

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG CHỐNG ĂN MÒN CỦA NANOCOMPOZIT POLY(ANILIN-CO-O-TOLUIDIN)/ α -Fe₂O₃

Trần Văn An*, Lê Xuân Quê, Uông Văn Vỹ

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

Đến Toà soạn 17-12-2014; Chấp nhận đăng 26-8-2015

Abstract

Poly(aniline-co-o-toluidine) (PAT)/Fe₂O₃ (PATF) nanocomposite were synthesized by electrochemical methods on 316L stainless steel electrode. Aniline (ANi) and o-toluidine (o-Tol) were dissolved in 0.5 M H₂SO₄ and α -Fe₂O₃ with different mass ratios were added in the solution. The solution was stirred by speed of 200 rpm during the process. The obtained nanocomposite material were washed by double distilled water to pH = 7, dried and then pulverized. The composite were dissolved in N,N-dimethylformamide (DMF) in 24 hours. The DMF containing nanocomposite was coated on CT3 carbon steel electrodes, the electrodes were dried from 70 to 80 °C for 24 h. Anticorrosion properties of the coating were measured by electrochemical techniques in 3 % NaCl solution at room temperature, were shown by potential corrosion (E_{cor}), corrosion current (I_{cor}) and polarization resistance (Rp) parameters.

Keywords. Corrosion, nanocomposite, poly(aniline-co-o-toluidine), electrochemical, Fe₂O₃.

1. GIỚI THIỆU

Ngày nay mỗi quốc gia muốn phát triển được các ngành công nghiệp hiện đại: xây dựng, sản xuất linh kiện điện tử... thì không thể thiếu sự có mặt các kim loại: sắt, nhôm, đồng, kẽm.... Tuy nhiên, các kim loại này kém bền với môi trường, dễ bị các tác nhân oxy hóa xâm thực [1, 2].

Việt Nam nằm trong vùng nhiệt đới, điều kiện khí hậu nóng ẩm, gió mùa ven biển. Đây là nguyên nhân chính làm cho các kim loại dễ dàng bị ăn mòn. Vấn đề bảo quản, chống ăn mòn kim loại hiện nay đã được các nhà khoa học trong nước từng bước nghiên cứu có hệ thống. Tuy nhiên số lượng cũng như chất lượng của sản phẩm còn hạn chế.

Thực tế sản xuất yêu cầu tìm ra các phương pháp, vật liệu bảo vệ thích hợp nhất, để gia công chế tạo nhằm bảo vệ các kim loại, phòng chống ăn mòn hoặc phát minh ra loại vật liệu có tính năng như kim loại nhưng lại bền hoá với môi trường [6-10].

Hai phương pháp bảo vệ chính đã và đang được ứng dụng phổ biến chống ăn mòn kim loại là phương pháp điện hóa [2, 12] và phương pháp bảo vệ bề mặt bằng các lớp phủ [6, 7, 11] bền với môi trường, ngăn kim loại tiếp xúc trực tiếp với môi trường xâm thực.

Vật liệu polyme tổng hợp từ copolyme ANi/o-Tol (phần nền) với một số phụ gia (phần cốt) kích thước nano còn được gọi là vật liệu nanocompozit [14]. Vật liệu này có nhiều tính năng hơn hẳn vật

liệu thông thường, đó là khả năng bền hoá, khả năng dẫn dẫn điện, đặc biệt là khả năng bảo vệ chống ăn mòn [9, 14].

Việc sử dụng các polyme dẫn để ức chế ăn mòn kim loại gần đây đang được quan tâm nghiên cứu. Trong các polyme dẫn, một số polyme có nguồn gốc từ anilin và dẫn xuất của anilin được cho là vật liệu của tương lai bởi vì chúng thân thiện môi trường, giá rẻ, dễ tổng hợp và cơ chế dẫn điện độc đáo.

2. THỰC NGHIỆM

Hoá chất dùng cho thực nghiệm: anilin (Merck), o-toluidin (Merck) độ tinh khiết > 99 %, α -Fe₂O₃ (China) màu đỏ và kích thước hạt < 100 nm, H₂SO₄ (China) đặc nồng độ 95-98 %, nước cất hai lần.

Quy trình tổng hợp PATF tổng hợp bằng phương pháp điện hoá, với mật độ dòng 50 mA/cm². Sản phẩm được bóc tách ra khỏi bề mặt điện cực làm việc, rửa sạch bằng nước cất, sấy khô.

Nanocompozit poly (anilin-co-o-toluidin)/Fe₂O₃ (PATF) được hoà tan trong dung dịch DMF, phủ lên bề mặt thép CT3, sấy khô ở nhiệt độ 70-80 °C, sau đó tiến hành đo bề dày mẫu, đo E₀, phân cực và tổng trở. Kim loại được sử dụng làm điện cực nghiên cứu là thép CT3. Điện cực làm việc được bọc epoxy, bề mặt hoạt hoá có diện tích 4 cm², đánh bóng thủ công bằng giấy nhám có độ nhám 600, 800, 1000, rửa sạch bằng nước cất, etanol, thẩm khô bằng giấy lọc

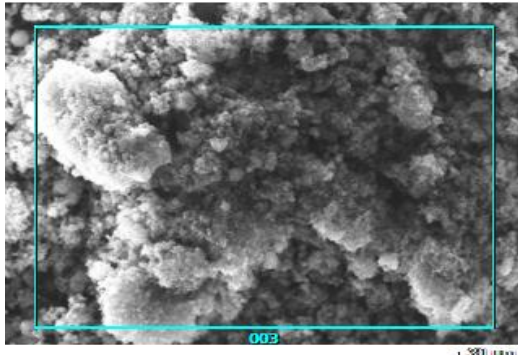
và bảo quản trong bình kín khí hút ẩm.

Bình điện hoá là hệ 3 điện cực, điện cực nghiên cứu CT3, điện cực đối Pt và điện cực so sánh là điện cực Calomen bão hoà.

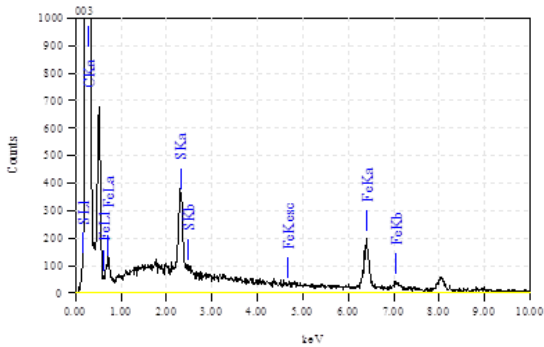
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phân tích EDX

Tỉ lệ khối lượng Fe₂O₃ cho vào trong dung dịch tương ứng từ 1 đến 5 % so với tổng khối lượng monome ANi và o-Tol. Thành phần Fe₂O₃ trong PATF chế được xác định bằng phương pháp phân tích EDX. Ảnh chụp bề mặt mẫu (hình 1) và giản đồ phân tích EDX (hình 2) được lượng hoá thành bảng số liệu (bảng 1).



Hình 1: Bề mặt mẫu PATF phân tích EDX



Hình 2: Giản đồ phân tích thành phần nguyên tố mẫu PATF

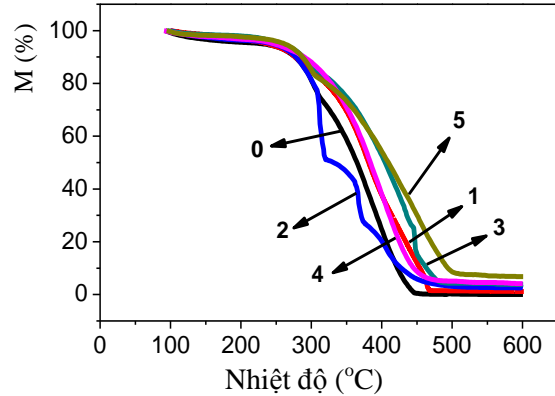
Kết quả phân tích EDX (bảng 1) cho thấy hàm lượng Fe₂O₃ trong mẫu chế tạo tương ứng với hàm lượng Fe₂O₃ trong dung dịch chế tạo ban đầu.

Bảng 1: Bảng thành phần Fe và Fe₂O₃ tương ứng có trong mẫu PATF

Mẫu	M0	M1	M2	M3	M4	M5
%Fe	0,040	0,693	1,413	2,473	2,76	4,09
%Fe ₂ O ₃	0,057	0,990	2,019	3,533	3,943	5,843

3.2. Ảnh hưởng của tỉ lệ Fe₂O₃ đến đường phân tích nhiệt trọng lượng

Phương pháp phân tích nhiệt là một trong các phương pháp quan trọng dùng để xác định độ bền nhiệt của vật liệu, cũng như dự đoán thành phần các chất cấu tạo nên vật liệu. Phân tích nhiệt mẫu PATF được thực hiện trong môi trường không khí với vận tốc gia nhiệt 10 °C/phút. Xử lý kết quả phân tích nhiệt ta thu được đường phân tích nhiệt trọng lượng TGA hình 3.



Hình 3: Ảnh hưởng của hàm lượng Fe₂O₃ đến tính chất nhiệt của PATF

Trên đồ thị hình 3 có 6 đường, trong đó 5 đường mẫu nghiên cứu và 1 đường (M0) là mẫu đối chứng. Ta nhận thấy sau khi nhiệt phân thì mẫu M0 hầu như khối lượng chất còn lại bằng 0, đối với mẫu PATF khối lượng chất rắn còn lại từ 1,5 đến 6,8 % cao hơn một chút so với kết quả phân tích EDX (bảng 1). Điều này có thể khẳng định trong thành phần của PATF ngoài Fe₂O₃ còn có muối sunfat gốc sắt.

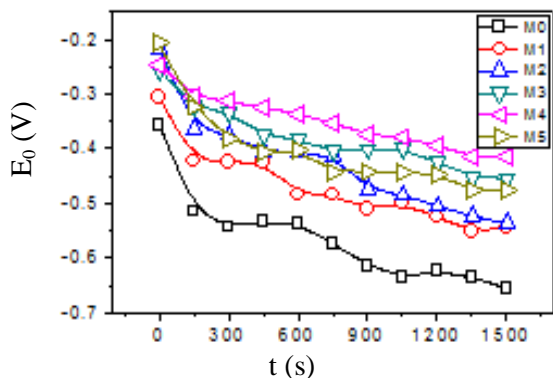
3.3. Nghiên cứu khả năng chống ăn mòn

3.3.1. Đo điện thế ăn mòn

Biến thiên điện thế ăn mòn của mẫu thép CT3 được đo bằng phần mềm GPES trong 1500s đầu được giới thiệu trong hình 4.

Quan sát hình 4 cho thấy, điện thế E₀ của mẫu M0 đến M5 đều có xu hướng giảm theo thời gian. Mẫu M0 là mẫu đối chứng poly(anilin-co-o-toluidin) không chứa Fe₂O₃, từ mẫu M1 đến M5 tương ứng các mẫu có hàm lượng. Mẫu M0 có E₀ thấp nhất, tiếp theo đến mẫu M1, M2, M5, M3 và cuối cùng là M4. Thứ tự giảm điện thế ăn mòn tương ứng M4 > M3 > M5 > M2 > M1 > M0. Như vậy, về mặt nhiệt động học cho thấy cả 5 mẫu đều có khả năng ức chế ăn mòn đối với thép CT3, trong đó mẫu M4 có khả năng ức chế tốt nhất. Điều này chứng tỏ sự có mặt

của Fe₂O₃ trong thành phần của copolymer có vai trò ức chế ăn mòn.

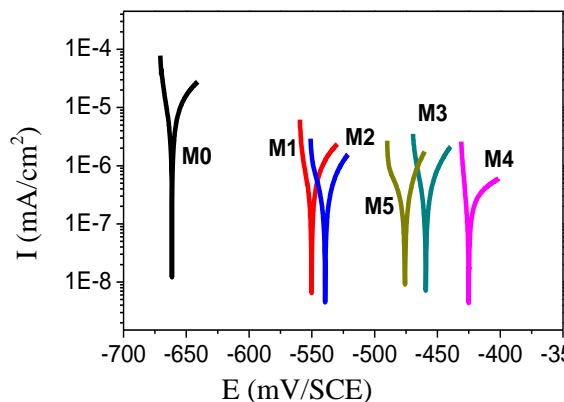


Hình 4: Sự biến đổi của E₀ theo thời gian

3.3.2. Đo phân cực

Đường cong phân cực dạng Tafel (hình 5) của mẫu thép CT3 phủ PATF được đo trong dung dịch NaCl 3 %. Phân cực tuyến tính xác định dòng ăn

mòn được thực hiện gần với khoảng thế ăn mòn E_{cor} với quá thế η = ±15 mV, tốc độ quét 0,1 mV/s. Bằng phần mềm GPES có thể xác định được mật độ dòng ăn mòn và các thông số động học khác (bảng 2).

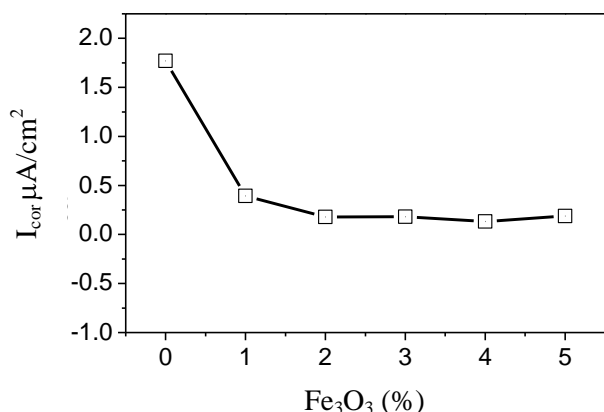


Hình 5: Đường cong phân cực dạng Tafel của mẫu thép CT3 phủ PATF trong dung dịch NaCl 3 % có và không có Fe₂O₃

Bảng 2: Dòng ăn mòn và các thông số ăn mòn thu được khi xử lý Tafel

Mẫu	I _{cor} (mA/cm ²)	E _{cor} (mV/SCE)	R _p (Ωcm ²)	V (mm/năm)
M0	1,77E-06	-615,7	2,588	2,076e-2
M1	3,94E-07	-544,5	182	4,63E-03
M2	1,79E-07	-536	357,6	2,10E-03
M3	1,80E-07	-454,4	234	2,11E-03
M4	1,32E-07	-416	272,5	1,55E-03
M5	1,88E-07	-475	258,8	1,27E-03

Ảnh hưởng của tỉ lệ Fe₂O₃ đến mật độ dòng ăn mòn (I_{cor}) được giới thiệu trong hình 6.



Hình 6: Ảnh hưởng của tỉ lệ Fe₂O₃ đến mật độ dòng ăn mòn

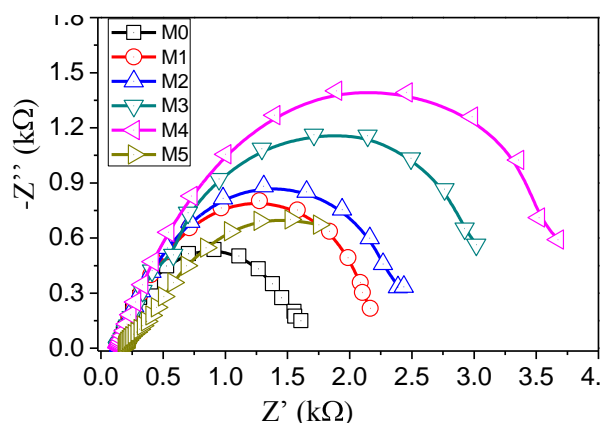
Màng PATF đóng vai trò ức chế anot, khi có mặt của Fe₂O₃ trong thành phần copolymer (ANi/o-Tol)

làm giảm dòng ăn mòn cũng như tốc độ ăn mòn của thép CT3. Kết quả đo phân cực cho thấy các mẫu PATF đều có khả năng ức chế ăn mòn thép CT3 khác nhau và cao hơn mẫu PAT. Đặc biệt, mẫu M4 mật độ dòng ăn mòn thấp nhất.

3.3.3. Tổng trở điện hoá

Tổng trở điện hoá được thực hiện tại điện thế E₀ trong giải tần số từ 10⁻²Hz đến 10⁴Hz. Bằng phần mềm PRA và Origin ta vẽ được đồ thị (hình 7) cũng như xác định được các thông số R_s, R_{ct} và C_{dl} (bảng 3).

Quan sát hình 7 ta thấy giá trị Z' tăng từ 140 Ω đến 3750 Ω. Tỉ lệ Fe₂O₃ khác nhau ảnh hưởng đến hình dạng phổ Nyquist, trong đó mẫu M0 có giá trị Z' tăng thấp nhất, mẫu M4 có giá trị tăng cao nhất. Giá trị Z' đặc trưng cho giá trị điện trở chuyển điện tích R_{ct}, Z' càng cao thì R_{ct} càng lớn và khả năng bảo vệ chống ăn mòn của vật liệu càng tốt.



Hình 7: Ảnh hưởng của nồng độ Fe_2O_3 đến tổng trở điện hoá của PATF

Bảng 3: Ảnh hưởng của hàm lượng Fe_2O_3 đến các thông số R_s , R_{ct} , C_{dl}

Mẫu	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	C_{dl} (F)
M0	157	$1,45 \times 10^3$	$4,54 \times 10^{-4}$
M1	180	$2,15 \times 10^3$	$4,57 \times 10^{-4}$
M2	171	$2,42 \times 10^3$	$4,52 \times 10^{-4}$
M3	193	$3,34 \times 10^3$	$4,84 \times 10^{-4}$
M4	186	$3,98 \times 10^3$	$4,39 \times 10^{-4}$
M5	319	$2,24 \times 10^3$	$2,06 \times 10^{-4}$

Khi xử lý số liệu (bảng 3) cho thấy, điện trở chuyển điện tích khá cao, tương ứng với kết quả đo dòng ăn mòn i_{cor} cũng như kết quả đo E_{cor} . Điều này chứng tỏ sự có mặt của Fe_2O_3 làm tăng khả năng ức chế ăn mòn của PAT.

4. KẾT LUẬN

Đã chế tạo 5 mẫu nanocompozit PATF có hàm lượng Fe_2O_3 từ 1 đến 5 % và 1 mẫu PAT không chứa Fe_2O_3 là mẫu đối chứng. Hàm lượng Fe_2O_3 trong mẫu chế tạo được tương ứng với hàm lượng Fe_2O_3 cho vào dung dịch ban đầu.

Đã khảo sát khả năng chống ăn mòn của vật liệu PATF trong dung dịch NaCl 3 % bằng phương pháp điện hoá: đo điện thế ăn mòn E_{cor} , dòng ăn mòn i_{cor} và tổng trở điện hoá. Kết quả cho thấy các mẫu PATF đều có khả năng ức chế ăn mòn mẫu thép CT3 hơn PAT cả về mặt nhiệt động học và động học.

Có thể xếp mức độ chống ăn của các mẫu theo thứ tự $M4 > M3 > M5 > M2 > M1 > M0$, trong đó mẫu M4 có khả năng chống ăn mòn tốt nhất.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Q. -L. Yang, J. Zhai, L. Feng, Y. -L. Song, M. -X. Wan, L. Jiang, W. -G. Xu, Q. -S. Li. *Synthesis and*

characterization of Conducting Polyaniline/ γ - Fe_2O_3 Magnetic Nanocomposite, **135-136**, 819-820 (2003).

- S. Sathiyarayanan, S. Syed Azim, G. Venkatachari. *Preparation of polyaniline- Fe_2O_3 composite and its anticorrosion performance*, *Synthetic Metals*, **157(18-20)**, 751-757 (2007).
- Zhongzhu Wang, Hong Bi, Jian Liu, Tao Sun, Xianliang Wu. *Magnetic and microwave absorbing properties of polyaniline/ γ - Fe_2O_3 nanocomposite*, **320(16)**, 2132-2139, August 2008.
- Nguyen Duc Nghia, Ngo Trinh Tung. *Study on synthesis and anticorrosion properties of polymer nanocomposites based on super paramagnetic Fe_2O_3 -NiO nanoparticle and polyaniline*, *Synthetic Metals*, **159(9-10)**, 831-834 (2009).
- Borole, D. D.; Kapadi, U. R.; Mahulikar, P. P.; Hundiwale, D. G. *Influence of TiO_2 and SiO_2 on Electrochemical, Optical and Electrical Conductivity of Polyaniline, Poly(o-toluidine) and Their Copolymer*. *Designed Monomers & Polymers*, **12(6)**, 523-532 (2009).
- Sudeshna Chaudhari, A. B. Gaikwad, P. P. Patil. *Synthesis and corrosion protection aspects of poly(o-toluidine)/CdO nanoparticle composite coatings on mild steel*, *Source* **7(1)**, (2010).
- J. Juliet Latha Jeyakumari, A. Yelilarasi, B. Sundaresan, V. Dhanalakshmi and R. Anbarasan; *Chemical synthesis of poly(aniline-co-o/m-toluidine)/ V_2O_5 nano composites and their characterizations*, **160(23-24)**, 2605-2612 (2010).
- [8]. Arup R Pal, Bimal K. Sarma, Nirab C. Adhikary, Joyanti Chutia, Heremba Bailung. *TiO_2 polyaniline nanocomposite films prepared by magnetron sputtering Combined with plasma polymerization process*. *Applied Surface Science*, **258**, 1199-1205 (2011).
- Rajeev Arora, Anupam Srivastav, Utam Kumar Mandal. *Polyaniline Based Polymeric Nanocomposite Containing TiO_2 and SnO_2 for Environmental and Energy Applications*, **2(4)**, 384-2395 (2012).
- Young-E. Moon, Jumi Yun, Hyung-II Kim. *Synergetic improvement in electromagnetic interference shielding characteristics of polyaniline coated graphite oxide/ γ - Fe_2O_3 /BaTiO₃ nanocomposites*, **19(2)**, 493-497 (2013).
- Lê Xuân Quế, Thịnh Thị Thu Trang, Nguyễn Huy Anh, Mai Thanh Nga, Dương Quang Huân, Trần Văn An, Đặng Đình Bạch. *Nghiên cứu động học phản ứng tổng hợp composit PANi/ TiO_2* , *Tạp chí Hóa học*, **50(1)**, 68-73 (2012).
- Amir Mostafaei, Farzad Nasirpour. *Epoxy/polyaniline-ZnO nanorods hybrid nanocomposite coatings: Synthesis, characterization and corrosion protection performance of conducting paints*, *Progress in Organic Coatings*, **77**, 146-159 (2014).

13. Tanushree Sen, Navinchandra G. Shimpi, Satyendra Mishraa, Ramphal Sharma. *Polyaniline/ α -Fe₂O₃ nanocomposite for room temperature LPG Sensing*, Sensors and Actuators B, **190**, 120-126 (2014).
14. A. Benchikh, R. Aitout, L. Makhloufi, L. Benhaddad, B. Saidani. *Soluble conducting poly(aniline-co-orthotoluidine) copolymer as corrosion inhibitor for carbon steel in 3 % NaCl solution*. Desalination, **249**, 466-474 (2009).

Liên hệ: **Trần Văn An**

Viện Kỹ thuật nhiệt đới

Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Nhà A13, số 18, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

E-mail: antran1910@gmail.com; Điện thoại: 01692229212.