

## TỔNG HỢP ORGANO-CLAY TRÊN CƠ SỞ ĐẤT SÉT THUẬN HẢI (VIỆT NAM) ĐƯỢC BIẾN TÍNH BẰNG HỖN HỢP GLYCERID

**Mai Thanh Tâm, Hà Thúc Chí Nhân, Hà Thúc Huy**

Trường ĐH Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 24 tháng 01 năm 2011, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 25 tháng 10 năm 2011)

**TÓM TẮT:** Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã sử dụng hỗn hợp glycerid để biến tính đất sét Thuận Hải (Bình Thuận - Việt Nam) nhằm tìm ra một loại organo-clay mới. Hỗn hợp glycerid được tổng hợp từ dầu lanh bằng phản ứng trans este hóa với xúc tác baz. Thông qua phương pháp sắc kí bản mỏng, ta thấy sản phẩm có thành phần chủ yếu gồm monoglycerid chiếm phần lớn, diglycerid, axit béo và một lượng rất ít triglycerid. Trước khi biến tính, đất sét Thuận Hải đã được xử sơ bộ bằng phương pháp cơ học để loại quartz ( $\text{SiO}_2$ ) và thông qua phương pháp đo nhiễu xạ tia X (XRD) ta thấy đất sét sau khi xử lý có khoảng cách  $d_{001} \sim 10 \text{ \AA}$ . Sau khi biến tính, ta nhận thấy phương pháp biến tính có sử dụng dung môi etanol cho kết quả  $d_{001}$  của đất sét được nong lên khoảng 15-16  $\text{ \AA}$ , và phương pháp biến tính không dung môi cho  $d_{001} \sim 18-20 \text{ \AA}$ .

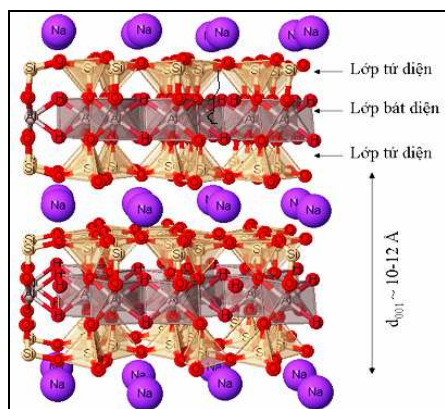
**Từ khoá:** monoglycerid, đất sét Thuận Hải (Việt Nam), biến tính đất sét, organo-clay, polyme nanocompozit.

### GIỚI THIỆU

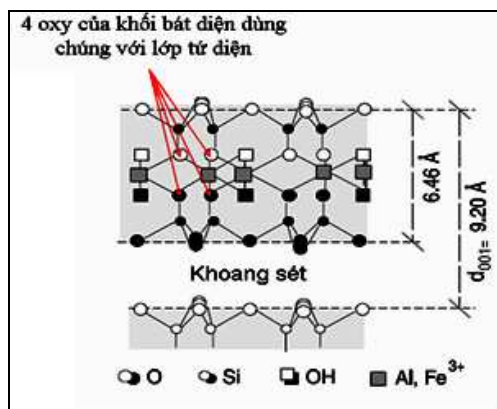
Vật liệu polyme nanocompozit trên cơ sở pha gia cường là đất sét có cấu trúc lớp hiện được nhiều nhà khoa học quan tâm bởi các tính chất cơ và hóa lý vượt trội so với polyme nền ban đầu. Tuy nhiên, khả năng phân tán và tách bóc của các mảnh đất sét vào polyme là rất khó khăn do bản chất khác nhau của chúng (polyme : kỵ nước ; đất sét : ưa nước). Để giải quyết vấn đề trên, đất sét phải được biến tính để trở thành thân hữu cơ hơn.

Hiện tại, đất sét có rất nhiều loại khoáng khác nhau nhưng thông thường chỉ có

montmorillonite ( $\text{Na}_x\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$ ) [1] là có thể biến tính được (hình 1). Đây là loại khoáng mà mỗi lớp ( có bề dày ~ 1 nanomet) của nó được cấu tạo bởi ba lớp nhỏ (hai lớp bát diện – MO với M= Al, Mg, Fe – kẹp ở giữa một lớp tứ diện  $\text{SiO}_4$ -) [1] (hình 2). Montmorillonite có khả năng trao đổi cation (  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , muối ammonium tứ cấp, ...) và có thể hấp phụ một số hợp chất hữu cơ không - ion phân cực (poly oxit etylen, polyvinyl axetat, các chất hoạt động bề mặt, ...) vào bên trong khoang sét [2], làm gia tăng khoảng cách  $d_{001}$  tùy theo kích thước và cấu trúc của chất biến tính.



**Hình 1.** Mô hình cấu trúc của montmorillonite<sup>1</sup>  
(<sup>1</sup><http://mrsec.wisc.edu.Edetc/pmk/pages>)



**Hình 2.** Biểu diễn cấu trúc montmorillonite: sự liên kết giữa hai lớp bát diện và một lớp tứ diện, khoảng cách  $d_{001}$  cũng như độ dày của một lớp [1].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng nguồn montmorillonite từ đất sét Thuận Hải và chất biến tính là hỗn hợp glycerid được tổng hợp từ dầu lanh. Loại organo-clay mới này có thể được ứng dụng gia cường cho các polyme có độ phân cực thấp như polyetylen (PE), polypropylen (PP), copolyme etylenvinylaxetat (EVA),.... Ngoài ra, organo-clay/glycerid không gây ra hiện tượng giảm cấp polyme trong quá trình gia công như đối với organo-clay/ammonium tứ cấp hiện có trên thị trường (ví dụ : khi gia công polyclorurvinyl – PVC).

## THỰC NGHIỆM

### Xử lý sơ bộ đất sét Thuận Hải (Việt Nam)

Đầu tiên đất sét thô (200g) và nước cát được cho vào bình chứa theo tỷ lệ đất sét/nước = 1/50 (g/ml). Hỗn hợp được khuấy trộn trong 3 giờ bằng máy khuấy cơ rồi được đánh siêu âm trong 30 phút, sau đó tiếp tục khuấy trộn trong 8 giờ. Cuối cùng hỗn hợp được siêu âm

một lần nữa trong 15 phút rồi được tiến hành sa lắng (với đường kính của cột sa lắng khoảng 15cm, chiều cao khoảng 1m) trong 24 giờ. Sau khi sa lắng, gạn lấy lớp huyền phù phía trên cách đáy 5cm (dung dịch A) và bỏ phần tạp chất rắn lắng bên dưới. Tiếp theo, dung dịch huyền phù A được đồng nhất bằng ion  $\text{Na}^+$  ( từ dung dịch NaCl 1M trong 24 giờ ) . Cuối cùng, khoáng sét được thu lại (ly tâm) và sấy khô (ở 100°C). Sản phẩm được nghiền mịn và phân tích bằng XRD.

### Tổng hợp hỗn hợp glycerid từ dầu lanh (linseed oil)

Theo thứ tự, xúc tác NaOH (chiếm 1% lượng dầu lanh) và glycerol (a) được cho vào một bình cầu 3 cổ và tạo môi trường khí trơ. Sau đó nhiệt độ được tăng lên 110°C đến khi NaOH tan hết. Tiếp theo dung môi *t*-butanol (tỷ lệ 1:1 theo thể tích *t*-butanol / khối lượng dầu lanh) cùng dầu lanh (b) được cho vào phản ứng trong thời gian “t” tại 90°C. Sản phẩm sau phản

ứng được tách chiết trong bình lóng để loại glycerol dư (dùng dd-NaCl 1%). Cuối cùng, hỗn hợp sản phẩm được sấy ở áp suất kém trong 24 giờ. Quá trình khảo sát được thực hiện ở các tỷ lệ a/b = 4:1, 6:1 và 8:1 (theo số mol) hay 0.5:1, 0.65:1 và 1:1 (theo khối lượng) và theo t = 5, 7, 10, 15, 20, 30 và 40 phút (chọn tỷ lệ a/b tốt nhất cho việc khảo sát thời gian). Các mẫu được phân tích định tính bằng phương pháp sắc ký bản mỏng với hệ giải ly là n-hexan: diethylene: axit axetic = 80:20:1<sup>[4]</sup>.

### **Biến tính đất sét Thuận Hải bằng hỗn hợp glycerid**

#### ***Phương pháp biến tính có dung môi***

Đầu tiên, hỗn hợp glycerid được hòa tan trong etanol (theo tỷ lệ 1 gam monoglycerid trong 4 ml etanol). Sau đó đất sét được cho từ từ vào dung dịch chất biến tính và hỗn hợp được khuấy trộn trong 24 giờ tại nhiệt độ phòng. Cuối cùng organo-clay được rửa 2 lần trong etanol và sấy khô ở 80°C. Tỷ lệ đất sét/hỗn hợp glycerid được khảo sát là 1/3, 1/5, 1/8 và 1/10 (theo khối lượng), tương ứng với các mẫu: CM13, CM15, CM18, CM110.

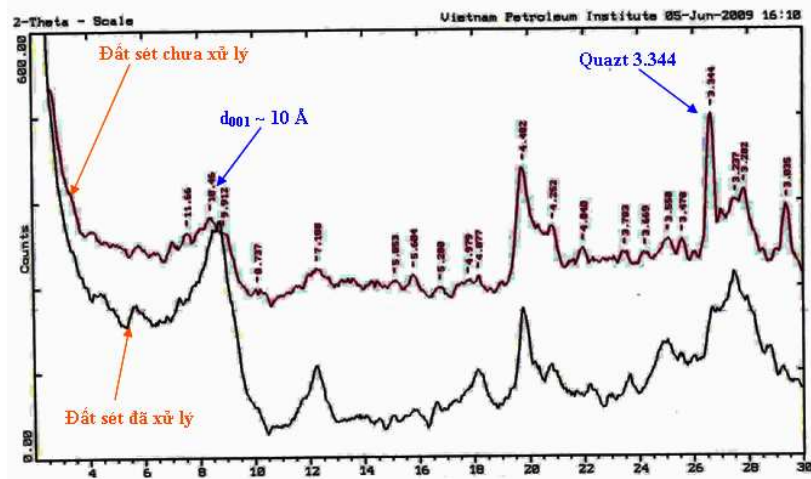
#### ***Phương pháp biến tính không dung môi***

Một cách tương tự như phương pháp có dung môi, các tỷ lệ đất sét/hỗn hợp glycerid được khảo sát trong trường hợp không dung môi là 1/3, 1/5, 1/8 và 1/10 (theo khối lượng), tương ứng ta có các mẫu: CMT13, CMT15, CMT18, CMT110. Các mẫu được thực hiện ở 80 °C, môi trường khí trơ, thời gian phản ứng cũng là 24 giờ.

## **KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN**

### **Kết quả xử lý sơ bộ đất sét Thuận Hải**

Thông qua giản đồ XRD (Hình 3), ta thấy đất sét sau khi xử lý mũi quartz đã biến mất đồng thời mũi  $d_{001}$  ( $d_{001} \sim 10 \text{ \AA}$ ) có hình dạng nhọn, sắc hơn so với đất sét thô ban đầu. Điều này chứng tỏ quá trình xử lý sơ bộ đã loại bỏ được tạp chất quartz và quá trình đồng nhất khoang bằng  $\text{Na}^+$  làm cho khoảng cách  $d_{001}$  đồng đều hơn (mũi  $d_{001}$  càng nhọn, càng cao). Hiệu quả của quá trình thu hồi khoáng sét phụ thuộc vào nguồn sét ban đầu. Đối với nguồn sét trên (đã loại một phần cát đá thô), tỷ lệ thu hồi bằng phương pháp sa lắng (khối lượng sét sau xử lý / khối lượng sét ban đầu) đạt được gần 80%.



Hình 3. Giản đồ XRD của đất sét Thuận Hải trước khi xử lý (phía trên) và sau khi xử lý (phía dưới)

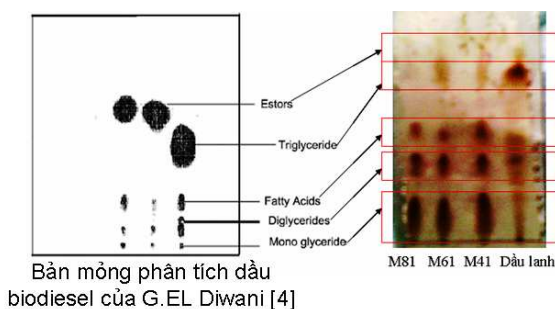
### Kết quả khảo sát quá trình tổng hợp glycerid từ dầu lanh

#### Khảo sát theo tỷ lệ mol glycerol/dầu lanh

Thông qua kết quả phân tích bản mỏng (Hình 4), vết triglyceride mờ dần từ M41 → M61 → M81 và gần như mất hẳn tại M81. Điều này chứng tỏ tỷ lệ 8 mol glycerol: 1 mol dầu lanh là tốt nhất. Tại đây, lượng glycerol sử dụng ở mức thấp nhất mà vẫn đảm bảo được độ chuyển hóa từ dầu lanh sang mono-, di-glycerid.

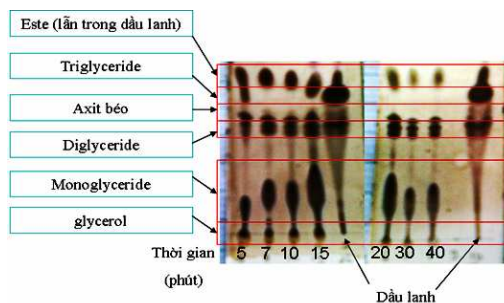
### Khảo sát theo thời gian phản ứng tại tỷ lệ M81

Dựa vào Hình 5 ta thấy tại thời điểm 7 phút lượng dầu lanh vừa phản ứng hết. Điều này tương tự như sự khảo sát của Yuen May Choo [5]. Sau 7 phút thì phản ứng đạt được trạng thái cân bằng nên hầu như không có sự thay đổi gì nhiều. Trong trường hợp này, ta thấy xuất hiện thêm hai vết của glycerol và este (hình 5) vì các mẫu này được lấy ra từ dung dịch đang phản ứng nên trong mẫu vẫn còn glycerol dư và este (đây là hợp chất dễ bay hơi nên được loại bằng hệ thống cô quay và sấy áp suất kém).



Bản mỏng phân tích dầu biodiesel của G.EL Diwani [4]

**Hình 4.** Phân tích sắc ký bản mỏng các mẫu monoglycerid tổng hợp theo các tỷ lệ glycerol/dầu lạnh là 8:1(M81), 6:1(M61), 4:1(M41)



**Hình 5.** Phân tích sắc ký bản mỏng các mẫu monoglycerid tổng hợp theo các thời gian phản ứng 5,7,10,15,20,30,40 phút

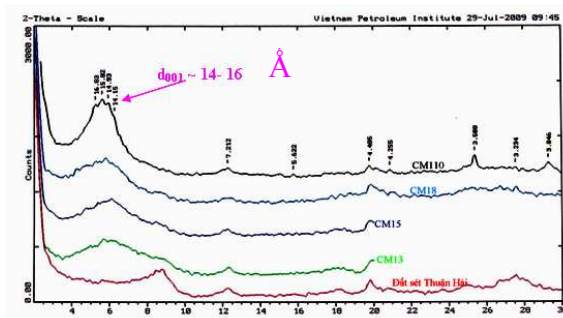
Như vậy thời gian phản ứng tối thiểu là 7 phút. Tuy nhiên, điều này còn phụ thuộc vào qui mô của phản ứng. Vì thế ta có thể chọn lại thời gian phản ứng tốt nhất dao động từ 7 đến 30 phút tùy theo qui mô phản ứng.

### Khả năng biến tính đất sét của hỗn hợp monoglycerid

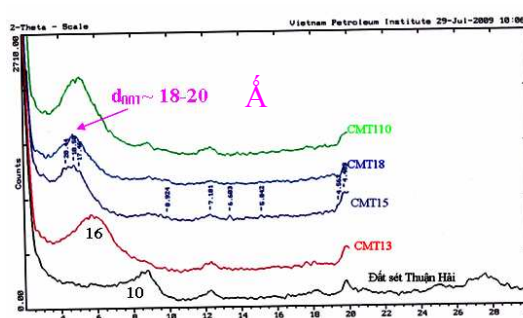
#### Phương pháp biến tính có dung môi

Từ kết quả XRD (hình 6 – các mẫu: đất sét chưa biến tính, CM13, CM15, CM18, CM110 theo thứ tự từ dưới lên) ta thấy khoảng cách

$d_{001}$  tăng từ 1.0 nm đến 1.5-1.6. Khi tăng dần hàm lượng chất biến tính thì không làm biến đổi nhiều khoảng cách  $d_{001}$ . Trong trường hợp này ta dự đoán các phân tử monoglyceride tồn tại trong khoang sét ở trạng thái nằm<sup>[6]</sup>. Điều này được giải thích do nồng độ monoglycerid bên trong khoang quá ít. Vì thế, các phân tử monoglycerid chỉ có thể “nằm dài” song song khoang sét.



**Hình 6.** Giản đồ XRD của các mẫu biến tính bằng phương pháp có dung môi



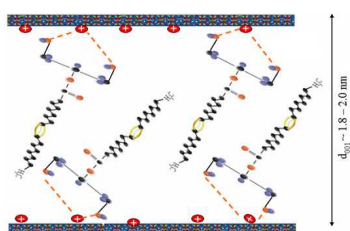
**Hình 7.** Giản đồ XRD của các mẫu biến tính bằng phương pháp không dung môi

Mặt khác, khi có mặt của dung môi etanol, chúng sẽ cạnh tranh “không gian” với chất biến tính bên trong khoang sét. Khi sấy khô, etanol thoát ra ngoài dễ dàng, bỏ lại những chỗ trống làm sụp khoang sét. Vì thế khoảng cách  $d_{001}$  gia tăng không cao trong trường hợp này.

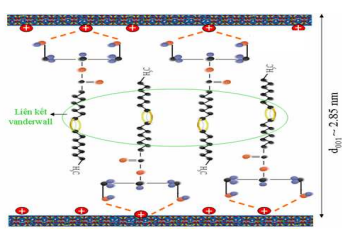
**Phương pháp biến tính không dung môi**

So với phương pháp “có dung môi”, biến tính không dung môi cho kết quả tốt hơn. Khoảng cách  $d_{001}$  đạt được 18-20 Å (Hình 7). Ta nhận thấy mẫu CMT15 cho kết quả tốt như

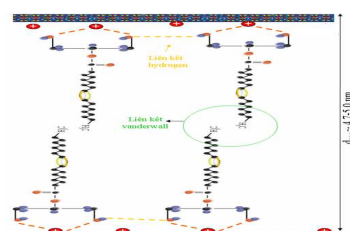
các mẫu CMT18, CMT110 trong khi dùng hàm chất biến tính thấp nhất có thể. Vì thế tỷ lệ đất sét / chất biến tính = 1/5 được xem là tốt nhất. Trong trường hợp này, mẫu CMT15 cho thấy cấu của chất biến tính trong khoang sét có thể tồn tại ở dạng “dạng nghiên xen kẽ”<sup>[6]</sup>. Mặt dù quá trình biến tính không đạt được cấu trúc lý tưởng như hình 9 và hình 10 nhưng với khoảng cách  $d_{001}$  ~ 1.8-2.0nm cũng đã mang lại khả năng ứng dụng chế tạo nanocompozit cho loại organo-clay mới này.



**Hình 8.** Mô hình cấu trúc monoglycerid “dạng nghiên xen kẽ” cho trường hợp ( $d_{001}$  ~ 1.8-2.0nm)



**Hình 9.** Mô hình monoglycerid “dạng thẳng xen kẽ” một lớp trong khoang sét ( $d_{001}$  ~ 2.8 nm)



**Hình 10.** Mô hình monoglycerid “tự sắp xếp” hai lớp trong khoang sét ( $d_{001}$  ~ 4.7 – 5.0 nm)

**KẾT LUẬN**

Áp dụng phương pháp xử lý cơ học thông thường (khuấy - siêu âm - sa lắng) chúng tôi đã xử lý sơ bộ thành công đất sét Thuận Hải ( Bình Thuận - Việt Nam). Kết quả phân tích XRD cho thấy sau khi đồng nhất khoang sét bằng  $Na^+$  thì mũi quartz không còn đồng thời mũi  $d_{001}$  ~ 10 Å, có cường độ cao, nhọn và rõ.

Bước đầu sử dụng hỗn hợp glycerid để biến tính đất sét, chúng tôi đã đạt được kết quả khá tốt với khoảng cách  $d_{001}$  vào khoảng 18-20 Å cho phương pháp không dung môi và 14-16

Å cho phương pháp có dung môi. Mặt khác, với kết quả thu được, CMT15 có  $d_{001}$  gần bằng với Cloisite 30B, Cloisite 10A (organo-clay thương mại). Vì thế chúng tôi nhận thấy loại organo-clay mới này hoàn toàn có thể ứng dụng để chế tạo vật liệu nanocompozit. Hơn thế nữa, bằng khả năng tương hợp với các polyme có độ phân cực thấp (PP, PE, EVA, ...) , đây là loại organo-clay đầy tiềm năng trong tương lai.

**PREPARATION OF ORGANOCLAY BASED ON THUAN HAI (VIET NAM) CLAY  
MODIFIED BY GLYCERIDE MIXTURE**

**Mai Thanh Tam, Ha Thuc Chi Nhan, Ha Thuc Huy**

University of Sciences, VNU-HCM

**ABSTRACT:** *In this study, in order to have a new organo-clay, we have used a non-ionic surfactant (glyceride mixture) to modify Thuan Hai clay(Viet Nam). Mono and di- glyceride mixture has been synthesized from linseed oil by trans-esterification reaction using the catalytic of base. By the analysis of thin chromatography method, the synthesized sample includes the majority monoglyceride. Before the modification process, Thuan Hai clay has been pretreated by the purification method to remove the impurity of quartz (SiO<sub>2</sub>), and the X-ray diffraction (XRD) has shown that purified Thuan Hai clay has a d-spacing  $d_{001} \sim 10 \text{ \AA}$ . And after the modification of clay, it was found that the interlayer distance of modified clay using ethanol as the solvent is about 15-16 $\text{ \AA}$ , while that modified clay using non – solvent method is better and has the interlayer distance about 18-20  $\text{ \AA}$ .*

**Key words:** *monoglyceride, Thuan Hai (Viet Nam) clay, modified clay, organoclay, polyme nanocomposite.*

**TÀI LIỆU THAM KHẢO**

- |  |  |
|--|--|
| <p>[1]. Prof.Dr.Alain Meunier, <i>Clays</i>, Geosciences, France, 2003.</p> <p>[2]. Lars Ammann, <i>Cation exchange and adsorption on clays and clay minerals</i>, Christian-Albrechts-University Kiel, 2003.</p> <p>[3]. Gary W. Beall, Marcus Goss, <i>Self-assembly of organic molecules on montmorillonite</i>, Applied Clay Science, United States, 27, 179-186, 2004</p> <p>[4]. G. EL Diwani, <i>Biodiesel fuel from Jatropa oil via non-catalytic supercritical methanol</i></p> | <p><i>transesterification</i>, Fuel, Nation Research Center, Dokki, Cairo, Egypt, 88, 579-582, 2009.</p> <p>[5]. Yuen May Choo, <i>High purity Palm monoglycerides</i>, United States Patent Application Publication, US 2006/0128979 A1, 2006.</p> <p>[6]. Gary W. Beall, Marcus Goss, <i>Self-assembly of organic molecules on montmorillonite</i>, Applied Clay Science, United States, 27, 179-186, 2004.</p> <p>[7]. Bartels, Beall, Grah, Jin, Speer, Yarbrough, <i>Intercalated Clay from Pentaerythritol Stearate for Use in Polymer Nanocomposites</i>, Inc. Appl Polym Sci 108, 1908-1916, 2008.</p> |
|--|--|