Tạp chí Hóa học, T. 47 (6), Tr. 729 - 733, 2009

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG KÉP CỦA CLAY VÀ ION PHA TẠP TỚI KHẢ NĂNG ỨC CHẾ QUÁ TRÌNH ĂN MÒN THÉP CT3 CỦA NANOCOMPOZIT POLIPIROL/CLAY

Đến Tòa soạn 26-2-2009

VŨ QUỐC TRUNG[1], NGHIÊM THỊ THƯƠNG[1,2],
PHẠM VĂN HOAN[1], DƯƠNG QUANG PHÙNG[1], LÊ XUÂN QUẾ[3]

[1]*Khoa Hoá học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội*

[2]*Khoa Công nghệ Hoá học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội*

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

ABSTRACT

In this paper, the nanocomposites of polypyrrole and clay were prepared by chemical polymerization. The polypyrole was doped by corrosion inhibiting molypdate anion. The nanocomposite powder was dispered in PVA matrixes in order to study the influences of both dopping anion and clay on corrosion of steel CT3. Results of the measurements of open circuit potential, polarization and electrochemical impedance spectroscopy showed that in the presence of clay and/or molipdate anion the coatings containing polypyrrole obviously improved the corrosion protection for steel in comparison with the cases of that consisting no dopping anion and/or no clay.

I - MỞ ĐẦU

Cùng với sự phát triển của ngành công nghệ vật liệu trong vài thập niên gần đây sự khám phá và phát triển vật liệu polyme dẫn đã trở thành tâm điểm của khoa học công nghệ và sản xuất vật liệu do những tiềm năng ứng dụng tuyệt vời của chúng [1]. Với tính dẫn điện (trạng thái oxi hoá) và tính bán dẫn (trạng thái khử), polyme dẫn có nhiều ứng dụng quan trọng như: chống ăn mòn và bảo vệ kim loại, vật liệu tàng hình, bộ cảm biến, pin nhiên liệu, màng trao đổi ion, vật dẫn quang học, thiết bị hiển thị...[1]. Bảo vệ chống ăn mòn là một lĩnh vực ứng dụng triển vọng của polyme dẫn. Nhờ đó ta có thể thay thế các phương pháp xử lý bề mặt truyền thống như photphat hoá, cromat hoá [2]. Nguyên nhân là do polyme dẫn có khả năng pha tạp được các ion có khả năng ức chế ăn mòn.

Vật liệu polyme nanocompozit đã được các nhà khoa học chú ý đến và nghiên cứu nhiều trong khoảng 20 năm gần đây vì chúng có nhiều tính chất nổi trội hơn so với vật liệu polyme compozit thông thường. Polime/clay nanocompozit có tính chất chắn rất tốt đối với các chất khí (O_2, N_2, CO_2), nước ... và đặc biệt là khả năng ngăn cản sự xâm thực của các tác nhân gây ăn mòn kim loại. Tính chất che chắn cao của polime/clay nanocompozit có thể được giải thích bằng mô hình đường ziczac của khí qua lớp polyme đó. Khi một màng polyme/clay nanocompozit được tạo thành, các lớp clay định hướng song song với bề mặt màng, do đó các tiểu phân xâm thực muốn đi qua màng thì phải có con đường ziczac dài hơn xung quanh các lớp clay không thấm nước. Như vậy sự tăng tính chất che chắn là do cấu trúc lớp của clay mang lại. Trong công trình này chúng tôi nghiên cứu

tác động kép của clay và ion pha tạp đến khả năng ức chế ăn mòn của thép CT3 của nanocompozit polipirol/clay.

II - THỰC NGHIỆM

1. Hoá chất

- Pirol (Merck), natri molipdat: $Na_2MoO_4.2H_2O$ (Peking Chemical Work, Trung Quốc), Amoni pesunfat $(NH_4)_2S_2O_8$ (APS) (Nhà máy hóa chất Quảng Đông, Trung Quốc), isopropanol (Đức Giang, Việt Nam), Poly(vinylancol) (PVA, Peking Chemical Work, Trung Quốc). Clay được lấy từ mỏ Di Linh, được tinh chế theo phương pháp huyền phù và đã được natri hoá. Các mẫu vật liệu được tổng hợp theo tài liệu [2 - 4]. Cấu trúc vật Lý và hoá học của vật liệu được trình bày trong tài liệu [4].

Tên mẫu	Kí hiệu	Clay, g	Pirol, ml	Chất pha tạp, g	*Iso*propanol, ml	APS, g
Py(oxalat)/clay	C4	3	1	0,33	15	3,94
PPy(molipdat)/clay	C6	3	1	0,87	15	3,94
PPy(oxalat)	B4	0	2	0,65	15	9,85
PPy(molipdat)	B6	0	2	1,74	15	9,85

2. Thiết bị và phương pháp nghiên cứu

Các phương pháp nghiên cứu khả năng ức chế ăn mòn là: Đo điện thế mạch hở theo thời gian (E_o), đo dòng ăn mòn (I_{corr}) theo phương pháp đường cong phân cực và đo tổng trở [2, 5]. Thép CT3 có thành phần và được sử lí bề mặt như trình bày trong tài liệu [5]. Để nghiên cứu tác động của clay và anion pha tạp đến quá trình ăn mòn thép CT3, chúng tôi sử dụng mẫu đối chứng là C4 và B4 có sử dụng anion pha tạp là oxalat - một anion có khả năng ức chế quá trình ăn mòn của thép, được sử dụng nhiều trong việc chế tạo màng PPy trên điện cực thép. Màng phủ được chế tạo bằng cách nghiền nhỏ 1,0 g vật liệu, rồi phân tán đều trong nền PVA. Việc sử dụng vật liệu PVA kém bền trong môi trường nước với mục đích thúc đẩy nhanh quá trình xâm thực của anion Cl^- qua màng phủ kém bền này, nhằm nghiên cứu tác động kép của clay và anion molipdat tới quá trình chống ăn mòn của vật liệu nanocompozit PPy/clay. Các phương pháp điện hoá được đo trên máy AutoLab 4.9 (GPES, FRA), xử lí số liệu trên máy Autolab 4.9 (GPES, FRA) sử dụng 2 phần mềm GPES -E_o, FRAS. Dung dịch sử dụng trong nghiên cứu chống ăn mòn là NaCl 3,5%.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Kết quả chụp phổ tán xạ tia X theo năng lượng (EDX)

Để xác định sự có mặt của Mo trong vật liệu tạo thành, chúng tôi sử dụng phương pháp phổ tán xạ theo năng lượng. Phổ EDX của C6 được trình bày ở hình 1.

Từ phổ EDX, xuất hiện pic của Mo với phần trăm tính theo khối lượng là 5,55%. Ngoài ra ta còn thấy sự có mặt của các nguyên tố có trong thành phần của khoáng sét như Si, Al, O, Ca, K...

Dưới đây là phổ tán xạ tia X theo năng lượng của PPy(molipdat) (B6) (hình 2). Quan sát trên phổ ta cũng thấy pic của Mo với phần trăm nguyên tố theo khối lượng là 12,57% lớn hơn hàm lượng Mo có trong C6. Điều này hoàn toàn hợp lý vì trong C6 ngoài polyme còn có clay. Ngoài ra trên phổ EDX cũng xuất hiện pic của nguyên tố C, N có trong thành phần của polipirol.

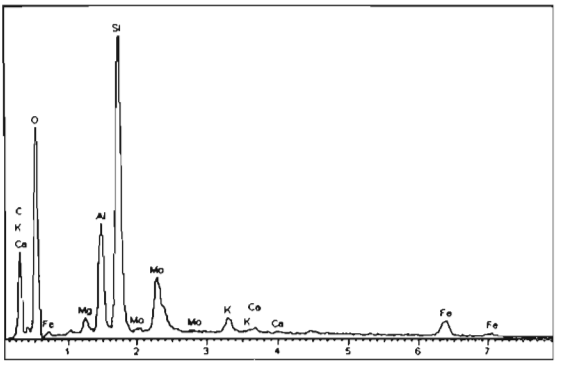
Tuy nhiên, phổ tán xạ tia X chỉ xác định được sự có mặt của các nguyên tố nặng, còn một số nguyên tố nhẹ như H thì không phát hiện được bằng phổ EDX.

2. Đo thế mạch hở

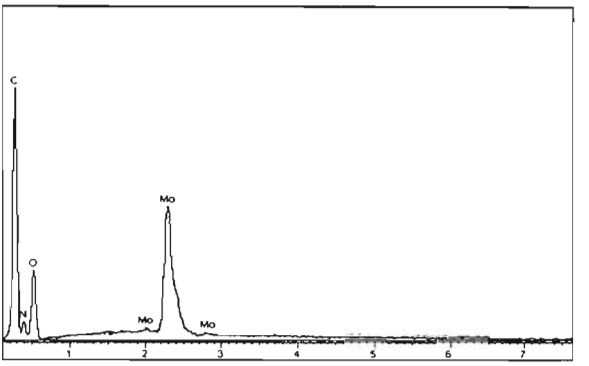
a) Ảnh hưởng của clay

Hình 3 cho thấy, giá trị E_0 của B4 giảm nhanh và đạt đến -0,69V, chứng tỏ dung dịch điện li đã xâm thực đến nền thép và mẫu B4 chứa anion pha tạp oxalat không có khả năng ức

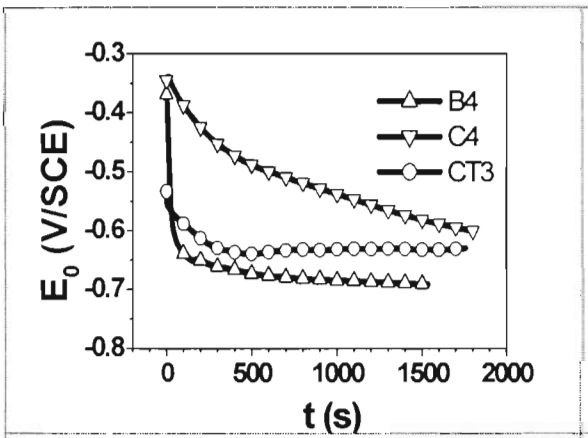
chế quá trình ăn mòn thép. ở mẫu C4 cũng chứa anion pha tạp là oxalat, giá trị E_0 lúc đầu dương hơn rất nhiều so với thế ăn mòn của thép trần (mẫu CT3) và giảm dần theo thời gian. Điều này chứng tỏ rằng mẫu C4 có khả năng ức chế quá trình ăn mòn thép tuy nhiên khả năng ức chế quá trình ăn mòn này là không cao do nhựa nền mà chúng tôi sử dụng trong nghiên cứu là PVA, không bền trong môi trường nước. Khả năng ức chế ăn mòn của mẫu C4 được giải thích do sự có mặt của clay làm tăng điện thế mạch hở thêm một giá trị ΔE_0, sau một khoảng thời gian 500s, 1000s và 1500s lần lượt là 0,18 V; 0,14 V và 0,11 V.



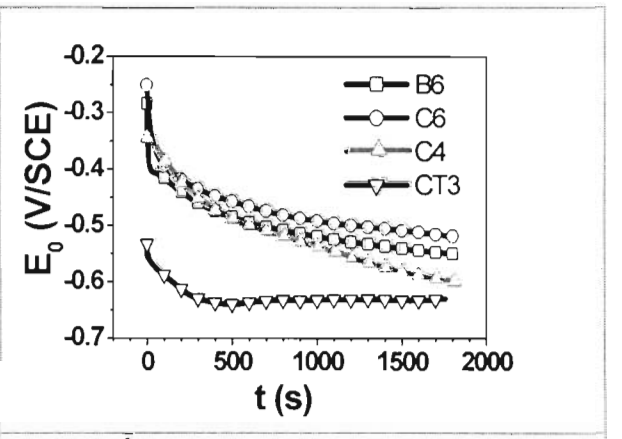
Hình 1: Phổ EDX của PPy(molipđat)/clay (C6)



Hình 2: Phổ EDX của PPy(molipđat) (B6)



Hình 3: Biến thiên E_0 của màng phủ chứa PPy pha tạp oxalat có clay (C4); không có clay (B4) và thép trần CT3



Hình 4: Ảnh hưởng của clay đến biến thiên E_0 của màng PPy pha tạp molipđat

Tương tự ở hình 4, sự có mặt của clay làm tăng khả năng ức chế ăn mòn thép của mẫu C6 (thế E0 dương hơn so với mẫu B6, không có mặt của clay). Sự có mặt của anion molipđat đã làm tăng khả năng bảo vệ của màng, do đó E_0 của B6 cao hơn C4.

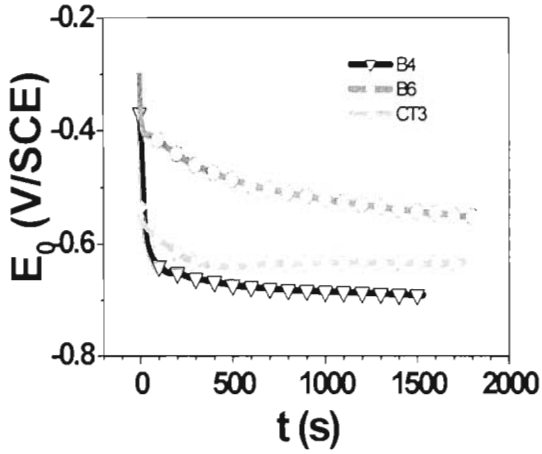
b) Ảnh hưởng của các ion pha tạp

Ở hình 2 chúng ta đã thấy ảnh hưởng của sự có mặt của ion pha tạp molipđat đến khả năng ức chế của nanocompozit Ppy/clay. ở hình 5 một lần nữa cho thấy mẫu B4 (pha tạp oxalat) có giá trị E_0 âm hơn cả mẫu CT3 và không có khả năng bảo vệ chống ăn mòn. Với ion molipđat, điện thế E_0 tăng lên so với trường hợp lớp phủ chứa PPy pha tạp oxalat.

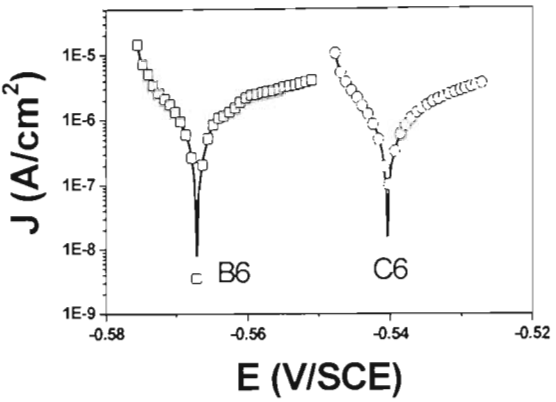
3. Đường cong phân cực gần

a) Ảnh hưởng của clay

Hình 6 cho thấy mẫu C6 có làm tăng thế điện cực so với mẫu B6 phù hợp với kết quả đo điện thế mạch hở E_0, nhưng không làm giảm nhiều dòng phân cực. Điều này có thể giải thích là do nanocompozit được phân tán trong màng PVA kém bền, anion xâm thực có khả năng khuếch tán qua lớp PVA đến bề mặt của thép. Tuy nhiên, chính sự kém bền của màng PVA mà chúng ta có thể quan sát được sự tác động tích cực của clay đến khả năng chống ăn mòn của màng phủ.

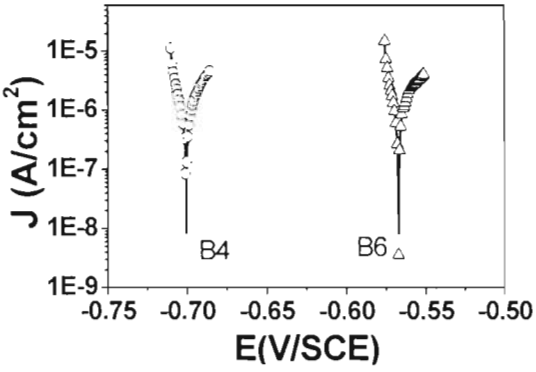


Hình 5: Ảnh hưởng của các ion pha tạp đến biến thiên E_0 của màng phủ chứa PPy không có clay



Hình 6: Ảnh hưởng của clay đến đường cong phân cực của Ppy pha tạp molipđat có clay (C6), và không có clay (B6)

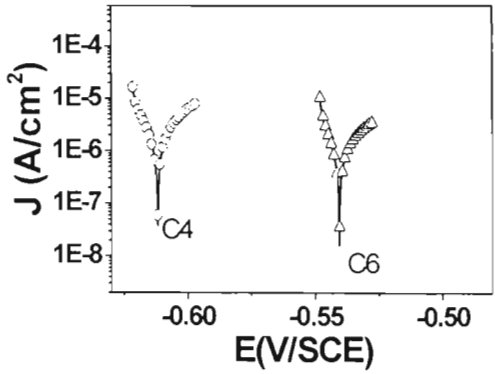
b) Ảnh hưởng của ion pha tạp



Hình 7: Ảnh hưởng của ion pha tạp đến đường cong phân cực của mẫu PPy pha tạp oxalat (B4) và molipđat (B6)

Hình 7 cho ta thấy mẫu B4 có giá trị điện thế E_{corr} âm hơn, mẫu B6. Sự có mặt của ion pha tạp molipđat làm cho điện thế ăn mòn dịch chuyển về giá trị dương hơn so với B4. Dòng phân cực của cả 2 mẫu không khác nhau nhiều. Nguyên nhân được giải thích là do màng phủ PVA kém bền.

c) Ảnh hưởng đồng thời của clay và ion pha tạp



Hình 8: Ảnh hưởng của clay và ion pha tạp đến đường cong phân cực của PPy pha tạp oxalat (C4) và molipđat (C6)

Xét tác động đồng thời của clay với ion pha tạp cho thấy mẫu PPy có clay pha tạp oxalat có hiệu ứng hoạt hóa bề mặt làm giảm thế E_{corr}, trong khi đó mẫu PPy có clay pha tạp molipđat làm tăng rõ rệt điện thế ăn mòn (hình 8). Điều này hoàn toàn thống nhất với kết quả phép đo thế mạch hở ở trên.

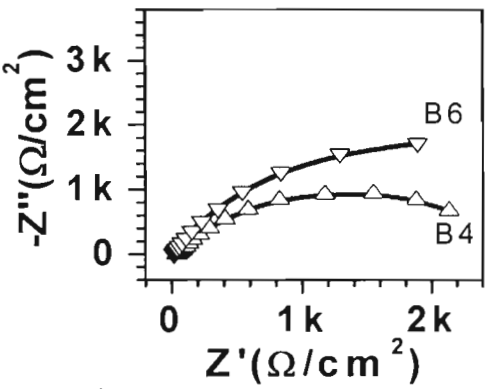
Từ sự phân tích trên, xét về khả năng bảo vệ chống ăn mòn của các mẫu có thể thấy rằng mẫu C6 vừa có mặt của clay, vừa có mặt của ion molipđat là có khả năng ức chế sự ăn mòn của thép là tốt hơn.

4. Tổng trở điện hóa

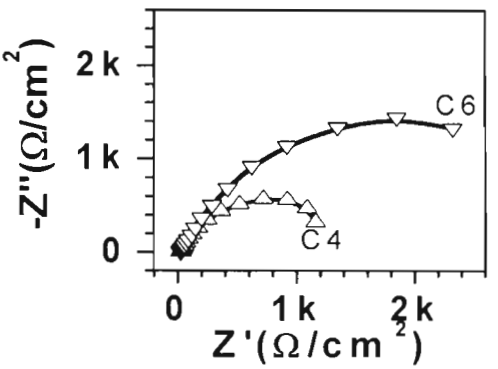
Quan sát trên phổ tổng trở (hình 9) ta thấy màng PPy pha tạp oxalat cho giá trị tổng trở thấp hơn và pha tạp molipđat cho giá trị tổng trở cao hơn.

Tương tự như vậy, màng phủ chứa PPy có clay pha tạp oxalat cho giá trị tổng trở thấp hơn và pha tạp molipđat cho giá trị tổng trở cao hơn (hình 10). Các kết quả này phù hợp với kết quả đo thế mạch hở và đường cong phân cực. Sự có mặt đồng thời của clay và ion pha tạp molipđat đã làm tổng trở của mẫu C6 tăng lên.

Từ các phép đo thế mạch hở, đường cong phân cực và phép đo tổng trở, chúng tôi thấy rằng sự có mặt của ion pha tạp molipđat và clay có khả năng ức chế và làm chậm quá trình ăn mòn.



Hình 9: Tổng trở màng phủ chứa PPy pha tạp oxalat (B4) và molipđat (B6) khôngcó clay



Hình 10: Tổng trở màng phủ chứa PPy có clay pha tạp oxalat (C4), molipđat (C6)

IV - KẾT LUẬN

Trong công trình này chúng tôi đã nghiên cứu ảnh hưởng kép của clay và anion pha tạp đến khả năng chống ăn mòn của nanocompozit pilipirol/clay. Việc nghiên cứu chống ăn mòn có sự dụng các phương pháp điện hoá như đo thế mạch hở, đo đường cong phân cực gần và đo tổng trở điện hoá. Các kết quả chỉ ra rằng sự có mặt của clay làm cho màng phủ chặt khít hơn và có vai trò che chắn sự xâm thực của chất ăn mòn đến bề mặt thép. Sự có mặt của anion pha tạp molipđat có vai trò ngăn cản khi có quá trình ăn mòn xảy ra. Kết quả là nanocompozit polipyrol/clay có khả năng ức chế khả tốt quá trình ăn mòn. Việc ứng dụng loại vật liệu này trong sơn chống ăn mòn cần được tiếp tục nghiên cứu đặc biệt khi polyme nền bền vững trong môi trường xâm thực như nhựa epoxy hay nhựa ankyt. Những kết quả nghiên cứu sẽ được trình bày trong những công trình tiếp theo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. J. Heeger. Synthetic metals, 125, 23 - 42 (2002).
2. Le Minh Duc. The role of anions in corrosion protection of iron and zinc by polypyrrole, PhD thesis, Dresden University of Technology, Germany (2005).
3. Lê Hải Thùy, Nguyễn Đức Chuy. Tạp chí Khoa học ĐHSP Hà Nội, 4, 71 - 75 (2005).
4. Vu Quoc Trung, Nguyen Van Thang, Nghiem Thi Thuong, Nguyen Duc Chuy, Chu Xuan Anh, Nguyen Thi Thu Hang. J. Analytical Sciences (Vietnam), 13(1), 126 - 130 (2008).
5. Pham Van Hoan, Vu Quoc Trung, Le Xuan Que. J. Chemistry (Vietnam), 45 (special issue), 145 - 149 (2007).