

# PHỔ HỒNG NGOẠI CỦA PVC/DOP/CLAY COMPOZIT. TƯƠNG TÁC PHÂN TỬ VÀ ẢNH HƯỞNG CỦA CHÚNG TỚI MỘT SỐ TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU

Đến Tòa soạn 13-9-2006

THÁI HOÀNG, NGUYỄN THẠC KIM, NGUYỄN THỊ KIM DUNG, ĐỖ QUANG THẨM

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

## SUMMARY

*Molecular interaction in organically modified clay and PVC/clay composite were evaluated by means of the Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR). Thermal stability of the composite was determined by using a thermogravimetry and its dimensional stability was determined by a thermomechanical analysis. The FTIR data reveals hydrogen bond and ionic bond interaction between functional end groups of organic modifier and surface oxygen of interlayer clay sheet lying in the organically modified clay. Apart from that, the hydrogen bond formation between intercalated polymer with organic modifier and surface oxygen of clay sheet locating in the interlayer clay gallery in the polymer clay composite also was observed. The effect of these interactions on thermal stability and the dimensional stability of the composite were also discussed.*

## I - MỞ ĐẦU

Trong các bài báo trước [1, 2] chúng tôi đã trình bày về khả năng chảy nhớt, tính chất cơ lý và cấu trúc của vật liệu PVC/DOP/clay compozit chế tạo bằng phương pháp trộn hợp trực tiếp ở trạng thái nóng chảy. Các kết quả nghiên cứu cho thấy vật liệu thu được khó chảy nhớt hơn khi tăng hàm lượng clay, có cấu trúc nano bóc tách xen lẫn cấu trúc micro và tính chất cơ lý của nó được cải thiện mạnh mẽ khi hàm lượng clay là 1%. Nhằm làm sáng tỏ thêm nguyên nhân dẫn đến sự cải thiện mạnh mẽ các tính chất của vật liệu, bằng phương pháp phổ hồng ngoại chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu các tương tác phân tử xảy ra trong quá trình chế tạo vật liệu compozit và ảnh hưởng của chúng đến độ bền nhiệt, độ ổn định kích thước của vật liệu. Một số kết quả nghiên cứu trên sẽ được trình bày trong bài báo này.

## II - THỰC NGHIỆM

### 1. Nguyên liệu và cách chế tạo vật liệu

Vật liệu compozit PVC/DOP/clay được chế tạo từ các nguyên liệu và theo phương pháp trộn hợp nóng chảy như đã trình bày trong [1, 2] với các hàm lượng DOP là 30, 35, 40% và hàm lượng clay là 0, 1, 1,5, 2 và 3%.

### 2. Phương pháp nghiên cứu

- Nghiên cứu tương tác phân tử trong PVC/DOP/Clay compozit bằng phổ hồng ngoại được ghi trên máy hồng ngoại biến đổi Fourier Nexus 670, Nicolets (Mỹ) với các điều kiện: các vật liệu PVC/DOP và PVC/DOP/clay compozit được ép thành tấm mỏng có chiều dày cỡ 30 - 40  $\mu\text{m}$ ; clay được ép viên với KBr, viên ép phải đạt độ trong theo quy định.

- Độ bền nhiệt của vật liệu compozit được đánh giá bằng phương pháp phân tích nhiệt khối

lượng (TGA), thực hiện trên máy TGA -50H (hãng SHIMADZU, Nhật Bản). Đốt nóng mẫu trong không khí với tốc độ đốt 10°C/phút.

- Xác định độ bền kích thước của vật liệu composit dựa trên các đường cong cơ nhiệt (TMA) ghi tự động trên thiết bị phân tích TMA-50H của hãng SHIMADZU (Nhật Bản). Mẫu được đốt nóng từ nhiệt độ phòng trong không khí với tốc độ đốt 10°C/phút.

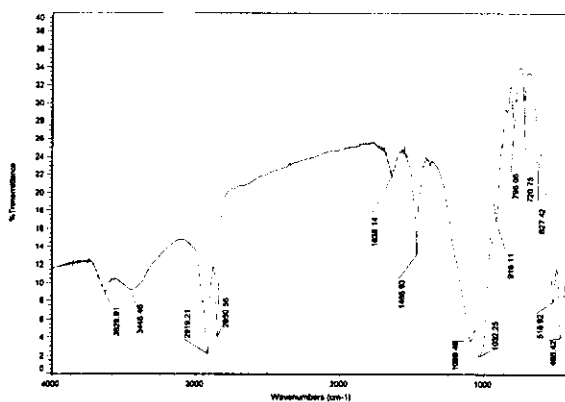
### III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 1. Phổ FTIR của vật liệu PVC/DOP/clay composit

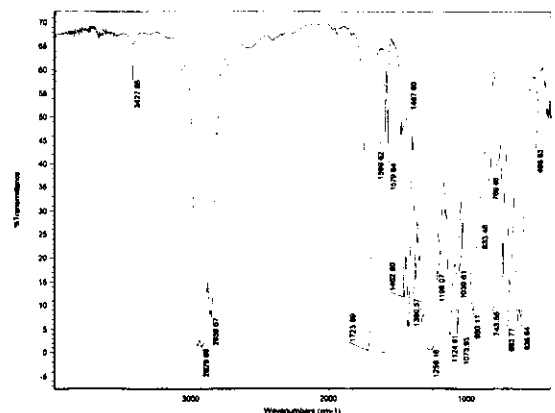
Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) của clay (1) và vật liệu PVC/35%DOP (2) được trình bày trên hình 1, còn phổ FTIR của vật liệu PVC/35% DOP chứa các hàm lượng clay khác nhau được trình bày trên hình 2. Các pic đặc trưng trên phổ hồng ngoại của clay và vật liệu PVC/35%DOP có các hàm lượng clay khác nhau được tổng hợp trong bảng 1. Như đã thấy từ hình 1 và bảng 1, trên phổ FTIR của clay thấy xuất hiện một pic tại 3629,91 cm<sup>-1</sup> và một pic tại 3448,46 cm<sup>-1</sup> tương ứng với dao động hoá trị của nhóm O-H tự do và nhóm O-H đã tham gia liên kết hydro, một pic bị tách đôi ở 1089,49 cm<sup>-1</sup> và 1032,25 cm<sup>-1</sup> ứng với tần số dao động của liên

kết Si-O [3, 4]. Trên phổ FTIR của mẫu PVC chứa 35% DOP xuất hiện một pic ở 1723,99 cm<sup>-1</sup> ứng với tần số dao động của liên kết C=O, các pic có số sóng 1259,16 cm<sup>-1</sup> và 1039,61 cm<sup>-1</sup> ứng với tần số dao động của liên kết =C-O-C và liên kết -O-C [5].

Từ hình 2 và bảng 1 ta thấy, trên phổ FTIR của vật liệu PVC/DOP/clay composit không xuất hiện các pic ứng ở 1089,49 cm<sup>-1</sup> và 1032,25 cm<sup>-1</sup>; tần số dao động của liên kết =C-O-C và cường độ hấp thụ của pic ở vùng số sóng 1039 cm<sup>-1</sup> tăng lên, trong khi tần số dao động của các nhóm O-H và C=O giảm so với tần số dao động của các nhóm này trong clay và trong vật liệu PVC/DOP. Điều này chứng tỏ trong điều kiện trộn hợp ở trạng thái nóng chảy, đã xảy ra sự phá vỡ các liên kết hydro đã hình thành giữa các lớp clay, clay bị bóc tách thành các phiến mỏng dễ dàng phân tán đồng đều trong pha polyme nền và nhờ vậy, quá trình tương tác giữa các phân tử clay với PVC và clay với DOP để hình thành các liên kết hydro mới C-Cl...H-O-Si và C=O...H-O-Si được xúc tiến mạnh mẽ. Đó là nguyên nhân làm cho tần số dao động  $\nu_{Si-O}$  chuyển dịch về vùng số sóng 1039 cm<sup>-1</sup>, trùng với tần số dao động của liên kết -O-C. Vì vậy, trên phổ không thấy xuất hiện các pic có số sóng 1089,49 cm<sup>-1</sup>; 1032,25 cm<sup>-1</sup> và cường độ hấp thụ ở vùng số sóng 1039 cm<sup>-1</sup> tăng lên.

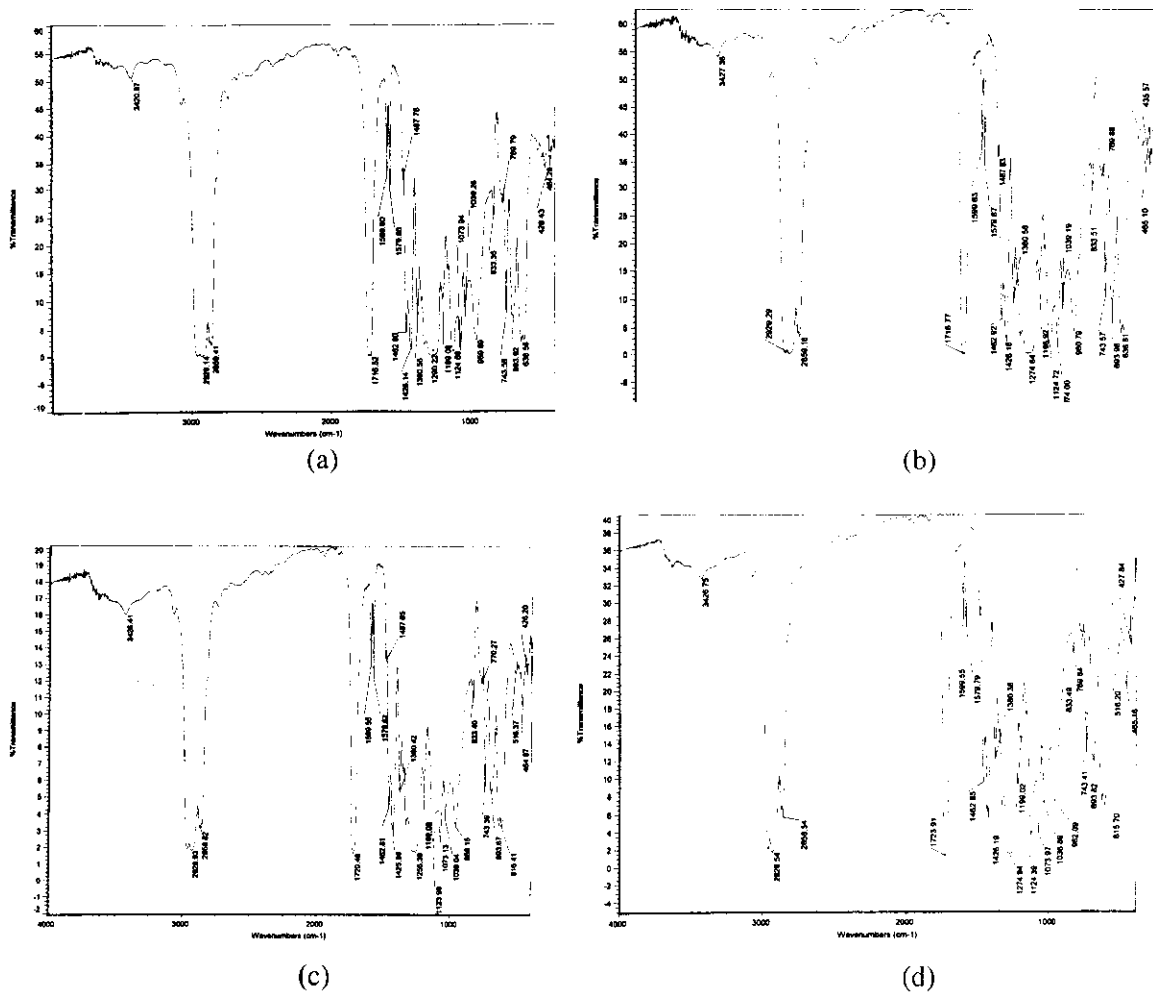


(a)



(b)

Hình 1: Phổ FTIR của (a) clay và (b) vật liệu PVC/35% DOP



Hình 2: Phổ FTIR của vật liệu PVC/35% DOP chứa (a) 1%, (b) 1,5%, (c) 2% và (d) 3% clay

Bảng 1: Các pic đặc trưng trên phổ hồng ngoại của clay và vật liệu PVC/35%DOP có hàm lượng clay khác nhau

| Mẫu        | Tần số dao động của các pic đặc trưng, $\text{cm}^{-1}$ |                         |                           |                         |                          |   |
|------------|---|-------------------------|---------------------------|-------------------------|--------------------------|---|
|            | $\text{V}_{\text{OH}}$                                  | $\text{V}_{\text{C=O}}$ | $\text{V}_{\text{C-O-C}}$ | $\text{V}_{\text{C-O}}$ | $\text{V}_{\text{Si-O}}$ |   |
| Clay       | 3629,91<br>3448,46                                      | -                       | -                         | -                       | 1089,49<br>1032,25       |   |
| PVC/35%DOP | 0% clay   | -                       | 1723,99                   | 1259,16                 | 1039,61                  | - |
|            | 1% clay   | 3420,97                 | 1716,52                   | 1290,22                 | 1039,26                  | - |
|            | 1,5% clay   | 3427,36                 | 1716,77                   | 1274,64                 | 1039,19                  | - |
|            | 2% clay   | 3426,41                 | 1720,48                   | 1256,38                 | 1039,04                  | - |
|            | 3% clay   | 3426,75                 | 1723,91                   | 1274,94                 | 1038,89                  | - |

Như vậy, trong quá trình chế tạo vật liệu PVC/DOP/clay composit đã xảy ra sự tương tác

giữa các phân tử PVC, DOP và clay để hình thành các liên kết hidro. Sự tương tác này xảy ra

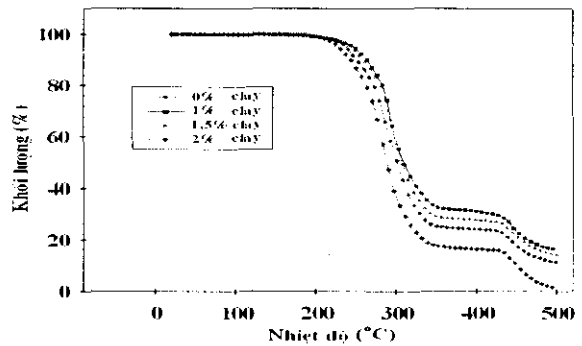
khá mạnh khi hàm lượng clay nhỏ (1 - 1,5%) và không đáng kể khi hàm lượng clay lớn hơn 2% do ở nồng độ này clay kết đám lại thành các hạt lớn và phân tán kém trong pha nền. Đây chính là nguyên nhân khiến các tính chất cơ lý của vật liệu PVC compozit chứa 1% clay được cải thiện mạnh mẽ như đã trình bày trong các công trình [1, 2].

## 2. Độ bền nhiệt của vật liệu PVC/DOP/clay compozit

Các đường cong phân tích nhiệt khối lượng (TGA) của vật liệu PVC/40%DOP và vật liệu PVC/40%DOP/clay compozit với các hàm lượng 1, 1.5 và 2% clay trình bày trên hình 3 cho thấy, nhìn chung, tổn hao khối lượng của các mẫu có quan hệ với sự phân hủy cấu trúc của polyme xảy ra chủ yếu trong miền nhiệt độ từ ~220 °C đến 350°C.

Đường TGA của các mẫu có hàm lượng clay từ 1 ÷ 1,5% bị dịch chuyển về phía nhiệt độ cao hơn, còn đường TGA của mẫu chứa 2% clay lại nằm ở phía nhiệt độ thấp hơn so với đường DTA của mẫu không chứa clay. Hiện tượng này bước đầu cho phép nhận định rằng độ bền nhiệt của

vật liệu PVC/DOP/clay chỉ được cải thiện mạnh mẽ khi hàm lượng clay trong nó nằm trong giới hạn 1 ÷ 1,5%. Điều này thấy rõ ràng hơn khi so sánh các đặc trưng phân hủy nhiệt (xác định từ các đường TGA) trình bày trong bảng 2. Các mẫu chứa 1 ÷ 1,5% clay có nhiệt độ bắt đầu phân hủy ( $T_{bd}$ ) cao hơn và tổn hao khối lượng của chúng ở miền nhiệt độ từ 250°C đến 350°C nhỏ hơn so với các mẫu không chứa và có chứa 2% clay.



Hình 3: Giảm đồ TGA của vật liệu PVC/40% DOP/clay compozit

Bảng 2: Các đặc trưng phân hủy nhiệt của vật liệu PVC/30% DOP/clay compozit

| Hàm lượng clay, % | $T_{bd}$ , °C | Khối lượng mẫu còn lại (%) ở |       |       |
|-------------------|---------------|------------------------------|-------|-------|
|                   |               | 250°C                        | 300°C | 350°C |
| 0                 | 215           | 90,80                        | 49,75 | 31,08 |
| 1                 | 230           | 94,35                        | 56,64 | 30,83 |
| 1,5               | 226           | 92,04                        | 50,05 | 31,38 |
| 2                 | 211           | 86,57                        | 43,28 | 29,71 |

Như đã thảo luận trong phần trên, chính sự tương tác mạnh giữa clay, DOP và phân tử PVC đã đóng vai trò quan trọng trong việc cải thiện đáng kể các tính chất của vật liệu PVC/DOP/clay compozit. Ở hàm lượng clay thấp, các hạt clay có thể phân tán khá đồng đều trong PVC nền và nhờ có diện tích bề mặt riêng khá cao (cỡ 200 - 700 m<sup>2</sup>/g), chúng tạo điều kiện thuận lợi cho các tương tác giữa các phân tử PVC với DOP và clay. Vật liệu thu được có cấu trúc chặt chẽ (cấu trúc nano bóc tách và chèn lớp [1, 2]) ngăn chặn quá trình oxi hóa

nhiệt gây phân hủy cấu trúc của vật liệu. Ở đây, cũng cần kể đến vai trò của DOP. Ngoài tác dụng là chất hóa dẻo cho PVC, DOP còn hỗ trợ quá trình bóc tách và phân tán của clay trong PVC nền và đặc biệt là có tác dụng cản trở sự tương tác của nhóm amin trong clay với các nguyên tử clo hoạt động của PVC, tương tác mà có thể làm gia tăng sự phân hủy nhiệt của vật liệu compozit [6, 7]. Khi hàm lượng clay tăng đến 2% thì trong điều kiện chế tạo, có thể đã xảy ra sự kết đám clay thành các hạt lớn không có khả năng phân tán đồng đều trong pha

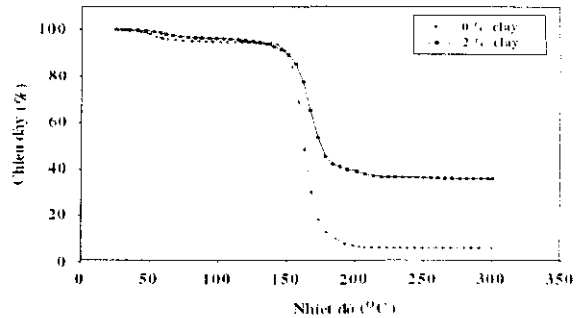
polyme nền, dẫn đến làm giảm sự tương tác giữa clay, DOP và polyme. Kết quả là cấu trúc của vật liệu compozit thu được kém chặt chẽ, làm giảm khả năng “che chắn” đối với các tác động gây phân hủy oxi hóa nhiệt PVC.

### 3. Độ ổn định kích thước

Các hạt clay với các đặc điểm có diện tích bề mặt riêng lớn và tỉ số giữa đường kính và chiều dày của hạt (*spect ratio*) cao không những có tác dụng cải thiện đáng kể độ bền nhiệt của vật liệu compozit, như đã trình bày ở trên, mà còn làm tăng mạnh mẽ độ ổn định kích thước của vật liệu ở nhiệt độ cao. Điều này thấy rất rõ khi so sánh các đường cong cơ nhiệt (TMA) trình bày trên hình 4.

Như đã thấy từ hình 4, khi nâng dần nhiệt độ từ 150°C đến 300°C sự thay đổi chiều dày của mẫu chứa clay xảy ra chậm hơn so với mẫu không chứa clay. Trong miền nhiệt độ từ ~170°C đến 300°C độ dày của mẫu chứa clay bị

thay đổi không đáng kể trong khi độ dày của mẫu không chứa clay tiếp tục giảm mạnh. Dựa vào các đường TMA chúng tôi đã xác định được nhiệt độ tại đó tốc độ giảm chiều dày cực đại ( $T_{max}$ ) cũng như mức độ co ngót của vật liệu PVC/DOP và vật liệu PVC/DOP/clay compozit (hình 3). Kết quả này chứng tỏ vật liệu compozit PVC/DOP/clay có độ ổn định kích thước tốt hơn nhiều so với vật liệu PVC/DOP.



Hình 4: Biểu đồ TMA của vật liệu PVC/30% DOP có và không có clay

Bảng 3: Đặc trưng TMA của vật liệu compozit PVC/30% DOP/clay

| Hàm lượng clay, % | $T_{max}$ , °C | Chiều dày mẫu bị co ngót (%) ở |       |       |       |
|-------------------|----------------|--------------------------------|-------|-------|-------|
|                   |                | 140°C                          | 160°C | 180°C | 200°C |
| 0                 | 161,5          | 5,80                           | 36,41 | 87,47 | 93,37 |
| 2                 | 164,2          | 6,76                           | 19,35 | 55,95 | 57,37 |

Nguyên nhân dẫn đến kết quả này chủ yếu là do cấu trúc chặt chẽ và tính ổn định nhiệt cao của vật liệu compozit, như đã trình bày ở trên. Ngoài ra, ở nhiệt độ cao các mạch PVC chuyển động nhiệt rất mãnh liệt, khối PVC ở trạng thái chảy nhớt làm cho kích thước của vật liệu bị co lại. Khi thêm clay vào hỗn hợp PVC/DOP, cấu trúc chèn lớp và bóc tách tạo thành trong nền PVC/DOP giúp cho vật liệu có “bộ khung” vững chắc hơn, do đó, độ ổn định kích thước của vật liệu compozit tốt hơn.

## IV - KẾT LUẬN

1. Khi hình thành vật liệu compozit PVC/DOP/clay đã có sự tương tác mạnh giữa các phân tử PVC, DOP và clay để hình thành các liên kết hidro.

2. Ở hàm lượng clay  $\leq 1,5\%$ , độ bền nhiệt

của vật liệu compozit PVC/DOP/clay lớn hơn so với vật liệu PVC/DOP không chứa clay. Vật liệu chứa 2% clay có độ bền nhiệt nhỏ hơn so với vật liệu PVC/DOP.

3. Vật liệu compozit PVC/DOP/clay có độ ổn định kích thước lớn hơn so với vật liệu PVC/DOP.

*Công trình được hoàn thành với sự hỗ trợ kinh phí của Hội đồng Khoa học ngành Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, giai đoạn 2006 - 2007.*

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Thái Hoàng, Nguyễn Thạc Kim, Đỗ Quang Thẩm, Nguyễn Tiến Dũng, Lữ Ánh Ngọc, Nguyễn Thế Anh. Tạp chí Khoa học và Công nghệ, T. 44, số 2, 18 - 23 (2006).

2. Thai Hoang, Nguyen Thac Kim, Nguyen Thi Thanh Huong, Nguyen The Anh. Proceedings of The 3<sup>rd</sup> International Symposium on Advanced Materials in Asia-Pacific Rim, May 11-13, 2006, Ulsan, Korea, P. 21 - 23.
3. J. L. Capitaeno, F. T. da Silva, V. R. Caffarena. Applied Mineralogy, 53 - 56 (2004).
4. K. S. Katti, D. Sikdar, D. R. Katti, P. Ghosh, D. Verma. Polymer, 47, 403 - 414 (2006).
5. Nguyễn Hữu Đình, Trần Thị Đà, Ứng dụng một số phương pháp phổ nghiên cứu cấu trúc phân tử, Nxb. Giáo dục (1999).
6. W. Xu, M. Ge, W. -P. Pan. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 78, No. 1, 91 - 99 (2004).
7. J. Trlica, A. Kalendova, Z. Malac, L. Pospisil, PVC/clay nanocomposites, ANTEC 2001, 2162 - 2165 (2001).