

# TỔNG HỢP VÀ ĐÁNH GIÁ ĐẶC TRƯNG SẢN PHẨM POLYANILINE TĂNG CƯỜNG BẰNG ACID DECYLPHOSPHONIC (PANI-DPA) THU ĐƯỢC TỪ TRÙNG HỢP NHỮ TƯƠNG

TS. Phan Thế Anh<sup>1,2</sup>, F.X.Perrin<sup>2</sup>

PGS.TS. Nguyễn Đình Lâm<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng

<sup>2</sup>Laboratoire MAPIEM EA 4323, SeaTech-Ecole d'ingénieurs, Université de Toulon BP

Email: ptanh@dut.udn.vn, ndlam@dut.udn.vn

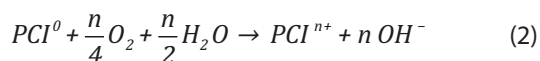
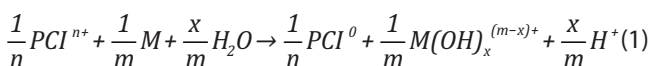
## Tóm tắt

**Việc kết hợp polyaniline (PANI) - một polymer có tính dẫn điện với một tác nhân ức chế ăn mòn đã được nghiên cứu nhằm chế tạo sơn chống ăn mòn. Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu về vật liệu polyaniline được tăng cường bằng acid decylphosphonic (PANI-DPA), một tác nhân ức chế ăn mòn thân thiện với môi trường, được tổng hợp theo 2 phương pháp trùng hợp nhũ tương nghịch và nhũ tương thuận. Quá trình tổng hợp được thực hiện ở nhiệt độ phòng với việc sử dụng ammonium peroxydisulfate (APS) làm chất oxy hóa và acid decylphosphonic (DPA) làm chất hoạt động bề mặt. Nhóm tác giả đã nghiên cứu chi tiết sự khác nhau về tính chất của sản phẩm PANI-DPA thu được từ 2 phương pháp trùng hợp nhũ tương; khảo sát cấu trúc của các thanh nano có đường kính khoảng 100 - 200nm (trong hệ nhũ tương nghịch) và nano sợi có đường kính khoảng 50 - 100nm (trong hệ nhũ tương thuận).**

**Từ khóa:** Polyaniline, acid decylphosphonic, trùng hợp nhũ tương thuận, trùng hợp nhũ tương nghịch.

## 1. Giới thiệu

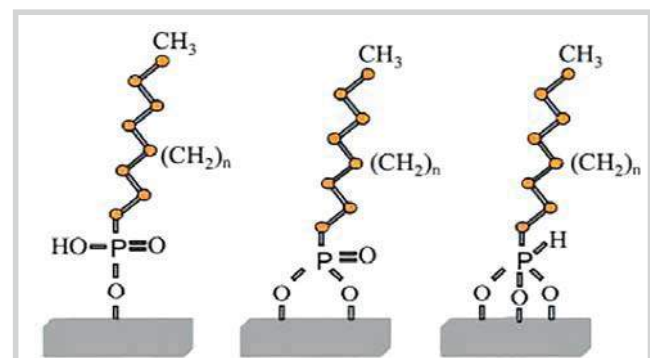
Việc kết hợp PANI - một polymer dẫn điện với một tác nhân ức chế ăn mòn acid decylphosphonic, sẽ tạo ra PANI được tăng cường (doping) bởi decylphosphonic (PANI-DPA). Vật liệu này được phối trộn vào trong sơn chống ăn mòn như là một chất độn thông minh. Chất độn polyaniline với thể oxy hóa khử cao có tác dụng bảo vệ kim loại và hoạt động như một tác nhân ức chế ăn mòn theo các phương trình phản ứng 1 và 2. Khả năng chống ăn mòn của màng sơn có chứa PANI đã được nghiên cứu chi tiết và cơ chế chống ăn mòn của loại vật liệu này đã được đề xuất [1].



Acid decylphosphonic với cấu trúc giống như một chất hoạt động bề mặt gồm một đầu ưa nước và một đầu kỵ nước. Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng các nhóm phosphonate của đầu ưa nước liên kết mạnh với các oxide kim loại bằng cách hình thành nên một liên kết bền vững M-O-P [1, 2]. Trong khi đó, các mạch alkyl dài hình thành nên một lớp mỏng ở bề mặt kim loại ngăn cản sự tấn công của các tác nhân ăn mòn được trình bày trên Hình 1 [3].

Như vậy, khi sử dụng PANI-DPA làm chất độn cho sơn chống ăn mòn, PANI vừa bảo vệ kim loại vừa cung cấp các

anion DPA khi có các hư hỏng xuất hiện trên màng sơn với việc tạo thành các lớp màng thụ động trên bề mặt kim loại bị ăn mòn và cách ly với môi trường [4]. Với vai trò là chất độn cho màng sơn thì cấu trúc hình học hay hình thái học của chất độn có ý nghĩa quan trọng trong việc tạo thành một lớp màng có tính chất cơ lý tốt, khả năng che phủ, cách ly cao, đặc biệt là khi chất độn có kích thước nano với cấu trúc dạng ống hay sợi. Khả năng phân tán của chất độn cũng là một yêu cầu quan trọng. Vật liệu nghiên cứu PANI-DPA với sự có mặt của các alkyl mạch dài trong acid decylphosphonic sẽ góp phần làm tăng khả năng phân tán của PANI trong các chất nền hữu cơ. Hàm lượng acid decylphosphonic càng nhiều thì khả năng phân tán của PANI-DPA càng cao. Bên cạnh đó, hàm lượng acid cao trong cấu trúc PANI-DPA làm tăng độ dẫn điện, giúp cho quá trình vận chuyển electron diễn ra dễ dàng trong màng



Hình 1. Sự hình thành một lớp alkylphosphonate trên bề mặt của kim loại [5]

sơn, đồng thời là nguồn dự trữ anion dôi dào phục vụ cho quá trình thụ động hóa bề mặt kim loại, nhằm nâng cao khả năng chống ăn mòn của màng sơn bảo vệ.

Trong số các polymer dẫn điện, PANI là lựa chọn hàng đầu cho việc nghiên cứu khả năng bảo vệ kim loại bởi quá trình tổng hợp dễ dàng, sản phẩm bền môi trường trong trạng thái dẫn điện, tính chất của sản phẩm hoàn toàn có thể điều chỉnh được bởi tác nhân doping và mức độ doping cũng dễ dàng được điều chỉnh bởi quá trình doping với acid, khử doping với bazơ. Tuy nhiên, khả năng ứng dụng của polymer này thường bị hạn chế do tính không nóng chảy, không hòa tan trong các dung môi thông thường [6]. Một số nghiên cứu gần đây đã tìm cách cải thiện khả năng ứng dụng của PANI bằng cách đồng trùng hợp [7], đưa nhóm thế vào vòng benzen hoặc vào vị trí của nitơ [8], phối trộn hoặc tạo composite với các polymer [9, 10] và tổng hợp PANI theo phương pháp nhũ tương [11 - 13]. Với 3 phương pháp đầu tiên sản phẩm thu được có độ dẫn điện thấp mặc dù đã cải thiện được khả năng hòa tan của PANI. Phương pháp trùng hợp nhũ tương cải thiện khả năng ứng dụng của PANI, tạo ra PANI có khối lượng phân tử cao và độ dẫn điện lớn và điều khiển được hình thái học của sản phẩm tạo thành [14]. Cả 2 hệ thống nhũ tương nghịch và nhũ tương thuận được áp dụng cho việc trùng hợp PANI. Tuy nhiên, sự khác nhau về tính chất của sản phẩm thu được vẫn chưa được nghiên cứu một cách có hệ thống. Nghiên cứu này tập trung đánh giá sự khác nhau về tính chất của sản phẩm PANI - DPA thu được từ 2 phương pháp trùng hợp nhũ tương từ các hệ nhũ tương nghịch và nhũ tương thuận, bằng các kỹ thuật phân tích phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR), phân tích nguyên tố (EDS), đo độ nhớt, độ dẫn điện, khả năng hòa tan và kính hiển vi điện tử quét (SEM).

## 2. Thục nghiệm

### 2.1. Hóa chất

Sử dụng trực tiếp aniline (99,5%) và ammonium peroxydisulfate (APS, > 98%) của Sigma-Aldrich. Nước cất được sử dụng cho quá trình tổng hợp và các mục đích khác. Các hóa chất khác được sử dụng trực tiếp mà không qua công đoạn xử lý nào. Acid decylphosphonic (DPA) được tổng hợp trong phòng thí nghiệm từ 2 nguyên liệu chính là triethyl phosphate,  $P(OEt)_3$ , (98%, Sigma-Aldrich) và 1-Bromodecane,  $C_{10}H_{21}Br$ , (98%, Sigma-Aldrich).

### 2.2. Tổng hợp PANI theo phương pháp nhũ tương nghịch (Emulsion Inverse - EI)

Hòa tan 1,11g (5mmole) DPA trong 80mL chloroforme, sau đó cho thêm 0,57g (2,5mmole) APS đã hòa tan trong

10mL nước rồi đem siêu âm đến khi thu được nhũ tương có màu trắng như sữa. Dung dịch monomer được chuẩn bị bằng cách hòa tan 0,183mL (2mmole) aniline trong 20mL chloroforme. Phản ứng trùng hợp diễn ra ở nhiệt độ phòng bằng cách cho từ từ dung dịch monomer vào hỗn hợp nhũ tương nghịch đã chứa chất oxy hóa đồng thời khuấy trộn liên tục. Trong quá trình phản ứng, hỗn hợp chuyển từ màu trắng sang màu nâu, sau đó là màu xanh lá đậm chứng tỏ PANI đã được hình thành dưới dạng muối của emeraldine (ES). Sau 24 giờ phản ứng, hỗn hợp nhũ tương nghịch được kết tủa trong 100ml acetone rồi đem lọc, rửa với 200mL nước cất và 100mL acetone cho đến khi không còn DPA trong dung dịch rửa, xác định bằng phổ hồng ngoại biến đổi Fourier. Bột PANI thu được có màu xanh lá đậm được sấy ở nhiệt độ 50°C đến khi khối lượng không đổi.

Quá trình chuyển PANI từ dạng muối (S) sang dạng bazơ (B) trong dung dịch  $NH_4OH$  0,1M với thời gian 24 giờ. Sau đó, lọc rửa PANI dạng bazơ thu được rồi sấy khô ở nhiệt độ 50°C.

### 2.3. Tổng hợp PANI theo phương pháp nhũ tương thuận (Emulsion Direct - ED)

Quá trình trùng hợp PANI theo phương pháp nhũ tương thuận được tiến hành với cùng điều kiện như trùng hợp nhũ tương nghịch. Hòa tan 1,11g (5mmole) DPA và 0,57g (2,5mmole) APS trong 80mL nước cất cho đến khi thu được một dung dịch đục, nhớt và đồng nhất. Phản ứng trùng hợp diễn ra khi cho từ từ 20mL nước chứa 0,183mL (2mmole) aniline vào dung dịch có chứa APS. Hỗn hợp chuyển từ đục sang màu nâu và cuối cùng là màu xanh lá đậm. Sau 24 giờ phản ứng, hỗn hợp nhũ tương thuận được kết tủa trong 100mL acetone rồi đem lọc, rửa với 200mL nước cất và 100mL acetone cho đến khi không còn DPA trong dung dịch rửa. Bột PANI thu được có màu xanh lá đậm được sấy ở nhiệt độ 50°C đến khi khối lượng không đổi.

### 2.4. Đánh giá đặc trưng sản phẩm

Trộn bột PANI-DPA với muối KBr rồi ép thành tấm dưới áp suất 300bar để đo phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) bằng máy Thermo Nicolet NEXUS, đo độ dẫn điện bằng máy Lucas Labs theo phương pháp 4 điểm và phân tích nguyên tố bằng EDS. Độ nhớt nội của PANI-DPA được xác định bằng cách hòa tan PANI-DPA dạng bazơ trong  $H_2SO_4$  đậm đặc rồi đo trong nhớt kế mao quản số 49533 ( $k = 0,1065mm^2/s^2$ ) ở nhiệt độ  $30 \pm 0,1^\circ C$ . Khả năng hòa tan được xác định thông qua khối lượng PANI-DPA còn lại

trên giấy lọc Whatman số 1 sau khi đã đánh siêu âm 50mg mẫu trong 5mL dung môi trong vòng 1 giờ. Cấu trúc và hình dạng của hạt PANI-DPA được xác định bởi kính hiển vi điện tử quét (SEM).

**3. Kết quả và thảo luận**

**3.1. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR)**

Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier của PANI-DPA thu được từ phương pháp nhũ tương nghịch dưới dạng muối (EI-S) và dạng bazơ (EI-B) cũng như PANI nhũ tương thuận (ED-S và ED-B) được thể hiện trên Hình 2.

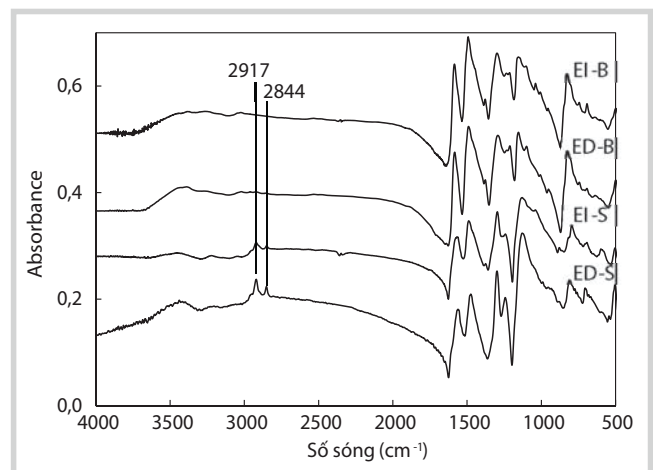
Trong các phổ hồng ngoại của EI-S và ED-S xuất hiện 2 đỉnh hấp thụ ở 2.917cm<sup>-1</sup> và 2.844cm<sup>-1</sup> đặc trưng của nhóm alkyl trong DPA. Điều này cho thấy PANI thu được từ 2 phương pháp trên đã được tăng cường bởi DPA. Cường độ của 2 đỉnh này trong EI-S nhỏ hơn trong ED-S, chứng tỏ số lượng các ion đối DPA tồn tại trong cấu trúc của EI-S nhỏ hơn so với ED-S. Các ion đối DPA này đã bị khử ra khỏi cấu trúc của PANI trong quá trình chuyển PANI từ dạng muối sang dạng bazơ trong dung dịch NH<sub>4</sub>OH 0,1M với thời gian 24 giờ nên không thấy được đỉnh đặc trưng này trong các phổ hồng ngoại của PANI dạng bazơ.

Trong các phổ hồng ngoại dạng muối của EI-S và ED-S, các đỉnh hấp thụ ở 1.569cm<sup>-1</sup> và 1.486cm<sup>-1</sup> tương ứng là dao động kéo căng của vòng quinoid (Q) và vòng benzen (B) [15 - 20]. Các đỉnh này chịu một sự dịch chuyển về phía số sóng lớn ở 1.585cm<sup>-1</sup> và 1.490cm<sup>-1</sup> trong các phổ dạng bazơ của EI-B và ED-B. Kết quả nghiên cứu của nhóm tác giả hoàn toàn phù hợp với nghiên cứu của Furukawa [21].

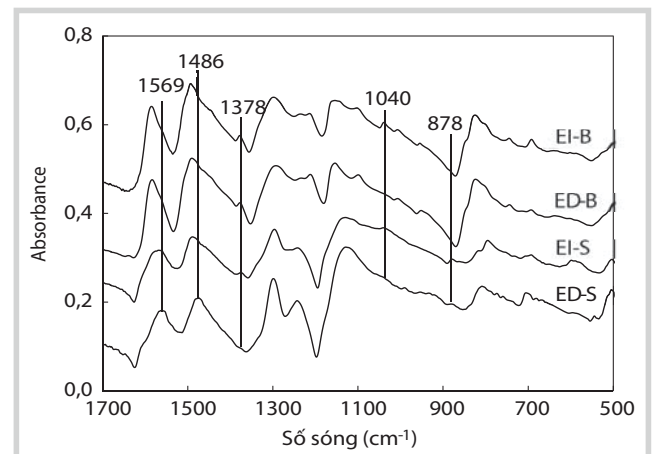
Một đỉnh nhỏ hấp thụ ở 1.378cm<sup>-1</sup> có trong phổ của EI-S nhưng không có trong phổ của ED-S do dao động kéo căng của C-N trong các vòng quinoid liên kế. Đỉnh này cũng là đỉnh đặc trưng của PANI ở dạng bazơ [22 - 24]. Kết quả này cho phép khẳng định PANI tổng hợp theo phương pháp nhũ tương nghịch dễ bị khử doping bởi nước trong quá trình rửa hơn là PANI tổng hợp theo phương pháp nhũ tương thuận.

Đỉnh hấp thụ ở 878cm<sup>-1</sup> được nhìn thấy trong các phổ của PANI dạng muối (EI-S và ED-S) nhưng lại vắng mặt trong các phổ của PANI dạng bazơ (EI-B và ED-B) được cho là đỉnh hấp thụ của ion đối HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Các ion đối này cũng bị loại bỏ trong suốt quá trình chuyển PANI từ dạng muối sang dạng bazơ. Tuy vậy, đỉnh hấp thụ ở 1.040cm<sup>-1</sup> tương ứng với dao động kéo căng của nhóm S=O được tìm thấy trong cả 2 dạng muối và bazơ của PANI nhũ

tương nghịch nhưng lại vắng mặt trong các phổ của PANI nhũ tương thuận. Sự có mặt của đỉnh này trong phổ của PANI dạng bazơ chứng tỏ nhóm sulfonate đã đính vào vòng benzen bằng liên kết cộng hóa trị của PANI thu được từ hệ nhũ tương nghịch. Như vậy, quá trình sulfon hóa dễ dàng xảy ra trong hệ thống nhũ tương nghịch hơn là trong hệ thống nhũ tương thuận. Kết quả đặc trưng này có thể được giải thích bằng nồng độ APS tại nơi diễn ra phản ứng cao hơn trong hệ thống nhũ tương

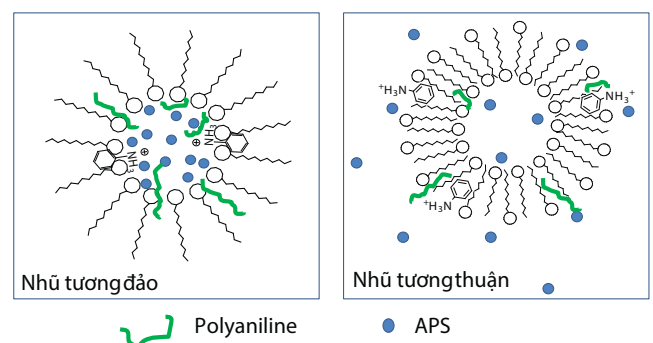


(a)



(b)

**Hình 2.** Phổ hồng ngoại (FTIR) của PANI-DPA dạng muối và dạng bazơ; (a) trong toàn vùng số sóng đo được (4.000 - 500cm<sup>-1</sup>) và (b) trong vùng từ 500 - 1.700cm<sup>-1</sup>



**Hình 3.** Sự phân bố của APS trong hệ thống nhũ tương nghịch và nhũ tương thuận

ngịch (Hình 3) về cấu tạo của các micelle trong hệ nhũ tương nghịch và nhũ tương thuận.

**3.2. Hiệu suất phản ứng, độ nhớt, độ dẫn điện và mức độ doping**

Hiệu suất của phản ứng trùng hợp, độ nhớt nội, độ dẫn điện và mức độ doping của PANI thu được theo 2 phương pháp tổng hợp được thể hiện trong Bảng 1.

Trong hệ thống nhũ tương nghịch, các giọt nước chứa đựng chất oxy hóa được bao bọc và ổn định bởi các phân tử chất hoạt động bề mặt DPA. Khi các phân tử monomer được thêm vào trong hệ thống, sẽ tiến đến bề mặt của micelle để phản ứng với các phân tử chất oxy hóa chứa đựng bên trong nhân của micelle. Trong suốt quá trình phản ứng, monomer là aniline và các oligomer tạo thành có thể tan trong pha hữu cơ liên tục, trong khi đó chất oxy hóa APS chỉ có thể tan trong pha nước phân tán. Như vậy, chỉ các oligomer ở bề mặt phân chia pha của micelle mới có cơ hội phản ứng tiếp tục với chất oxy hóa bên trong nhân micelle để tạo thành các mạch polymer dài hơn, các

oligomer còn lại sẽ bị loại bỏ trong quá trình rửa về sau, do đó hiệu suất của PANI tổng hợp theo phương pháp nhũ tương nghịch thấp hơn so với phương pháp nhũ tương thuận. Kết quả này được khẳng định thông qua màu của dung dịch nước lọc sau khi kết tủa trong acetone (Hình 4).

Độ nhớt của PANI được xác định ở dạng bazơ để tránh sự ảnh hưởng của chất doping DPA. Độ nhớt của PANI trong cả 2 phương pháp tổng hợp xấp xỉ nhau do nồng độ chất oxy hóa như nhau.

Độ dẫn điện của PANI nhũ tương thuận được xác định là 3,01S.cm<sup>-1</sup>. Giá trị này lớn hơn 10<sup>4</sup> lần so với độ dẫn điện của PANI dạng bazơ được xử lý với dung dịch acid decylphosphonic (2,3 x 10<sup>-4</sup>S.cm<sup>-1</sup>) [25]. Kết quả thực nghiệm cũng cho thấy độ dẫn điện của PANI nhũ tương nghịch (EI) thấp hơn 30 lần so với độ dẫn điện của PANI nhũ tương thuận (ED) trong cùng điều kiện tổng hợp. Kết quả này được giải thích là do mức độ doping của DPA trong hệ nhũ tương nghịch (EI) nhỏ hơn trong nhũ tương thuận (ED) (Bảng 1), mức độ doping càng lớn thì độ dẫn điện của PANI càng cao. Ngoài ra, sự có mặt của nhóm sulfonate đính vào vòng benzene cũng có thể xem là yếu tố ảnh hưởng đến độ dẫn điện. Độ dẫn điện của PANI tỷ lệ nghịch với mức độ sulfo hóa do các nhóm sulfonate có khả năng đẩy mạch ra khỏi mặt phẳng không gian, làm thay đổi hình thái sắp xếp của mạch polymer và làm giảm sự liên hợp trong PANI [26]. Điều này đã được chứng minh bởi thực tế độ dẫn điện của PANI đã sulfo hóa nhỏ hơn ít nhất 2 bậc so với PANI thông thường [27].

**Bảng 1.** Hiệu suất phản ứng, độ nhớt, độ dẫn điện và mức độ doping của PANI

Mẫu	Hiệu suất <sup>(*)</sup> (%)	Độ nhớt <sup>(**)</sup> (mL/g)	Độ dẫn điện <sup>(***)</sup> (S.cm <sup>-1</sup> )	Mức độ doping <sup>(***)</sup>
EI	75	45	0,12	57
ED	87	43	3,01	74

Ghi chú : (\*) Hiệu suất (%) = 100 x m<sub>2</sub>/m<sub>1</sub> (m<sub>1</sub> là khối lượng của PANI-bazơ và m<sub>2</sub> là khối lượng của aniline). (\*\*) Độ nhớt nội [η] của PANI ở dạng bazơ đo ở 30°C trong acid H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> đậm đặc. (\*\*\*) Tỷ lệ mol của (P + S)/N tính theo phân tích tỷ lệ thành phần nguyên tố PANI.



**Hình 4.** Phân nước lọc trong quá trình tổng hợp nhũ tương nghịch (a), nhũ tương thuận (b)

**Bảng 2.** Tỷ lệ thành phần nguyên tố của PANI

Mẫu	% C	% N	% O	% P	% S
EI-S	81,31	4,14	12,18	0,22	2,15
EI-B	80,95	14,11	4,62	0,07	0,25
ED-S	77,37	5,42	13,19	3,9	0,11
ED-B	82,75	14,15	3,03	0,06	0,01

**Bảng 3.** Khả năng hòa tan của PANI (mg/mL) trong các dung môi thông thường

Mẫu	Dung môi			
	Chloroforme	Toluene	n-heptane	Ethanol
EI-S	2,54	1,93	1,75	1,96
ED-S	4,04	2,28	2,04	2,15

**3.3. Phân tích nguyên tố**

Kết quả phân tích nguyên tố bằng EDS (Bảng 2) cho thấy cả lưu huỳnh và phosphor đều có mặt trong các mẫu PANI ở dạng muối chứng tỏ các anion sulfate, hydro sulfate hoặc sulfonate đã tham gia vào quá trình proton hóa của PANI cùng với anion của DPA. Tuy nhiên, anion đóng vai trò tăng cường (doping) chủ yếu trong PANI thu được từ nhũ tương thuận là anion của DPA trong khi đó trong PANI từ nhũ tương nghịch thì các anion tăng cường chủ yếu là các anion sulfate, hydro sulfate hoặc sulfonate. Ngoài ra, sự có mặt của lưu huỳnh trong các mẫu PANI dạng bazơ khẳng định có sự sulfo hóa trong suốt quá trình phản ứng và mức độ sulfo hóa là cao hơn trong hệ thống nhũ tương nghịch.

**3.4. Khả năng hòa tan**

Khả năng hòa tan ở nhiệt độ phòng của các mẫu PANI trong các dung môi thông thường được tổng hợp trong Bảng 3.

Khả năng hòa tan của polymer trong dung môi phụ thuộc rất lớn vào các đại lượng như: mức độ kết tinh, độ phân cực, khả năng tạo liên kết hydro nội phân tử hoặc ngoại phân tử và khả năng tạo liên kết hydro với các phân tử dung môi [28]. Việc tồn tại lực tương tác tĩnh điện ngoại phân tử và lực liên kết hydro giữa các mạch trong PANI đã ngăn cản các phân tử dung môi thấm sâu vào bên trong các bó phân tử polymer. Như vậy, các phân tử dung môi không thể phân tách các mạch PANI để hòa tan chúng. Trong trường hợp tăng cường DPA cho PANI, các phân tử DPA sẽ cản trở không gian, làm tăng khoảng cách giữa các mạch phân tử polymer, tạo điều kiện thuận lợi cho dung môi thấm sâu vào bên trong cấu trúc làm tăng khả năng hòa tan. Bảng 3 cho thấy PANI được tăng cường bởi DPA có khả năng hòa tan hoặc phân tán lớn hơn so với PANI được tăng cường bởi các acid khác hoặc PANI được gắn các nhóm thế vào vòng thơm [29, 30]. Khả năng hòa tan của PANI nhũ tương thuận lớn hơn khả năng hòa tan của PANI nhũ tương nghịch. Kết quả này có liên quan đến hàm lượng DPA trong 2 mẫu PANI. Sự có mặt của các anion DPA

trong cấu trúc mạch PANI đã cải thiện đáng kể khả năng hòa tan của polymer này, mặc dù các nhóm sulfonate đính vào vòng benzen cũng được cho là làm tăng khả năng hòa tan của PANI [29].

**3.5. Hình dạng hạt PANI dưới kính hiển vi điện tử quét (SEM)**

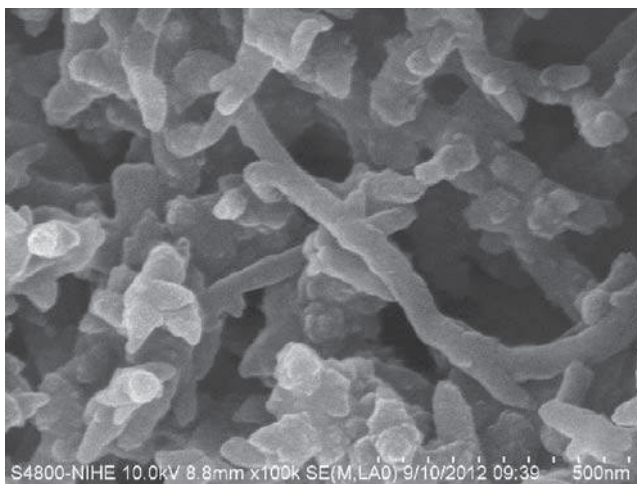
Kích thước và hình dạng của PANI được quan sát dưới kính hiển vi điện tử quét SEM (Hình 5). Với phương pháp tổng hợp nhũ tương nghịch, PANI tạo ra có hình dạng là các thanh nano với kích thước khoảng 100 - 200nm. Trong khi với cùng điều kiện tổng hợp phương pháp nhũ tương thuận lại tạo ra PANI có hình dạng là các sợi nano có tiết diện tròn với đường kính khoảng 50 - 100nm. Tuy nhiên, nồng độ của chất nhũ hóa có ảnh hưởng lớn đến hình dạng của sản phẩm tạo thành.

**4. Kết luận**

PANI-DPA với kích thước nano được tổng hợp thành công trong phòng thí nghiệm theo phương pháp trùng hợp nhũ tương. Cấu trúc của các thanh nano có đường kính khoảng 100 - 200nm (trong hệ nhũ tương nghịch) và 50 - 100nm (trong hệ nhũ tương thuận). Mức độ tăng cường (doping) các anion vào mạch phân tử của PANI thu được từ hệ nhũ tương thuận cao hơn trong hệ nhũ tương nghịch có cùng điều kiện. Tác nhân doping chủ yếu trong PANI-DPA từ nhũ tương thuận là DPA nên ảnh hưởng mạnh đến độ dẫn điện và khả năng hòa tan của sản phẩm thu được cũng như tăng cường hiệu quả chống ăn mòn của vật liệu này khi sử dụng làm chất độn trong sơn chống ăn mòn. Mức độ sulfo hóa của PANI-DPA thu được từ hệ nhũ tương nghịch cao hơn so với hệ nhũ tương thuận trong cùng điều kiện tổng hợp, cho phép đề xuất cơ chế và cấu trúc khác nhau của các micelle thu được từ các hệ nhũ tương này. Nhóm tác giả đề xuất cần tiếp tục nghiên cứu khả năng phân tán của PANI-DPA trong màng sơn và hiệu quả chống ăn mòn của màng sơn thu được để làm rõ hơn vai trò của PANI được tăng cường bởi acid decylphosphonic.

**Tài liệu tham khảo**

1. J.P.Folkers, C.B.Gorman, P.E.Laibinis, S.Buchholz, G.M.Whitesides, and R.G.Nuzzo. *Self-assembled monolayers of long-chain hydroxamic acids on the native oxide of metals*. Langmuir. 1995; 11(3): p. 813 - 824.
2. S.Marcinko, A.Y.Fadeev. *Hydrolytic stability of organic monolayers supported on TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>*. Langmuir. 2004; 20(6): p. 2270 - 2273.
3. A.Paszternák, I.Felhősi, Z.Pásztzi, E.Kuzmann,



(a)



(b)

**Hình 5.** Ảnh SEM của PANI (a) nhũ tương nghịch, (b) nhũ tương thuận

- A.Vértes, E.Kálmán, L.Nyikos. *Surface analytical characterization of passive iron surface modified by alkyl-phosphonic acid layers*. *Electrochimica Acta*. 2010; 55(3): p. 804 - 812.
4. J. E.Pereira da Silva, S.I.Córdoba de Torresi, R.M.Torresi. *Polyaniline acrylic coatings for corrosion inhibition: The role played by counter-ions*. *Corrosion Science*. 2005; 47(3): p. 811 - 822.
5. C.Queffélec, M.Petit, P.Janvier, D.A.Knight, B.Bujoli. *Surface modification using phosphonic acids and esters*. *Chemical Reviews*. 2012; 112(7): p. 3777 - 3807.
6. P.Ghosh, S.K.Siddhanta, S.R.Haque, A.Chakrabarti. *Stable polyaniline dispersions prepared in nonaqueous medium: Synthesis and characterization*. *Synthetic Metals*. 2001; 123(1): p. 83 - 89.
7. M. T.Nguyen, P.Kasai, J.L.Miller, A.F.Diaz. *Synthesis and properties of novel water-soluble conducting polyaniline copolymers*. *Macromolecules*. 1994; 27(13): p. 3625 - 3631.
8. Wen-Yue Zheng, Kalle Levon, Jukka Laakso, Jan-Eric Oesterholm. *Characterization and solid-state properties of processable n-alkylated polyanilines in the neutral state*. *Macromolecules*. 1994; 27(26): p. 7754 - 7768.
9. J.Anand, S.Palaniappan, D.N.Sathyanarayana. *Conducting polyaniline blends and composites*. *Progress in Polymer Science*. 1998; 23(6): p. 993 - 1018.
10. A. Pud, N.Ogurtsov, A.Korzenko, G.Shapoval. *Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers*. *Progress in Polymer Science*. 2003; 28(12): p. 1701 - 1753.
11. S.Xing, Y.Chu, X.Sui, and Z.Wu. *Synthesis and characterization of polyaniline in CTAB/hexanol/water reversed micelle*. *Journal of Materials Science*. 2005; 40(1): p. 215 - 218.
12. J.-E.Österholm, Y.Cao, F.Klavetter, P.Smith. *Emulsion polymerization of aniline*. *Synthetic Metals*. 1993; 55(2-3): p. 1034 - 1039.
13. Phan Thế Anh, Nguyễn Đình Lâm, F.X.Perrin. *Tổng hợp polyaniline theo phương pháp trùng hợp nhũ tương đảo*. *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Đại học Đà Nẵng*. 2011; 3(44): p. 12 - 19.
14. F.X.Perrin, Phan The Anh, Nguyen Dinh Lam. *Preparation and characterization of polyaniline in reversed micelles of decylphosphonic acid for active corrosion protection coatings*. *European Polymer Journal*. 2015; 66: p. 253 - 265.
15. Z.Ping. *In situ FTIR-attenuated total reflection spectroscopic investigations on the base-acid transitions of polyaniline*. Base-acid transition in the emeraldine form of polyaniline. *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions*. 1996; 92(17): p. 3063 - 3067.
16. J.Tang, X.Jing, B.Wang, F.Wang. *Infrared spectra of soluble polyaniline*. *Synthetic Metals*. 1988; 24(3): p. 231 - 238.
17. Miroslava Trchová, Ivana Šeděnková, Eva Tobolková, Jaroslav Stejskal. *FTIR spectroscopic and conductivity study of the thermal degradation of polyaniline films*. *Polymer Degradation and Stability*. 2004; 86(1): p. 179 - 185.
18. S.Quillard, G.Louam, J.P.Buisson, M.Boyer, M.Lapkowski, A.Pron, S.Lefrant. *Vibrational spectroscopic studies of the isotope effects in polyaniline*. *Synthetic Metals*. 1997; 84(1 - 3): p. 805 - 806.
19. S.Quillard, G.Louarn, S.Lefrant, A.G.Macdiarmid. *Vibrational analysis of polyaniline: A comparative study of leucoemeraldine, emeraldine, and pernigraniline bases*. *Physical Review B*. 1994; 50(17): p. 12496 - 12508.
20. M.Cochet, G.Louarn, S.Quillard, M.I.Boyer, J.P.Buisson, S.Lefrant. *Theoretical and experimental vibrational study of polyaniline in base forms: non-planar analysis*. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2000; 31(11): p. 1029 - 1039.
21. Y.Furukawa, F.Ueda, Y.Hyodo, I.Harada, T.Nakajima, T.Kawagoe. *Vibrational spectra and structure of polyaniline*. *Macromolecules*. 1988; 21(5): p. 1297 - 1305.
22. E.Kang. *Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states*. *Progress in Polymer Science*. 1998; 23(2): p. 277 - 324.
23. E.T.Kang, K.G.Neoh, T.C.Tan, S.H.Khor, K.L.Tan. *Structural studies of poly(p-phenyleneamine) and its oxidation*. *Macromolecules*. 1990; 23(11): p. 2918 - 2926.
24. J.-C. Chiang, A.G.MacDiarmid. *Polyaniline: Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime*. *Synthetic Metals*. 1986; 13(1 - 3): p. 193-205.
25. H.S.O.Chan, S.C.Ng, P.K.H.Ho. *Polyanilines doped with phosphonic acids: Their preparation and characterization*. *Macromolecules*. 1994; 27(8): p. 2159 - 2164.
26. Y.Şahin, K.Pekmez, A.Yıldız. *Electrochemical synthesis of self-doped polyaniline in fluorosulfonic acid/ acetonitrile solution*. *Synthetic Metals*. 2002; 129(2): p. 107 - 115.

27. J.Stejskal, R.G.Gilbert. Polyaniline. *Preparation of a conducting polymer (IUPAC Technical Report)*. Pure and Applied Chemistry. 2002; 74(5): p. 857 - 867.
28. Yong Cao, Jinjin Qiu, Paul Smith. *Effect of solvents and co-solvents on the processibility of polyaniline: Solubility and conductivity studies*. Synthetic Metals. 1995; 69(1 - 3): p. 187 - 190.
29. S.Bhadra, N.K.Singha, D.Khastgir. *Effect of aromatic substitution in aniline on the properties of polyaniline*. European Polymer Journal. 2008; 44(6): p. 1763 - 1770.
30. N.Plesu, G.Ilia, A.Pascariu, G.Vlase. *Preparation, degradation of polyaniline doped with organic phosphorus acids and corrosion essays of polyaniline-acrylic blends*. Synthetic Metals. 2006; 156(2 - 4): p. 230 - 238.

## Synthesis and characterisation of decylphosphonic acid doped polyaniline (PANI-DPA) prepared by emulsion polymerisation

Phan The Anh<sup>1,2</sup>, F.X.Perrin<sup>2</sup>, Nguyen Dinh Lam<sup>1</sup>

<sup>1</sup>University of Science and Technology-University of Da Nang

<sup>2</sup>Laboratoire MAPIEM EA 4323,

SeaTech-Ecole d'ingénieurs, Université de Toulon BP

Email: ptanh@dut.udn.vn, ndlam@dut.udn.vn

### Summary

**The combination of polyaniline (PANI), a conductive polymer, and a corrosion inhibitor has been studied to manufacture anti-corrosion coatings. This paper introduces some research results on PANI-DPA, a new material combining polyaniline with decylphosphonic acid, an environmentally friendly corrosion inhibitor, synthesised via two emulsion methods: in direct and inverse emulsions. The polymerisation was performed at room temperature by using ammonium peroxydisulfate (APS) as oxidant and decylphosphonic acid (DPA) as surfactant. The differences in the properties of synthesised PANI-DPA from the two methods were studied in detail. The structure of nano-bars (100-200nm) and nanofibres (50-100nm) were observed in the inverse emulsion and direct emulsion system, respectively.**

**Key words:** Polyaniline, decylphosphonic acid, direct emulsion polymerisation, inverse emulsion polymerisation.