

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

BỘ QUỐC PHÒNG

VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ QUÂN SỰ

-----***-----

PHẠM MINH TUẤN

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VÀ CHẾ BIẾN DẪN XUẤT
PANI ỨNG DỤNG CHẾ TẠO VẬT LIỆU BẢO VỆ**

Chuyên ngành: Hóa Hữu cơ

Mã số: 62 44 01 14

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

HÀ NỘI - 2014

Luận án được hoàn thành tại:

Viện Khoa học và Công nghệ quân sự, Bộ Quốc Phòng.

Người hướng dẫn khoa học:

1. GS.TS Nguyễn Việt Bắc

2. PGS.TS. Chu Chiến Hữu

***Phản biện 1:* GS.TS Nguyễn Đình Thành**

Đại học Khoa học tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội

***Phản biện 2:* PGS.TS Phạm Thế Trinh**

Viện Hóa học công nghiệp Việt Nam

***Phản biện 3:* PGS.TS Nguyễn Thế Nghiêm**

Viện Khoa học và Công nghệ quân sự

Luận án sẽ được bảo vệ tại Viện Khoa học và Công nghệ quân sự.

Có thể tìm luận án tại:

- Thư viện Viện Khoa học và Công nghệ quân sự.
- Thư viện Quốc gia Việt Nam.

A. GIỚI THIỆU LUẬN ÁN

1. Tính cấp thiết của luận án

Polyanilin (PAni) là một loại polyme dẫn có thể được tổng hợp với những điều kiện tương đối thuận lợi, dễ dàng, tạo ra được sản phẩm có độ ổn định và bền vững cao và nó có khả năng ứng dụng rất rộng rãi trong thực tế. Mức độ ổn định và độ dẫn điện của PAni so với các polyme dẫn khác là khá tốt [4], [5], [20], [42], [92], [93]. Sử dụng monome anilin có giá thành rẻ hơn so với các monome khác. Tất cả những yếu tố trên làm cho việc ứng dụng PAni là hiệu quả hơn các polyme dẫn khác.

Các dẫn xuất PAni được điều chế có thể chứa các nhóm axit có mặt trong môi trường phản ứng hoặc chuyển hóa thành dạng muối kiềm (pha tạp từ dạng EB sang dạng ES), khi sử dụng làm tác nhân hoạt hóa đều tạo ra tác động lớn tới độ dẫn cũng như khả năng hòa tan, phân tán của polyanilin. Mặt khác, việc ứng dụng PAni phụ thuộc vào hiệu quả của quá trình phân tán vào vật liệu nền (polyme thông thường). Một hướng có thể đáp ứng tốt yêu cầu nâng cao hiệu quả phân tán là chế tạo blend của PAni với các polyme thông thường.

Hướng nghiên cứu vật liệu composit PAni với các vật liệu vô cơ có cấu trúc nano sẽ tạo ra sự khác biệt về chất so với các nền vô cơ quen thuộc do kích thước nhỏ bé sẽ gây ra tương tác gần gũi giữa polyme với vật liệu nền. Đặc tính này sẽ làm cải thiện, thay đổi đáng kể các tính chất điện từ của vật liệu. Khi tổng hợp PAni trên nền hạt vô cơ có tính chất từ sẽ tạo ra vật liệu lai điện - từ có cấu trúc "core - shell" với lớp vỏ dẫn điện và lõi từ. Vật liệu này có tính chất đặc biệt và có những triển vọng ứng dụng tốt trong lĩnh vực chế tạo vật liệu hấp thụ sóng điện từ. Trong các lĩnh vực ứng dụng của PAni và composit từ PAni với vật liệu từ tính, hai lĩnh vực được quan tâm phân tích và nghiên cứu cho các nhu cầu thực tế hiện nay là: Chế tạo vật liệu hấp thụ sóng điện từ và sơn chống ăn mòn kim loại.

2. Mục đích, nhiệm vụ và nội dung nghiên cứu chính của luận án

* Mục đích, nhiệm vụ:

- Tổng hợp và lựa chọn ra được dạng polyme dẫn điện (PAni) phù hợp để gia công, phân tán.

- Chế tạo sơn bảo vệ chống ăn mòn kim loại có chứa PANi với hiệu quả cao.

- Chế tạo được vật liệu hấp thụ sóng điện từ có sử dụng composit từ PANi với bột vô cơ từ tính

*** Nội dung nghiên cứu chính:**

- Nghiên cứu khảo sát tổng hợp với các điều kiện khác nhau, lựa chọn dạng PANi phù hợp nhằm mục đích tăng cường khả năng gia công thuận lợi.

- Nghiên cứu khảo sát chế tạo composit của PANi với một số loại bột độn có hoạt tính đặc biệt như ferit, Fe_3O_4 để tạo ra vật liệu kết hợp tính chất điện từ, có cấu trúc dạng lõi - vỏ nhằm mục đích chế tạo vật liệu hấp thụ sóng điện từ.

- Lựa chọn phương pháp gia công thích hợp, tiên tiến để xác định khả năng ứng dụng trong công nghệ chế tạo vật liệu bảo vệ.

- Khảo sát các hệ sơn lót và lớp phủ có chứa PANi tổng hợp được với các chất tạo màng thông thường như PU, PVB trong điều kiện ăn mòn.

3. Ý nghĩa khoa học, thực tiễn và những đóng góp mới của luận án

- Nghiên cứu hệ thống một số điều kiện để tổng hợp PANi có cấu trúc nano với mục đích nâng cao khả năng phân tán trong môi trường mang.

- Khảo sát hệ thống các hệ composit từ PANi với các loại bột vô cơ từ tính (ferit, Fe_3O_4) để lựa chọn hệ composit kết hợp được tính năng điện, từ tốt nhất để chế tạo vật liệu hấp thụ sóng điện từ.

- Xây dựng phương pháp chế tạo blend từ PANi và polyme khác bằng cách phân tán có hiệu quả cao.

- Chế tạo được hệ sơn lót và sơn phủ bảo vệ chống ăn mòn kim loại có chứa PANi với hàm lượng nhỏ cho hiệu quả bảo vệ cao.

4. Bố cục của luận án

Luận án được trình bày trong 123 trang, 30 bảng, 48 hình vẽ - đồ thị, 118 tài liệu tham khảo với kết cấu gồm: phần Mở đầu: 2 trang; Tổng quan (chương 1): 35 trang; Thực nghiệm (chương 2): 19 trang; Kết quả và thảo luận (chương 3): 55 trang; Kết luận: 2 trang; Tài liệu tham khảo: 9 trang; Các công trình khoa học đã công bố: 1 trang và phụ lục: 40 trang.

B. NỘI DUNG NGHIÊN CỨU CHÍNH CỦA LUẬN ÁN

MỞ ĐẦU

Phần này đề trình bày tính cấp thiết, mục đích, nhiệm vụ, ý nghĩa khoa học, thực tiễn và những nội dung nghiên cứu mới của luận án.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

Chương 1 trình bày các thành tựu nghiên cứu lý thuyết, thực tiễn về dẫn xuất PANi, composit từ PANi và vật liệu cô cơ từ tính, blend của PANi với polyme nền, sơn chống ăn mòn kim loại có chứa PANi, vật liệu hấp thụ sóng điện từ. Nêu bản chất khoa học, cơ chế làm việc của sơn chống ăn mòn kim loại có chứa PANi, vật liệu hấp thụ sóng điện từ chế tạo trên cơ sở vật liệu có tính chất điện, từ. Tổng quan đặt cơ sở khoa học và định hướng cho việc thực hiện nội dung nghiên cứu để đạt mục tiêu của luận án.

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM

2.1. Dụng cụ, thiết bị, hóa chất, mẫu nghiên cứu

2.1.1. Hóa chất và mẫu nghiên cứu

2.1.1.1. Hóa chất

Hóa chất cơ bản gồm các loại sau: Anilin: Loại PA, Trung Quốc, dung dịch màu vàng đậm, $d = 1,03$; $M = 93,13$; Axit HCl: Loại PA, Trung Quốc; $d = 1,18$; Axit H₃PO₄: Loại PA, Trung Quốc, $d = 1,87$; Axit TSA: Toluene-4- sulfonic, Loại PA, Merck(Đức), tinh thể màu trắng $M = 190,22$; Amon persulfat: Loại PA, Trung Quốc, Tinh thể màu trắng, $M = 228,2$; Bột Bary ferit: loại P, kích thước hạt 3-10 μ m, Việt Nam; Nhựa polyacrylat: Desmophen A450, hàm lượng OH $\sim 1,0$; độ nhớt 4000 mPas, Bayer; Chất đóng rắn aliphatic polyisoxyanat (HDI trimer): Desmodur N3300, hàm lượng nhóm NCO $\sim 21,8$; 0,5%, độ nhớt 3000 mPas, Bayer; FA703: Polyol, hàm lượng OH $\sim 1,0 \pm 0,2\%$, Nhật; Bột Fe₂O₃: Loại mịn, dùng trong CN quang điện tử, cỡ hạt 8 -10 μ m, Bayer; Bột TiO₂: Loại p, mác KA100, cỡ hạt 1 - 2 μ m, Hàn Quốc; Polyvinylbutyral(PVB): hàm lượng nhóm butyral $\sim 75-80\%$, HL nhóm hydroxyl $\sim 18-22\%$, Đức; Muối FeCl₂.4H₂O: Loại PA, Trung Quốc, $M = 198,81$; Muối FeCl₃ . 6H₂O: Loại PA, Trung Quốc, $M = 270,29$; Các loại dung môi:

dimethylsulfoxit, n - methyl - 2- pyrrolidon, axeton, metanol, etanol, butanol, etyl axetat, butyl axetat, toluen , nước cất.

2.1.2. Dụng cụ và thiết bị

2.1.2.1. Dụng cụ và thiết bị thực hiện phản ứng

- Dụng cụ tổng hợp hữu cơ cho tổng hợp PANi và compozit và chế tạo vật liệu bảo vệ: Bánh điều nhiệt, máy khuấy từ, máy khuấy siêu âm, máy nghiền bi, máy khuấy thông thường, cốc thủy tinh, nhiệt kế...

2.2. Các phương pháp tổng hợp và khảo sát PANi

2.2.1. Đơn thực hiện phản ứng tổng hợp

2.2.2. Tổng hợp PANi trong điều kiện phản ứng khác nhau

2.2.2.1. *Tổng hợp trong điều kiện có chất môi (ES-M):* Sử dụng chất xúc tác amon persulfat và có chất môi là dung dịch PANi hoà tan trong n - Methyl - 2- pyrrolidon. Nhiệt độ phản ứng: 0 - 4⁰C ; Thời gian phản ứng: 4giờ

2.2.2.2. *Tổng hợp trong điều kiện có chất oxy hóa H₂O₂ (ES-H):* Sử dụng chất xúc tác là hỗn hợp H₂O₂ 6% và FeCl₂; Nhiệt độ phản ứng: 0 - 4⁰C; Thời gian phản ứng: 4giờ.

2.2.2.3. *Tổng hợp trong điều kiện có siêu âm:* Sử dụng chất xúc tác APS Tỷ lệ anilin/APS/HCL là 1/1/3 (mẫu ES-N*), nhiệt độ phản ứng: 0 - 4⁰C. Tỷ lệ anilin/APS/H₃PO₄ là 1/1/1 (mẫu ES-P), nhiệt độ phản ứng: 5 - 10⁰C. Điều kiện có khuấy siêu âm; Thời gian phản ứng: 4giờ

2.2.2.4. *Trong môi trường axit TSA (ES-T):* tỷ lệ anilin/APS/TSA là 1/1/1, sử dụng điều kiện khuấy thông thường. Nhiệt độ phản ứng: 5-10⁰C. Thời gian phản ứng: 4giờ

2.3. Các phương pháp chế tạo và khảo sát compozit

2.3.1. Chế tạo compozit từ PANi và ferit

Phản ứng chế tạo compozit PANi.TSA/ferit được thực hiện theo phương pháp trùng hợp tại chỗ, trong môi trường axit toluen-4- sulfonic để bảo toàn lượng ferit. Tỷ lệ bột bary ferit được đưa vào theo các mẫu khác nhau. Đối với sản phẩm dạng bột nhão (paste), sau khi lọc rửa bằng nước cất, tiến hành lọc, rửa bằng dung môi để loại nước có trong sản phẩm. Ký hiệu : ES - FRx

2.3.2. Chế tạo nanocompozit từ PANi và Fe₃O₄

2.3.2.1. *Tổng hợp nanoFe₃O₄:* Sử dụng dung dịch NH₄OH 0,6M và các dung dịch muối FeCl₂.4H₂O; FeCl₃.4H₂O. Để chuẩn bị cho điều chế compozit, giữ sản phẩm ở dạng bột nhão (paste) để sử dụng cho phản ứng tổng hợp compozit

2.3.2.2. Chế tạo nanocompozit từ PANi và Fe_3O_4 :

Phản ứng chế tạo nanocompozit PANi.TSA/ Fe_3O_4 được thực hiện theo phương pháp trùng hợp tại chỗ, trong môi trường axit toluen-4- sulfonic là axit yếu để bảo toàn lượng Fe_3O_4 . Tỷ lệ nano Fe_3O_4 dạng paste được đưa vào theo các mẫu khác nhau. Ký hiệu mẫu : ES - Tx

** Với giả thiết ferit, Fe_3O_4 không bị hòa tan trong quá trình phản ứng, hiệu suất phản ứng được tính theo lượng PANi thu được. Kiểm chứng bằng phương pháp tiến hành hòa tan phần PANi trong các mẫu composit bằng dung môi DMSO để xác định lượng ferit, Fe_3O_4 có trong hợp phần.*

2.4. Chế tạo các hệ sơn bảo vệ chống ăn mòn kim loại

2.4.1. Chế tạo sơn lót polyvinyl butyral: Trên cơ sở chất tạo màng PVB có chứa 5% PANi bao gồm: L1 (chứa ES-M), L2 (chứa ES-P), L3 (chứa ES-T). Hàm khô của các hệ sơn lót ~ 10%.

2.4.2. Chế tạo sơn phủ polyuretan có chứa PANi: Trên cơ sở PU có chứa 0,3,5,7,9% PANi (dạng ES-T) kết hợp với 20% pigment TiO_2 , (tương ứng với các mẫu GF0, GF3, GF5, GF7, GF9) và chứa 5% PANi (dạng ES-T) kết hợp với pigment màu (20% TiO_2 , 20% Fe_2O_3 , mẫu DF5).

** Các hệ sơn này đều sử dụng dạng bột nhão (paste) PANi/dung môi ngay sau phản ứng tổng hợp (đã lọc rửa và loại trừ nước). Khuấy bằng máy khuấy thường trong 60 phút sau đó hỗ trợ phân tán bằng siêu âm từ 5-10 phút. Khi phân tán các pigment màu khác, sử dụng phương pháp nghiền bi.*

2.5. Chế tạo các hệ vật liệu hấp thụ sóng điện từ

Sử dụng composit PANi/vật liệu từ tính (ES - FRx và ES - Tx) ở dạng paste PANi/dung môi ngay sau quá trình chế tạo composit (đã lọc rửa và loại trừ nước) để phân tán vào nền nhựa PU bằng phương pháp khuấy thông thường trong 60 phút.

2.6. Các phương pháp phân tích, kiểm tra tính năng kỹ thuật của vật liệu

- Bao gồm các phương pháp: IR, SEM, TEM, XRD, TGA, phương pháp xác định độ dẫn điện, VMS.

- Phương pháp thử nghiệm gia tốc độ bền mù muối; phương pháp đo tổng trở điện hóa; các phương pháp đo đặc, đánh giá độ bền cơ lý của màng sơn.

- Đo đặc tính năng hấp thụ, phản xạ của vật liệu sơn: Theo theo tiêu chuẩn TQSB-71:2004 băng X (8 - 12 GHz).

CHƯƠNG 3 – KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả tổng hợp PANi

3.1.1. Tổng hợp PANi trong các điều kiện phản ứng khác nhau

Các mẫu tổng hợp trong các điều kiện có sử dụng chất mồi (Mẫu ES-M), Mẫu sử dụng chất oxy hóa là H_2O_2 (mẫu ES-H); Mẫu tổng hợp trong điều kiện có siêu âm (Mẫu ES-N*, Mẫu ES-P) và mẫu sử dụng axit hữu cơ (Mẫu ES-T), đều cho sản phẩm có cấu trúc sợi nano rõ rệt.

Bảng 3.1. Kết quả khảo sát phản ứng tổng hợp PANi trong các điều kiện khác nhau

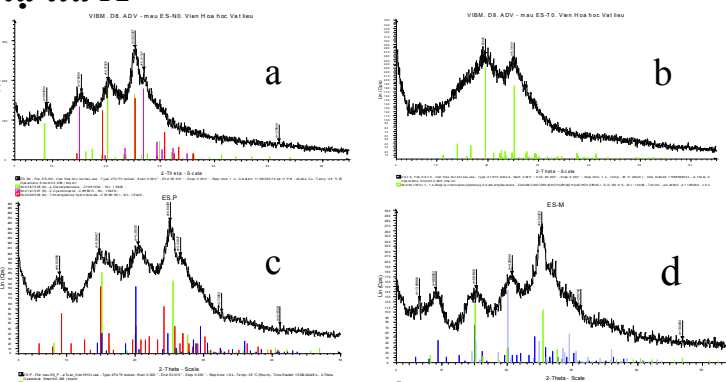
| Thông số Tên mẫu | Điều kiện phản ứng | Dopant | Cấu trúc | Màu sắc | Hiệu suất (%) |
|---------------------|-----------------------|----------------|------------|----------|------------------|
| ES - N | Khuấy thường | axit HCl | Phiến, tấm | Xanh lam | 81,75 |
| ES - N* | Siêu âm | axit HCl | Sợi nano | Xanh lam | 83,73 |
| ES - H | Chất oxy hóa H_2O_2 | axit HCl | Sợi nano | Xanh lam | 73,75 |
| ES - M | Có chất mồi | axit HCl | Sợi nano | Xanh lam | 84,10 |
| ES - T | Khuấy thường, | axit TSA | Sợi nano | Xanh lam | 41,34 |
| ES - P | Siêu âm, | axit H_3PO_4 | Sợi nano | Xanh lam | 65,12 |

3.1.2. Kết quả phân tích IR

Kết quả khảo sát, phân tích cấu trúc vật liệu bằng phổ IR đã cho thấy các mẫu đều thể hiện ở các đỉnh đặc trưng ở vùng cấu trúc của PANi: nhóm quinoit: 1556cm^{-1} - 1586cm^{-1} ; nhóm benzenoit: 1480cm^{-1} - 1506cm^{-1} ; ν_{N-N} : 1289cm^{-1} - 1305cm^{-1} ; ν_{C-N} : 1229cm^{-1} - 1247cm^{-1} ; ν_{C-N} : 1109cm^{-1} - 1154cm^{-1} ; $\gamma_{CH(\text{para})}$: 781cm^{-1} - 824cm^{-1} .

3.1.3. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X

Các đỉnh đặc trưng của PANi trên giản đồ XRD thể hiện rõ ở các đỉnh tại góc $2\theta = 9^\circ$ (d_{001}); 15° (d_{010}); 21° (d_{100}); 26° (d_{110}); 27° (d_{111}); 30° (d_{021}). Ngoài ra còn một số đỉnh yếu ở góc 33° và góc 40° . Mẫu PANi dạng EB chỉ có một đỉnh ở góc $2\theta = 19^\circ$.

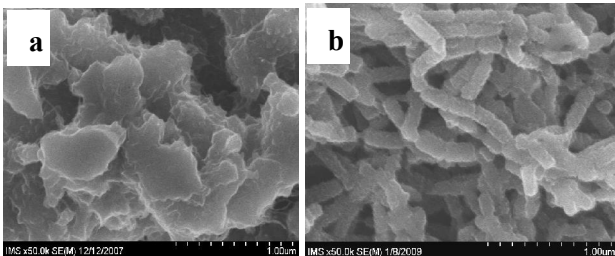


Hình 3.3. Phổ XRD các mẫu polyanilin PANi.HCl(ES-N*) (a) PANi.TSA(ES-T) (b) PANi.H₃PO₄(ES-P)(c) PANi.HCl(ES-M) (d)

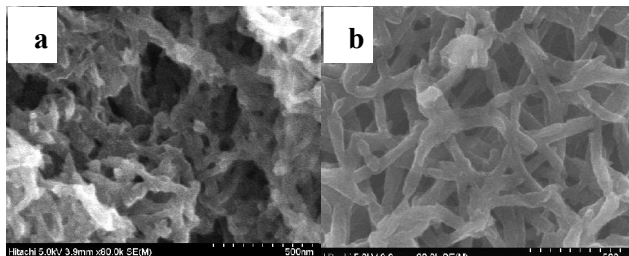
Kết hợp với kết quả phân tích IR và độ dẫn ta thấy sản phẩm ES-N*, ES -M, ES-P có mức độ hoạt hóa, tinh thể cao nhất.

3.1.4. Kết quả phân tích bằng kỹ thuật chụp SEM

Qua hình ảnh SEM ta thấy: Với kỹ thuật khuấy thông thường, sản phẩm có cấu trúc dạng phiến, tấm với kích thước $200 \div 300$ (nm) (hình 3.4 a). Với kỹ thuật khuấy siêu âm, sản phẩm PANi nguyên gốc có dạng sợi với đường kính $50 \div 100$ (nm) (hình 3.5). Trong khi đó mẫu PANi tổng hợp trong môi trường axit TSA đều có cấu trúc dạng sợi nano với đường kính 50 - 100nm (hình 3.4 b).



Hình 3.4. Ảnh SEM mẫu PANi.HCl(a) mẫu PANi.TSA(b) phản ứng ở điều kiện thông thường

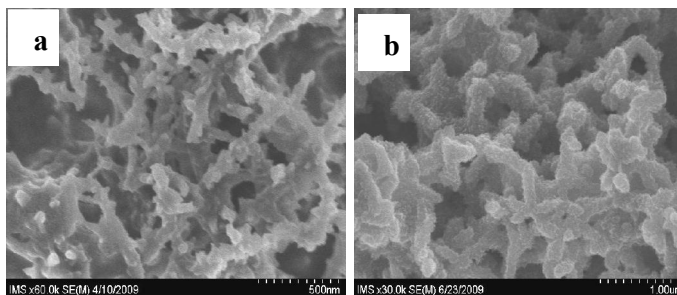


Hình 3.5. Ảnh SEM các mẫu PANi tổng hợp trong điều kiện có siêu âm ES-N*(a) và ES-P(b)

- Đối với mẫu ES - M (tổng hợp trong điều kiện có chất môi) (hình 3.6b).

- Mẫu ES - H (sử dụng chất oxy hóa nhẹ H_2O_2) (hình 3.6a).

Các sản phẩm đều có cấu trúc sợi nano



Hình 3.6. Ảnh SEM các mẫu PANi tổng hợp trong điều kiện có sử dụng chất oxy hóa H_2O_2 mẫu ES-H(a) và có chất môi mẫu ES-M(b)

a. Các mẫu đạt được mức độ hoạt hóa cao, mức độ tinh thể cao, độ dẫn điện lớn với điều kiện đặc biệt: Mẫu ES-M là sản phẩm có sử dụng chất môi có độ dẫn cao (1,204 S/cm), mức độ kết tinh cao, hiệu suất phản ứng đạt 84%. Mẫu phản ứng trong điều kiện siêu âm (mẫu ES-N*) cũng có hiệu suất phản ứng tăng hơn, độ dẫn đạt 0,2416 (S/cm), hiệu suất đạt 83,73% và mẫu ES-P (axit H_3PO_4) có hiệu suất và độ dẫn tốt ($\sigma = 0,1366$ S/cm).

b. Với axit TSA mẫu đạt được giá trị độ dẫn cao, thích hợp cho phản ứng tổng hợp composit là ES-T với $\sigma = 0,1383$ S/cm. Đây là axit không gây ảnh hưởng đến các loại bột vô cơ như feit, Fe_3O_4 . Đồng thời đây cũng là loại PANi có tính chất hữu cơ cao hơn nên dễ phân tán vào các loại nền polyme khác nhau.

3.2. Đánh giá hiệu quả phân tán PANi trong một số chất tạo màng

Lựa chọn 3 loại PANi là PANi. H₃PO₄ (ES-P: loại tổng hợp trong điều kiện có siêu âm), PANi.HCl (ES-M: tổng hợp trong điều kiện có chất môi để có cấu trúc nano sợi) và PANi.TSA để phân tán vào PU theo ba phương pháp: a- Phân tán thông thường bằng cối nghiền tay, sử dụng PANi đã sấy khô; b - Nghiền bằng máy nghiền bi, có hỗ trợ phân tán siêu âm, sử dụng PANi đã sấy khô; c - Phân tán từ PANi dạng paste phân tán trong dung môi, khuấy thông thường bằng máy khuấy, không có quá trình nghiền, chỉ hỗ trợ phân tán bằng siêu âm trong 3-5 phút.

3.2.1. Đánh giá hiệu quả quá trình phân tán bằng kỹ thuật ảnh SEM

So sánh 3 phương pháp phân tán và 3 loại PANi cho thấy sử dụng phương pháp phân tán từ PANi dạng paste phân tán trong dung môi, khuấy thông thường bằng máy khuấy, không có quá trình nghiền, chỉ hỗ trợ phân tán bằng siêu âm trong 3-5 phút cho hiệu quả phân tán cao nhất.

3.2.1.1. Hệ blend PANi/PU

Mẫu ES-T có sự phân tán tốt nhất do sự gần gũi về bản chất vật liệu hữu cơ. Phương pháp phân tán PANi ở dạng paste PANi/dung môi cho hiệu quả tốt nhất. Ảnh SEM ta có thể dễ dàng nhận thấy mẫu ES-T/PU khi phóng đại lên hơn 3000 lần hầu như màng vẫn nhẵn phẳng, không nhận diện pha PANi tách ra (PANi phân tán rất tốt với kích thước < 1 μ m) (hình 3.7k).

Hình 3.7. Ảnh SEM các mẫu vật liệu blend PU có chứa PANi

*Mẫu ES-P/PU phân tán thông thường (a); nghiền bi, hỗ trợ phân tán bằng siêu âm (b); sử dụng PANi dạng paste trong dung môi (c)

*Mẫu ES-M/PU phân tán thông thường (d); nghiền bi, nghiền bi, hỗ trợ phân tán bằng siêu âm (e); sử dụng PANi dạng paste trong dung môi (f)

*Mẫu ES-T/PU phân tán thông thường (g); nghiền bi, hỗ trợ phân tán bằng siêu âm (h); sử dụng PANi dạng paste trong dung môi (k)

