

## NGHIÊN CỨU HỮU CƠ HÓA CLAY TUY PHONG BẰNG AXIT AMINOTRIMETYLPHOTPHONIC

Đến Tòa soạn 11-4-2006

TÔ THỊ XUÂN HẰNG<sup>1</sup>, TRỊNH ANH TRÚC<sup>1</sup>, TRƯỜNG HOÀI NAM<sup>1</sup>, NGUYỄN ĐỨC NGHĨA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Viện kỹ thuật nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

<sup>2</sup>Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

### SUMMARY

Clay montmorillonite from Tuy Phong with the cation exchange capacity of 90-120 meq/100 g was organically modified by cation exchange reaction with acid aminotrimethylphosphonic. The clay modified was characterized by infrared spectroscopy, X-ray diffraction and scanning electronic microscopy. The corrosion protection ability of modified clay was evaluated by corrosion potential measurement. Structure analyze by infrared spectroscopy indicated that characteristic vibration bands showed at 1464  $\text{cm}^{-1}$  and 2960  $\text{cm}^{-1}$  (C-H) of ATMP were also found in the spectra of clay-ATMP. XRD analyze showed that the  $d_{001}$  spacing of clay-ATMP was about 3,19 higher then that of pristine clay. These results indicate the intercalation of ATMP molecules between clay layers. SEM observation demonstrated that in clay-ATMP the silicate platelets are better separated then in pristine clay. Electrochemical measurements of corrosion potential indicated that in clay-ATMP solution the corrosion potential of steel electrode was higher the in clay solution and it is closed to the one of ATMP solution. A protective film was form on steel surface after 2 hours of immersion clay-ATMP solution. SEM observation indicated the film formed has the similar structure like clay-ATMP, the silicates platelets covered the steel surface.

### I - MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây vật liệu nanocompozit thu hút được sự quan tâm rất lớn của các cơ sở nghiên cứu cũng như sản xuất, đặc biệt nanocompozit trên cơ sở clay hữu cơ. 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 montmorillonit là loại có khả năng trao đổi ion cao bằng phản ứng trao đổi ion với các loại cation ankylamoni. Ở Việt Nam clay là loại khoáng sét rẻ tiền sẵn có, đặc biệt clay Tuy Phong có các tính năng tương đương các loại

clay trên thế giới.

Trong các công trình nghiên cứu trước đây chúng tôi đã nghiên cứu chế tạo clay hữu cơ từ clay Tuy Phong bằng các ankylamoni với mạch cacbua hydro khác nhau [9]. Các kết quả thu được cho thấy clay hữu cơ có khoảng cách lớp tăng đáng kể, phụ thuộc vào độ dài và cấu trúc mạch ankyl, độ dài mạch ankyl càng lớn, độ phân nhánh càng nhiều thì khoảng cách lớp tăng càng lớn. Tính chất của vật liệu clay nanocompozit phụ thuộc rất nhiều và cấu trúc của ankylamoni sử dụng để hữu cơ hóa clay.

Vì vậy trong công trình này chúng tôi nghiên cứu hữu cơ hóa clay Tuy Phong bằng một amin có chứa các nhóm photphonat, là loại ức chế ăn mòn nhằm ứng dụng trong chế tạo các

vật liệu nanocomposit có khả năng bảo vệ chống ăn mòn cao. Clay được hữu cơ hóa bằng phản ứng trao đổi ion. Cấu trúc của clay hữu cơ chế tạo được phân tích bằng phổ hồng ngoại, phổ nhiễu xạ tia X và kính hiển vi điện tử quét. Khả năng bảo vệ chống ăn mòn thép cac bon của clay biến tính được khảo sát bằng phương pháp điện hóa, bề mặt điện cực được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét.

## II - THỰC NGHIỆM

### 1. Nguyên liệu

+ Clay montmorillonit sử dụng để hữu cơ hóa được tinh chiết từ khoáng sét bentonit Tuy Phong, có độ trương nở 500 lần, khả năng trao đổi ion là 90-120 meq/100 g.

+ Axit aminotrimetylphosphonic (ATMP) do hãng Concorde Chimie (Pháp) cung cấp, có công thức như sau:  $N[(CH_2)PO(OH)_2]_3$ .

### 2. Hữu cơ hóa clay bằng ATMP [10]

Clay bentonit Tuy phong (3 g) được phân tán trong nước cất bằng máy khuấy từ, cho thêm 0,5 ml axit clohydric bão hòa và 7 g ATMP vào, khuấy tiếp trong 24 giờ ở nhiệt độ phòng. Clay hữu cơ hóa 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 70 °C trong 2 ngày.

### 3. Phương pháp phổ hồng ngoại

Cấu trúc của clay trước và sau khi hữu cơ

hóa 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 Cu  $K_{\alpha}$  có bước sóng  $\lambda = 1,5416 \text{ \AA}$ .

### 5. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét

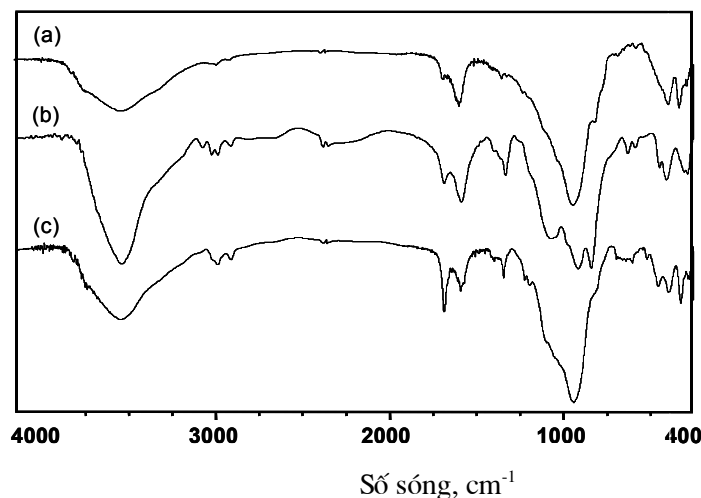
Cấu trúc của các hạt clay và bề mặt của lớp phủ được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy JSM-5300.

## III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 1. Phân tích cấu trúc của clay biến tính ATMP

Clay được biến tính với ATMP nhờ phản ứng trao đổi cation giữa clay và ATMP [10]. Trước hết các tính chất cơ lý của clay biến tính ATMP (clay-ATMP) được xác định. Clay-ATMP có màu vàng nhạt như trước khi biến tính, kích thước hạt 1 - 2  $\mu m$ . Hàm lượng hữu cơ sau khi biến tính xác định được là 12%.

Phổ hồng ngoại được sử dụng để phân tích cấu trúc của clay trước và sau khi biến tính. Hình 1 trình bày phổ hồng ngoại của clay, ATMP và clay-ATMP. Các pic đặc trưng từ phổ hồng ngoại được trình bày trên bảng 1.



Hình 1: Phổ hồng ngoại của clay (a), ATMP (b) và clay-ATMP (c)

Bảng 1: Các pic đặc trưng từ phổ hồng ngoại

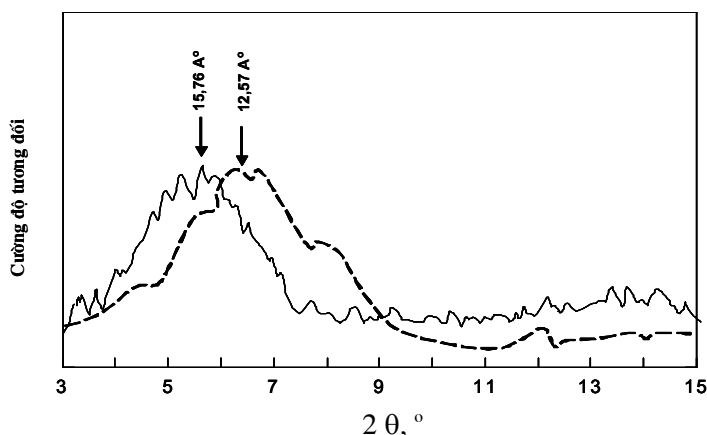
Clay-ATMP, $\text{cm}^{-1}$	ATMP, $\text{cm}^{-1}$	Clay, $\text{cm}^{-1}$	Liên kết
468		468	Mg – O
526		524	Si-O-Al
1036		1032	Si – O
1014	1014		P-O
1271	1271		P=O
1464	1464		-CH <sub>2</sub>
1725	1725		P-O-H
2957	2960		-CH <sub>2</sub>

Theo phổ hồng ngoại, ta thấy rõ các pic đặc trưng của liên kết Mg-O, Si-O-Al, và Si-O tương ứng tại vùng  $468 \text{ cm}^{-1}$ ,  $524 \text{ cm}^{-1}$  và  $1032 \text{ cm}^{-1}$  đối với clay [11, 12]. Các pic này cũng được

tìm thấy trong phổ của clay-ATMP. Đối với ATMP, ta thấy các pic  $1271 \text{ cm}^{-1}$  là pic đặc trưng của liên kết P=O, pic  $1725 \text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho liên kết P-O-H và pic  $1014 \text{ cm}^{-1}$  là liên kết P-O, pic đặc trưng cho liên kết -CH<sub>2</sub> ở  $2960 \text{ cm}^{-1}$  và  $1464 \text{ cm}^{-1}$  [13]. Các pic đặc trưng cho liên kết hydrocarbon CH<sub>2</sub> được thể hiện qua pic  $2960 \text{ cm}^{-1}$  và  $1464 \text{ cm}^{-1}$  cũng được tìm thấy trên phổ của clay-ATMP.

Từ các kết quả phân tích hồng ngoại trên có thể khẳng định axit aminotrimetylphosphonic đã được chèn vào giữa các tấm silicat trong clay.

Bên cạnh phương pháp phổ hồng ngoại, phương pháp nhiễu xạ tia X cũng được sử dụng để đánh giá sản phẩm tạo thành từ phản ứng trao đổi cation. Hình 2 trình bày phổ nhiễu xạ tia X của clay và clay-ATMP. Kết quả trên phổ cho thấy clay ban đầu có khoảng cách lớp  $d_{001}$  là  $12,57 \text{ \AA}$  trong khi đó clay biến tính ATMP có khoảng cách lớp  $d_{001}$  là  $15,76 \text{ \AA}$ . Như vậy các phân tử ATMP chèn vào đã làm khoảng cách lớp tăng  $3,19 \text{ \AA}$  so với clay ban đầu.



Hình 2: Phổ nhiễu xạ tia X của clay(---) và clay-ATMP(-)

Hình thái của clay-ATMP được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM). Hình 3 là ảnh SEM của clay ban đầu và clay-ATMP.

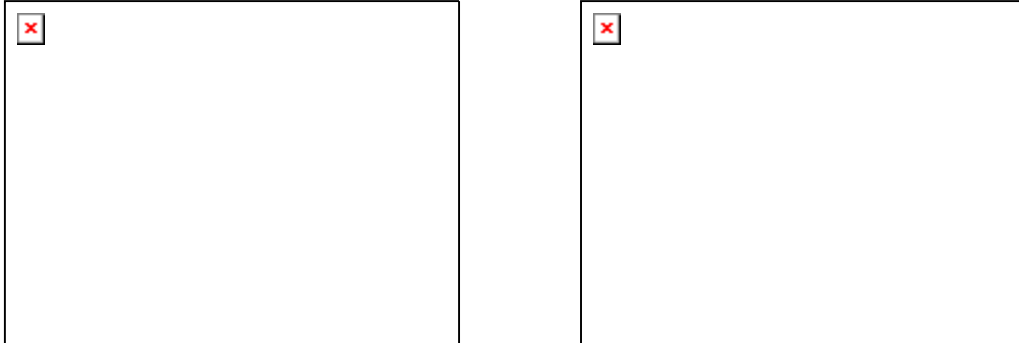
Ảnh SEM của mẫu clay tự nhiên cho thấy sự phân bố chưa đồng đều và sự tách lớp chưa rõ ràng, trong khi đó, ảnh SEM của mẫu clay đã biến tính thể hiện rõ sự phân bố tương đối đồng đều và nhìn thấy rõ sự tách lớp. Kích thước các hạt clay-ATMP cũng nhỏ hơn so với clay ban đầu.

## 2. Khả năng bảo vệ chống ăn mòn của clay-ATMP

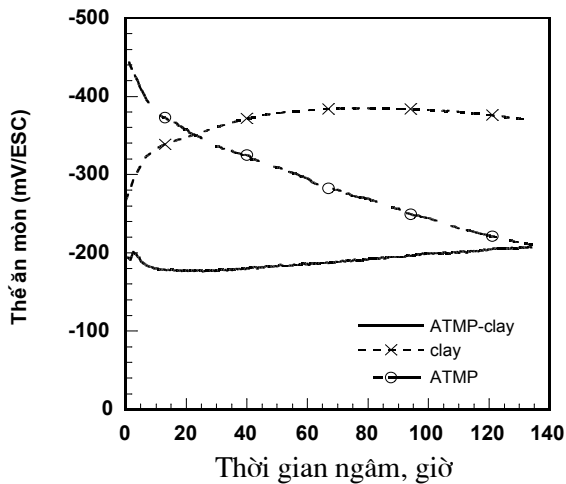
Để nghiên cứu khả năng tương tác của clay-ATMP với bề mặt thép, các phép đo điện hóa đã được tiến hành trong dung dịch có chứa ATMP, clay tự nhiên và clay-ATMP. Điện cực thép được nhúng trong các dung dịch đó.

Hình 4 trình bày thế ăn mòn của điện cực thép theo thời gian ngâm trong dung dịch chứa 0,25% ATMP, 0,25% clay và 0,25% clay-

ATMP.



Hình 3: Ảnh SEM của clay ban đầu (a) và clay biến tính ATMP (b)



Hình 4: Biến thiên của giá trị thế ăn mòn theo thời gian của điện cực thép ngâm trong dung dịch chứa 0,25% ATMP; 0,25% clay và 0,25% clay-ATMP

Sự biến thiên của thế ăn mòn của điện cực thép theo thời gian trong các dung dịch rất khác nhau. Trong dung dịch ATMP, thế ăn mòn chuyển dịch liên tục về vùng anốt. Theo các tài liệu đã công bố, ATMP có thể phản ứng với bề mặt thép tạo thành phức chất trên bề mặt, có khả năng bảo vệ chống ăn mòn [13, 14]. Sau 2 giờ ngâm trong dung dịch ATMP, giá trị thế ăn mòn đạt đến -230 mV.

Trong dung dịch clay, thế ăn mòn dịch về catot trong 20 phút đầu, sau đó ổn định ở -380 mV. Sau 120 phút ngâm trong cả 2 dung dịch

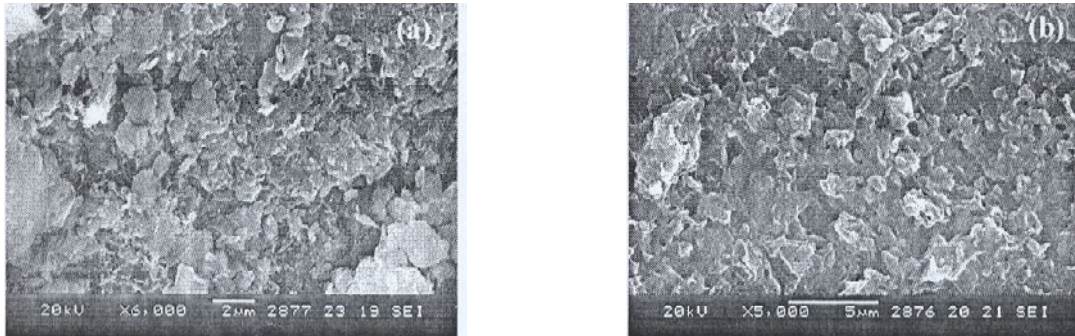
clay và ATMP, bề mặt thép vẫn sáng bóng, không bị ăn mòn.

Trong dung dịch clay-ATMP, thế ăn mòn dao động trong vài phút đầu, sau đó dịch chuyển nhanh về vùng anốt trong vòng 10 phút và giảm từ từ về catot, sau 120 phút thử nghiệm, giá trị thế ăn mòn đạt -230 mV. Khác với 2 trường hợp trên, sau khi ngâm trong dung dịch 120 phút, ta quan sát thấy một lớp màng dày trên bề mặt thép. Cấu trúc của lớp màng này đã được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét. Hình 5 trình bày ảnh SEM của clay-ATMP và bề mặt thép sau 120 phút ngâm trong dung dịch clay-ATMP. Trên ảnh SEM, ta thấy rõ ràng lớp màng tạo thành trên bề mặt thép có cùng cấu trúc với clay-ATMP, tương đối dày, có các tấm clay che phủ kín bề mặt thép.

Từ các kết quả đo thế ăn mòn và phân tích SEM, ta có thể kết luận rằng clay biến tính ATMP có khả năng tương tác với bề mặt thép tạo thành lớp màng bảo vệ chống ăn mòn.

#### IV - KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu hữu cơ hóa clay Tuy Phong bằng axit aminotrimetylphosphonic (ATMP). Kết quả phân tích hồng ngoại và phổ nhiễu xạ tia X cho thấy các phân tử ATMP đã chèn vào giữa các lớp clay, khoảng cách lớp trong clay đã tăng 3,19 Å so với clay ban đầu. Clay-ATMP có các cấu trúc lá, phân tán, tách đều, kích thước hạt nhỏ hơn clay ban đầu.



Hình 5: Ảnh SEM clay-ATMP (a) và bề mặt thép sau khi ngâm trong dung dịch clay-ATMP (b)

Kết quả đo điện hóa và phân tích SEM cho thấy clay-ATMP có khả năng tương tác và tạo màng bảo vệ trên bề mặt thép.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Yeh. J-M, Liou S-J. Chem Mater, 13 (3); 1131 (2001).
2. L. F. Batenburg, H. Fischer. e-Polymers, no. T\_001 (2001).
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. P. 1 - 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, 157 (2005).
7. C. Ding, D. Jia, H. He, B. Guo, H. Hong, Polymer Testing 24, 94 (2005).
8. R. Wagener, T. J. G. Reisinger. Polymer 44, 7513 (2003).
9. Báo cáo tổng kết khoa học đề tài “Nghiên cứu chế tạo và ứng dụng vật liệu nano polyme - composite”, mã số KC.02.07. 2004. Quách Đăng Triều, Lê Văn Cát, Tô Thị Xuân Hằng.
10. K. A. Carrado, A. Awaluddin. Am Chem. Soc., Div. Petrol. Chem. 38, P. 518 - 821 (1993).
11. J. M. Yeh, C. P. Chin. J. Appl. Polym. Sci. 88, 1072 (2003).
12. J. -M. Yeh et al. Surface & Coatings Technology 200, P. 2753 - 2763 (2006).
13. Y. Gonzalez, M. C. Lafont, N. Pebere, G. Chatainier, J. Roy and T. Bouissou. Corr. Sci., 37, 1823 (1995).
14. Y. Gonzalez, M. C. Lafont, N. Pebere and F. Moran. J. Appl. Electrochem., 26, 1259 (1996).