

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT CHỊU OXI HOÁ NHIỆT CỦA VẬT LIỆU NANOCOMPOZIT POLYETYLEN GHÉP SILICON/NANOCLAY

Đến Tòa soạn 24-9-2007

ĐÀO THẾ MINH¹, ĐỖ VĂN CÔNG¹, TRẦN ANH ĐỨC², ĐÀO VÂN THẢO³

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

²K46 và ³K47 ngành vật liệu polyme và composit, Khoa Công nghệ Hoá học, Trường ĐHBK Hà Nội

SUMMARY

In this work, we carried out the grafting of vinyltrimethoxysilane (VTMS) onto polyethylene (PE-g-VTMS) in melt state, in the presence of dicumyl peroxide (DCP) as a initiator. Afterward, nanocomposites were prepared by blending of PE-g-VTMS and nanoclay in Haake internal mixer. Analytical results of X-ray profiles and TEM images showed that the nanocomposites exists both in intercalated and exfoliated forms. The TGA, DTA curves and the results of thermal-oxidative ageing at 136°C during 168 h showed that PE-g-VTMS and nanocomposites are more thermal - oxidative resistant than polyethylene due to formation of Si-O-Si bonds in the grafted polyethylene networks and barrier property of clay.

I - MỞ ĐẦU

Polyetylen (PE) là một trong những polyme được sử dụng nhiều để làm vật liệu cách điện và vỏ cáp điện do có tính chất cách điện tốt, độ bền cơ học khá cao, chịu va đập, dễ gia công và giá cả chấp nhận được [1]. Tuy vậy, hạn chế chủ yếu của PE là chịu oxi hoá nhiệt kém, bị biến dạng ở nhiệt độ sử dụng cao, kèm theo đó là sự suy giảm tính chất cách điện và tính chất cơ học... Một trong những biện pháp để khắc phục những nhược điểm này là tiến hành khâu mạch PE [2 - 4]. Có 3 phương pháp khâu mạch PE thường được dùng là khâu mạch bằng peoxit, khâu mạch bằng tia bức xạ và khâu mạch bằng silicon. Khâu mạch bằng peoxit có ưu điểm là thu được vật liệu có mật độ khâu mạch lớn (hàm lượng gel lớn), song khó kiểm soát quá trình khâu mạch và việc sử dụng các chất chống oxi hoá bị hạn chế. Khâu mạch bằng bức xạ là công nghệ sạch, tốc độ khâu mạch nhanh song đầu tư lớn, độ dày của vật liệu hạn chế và phải rất chú

trọng đến vấn đề an toàn. PE khâu mạch bằng silicon có rất nhiều ưu điểm: vật liệu chịu được nhiệt độ cao, độ bền va đập cao, thời gian sử dụng lâu hơn và đầu tư thấp. Vật liệu polyme nanocomposit polyme/clay là loại vật liệu lai tạo mới, đang được quan tâm nghiên cứu và ứng dụng nhiều do có nhiều tính năng ưu việt, trong đó có tính chất: bền nhiệt và chịu oxi hoá nhiệt [5].

Trong công trình này, chúng tôi tiến hành biến tính PE bằng vinyltrimetoxysilan (PE-g-VTMS) và trộn hợp với clay để chế tạo nanocomposit PE-g-VTMS/nano-clay. Cấu trúc và tính chất chịu oxi hoá nhiệt của nanocomposit được nghiên cứu bằng X-ray, kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), phân tích nhiệt trọng lượng (TGA), thử nghiệm oxi hoá nhiệt ở 136°C và đo tính chất cơ học.

II - THỰC NGHIỆM

1. Nguyên liệu và hoá chất ban đầu

Polyetylen mạch thẳng tỷ trọng thấp (LLDPE): của Ả Rập Xê-ut, tỷ trọng 0,9175 g/cm³, chỉ số chảy (MFI) = 7,3 g/10 phút.

Dicumyl peoxit (DCP): của hãng Merck (CHLB Đức), độ tinh khiết 99%.

Vinyltrimetoxysilan (VTMS): của hãng ABCR (CHLB Đức) có công thức CH₂=CH-Si(OCH₃)₃, nhiệt độ sôi: 122 - 124°C, độ tinh khiết: 98%.

Clay: tên thương mại Cloiste 93A, đương lượng trao đổi cation: 90 mequi/100 g, độ ẩm: 2%, tỷ trọng: 1,88 g/cm³, d₀₀₁ = 23,6 Å.

Axeton, toluen: sản phẩm thương mại của Trung Quốc.

2. Chế tạo PE-g-VTMS/clay nanocompozit

Ghép VTMS lên PE (PE-g-VTMS)

Hỗn hợp LLDPE/VTMS/DCP với tỷ lệ 100/2/0,1 (% khối lượng) được trộn trên máy trộn kín Haake (Đức) ở nhiệt độ 180°C trong thời gian 6 phút với tốc độ quay roto là 60 vòng/phút. Mẫu sau khi chế tạo được cắt thành hạt và chế tạo nanocompozit ngay.

Chế tạo nanocompozit PE-g-VTMS/clay

Tổ hợp PE-g-VTMS với 1, 2, 3, 4 và 5% clay cũng được trộn trên máy Haake ở nhiệt độ 180°C trong thời gian là 6 phút với tốc độ quay roto là 60 vòng/phút. Sau đó mẫu lấy ra ép thành tấm chiều dày khoảng 2 mm trên máy ép thủy lực TOYOSEIKY ở nhiệt độ 180°C với lực ép p = 150 – 220 KG/cm² trong thời gian 2 phút.

3. Các phương pháp nghiên cứu và thử nghiệm

Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)

Mẫu do nhiễu xạ tia X được xác định trên máy Siemens D500 (Đức) tại phòng X-Ray, Viện Khoa học vật liệu thuộc Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, góc quét trong khoảng từ 0-45°.

Phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Mẫu được đo trên máy JEOL TEM 1010 tại phòng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), Viện vệ sinh dịch tễ Trung ương. Mẫu đo được

tạo thành dạng màng mỏng trên đế epoxy, với điện thế gia tốc 100 kV.

Phương pháp phân tích nhiệt (TGA-DSC)

Mẫu được đo trên máy Shimadzu TGA 50H (Nhật Bản) của Viện Hoá học thuộc Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, tốc độ đốt nóng là 10 °C/phút trong môi trường không khí, trong khoảng nhiệt độ từ nhiệt độ phòng đến 700°C.

Phương pháp thử nghiệm oxi hoá nhiệt

Để đánh giá khả năng chịu oxi hoá nhiệt của PE-g-VTMS và của nanocompozit PE-g-VTMS/clay, chúng tôi đã tiến hành thử nghiệm oxi hoá nhiệt (già nhiệt) ở nhiệt độ 136°C trong 168 giờ theo tiêu chuẩn thử nghiệm cấp IEC 811 của Tổ chức điện quốc tế. Mẫu dạng tấm được treo trong tủ sấy Memert (Đức) ở nhiệt độ 136°C có lưu thông không khí, sau đó mẫu được lấy ra theo thời gian thử nghiệm 2, 3, 5 và 7 ngày và đo tính chất cơ học.

Phương pháp xác định tính chất cơ học

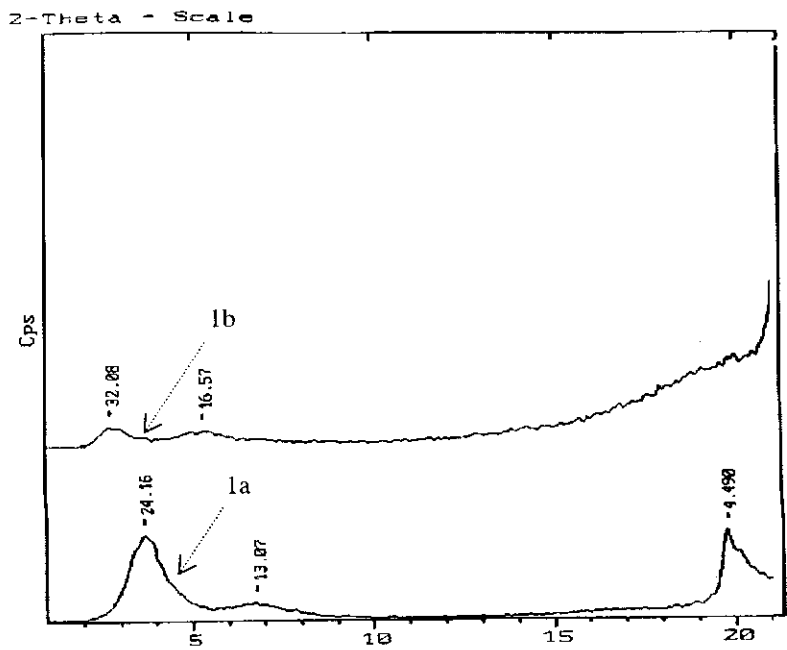
Tính chất cơ học: mô đun đàn hồi, độ bền kéo đứt, giãn dài tương đối khi đứt được đo trên máy Zwick Z2.5 của Đức tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới theo tiêu chuẩn DIN 53503, với tốc độ kéo 100 mm/phút ở 25°C. Mỗi loại mẫu đo 3 mẫu để lấy giá trị trung bình.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

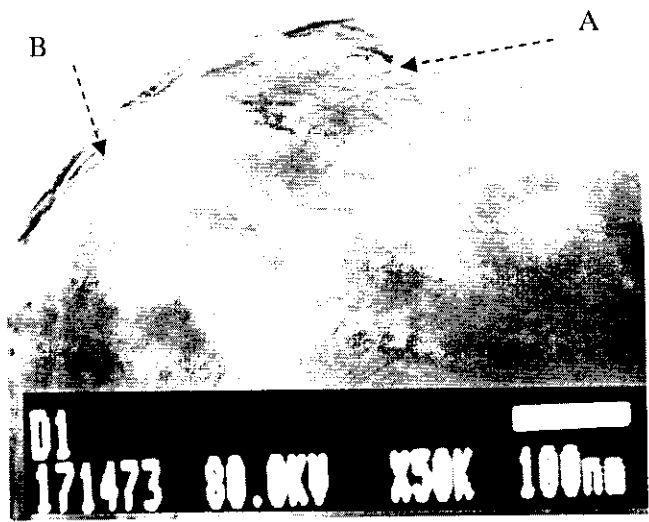
1. Nanocompozit PE-g-VTMS/clay

Hình 1 là phổ nhiễu xạ tia X (XDR) của clay hữu cơ và của nanocompozit PE-g-VTMS có 3% clay hữu cơ. Hình 1a là phổ XDR rất điển hình của clay hữu cơ ban đầu với các pic phản xạ mặt phẳng (001) ở 4°, tương ứng với khoảng cách cơ bản ban đầu là d₀₀₁ = 2,41 nm. Khi trộn hợp nanoclay hữu cơ với PE-g-VTMS, khoảng cách tăng lên từ 2,41 nm lên 3,20 nm (hình 1b) và góc phản xạ đã dịch chuyển về góc thấp hơn ở 2°, đồng thời cường độ của pic này cũng giảm đi rất nhiều. Sự nở rộng khoảng cách giữa các lớp clay lên 0,7 nm chứng tỏ có sự tương tác giữa các nhóm Si(OCH₃)₃ và các nhóm OH của clay làm cho PE-g-VTMS chèn vào được giữa các lớp clay. Cường độ pic phản xạ giảm đi là

do có thể một phần các lớp clay đã được bóc tách.



Hình 1: Phổ nhiễu xạ tia X của nanoclay (1a) và của nanocompozit PE-g-VTMS/3% nano-clay (1b)



Hình 2: Ảnh TEM của nanocompozit PE-g-VTMS/3% nano-clay

Ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của mẫu nanocompozit PE-g-VTMS/3% clay cho thấy, ở vùng A các lớp clay (sợi màu đen) có chiều dài từ vài chục đến 100 nm được bóc

tách và phân bố có trật tự trong nền polyme (màu sáng), còn ở vùng B các lớp clay vẫn còn cấu trúc lớp được chèn bởi polyme.

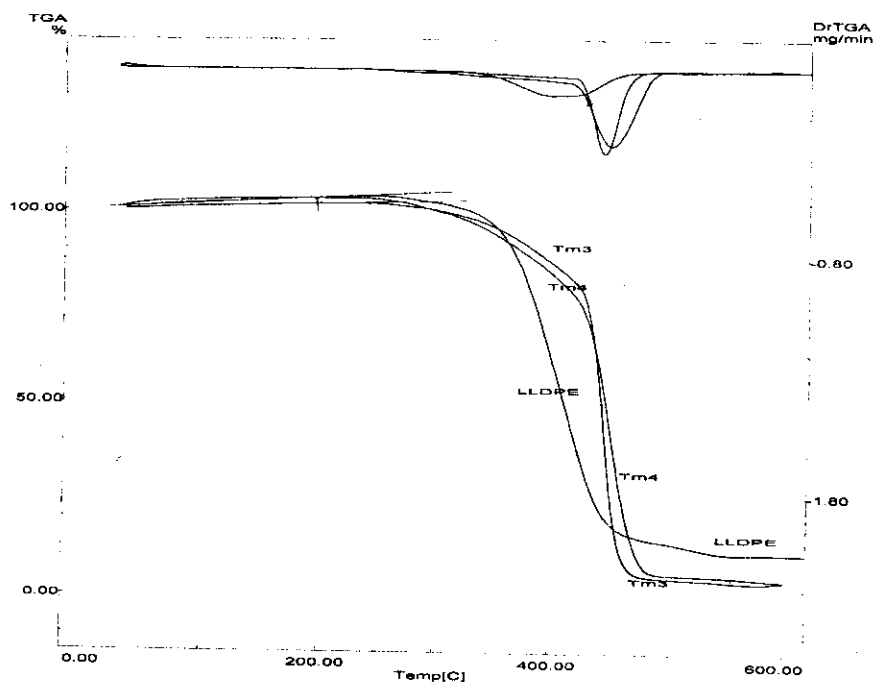
Từ kết quả thu được từ X-ray và ảnh TEM

cho thấy, nanocompozit thu được vừa có dạng chèn lớp, vừa có dạng bóc tách. Nguyên nhân có thể là việc ghép VTMS lên mạch PE mang tính xác suất, có nghĩa là có đoạn PE có chứa VTMS, có đoạn không có. Khi trộn hợp với clay, lực tương tác của các đoạn PE có chứa VTMS với các nhóm OH của clay mạnh hơn lực tương tác giữa các nhóm OH của clay với nhau và làm cho các lớp clay bị bóc ra (vùng A). Ở đoạn mạch khác, VTMS không được ghép, vì vậy lực tương tác giữa PE và các nhóm OH yếu, do vậy PE chỉ chèn được vào và làm tăng khoảng cách cơ bản lên 0,7 nm (vùng B).

2. Độ bền nhiệt và khả năng chịu oxi hoá nhiệt của nanocompozit PE-g-VTMS/clay

Giản đồ TGA của PE, PE-g-VTMS và của nanocompozit PE-g-VTMS/3% clay ở hình 3 cho thấy, nhiệt độ bắt đầu phân huỷ của cả 3 mẫu đều khoảng 250°C, sau đó tốc độ phân huỷ của các mẫu có khác nhau: PE mất 50% khối lượng ở 403°C, PE-g-VTMS ở 444°C và PE-g-VTMS/clay ở 450°C. Mặt khác, giản đồ DTA ở

hình 4 còn cho thấy, quá trình phân huỷ oxi hoá nhiệt của PE xảy ra mạnh nhất ở 394,5°C, của PE-g-VTMS ở 435,6°C và của PE-g-VTMS/3% clay ở 456,3°C. Như vậy, có thể dễ dàng nhận thấy là khả năng chịu oxi hoá nhiệt của PE được cải thiện rõ rệt khi ghép VTMS và đặc biệt khi có mặt của clay trong nanocompozit. Kết quả này có thể giải thích như sau: việc ghép VTMS đã tạo ra trên mạch PE có các nhóm $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$. Khi có mặt hơi ẩm trong không khí, các nhóm này bị thủy phân tạo thành các nhóm silanol Si-OH , sau đó xảy ra phản ứng trùng ngưng giữa các nhóm Si-OH với nhau để tạo liên kết Si-O-Si ; các liên kết này là cầu khâu mạch giữa các mạch PE với nhau. Như vậy, trong cấu trúc vật liệu PE-g-VTMS ngoài các liên kết C-C còn chứa các liên kết Si-O-Si rất bền nhiệt. Mặt khác, khi PE bị khâu mạch bởi liên kết Si-O-Si , các mạch PE trở nên ít linh động hơn, mạng lưới có các mạch PE-g-VTMS trở nên chặt chẽ hơn và làm chậm quá trình thâm nhập của oxi vào trong vật liệu.

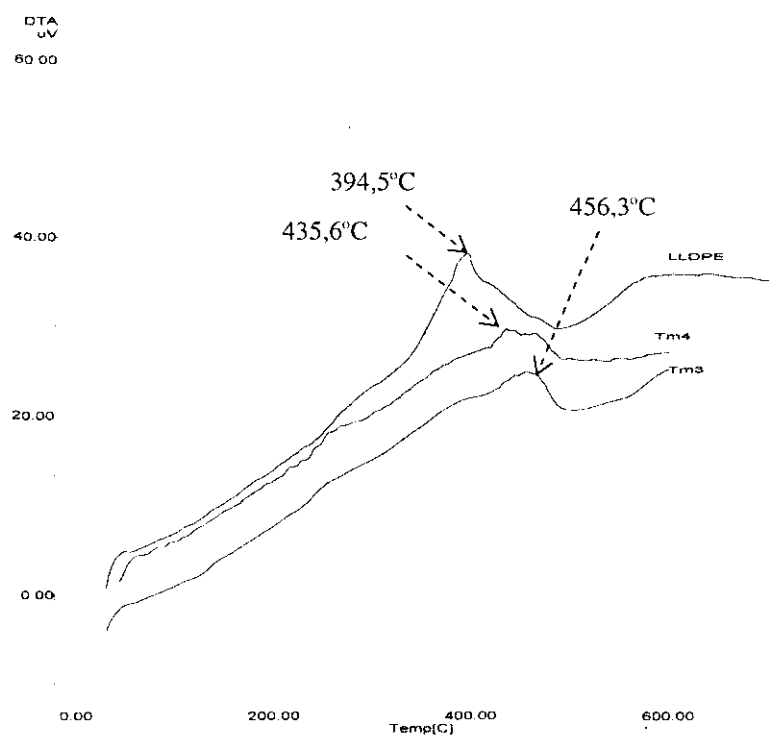


Hình 3: Giản đồ TGA của PE, PE-g-VTMS (Tm3) và PE-g-VTMS/3% clay (Tm4)

Cả 2 nguyên nhân vừa trình bày ở trên lý giải tại sao PE-g-VTMS bền oxi hoá nhiệt hơn PE. So với PE-g-VTMS, nanocompozit khi có 3% clay tính chất chịu oxi hoá nhiệt còn tốt hơn, vì bản thân clay rất bền nhiệt; hơn nữa nanocompozit chế tạo được có dạng chèn lớp, trong đó các mạch PE-g-VTMS bị kẹp bởi các thanh clay. Các thanh này có chức năng như một

khung bảo vệ và che chắn sự khuếch tán oxi vào bên trong, vì vậy PE-g-VTMS/clay chịu oxi hoá nhiệt tốt hơn PE-g-VTMS.

3. Sự biến đổi tính chất cơ học của nanocompozit PE-g-VTMS/clay theo thời gian già nhiệt



Hình 4: Giảm đồ DTA của PE, PE-g-VTMS (Tm3) và PE-g-VTMS/3% clay (Tm4)

Bảng 1: Sự biến đổi tính chất cơ học của PE-g-VTMS và PE-g-VTMS/3% clay theo thời gian già nhiệt ở 136°C

Vật liệu	Tính chất	Thời gian già nhiệt, ngày				
		0	2	3	5	7
PE		bị chảy ngay khi cho mẫu vào tủ thử nghiệm				
PE-g-VTMS	σ , MPa	19,21	10,03	5,24	4,13	3.75
	ϵ , %	658	20	10	5	5
PE-g-VTMS/clay	σ , MPa	20,25	17,31	16,51	15,23	14,96
	ϵ , %	650	528	484	437	442

Kết quả ở bảng 1 cho thấy, ở 136°C PE bị chảy ngay, PE-g-VTMS chịu được nhiệt độ 136°C song tính chất cơ học giảm tương đối nhanh: sau 168 giờ thử nghiệm, độ bền kéo đứt chỉ còn khoảng 19,5%, mẫu bị vàng, mủn và hầu như không còn độ dẻo. Còn mẫu PE-g-VTMS/3% clay chịu oxi hoá nhiệt rất tốt: sau 168 giờ thử nghiệm độ bền kéo đứt còn 74% và độ dẻo dài tương đối khi đứt còn 68%, mẫu ít bị biến đổi màu và còn khá dai. Kết quả này một lần nữa khẳng định vai trò và hiệu ứng che chắn (barrier property) của clay trong nanocomposit [5].

IV - KẾT LUẬN

Vật liệu nanocomposit PE-g-VTMS/3% clay vừa có dạng chèn lớp vừa có dạng bóc tách lớp.

Tính chất chịu oxi hoá nhiệt của PE-g-VTMS và của nanocomposit PE-g-VTMS/clay tốt hơn nhiều so với PE.

Tính chất cơ học của nanocomposit PE-g-VTMS/3% clay thay đổi ít khi thử nghiệm oxi hoá nhiệt ở 136°C trong 168 giờ: độ bền kéo đứt còn lại là 74% và độ dẻo dài tương đối khi đứt

còn lại 68% so với giá trị ban đầu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Arthur V. Pack. JrService aged medium voltage cables: a critical review of polyethylene insulated cables, Conference Record of the 2004 IEEE International Symposium on electrical insulation, Indianapolis, USA, 532 - 534, 19-22 September 2004.
2. Jalal Brazin, Hamed Azizi and Jalil Monshedian. J. Polymers-Plastic, Technology and Engineering, 45, 979 - 983 (2006).
3. Hongdian Lu, Yuan Hu and al J. Composites Science and Technology, 2006 (article in press, available online at www.sciencedirect.com).
4. Hongdian Lu, Yuan Hu and al. Journal of Materials Science, 40, 43 - 46 (2005).
5. S. Shinha Ray, M. Okamoto. Progress in Polymer Science, Vol. 28, 11, 1539 - 1641 (2003).