

NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT LƯU BIẾN, ĐỘ BỀN OXY HOÁ-NHIỆT VÀ ĐỘ BỀN DUNG MÔI CỦA VẬT LIỆU NANOCOMPOZIT PVC/DOP/KHOÁNG SẮT HỮU CƠ

Đến Tòa soạn 22-8-2007

THÁI HOÀNG¹, NGUYỄN THẠCH KIM¹, ĐỖ QUANG THẨM¹
NGUYỄN THU HÀ², NGUYỄN THỊ KIM DUNG³

¹Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Khoa Hoá học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

³Học viện Quản lý Giáo dục, Hà Nội

ABSTRACT

Poly(vinyl chloride)/dioctyl phthalate/organoclay nanocomposites with varied amounts of organoclay are prepared by melt intercalation. The rheological character of the composites is measured on rheometer C-VOR 150. The tensile strength (σ) and the elongation at break (ϵ) of the materials are determined with tester WPM. Their thermo-oxidative resistance is evaluated after testing the samples at 100°C in 168 hours. The solvent resistance of the materials is determined by immersing the samples in toluene - acetone mixture at room temperature in 168 hours. The obtained results show that the storage modulus and complex modulus of the materials with a small amount of organoclay are higher than those of the materials without organoclay and reach the maximal values at loading 1 wt.% organoclay. Generally, the thermo-oxidative resistance and solvent resistance of the composites containing organoclay are dramatically improved. Specially, the composite containing 1.5 wt.% organoclay has the best solvent resistance. The materials without organoclay have thermo-oxidation resistance lower than materials with different content of organoclay. These confirm the effective barrier ability of organoclay in PVC matrix.

I - MỞ ĐẦU

Nanocompozit poly(vinyl clorua)/dioctyl-phthalat/khoáng sét biến tính hữu cơ (PVC/DOP/khoáng sét) có độ bền cơ học tốt, khả năng chống cháy và khả năng cách điện cao [1, 2]. Tính chất của nanocompozit phụ thuộc nhiều vào hàm lượng khoáng sét hữu cơ và thành phần các chất phụ gia, nhất là hàm lượng chất hoá dẻo [3]. Chính vì vậy, việc khảo sát các tính chất của vật liệu nanocompozit PVC/DOP/khoáng sét phù hợp với yêu cầu sử dụng đa dạng vẫn đang thu hút sự quan tâm

nguyên cứu của các chuyên gia trong và ngoài nước.

Nhằm đóng góp vào lĩnh vực nghiên cứu trên, trong bài báo này chúng tôi trình bày kết quả khảo sát tính chất lưu biến (thể hiện qua mô đun dẻo, mô đun hỗn hợp), độ bền oxy hoá nhiệt và độ bền dung môi của vật liệu compozit PVC/DOP/khoáng sét.

II - THỰC NGHIỆM

1. Nguyên liệu

Khoáng sét (Bình Thuận-Việt Nam) có thành phần chính là khoáng montmorillonit được biến tính bằng trihexadexylamin amoni, khoảng cách giữa các lớp khoáng sét sau khi biến tính hữu cơ là 4,03 nm (sau đây gọi chung là khoáng sét). PVC mác TPC VINA SG 660 (sản xuất tại Đồng Nai - Việt Nam). Chất ổn định: hợp chất cơ thiếc Irgastab-17M (Thụy Sĩ), dầu đậu nành epoxy hoá có hàm lượng nhóm epoxy 15% (Malaysia). Chất hoá dẻo dioctyl phtalat (DOP) (Hàn Quốc).

2. Phương pháp chế tạo vật liệu

PVC/DOP/khoáng sét

Hỗn hợp gồm PVC, hợp chất cơ thiếc, dầu đậu nành epoxy hoá có tỉ lệ 100:1:2 được trộn hợp với hàm lượng DOP khác nhau. Ủ hỗn hợp trên ở 100°C trong 2 giờ, thu được hỗn hợp bột PVC khô và tơi. Trộn hợp bột PVC nói trên và khoáng sét hữu cơ ở 175°C từ 3 - 6 phút trong thiết bị trộn nội Haake (Đức). Ép tổ hợp nhựa nóng chảy ở 190°C trong 2 phút, áp suất 10 - 12 MPa trên máy ép Toyoseiky (Nhật Bản) để tạo các tấm composít phẳng. Bảo quản mẫu ở điều kiện chuẩn ít nhất 24 giờ trước khi xác định các tính chất.

3. Phương pháp nghiên cứu

- Tính chất lưu biến (phản ánh bởi mô đun dẻo, mô đun hỗn hợp) của vật liệu composít được tiến hành đo trên máy Rheometer C-VOR 150 (Anh). Tần số của ứng suất tác động lên mẫu thay đổi từ 0,1 đến 12 Hz [4, 5], nhiệt độ 26°C.

- Độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt của vật liệu trước và sau khi già nhiệt được xác định trên máy kéo đứt WPM (Đức) theo tiêu chuẩn ASTM D368. Đánh giá độ bền oxy hoá nhiệt của vật liệu được xác định bằng tỉ số độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt sau và trước khi già nhiệt 168 giờ ở 100 °C trong tủ sấy không khí nóng có đối lưu dựa theo công thức:

$$\frac{\sigma_s}{\sigma_t} \cdot 100 (\%) \text{ và } \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_t} \cdot 100 (\%)$$

σ_s, σ_t : độ bền kéo đứt của vật liệu sau và trước khi oxy hoá nhiệt.

$\varepsilon_s, \varepsilon_t$: độ giãn dài khi đứt của vật liệu sau và trước khi oxy hoá nhiệt.

- Độ bền dung môi: các mẫu composít PVC/35%DOP/khoáng sét được cắt thành hình chữ nhật kích thước 1×3 cm, ngâm trong hỗn hợp dung môi axeton và toluen (tỉ lệ 1:1) ở nhiệt độ phòng trong 168 giờ. Các mẫu trước và sau thí nghiệm đều được sấy trong tủ sấy chân không ở 60°C đến khối lượng không đổi. Đánh giá độ bền dung môi theo phần trăm còn lại của khối lượng mẫu theo công thức:

$$\frac{m_s}{m_t} \cdot 100 (\%)$$

m_s, m_t : khối lượng mẫu sau và trước khi ngâm trong hỗn hợp dung môi.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Tính chất lưu biến

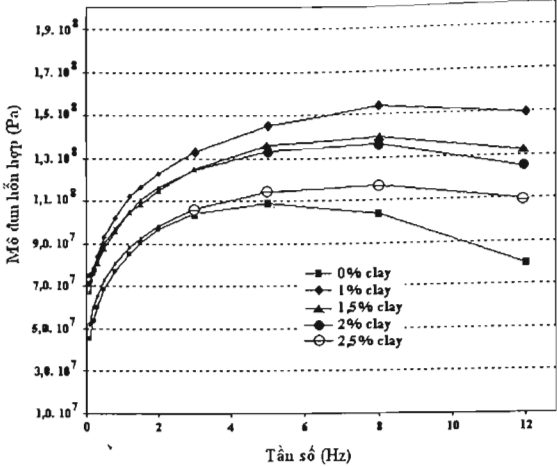
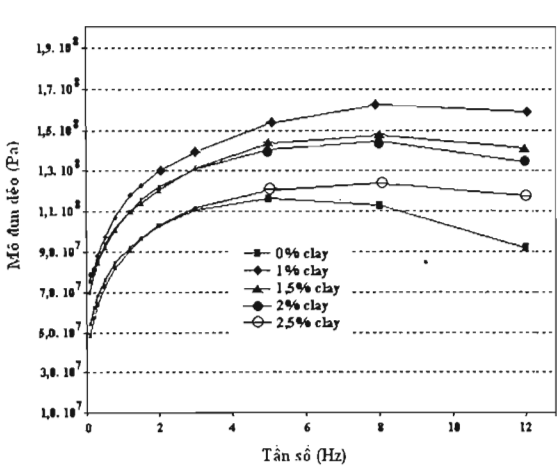
Khi chịu tác dụng của một ứng suất trượt dao động theo tần số, khối vật liệu sẽ biến dạng theo tần số đó. Trong giới hạn đàn hồi, ứng suất tỉ lệ với độ biến dạng, hệ số tỉ lệ được gọi là G^* . Khi vật liệu càng cứng, tức là cấu trúc của nó chặt chẽ, ứng suất tác dụng càng phải lớn để có thể làm biến dạng các đại phân tử polyme từ một cấu trúc sắp xếp chặt khít [6]. Kết quả đo mô đun dẻo (G') và mô đun hỗn hợp (G^*) của các mẫu composít PVC/DOP/khoáng sét được trình bày trên các hình 1.

Như đã thấy từ hình 1, khi được gia cường bằng khoáng sét (với hàm lượng khác nhau), tại mọi tần số, mô đun dẻo (G') và mô đun hỗn hợp (G^*) của vật liệu composít PVC/DOP/khoáng sét đều cao hơn so với mẫu không chứa khoáng sét. Đặc biệt, chúng đạt giá trị lớn nhất khi hàm lượng khoáng sét là 1% (các đường nằm trên cùng). Điều này chứng tỏ khả năng biến dạng trượt (ngang) của nền PVC/DOP trở nên khó hơn khi có mặt của các phiến khoáng sét. Đặc biệt với kích thước nano dạng lớp đã bị bóc tách của khoáng sét trong nền PVC [10, 11], hiệu ứng tương tác bề mặt tăng lên rõ rệt và có thể lý giải bằng các nguyên nhân sau:

- Khi các hạt khoáng sét bị bóc tách và phân tán đều trong nền PVC/DOP, giữa chúng và đại phân tử PVC (và cả DOP) có thể xảy ra tương tác tĩnh điện, tương tác Van der Waals, liên kết hidro (C-Cl...H-O) hoặc liên kết cộng hoá trị

(C-O, sự ngưng tụ của nguyên tử clo kém bền với nhóm OH của clay [10]). Các tương tác này làm cho phổ dao động đặc trưng của các nhóm

C-Cl và OH dịch chuyển về phía tần số nhỏ hơn như đã được chứng minh trong một công bố của chúng tôi [11].



Hình 1: Sự biến thiên của G' và G^* của các vật liệu PVC/DOP/khoáng sét theo tần số

Nhờ các liên kết này, cấu trúc của compozit PVC/khoáng sét chặt chẽ hơn rất nhiều so với PVC không có khoáng sét gia cường. Mặt khác, các hạt nano khoáng sét phân tán đồng đều trong PVC đã ngăn cản sự trượt lớp của các đại phân tử polyme. Kết quả là các giá trị G' và G^* của compozit PVC/DOP/khoáng sét đều cao hơn so với mẫu không có khoáng sét. Trong điều kiện chế tạo, chỉ ở hàm lượng 1%, các phiến khoáng sét mới có khả năng phân tán đồng đều trong nền PVC/DOP. Khi hàm lượng khoáng sét lớn hơn 1% có thể xảy ra sự kết đám các hạt khoáng sét làm giảm hiệu quả các tương tác nêu trên cũng như làm giảm khả năng ngăn cản sự trượt lớp của vật liệu, dẫn đến các giá trị G' và G^* của vật liệu PVC/DOP/khoáng sét giảm dần.

Bảng 1: Phần trăm độ giãn dài khi đứt còn lại của các vật liệu PVC/DOP/khoáng sét

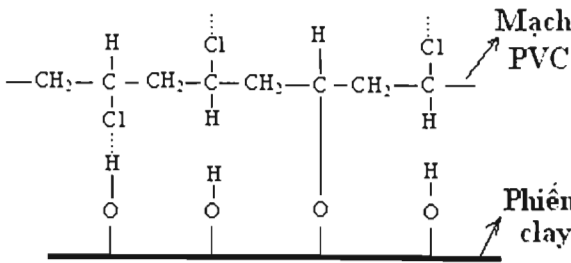
Hàm lượng khoáng sét (%)	ϵ_b/ϵ_l (%)		
	30% DOP	35% DOP	40% DOP
0	43,5	59,5	67,5
1	68,0	71,5	80,0
1,5	89,5	93,0	90,5
2	80,0	75,0	86,0
2,5	76,5	-	80,5
3	-	50,0	77,5

2. Độ bền oxy hoá nhiệt

a) Độ bền oxy hoá nhiệt theo độ giãn dài khi đứt

Kết quả xác định độ bền oxy hoá nhiệt theo phần trăm độ giãn dài khi đứt còn lại của vật liệu compozit PVC/DOP/khoáng sét được tập hợp trong bảng 1.

Như đã trình bày ở trên, khi phối trộn với PVC/DOP, khoáng sét có khả năng hình thành liên kết với các đại phân tử PVC và DOP tạo thành một cấu trúc bền vững, nhờ vậy, sự xâm



nhập của O_2 vào vật liệu khó khăn hơn. Mặt khác, nhóm OH của khoáng sét có khả năng ngưng tụ với nguyên tử clo hoạt động của PVC,

hạn chế các phản ứng phân huỷ polyme. Do đó, độ dẫn dài khi đứt của vật liệu giảm ít, độ bền oxi hoá nhiệt của vật liệu tăng lên. Tuy nhiên, khi hàm lượng khoáng sét lớn hơn hàm lượng tối ưu (1,5%) đã xảy ra sự kết đám các hạt khoáng sét, gây gián đoạn pha nền [7], tương tác giữa DOP và PVC sẽ bị hạn chế. Kết quả là phần trăm độ dẫn dài khi đứt còn lại của vật liệu có từ 2% khoáng sét trở lên giảm dần.

2. Độ bền oxi hoá nhiệt theo độ bền kéo đứt

Kết quả xác định độ bền oxi hoá nhiệt theo phần trăm độ bền kéo đứt còn lại của vật liệu compozit PVC/DOP/khoáng sét được tập hợp trong bảng 2.

Bảng 2: Phần trăm độ bền kéo đứt còn lại của các vật liệu compozit PVC/DOP/khoáng sét

Hàm lượng khoáng sét (%)	σ/σ_t (%)		
	30% DOP	35% DOP	40% DOP
0	64,5	72,2	84,4
1	71,6	78,0	91,7
1,5	72,2	80,0	96,5
2	~100	81,5	97,1
2,5	~100	-	98,8
3	-	~100	~100

Phần trăm độ bền kéo đứt còn lại của vật liệu PVC/DOP tăng đều đặn khi hàm lượng khoáng sét tăng dần. Với một số mẫu có hàm lượng khoáng sét cao (2% đến 3%), độ bền kéo đứt hầu như không giảm (phần trăm còn lại đạt xấp xỉ 100%). Nguyên nhân là do khoáng sét có cấu trúc dạng phiến khi bị bóc tách, các phiến clay có tác dụng như các tấm lá chắn ngăn cản khả năng thẩm thấu của O₂ vào trong vật liệu. Mặt khác nhóm amin có trong hợp chất biến tính khoáng sét có khả năng tương tác với HCl tách ra khi PVC bị phân huỷ oxi hóa nhiệt, nhờ đó hạn chế quá trình đứt mạch PVC xúc tác bởi HCl và O₂, chống lại sự suy giảm độ bền kéo đứt và độ dẫn dài khi đứt của vật liệu PVC/DOP.

3. Độ bền dung môi

Kết quả thử nghiệm độ bền dung môi của

vật liệu compozit PVC/DOP/khoáng sét với 35% DOP và hàm lượng khoáng sét khác nhau được thể hiện trong bảng 3.

Bảng 3: Phần trăm khối lượng còn lại của vật liệu compozit PVC/35%DOP/khoáng sét sau 168 giờ ngâm trong dung môi

Hàm lượng khoáng sét, %	Khối lượng còn lại, %	Khối lượng hòa tan, %
0	57,7	42,3
1	69,9	30,1
1,5	72,5	27,5
2	65,3	34,7
3	62,3	37,7

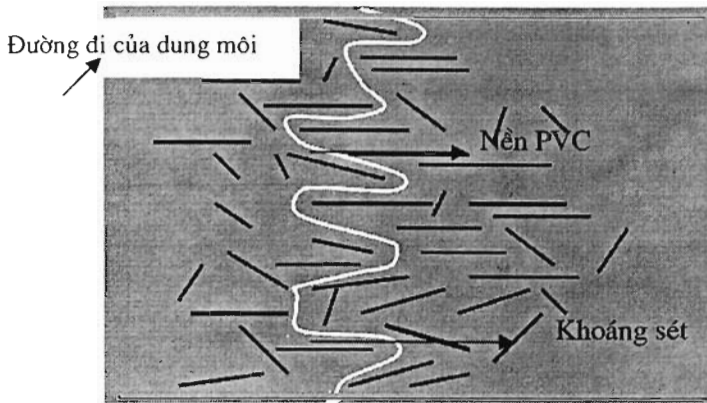
Khi vật liệu PVC/DOP có và không có khoáng sét được ngâm trong hỗn hợp dung môi, ngoài DOP dễ bị chiết ra, mạch PVC cũng bị trương và tan vào dung môi. Với vật liệu PVC/DOP phần trăm khối lượng bị hòa tan bởi dung môi là 42,3%, như vậy DOP có thể bị chiết ra hết (~35%) còn lại là PVC và các phụ gia khác đã tan vào dung môi (~7,3%). Khi có khoáng sét ở các hàm lượng từ 1% đến 2%, phần trăm khối lượng hòa tan của vật liệu compozit PVC/DOP/khoáng sét đều nhỏ hơn so với vật liệu không chứa khoáng sét và nhỏ hơn 35%. Số liệu này chứng tỏ rằng DOP không bị chiết ra hoàn toàn, đặc biệt ở hàm lượng clay 1,5%, phần trăm khối lượng hòa tan của vật liệu compozit là nhỏ nhất (27,5%). Với hàm lượng khoáng sét 3%, phần trăm khối lượng hòa tan của vật liệu compozit lớn hơn 35%.

Sự khó tan hơn của vật liệu compozit PVC/DOP/khoáng sét so với vật liệu PVC/DOP cho thấy tác dụng che chắn của khoáng sét và ngăn cản sự thẩm thấu của dung môi vào trong vật liệu. Điều này được mô tả theo mô hình sau [8, 9] (đường màu trắng diễn tả đường đi của dung môi).

Với hàm lượng khoáng sét nhỏ (<2%), các phiến khoáng sét có khả năng tương tác với đại phân tử polyme để hình thành liên kết (liên kết cộng hoá trị, liên kết hidro...), tương tự liên kết

trong các polyme mạng không gian ba chiều, dẫn đến cấu trúc polyme chặt chẽ hơn. Tuy nhiên, như đã giải thích ở trên, khi hàm lượng khoáng sét vượt quá hàm lượng tối ưu là 1,5%

sẽ có hiện tượng kết đám gây gián đoạn pha nền. Các đại phân tử polyme liên kết với nhau kém chặt chẽ nên dung môi dễ khuếch tán vào bên trong của chúng.



IV - KẾT LUẬN

1. Vật liệu composit PVC/DOP/khoáng sét có mô đun dẻo, mô đun hỗn hợp lớn hơn so với vật liệu không chứa khoáng sét. Giá trị mô đun dẻo và mô đun hỗn hợp của vật liệu đạt cực đại ở hàm lượng khoáng sét 1%.

2. Độ bền oxy hoá nhiệt của vật liệu composit PVC/DOP/khoáng sét lớn hơn so với vật liệu không chứa khoáng sét.

3. Độ bền dung môi của vật liệu composit PVC/DOP/khoáng sét lớn hơn so với vật liệu không chứa khoáng sét. Khi hàm lượng khoáng sét là 1,5%, phần trăm khối lượng còn lại của vật liệu đạt giá trị cực đại.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. W. Xu, M. Ge, P. Pan. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 78, 6458 - 6467 (2004).
2. N. Francis, D. Schmidt. Improved lead-free wire and cable insulation, <http://www.turi.org/content>.
3. T. Peprnicek, J. Duchet, L. Kovarova, J. Malac, J.F. Gerard, J. Simonik. Polymer Degradation and Stability, Vol. 91, 1855 - 1860 (2006).
4. S. S. Ray, M. Okamoto. Prog. Polym. Sci., No. 28, 1539 - 1641 (2003).
5. A. Samir, F. Alloin, J. Sanchez, A. Dufresne. Polímeros: Ciência e Tecnologia, Vol. 15(2), 109 - 113 (2005)
6. Thái Hoàng. Chuyên đề "Một số phương pháp phổ biến xác định khả năng tương hợp của các polyme trong polyme blend"; Hà Nội (2006).
7. A. Bafna, G. Beancage, F. Mirabella, S. Mehta. Polymer, Vol. 44, 1103 - 1115 (2003).
8. Sam. J. Dahman, Developments in nanocomposite for barrier applications, <http://www.vp-scientific.com>.
9. S. S. Ray, K. Yamada, M. Okamoto, Y. Fujimoto, A. Ogami, K. Ueda. Polymer, Vol. 44, 6633 - 6646 (2003).
10. Thai Hoang, Nguyen Thac Kim, Nguyen Thi Thanh Huong, Nguyen The Anh. The 3rd. International Symposium on Advanced Materials In Asia-Pacific Rim, Ulsan, Korea, May 11-13, 21 - 23 (2006).
11. Thái Hoàng, Nguyễn Thạc Kim, Nguyễn Thị Kim Dung, Đỗ Quang Thắm. Tạp chí Hoá học, T. 45(4), 432 - 437 (2007).