

TỔNG HỢP POLYANILIN HÒA TAN ĐƯỢC TRONG NƯỚC

Vũ Đình Huy và Nguyễn Thị Minh Học

Khoa Công nghệ vật liệu, Trường Đại học Bách khoa - Đại học Quốc gia TP.HCM

Đến Tòa soạn 23-12-2009

Abstract

In present study the preparation of water soluble polyaniline (sulphonate polyaniline = SPANi) by chemical method has been described. A three stage model for the formation of SPANi was carried out: In the first stage the emeraldine salt (ES) was synthesized by chemical oxidative polymerization with ammonium persulfate as an oxidant. In the second stage the emeraldine salt deprotonated by ammonium hydroxide solution to give emeraldine base (EB). In third stage SPANi was synthesized by reaction of emeraldine base with fuming sulfuric acid. The resulting SPANi was entirely soluble in water, and no precipitation was observed for a prolonged period of time. The obtained derivatives (ES, EB and SPANi) were characterized by infrared spectrum.

1. MỞ ĐẦU

Polyanilin đã được phát hiện cách nay khoảng 150 năm. Chỉ trong 20 năm gần đây, polyanilin mới được nghiên cứu nhiều, khi các nhà khoa học biết nó là một polyme có tính dẫn điện cao và không gây ô nhiễm môi trường. Nhưng tính không tan trong nước của polyanilin đã hạn chế đáng kể phạm vi ứng dụng của nó trong công nghiệp.

Ở bài báo này, chúng tôi đề nghị một quy trình hóa học mới, đơn giản để tổng hợp dạng polyanilin-biến thể, hòa tan được hoàn toàn trong nước và ổn định lâu dài trong môi trường: sulphonat polyanilin.

Kết quả khảo sát khả năng ức chế ăn mòn thép trong nước của sulphonat polyanilin đã tổng hợp, sẽ được công bố trong công trình sau.

2. THỰC NGHIỆM

Tổng hợp polyanilin hòa tan trong nước bằng phương pháp trùng ngưng hóa học gồm hai bước: Tổng hợp polyanilin dạng không tan [1 - 9]; rồi gắn nhóm ưa nước lên mạch chính của polyme [10 - 12]. Cụ thể, chúng tôi đã tổng hợp sulphonat polyanilin tan được trong nước, qua ba giai đoạn:

(1) Tổng hợp polyaniline dạng protonate: Muối emeraldine (Emeraldine salt = ES);

(2) Tổng hợp polyanilin dạng deprotonate: Bazo emeraldine (Emeraldine base = EB);

(3) Sulphonat hoá EB để tạo thành sulphonat polyanilin (SPANi).

2.1. Tổng hợp muối emeraldine (ES)

Chuẩn bị hai dung dịch: A = 100 ml dung dịch anilin $C_6H_5NH_2$ (dung môi là axit clohydric HCl 1

M); giữ ở nhiệt độ lạnh trong khoảng $-5^{\circ}C \div 5^{\circ}C$.

B = 100 ml dung dịch amonium persulfat $(NH_4)_2S_2O_8$ (dung môi là axit clohydric HCl 1 M); cũng giữ ở nhiệt độ lạnh trong khoảng $-5^{\circ}C \div 5^{\circ}C$.

Vừa khuấy vừa nhỏ từ từ dung dịch B vào dung dịch A. Hỗn hợp được tiếp tục khuấy khoảng 5 giờ. Để hỗn hợp qua đêm. Lọc sản phẩm bằng máy hút chân không. Rửa sản phẩm nhiều lần bằng nước cất cho đến khi loại bỏ hết lượng oligome và chất oxy hoá amonium persulfat còn dư. Sau đó, cho sản phẩm vào 300 ml dung dịch HCl 1M; lọc và rửa bằng axeton để loại hết nước. Sấy khô sản phẩm trong tủ sấy chân không ở $70^{\circ}C$ trong 24 giờ. ES thu được ở dạng bột mịn, màu xanh lá cây đậm (dark green). Cân khối lượng ES và tính hiệu suất quá trình tổng hợp.

2.2. Tổng hợp bazo emeraldine (EB)

Vừa khuấy vừa cho bột ES vào 400 ml dung dịch amoni hydroxyt NH_4OH 1 M. Khuấy hỗn hợp bằng máy khuấy từ ở điều kiện nhiệt độ phòng trong khoảng 3 giờ. Để hỗn hợp qua đêm; lọc bằng máy hút chân không; rửa nhiều lần bằng nước cất để loại bỏ hết dung dịch NH_4OH còn dư, sau đó rửa bằng axeton để loại bỏ hết nước. Sấy khô sản phẩm trong tủ sấy chân không ở $70^{\circ}C$ trong 24 giờ. Sản phẩm bột mịn EB có màu xanh da trời đậm (dark blue).

2.3. Tổng hợp sulphonate polyaniline (SPANi)

Cho từ từ 40 ml dung dịch oleum (axit sunfuric bốc khói) vào 2 gam bột EB. Khuấy đều hỗn hợp ở $0^{\circ}C$ trong thời gian 4 giờ cho đến khi EB tan hoàn toàn. Tiếp tục khuấy hỗn hợp trong 30 giờ ở nhiệt độ phòng bằng máy khuấy từ, để quá trình sulphonat

hóa xảy ra hoàn toàn.

Cho hỗn hợp vào dung dịch gồm metanol và nước theo tỉ lệ thể tích 80:20; khuấy đều cho đến khi xuất hiện kết tủa màu xanh. Lọc, sấy khô bằng tủ sấy chân không ở 60°C trong 24 giờ.

Cho dung dịch natri hydroxyt NaOH 0,1 M vào sản phẩm; khuấy đều cho đến khi xuất hiện dung dịch màu xanh da trời (blue solution). Dung dịch thu được hoàn toàn đồng nhất, không có kết tủa. Cô cạn gián tiếp dung dịch ở 75°C, được chất rắn SPANi chưa tinh khiết. Thâm tách SPANi bằng màng lọc cellophane, để loại bỏ hết các phân tử oligome có khối lượng phân tử nhỏ hơn 1000 g/mol và các ion (K^+ , OH^- , SO_4^{2-}) [13 - 15], theo trình tự sau: Cho chất rắn SPANi chưa tinh khiết vào túi lọc, buộc chặt hai đầu bằng sợi chỉ rồi cho túi lọc vào cốc có chứa nước cất. Sau 1 giờ, thay nước cất khác. Tiến hành thay nước 3 lần, sau đó để túi lọc qua đêm. Dung dịch sau khi thâm tách được cô cạn gián tiếp ở 75°C, thu được tinh thể SPANi tinh khiết màu xanh tím đậm (dark blue – violet).

2.4. Xác định cấu trúc ES, EB và PANi bằng phổ hồng ngoại

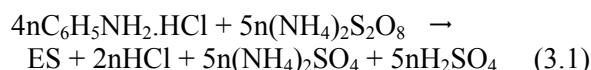
Mẫu các sản phẩm được chụp trên máy hồng ngoại FTIR BRUKER-IFS48 trong vùng bước sóng 450 - 4000 cm^{-1} . Mẫu ép viên dưới áp lực 8 kg/cm^2 với kali bromua KBr theo tỉ lệ 1 mg mẫu/200 mgKBr [16].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

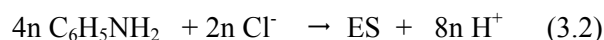
3.1. Tổng hợp muối emeraldine (ES)

Để tổng hợp ES đạt hiệu suất cao, cần xác định được tỉ lệ tối ưu giữa aniline và amonium persulfat trong môi trường axit clohydric HCl 1 M.

Phương trình tổng quát tạo thành ES từ anilin $C_6H_5NH_2$ và amoni persulfat $(NH_4)_2S_2O_8$, có thể viết:



Phương trình ion rút gọn:



Theo phương trình (3.2), khối lượng ES có thể tính được theo công thức:

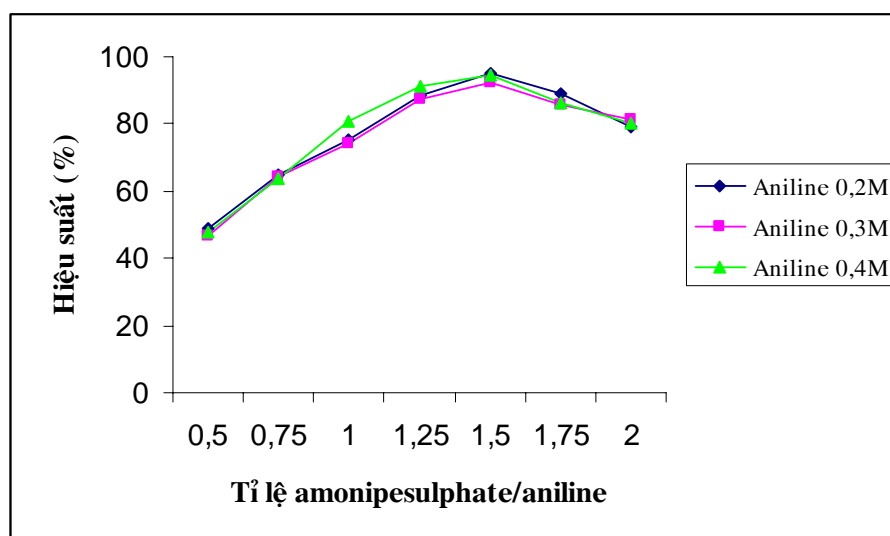
$$m_{ES} = m_{aniline} + m_{Cl^-} - m_{H^+} \quad (3.3)$$

Trong đó : m_{ES} - Khối lượng ES tương ứng với hiệu suất phản ứng 100% (g);

$m_{aniline}$ - Khối lượng anilin tham gia phản ứng theo lý thuyết (g);

m_{Cl^-} - Khối lượng ion clorua tham gia phản ứng theo lý thuyết (g);

m_{H^+} - Khối lượng ion hydro tham gia phản ứng theo lý thuyết (g).



Hình 1: Hiệu suất phản ứng tổng hợp ES phụ thuộc vào tỉ lệ amonium persulfat/anilin

Hình 1 cho thấy, hiệu suất phản ứng tổng hợp ES phụ thuộc chủ yếu vào tỉ lệ mol “amoni persulfat/anilin”; hầu như không phụ thuộc vào nồng độ riêng của anilin hoặc của amoni persulfat. Hiệu suất tổng hợp ES đạt giá trị cực đại khoảng 95% khi tỉ lệ “amoni persulfat/anilin” = 1,5/1.

Theo lý thuyết từ phương trình (3.1), tỉ lệ mol “amoni persulfat/anilin” bằng 1,25/1. Nhưng thực nghiệm cho thấy tỉ lệ mol “amoni persulfat/anilin” bằng 1,5/1 cho hiệu suất phản ứng tổng hợp ES cao nhất. Nghĩa là, cần cho dư một ít chất oxy hoá amoni persulfat so với lượng cần

thiết theo lý thuyết, để phản ứng trùng ngưng xảy ra hoàn toàn. Tỷ lệ mol nói trên không nên cao hơn 1,5; vì dư nhiều chất oxy hoá amoni persulfat có thể làm mạch polyme bị ngắt thành các oligome khối lượng phân tử nhỏ, tan trong nước [17].

Sau khi rửa, sấy, bột ES thu được có màu xanh lá cây sẫm (dark green).

3.2. Tổng hợp bazơ emeraldine (EB)

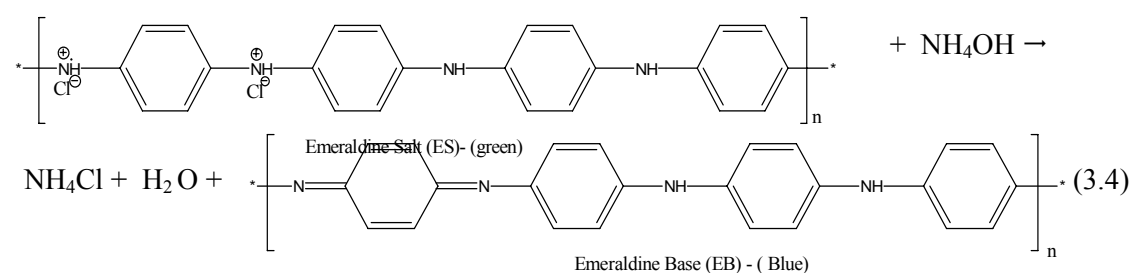
Thực ra, quá trình trên là sự loại bỏ axit clohydric HCl (còn gọi là deproton) của ES bằng dung dịch bazơ. Vì thế, phản ứng xảy ra hoàn toàn

khi dung dịch amon hydroxyt NH₄OH dư. Bột EB thu được có màu xanh da trời sẫm (dark blue), không tan trong nước.

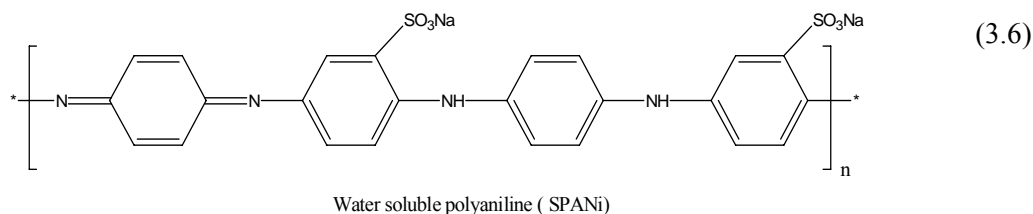
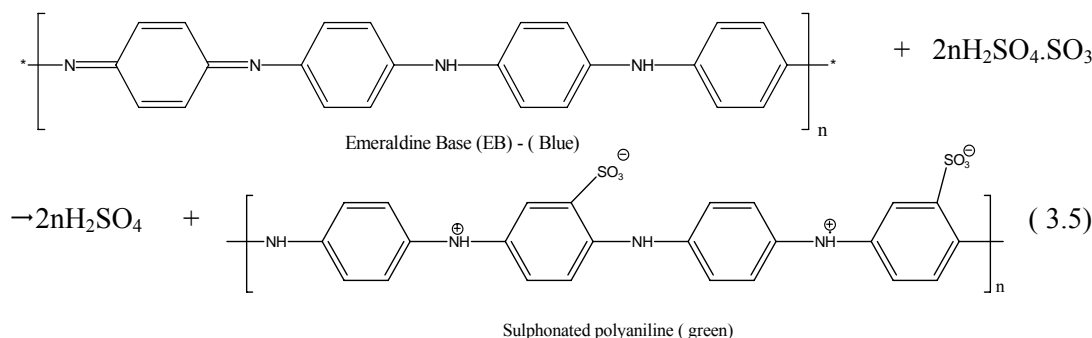
3.3. Tổng hợp SPANi tan trong nước

Để tổng hợp SPANi tan trong nước, chúng tôi sử dụng cách gắn nhóm ưa nước (-SO₃⁻) lên mạch polyme của EB. Nói cách khác, đó là quá trình sulfonat hóa EB bằng axit sunfuric bốc khói. Bằng cách này có thể sulfonat hóa được 50% số vòng benzen trong EB [10, 15].

Phương trình đầy đủ chuyển từ ES sang dạng EB như sau:



Phương trình tổng hợp SPANi được biểu diễn như sau [18]:



Nếu hiệu suất phản ứng bằng 100% thì từ phương trình (3.5) suy ra:

$$m_{\text{sulphonat polyanilin}} = m_{\text{EB}} + m_{\text{SO}_3} \quad (3.7)$$

Từ phương trình (3.6) suy ra:

$$m_{\text{SPANi}} = m_{\text{sulphonat polyanilin}} + m_{\text{NaOH}} - m_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3.8)$$

Trong đó: m_{EB} - Khối lượng EB (g) tham gia phản ứng (5) theo lý thuyết;

m_{SO₃} - Khối lượng SO₃(g) tham gia phản ứng (5) theo lý thuyết;

m_{sulphonat polyanilin} - Khối lượng polyanilin (g) sulfonat hóa được theo phản ứng (5);

m_{NaOH} - Khối lượng natri hydroxyt (g) tham gia phản ứng (6) theo lý thuyết;

m_{H₂O} - Khối lượng nước (g) tham gia phản ứng (6) theo lý thuyết.

m_{SPANi} - Khối lượng SPANi (g) tổng hợp được theo phản ứng (6);

Như vậy, nếu hiệu suất phản ứng bằng 100% thì khi sulfonat hóa 2 g m_{EB} sẽ thu được 3,14 g SPANi.

Sau thí nghiệm, chúng tôi nhận được 1,08 g sản phẩm SPANi khô, tinh khiết. Nghĩa là, hiệu suất của quá trình tổng hợp SPANi của chúng tôi đạt 34,5%; cao hơn so với hiệu suất tổng hợp SPANi của các tác giả công trình [15].

3.2. Phân tích phổ hồng ngoại (IR)

Hình 2, 3 và 4 là phổ hồng ngoại của các dạng ES, EB và SPANi tổng hợp được.

Phổ hồng ngoại trong hình 2 đã thể hiện được

vùng dao động đặc trưng của các liên kết trong phân tử polyme ES. Bao gồm:

3350,3 cm^{-1} : Dao động biến dạng N–H.

2914,0 cm^{-1} : Dao động bất đối xứng của C–H.

1561,4 cm^{-1} : Dao động biến dạng C=C.

1477,5 cm^{-1} : Biến dạng bất đối xứng C=N và dao động hóa trị C–H.

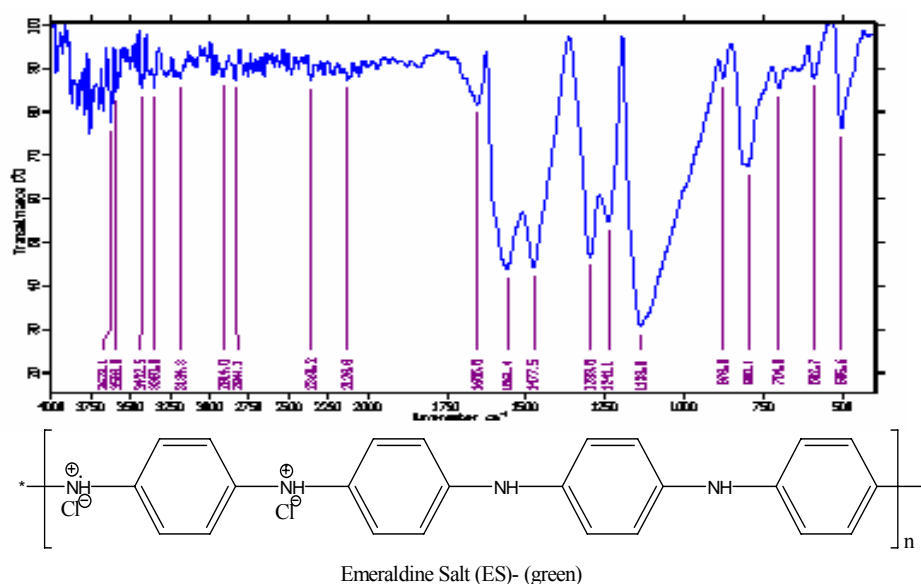
1299,5 cm^{-1} : Dao động bất đối xứng C–N và dao động hóa trị C–H.

1138,9 cm^{-1} : Dao động C–N–C

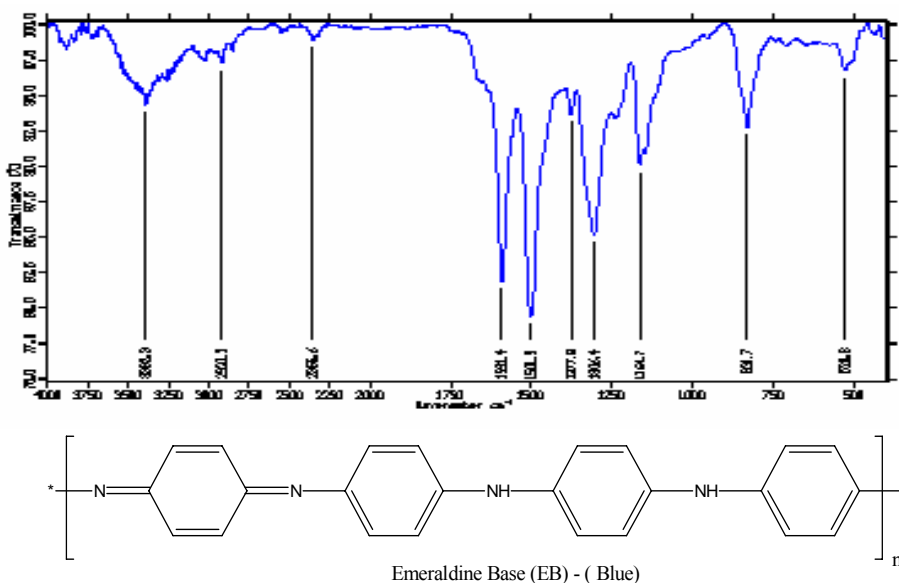
800,1 cm^{-1} : Dao động thế hai lần vị trí para của vòng benzen.

505,6 cm^{-1} : Dao động xoắn N–H.

Kết quả này phù hợp với kết quả của các tác giả [17 - 20].



Hình 2: Phổ hồng ngoại và cấu trúc của dạng ES tổng hợp được



Hình 3: Phổ hồng ngoại và cấu trúc của dạng EB tổng hợp được

Phổ hồng ngoại trong hình 3 đã thể hiện được vùng dao động đặc trưng của các liên kết trong phân tử polyme EB. Bao gồm:

3392,3 cm^{-1} : Dao động biến dạng N–H.

1591,4 cm^{-1} : Dao động biến dạng C = C.

1501,9 cm^{-1} : Dao động biến dạng bất đối xứng C=N.

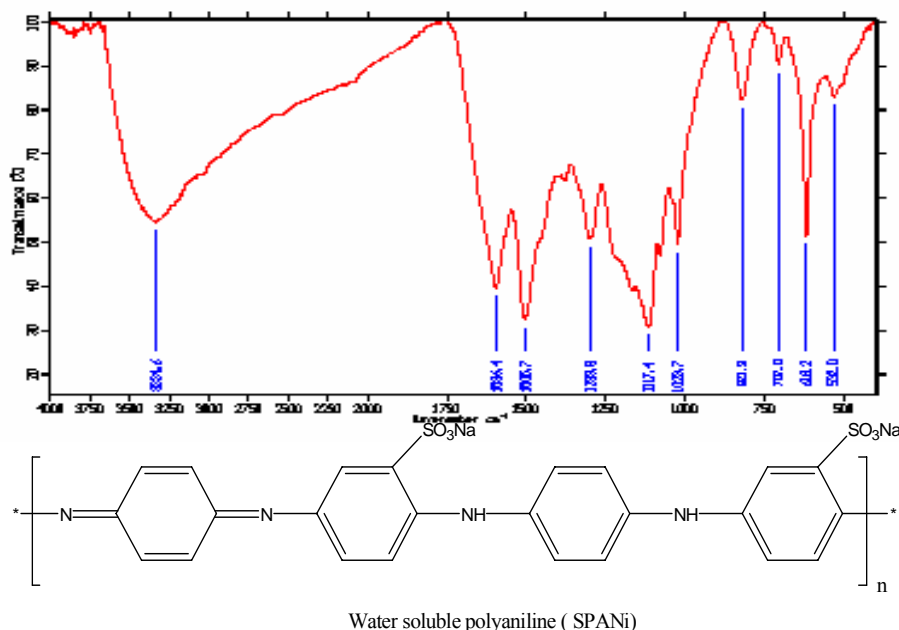
1306,4 cm^{-1} : Dao động bất đối xứng C–N và dao động hóa trị C–H.

1164,7 cm^{-1} : Dao động bất đối xứng C=N của vòng quinoid.

831,7 cm^{-1} : Dao động thể hai lần vị trí para của vòng benzen.

528,8 cm^{-1} : Dao động xoắn N–H.

Kết quả này phù hợp với kết quả của các tác giả [4, 18].



Hình 4: Phổ hồng ngoại và cấu trúc của dạng SPANi tổng hợp được

Phổ hồng ngoại trong hình 4 đã thể hiện được vùng dao động đặc trưng của các liên kết trong phân tử SPANi tan trong nước, bao gồm:

3432,5 cm^{-1} : Dao động biến dạng N–H.

1596,4 cm^{-1} : Dao động biến dạng C=C.

1505,7 cm^{-1} : Dao động biến dạng bất đối xứng C=N.

1299,8 cm^{-1} : Dao động bất đối xứng C–N và dao động hóa trị C–H

1117,4 cm^{-1} : Dao động hóa trị bất đối xứng của SO_3 .

1023,7 cm^{-1} : Dao động hóa trị đối xứng của SO_3 .

821,9 cm^{-1} : Dao động thể hai lần vị trí para của vòng benzen.

618,2 cm^{-1} : Dao động hóa trị của S–O.

535,0 cm^{-1} : Dao động xoắn N–H.

Kết quả này phù hợp với kết quả của các tác giả [18, 21].

Từ những phân tích phổ hồng ngoại nêu trên, có thể khẳng định rằng, chúng tôi thực sự đã tổng hợp được ba dạng polyanilin (ES, EB và SPANi), trong đó SPANi tan được hoàn toàn trong nước.

4. KẾT LUẬN

1. Một quy trình mới, đơn giản để tổng hợp ba dạng polyanilin theo phương pháp hóa học đã được đề nghị.

2. Ba dạng polyanilin đã tổng hợp được theo quy trình này là:

- Polyanilin dạng protonat: muối emeraldine (ES);

- Polyanilin dạng deprotonat: bazơ emeraldine (EB);

- Sulphonat polyanilin (SPANi).

3. Hiệu suất tổng hợp ES phụ thuộc chủ yếu vào tỉ lệ mol "amoni persulfat/anilin" và hầu như không phụ thuộc vào nồng độ riêng của aniline hoặc của amonium persulphate.

Ở tỉ lệ mol tối ưu "amoni persulfat/anilin" = 1,5/1, thì hiệu suất tổng hợp ES đạt 95%.

ES tổng hợp được có dạng bột màu xanh lá cây sẫm, không tan trong nước.

4. EB tổng hợp được có dạng bột màu xanh da trời sẫm, không tan trong nước.

5. Hiệu suất tổng hợp SPANi đạt 34,5%.

SPANi tổng hợp được có dạng tinh thể màu xanh tím đậm, tan hoàn toàn trong nước tạo thành dung dịch đồng nhất và ổn định trong thời gian dài.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. W. M. Sayed, T. A. Salem. *Journal of Applied Polymer Science*, 77, 1658 - 1665 (2000).
2. D. Kumar, R. Chandra. *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences*, 8, 209 - 214 (2001).
3. D. W. Hatchett, M. Josowicz, and Jiri Janata. *Journal of The Electrochemical Society*, 146, 12, 4535 - 4538 (1999).
4. A. Lodha, S. M. Kilbey II, R.V. Gregory. *Journal of Applied Polymer Science*, 82, 3602 - 3610 (2001).
5. A. L. Sharma, M. Gerard, R. Singhal, B.D. Malhotra, and S. Annapoorni. *Applied of Biochemistry & Biotechnology*, 96, 155 - 165 (2001).
6. G. I. Titelman, M. Zilberman, A. Siegmann, Y. Haba, and M. Narkis. *Journal of Applied Polymer Society*, 66, 2199 - 2208 (1997).
7. R. Singh, V. Arora, R. P. Tandon, and S. Chandra. *Journal of Materials Science*, 33, 2067 - 2072 (1998).
8. W. P. Hsu, K. S. Ho. *Journal of Applied Polymer Science*, 66, 2095 - 2101 (1997).
9. E. Segal, Y. Haba, M. Narkis, and A. Siegmann. *Journal of Applied Polymer Science*, 79, 760 - 766 (2001).
10. A Fungaro. *Sensors*, 1, 206 - 214 (2001).
11. P. Hany and E. M. Genies. *Synthetic Metals.*, 31, 369 - 373 (1998).
12. Wu Chun-Guey, Hwang Jiunn-yih and Hsu shui-Sheng. *Journal of Materials Chemistry*, 11, 2061 - 2066 (2001).
13. P. A. McCarthy, J. Huang, S. C. Yang, and H. L. Wang. *Nanocomposites*, 1, 259 - 263 (2002).
14. Woo Jin Bae, Keon Hyeong Kim, and Won Ho Jo. *American Chemical Society*, MA048829B (2005).
15. Hardy S. O. Chan, Annette J. Neuendorf, Siu-Choon Ng, Pauline M. L. Wong and David J. Young. *Chemicals of Communication*, 1327 - 1328 (1998) .
16. Nguyễn Đình Triệu. *Các phương pháp phân tích vật lý và hóa lý (tập 1)*, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội (2001).
17. T. K. Rout, G. Jha, A. K. Sign, N. Bandyopadhyay, O. N. Mohanty. *Surface & Coating Technology*, 176, 16 - 24 (2003) .
18. Manju Arora, Vandra Luthra, Ramadhar Sing, and S. K. Gupta. *Applied Biochemical and Biotechnology*, 96, 173 - 181 (2001) .
19. Rosa Vera A., Hugo Romeo B., Eduardo Ahumada. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 48(1), 1 - 14 (2003) .
20. Wei Liu, J. Kumar, S. Tripathy, K. J. Senecal. *Journal of American Chemical Society*, 121, 71 - 78 (1999).
21. C. J. Bryan. *Material Science*, 1 - 2 (2002).

Liên hệ: **Vũ Đình Huy**

Khoa Công nghệ vật liệu

Trường Đại học Bách khoa – Đại học Quốc gia TP. Hồ Chí Minh

268 Lý Thường Kiệt, quận 10, TP. Hồ Chí Minh

E-mail: huy_vudinh@yahoo.com