

NÂNG CAO KHẢ NĂNG BẢO VỆ CỦA LỚP PHỦ POLIME DẪN PANi BẰNG TẠO MÀNG HỖN HỢP VỚI PANa

IMPROVING PROTECTION CAPACITY OF PANi BY MIXING FILM ELECTROCHEMICAL FORMATION WITH PANa

Lê Xuân Quế, Đỗ Thị Hải
Viện Kỹ thuật Nhiệt đới

Abstract : Polyaniline (PANi) film has been used as a primer coating for anticorrosion protection. The film self could not form a good layer well curving the metal surface, so that the protection time of the film has been found usually very short. By forming a mix film PANi + PANa (poly α -Aminonaphthalene), the film protection capacity increases remarkably.

1. Biến tính lớp phủ nâng cao hiệu quả bảo vệ

Lớp phủ điện hóa polianilin (PANi) có khả năng bảo vệ chống ăn mòn, và đã được sử dụng làm sơn lót cho hệ sơn bảo vệ thép[1]. Tuy nhiên lớp phủ PANi không đặc xít nên thời gian bảo vệ của lớp màng đơn PANi thường ngắn. Bằng phương pháp xử lý điện hoá có thể nâng cao thời gian bảo vệ của màng lên từ 3 - 5 lần [2]. Nhiều tác giả đã biến tính màng bằng cách đồng kết tủa PANi với các màng polime dẫn khác (PEDAN, PPy...) [3-7]

α -aminonaphtalen (ANa) có cùng tính chất với anilin (ANi), có thể được polime hoá điện hoá tạo màng bảo vệ [8]. PANa có thể được hình thành bằng phân cực vòng tuần hoàn hoặc phân cực bằng thế constant. Màng PANa có điện trở cao, màu hồng nhạt bám dính tốt trên nền thép.

Kết hợp hai màng PANi và PANa có thể nâng cao hiệu quả bảo vệ của hỗn hợp so với hai lớp phủ đơn PANa hoặc PANi. Có nhiều khả năng kết hợp hai loại màng này, bằng cách thay đổi trật tự và thời gian, điện thế tạo màng, hoặc đồng polime hoá trong cùng điều kiện. Sau đây là kết quả nghiên cứu tạo lớp phủ bảo vệ hỗn hợp giữa PANi và PANa với trật tự và thời gian tạo màng khác nhau, trong dung dịch axit sunphuric. Phương pháp, thiết bị và hoá chất nghiên cứu, điều kiện thực nghiệm được giới thiệu chi tiết trong [8] và một số tài liệu khác [2,3].

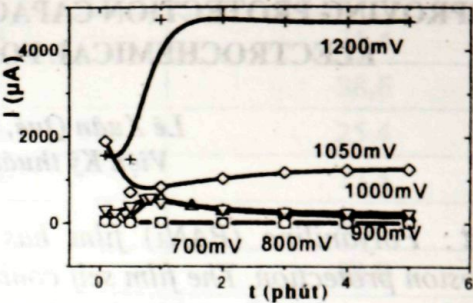
2. Tạo nền PANa cho PANi kết tủa bằng phân cực thế tĩnh

Lớp phủ hỗn hợp được hình thành như sau : tại thế phân cực E_p , polime hoá ANa tạo màng PANa trong 5 phút, sau đó chuyển sang bình polime hoá ANi, tạo màng PANi

trong 10 phút. Hỗn hợp màng bảo vệ được thử nghiệm trong dung dịch NaCl 3%, đo thế mạch hở E_0 theo t để xác định thời gian bảo vệ. Thế điện cực được lựa chọn là 700, 800, đến 1200mV/SCE. Hình 1 cho biết quá trình tạo màng PANa bằng phản cực tính.

Hình 1.

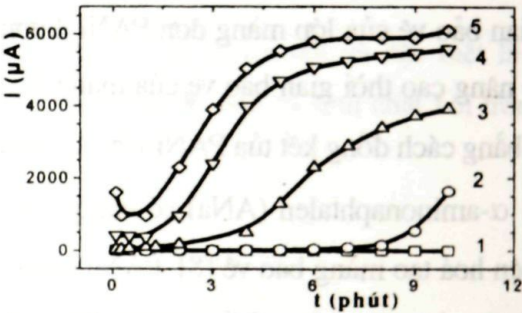
Biến thiên dòng phân cực tĩnh polime hoá ANa trên nền thép.
Thế phân cực được ghi trên đồ thị



Biến thiên $i - t$ cho biết các giai đoạn polime hoá. Với điện thế polime hoá cao đến 1200mV, mặc dù dòng polime hoá tăng nhanh, đến gần 4500μA, vẫn có thể phân biệt ba giai đoạn ủ, khơi mào polime hoá và phát triển. Polime hoá anilin trên nền PANa tại các thế khác nhau được ghi trong hình 2. Dạng đường $i-t$ cho phép phân biệt các giai đoạn polime hoá. Thế càng cao, dòng điện càng nhanh chóng đạt giá trị ổn định và càng lớn.

Hình 2.

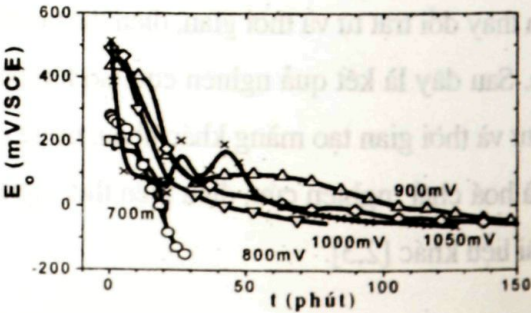
Biến thiên dòng phân cực tĩnh polime hoá ANi trên nền PANa.
Thế phân cực : 1-700, 2-800, 3-900, 4-1000, 5-1100mV



Sau khi tạo màng, lớp phủ được thử nghiệm trong 3% NaCl. Thế mạch hở E_0 được đo theo thời gian, cho đến khi đạt giá trị ổn định. Biến thiên của đường $E_0 - t$ của các mẫu được giới thiệu trong hình 3.

Hình 3.

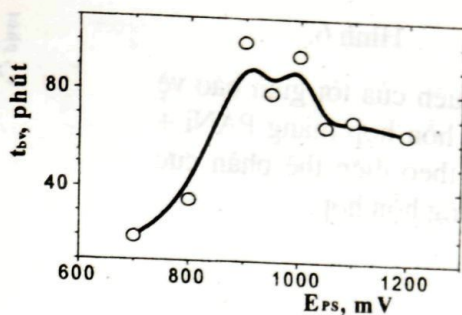
Biến thiên của thế mạch hở E_0 theo thời gian thử nghiệm t.
Số ghi trên đồ thị là điện thế polime hoá tạo màng hỗn hợp cho mỗi mẫu.
Xác định t_{bv} quy ước tại $E_0 = 0mV$



Sự phụ thuộc của thời gian bảo vệ t_{bv} vào điện thế tạo màng E_{ps} được trình bày trong hình 4. Với thế tạo màng trong khoảng 950 - 1100 mV, màng hỗn hợp có thời gian bảo vệ cao nhất. Tăng thế polime hoá đến 1200mV, t_{bv} giảm còn 50 phút.

Hình 4.

Biến thiên của thời gian bảo vệ t_{bv} theo điện thế tạo màng E_p



Có thể nêu một số nhận xét :

- Thế E_0 tại $t=0$ thường đạt trên 400mV, đây là điện thế của màng PANa [8]
- Đường $E_0 - t$ không có vùng thế ổn định ban đầu trước khi giảm nhanh về phía âm [2]. Điều đó có thể do chiều dày màng PANi chưa cao, độ rối xốp lớn
- Thời gian bảo vệ cao hơn so với màng PANi đơn, chứng tỏ hiệu ứng dương của PANa

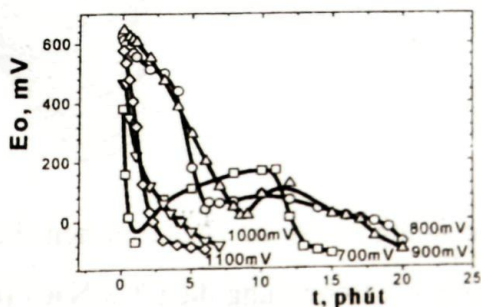
Như vậy bằng biện pháp tạo lớp lót PANa cho lớp phủ điện hoá PANi, có thể tạo được màng phủ hỗn hợp với thời gian bảo vệ cao hơn lớp màng đơn PANa hoặc PANi. Giá trị t_{bv} cao nhất tăng gấp hơn hai lần.

3. Tạo nền PANi cho PANa kết tủa bằng phân cực thế tĩnh

Polime hoá ANi bằng phân cực thế tĩnh trong thời gian 10 phút. Điện thế phân cực $E_p = 700 - 1100\text{mV}$. Tiếp theo, trên nền PANi thực hiện polime hoá ANa bằng phân cực tĩnh 5 phút tại điện thế phân cực tương ứng $E_p = 700 - 1100\text{mV}$. Màng hỗn hợp thu được có màu xanh đen đặc trưng của PANi được oxy hoá. Màng bám dính tốt trên nền thép. Ngay sau khi dừng thí nghiệm, màng hỗn hợp được thử nghiệm trong dung dịch muối NaCl 3% để xác định sự biến thiên của E_0 theo thời gian. Kết quả thử nghiệm được giới thiệu trong hình 5.

Hình 5.

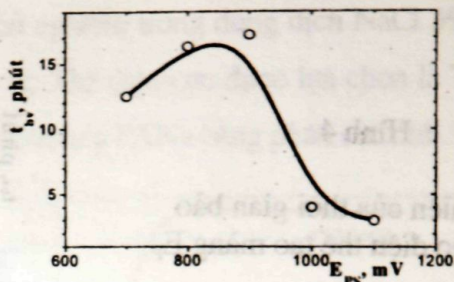
Biến thiên của thế mạch hở của hỗn hợp màng PANi + PANa theo thời gian thử nghiệm. Giá trị ghi trên đồ thị là điện thế phân cực tạo màng hỗn hợp.



Hình 6 giới thiệu sự phụ thuộc của t_{bv} vào điện thế tạo màng E_p của màng hỗn hợp PANi + PANa. So sánh với kết quả thu được trong phần 2, ta thấy t_{bv} của lớp phủ theo thứ tự PANa-PANi cao hơn so với thứ tự PANi-PANa.

Hình 6.

Biến thiên của thời gian bảo vệ t_{bv} của hỗn hợp màng PANi + PANa theo điện thế phân cực tạo màng hỗn hợp.



4. Tạo PANa trên nền PANi bằng phân cực vòng chu kỳ

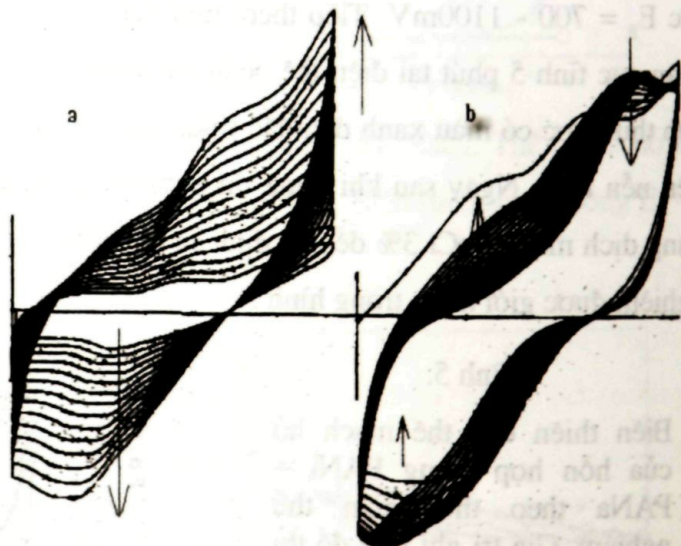
Hình 7 là phổ phân cực vòng tuần hoàn đa chu kỳ tạo màng PANi (hình a) và sau đó tạo màng PANa trên nền PANi vừa hình thành (hình b). Cũng như phương pháp phân cực tĩnh, có thể thay đổi trật tự polime hoá bằng phân cực vòng đa chu kỳ để tạo màng hỗn hợp PANi và PANa khác nhau. Phần tiếp theo giới thiệu khả năng bảo vệ chống ăn mòn của một số màng phủ kết hợp giữa hai loại PANi và PANa chế tạo bằng phân cực vòng.

4.1. Màng hỗn hợp chế tạo theo thứ tự : 10 phút tạo màng PANi, tiếp theo 10 phút tạo PANa, bằng phân cực vòng tuần hoàn 0 - 900mV, 30mV/phút, sau đó xác định $E_0 - t$ trong dung dịch 3% NaCl (hình 8. đồ thị 1). Tiếp theo tạo màng PANa lần thứ hai 10 phút bằng phân cực vòng tuần hoàn như đối với PANi (đường 2).

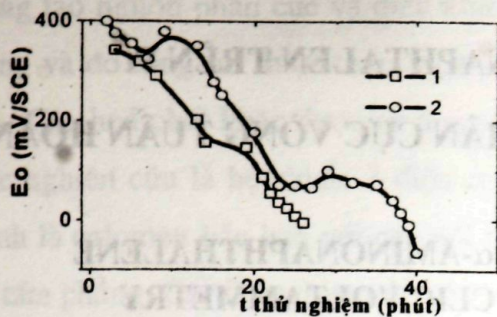
Hình 7.

Phổ dòng phân cực vòng tuần hoàn tạo PANi (a) và PANa (b).

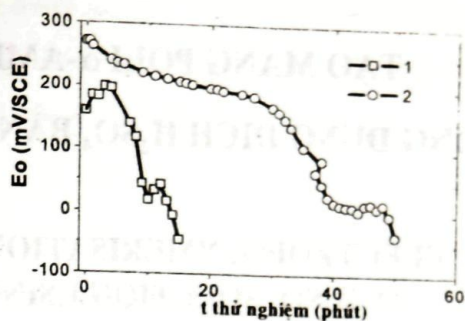
300 - 900mV, 50mV/s, dung dịch H_2SO_4 , điện cực thép, nhiệt độ phòng. Mũi tên chỉ chiều tăng hoặc giảm của dòng điện.



4.2. Tạo màng PANi 20 phút trên nền thép, sau đó thử nghiệm độ bền chống ăn mòn, đo $E_0 - t$ trong dung dịch 3% NaCl (đường 1 hình 9). Sau đó tạo màng PANa 10 phút trên nền PANi vừa thử nghiệm. Hỗn hợp màng được thử nghiệm và đo $E_0 - t$ trong dung dịch 3% NaCl (đường 2)



Hình 8. Dao động của E_0 theo t thử nghiệm. 1-Tạo màng PANi 10 phút, + PANa 10 phút (1); 2-Sau 1-, tạo màng PANa lần thứ hai 10 phút, (2), t_{bv} : 1- 22 phút; 2- 39 phút



Hình 9. Dao động của E_0 theo t thử nghiệm.

1-Tạo màng PANi 20 phút (1);
2-Sau 1-, tạo màng PANa 10 phút, (2).
 t_{bv} : 1- 17 phút; 2- 49 phút

5. Nhận xét chung

Từ kết quả trên đây cho thấy hỗn hợp màng PANi + PANa có khả năng bảo vệ chống ăn mòn tốt hơn từng màng PANa hay PANi đơn độc, được chế tạo trong cùng điều kiện. Tính cộng hợp chồng chập (superposition) khả năng bảo vệ của hai loại màng trên đây có thể do nhiều yếu tố tạo nên: Cấu trúc không gian chắc đặc hơn, khả năng che chắn tăng lên, cơ chế bảo vệ anốt được phát huy.

6. Tài liệu tham khảo

- [1]. Cl. Deslouis et M. Keddam, Lettre des Sciences Chimiques, Nouvelles Techniques, 1999
- [2]. Lê Xuân Quế, Bùi Thị Thu Hà, Đặng Đình Bạch, bài chờ đăng, TC Hoá học
- [3]. Lê Xuân Quế, Bùi Thị Thu Hà, HN Chuyên ngành Điện hoá, Hà nội 11/2001
- [4]. Minh Chau PHAM, A. MENEGUIZI, C.A. FERREIRA, P.C. LACAZE, Proceedings of the 11th Asian - Pacific Corrosion Control Conference, Volume 1, 1-5 November, 1999, Ho Chi Minh City, Vietnam, p. 160
- [5]. Nguyễn Tuấn Anh và Lê Xuân Quế, Báo cáo Hội nghị Vật lý toàn quốc lần thứ V- Hà nội, 1-3 tháng 3 năm 2001
- [6]. Nguyễn Thị Lê Hiền, B. Garcia-Renaut, C. Delouis, Lê Xuân Quế, Bài gửi đăng TC Khoa học & Công nghệ, Hà nội 26/9/2000
- [7]. T. Dung Nguyen, J.-L. Camalet, J.-C. Lacroix, S. Aeiayach, M.C. Pham, and P.-C. Lacaze., Synthetic Metals, 102(1999) 1388
- [8]. Lê Xuân Quế, Thái Doãn Tĩnh, Đỗ Thị Hải, HN CN Điện hoá Hà nội, 11/2001