

NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU NANOCOMPOZIT TRÊN CƠ SỞ LLDPE/CLAY HỮU CƠ (CLAY-VTMS) VỚI SỰ CÓ MẶT CỦA DICUMYL PEOXIT (DCP)

Lê Thị Mỹ Hạnh^{1,*}, Đào Thế Minh¹, Ngô Duy Cường²

¹*Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện HLKHCNVN, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội*

²*Khoa Hoá học, Đại học Khoa học tự nhiên, ĐHQG Hà Nội*

*Email: hanh_ltm76@yahoo.com.vn

Đến Tòa soạn: 24/4/2012; Chấp nhận đăng: 7/11/2013

TÓM TẮT

Trong công trình này, vật liệu nanocompozit LLDPE / 2 % clay-VTMS / 0,1 – 0,3 % DCP được chế tạo bằng phương pháp trộn hợp ở trạng thái nóng chảy trên thiết bị trộn kín Haake. Sau đó, mẫu được ép trên máy ép Toyoseiky với lực ép 150 - 220 kg/cm². Cấu trúc và tính chất của vật liệu được nghiên cứu bằng các phương pháp: phổ nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), đo tính chất cơ học và phân tích nhiệt trọng lượng (TGA). Kết quả thu được cho thấy, nanocompozit chế tạo được có dạng chèn lớp và tách lớp. Tính chất cơ học và tính chất nhiệt của nanocompozit đều được cải thiện đáng kể so với LLDPE.

Từ khóa: nanocompozit, phân tích nhiệt trọng lượng, phổ nhiễu xạ tia X, kính hiển vi điện tử truyền qua, tính chất cơ học.

1. MỞ ĐẦU

Trong thời gian gần đây vật liệu polyme/clay nanocompozit được các nhà khoa học trên thế giới và trong nước quan tâm nghiên cứu, ứng dụng nhiều trong đời sống cũng như trong công nghiệp, do loại vật liệu này có nhiều ưu điểm nổi trội như: độ bền và mô đun đàn hồi cao, ổn định kích thước, thấm thấu khí, nước và các hợp chất hydro cacbon thấp, bền hoá chất, bền nhiệt, chịu bức xạ tử ngoại và chống cháy tốt.

Polyetylen (PE) là một trong những nhựa nhiệt dẻo được sử dụng nhiều nhất do đây là loại nhựa không đắt, khả năng gia công trên các thiết bị công nghiệp dễ, có tính chất cơ học tốt, không độc... Tuy nhiên PE có nhược điểm là: khả năng chịu nhiệt kém, dễ cháy và dễ bị lão hóa [1]. Chính vì vậy, đã có nhiều công trình nghiên cứu và tìm ra các phương pháp để khắc phục những nhược điểm trên nhằm nâng cao tính chất và thời gian sử dụng của PE [2 - 4]. Một trong những phương pháp mới là chế tạo PE/clay nanocompozit, trong đó clay được biến tính. Clay biến tính hữu cơ là một lựa chọn ưu việt trong chế tạo vật liệu nanocompozit vì chỉ cần sử dụng một hàm lượng clay nhỏ (khoảng 1 – 5 %) đã có thể đưa tính chất vật liệu tăng lên một cách đáng kể. Tuy nhiên, PE là một polyme không phân cực nên sự tương hợp giữa PE và clay hữu cơ

bị hạn chế, do vậy phải tiến hành biến tính PE, trong đó biến tính PE bằng silicon cũng hay được sử dụng [5].

Trong công trình này, các kết quả chế tạo và khảo sát một số tính chất vật liệu nanocompozit trên cơ sở nhựa PE mạch thẳng tỉ trọng thấp (LLDPE) và clay được biến tính bằng vinyltrimetoxysilan (clay-VTMS) với sự có mặt chất khơi mào DCP được giới thiệu.

2. PHẦN THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu và hóa chất

- LLDPE: Sản phẩm thương mại của Thái Lan, tỉ trọng $d = 0,9175 \text{ g/cm}^3$, chỉ số chảy MFI = 7,6 g/10 phút.

- Clay-VTMS: Sản phẩm của phản ứng ghép giữa bentonit và vinyltrimethoxysilan (VTMS) có $d_{001} = 1,57 \text{ nm}$

- Chất khơi mào dicumyl peoxit (DCP): Sản phẩm thương mại của hãng Merck (Đức), độ tinh khiết 99,7 %.

2.2. Chế tạo mẫu nanocompozit

Mẫu thí nghiệm vật liệu nanocompozit PE/Clay-VTMS/DCP được chế tạo trên máy trộn kín Haake ở nhiệt độ 170°C với tốc độ trục quay 60 vòng/phút trong thời gian 8 phút. Kết thúc quá trình trộn, mẫu được lấy ra và ép trên máy ép gia nhiệt Toyoseiky với lực ép trong khoảng $150 - 220 \text{ kg/cm}^2$ trong thời gian 3 phút. Mẫu được giữ ổn định ở điều kiện môi trường trong 24 giờ, sau đó tiến hành khảo sát tính chất cơ học và các tính chất khác.

2.3. Các phương pháp nghiên cứu và phân tích

2.3.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)

Khảo sát phổ nhiễu xạ tia X được thực hiện trên thiết bị Siemens D5000 (Đức) tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, với góc quét: $0 - 2\theta^\circ$.

2.3.2. Ảnh chụp kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Các mẫu vật liệu được cắt mỏng (cỡ μm) và được gắn trên đế epoxy, sau đó đưa vào buồng chụp. Các mẫu chụp TEM được thực hiện trên máy JEOL JEM 1010 (Nhật Bản) tại Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương.

2.3.3. Phương pháp xác định tính chất cơ học

Modun đàn hồi, độ bền kéo đứt, độ giãn dài khi đứt được đo trên thiết bị Zwick 2.5 của Đức tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam theo tiêu chuẩn DIN 53441 với tốc độ kéo mẫu 50 mm/phút .

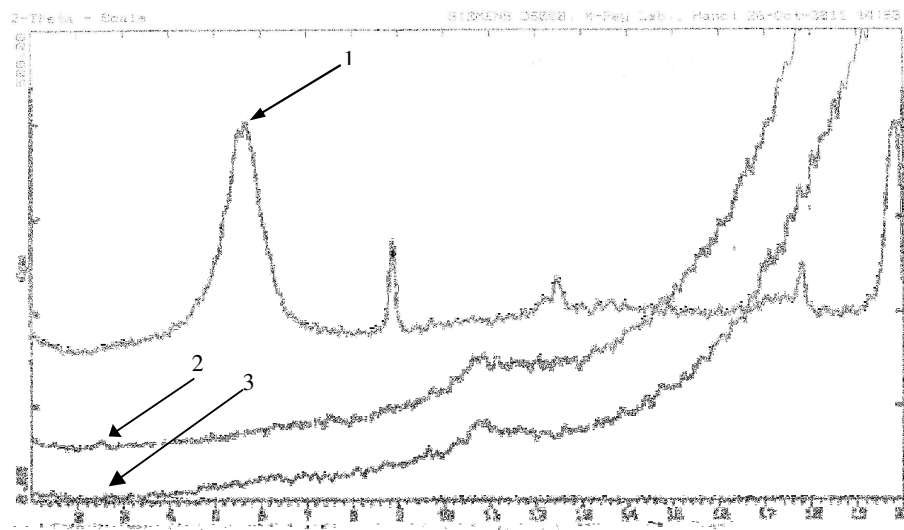
2.3.4. Phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng TGA

Mẫu được đo trên thiết bị Shimadzu TGA-50H (Nhật Bản) tại Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam với tốc độ đốt nóng mẫu là 10°C/phút trong môi trường không khí, từ nhiệt độ phòng đến 700°C .

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Sự hình thành vật liệu nanocompozit

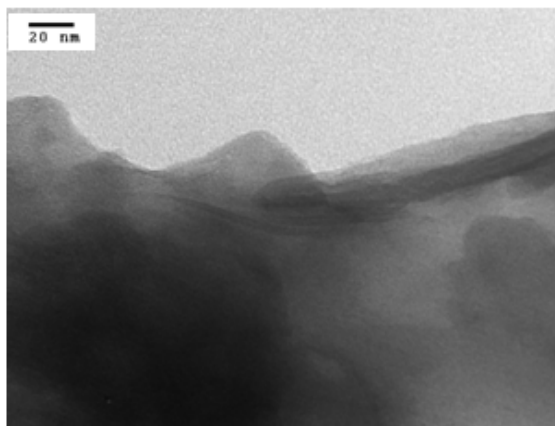
Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu clay-VTMS và vật liệu nanocompozit LLDPE / 2 % clay-VTMS với các hàm lượng 0,1 và 0,2 % DCP được biểu diễn trên hình 1.



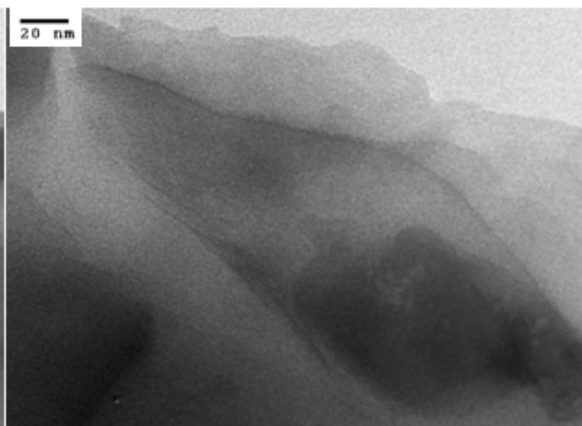
Hình 1. Phổ XRD của clay-VTMS (1), vật liệu nanocompozit.

LLDPE / 2 % clay- VTMS / 0,1 % DCP (2) và LLDPE / 2 % clay- VTMS / 0,2 % DCP (3).

Kết quả cho thấy, clay-VTMS có khoảng cách cơ bản d_{001} là 1,57 nm ở vị trí $2\theta = 5,5^\circ$. Khi có mặt LLDPE và 0,1 % DCP, khoảng cách này tăng lên 3,49 nm và vị trí của pic cũng có sự dịch chuyển từ vị trí $5,5^\circ$ xuống vị trí $2,5^\circ$. Khi tăng hàm lượng DCP lên 0,2%, trên phổ XRD không thấy xuất hiện pic d_{001} , pic này bị mất.



Hình 2. Ảnh TEM của vật liệu nanocompozit LLDPE / 2 % clay-VTMS / 0,1 % DCP.



Hình 3. Ảnh TEM của vật liệu nanocompozit LLDPE / 2 % clay-VTMS / 0,2 % DCP.

Hình 2 và hình 3 là ảnh TEM của 2 mẫu vật liệu nanocompozit LLDPE / 2 % clay-VTMS với các hàm lượng DCP khác nhau. Với sự có mặt của 0,1 % DCP, vật liệu thu được có các thanh clay (vết đen) nằm song song cách đều nhau trên nền polyme sáng hơn. Còn với mẫu vật liệu có 0,2 % DCP, các thanh clay tách rời nhau. Điều này cho thấy, PE đã chèn vào giữa các lớp của clay-VTMS và đẩy khoảng cách giữa các lớp clay này ra xa. Các kết quả thu được từ phổ nhiễu xạ tia X và ảnh TEM cho thấy, nanocompozit LLDPE / 2 % clay-VTMS / 0,1 % DCP có dạng chèn lớp và LLDPE / 2 % clay- VTMS / 0,2 % DCP có dạng tách lớp.

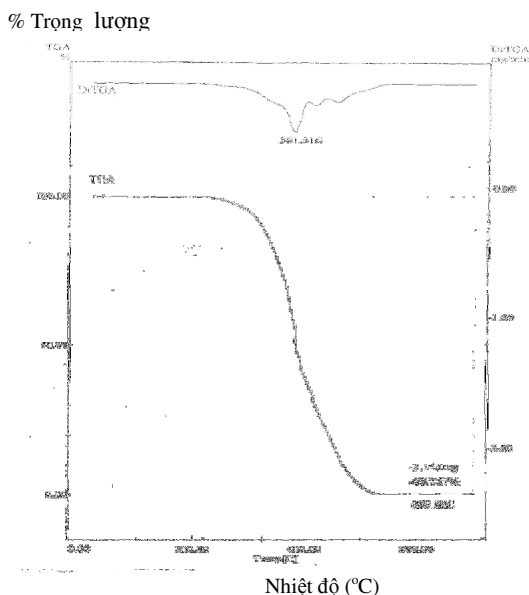
3.2. Tính chất cơ học của vật liệu

Bảng 1 trình bày ảnh hưởng của hàm lượng DCP đến tính chất cơ học của vật liệu nanocompozit. Từ các kết quả trên cho thấy, khi có mặt DCP, môđun đàn hồi (E-môđun) và độ bền kéo đứt vật liệu tăng lên, đạt giá trị cao nhất tại hàm lượng DCP là 0,2 %, trong khi độ giãn dài tương đối khi đứt của vật liệu giảm nhẹ, chứng tỏ đây là hàm lượng DCP tối ưu khi ghép VTMS lên LLDPE. Nguyên nhân có thể là clay-VTMS có các nhóm $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$.

Bảng 1. Ảnh hưởng của hàm lượng DCP đến tính chất cơ học của nanocompozit.

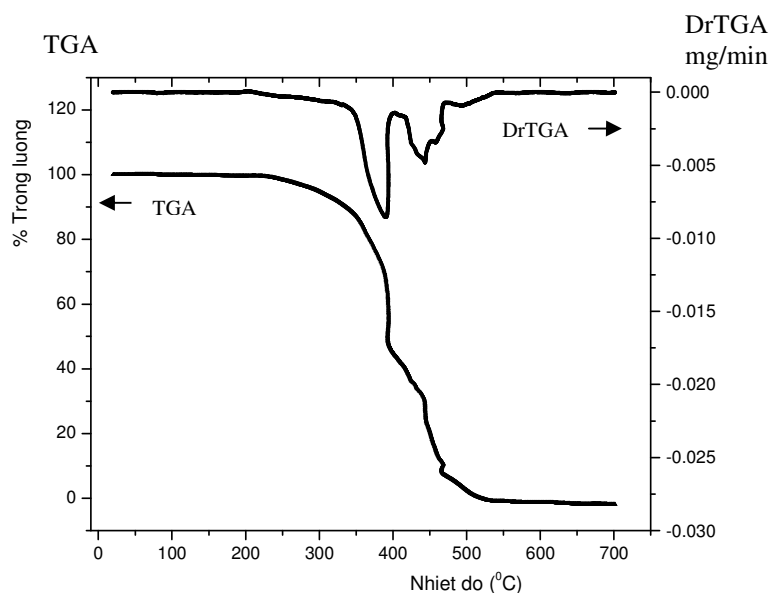
Mẫu	Hàm lượng DCP (%)	E-môđun (MPa)	Độ bền kéo đứt (MPa)	Độ giãn tương đối khi đứt (%)
1	0	112,5	21,8	941
2	0,1	145,7	23,3	935
3	0,2	166,5	25,8	883
4	0,3	172,8	24,6	875

3.3. Tính chất nhiệt của vật liệu



Hình 4. Giản đồ TGA của LLDPE.

Các nhóm này không những liên kết với nhóm OH của clay mà chúng còn tự liên kết với nhau tạo ra liên kết Si-O-Si. Đây là liên kết nối giữa các mạch PE với nhau, tạo ra PE khâu mạch, làm cho vật liệu cứng hơn cũng như làm tăng mô đun đàn hồi và độ bền kéo đứt, trong khi độ giãn dài tương đối khi đứt của vật liệu giảm nhẹ.



Hình 5. Giảm đồ TGA của vật liệu nanocompozit LLDPE / 2 % clay-VTMS / 0,2 % DCP.

Hình 4 và hình 5 là giản đồ phân tích nhiệt TGA của LLDPE và vật liệu nanocompozit LLDPE / 2 % clay-VTMS / 0,2 % DCP. Kết quả cho thấy, LLDPE và vật liệu nanocompozit đều bắt đầu phân hủy ở khoảng 200°C, sau đó tốc độ phân hủy có sự khác nhau.

Bảng 2 trình bày đặc trưng phân tích nhiệt của mẫu LLDPE và LLDPE/2% clay-VTMS/0.2% DCP, trong đó có nhiệt độ mà ở đó LLDPE và nanocompozit mất khối lượng 10%, 50% ($T_{-10\%}$, $T_{-50\%}$), nhiệt độ mất khối lượng mạnh nhất (T_{max}), cũng như mất khối lượng trong khoảng 200 – 450 °C. Kết quả cho thấy, các đặc trưng phân tích nhiệt của mẫu vật liệu nanocompozit đều cao hơn hẳn so với mẫu LLDPE ban đầu. Nguyên nhân có thể một mặt là do LLDPE được che chắn bởi các lớp clay bền nhiệt (hiệu ứng che chắn), mặt khác là do trong vật liệu nanocompozit có các liên kết Si-O-Si rất bền nhiệt [5].

Bảng 2. Đặc trưng phân tích nhiệt của mẫu LLDPE và LLDPE / 2 % clay-VTMS / 0,2 %DCP.

Đặc trưng TGA	$T_{-10\%}$ (°C)	T_{max} (°C)	$T_{-50\%}$ (°C)	Mất khối lượng trong khoảng 200 – 450 °C (%)
LLDPE	325	381,3	385	85
LLDPE / 2 % clay- VTMS / 0,2 % DCP	336	390,53	421,8	76

4. KẾT LUẬN

Đã chế tạo được nanocompozit LLDPE / 2 % clay-VTMS / 0,1 % DCP có dạng chèn lớp và nanocompozit LLDPE / 2 % clay-VTMS / 0,2 % DCP có dạng tách lớp.

Tính chất cơ học của vật liệu nanocompozit được cải thiện đáng kể so với LLDPE.

LLDPE và vật liệu nanocompozit đều bắt đầu phân hủy ở khoảng 200 °C, sau đó nanocompozit phân hủy chậm hơn LLDPE.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Chungui Zhao et al. - Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability* **87** (2005) 183-189.
2. Yeong Tarng et al. - Silane grafting reaction of low density polyethylene, *Journal of Applied Polymer Science* **69** (2001) 255-261.
3. Araújo E. M. et al. - Processing and characterization of polyethylene/Brazilian clay nanocomposites, *Materials Science and Engineering A*, **445–446** (2007) 141–147.
4. Hongdian Lu et al. - Structure characteristics and thermal properties of silane-grafted-polyethylene/clay nanocomposite prepared by reactive extrusion, *Composites Science and Technology* **66** (2006) 3035–3039.
5. Đào Thế Minh, Đỗ Văn Công, Trần Anh Đức, Đào Vân Thảo - Chế tạo và nghiên cứu tính chất chịu oxy hóa nhiệt của vật liệu nanocompozit polyetylen ghép silicon/nanoclay, *Tạp chí Hóa học* **46** (3) (2008) 339-344.

ABSTRACT

STUDY ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES BASED ON LLDPE/ORGANOCLAY (CLAY-VTMS) IN THE PRESENCE OF DICUMYL PEROXIDE AS INITIATOR (DCP)

Le Thi My Hanh¹, Dao The Minh¹, Ngo Duy Cuong²

¹*Institute for Tropical Technology, VAST, 18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi*

²*Faculty of Chemistry, VNU Hanoi University of Science*

*Email: hanh_ltm76@yahoo.com.vn

In this work, nanocomposites were prepared by blending of LLDPE / 2 % clay- VTMS / 0,1 – 0,3 % DCP in melt state in Haake internal mixer. Then, the products of the mixing were pressed by Toyoseiky press with the force from 150 to 220 kg/cm². Structure and properties of materials were investigated by methods such as: X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), mechanical properties and thermal gravimetric analysis (TGA). The obtained results showed that the prepared nanocomposites possessed intercalated and exfoliated form. The mechanical and the thermal properties of nanocomposites were considerably improved in comparison with the LLDPE alone.

Keywords: nanocomposite, thermal gravimetric analysis, X-ray diffraction, transmission electron microscopy, mechanical properties.