

BIẾN TÍNH HỮU CƠ CLAY MONTMORILONIT K10 BẰNG HỢP CHẤT AZO CÓ CHỨA NHÓM SUNFONIC AXIT

Đến Tòa soạn 29-8-2008

TÔ THỊ XUÂN HẰNG, TRỊNH ANH TRÚC, PHẠM GIA VŨ

Viện kỹ thuật nhiệt đới, Viện Khoa học và công nghệ Việt Nam

ABSTRACT

Clay montmorillonite K10 was organically modified by cation exchange reaction with methyl orange. The clay modified by methyl orange (K10DC) was characterized by infrared spectroscopy, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis and scanning electronic microscopy. The epoxy coatings containing 2% clay K10DC was prepared and the dispersion degree of clay in coating was evaluated. Structure analysis by infrared spectroscopy indicated that vibration bands at 1601 cm^{-1} and 1389 cm^{-1} characteristic of C-H bond in aromatic ring and C-N bond of methyl orange were also found in the spectra of clay K10DC. XRD analyze showed that the d_{001} spacing of clay-K10DC was 16.1 \AA . These results indicate the intercalation of methyl orange molecules between silicate layers. Thermogravimetric analyze showed that the organic content in clay K10DC was 25,3 %. SEM observation demonstrated that in clay K10DC the silicate platelets are better separated than in pristine clay. XRD analyze results indicated that epoxy coating containing 2 % clay K10DC was intercalated nanocomposite.

I - MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây vật liệu polyme clay nanocompozit thu hút được sự quan tâm rất lớn của các cơ sở nghiên cứu cũng như sản xuất. Chỉ với lượng rất nhỏ clay hữu cơ (3 - 5%) đã làm tăng đáng kể các tính năng của vật liệu như độ bền kéo, khả năng chịu nhiệt chống cháy, khả năng che chắn, bảo vệ chống ăn mòn [1 - 8].

Clay hữu cơ thường được chế tạo từ clay montmorillonite là loại có khả năng trao đổi ion cao bằng phản ứng trao đổi ion với các loại cation ankylamonium. Trong các công trình trước đây chúng tôi đã nghiên cứu biến tính hữu cơ clay bằng ức chế ăn mòn là một amin có chứa các nhóm photphonat nhằm ứng dụng trong lớp phủ nanocompozit bảo vệ chống ăn mòn cho thép cacbon [9, 10]. Các kết quả thu được cho thấy clay-ATMP có khả năng tương tác và tạo màng bảo vệ trên bề mặt thép. Sự có

mặt của clay biến tính bằng triaminophotphonic axit ở nồng độ 2 % đã tăng đáng kể khả năng bảo vệ chống ăn mòn của màng epoxy.

Trong công trình này chúng tôi nghiên cứu hữu cơ hoá clay K10 bằng metyl da cam là hợp chất azo có chứa nhóm chức sunfonic axit — SO_3H , nhằm ứng dụng clay hữu cơ trong lớp phủ bảo vệ chống ăn mòn. Clay được hữu cơ hoá bằng phản ứng trao đổi ion. Cấu trúc của clay hữu cơ chế tạo được phân tích bằng phổ hồng ngoại, phổ nhiễu xạ X và kính hiển vi điện tử quét. Khả năng phân tán của clay biến tính trong nền epoxy được đánh giá bằng phổ nhiễu xạ tia X.

II - THỰC NGHIỆM

1. Nguyên liệu

+ Clay montmorillonit sử dụng là clay K10 của hãng Sigma-Aldrich.

+ Metyl da cam là loại PA của Trung Quốc.

2. Hữu cơ hoá clay bằng metyl da cam [9]

Clay K10 (10 g) được phân tán trong nước cất bằng máy khuấy từ, cho thêm 0,5 ml axit clohydric bão hoà và 7 g metyl da cam vào, khuấy tiếp trong 24 giờ ở nhiệt độ phòng. Clay hữu cơ hoá được tách ra và rửa bằng nước cất cho đến khi không còn ion Cl^- (thử bằng ion bạc). Clay biến tính được sấy trong chân không ở nhiệt độ 40°C trong 2 ngày.

3. Phương pháp phổ hồng ngoại

Cấu trúc của clay trước và sau khi hữu cơ hoá được phân tích bằng phổ hồng ngoại trên máy Nicolet Nexus 670 ở vùng bước sóng từ 4000 cm^{-1} đến 400 cm^{-1} của Viện Kỹ thuật nhiệt đới. Clay được đo với dạng ép viên với KBr.

4. Phổ nhiễu xạ tia X

Phổ nhiễu xạ tia X của clay được đo trên máy Siemen D5000 sử dụng tia nhiễu xạ CuK_α có bước sóng $\lambda = 1,5416\text{ \AA}$.

5. Phương pháp phân tích nhiệt

Giản đồ phân tích nhiệt của clay được đo trên máy phân tích nhiệt Shimadzu TGA-50M tại phòng phân tích nhiệt, Viện Hóa, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Tốc độ tăng nhiệt là $10^\circ\text{C}/\text{phút}$ trong khoảng $0-700^\circ\text{C}$.

6. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét

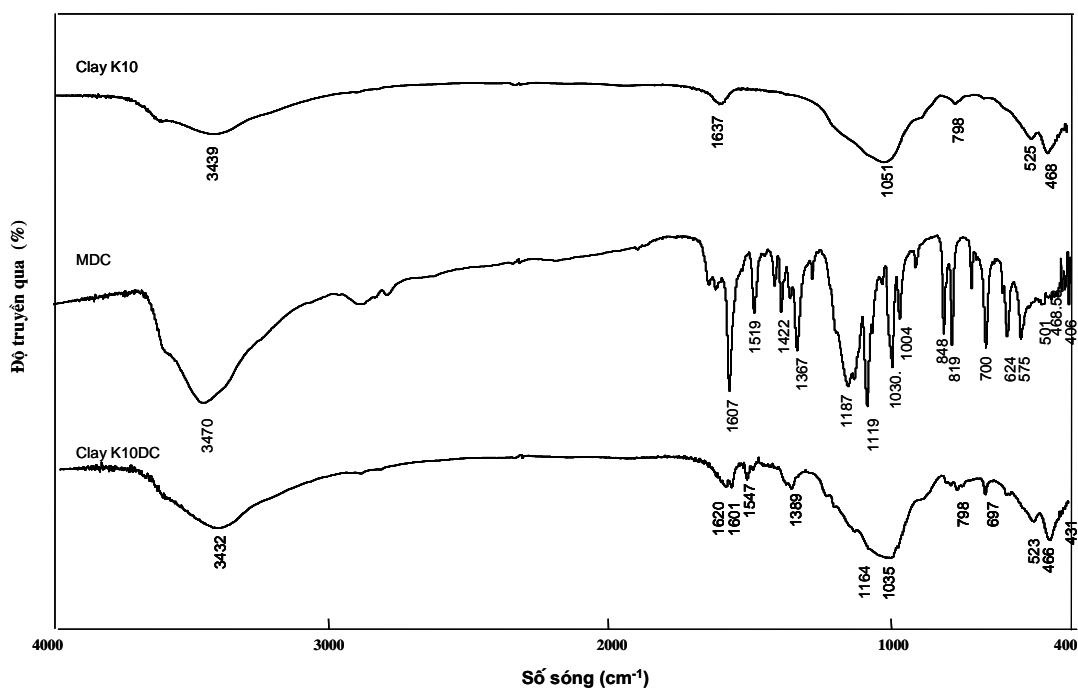
Cấu trúc của các hạt clay và bề mặt của lớp phủ được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy HITACHI S4800 tại Viện Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Clay K10 được biến tính bằng metyl da cam nhờ phản ứng trao đổi cation giữa clay và metyl da cam. Cấu trúc của clay trước và sau khi biến tính được phân tích bằng phổ hồng ngoại, phổ nhiễu xạ tia X, phân tích nhiệt và kính hiển vi điện tử quét.

1. Phổ hồng ngoại

Hình 1 trình bày phổ hồng ngoại của clay K10, metyl da cam (MDC), clay K10 biến tính metyl da cam (clay K10DC).



Hình 1: Phổ hồng ngoại của clay K10, metyl da cam (MDC) và clay K10DC

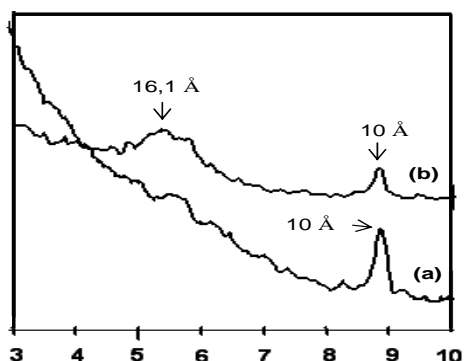
Trên phổ hồng ngoại, ta thấy rõ clay K10 có các pic đặc trưng của liên kết Mg-O, Al-O, và Si-O tương ứng tại vùng 468 cm^{-1} , 525 cm^{-1} và 1051 cm^{-1} [11]. Metyl da cam có các pic đặc trưng cho các liên kết S=O tại 1187 cm^{-1} , dao động khung benzen tại 1607 cm^{-1} và liên kết C-N tại 1367 cm^{-1} .

Phổ hồng ngoại của K10DC cũng có các pic đặc trưng cho clay tại 466 cm^{-1} (Mg-O), 523 cm^{-1} (Al-O) và 1035 cm^{-1} (Si-O). Ngoài ra các pic đặc trưng cho dao động khung vòng benzen, và liên kết C-N cũng xuất hiện tại 1601 cm^{-1} và 1389 cm^{-1} trên phổ K10DC.

Kết quả phân tích bằng phổ hồng ngoại cho thấy metyl da cam đã được chèn vào trong clay K10.

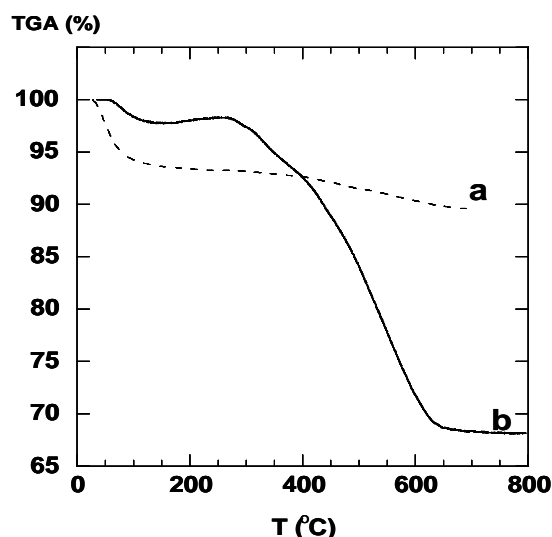
2. Phổ nhiễu xạ tia X

Khoảng cách lớp của clay K10 trước và sau khi biến tính metyl da cam được phân tích bằng phổ nhiễu xạ tia X. Hình 2 trình bày phổ nhiễu xạ tia X của clay K10 và K10DC. Ta thấy với clay ban đầu K10 có pic tại tương ứng với khoảng cách lớp 10 \AA đặc trưng cho cấu trúc mica và pic tương ứng với khoảng cách lớp $14,7\text{ \AA}$ đặc trưng cho cấu trúc smectit trong clay. Với clay biến tính K10DC ta thấy pic tương ứng với khoảng cách 10 \AA và pic tương ứng với khoảng cách lớp là $16,1\text{ \AA}$. So với clay K10 ban đầu cấu trúc mica vẫn giữ nguyên và cấu trúc smectit có sự tăng khoảng cách lớp từ $14,7\text{ \AA}$ lên $16,1\text{ \AA}$. Các kết quả này cho thấy metyl da cam đã chèn một phần vào giữa các lớp silicat trong cấu trúc smectit của clay làm tăng khoảng cách lớp, nhưng cấu trúc mica không thay đổi.



Hình 2: Phổ nhiễu xạ tia X của K10 (a) và của K10DC (b)

Hàm lượng hữu cơ trong clay biến tính được xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt. Giản đồ phân tích nhiệt của clay K10 và K10DC được trình bày trên hình 3.



Hình 3: Giản đồ phân tích nhiệt của clay K10 (a) và clay K10DC (b)

Đồ thị của clay K10 cho thấy trong khoảng nhiệt độ từ 20°C cho tới 100°C có sự giảm khối lượng là $5,7\%$, đây là quá trình bay hơi nước hấp thụ trong clay. Từ 100°C đến 220°C có sự giảm khối lượng là 1% tương ứng với sự mất nước ở dạng ngậm nước của ion Na^+ . Từ 220°C đến 643°C có giảm khối lượng là $3,7\%$ tương ứng với sự mất hydroxyl của clay.

Giản đồ phân tích nhiệt của clay K10DC cho thấy ở khoảng nhiệt độ từ 20°C đến 100°C có sự giảm khối lượng là $1,9\%$ xảy ra do quá trình bay hơi nước hấp thụ trong clay K10DC. Trong khoảng nhiệt độ từ 200°C đến 650°C có sự giảm khối lượng là 29% tương ứng với sự phân hủy thành phần hữu cơ và mất hydroxyl của clay. Trong khi với mẫu clay K10 sự giảm khối lượng tương ứng với mất hydroxyl là $3,7\%$. Như vậy hàm lượng hữu cơ trong clay K10DC là $25,3\%$. Các kết quả phân tích nhiệt phù hợp với kết quả phân tích hồng ngoại và phổ XRD ở trên.

Kính hiển vi điện tử quét (SEM)

Cấu trúc hình thái học của clay K10 trước và sau khi biến tính được quan sát bằng kính hiển

vi điện tử quét (SEM). Hình 4 trình bày ảnh SEM của clay K10 và clay K10DC

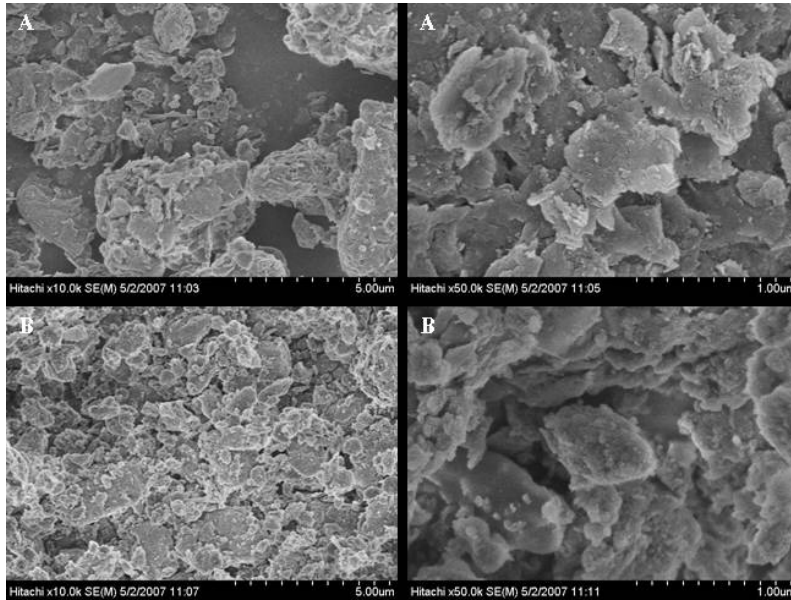
Ảnh SEM cho thấy các mẫu clay có cấu trúc lá, với mẫu clay K10 các hạt clay co cụm nhau, trong khi với clay biến tính K10DC các hạt clay tách nhau hơn.

Khả năng phân tán của clay K10DC trong nền epoxy

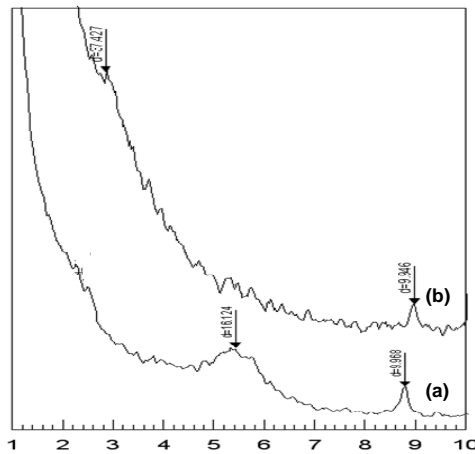
Màng epoxy chứa 2% clay K10DC được chế tạo và đánh giá khả năng phân tán của

clay K10DC trong màng sơn epoxy bằng phổ nhiễu xạ tia X. Hình 5 trình bày phổ nhiễu xạ tia X của clay K10DC và màng sơn epoxy chứa 2 % clay K10DC.

Qua phổ nhiễu xạ tia X của clay K10DC có các pic đặc trưng cho khoảng cách lớp tại 10 Å và 16,1 Å. Với màng sơn epoxy chứa 2% clay K10DC có pic đặc trưng tương ứng với khoảng cách lớp là 10 Å và pic 37,4 Å. Phổ trên cho thấy trong màng sơn chứa clay K10DC, epoxy đã chèn vào giữa các lớp silicat của clay làm khoảng cách tăng lên 37 Å.



Hình 4: Ảnh SEM của clay K10 (A) và clay K10DC (B)



Hình 5: Phổ nhiễu xạ tia X của clay K10DC và màng epoxy chứa 2 % clay K10DC

Như vậy kết quả phân tích phổ nhiễu xạ tia X cho thấy màng epoxy chứa clay K10DC là màng clay nanocomposit dạng xen lớp. Từ các kết quả trên cho thấy clay K10DC có thể ứng dụng được trong chế tạo màng clay epoxy nanocomposit.

IV - KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu hữu cơ hoá clay montmorilonit K10 bằng hợp chất azo có chứa nhóm sunfonic axit (metyl da cam). Kết quả phân tích hồng ngoại và phổ nhiễu xạ tia X cho thấy các phân tử metyl da cam đã chèn vào giữa các tấm silicat trong clay và khoảng cách lớp đã tăng lên 16,1 Å. Clay K10DC có các cấu trúc lá, phân tán, tách nhau hơn clay ban đầu. Kết quả phân tích nhiệt cho thấy hàm lượng hữu cơ chiếm 25,3% trong clay K10DC.

Đã chế tạo màng epoxy chứa 2% clay K10DC. Kết quả thu được cho thấy màng thu được là màng clay nanocomposit dạng xen lớp. Các kết quả trên cho thấy có thể ứng dụng clay K10DC trong chế tạo màng epoxy clay nanocomposit làm lớp phủ bảo vệ kim loại.

Lời cảm ơn: Công trình này được hoàn thành với sự hỗ trợ kinh phí của Chương trình Nghiên cứu Cơ bản của Nhà nước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Yeh. J-M, Liou S-J. Chem. Mater., Vol. 13 (3), 1131 (2001).
2. L. F. Batenburg, H. Fischer. e-Polymers, 2001, no. T_001.
3. To Thi Xuan Hang, Trinh Anh Truc, Vu Ke Oanh, Junkyung Kim, Nguyen Duc Nghia The Second International Workshop on Nanophysics and Nanotechnology (IWONN'04), 22-23/10/2004 Hanoi. P1-19, 237-240.
4. Cox, H., et al., Nanocomposite systems for automotive applications. Presented at 4th World Congress in Nanocomposites, EMC, San Francisco, 1-3 September 2004.
5. Chenggang Chen, Mohammad Khobaib, David Curliss. Progress in Organic Coatings, 47, 376 - 383 (2003).
6. H. Liu, W. Zhang, S. Zheng. Polymer 46 (2005) 157-165.
7. C. Ding, D. Jia, H. He, B. Guo, H. Hong. Polymer Testing, 24, 94 - 100 (2005).
8. R. Wagener, T. J. G. Reisinger. Polymer, 44, 7513 - 7518 (2003).
9. Tô Thị Xuân Hằng, Trịnh Anh Trúc, Trương Hoài Nam, Nguyễn Đức Nghĩa. Tạp chí Hóa học T. 45 (1), 28 - 32 (2007).
10. To Thi Xuan Hang, Trinh Anh Truc, Truong Hoài Nam, Vu Ke Oanh.. Surface & Coatings Technology, 201, 7408 - 7415 (2007).
11. J. Madejová. Vibrational Spectroscopy, 31, 1 - 10 (2003).