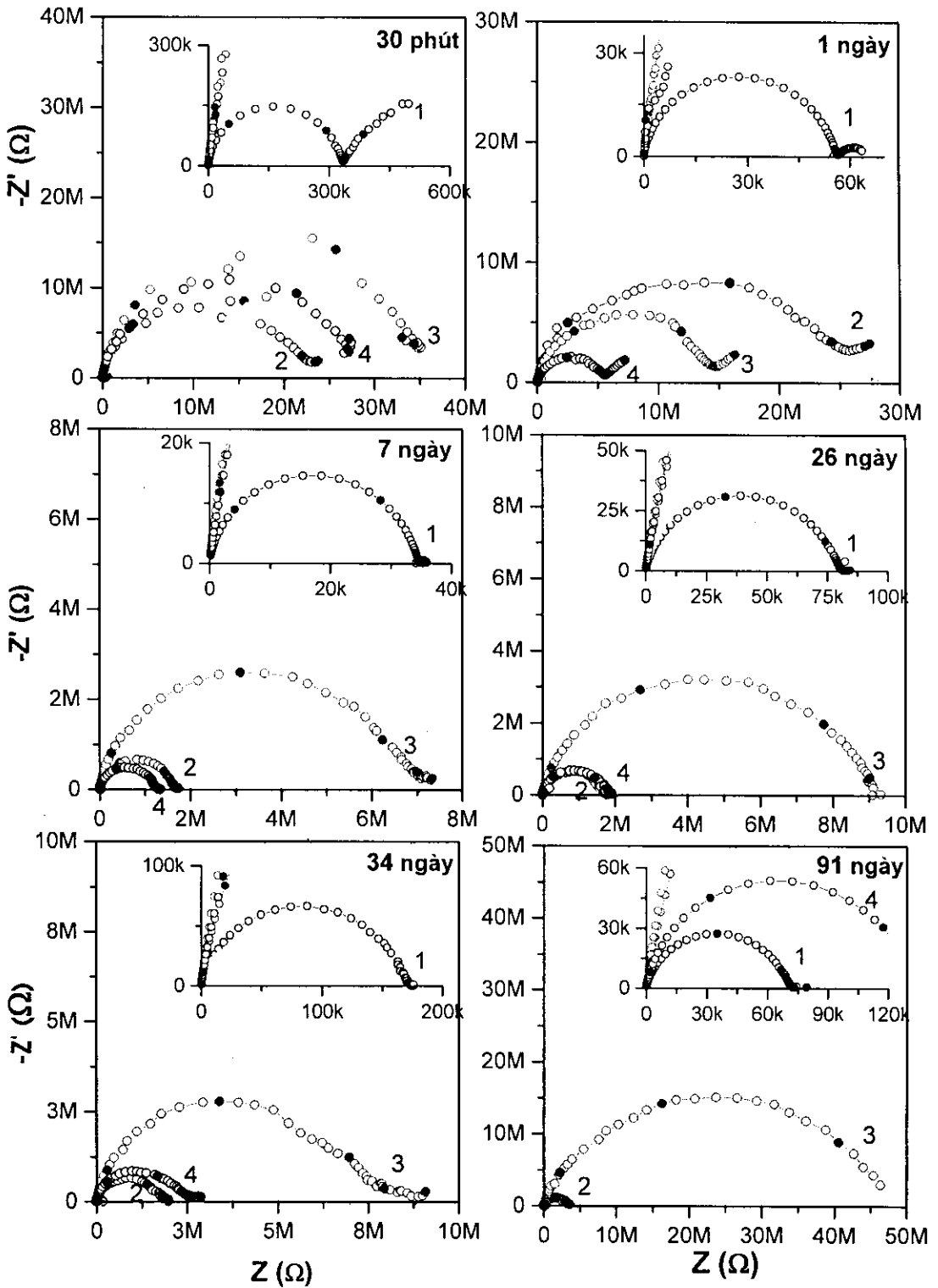
Tổng trở Nyquist có dạng đặc trưng cho lớp phủ bảo vệ theo cơ chế che chắn, bao gồm bán cung thứ nhất ở tần số cao đặc trưng cho đặc tính lớp phủ. Khi có sự khuếch tán của dung dịch qua lớp phủ đến bề mặt kim loại gây ăn mòn, giản đồ tổng trở xuất hiện thêm một bán cung ở tần số thấp đặc trưng cho quá trình chuyển dịch điện tích trên bề mặt kim loại.

Hình 6 giới thiệu sự biến thiên của điện trở màng và điện dung màng theo thời gian ngâm mẫu được xác định từ bán cung ở tần số cao trên giản đồ Nyquist.

Nhìn chung, đối với lớp phủ epoxy không chứa polymer dẫn, điện trở màng giữ giá trị

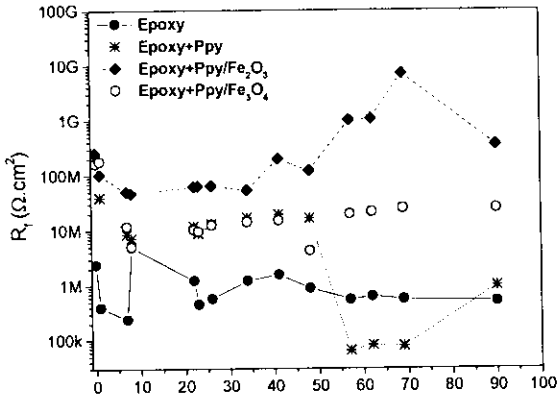
tương đối ổn định khoảng  $1 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$  và giản đồ tổng trở đã xuất hiện bán cung ở tần số thấp chỉ sau 1 ngày thử nghiệm (Đường 1 - hình 5). Trong khi đó các lớp phủ epoxy chứa polymer dẫn trong lớp phủ lót có điện trở màng rất lớn hơn và chưa bị ăn mòn sau hơn 90 ngày thử nghiệm. Trong các lớp phủ lót chứa polymer dẫn, lớp phủ có chứa Ppy/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  cho khả năng bảo vệ cao hơn cả, điện trở màng  $>100 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$  sau 90 ngày thử nghiệm.

Sự biến thiên điện dung theo thời gian thử nghiệm cũng cho các kết quả đồng nhất với kết quả tổng trở. Điện dung của các lớp phủ đều có giá trị tương đối nhỏ và ổn định trong khoảng từ  $1,5 - 2 \text{ nF} \cdot \text{cm}^2$  đặc trưng cho khả năng che chắn của lớp phủ. Sự tăng nhẹ của điện dung theo thời gian thể hiện sự suy giảm của lớp phủ. Trong các lớp phủ khảo sát, lớp phủ chứa Ppy/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  cho khả năng che chắn tốt hơn cả và rất ổn định, không thay đổi theo thời gian thử nghiệm.

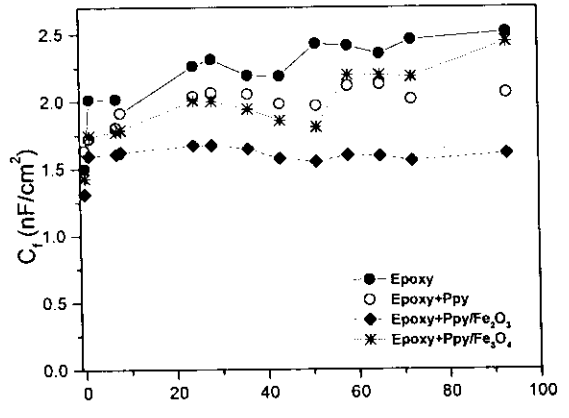


1. Epoxy 2. Epoxy/Ppy 3. Epoxy/Ppy+ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  4. Epoxy/Ppy+ $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Hình 5: Giảm độ Nyquist của hệ lớp phủ theo thời gian



Thời gian ngâm nước, ngày  
a - Điện trở lớp phủ



Thời gian ngâm nước, ngày  
b - Điện dung lớp phủ

Hình 6: Biến thiên điện trở và điện dung lớp phủ theo thời gian

#### IV - KẾT LUẬN

Các bột polyme dẫn trên cơ sở polypyrrol và các polypyrrol/oxit tổng hợp bằng phương pháp hoá học được sử dụng như các ức chế chống ăn mòn trong lớp phủ lót epoxy đã cho các kết quả ban đầu rất khả quan. Polyme dẫn có khả năng bảo vệ kim loại theo cơ chế anốt galvanic, do đó với một lớp phủ epoxy rất mỏng khoảng 15  $\mu\text{m}$ , sự có mặt của polyme dẫn làm tăng khả năng dẫn điện cũng như độ ngâm nước của lớp phủ. Tuy nhiên khi sử dụng lớp phủ này như lớp lót trong hệ phủ epoxy thì đã cải thiện đáng kể khả năng bảo vệ chống ăn mòn kim loại của lớp phủ.

Trong các polyme dẫn khảo sát, polypyrrol/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  cho khả năng bảo vệ tốt hơn cả.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Thị Lê Hiền. Bảo vệ kim loại chống ăn mòn bằng vật liệu polyme dẫn điện cấu trúc nano, Báo cáo đề tài cấp Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, năm 2005-2006.
2. Jean Kittel. Luận án Tiến sỹ, Đại học Paris 6, Cộng hoà Pháp (2001).
3. H. Nguyen Thi Le, B. Garcia, C. Deslouis, Q. Le Xuan. Electrochimica Acta, 46, 4259 - 4272 (2001).