

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP MÀNG POLYANILINE TRONG DUNG DỊCH CHỨA POLYVINYL ALCOHOL

Nhận bài:

05 – 02 – 2015

Chấp nhận đăng:

25 – 06 – 2015

<http://jshe.ued.udn.vn/>

Nguyễn Thị Hường

Tóm tắt: Màng polyaniline (PANI) được chế tạo thành công trên nền thép thường bằng phương pháp điện hóa. Quá trình thực hiện qua một giai đoạn trong dung dịch chứa monomer aniline, oxalic acid và polyvinyl alcohol (PVA). Nền thép ban đầu không cần phải xử lý đặc biệt nào. Màng PANI/PVA có thể kết tủa trên nền thép thường, bám dính tốt. Tính chất oxy hóa khử của màng thể hiện khá rõ trên đường cong quét thể tuần hoàn. Phổ hồng ngoại (FTIR) thu được đã thể hiện PVA đã có trong màng PANI. Kết quả phân tích ảnh chụp hiển vi điện tử quét cho thấy vi cấu trúc màng đã được cải thiện rõ khi có mặt PVA. Kết quả phân tích điện hóa cho thấy khả năng bảo vệ kim loại của màng PANI/PVA được cải thiện đáng kể khi có mặt PVA trong màng; dòng ăn mòn đã giảm nhiều, thế ăn mòn đã chuyển dịch về phía dương hơn (-0,3 V). Điều này chứng tỏ rằng màng PANI/PVA tổng hợp được đã chuyển thép vào vùng thụ động.

Từ khóa: polyaniline; polymer dẫn điện; quét thể vòng tuần hoàn; ăn mòn; polyvinyl alcohol.

1. Giới thiệu

Polymer dẫn điện là một loại vật liệu mới được nghiên cứu nhiều trong những năm gần đây. Polyaniline và polypyrrole là hai loại polymer dẫn được nghiên cứu nhiều nhất. Chúng có thể ứng dụng trong các lĩnh vực vật liệu, pin hóa học, màng phủ chống ăn mòn... [1]. Với sự phát hiện ra tính chất dẫn đặc biệt của polymer acetylyle, các nhà khoa học Hideki Shirakawa, Alan MacDiarmid và Alan Heegerne đã được nhận giải thưởng Nobel hóa học năm 2000. Đây là nền tảng quan trọng cho sự phát triển của các polymer dẫn điện khác [2].

Nghiên cứu chế tạo vật liệu để bảo vệ kim loại có ý nghĩa lớn trong thực tiễn, đặc biệt với các vùng ven biển. Tạo lớp màng hữu cơ như nhựa, sơn, composite nền polymer... che phủ bề mặt kim loại là biện pháp thường được sử dụng. Màng sẽ ngăn cách sự tiếp xúc bề mặt kim loại với môi trường gây ăn mòn. Tuy nhiên, hiệu quả bảo vệ kim loại sẽ tốt hơn nếu màng có thể tự tạo ra những phản ứng “thông minh” [3]. Có nhiều biện pháp nhằm tăng khả năng bảo vệ kim loại của màng polymer dẫn như biến tính bề mặt kim loại, biến tính lớp phủ. Biện pháp biến tính lớp phủ bằng chất hoạt động

bề mặt là cách dễ thực hiện, có thể nâng cao hiệu quả bảo vệ của màng. Màng được cải thiện các tính chất như vi cấu trúc, độ kết tinh, độ dẫn điện [3,4]. Polyvinyl alcohol (PVA) là một chất ổn định, hoạt động bề mặt, có khả năng bám dính tốt trên bề mặt kim loại nên sẽ hỗ trợ hiệu quả cho việc tạo màng PANI đồng nhất lên nền kim loại [5].

Bài báo này trình bày một số kết quả thu được khi nghiên cứu tổng hợp điện hóa màng polyaniline trong dung dịch chứa polyvinyl alcohol nhằm cải thiện tính chất lớp phủ trong bảo vệ chống ăn mòn kim loại trên nền thép thường. Lớp phủ PANI được tạo trong dung dịch chứa PVA (PANI/PVA) bằng phương pháp điện hóa.

2. Thực nghiệm

Các hóa chất chính sử dụng: monomer aniline (Sigma-Aldrich), hạt PVA (Nhật Bản), axit oxalic $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ 99.6% (Trung Quốc).

Các thiết bị nghiên cứu sử dụng: máy đo điện hóa đa năng PGS-HH10; kính hiển vi điện tử quét SEM-EDX Jeol 6490-JED 2300; máy quang phổ hồng ngoại FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy).

Dung dịch tổng hợp màng gồm: 0,15M monomer aniline; 0,2M $C_2H_2O_4$ và 0,01g/l polyvinyl alcohol (PVA). Bình điện phân hệ 3 điện cực: điện cực làm việc là vàng hoặc thép thường; điện cực đối bằng thép không gỉ dạng vòng và điện cực Ag/AgCl làm điện cực so sánh.

* Liên hệ tác giả

Nguyễn Thị Hường

Trường Đại học Sư phạm, Đại học Đà Nẵng

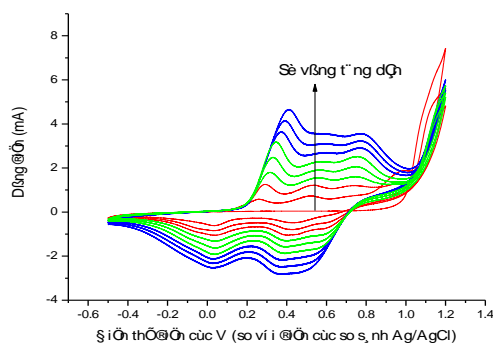
Email: huongdhsp1968@gmail.com

Điện thoại: 0905888716

3. Kết quả, thảo luận

3.1. Tổng hợp màng PANi/PVA trên điện cực Au

Để nghiên cứu tính oxi hóa khử, màng PANi/PVA được tổng hợp trên điện cực Au bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV) trong khoảng thế từ -0,5V đến +1,2V, tốc độ quét thế là 20mV/s. Đường cong CV được thể hiện trên Hình 1.



Hình 1. Đường cong CV tổng hợp màng PANi/PVA trên nền điện cực vàng

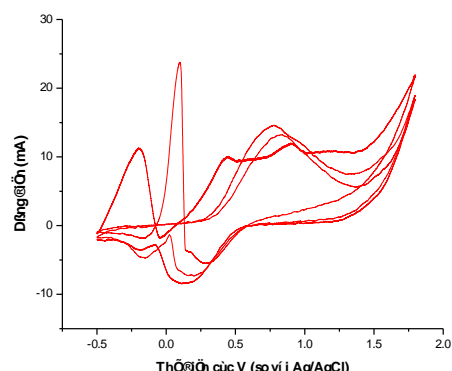
Kết quả cho thấy, trạng thái oxi hóa khử của màng thể hiện khá rõ nét: pic oxi hóa xuất hiện tại hai vị trí thế 0,25V (dạng Pernigraniline) và 0,8V (dạng Emeraldine), tương ứng là hai pic khử tại 0,5V và 0V. Như vậy, màng PANi đã được tạo ra thể hiện rõ tính oxi hóa và khử ngay cả khi có mặt PVA trong dung dịch. PVA có trong dung dịch đã không ảnh hưởng đến aniline phóng điện tạo màng [4, 5].

3.2. Tổng hợp màng PANi/PVA trên điện cực thép C

Màng PANi/PVA được tổng hợp trong điều kiện tương tự nhưng trên điện cực thép thường. Đường cong quét thế vòng tuần hoàn được thể hiện ở Hình 2.

Ở vòng quét thế đầu tiên, tại điện thế 0,2V, có thể nhận thấy sự tăng nhanh của dòng điện. Sự hòa tan mạnh anode chu kì đầu là nguyên nhân làm dòng điện tăng mạnh. Các chu kì tiếp theo dòng điện hòa tan giảm dần, chứng tỏ axit oxalic đã làm thụ động bề mặt sắt khi có mặt PVA. Các cặp pic oxi hóa - khử của màng PANi dần được thể hiện. Hiện tượng này cũng được quan sát khi không có PVA trong dung dịch [6, 7].

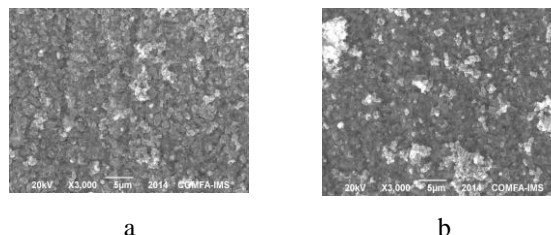
Như vậy, màng PANi/PVA có thể hình thành trực tiếp lên trên thép thường và đã thể hiện tính oxi hóa khử như màng PANi/PVA trên điện cực vàng.



Hình 2. Đường CV tổng hợp màng PANi/PVA trên điện cực thép C thường

3.3. Cấu trúc tế vi của màng PANi

Màng PANi sau khi tổng hợp trên nền thép thường được chụp ảnh SEM. Kết quả thể hiện trên Hình 3.

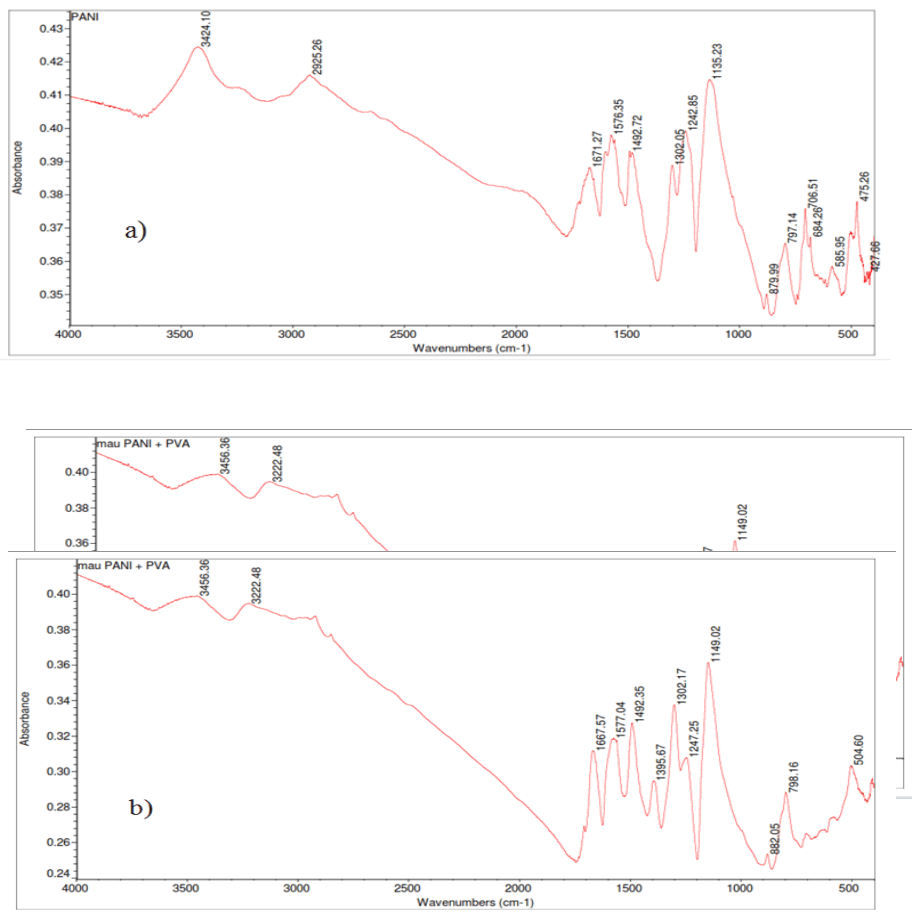


Hình 3. Ảnh SEM cấu trúc tế vi của màng trong hai trường hợp a) không có và b) có PVA

Ở Hình 3a, có thể nhận thấy rằng màng PANi đã tổng hợp khi không có mặt PVA có cấu trúc xốp hơn, những vết lõm lõm có thể nhìn thấy. Khi có mặt PVA, cấu trúc màng đã được cải thiện đáng kể. Màng mịn và đồng nhất hơn. Màng cũng không có vết nứt hay bong tróc. Từ những kết quả quan sát bề mặt màng cho thấy PVA đã tăng độ đồng nhất, độ mịn và chặt khít của màng.

3.4. Ảnh phổ hồng ngoại

Màng PANi/PVA được tổng hợp trên nền thép thường trong điều kiện tối ưu trên được bóc ra, sấy khô và phân tích phổ hồng ngoại FT-IR. Kết quả phổ của màng thu được từ 2 dung dịch được thể hiện trên Hình 4a và 4b.



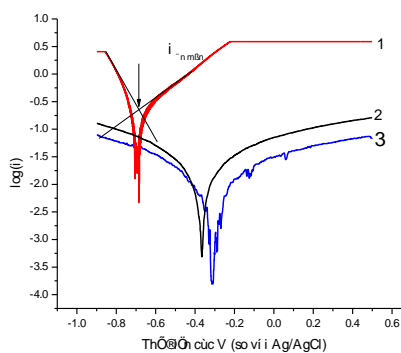
Hình 4. Phổ hồng ngoại của mẫu a) không và b) có PVA trong màng PANi

Trên phổ đồ, các dao động tại các số sóng từ 1667-1492 cm^{-1} đặc trưng cho các dao động hóa trị của liên kết N-H và C-N trong vòng thơm; tần số dao động tại 1577-1492 cm^{-1} thể hiện đặc tính của vòng Nitrobenzoic, quinoid và hướng tới hình thành trạng thái dẫn của PANi. Dải tần số dao động ở 3456-3424 cm^{-1} đặc trưng cho dao động liên kết N-H; vùng 2900-3000 cm^{-1} được gán cho liên kết C-H thơm của $\text{C}_6\text{H}_5\text{-H}$; Dao động ở 3222 cm^{-1} và 1395 cm^{-1} thể hiện sự có mặt của nhóm -C-OH và OH của PVA trong thành phần vật liệu [8,9]. Như vậy, bằng phương pháp điện hóa, chúng tôi đã tổng hợp thành công màng PANi/PVA trên điện cực thép thường. PVA đã có mặt trong màng PANi, tăng độ đồng đều của màng.

3.5.Đánh giá khả năng bảo vệ của màng PANi/PVA

Khả năng chống ăn mòn của màng PANi/PVA phủ trên nền thép thường được đánh giá trong môi trường NaCl. Đường cong phân cực Tafel ghi được của màng PANi/PVA trên nền thép thường được thể hiện ở Hình 5.

Kết quả cho thấy, màng PANi/PVA đã đẩy thế ăn mòn của thép thường dịch chuyển về phía dương hơn (từ -0,7V đến -0,3V), đồng thời dòng ăn mòn cũng có xu hướng giảm nhiều khi nền thép không có lớp phủ. Có PVA trong lớp phủ, dòng ăn mòn cũng đã giảm, thế ăn mòn cũng được dịch chuyển về phía dương hơn (đường 3). Như vậy, màng PANi/PVA đã thể hiện được khả năng bảo vệ kim loại trong môi trường ăn mòn của nước biển.



Hình 5. Đường cong Tafel của 1) thép thường; 2) màng PANi trên nền thép thường 3) màng PANi/PVA trên nền thép thường

4. Kết luận

Vật liệu tổ hợp PANi/PVA đã được tổng hợp thành công trên nền thép thường bằng phương pháp điện hóa. Quá trình oxi hóa aniline tiến hành trong dung dịch chứa 0,15M monomer aniline; 0,2 M $C_2H_2O_4$ và 0,01 g/l PVA.

Khi có mặt PVA, màng PANi có cấu trúc chặt khít hơn và đã cải thiện được khả năng chống ăn mòn của màng. Kết quả đo đường cong phân cực Tafel cho thấy màng PANi/PVA đã dịch chuyển thế ăn mòn của nền thép về phía dương hơn (đã thụ động điện cực thép) và giảm dòng ăn mòn so với mẫu không có mặt PVA.

Tài liệu tham khảo

[1] Gordon G. Wallace, Geoffrey M. Spinks, Leon A.P. Kane-Maguire, Peter R. Teasdale, Conductive Electroactive polymers, CRC Press LLC, 2000 N.W. Corporate Blvd., Boca Raton, Florida 33431.

- [2] ChemCom, Focus Article, Twenty-five years of conducting polymers, 2003.
- [3] Vale'rie Sauvant-Moynot, Serge Gonzalez, Jean Kittel, Self-healing coatings: An alternative route for anticorrosion protection, Progress in Organic Coatings 63 (2008) 307–315.
- [4] N.C.T Martins, T. Moura e Silva, M.F. Montemor, J.C.S. Fernandes, M.G.S. Ferreira, Polyaniline coatings on aluminium alloy 6061-T6: Electroynthesis and characterization, Electrochimica Acta 55 (2010) 3580–3588.
- [5] Said Sadki, Philippe Schottland, Nancy Brodie and Guillaume Sabouraud (2000), The mechanisms of pyrrole electropolymerization, Chot. Sot.: Rar, 2000, 29.283-29.
- [6] Lê Minh Đức, Lê Thị Thùy Ngân, ‘Tổng hợp điện hóa màng polyaniline/oxalate/molybdate trên nền thép thường và khả năng chống ăn mòn của màng’, Tạp chí Khoa học Công nghệ Đại học Đà Nẵng, 12 (61), 38-42, 2012.
- [7] J.L. Camalet, J.C. Lacrois, S. Aeiyaich, K. Chane-Chinh, P.C.Lacaze, , Electroynthesis of adherent polyaniline films on iron and mild steel in aqueous oxalic acid medium, Synthetic Metals 93 (1998) 133-142.
- [8] Iulia Mihai, Frédéric Addiego, David Ruch, Vincent Ball, Composite and free standing PANI-PVA membranes as flexible and stable optical pH sensor, Sensors and Actuators B 192 (2014) 769– 775.
- [9] Miroslava Trchová, Jaroslav Stejskal, Polyaniline: The infrared spectroscopy of CP nanotubes, Pure Appl. Chem., Vol. 83, No. 10, pp. 1803–1817, 2011.

SYNTHESIS OF POLYANILINE FILM IN THE SOLUTION CONTAINING POLYVINYL ALCOHOL

Abstract: Polyaniline film (PANI) was successfully synthesized on mild steel by means of the electrochemical method. This one-step process was conducted in the electrolyte that consists of monomer aniline, oxalic acid, and polyvinyl alcohol (PVA). The mild steel substrate did not need to undergo any special treatment. The PANi/PVA film could precipitate and adhere well on the mild steel. The redox property of film was clearly demonstrated on the cyclic voltammogram. The FTIR analysis showed that PVA has been doped in PANi matrix. Results from the SEM image analysis indicated that the microstructure of the PANi/PVA film was considerably improved thanks to the presence of PVA. The results of the electrochemical measurement pointed out that the corrosion current was decreased to a great extent and the corrosion potential was shifted to the more positive potential (-0.3V). This proved that the PANi/PVA film has brought the steel substrate into a passive state.

Key words: polyaniline; conductive polymer; cyclic voltammetry; corrosion; polyvinyl alcohol.