

NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG MÀNG POLYPYRROL ĐIỆN HOÁ ĐỂ XỬ LÝ BỀ MẶT THÉP TRẮNG KẼM TRƯỚC KHI SƠN

NGUYỄN TUẤN DUNG, VŨ KẾ OÁNH

I. MỞ ĐẦU

Các nhà khoa học trên thế giới cũng như trong nước thời gian gần đây rất quan tâm tới triển vọng ứng dụng phương pháp tổng hợp điện hoá màng polyme dẫn vào lĩnh vực xử lý bề mặt kim loại trước khi sơn do những ưu điểm nổi bật của phương pháp này. Tuy nhiên vì quá trình anốt hóa các monome đều xảy ra ở điện thế cao nên việc áp dụng cho các kim loại bị oxy hóa có điện thế ăn mòn thấp gặp nhiều khó khăn, đòi hỏi phải tiếp tục nghiên cứu sâu rộng hơn nữa.

Sơn trên nền kẽm hay thép tráng kẽm tương đối phức tạp, luôn đòi hỏi phải xử lý bề mặt trước khi sơn. Nguyên nhân là do điện thế ăn mòn của kẽm rất thấp nghĩa là rất dễ bị oxy hóa và các sản phẩm ăn mòn sinh ra trên bề mặt kim loại nhanh chóng phá huỷ làm bong tróc các vật liệu phủ trên nó. Để khắc phục điều này, lâu nay người ta vẫn sử dụng các phương pháp phosphat hóa, cromat hóa rất hiệu quả. Tuy nhiên vì lý do môi trường nên các phương pháp này đang đòi hỏi phải tìm cách thay thế. Vấn đề tuy bức xúc nhưng các nghiên cứu về quá trình tổng hợp điện hóa màng polyme dẫn trên kẽm vẫn còn rất ít [1 - 4], nhất là vấn đề ứng dụng phương pháp này để xử lý bề mặt kẽm trước khi sơn thì chưa có nghiên cứu nào được công bố.

Những kết quả khả quan của nghiên cứu mới đây về khả năng tạo màng Polypyrrol (PPy) điện hoá trực tiếp trên nền kẽm do nhóm chúng tôi thực hiện [3, 4] đã khích lệ chúng tôi tiếp tục nghiên cứu sử dụng phương pháp này để xử lý bề mặt trước khi sơn. Hy vọng rằng màng PPy điện hoá có thể cải thiện đáng kể độ bám dính và khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp sơn phủ kế tiếp.

II. PHẦN THỰC NGHIỆM

1. Chế tạo mẫu

Các mẫu thép tráng kẽm kích thước $10 \times 5 \times 0,2$ (cm) được làm sạch và mài nhẹ bằng giấy nhám số 1200, rửa sạch và sấy khô trước khi sử dụng. Phương pháp tổng hợp điện hóa màng PPy được mô tả trong bài báo đã đăng [4]. Ở đây chúng tôi thực hiện tạo màng PPy trên diện tích 3×3 (cm), phần còn lại được che kín cách ly khỏi dung dịch điện li.

Các mẫu thép tráng kẽm sau khi phủ màng PPy bằng phương pháp điện hoá tiếp tục được phun phủ bằng một số loại chất tạo màng thông dụng: Alkyd (ALKYDE 1216-80), Epoxy (E44Vx97), Acrylic (JAGOTEX AP 531), Polyurethane (Desmophen A160, Desmodur N75 của Bayer). Màng sơn trong suốt khi khô có chiều dày $20 \pm 1 \mu\text{m}$. Các mẫu không có xử lý bằng màng PPy cũng được chế tạo đồng thời để đối chứng.

2. Đo bám dính

Các mẫu sơn trong alkyd (AK), epoxy (EP), polyurethane (PU) và acrylic (AC) trên nền thép tráng kẽm có xử lý và không có xử lý bằng màng PPy được đem đo bám dính theo tiêu chuẩn ASTM D3359-87.

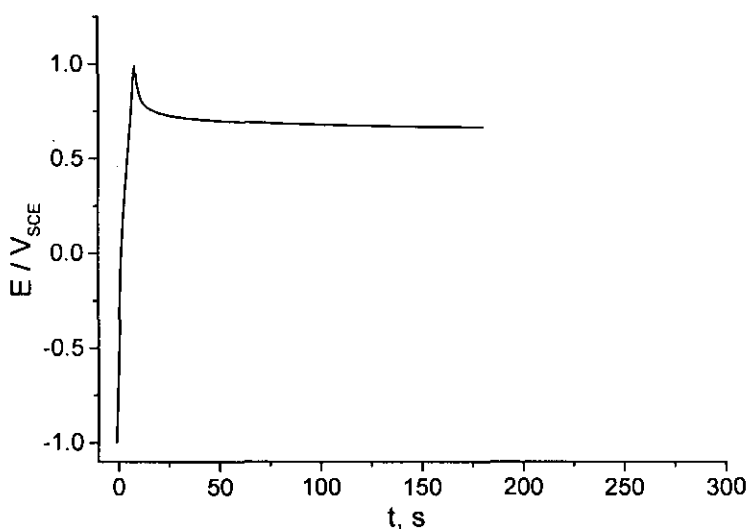
3. Đánh giá ăn mòn

Tất cả các mẫu sơn được nghiên cứu ăn mòn trong dung dịch NaCl 3% bằng phương pháp đo điện thế mạch hở (E_{oc}) và đo tổng trở theo thời gian ngâm mẫu. Các thí nghiệm được thực hiện trên máy AUTOLAB của Viện Kỹ thuật nhiệt đới.

III. KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

1. Xử lý bề mặt trước khi sơn bằng màng PPy điện hóa

Chúng tôi đã tiến hành phân cực mẫu thép tráng kẽm trong dung dịch nước có chứa 1 M saccylat natri và 0,5 M pyrrol. Điện cực so sánh được sử dụng ở đây là điện cực calomen bão hòa (SCE), điện cực đối là một tấm lưới platin. Phương pháp điện hoá sử dụng là phương pháp dòng không đổi với giá trị là 4 mA/cm^2 . Đường biến thiên điện thế (E) theo thời gian (t) thu được biểu diễn trên hình 1. Thời gian phân cực là 3 phút và được giữ bằng nhau đối với tất cả các mẫu để màng PPy thu được có chiều dày bằng nhau (khoảng $1 \mu\text{m}$).



Hình 1. Đường biến thiên điện thế theo thời gian của điện cực thép tráng kẽm trong dung dịch SacNa 1 M + Py 0,5 M với giá trị dòng áp đặt $j = 4 \text{ mA/cm}^2$

2. Đo bám dính

Các mẫu sơn trong AK, EP, PU và AC trên nền thép tráng kẽm có xử lý và không xử lý bằng màng PPy điện hoá được kiểm tra độ bám dính theo tiêu chuẩn ASTM D3359-87. Kết quả được trình bày ở bảng 1.

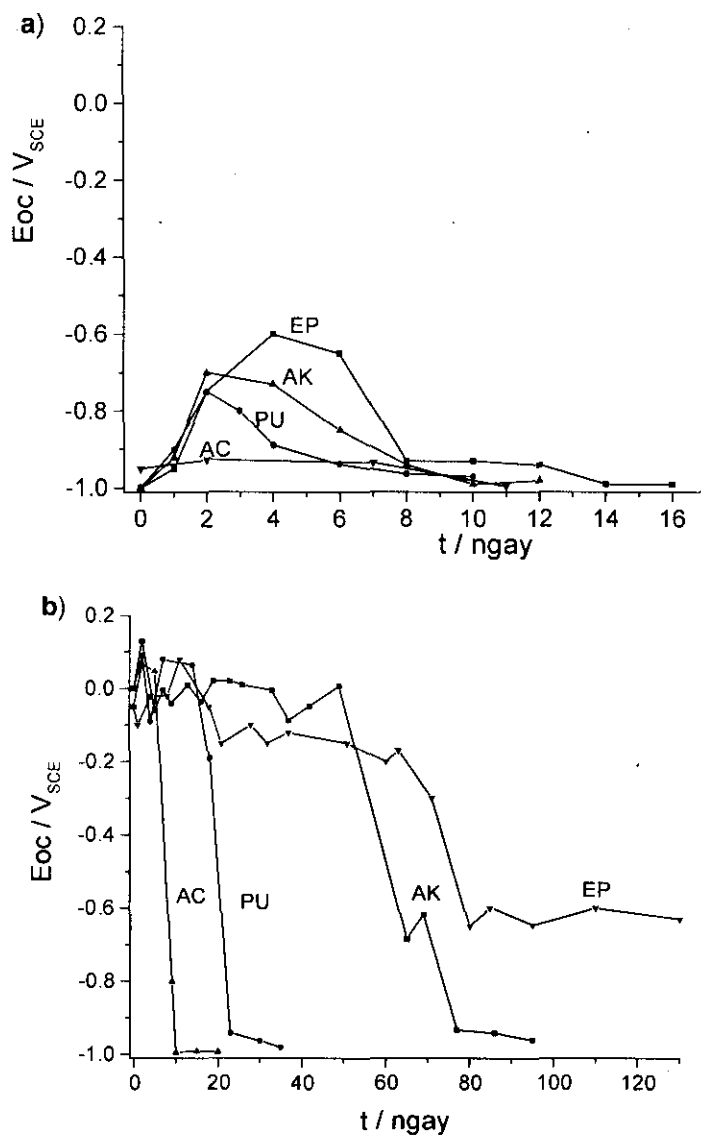
Nhìn bảng 1 ta thấy các chất tạo màng nghiên cứu đều bám dính rất kém lên nền kẽm không xử lý. Alkyd và acrylic bong 100% theo băng dính. Epoxy và polyurethane có khả năng bám dính tốt hơn một chút nhưng vẫn là rất kém. Trong khi đó các mẫu sơn trên nền PPy sau khi giặt bằng dính chỉ bị bong rất ít ở vết rạch, hở kim loại trắng. Điều này chứng tỏ cả 4 loại chất tạo màng nghiên cứu đều bám dính rất tốt lên nền PPy, đồng thời ta cũng thấy rõ ràng rằng hệ sơn /PPy có khả năng bám dính tốt hơn hẳn trường hợp không có lót PPy.

Bảng 1. Kết quả đo độ bám dính của các mẫu sơn trong

	Alkyd	Epoxy	Polyurethan	Acrylic
Không xử lí	0B	1B	1B	0B
Có xử lí	4B	4B	4B	4B

2. Đo điện thế mạch hở theo thời gian

Tất cả các mẫu sơn có xử lí và không xử lí bằng màng PPy đều được kiểm tra ăn mòn trong dung dịch NaCl 3% bằng phương pháp đo điện thế mạch hở (E_{oc}) theo thời gian ngâm mẫu. Kết quả thu được trình bày trên hình 2.



Hình 2. Sự biến thiên của E_{oc} theo thời gian ngâm trong NaCl 3% của các mẫu sơn trong không xử lí (a) và có xử lí (b) bằng PPy điện hóa

Sự biến thiên của giá trị E_{oc} trong hai trường hợp có xử lí và không xử lí rất khác nhau. Đối với các mẫu sơn trong phủ trực tiếp (không xử lí) trên nền thép tráng kẽm (hình 2a), chỉ sau 1h ngâm trong dung dịch thử nghiệm, giá trị E_{oc} đo được đã đạt giá trị điện thế ăn mòn E_{corr} của kẽm ở khoảng -1 V (theo SCE), chứng tỏ khả năng ngăn cách của các màng nghiên cứu đều rất kém. Tuy nhiên ngoại trừ trường hợp sơn acrylic, còn lại ta đều quan sát thấy hiện tượng E_{oc} tăng nhẹ sau 1 ngày ngâm tới khoảng $-0,7$ V (sơn AK và sơn PU) và khoảng $-0,6$ V (sơn EP). Điều này có thể lí giải bằng sự hình thành các sản phẩm ăn mòn không tan của kẽm đã làm tăng phần nào khả năng che chắn của màng phủ. Nhưng chỉ sau một thời gian ngắn (4 ngày đối với PU, 7 ngày đối với AK và 8 ngày đối với EP), E_{oc} lại sụt xuống đạt $-0,9$ V, chứng tỏ kẽm lại tiếp tục bị ăn mòn.

Trong trường hợp sơn trên PPy, kết quả hoàn toàn khác (hình 2b). Ngay từ đầu E_{oc} đo được đã đạt giá trị rất anodic, xung quanh 0V theo SCE và ổn định trong khoảng điện thế từ $-0,1$ V đến $+0,1$ V. Sau một thời gian, 8 ngày đối với AC, 15 ngày đối với PU, 50 ngày đối với AK, E_{oc} bắt đầu giảm xuống đạt giá trị E_{corr} của kẽm. Riêng trường hợp sơn EP đã hơn 10 tháng mà E_{oc} vẫn giữ ổn định xung quanh giá trị $-0,6$ V. Điều này thể hiện rõ rệt vai trò của màng lót polyme dẫn PPy, khả năng bảo vệ của các màng sơn trong đã tăng đáng kể. Tuy nhiên trong các chất tạo màng nghiên cứu, epoxy và alkyd có hiệu ứng nổi bật hơn polyurethan và acrylic. Chứng tỏ khả năng tương hợp của hai loại chất tạo màng AK và EP với PPy tốt hơn hai loại Pu và AC.

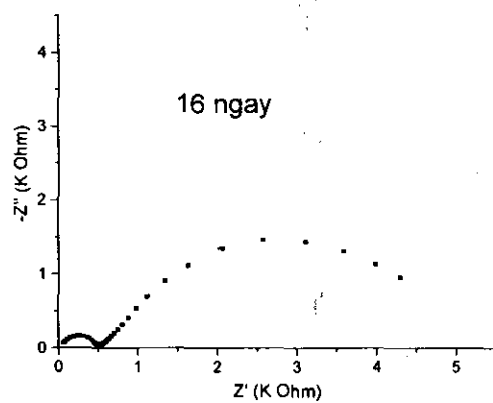
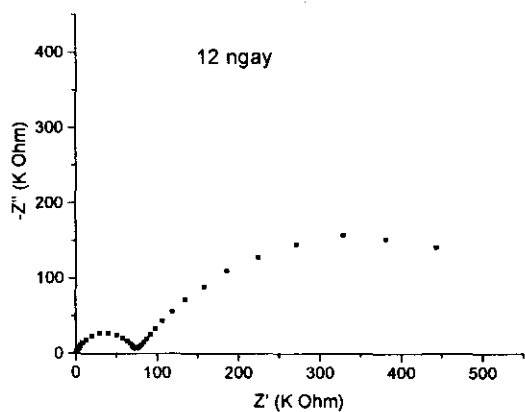
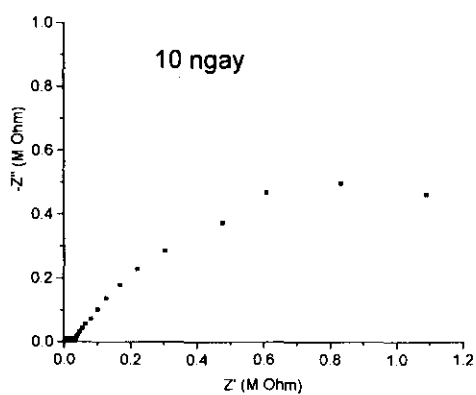
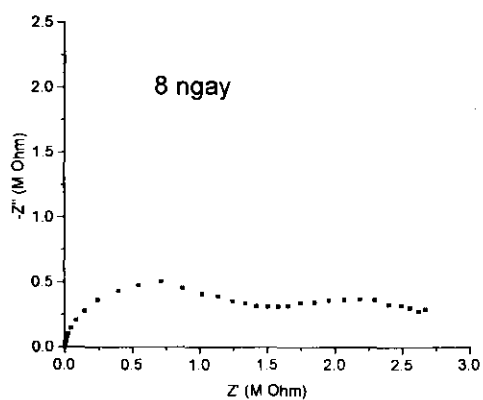
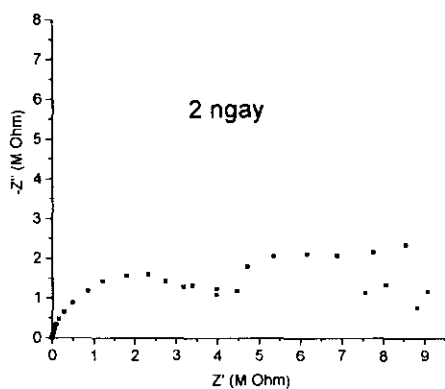
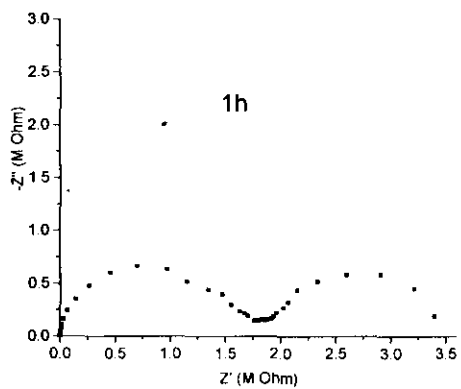
3. Đo tổng trở điện hóa

Để tìm hiểu kĩ hơn các quá trình điện hoá xảy ra trên bề mặt mẫu khi nghiên cứu ăn mòn, chúng tôi đã tiến hành đo tổng trở của hệ sơn ở điện thế tự do tại các thời điểm khác nhau trong quá trình ngâm mẫu trong NaCl 3%. Hình 3 và hình 4 lần lượt trình bày một số kết quả thu được trên mẫu sơn trong epoxy trên nền thép tráng kẽm không xử lí và có xử lí bằng màng PPy.

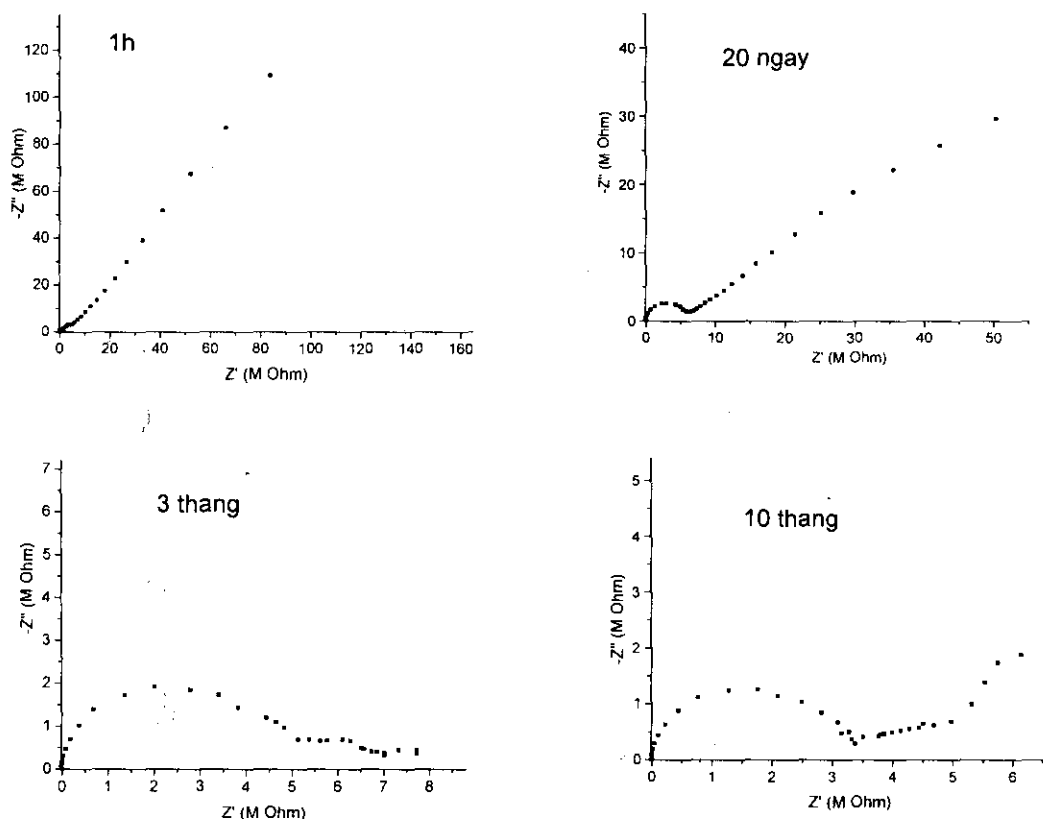
Nhìn hình 3 ta thấy phổ tổng trở đo được trên mẫu sơn không có xử lí có dạng giống như các trường hợp tương tự khác đã đăng trên các tài liệu [5 - 8]. Các phổ đo được đều có dạng hai cung, tuy hình dạng và kích thước có khác nhau tùy theo thời gian ngâm mẫu. Ngay sau 1 giờ ngâm, điện thế mạch hở chính bằng điện thế ăn mòn của kẽm, điện trở phân cực cỡ $3,5$ M Ω . Sau hai ngày ngâm, khi E_{oc} tăng nhẹ tới gần $-0,7$ V (hình 2a), điện trở phân cực tăng lên cỡ 9 M Ω và cung thứ hai rất phân tán chứng tỏ sự không đồng nhất của quá trình điện hóa trên bề mặt kim loại. Hiện tượng này có thể giải thích do quá trình sinh ra các sản phẩm ăn mòn kẽm không tan trên bề mặt.

Hiện tượng này chỉ diễn ra trong vài ngày, sau 8 ngày ngâm điện trở phân cực giảm xuống còn cỡ 3 M Ω , E_{oc} lúc này đạt $-0,95$ V, bằng giá trị E_{corr} của kẽm trần (hình 2a). Sau đó kích thước của các cung giảm mạnh tới cỡ 5 K Ω sau 16 ngày ngâm thì không thay đổi nữa.

Các kết quả đo trên mẫu sơn trong Epoxy phủ trên nền xử lí PPy hoàn toàn khác hẳn (hình 4). Trong 20 ngày đầu tiên ngâm mẫu trong NaCl 3%, phổ tổng trở có một cung ở tần số cao và một đoạn thẳng ở vùng tần số thấp hơn. Dạng phổ này tương tự với kết quả đo trên màng polyme dẫn phủ trên kim loại [9]. Theo thời gian ngâm, góc nghiêng của đoạn thẳng chứng tỏ quá trình khuếch tán giảm dần và dần dần biến thành hai vòng cung nhỏ sau 3 tháng ngâm mẫu. E_{oc} đang từ rất giá trị dương tụt xuống khoảng $-0,6$ V (hình 2b). Sau 10 tháng ngâm mẫu E_{oc} vẫn giữ nguyên trong khoảng đó, dạng phổ tổng trở gần như không thay đổi, chỉ có giá trị điện trở phân cực hơi giảm một chút nhưng vẫn còn rất cao ở khoảng 10 M Ω . Lúc này kim loại vẫn đang được bảo vệ.



Hình 3. Phổ tổng trở đo tại thể tự do của mẫu sơn epoxy trên thép tráng kẽm ngâm trong NaCl 3% ở các thời điểm khác nhau



Hình 4. Phổ tổng trở đo tại thế tự do của mẫu sơn Epoxy trên thép tráng kẽm có xử lí bằng PPy ngâm trong NaCl 3% ở các thời điểm khác nhau

Như vậy, các kết quả nghiên cứu ăn mòn trong NaCl 3% đã chứng tỏ rõ ràng rằng xử lí bề mặt thép tráng kẽm trước khi sơn bằng phương pháp polyme hoá điện hoá pyrrole đã cải thiện rất đáng kể độ bám dính và khả năng bảo vệ của màng sơn hữu cơ.

IV. KẾT LUẬN

Đã chế tạo được các mẫu sơn trong alkyt, epoxy, polyurethan, acrylic trên nền thép tráng kẽm có xử lí trước bằng màng polypyrrol điện hoá. Các kết quả đo bám dính và nghiên cứu ăn mòn đều cho thấy lớp xử lí bằng màng PPy đã làm tăng đáng kể độ bám dính và khả năng bảo vệ của các màng sơn. Tuy nhiên trong các chất tạo màng nghiên cứu, epoxy cho kết quả tốt nhất, chứng tỏ rằng epoxy tương hợp nhất với màng PPy.

Dù sao đây cũng mới chỉ là các kết quả bước đầu tuy rất khả quan. Để hiểu sâu sắc hơn nữa tác dụng của màng PPy dẫn điện trong trường hợp này cần nghiên cứu tiếp tục, phân tích tổng trở cũng như phân tích bề mặt kĩ lưỡng hơn nữa.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. B. Zaid, S. Aeiya, P.C. Lacaze - Synth. Met. **65** (1994) 27.

2. C. A. Ferreira, B. Zaid, S. Aeiya, P. C. Lacaze, P.C. Lacaze (Ed.) - Organic Coatings, ELP Press, Woodburg, NY, 1996, pp.159-165
3. W. Su, J.O. Iroh - Synth. Met. **114** (2000) 225.
4. Nguyễn Tuấn Dung - Nghiên cứu tổng hợp điện hoá trực tiếp màng polypyrrole trên nền thép tráng kẽm, Tạp chí Khoa học và Công nghệ (2005).
5. Nguyễn Tuấn Dung, Vũ Kế Oánh - Tạp chí Khoa học và Công nghệ **43** (ĐB) (2005) 88.
6. C.M. Rangel, L.P. Cruz - Corrosion Sci. **33** (1992) 1479.
7. F. Deflorian, L. Fedrizzi, P.L. Bonora - Progress in The interstanding and Prevention of Corrosion **1** (1993) 215.
8. V. B. Miscovic-Stankovic, F. Deflorian, L. Fedrizzi et P.L. Bonora - XIXth International Conference in Organic Coatings Science and Technology, Athens, Grece, Proccedings **19** (1993) 445.
9. N. Phillips - Luận án Tiến sĩ Đại học Paris 6, 1993.
10. Nguyễn Tuấn Dung - Luận án Tiến sĩ Đại học Paris 7, 2001..

SUMMARY

APPLICATION OF POLYPYRROLE ELECTRODEPOSITION AS A PRETREATMENT FOR ZINC-COATED STEEL BEFORE PAINTING

Polypyrrole (PPy) film electrodeposited on zinc-coated steel by anodic oxidation galvanostatically of pyrrole from neutral aqueous salycilate solution has showed very good adhesion and protective properties. This paper presents the further investigation on its application as a surface treatment before painting. Some clear topcoats were used as epoxy, alkyd, polyurethane and acrylic resins. The result of adhesion and corrosion tests in the solution NaCl 3% showed clearly that protective properties of all coating systems could be improved by using underneath PPy film. The open circuit potential measurement showed an anodic values indicating the presence of electroactive polymer PPy. Coating protective property was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy following the immersion time. The best result was obtained in the case of epoxy resin.

Địa chỉ:

Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện KH và CN Việt Nam

Nhận bài ngày 2 tháng 9 năm 2005