NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP POLYME DẪN ĐIỆN POLYANILIN (PANI)

Vũ Tiến Công, Phạm Mạnh Thảo, Dương Công Hùng

Học viện Kỹ thuật quân sự

Đến Tòa soạn 5-10-2010

Abstract

The paper presents a process of synthesizing conductive polymers from an aromatic amine as aniline. The process provides simple synthesizing steps for the polyaniline salt by polymerizing aniline in the presence of different protonic acids as dopants such as hydrochloric, maleic, and 5-sulfosalicylic acids. The synthesized polyaniline salts have electrical conductivity as high as 4 $S.cm^{-1}$ and the yield of polyaniline was higher than 61 percent in all cases and up to 90 percent. A process for preparing of PANI, which dissolves in organic solvent of chloroform is also presented.

1. GIỚI THIỆU

Polyme dẫn điện là một vật liệu mới được phát hiện và nghiên cứu trong vài thập kỉ gần đây. Với đặc điểm khác với những polyme truyền thống – những polyme cách điện, polyme dẫn đã thu hút sự quan tâm của rất nhiều nhà khoa học trên thế giới. Cấu trúc đặc trưng của polyme dẫn điện bao gồm những nối đôi liên hợp trong mạch chính và sự có mặt của dopant. Độ dẫn điện của polyme dẫn phụ thuộc nhiều yếu tố, trong đó đáng quan tâm là độ dài mạch polyme, bản chất của dopant, hàm lượng dopant tham gia vào quá trình polyme hoá.

PANI là một trong những polyme dẫn điện được nghiên cứu nhiều nhất cũng như có những ứng dụng khá đa dạng bởi ưu điểm về độ dẫn điện cao, độ bền môi trường, bền nhiệt, bền cơ học và nhẹ. Ở Việt Nam, đã có một số nghiên cứu sử dụng PANI trong quân sự như chế tạo vật liệu hấp thụ sóng rađa (RAM) dùng trong ngụy trang, nghi trang [1, 2].

Trong bài báo này chúng tôi trình bày kết quả tổng hợp PANI ở dạng bột, đưa ra quy trình tổng hợp tối ưu đối với từng dopant được sử dụng để đạt độ dẫn điện cũng như hiệu suất cao nhất. Ngoài ra cũng đưa ra quy trình cơ bản để tổng hợp PANI tan trong cloroform, sản phẩm PANI tan trong dung môi hữu cơ không được khảo sát trong bài báo này.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị và hoá chất

Để tổng hợp PANI và ép thành tấm, đã sử dụng các dụng cụ thuỷ tinh thông thường trong phòng thí nghiệm, máy khuấy từ, thiết bị ổn nhiệt, khuôn và máy ép thuỷ lực. Để đo độ dẫn điện, đã sử dụng phương pháp đo bốn cực [8] với sai số ±7,5%. Ngoài ra, còn sử dụng kính hiển vi điện tử quét (SEM), độ phóng đại sử dụng từ 200 ÷ 10000 lần (Jeol JMS 5300 – Japan) và máy phân tích phổ hấp thụ hồng ngoại để phân tích cấu trúc PANI thu được.

Các hoá chất sử dụng là: Anilin (PA); axit clohydric, axit maleic, axit 5-sulfoxalixylic; amoni pesulfat; benzoylpeoxit; natri laurylsunfat.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

PANI dạng bột được điều chế theo quy trình sau: nhỏ giọt dung dịch amoni pesunfat vào khối dung dịch muối của anilin và dopant theo tỷ lệ khảo sát, duy trì tốc độ nhỏ giọt để nhiệt độ phản ứng thay đổi trong khoảng ±0,5^oC; khuấy trong 2 tiếng đồng hồ. Kết thúc khuấy, để yên hỗn hợp phản ứng trong 2 giờ thu được kết tủa màu xanh đen, có ánh kim bám trên thành bình. Tiến hành lọc hút chân không và rửa với nước cất đến pH = 5 ÷ 7, sau đó rửa lại với axeton thu được PANI ẩm. Sấy trong 2 tiếng đồng hồ ở nhiệt độ thích hợp (tùy từng dopant) thu được bột PANI khô, nghiền thành dạng bột mịn sau đó đem ép thành dạng tấm kích thước 27 × 19 mm bằng máy ép thuỷ lực, áp suất 50 kG/cm^2. Mẫu thu được có độ dày xấp xỉ 2,7 mm.

Chế độ khảo sát:

- Theo nhiệt độ: tại các nhiệt độ 5, 15, 25, 35^oC.
- Theo tỷ lệ mol dopant/anilin là 0; 1/2; 1/1; 3/2; 2/1. Các dopant sử dụng là axit clohydric, maleic, 5-sulfoxalixylic.
- Nhiệt độ sấy (^oC): axit clohydric 110 ÷ 120, maleic 100 ÷ 105, 5-sulfoxalixylic 110 ÷ 120.

PANI dạng tan trong dung môi hữu cơ được điều chế theo quy trình sau: Hòa tan natri laurylsunfat trong nước cất; hòa trộn vào dung dịch của benzoylpeoxit trong cloroform tạo thành nhũ tương

màu trắng sữa, hỗn hợp được khuấy bằng máy khuấy từ. Dung dịch muối của anilin với axit 5-sulfoxalixylic trong 100 ml nước cất được đưa vào bình nhỏ giọt. Nhỏ giọt dung dịch muối của anilin vào khối phản ứng, tiến hành ở nhiệt độ phòng. Duy trì tốc độ nhỏ giọt sao cho nhiệt độ thay đổi trong phạm vi ±0,5°C. Kết thúc nhỏ giọt, tiếp tục khuấy, để phản ứng diễn ra trong 24 giờ. Chiết lấy lớp dung dịch màu xanh đen nằm phía dưới. Rửa nhiều lần bằng nước cất, lượng nước cất cần dùng là khoảng 3 lít. Lớp hữu cơ chứa PANI được tách nước bằng Na_2SO_4 khan sau đó được lọc qua giấy lọc. Sản phẩm cuối cùng thu được là PANI hòa tan trong cloroform.

Để khảo sát độ dẫn điện, các mẫu được ép thành dạng tấm có kích thước 27×19×2,7 mm; sử dụng nguồn 9V DC, ghi lại các giá trị đo trên Von kế và Ampe kế. Độ dẫn điện của mẫu được tính theo công thức [8]:

$$\delta = \frac{I}{U.d.CF_b CF_d} \qquad [S.cm^{-1}]$$

Trong đó:

I là cường độ dòng điện đo được [mA];

U là hiệu điện thế đo được [mV] ;

d là độ dày của mẫu [cm];

CF_d, CF_b là hệ số hiệu chỉnh theo chiều dày và kích thước mặt (rộng và dài). Các giá trị này phụ thuộc vào kích thước mẫu ở trên, tra theo bảng trong [8].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

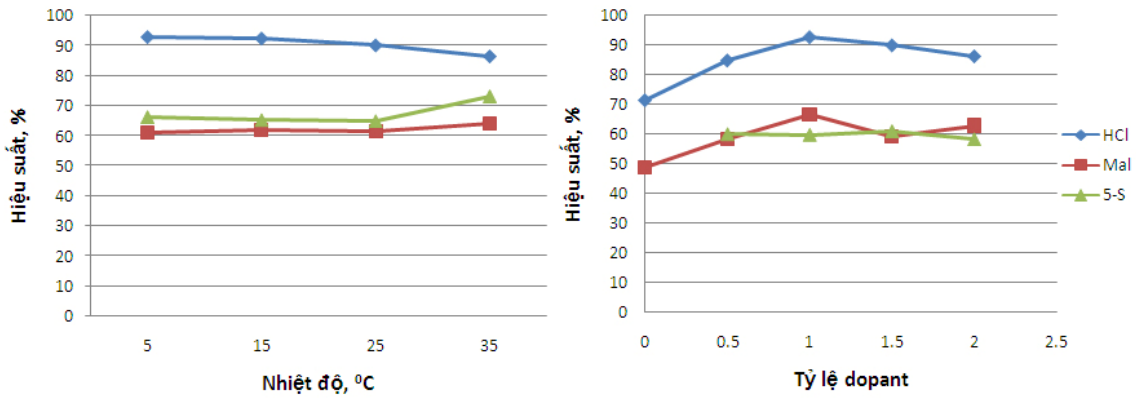
3.1. Kết quả tổng hợp PANI

Đây là phản ứng toả nhiệt, tuy nhiên quá trình toả nhiệt chỉ diễn ra một cách đột biến trong một giai đoạn kéo dài vài phút. Đó là giai đoạn polyme hoá, trước đó là giai đoạn oxi hoá tạo các gốc tự do. Đối với các dopant khảo sát, màu hỗn hợp luôn có sự chuyển biến từ màu vàng đến nâu, xanh lá cây rồi cuối cùng là xanh đen. Luôn cần giữ tỷ lệ chất oxi hoá nhỏ hơn 1 so với chất nền [5] và nên tiến hành phản ứng bằng cách nhỏ giọt chất oxi hoá vào khối phản ứng nhằm khống chế nhiệt độ tốt và không để sinh ra sản phẩm dạng penigranilin là PANI ở mức oxi hoá cao có màu tím, không dẫn điện.

Đối với dạng tan trong dung môi hữu cơ, sản phẩm PANI sinh ra được tan trong cloroform, nằm phía dưới. Tuy nhiên việc rửa làm sạch PANI trong dung môi hữu cơ khá khó khăn do thời gian chờ tách lớp để chiết khá lâu, lượng nước cần dùng để rửa cũng tương đối nhiều. PANI dạng này thấm rất tốt vào bông và giấy, điều này mở rộng khả năng đưa PANI vào các dạng vật liệu xốp. Đây là hướng mới để khảo sát.

3.2. Hiệu suất phản ứng

Nhìn chung phản ứng tổng hợp PANI là phản ứng có hiệu suất cao (hình 1), đặc biệt khi sử dụng dopant HCl cho hiệu suất lên đến khoảng 90%. Tuy nhiên cần phải đưa dopant vào từ đầu, tức là tạo muối anilin-dopant thì phản ứng mới thu được hiệu suất cao do muối anilin-dopant tan trong nước tốt hơn anilin khiến khả năng khuếch tán của chất oxi hoá tốt hơn. Do phản ứng toả nhiệt nên tiến hành ở nhiệt độ thấp sẽ tốt hơn. Khi pha tạp với HCl cho kết quả tuân theo quy luật này, tuy nhiên khi tổng hợp PANI với dopant là axit maleic và 5-sulfoxalixylic lại đạt hiệu suất cao khi tăng nhiệt độ. Đều này được giải thích là do muối của anilin và HCl tan trong nước nên dễ tương tác với dung dịch oxi hóa là amoni pesulfat. Trong khi đó các axit 5-sulfoxalixylic và axit maleic là các axit hữu cơ, nên khi tăng nhiệt độ, khả năng phản ứng của pha vô cơ (dung dịch chất oxi hóa) vào pha hữu cơ tăng lên, vì vậy quá trình oxi hoá tạo mạch cũng như khâu mạch diễn ra tốt hơn ở nhiệt độ cao.

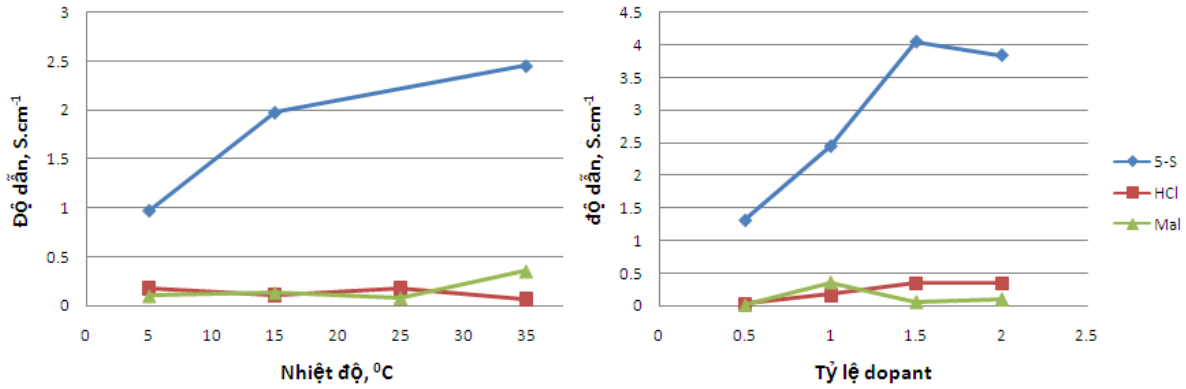


Hình 1: Hiệu suất phản ứng phụ thuộc nhiệt độ và tỷ lệ mol dopant/anilin

Đối với sự phụ thuộc của hiệu suất vào tỷ lệ dopant/anilin, khi không sử dụng dopant, phản ứng cho hiệu suất thấp, hiệu suất phản ứng đối với các dopant HCl, axit maleic, axit 5-sulfoxalixylic lớn nhất lần lượt ở các tỷ lệ mol dopant/anilin tương ứng là 1/1; 1/1 và 3/2. Có thể thấy bản chất của dopant ảnh hưởng lớn đến hiệu suất phản ứng. Dopant vô cơ khiến mạch PANI dễ dàng tạo ra hơn. Trong khi dopant hữu cơ vừa khó phân tán, vừa có cấu trúc cồng kềnh nên việc tham gia vào mạch cũng bị hạn chế, vì vậy mức độ bão hoà của dopant hữu cơ trong mạch PANI sẽ thấp hơn so với dopant vô cơ.

3.3. Độ dẫn điện

Khi sử dụng dopant là axit 5-sulfoxalixylic, PANI thu được có độ dẫn điện vượt trội. Theo quy luật chung là tăng tỷ lệ dopant sẽ tăng khả năng dẫn điện do nồng độ axit cao, sự proton hóa PANI nhiều hơn, làm tăng lượng polaron và bipolaron trong mạch PANI dẫn đến tăng độ dẫn điện. Quy luật này đúng với HCl, tuy vậy độ dẫn điện của mẫu có tỉ lệ dopant/anilin bằng 2 so với tỉ lệ 3/2 chỉ tăng lên 0,6%, có thể do đã đạt độ bão hòa dopant trong mạch PANI, xét về tính kinh tế thì thực hiện ở tỷ lệ 3/2 là tối ưu. Trường hợp pha tạp với axit 5-sulfoxalixylic cho độ dẫn điện tốt nhất ở tỷ lệ mol dopant/anilin là 3/2; axit 5-sulfoxalixylic bị oxi hóa tạo hợp chất màu tím, do đó khi tăng lượng 5-sulfoxalixylic quá nhiều có thể xảy ra sự oxi hóa chính axit này làm giảm lượng chất oxi hóa đồng thời mất dopant. Khi pha tạp bằng axit maleic lại đạt độ dẫn điện cao nhất ở tỷ lệ 1/1 (hình 2). Có thể giải thích là các axit hữu cơ có kích thước lớn nên mức độ pha tạp của chúng vào mạch PANI gặp cản trở, chỉ pha tạp đến một giới hạn phụ thuộc vào bản chất dopant. Chính điều này cũng ảnh hưởng trực tiếp đến khả năng dẫn điện của từng loại PANI.



Hình 2: Độ dẫn điện phụ thuộc nhiệt độ phản ứng và tỷ lệ mol dopant/anilin

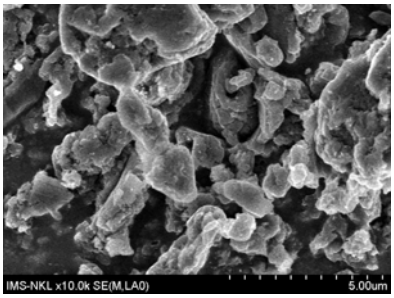
Với mẫu không đưa dopant vào và vẫn tiến hành quy trình polyme hóa như trên. Phản ứng xảy ra rất chậm do anilin không tan trong nước, quá trình tiếp xúc giữa cấu tử vô cơ và hữu cơ bị hạn chế, lúc đầu vẫn có màu vàng xuất hiện và chuyển dần thành màu nâu, phải cần thời gian khá lâu sau đó mới xuất hiện màu xanh. Về lý thuyết mẫu này phải có độ dẫn điện rất thấp (khoảng 10^{-8} S.cm^{-1}), tuy nhiên mẫu thu được vẫn đạt độ dẫn điện 5.10^{-4} S.cm^{-1}. Đó là do sản phẩm của quá trình oxi hóa có sinh ra axit H_2SO_4, bản thân axit này cũng là một dopant làm sản phẩm thu được tăng độ dẫn điện. Muốn tạo PANI bazơ hoàn toàn không có dopant cần phải trung hòa PANI - muối trong dung dịch amoniac để loại bỏ axit.

Ảnh chụp SEM (hình 3) cho thấy kích thước bột PANI điều chế được khác nhau đối với các dopant khác nhau. Do kích thước hạt lớn làm tăng độ linh động của polaron và bipolaron trong mạch PANI nên độ dẫn điện càng cao khi kích thước hạt càng lớn.

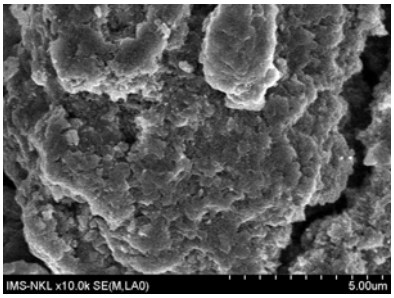
3.4. Phân tích cấu trúc phổ hấp thụ hồng ngoại

Bảng 1: Một số vạch phổ IR quan trọng của các mẫu PANI

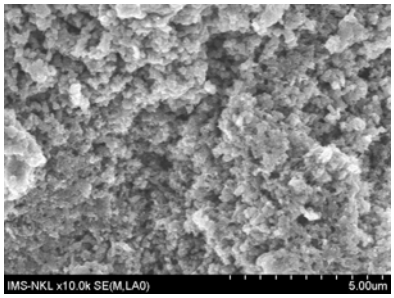
Cấu trúc	Các mẫu PANI và tỉ lệ pha tạp			Mẫu PANI chuẩn theo [1,5]	
	5-sulfoxalixylic tỉ lệ 3/2	Maleic Tỉ lệ 4/1	HCl Tỉ lệ 1/1	PANI doped	PANI bazơ
Quinoit	1567	1556	1571	1561	1587
Benzenoit	1474	1473	1487	1488	1494
N-H	3475	-	3450	3440	3360
C-N (benzenoit)	1297	1113	1296	1280	1299



(a)



(b)



(c)

Hình 3: Ảnh SEM các mẫu PANI điển hình

(a) Mẫu 5-sulfoxalixylic;	b) Mẫu maleic;	(c) Mẫu kich tạp bằng HCl;
tỉ lệ mol dopant/anilin: 3/2	tỉ lệ mol dopant/anilin: 1/1	tỉ lệ mol dopant/anilin: 3/2
Nhiệt độ 35^{o}C	Nhiệt độ 35^{o}C	Nhiệt độ 5^{o}C
Độ dẫn điện 4,051	Độ dẫn điện 0,353	Độ dẫn điện 0,345

Đặc trưng về cấu trúc của PANI là gồm các pic hồng ngoại có số sóng trong khoảng 1556 ÷ 1570 cm^{-1} và 1474 ÷ 1487 cm^{-1} ứng với cấu trúc của vòng quinoit và benzenoit tương ứng. Các giá trị này khá trùng với các mẫu chuẩn trong tài liệu [4]. Theo [1], PANI bazơ do ít bị proton hóa hơn nên dải phổ của nó dịch chuyển về phía số sóng cao hơn so với PANI đã được proton hóa.

4. KẾT LUẬN

Đã tiến hành tổng hợp PANI với các 3 loại dopant trong các điều kiện khác nhau. Kết quả khảo sát sự phụ thuộc của hiệu suất phản ứng và độ dẫn điện của PANI vào nhiệt độ phản ứng, tỷ lệ dopant/anilin cho thấy các PANI có độ dẫn điện cao được tổng hợp trong các điều kiện được đưa ra trong bảng 2.

Bảng 2: Điều kiện phản ứng cho độ dẫn điện tốt nhất đối với từng dopant

Dopant	Nhiệt độ phản ứng, ^{o}C	Tỷ lệ mol dopant/anilin	Hiệu suất, %	Độ dẫn điện (S.cm^{-1})
Axit 5-sulfoxalixylic	35	3/2	61,0	4,051
Axit Maleic	35	1/1	73,0	0,353
HCl	5	3/2	89,9	0,345

Khi oxi hóa anilin bằng benzoylpeoxit trong cloroform với chất pha tạp là axit 5-sulfoxalixylic có thể thu được PANI tan trong dung môi hữu cơ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Việt Bắc. "Nghiên cứu chế tạo vật liệu và phương tiện ngụy trang, nghi trang chống trinh sát radar", Báo cáo tổng kết Khoa học – Công nghệ, Đề tài KCB 01-08, nhánh KCB 01-08-02, Trung tâm KHKT & CNQS, Hà Nội (2006).
2. Nguyễn Thế Nghiêm. Nghiên cứu công nghệ chế tạo vật liệu polymer hấp thụ sóng rađa và ứng dụng vào kết cấu ngụy trang, Phân viện công nghệ vật liệu/ Viện hoá học - vật liệu/Trung tâm KHKT & CNQS, Hà Nội, tr. 63 - 73 (2006).
3. Trương Văn Tân. Vật liệu tiên tiến: Từ polyme dẫn điện đến ống than nano, Nxb. Trẻ, Tp. HCM (2008).
4. Phạm Minh Tuấn (2008), Nghiên cứu tổng hợp và khảo sát polyanilin trên nền một số vật liệu vô cơ, Luận văn thạc sĩ hóa học, Học viện KTQS – Trung tâm KHKT & CNQS, Hà Nội (2008).
5. Trisha A. Huber. A literature survey of polyaniline, part 1, Polyaniline as a Radar absorbing material, Defence R&D Canada – Atlantic (2003).
6. Fatemeh Masdarolomoor. Novel nanostructured conducting polymer systems based on sulfonated polyaniline, University of Wollongong (2006).
7. Suck-Hyun Lee, Chan-Woo Lee. Conductive polymers having highly anhanced solubility in organic solvent and electrical conductivity and synthesizing process thereof, United States Patent N^{0} 11120082 (2005).
8. http://weewave.mer.utexas.edu/DPN_files/courses/FabLab/Fab_Lab_Manual/lab_man_2003/OPH_4PTPR.pdf (Đại học tổng hợp Texas – Mỹ).

Liên hệ: **Phạm Mạnh Thảo**
Học viện Kỹ thuật quân sự, 100 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội
Email: thaopm2003@yahoo.com