

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA HÀM LƯỢNG POLYANILINE ĐẾN HIỆU QUẢ CHỐNG ẪN MÒN CỦA MÀNG SƠN

POLYANILINE SYNTHESIS AND INFLUENCE OF ITS CONTENT IN COATING ON ANTICORROSION PERFORMANCE

Phan Thế Anh, Nguyễn Đình Lâm

Trường Đại học Bách khoa, Đại học Đà Nẵng; ptanh@dut.udn.vn

Tóm tắt - Polyaniline được tăng cường tính chất dẫn điện (doping) bởi anion phosphate ($\text{PANI-H}_3\text{PO}_4$) được tổng hợp trong các điều kiện khác nhau về tính acid và trạng thái khuấy trộn của hỗn hợp phản ứng. Hiệu suất trùng hợp đạt giá trị cực đại khi polyaniline được tổng hợp với H_3PO_4 có nồng độ 0,5M và khuấy trộn. Polyaniline có cấu trúc sợi nano với đường kính trung bình khoảng 200 nm được tạo thành trong điều kiện H_3PO_4 có nồng độ 0,1M kèm theo sự khuấy trộn. Polyaniline thu được được đánh giá đặc trưng bằng phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR), phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) và kính hiển vi điện tử quét (SEM). Ảnh hưởng của hàm lượng độn polyaniline đến hiệu quả bảo vệ ăn mòn của màng sơn được khảo sát bằng phương pháp phun muối theo tiêu chuẩn ASTM B117. Các màng sơn nghiên cứu được phối trộn 0,5, 2 và 15 % khối lượng polyaniline. Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng màng sơn chứa 2% polyaniline có hiệu quả chống ăn mòn tốt nhất.

Từ khóa - polyaniline; polyaniline tăng cường anion phosphate; chống ăn mòn; polyaniline nano sợi; polyvinyl butyral

1. Giới thiệu

Lớp phủ hữu cơ đã được sử dụng từ rất lâu để bảo vệ kim loại chống lại sự ăn mòn của môi trường. Quá trình che chắn vật lý ngăn cản sự tấn công của các tác nhân ăn mòn như O_2 và H^+ được xem là hiệu ứng bảo vệ chính của các lớp phủ hữu cơ. Tuy nhiên, tất cả các lớp phủ hữu cơ không thể duy trì trạng thái bảo vệ này theo thời gian sử dụng và các tác nhân ăn mòn sẽ tiến đến bề mặt kim loại thông qua những điểm khuyết tật trên lớp phủ xuất hiện trong quá trình gia công và theo thời gian sử dụng. Vì vậy, các phụ gia, chất độn có khả năng chống ăn mòn được bổ sung vào thành phần của sơn để tăng cường tính năng chống ăn mòn. Các phụ gia, chất độn này hoạt động theo cơ chế vật lý, điện hóa hoặc trao đổi ion. Các chất độn hoạt động theo cơ chế vật lý thường có hình dạng tấm hay vảy, mục đích là làm tăng đoạn đường khuếch tán của các phân tử như oxy, nước. Các chất độn hoạt động theo cơ chế điện hóa đóng vai trò như là các chất ức chế làm chậm tốc độ ăn mòn. Còn các chất độn hoạt động theo cơ chế trao đổi ion, chúng cản trở sự vận chuyển của các ion gây ăn mòn (Cl^- , H^+ ...) đến bề mặt kim loại.

Trong những năm gần đây, các lớp phủ trên cơ sở polymer dẫn điện được xem là giải pháp hiệu quả trong việc chống ăn mòn kim loại và có khả năng thay thế cho lớp phủ có chứa Crôm (VI), một hợp chất có khả năng gây ung thư [1]. Trong số các polymer dẫn điện, polyaniline (PANI) luôn dành được sự quan tâm 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 [2], [4]. Tuy nhiên, điểm hạn chế lớn nhất của

Abstract - The phosphate doped polyaniline ($\text{PANI-H}_3\text{PO}_4$) is synthesized in various acidity and agitation conditions. The maximum yield is produced when the polyaniline is prepared in H_3PO_4 0.5M and under agitation. Polyaniline nanofibers with an average diameter of 200 nm are formed in H_3PO_4 0.1M along with agitation. The synthesized PANIs are characterized by Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TGA) and Scan Electronic Microscopy (SEM). The effect of polyaniline content on the corrosion resistance performance of coating using polyvinyl butyral as a binder is evaluated by salt spray test according to ASTM B117 Standard. The investigated coatings are loaded with 0.5, 2 and 15 wt% of polyaniline. The results demonstrate that the maximal protection efficiency is obtained with the sample containing 2% of polyaniline.

Key words - polyaniline; phosphate doped polyaniline; anticorrosion; polyaniline nanofiber; polyvinyl butyral

polymer này là chúng không có khả năng nóng chảy, không có khả năng hòa tan trong các dung môi thông thường để gia công thành một màng sơn [3]. Bằng phương pháp điện hóa người ta có thể phủ một lớp màng mỏng PANI lên các điện cực, nhưng độ bám dính của lớp màng này là rất kém. Chính những điểm hạn chế này đã làm cho khả năng ứng dụng của PANI bị thu hẹp. Trong công thức của sơn chống ăn mòn kim loại, PANI chỉ sử dụng như là một chất độn hoạt tính. Cơ chế chống ăn mòn của màng sơn có chứa polymer này đến nay vẫn đang còn là vấn đề tranh cãi. Ảnh hưởng của PANI dạng muối (trạng thái dẫn điện) hay PANI dạng base (trạng thái không dẫn điện) đến hiệu quả chống ăn mòn vẫn đang còn nhiều ý kiến trái chiều [5]. Một số cơ chế đã được đề xuất như: hiệu ứng chắn vật lý, cơ chế hấp phụ, cơ chế bảo vệ anode, sự dịch chuyển bề mặt điện hóa hay hiệu ứng ức chế của các ion đối [5], [6]. Theo các cơ chế này thì các yếu tố như hình dạng hạt, kích thước hạt, bản chất của hạt và thành phần phối trộn là những yếu tố quan trọng mang tính quyết định đến khả năng chống ăn mòn của màng sơn tạo thành.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi thay đổi điều kiện tổng hợp nhằm tạo ra các hạt PANI có hình dạng sợi ở kích thước nano. Sản phẩm tạo thành được sử dụng như là chất độn trong thành phần của sơn chống ăn mòn. Ảnh hưởng của hàm lượng PANI đến khả năng chống ăn mòn của màng sơn được khảo sát ở các mức 0,5%, 2% và 15% khối lượng. Polyvinyl butyral (PVB) được sử dụng làm chất tạo màng bởi loại polymer này có khả năng bám dính tốt và không làm thay đổi bản chất của các hạt PANI trong quá trình gia công. Các phương pháp phân tích hiện đại như: phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR), phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) hay kính hiển vi điện tử quét (SEM) được sử dụng để đánh

giá đặc trưng của PANI tạo thành. Phương pháp đo độ nhám bề mặt được sử dụng để khảo sát khả năng phân tán của các hạt PANI khi thay đổi tỷ lệ. Quá trình khảo sát hiệu quả chống ăn mòn và việc đánh giá kết quả thu được được thực hiện theo các tiêu chuẩn của ASTM.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất

Aniline ($\geq 99,5\%$), ammonium persulfate (APS) và acid photphoric ($\geq 85\%$) mua từ hãng Sigma-Aldrich được sử dụng trực tiếp không qua một công đoạn xử lý nào. Polyvinyl butyral (PVB) ($M_w = 70\,000\text{-}10\,000$) được cung cấp bởi hãng Sigma-Aldrich được sử dụng làm chất tạo màng cho sơn. Nước cất được sử dụng cho quá trình tổng hợp và các mục đích khác. Tất cả các hóa chất khác được sử dụng trực tiếp mà không qua công đoạn xử lý nào.

2.2. Tổng hợp polyaniline dạng muối

PANI- H_3PO_4 được tổng hợp theo phương pháp trùng hợp hóa học. Dung dịch A chứa 0,93g (10 mmol) aniline hòa tan trong 25 mL H_3PO_4 0,1M. Dung dịch B chứa 2,85g (12,5mmol) APS hòa tan trong 25 mL H_3PO_4 cùng nồng độ. Phản ứng trùng hợp xảy ra khi dung dịch A được trộn lẫn với dung dịch B. Phản ứng được tiến hành ở nhiệt độ phòng. Sau 24 giờ sản phẩm thu được đem lọc, rửa với dung dịch H_3PO_4 0,1M và acetone cho đến khi dung dịch nước lọc trở nên không màu và pH~7, để loại bỏ oligomer và sản phẩm phụ của phản ứng. Bột polyaniline được sấy khô dưới chân không đến khối lượng không đổi. Hình dạng và kích thước PANI được khảo sát bởi sự thay đổi điều kiện tổng hợp: nồng độ acid H_3PO_4 0,1M, 0,2M, 0,5M, 1M; có khuấy trộn (KT) và không khuấy trộn (KKT).

2.3. Tổng hợp polyaniline dạng base

PANI dạng base (PANI-base) thu được bằng cách ngâm PANI- H_3PO_4 trong dung dịch NH_4OH 0,1M trong 24 giờ để loại bỏ các ion đối ra khỏi mạch polymer. Sản phẩm sau quá trình ngâm đem lọc, rửa sạch với nước cất cho khi dung dịch nước lọc đạt pH~7. Bột thu được đem sấy khô đến khối lượng không đổi.

2.4. Các kỹ thuật đo để đánh giá đặc trưng của sản phẩm

Phổ hồng ngoại và tính chất nhiệt chỉ xác định trên mẫu PANI được tổng hợp ở nồng độ H_3PO_4 0,1M trong điều kiện có khuấy trộn. Phổ hồng ngoại được đo trên thiết bị Thermo Nicolet NEXUS bằng cách trộn PANI với muối KBr rồi ép thành tấm. Phổ được ghi trong vùng có số sóng từ 4000 đến 400 cm^{-1} với 64 lần quét và độ phân giải 4 cm^{-1} . Sự phân hủy nhiệt được xác định trên thiết bị TGA Q600 với khối lượng mẫu khoảng 10 mg. Quá trình được thực hiện dưới dòng Nitơ với lưu lượng 100 mL/phút trong khoảng nhiệt độ từ 30 đến 900°C, tốc độ nâng nhiệt 10° C/phút. Cấu trúc và hình dạng của hạt PANI được xác định bởi kính hiển vi điện tử quét (SEM).

2.5. Gia công màng sơn và đánh giá khả năng chống ăn mòn

Các tấm thép cán có kích thước 12,7 cm x 7,6 cm x 0,08 cm (Labomat) được đánh nhám bằng cách phun cát rồi tẩy dầu mỡ bằng acetone. Độ nhám bề mặt (R_z) được xác định trên thiết bị Taylor Hobson có giá trị trong khoảng 20-

25 μm . Hỗn hợp sơn được chuẩn bị bằng cách hòa tan PVB trong ethanol rồi phân tán PANI ở các tỷ lệ khác nhau sử dụng máy đánh siêu âm trong 20 phút. Màng sơn được phủ bằng cách sử dụng bar coater 200 μm , chiều dày màng sau khi sấy khô khoảng $25 \pm 3\mu m$ được xác định bằng Elcometer 456/3. Khả năng chống ăn mòn được khảo sát bằng phương pháp phun muối theo tiêu chuẩn ASTM B117. Việc đánh giá kết quả được thực hiện theo tiêu chuẩn ASTM D-610-01.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Hiệu suất trùng hợp

Hiệu suất trùng hợp được tính toán thông qua hiệu suất thu hồi sản phẩm rắn dạng muối (PANI- H_3PO_4) và hiệu suất chuyển hóa ở dạng base (PANI-base) của polyaniline với công thức như sau:

$$H = \frac{m_{tt}}{m_{lt}} \cdot 100(\%)$$

Trong đó:

m_{tt} : khối lượng PANI- H_3PO_4 hoặc PANI-base thu được;

m_{lt} : khối lượng PANI- H_3PO_4 hoặc PANI-base tính toán theo lý thuyết.

a. Dạng muối

Chúng tôi giả thiết rằng các mạch của polyaniline đã được doping hoàn toàn, tức là 2 nguyên tử Nitơ được doping bởi 1 phân tử acid photphoric. Như vậy m_{lt} được tính theo công thức: $m_{lt} = n_{An} \times M_{An} + n_{An}/2 \times M_{H_3PO_4}$.

Với công thức này hiệu suất thu hồi sản phẩm rắn tính theo PANI- H_3PO_4 được thể hiện trong Bảng 1.

Bảng 1. Hiệu suất thu hồi sản phẩm rắn tính theo PANI- H_3PO_4

Điều kiện phản ứng	m_{tt} (g)	m_{lt} (g)	H (%)
0,1M/KKT	1,42	0,90	63
0,1M/KT	1,42	1,20	84
0,2M/KT	1,42	1,21	85
0,5M/KT	1,42	1,24	87
1M/KT	1,42	1,16	82

Ta thấy hiệu suất thu hồi sản phẩm rắn đạt 63-87% khi thay đổi điều kiện tổng hợp. Khi nồng độ acid tăng lên thì hiệu suất thu hồi tăng lên và đạt giá trị cực đại 87% ở nồng độ 0,5M, sau đó giảm nhẹ. Việc tăng hiệu suất theo nồng độ acid có thể được giải thích bởi quá trình proton hóa diễn ra mạnh mẽ dẫn đến tăng quá trình oxi hóa aniline thành polyaniline. Tuy nhiên, khi nồng độ acid tăng cao thì các mạch polyaniline tạo ra có thể bị thủy phân làm đứt gãy mạch tạo thành các oligomer [7]. Các oligomer này bị loại bỏ trong quá trình rửa bằng acetone, vì vậy hiệu suất trùng hợp giảm. Hiệu suất thu hồi sản phẩm rắn trong điều kiện khuấy trộn lớn hơn khi không khuấy trộn khoảng 20%. Điều này có thể được giải thích bởi quá trình khuấy trộn làm tăng khả năng tiếp xúc và độ đồng nhất của hỗn hợp phản ứng.

b. Dạng base

Với cách tính hiệu suất theo sản phẩm dạng muối chúng ta thừa nhận rằng các mạch PANI được doping 100%. Tuy nhiên, thực tế mức độ doping của các mạch PANI là không

giống nhau và không phải chỉ có một mình ion đối của H_3PO_4 được tìm thấy trong mạch. Để chính xác hơn trong việc xác định hiệu suất trùng hợp, PANI dạng base được sử dụng cho quá trình tính toán và kết quả thu được là hiệu suất chuyển hóa của phản ứng thể hiện trong Bảng 2.

Bảng 2. Hiệu suất chuyển hóa tính theo PANI-base

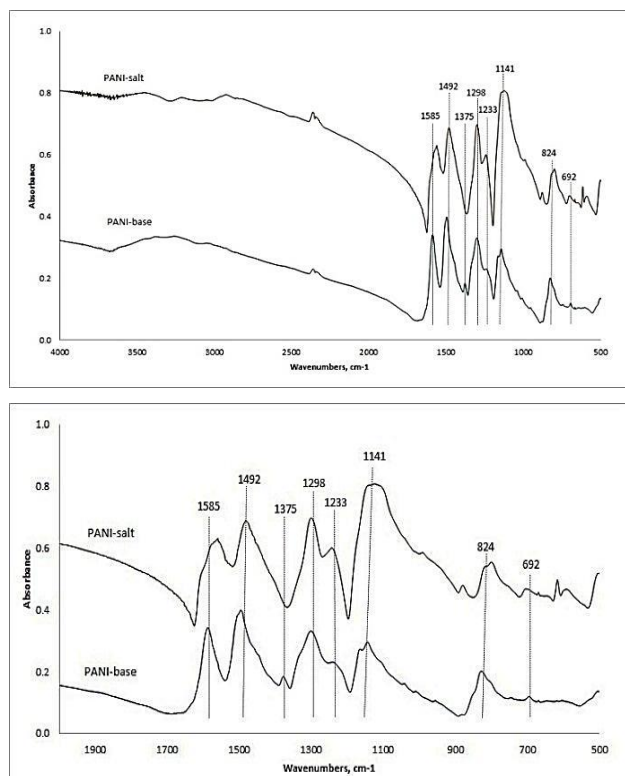
Điều kiện phản ứng	$m_{lt}^{(a)}$ (g)	m_{tt} (g)	H (%)
0,1M/KKT	0,93	0,68	73
0,1M/KT	0,93	0,80	86
0,2M/KT	0,93	0,81	87
0,5M/KT	0,93	0,84	90
1M/KT	0,93	0,82	88

(^a) m_{lt} : khối lượng aniline ban đầu

Cũng dễ dàng nhận thấy rằng hiệu suất tính theo dạng base là cao hơn khi tính theo dạng muối. Điều này là do lượng ion đối (các ion của H_3PO_4) trong mẫu thực tế nhỏ hơn 0,5 so với giả thiết ban đầu. Độ chuyển hóa của aniline thành PANI là trên trên 70%.

3.2. Phổ hồng ngoại IRTF của PANI- H_3PO_4 và PANI-base

Hình 1 biểu diễn phổ hồng ngoại của bột PANI- H_3PO_4 và PANI phân tán trong KBr.



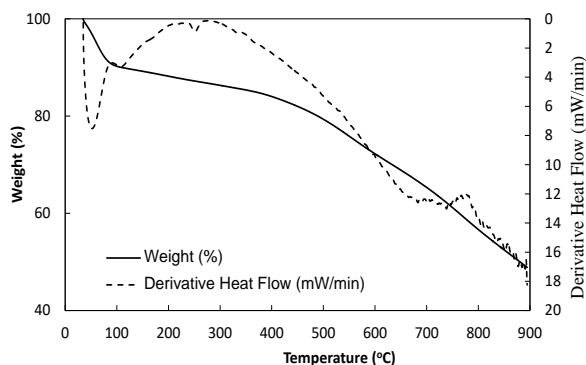
Hình 1. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier của PANI- H_3PO_4 và PANI-base

Đỉnh hấp phụ đặc trưng ở vị trí 1585cm^{-1} là dao động kéo căng của C=N và C=C trong vòng quinoid, trong khi đó đỉnh hấp phụ ở vị trí 1492cm^{-1} được cho là dao động kéo căng của liên kết C-C trong vòng benzenoid [8], [10]. Các đỉnh này dịch chuyển về phía có số sóng cao hơn trong phổ của PANI dạng muối. Hiện tượng này được giải thích là do ảnh hưởng của các ion đối trong mạch PANI. Đỉnh đặc trưng của PANI dạng base ở 1375cm^{-1} được cho là dao

động kéo căng của C-N trong các vòng quinoid liền kề [8], [11]. Đỉnh này vắng mặt trong phổ của PANI dạng muối. Đỉnh hấp phụ ở 1298cm^{-1} tương ứng với dao động kéo căng của C-N trong amine vòng bậc 2 và tương ứng với sự dịch chuyển electron π trong polymer do quá trình proton hóa [12]. Đỉnh đặc trưng của PANI dạng muối được quan sát ở vị trí 1233cm^{-1} là sự hấp thụ bức xạ do dao động kéo căng của C-N⁺ trong cấu trúc polaron [13]. Trong vùng $1036 - 1141\text{cm}^{-1}$ là dao động biến dạng của C-H nằm trong mặt phẳng của vòng. Dao động kéo căng của nhóm P=O trong acidphotphoric xuất hiện ở 1006cm^{-1} và dao động kéo căng của P-OH xuất hiện ở 938cm^{-1} [14]. Tuy nhiên các dao động này bị che khuất bởi các dao động có cường độ mạnh của mạch PANI. Đỉnh hấp phụ ở 876cm^{-1} mà chúng được nhìn thấy trong các phổ của PANI dạng muối nhưng lại vắng mặt trong các phổ của PANI dạng bazơ được cho là dao động của ion đối HSO_4^- . Dao động kéo căng của S-O được tìm thấy ở 692cm^{-1} . Trong phổ của PANI dạng base không quan sát thấy dao động ở 1040cm^{-1} của nhóm SO_3^{2-} đính vào vòng carbon như các nghiên cứu trước đây [15], [16]. Như vậy có thể thấy rằng PANI tạo ra trong điều kiện H_3PO_4 0,1M kèm theo khuấy trộn không có quá trình sulfo hóa vòng benzene, và ion đối trong mạch PANI là các ion của H_3PO_4 và H_2SO_4 tạo ra.

3.3. Tính chất nhiệt của PANI

Tính chất nhiệt của PANI dạng base được xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA). Kết quả thu được thể hiện trong Hình 2.

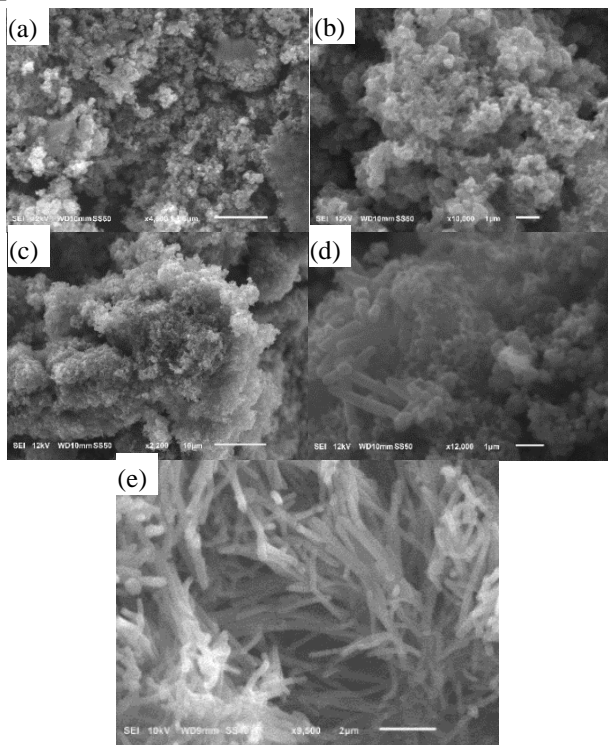


Hình 2. Giảm đồ TGA của PANI-base

Từ giảm đồ TGA ta thấy quá trình phân hủy nhiệt của PANI-base trải qua 3 giai đoạn. Giai đoạn 1 xảy ra trong khoảng nhiệt độ từ 0 đến 100°C với độ giảm khối lượng khoảng 9,4% tương ứng với quá trình bay hơi của nước có trong mẫu. Điều này được khẳng định bởi sự xuất hiện của một peak thu nhiệt trên đường DTA. Giai đoạn 2 xảy ra trong khoảng nhiệt độ từ 100 đến 400°C là quá trình phân hủy nhiệt của các mạch polyaniline có khối lượng phân tử thấp với độ giảm khối lượng khoảng 6,1%. Điều này cũng nói lên rằng polyaniline là một polymer có khả năng chịu nhiệt tốt. Quá trình phân hủy trong giai đoạn này tương ứng với một peak rộng, tỏa nhiệt trên đường cong DTA. Giai đoạn 3 tương ứng với quá trình phân hủy của các mạch PANI-base có khối lượng phân tử cao xảy ra trong khoảng nhiệt độ từ 400 đến 900°C . Khối lượng còn lại sau quá trình phân hủy nhiệt ở 900°C vẫn còn khoảng 50%. Nếu nước được loại bỏ hoàn toàn thì khối

lượng còn lại là khoảng 60%.

3.4. Hình thái học của PANI dưới kính hiển vi điện tử quét (SEM)



Hình 3. Ảnh SEM của PANI với các điều kiện tổng hợp khác nhau: (a) 0,1M/KKT, (b) 0,2M/KT, (c) 0,5M/KT, (d) 1M/KT, (e) 0,1M/KT

Kích thước và hình dạng của PANI thay đổi theo điều kiện phản ứng được quan sát dưới kính hiển vi điện tử quét (hình 3). Với nồng độ acid thấp 0,1M trong điều kiện có khuấy trộn các sợi polyaniline có kích thước khoảng 200 nm được tạo thành. Trong khi đó ở các điều kiện còn lại PANI chỉ được quan sát thấy dưới dạng hạt. Việc hình thành các sợi nano của PANI trong điều kiện pH cao được giải thích bởi quá trình hình thành các cấu trúc phenazine khi $\text{pH} > 2,5$. Sự tập hợp của các cấu trúc phenazine này dẫn đến việc hình thành các cấu trúc như hạt nano, ống nano hay sợi nano [17], [18].

3.5. Khảo sát khả năng chống ăn mòn theo hàm lượng PANI phối trộn

Trong các nghiên cứu về khả năng chống ăn mòn của màng sơn, nhựa epoxy luôn được lựa chọn làm chất tạo màng do khả năng bám dính tốt và hiệu quả trong việc ngăn cản sự khuếch tán của các tác nhân gây ăn mòn [5], [6]. Tuy nhiên khi PANI được sử dụng làm chất độn, thành phần chất đóng rắn có tính base của epoxy (thông thường là amin) có khả năng khử doping của PANI dẫn đến làm thay đổi bản chất của thành phần nghiên cứu. Chính vì vậy, trong nghiên cứu này chúng tôi sử dụng polyvinyl butyral, một loại polymer không làm thay đổi tính chất của PANI, để làm chất tạo màng. Khả năng chống ăn mòn của màng sơn được khảo sát ở các mức 0,5, 2 và 15% khối lượng PANI sử dụng và theo 2 loại: PANI- H_3PO_4 (polymer có tính ưa nước, dẫn điện) và PANI-base (polymer có tính kỵ nước, không dẫn điện). PANI dạng sợi tổng hợp trong điều kiện nồng độ H_3PO_4 0,1M có khuấy trộn được lựa chọn cho mục đích nghiên cứu

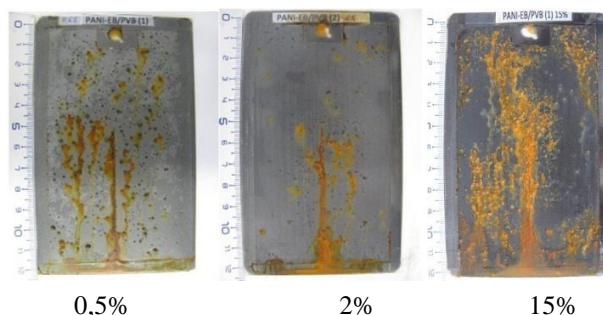
này, bởi với hình dạng sợi chúng có khả năng tăng độ bền cơ lý của màng sơn. Sau các thời gian khảo sát khả năng chống ăn mòn bằng phương pháp phun muối, kết quả phân tích mức độ hình thành các điểm ăn mòn được thực hiện theo tiêu chuẩn ASTM D-610-01 (bảng 3). Hình ảnh mẫu nghiên cứu sau 360 giờ phun muối được thể hiện trên Hình 4.

Bảng 3. Mức độ ăn mòn theo thời gian phun muối

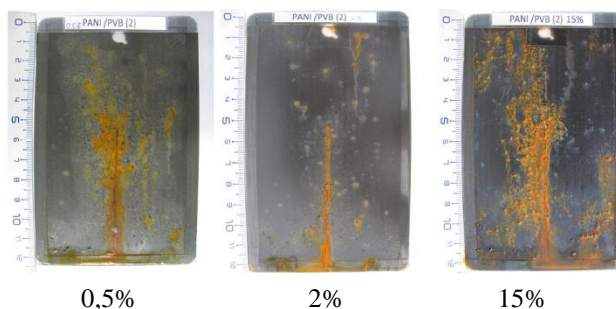
PANI (% kl)	5h	10h	24h	48h	96h	144h	240h	360h
	<i>PVB/PANI-base</i>							
0,5	10	9G	9G	9G	9G	9G	8G	7G
2	10	10	9G	9G	9G	9G	9G	8G
15	10	9G	9G	8G	8G	7G	7G	6G
	<i>PVB/PANI-H_3PO_4</i>							
0,5	10	10	10	9G	9G	9G	9G	8G
2	10	10	10	9G	9G	9G	9G	9G
15	10	10	9G	9G	8G	7G	7G	6G
	<i>PVB</i>							
0	9G	9G	8G	8G	7G	6G	5G	5G

Mức độ ăn mòn 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 và tương ứng với phần trăm ăn mòn ở bề mặt là 0, 0,03, 0,1, 0,3, 1, 3, 10, 16, 33 và 50. G thể hiện mức độ ăn mòn phân bố đều trên toàn bộ bề mặt.

PANI-base



PANI- H_3PO_4



PVB



Hình 4. Ảnh sau 360 giờ phun muối

Có thể nhận thấy rằng ảnh hưởng của bản chất hạt PANI đến hiệu quả chống ăn mòn là không rõ ràng nhưng màng sơn có chứa PANI cho phép cải thiện đáng kể khả năng chống ăn mòn. Trong thành phần của sơn hàm lượng hạt PANI phối trộn thực sự là một yếu tố quan trọng. Thực tế là màng sơn được phối trộn 15% PANI có hiệu quả chống ăn mòn kém hơn hẳn màng sơn được phối trộn 0,5 hoặc 2% PANI. Tỷ lệ phối trộn 2% PANI thể hiện hiệu quả chống ăn mòn tốt nhất. Việc giảm hiệu quả chống ăn mòn khi sử dụng một hàm lượng cao PANI được giải thích là do sự phân tán kém của thành phần này trong màng sơn, đặc biệt là khi PANI không được doping bởi các ion đối có kích thước lớn [19]. Kết quả này có thể được khẳng định thông qua việc đo độ nhám bề mặt màng sơn mà nó thể hiện rằng màng sơn chứa 15% PANI có các đại lượng R_z và R_a cao hơn màng sơn chứa 0,5 hoặc 2% PANI. Bảng 4 tổng hợp các giá trị R_z và R_a của các màng sơn khảo sát.

Bảng 4. Các đại lượng đặc trưng cho độ nhám của bề mặt

Mẫu	PANI (% kl)	R_z	R_a
PANI-base	0,5	6,38	0,92
	2	7,2	1,19
	15	10	1,5
PANI-H ₃ PO ₄	0,5	6,73	1,14
	2	7,2	1,14
	15	10,9	1,6
PVB	0	5,61	0,94

4. Kết luận

Nồng độ acid của môi trường phản ứng có ảnh hưởng mạnh đến hiệu suất trùng hợp, hình dạng hạt thu được và loại ion đối trong cấu trúc mạch PANI. Hiệu suất trùng hợp đạt giá trị cao nhất ở nồng độ acid 0,5M. Trong điều kiện tổng hợp ở nồng độ H₃PO₄ 0,1M có khuấy trộn, hạt PANI thu được có hình dạng sợi với kích thước khoảng 200 nm, ion đối được tìm thấy là các ion của H₃PO₄ và H₂SO₄ và đặc biệt là quá trình sunfo hóa vòng thơm không xảy ra ở điều kiện tổng hợp này. Kết quả phân tích nhiệt cho thấy PANI có độ bền nhiệt rất cao, vẫn còn lại khoảng 50% khối lượng mẫu sau khi nhiệt phân ở 900°C dưới N₂. Các kết quả thu được từ phương pháp phun muối thể hiện rằng màng sơn có chứa PANI cho phép cải thiện đáng kể khả năng chống ăn mòn và tỷ lệ phối trộn thích hợp là 2%. Tuy nhiên, ảnh hưởng của 2 loại PANI đến hiệu quả chống ăn mòn vẫn chưa thực sự rõ ràng và điều này cần phải được khảo sát thêm để đưa ra kết luận cuối cùng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] F. X. Perrin, "Revêtements anticorrosion obtenues par polymérisation électrochimique," *Tech. Ing.*, vol. M1720, 2007.
- [2] R. Mathew, D. Yang, B. R. Mattes, and M. P. Espe, "Effect of Elevated Temperature on the Reactivity and Structure of Polyaniline," *Macromolecules*, vol. 35, no. 20, pp. 7575–7581, Sep. 2002.
- [3] P. Ghosh, S. K. Siddhanta, S. R. Haque, and A. Chakrabarti, "Stable polyaniline dispersions prepared in nonaqueous medium: synthesis and characterization," *Synth. Met.*, vol. 123, no. 1, pp. 83–89, Aug. 2001.
- [4] Z. Wei, Z. Zhang, and M. Wan, "Formation Mechanism of Self-Assembled Polyaniline Micro/Nanotubes," *Langmuir*, vol. 18, no. 3, pp. 917–921, Feb. 2002.
- [5] G. M. Spinks, A. J. Dominis, G. G. Wallace, and D. E. Tallman, "Electroactive conducting polymers for corrosion control," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 6, no. 2, pp. 85–100, Feb. 2002.
- [6] D. E. Tallman, G. Spinks, A. Dominis, and G. G. Wallace, "Electroactive conducting polymers for corrosion control," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 6, no. 2, pp. 73–84, Feb. 2002.
- [7] Y. Cao, A. Andreatta, A. J. Heeger, and P. Smith, "Influence of chemical polymerization conditions on the properties of polyaniline," *Polymer*, vol. 30, no. 12, pp. 2305–2311, Dec. 1989.
- [8] E. Kang, "Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 23, no. 2, pp. 277–324, 1998.
- [9] Y. Furukawa, F. Ueda, Y. Hyodo, I. Harada, T. Nakajima, and T. Kawagoe, "Vibrational spectra and structure of polyaniline," *Macromolecules*, vol. 21, no. 5, pp. 1297–1305, Sep. 1988.
- [10] M. Trchová and J. Stejskal, "Polyaniline: The infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 83, no. 10, pp. 1803–1817, 2011.
- [11] E. T. Kang, K. G. Neoh, T. C. Tan, S. H. Khor, and K. L. Tan, "Structural studies of poly(p-phenyleneamine) and its oxidation," *Macromolecules*, vol. 23, no. 11, pp. 2918–2926, May 1990.
- [12] 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," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 92, no. 17, pp. 3063–3067, Jan. 1996.
- [13] S. Quillard, G. Louarn, S. Lefrant, and A. G. Macdiarmid, "Vibrational analysis of polyaniline: A comparative study of leucoemeraldine, emeraldine, and pernigraniline bases," *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 17, pp. 12496–12508, Nov. 1994.
- [14] N. V. Blinova, J. Stejskal, M. Trchová, and J. Prokeš, "Polyaniline prepared in solutions of phosphoric acid: Powders, thin films, and colloidal dispersions," *Polymer*, vol. 47, no. 1, pp. 42–48, Jan. 2006.
- [15] F. X. Perrin, T. A. Phan, and D. L. Nguyen, "Preparation and characterization of polyaniline in reversed micelles of decylphosphonic acid for active corrosion protection coatings," *Eur. Polym. J.*, vol. 66, pp. 253–265, May 2015.
- [16] F. X. Perrin, T. A. Phan, and D. L. Nguyen, "Synthesis and characterization of polyaniline nanoparticles in phosphonic acid amphiphile aqueous micellar solutions for waterborne corrosion protection coatings," *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 53, no. 13, pp. 1606–1616, Jul. 2015.
- [17] G. Ćirić-Marjanović, E. N. Konyushenko, M. Trchová, and J. Stejskal, "Chemical oxidative polymerization of anilinium sulfate versus aniline: Theory and experiment," *Synth. Met.*, vol. 158, no. 5, pp. 200–211, Mar. 2008.
- [18] G. Ćirić-Marjanović, M. Trchová, and J. Stejskal, "Theoretical study of the oxidative polymerization of aniline with peroxydisulfate: Tetramer formation," *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 108, no. 2, pp. 318–333, 2008.
- [19] G. Gupta, N. Biribilis, A. B. Cook, and A. S. Khanna, "Polyaniline-lignosulfonate/epoxy coating for corrosion protection of AA2024-T3," *Corros. Sci.*, vol. 67, pp. 256–267, Feb. 2013.

(BBT nhận bài: 27/9/2016, phản biện xong: 13/10/2016)