

PRODUCTION OF COMPOSITE POLYANILINE/SiO₂ FOR APPLICATION IN EPOXY COATING AND INVESTIGATE OF THE ANTICORROSION PROPERTIES FOR CT3 STEEL

Nguyen Huu Trang*, Mai Van Minh, Tran Van Bang, Nguyen Tien Nam, Trinh Thi Dao

Coast Branch, Vietnam Russian Tropical Center

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 10/11/2022 Revised: 19/12/2022 Published: 21/12/2022	This paper presents the problem of enhancing the protective effect of CT3 steel surface in tropical climates by coatings containing polyaniline/SiO ₂ (PANi/SiO ₂). Polymer PANi/SiO ₂ was synthesized by chemical polymerization in an acidic environment with a molar concentration of 1M and a strong oxidizing agent, then mixed into epoxy paint and applied to CT3 steel surface to perform anticorrosion test. We found that when SiO ₂ was added to polyaniline polymer (PANi) and mixed with epoxy, the mechanical strength and corrosion resistance were significantly improved compared to paints containing only PANi polymer. In the test ratios, paint with component ratio PANi/SiO ₂ = 1/1 gave the best results in terms of adhesion of 2.2 MPa, impact strength of 15 kg.cm, stable film surface after 3 months of natural testing in a humid tropical climate.
KEYWORDS	
Polyaniline	
Polyaniline/SiO ₂	
Epoxy coating	
Anticorrosion protect	
Protect for CT3 steel	

CHẾ TẠO COMPOSITE POLYANILINE/SiO₂ ỨNG DỤNG TRONG LỚP SƠN PHỦ EPOXY VÀ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT BẢO VỆ CHỐNG ĂN MÒN CHO THÉP CT3

Nguyễn Hữu Trang*, Mai Văn Minh, Trần Văn Bằng, Nguyễn Tiến Nam, Trịnh Thị Đào

Chi nhánh Ven biển, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 10/11/2022 Ngày hoàn thiện: 19/12/2022 Ngày đăng: 21/12/2022	Bài báo trình bày về vấn đề tăng cường hiệu quả bảo vệ bề mặt thép CT3 trong môi trường khí hậu nhiệt đới bằng lớp sơn phủ có chứa polyaniline/SiO ₂ (PANi/SiO ₂). Polymer PANi/SiO ₂ được tổng hợp bằng phương pháp trùng hợp hóa học trong môi trường acid với nồng độ mol 1M và chất oxy hóa mạnh, sau đó pha trộn vào sơn epoxy rồi thi công lên bề mặt thép CT3 để tiến hành các thử nghiệm chống ăn mòn. Chúng tôi nhận thấy rằng khi bổ sung SiO ₂ vào polymer Polyaniline (PANi) rồi pha trộn với epoxy, độ bền cơ lý và khả năng chống ăn mòn cải thiện rõ rệt so với sơn có thành phần chỉ chứa lớp màng PANi đồng chất. Trong các tỉ lệ thử nghiệm, sơn với tỉ lệ thành phần PANi/SiO ₂ = 1/1 cho kết quả tốt nhất về độ bám dính 2,2 MPa, độ bền va đập 15 kg.cm, bề mặt màng sơn ổn định sau 3 tháng thử nghiệm tự nhiên trong điều kiện khí hậu ẩm nhiệt đới.
TỪ KHÓA	
Polyaniline	
Polyaniline/SiO ₂	
Sơn epoxy	
Bảo vệ chống ăn mòn	
Bảo vệ thép CT3	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.6905>

* Corresponding author. Email: huutrong93@gmail.com

1. Giới thiệu

Ăn mòn kim loại là sự phá hủy bề mặt kim loại và hợp kim khi tiếp xúc với môi trường xung quanh hoặc chịu tác động của các tác nhân cơ học khác theo thời gian, biến đổi tính chất vật lý và hóa học của kim loại, từ đó khiến cho kim loại giòn và dễ gãy, gây bất lợi ảnh hưởng đến tuổi thọ của kim loại, vật liệu, gây hư hỏng cho các máy móc, công cụ, ảnh hưởng tới khả năng và quá trình hoạt động. Ăn mòn kim loại diễn ra do sự tiếp xúc của kim loại với các tác nhân có trong môi trường xung quanh, oxi hóa kim loại thành ion kim loại dương. Quá trình ăn mòn xảy ra ở tất cả các môi trường làm việc điển hình của kim loại như môi trường khí quyển và môi trường biển, do đó, thực tế là không thể ngăn chặn quá trình ăn mòn. Tuy nhiên, tốc độ ăn mòn có thể được kiểm soát hiệu quả bằng cách áp dụng các kỹ thuật khác nhau như bảo vệ anốt và bảo vệ catốt, sử dụng chất ức chế ăn mòn, sử dụng lớp che phủ bề mặt. Một trong những phương pháp đơn giản, hiệu quả và tiết kiệm nhất để bảo vệ kim loại khỏi bị ăn mòn là sơn lớp sơn phủ bảo vệ chống ăn mòn lên bề mặt vật liệu. Một lớp sơn phủ bảo vệ chống ăn mòn tốt cần phải đảm bảo các đặc tính như tính trơ về mặt hóa học, không xảy ra phản ứng với các chất có trong môi trường xung quanh, tốc độ ăn mòn chậm hơn kim loại cần bảo vệ, các đặc tính cơ lý như độ bền, độ cứng cao, lớp sơn bảo vệ phải đủ dày, kín khít và bám dính tốt vào bề mặt kim loại cần bảo vệ nhằm cung cấp một hàng rào bảo vệ hiệu quả bằng cách ngăn chặn sự tương tác của các chất đóng vai trò oxi hóa có trong môi trường như ion NO , khí SO_2 , ion clorua và kim loại [1], [2].

Các Polymer dẫn điện là những Polymer được nghiên cứu rộng rãi vì dễ tổng hợp, độc tính thấp, độ bám dính lên bề mặt vật liệu tốt và thể hiện tính chất ức chế ăn mòn. PANi là một đại diện của nhóm Polymer dẫn điện, tuy bắt đầu xuất hiện từ những năm 80 của thế kỷ trước, nhưng với các ưu điểm như tính trơ về mặt hóa học, khả năng dẫn điện tốt, dễ dàng kết hợp với nhiều loại phụ gia khác nhau và giá thành rẻ, PANi vẫn nhận được sự quan tâm nghiên cứu và ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như chế tạo pin điện hóa, sản xuất siêu tụ điện, chế tạo cảm biến các chất khí bay hơi, loại bỏ các kim loại nặng gây ngộ độc trong nước [3] – [7]. Trong lĩnh vực bảo vệ chống ăn mòn, PANi được tổng hợp bằng phương pháp điện hóa trên nền thép [8] cho thấy khả năng chống ăn mòn trong môi trường thử nghiệm là dung dịch muối. Ngoài ra PANi khi được phối trộn chung với các loại sơn [9], [10] cũng cho thấy khả năng chống ăn mòn tốt hơn trong suốt quá trình thử nghiệm.

Để cải thiện khả năng chống ăn mòn, đặc tính cơ lý và độ bền của sơn có chứa PANi, các nhà khoa học bổ sung thêm một thành phần là vật liệu kết hợp trong nền Polymer. Các chất này có kích thước micro hoặc nano được phân tán đồng nhất, đóng vai trò quan trọng trong việc nâng cao tính chất cơ lý vì hình dạng và kích thước của chúng ảnh hưởng đến các tính chất của polymer. Với cấu trúc rối xộp của lớp màng PANi, V.Tsakova đề xuất phương án để cải thiện tính chất bảo vệ của lớp màng bằng cách bổ sung hạt có kích thước nanometer vào các khe hở nhằm mục đích tăng độ chặt khít của cấu trúc PANi, giảm mức độ lỗi lổm, từ đó tăng cường tính chất bảo vệ của polymer này [11]. Trong bài báo này, nhóm tác giả lựa chọn SiO_2 làm hạt nano giúp tăng cường tính chất bảo vệ của PANi vì hạt nano này có các đặc trưng phù hợp với mục tiêu của nhóm tác giả như cứng, bền, dễ dàng phân tán trong cấu trúc polymer giúp tăng cường hiệu quả của polymer đó.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên vật liệu

- Aniline nguyên chất, độ tinh khiết 99,5% (Merck, Đức).
- SiO_2 dạng tinh thể, độ tinh khiết 99,5% (Merck, Đức).
- Keo epoxy E44, sản xuất từ Bisphenol A (Ever Green Chemicals, Trung Quốc).
- Chất đóng rắn amin T31 (Ever Green Chemicals, Trung Quốc).
- Mẫu thép CT3 kích thước 100 x 50 x 1 mm được chuẩn bị bề mặt theo ISO 8407-2009.

- Ammonium persulfate, dạng tinh thể, độ tinh khiết 98,5% (Sichuan Energy Technology, Trung Quốc)
- Acid hydrochloric, nồng độ 31% (Sichuan Energy Technology, Trung Quốc)
- Sơn Á Đông Metakyd Primer L, bề dày màng sơn tiêu chuẩn 35 μm (Á Đông, Việt Nam)
- Sơn Hải Vân HE 702, bề dày màng sơn tiêu chuẩn 50 μm (Hải Vân, Việt Nam)

2.2. Tổng hợp mẫu sơn

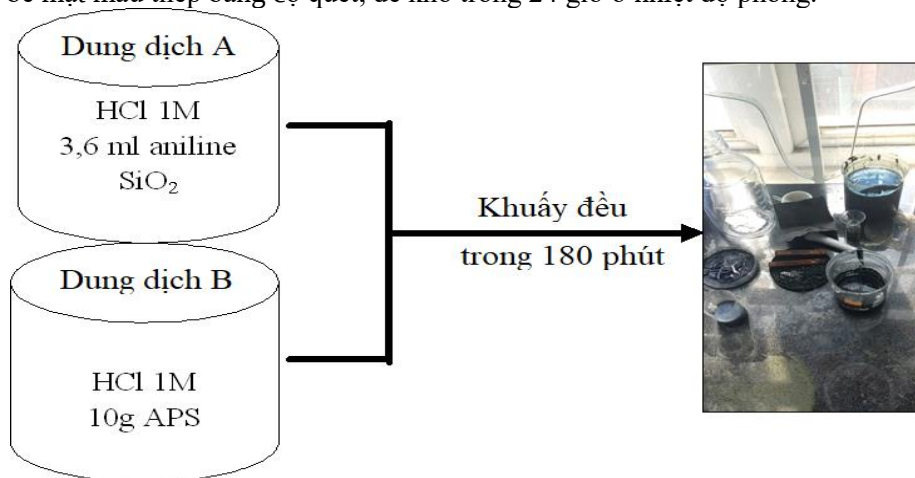
PANi được tổng hợp bằng phương pháp trùng hợp hóa học với chất oxy hóa Ammonium persulfate (APS) trong môi trường acid theo các bước sau:

- Dung dịch A - hòa tan Acid Hydrochloric (HCl) vào nước cất cho đến khi đạt được dung dịch có nồng độ 1 M, khuấy đều, lấy ra 120 ml dung dịch, sau đó thêm 3,6 ml Aniline vào dung dịch trên, khuấy đều trong 60 phút.
- Dung dịch B – hòa tan 10 g APS vào 40 ml dung dịch HCl 1 M, khuấy đều trong 15 phút cho đến khi tan hoàn toàn.
- Đổ từ từ dung dịch B vào dung dịch A, khuấy đều trong 180 phút, tạo thành hỗn hợp keo màu xanh rồi để hỗn hợp nguội tự nhiên ở nhiệt độ phòng.

PANi/SiO₂ được tổng hợp theo phương pháp tương tự nêu trên, tuy nhiên trong dung dịch A, sau khi bổ sung aniline, nhóm tác giả thêm SiO₂ với tỉ lệ cho trước vào dung dịch, sau đó khuấy đều. Nhóm tác giả chế tạo 4 mẫu PANi/SiO₂ theo các tỉ lệ được mô tả trong bảng 1.

Quy trình tổng hợp PANi/SiO₂ được thể hiện trong hình 1.

Hỗn hợp sau khi tổng hợp được rửa lọc bằng nước cất nhiều lần cho đến khi pH đạt được là 7, sau đó pha trộn vào epoxy với tỉ lệ PANi (hoặc PANi/SiO₂) : epoxy : chất đóng rắn = 2 : 3 : 1 rồi phủ lên bề mặt mẫu thép bằng cọ quét, để khô trong 24 giờ ở nhiệt độ phòng.



Hình 1. Sơ đồ quy trình chế tạo PANi/SiO₂

Bảng 1. Thành phần tỉ lệ PANi/SiO₂ trong dung dịch A

Kí hiệu mẫu	Aniline (ml)	Silic dioxide (g)
PS1	3,6	2,4
PS2	3,6	1,2
PS3	3,6	4,8
PS4	3,6	0

Nhóm tác giả chuẩn bị thêm 2 mẫu sơn đối chứng:

- Mẫu PS5 – Sơn Á Đông Metakyd Primer L.
- Mẫu PS6 – Sơn Hải Vân HE 702.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

Xác định loại liên kết bằng phổ hồng ngoại (FTIR) tại Trường Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh.

Khảo sát chiều dày màng sơn theo TCVN 9406:2012, sử dụng thiết bị đo PosiTector 6000 xuất xứ Mỹ.

Phương pháp xác định độ bám dính Pull off theo tiêu chuẩn ATSM D4541, sử dụng máy đo độ bám dính PosiTect AT-A của Đức.

Phương pháp xác định độ bền va đập màng sơn theo TCVN 2100-2:2013, sử dụng thiết bị Erichsen Model 304 ISO II của Đức.

Các thiết bị trên thuộc quản lý của Phòng Độ bền Nhiệt đới, Chi nhánh Ven Biển, Trung tâm Nhiệt đới Việt Nga.

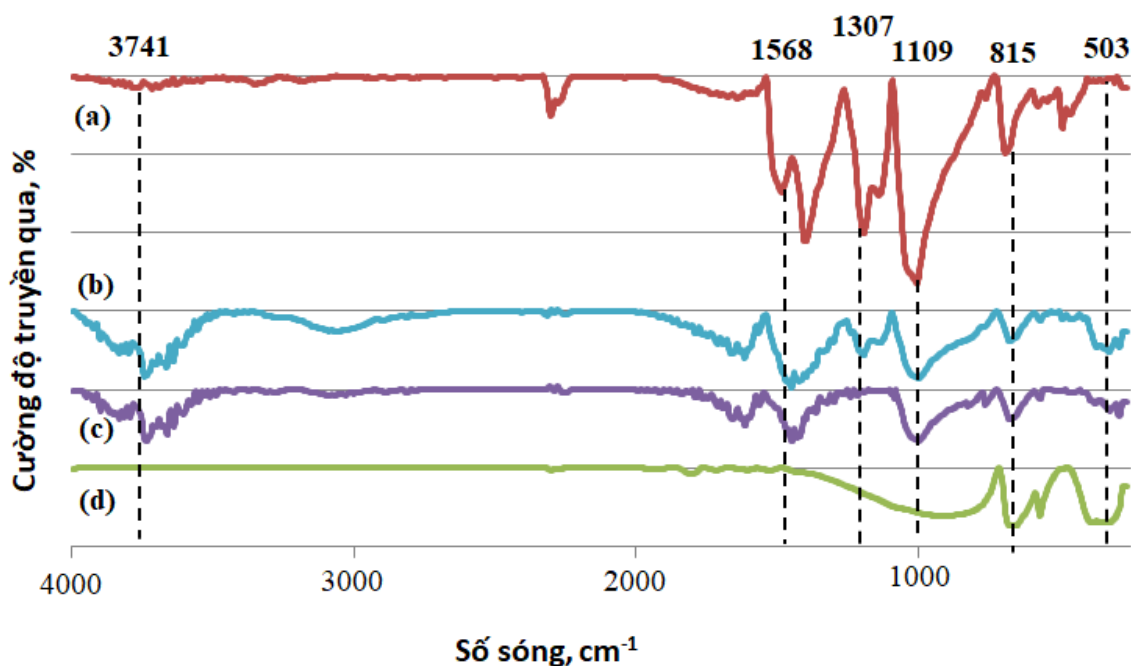
Thử nghiệm trong môi trường mù muối theo tiêu chuẩn ASTM B117 – 18 tại Phòng thử nghiệm Viện Độ bền Nhiệt đới, Trung tâm Nhiệt đới Việt Nga.

Thử nghiệm trong môi trường khí hậu tự nhiên theo TCVN 8785 tại Trạm Nghiên cứu Thử nghiệm biển, Chi nhánh Ven Biển, Trung tâm Nhiệt đới Việt Nga, trạm đứng chân tại vịnh Đầm Báy, thành phố Nha Trang, Khánh Hòa.

3. Kết quả và bàn luận

Phổ hồng ngoại được dùng để xác định các tính chất đặc trưng của PANi đơn chất và hỗn hợp PANi/SiO₂ mà nhóm tác giả tổng hợp.

3.1. Khảo sát phổ hồng ngoại



Hình 2. Phổ hồng ngoại của a) PANi đơn chất, b) PS1, c) PS2, d) SiO₂ tinh khiết

Hình 2 cho thấy phổ hồng ngoại của mẫu SiO₂, PANi và PANi/SiO₂ với các tỉ lệ SiO₂ khác nhau mà nhóm tác giả điều chế. Phổ của PANi đơn chất (hình 2a) cho thấy khả năng hấp thụ ở số sóng 1589 cm⁻¹ và 1568 cm⁻¹, đây là hấp thụ do liên kết (C-N) và (C=C), trong khi đỉnh hấp thụ tại 1305 cm⁻¹ là đặc trưng cho liên kết (C-C) trong vòng benzene, đỉnh hấp thụ tập trung vùng số

sóng 1109 cm^{-1} là đặc trưng cho liên kết (C-H). Đối với phổ hồng ngoại của SiO_2 tinh khiết (hình 2d), có thể nhận thấy đỉnh hấp thụ của phổ này nằm tại vùng xung quanh số sóng 815 cm^{-1} và 503 cm^{-1} , đây là đặc trưng của liên kết (Si-O-Si).

Phổ hồng ngoại của hợp chất PANi/ SiO_2 (hình 2b, 2c) thể hiện các đỉnh đặc trưng của cả PANi và SiO_2 . Ví dụ, đỉnh hấp thụ tại 1589 cm^{-1} , 1305 cm^{-1} và 1109 cm^{-1} là đặc trưng của PANi, chỉ xuất hiện ở đồ thị phổ của PANi đơn chất và PANi/ SiO_2 , trong khi đỉnh hấp thụ tại 503 cm^{-1} là đặc trưng của liên kết (Si-O-Si) nên chỉ xuất hiện ở đồ thị của SiO_2 và PANi/ SiO_2 . Ngoài ra, phổ của PANi/ SiO_2 có thêm đỉnh hấp thụ tại tần số 3741 cm^{-1} , đây là đặc trưng của liên kết (SiOH), phân tử SiO_2 đã liên kết với nguyên tử H trong PANi.

3.2. Khảo sát độ bám dính màng sơn

Chuẩn bị dung dịch sơn như phần 2.2 đã nêu ở trên, tiến hành thi công lớp sơn phủ lên bề mặt mẫu thép bằng chổi quét sơn. Bề dày lớp phủ được đo sau khi lớp sơn khô, màng sơn đã ổn định, kết quả đo được trình bày trong bảng 2. Theo kết quả khảo sát, mẫu PS1 có bề dày trung bình lớn nhất, bề dày các mẫu xấp xỉ $115\text{ }\mu\text{m}$.

Bảng 2. Kết quả khảo sát tính chất cơ lý màng sơn

Kí hiệu	PS1	PS2	PS3	PS4	PS5	PS6
Chiều dày (μm)	130,0	106,0	116,0	120,0	75,4	49,4
Độ bám dính (MPa)	2,2	1,8	2,16	1,45	0,93	2,69
Độ bền va đập (kg.cm)	15	15	15	15	10	15

Độ bám dính màng sơn của các mẫu xấp xỉ 2 MPa, điều đó cho thấy mẫu sơn có sự bám dính tốt với lớp nền thép. So sánh với 2 mẫu sơn đối chứng, có thể thấy độ bám dính của các mẫu sơn có chứa thành phần PANi/ SiO_2 tốt hơn mẫu sơn Metakyd Primer L nhưng kém hơn mẫu HE 702 20%. Trong các mẫu sơn, mẫu 1 với tỉ lệ số mol thành phần PANi/ SiO_2 là 1:1 có độ bám dính màng sơn lớn nhất - 2,2MPa, chứng tỏ rằng giữa lớp sơn PANi/ SiO_2 và bề mặt thép đã tạo ra liên kết. So sánh lớp sơn trong thành phần chỉ có PANi với lớp sơn trong thành phần có PANi/ SiO_2 , nhận thấy rằng lớp sơn chứa PANi/ SiO_2 có độ bám dính cao hơn 30%. Việc bổ sung thêm SiO_2 giúp lấp đầy các khoảng trống trong cấu trúc của PANi, giúp tăng cường tính chất cơ lý của lớp sơn này.

3.3. Xác định độ bền va đập màng sơn

Khảo sát độ bền va đập màng sơn được tiến hành theo phương pháp phép thử tải trọng rơi, mũi ấn có diện tích nhỏ, kết quả khảo sát cho thấy các mẫu sơn thử nghiệm có độ bền va đập tương đương nhau và tương đương với lớp sơn đối chứng, kết quả thử nghiệm là 15 kg.cm.

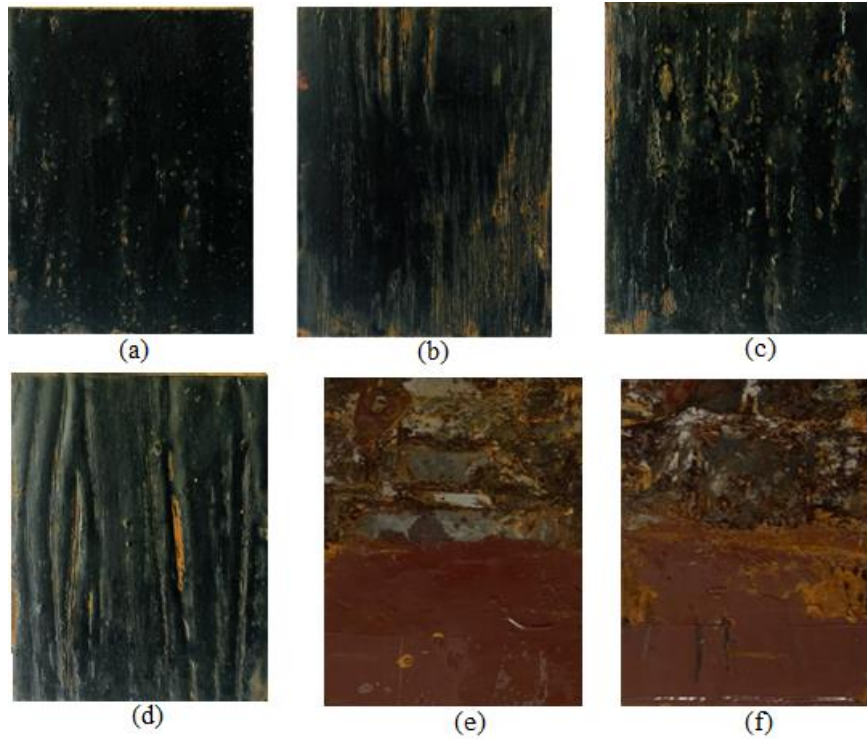
3.4. Thử nghiệm trong môi trường mù muối

Hình 3 thể hiện kết quả sau 240 giờ thử nghiệm gia tốc mù muối của các mẫu (a) PS1, (b) PS2, (c) PS3, (d) PS4, (e) PS5, (f) PS6.

Trên bề mặt mẫu xuất hiện các vết gỉ sét vàng ở các rãnh của bề mặt lớp sơn phủ, ở các mẫu đối chứng vết gỉ sét xuất hiện thành từng cụm trên vùng được sơn phủ. Trong các mẫu sơn thử nghiệm do nhóm tác giả chế tạo, mẫu PS4 chỉ chứa PANi xuất hiện vết gỉ sét thành rãnh, trong khi mẫu PS1 mới chỉ bắt đầu bị ăn mòn, vết gỉ sét khó nhận biết bằng mắt thường.

3.5. Thử nghiệm trong môi trường khí hậu nhiệt đới

Hình 4 thể hiện các mẫu sau 03 tháng thử nghiệm khí hậu tự nhiên. Các mẫu được đặt theo thứ tự: hình 4a – PS4, PS3, PS2, PS1; hình 4b – PS6, PS5.



Hình 3. Kết quả thử nghiệm mù muối, các hình tương ứng với mẫu sau
(a) PS1, (b) PS2, (c) PS3, (d) PS4, (e) PS5, (f) PS6



Hình 4a. Mẫu sơn thử nghiệm, các mẫu theo thứ tự từ trái qua phải PS4, PS3, PS2, PS1



Hình 4b. Mẫu sơn đối chứng, các mẫu theo thứ tự từ trái sang phải PS6, PS5

Từ hình ảnh sau thử nghiệm cho thấy, mẫu PS4 bị tróc 1 phần sơn tạo thành rãnh, các mẫu khác lớp màng sơn ổn định, không xuất hiện dấu hiệu bị ăn mòn. Mẫu PS4 là mẫu sơn chỉ chứa PANi thể hiện tính chất cơ lý thấp hơn so với các mẫu sơn khác. Sau thời gian thử nghiệm 3 tháng, mẫu PS4 bị tróc 1 phần bề mặt sơn, tạo vết màu nâu trên bề mặt.

4. Kết luận

Nghiên cứu trình bày kết quả chế tạo thử nghiệm mẫu sơn phủ có chứa thành phần PANi/SiO₂ ứng dụng làm lớp phủ bảo vệ cho thép CT3. Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả đã tổng hợp thành công hợp chất PANi và PANi/SiO₂ bằng phương pháp hóa học với chất xúc tác APS trong môi trường acid HCl 1 M. Hạt SiO₂ với kích thước nano bổ sung vào mạng lưới PANi giúp tăng cường tính chất cơ lý của màng sơn, mẫu sơn có chứa thành phần tỉ lệ PANi/SiO₂ = 1:1, khi phối trộn với epoxy theo tỉ lệ PANi/SiO₂ : keo epoxy : chất đóng rắn = 2 : 3 : 1 đạt hiệu quả bảo vệ cao nhất trong các thử nghiệm độ bền cơ lý và thử nghiệm bảo vệ chống ăn mòn trong môi trường muối, môi trường khí hậu tự nhiên.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] T. X. H. To, A. T. Trinh, O. Marie-Georges, V. Catherine, G. Nathalie, and P. Nadine, "Corrosion protection mechanisms of carbon steel by an epoxy resin containing indole-3 butyric acid modified clay," *Progress in Organic Coatings*, vol. 69, pp. 410–416, 2010.
- [2] H. Shokry, "Corrosion protection of mild steel electrode by electrochemical Polymerization of acrylamide," *Chemistry of Metals and Alloys*, vol. 2, pp. 202–210, 2009.
- [3] Z. Tiantian, K. Hui, X. Tianchen, S. Yuyin, M. Yingchun, and Z. Xiangyu, "Chloride ion storage performance of Polyaniline/graphene nanocomposite in aqueous sodium chloride solution," *Materials Research Bulletin*, vol. 138, June, 2021, Art. no. 111209.
- [4] K. G. Pravin, N. Punnakal, R. Thiagarajan, B. T. G. Satheesh, and V. S. Punathil, "Fabrication of Polyaniline-platinum nanocomposite based flexible supercapacitor," *Materials Today: Proceedings*, vol. 33, pp. 2407-2413, 2020.
- [5] P. Rishi, L. G. Sneha, R. Ishpal, K. G. Anil, and Ruchi, "Efficient energy storage performance of electrochemical supercapacitors based on Polyaniline/graphene nanocomposite electrodes," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 154, July 2021, Art. no. 110057.
- [6] G. Fangjian, M. Jie, B. Zhenxiao, W. Shun, and L. Zili, "Recent advances of Polyaniline composites in anticorrosive coatings: A review," *Progress in Organic Coatings*, vol. 151, Feb. 2021, Art. no. 106071.

-
- [7] W. Qianhui, C. Ming, W. Shishuang, Z. Xiue, H. Long, and D. Guowang, "Preparation of sandwich-like ternary hierarchical nanosheets manganese dioxide/Polyaniline/reduced graphene oxide as electrode material for supercapacitor," *Chemical Engineering Journal*, vol. 304, pp. 29-38, Nov. 2016.
- [8] N. Amit, E. C. Jonathan, and Z. Xinyu, "Tunable electrochemical performance of polyaniline coating via facile ion exchanges," *Progress in Organic Coatings*, vol. 136, Nov. 2019, Art. no. 105309.
- [9] T. A. Phan, F. X. Perrin, and D. L. Nguyen, "Synthesis and characterisation of decylphosphonic acid doped polyaniline (PANI-DPA) prepared by emulsion polymerization," *Petrovietnam Journal*, vol. 1, pp. 47-53, Jan. 2016.
- [10] T. A. Phan and D. L. Nguyen, "Synthesize and study the effect of polyaniline content on anti-corrosion efficiency of paint film," *The University of Danang - Journal of Science and Technology*, vol. 11, no. 2, pp. 1 – 5, 2016.
- [11] V. Tsakova, "How to affect number, size, and location of metal particles deposited in conducting Polymer layers," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 12, pp. 1421–1434, 2008.