

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO, KHẢO SÁT CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT VẬT LIỆU COMPOZIT ETYLEN VINYL AXETAT COPOLYME/NANOCCLAY HỮU CƠ

Đến Tòa soạn 8-4-2008

NGUYỄN THẠC KIM, THÁI HOÀNG, KHUÔNG VIỆT HÀ, ĐỖ QUANG THẨM

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

ABSTRACT

Ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA)/organic montmorillonite (O-MMT) composites were prepared via direct melt mixing EVA containing vinyl acetate (VA) of 9% with O-MMT in an intermixed Haake at 160°C. The relative melt viscosity of EVA and EVA/O-MMT composites were evaluated according to changing of torque of the materials during melt mixing process. Their structures were investigated with X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The electrical parameters of composites were measured by the dielectric loss measuring set. The results showed that the torques of EVA/O-MMT composites increase with rising O-MMT content. The XRD patterns indicated that EVA chains could be intercalated into the interlayer gallery of O-MMT and interacted with O-MMT, leading to expansion of the interlayer space, but not yet destroyed their layered structures. The SEM photographs proved the existence of both nanostructure and microstructure in the EVA/O-MMT composites.

I - MỞ ĐẦU

Copolymer etylen vinyl axetat (EVA) là vật liệu polyme được sử dụng nhiều trong các lĩnh vực: vật liệu cách điện, vật liệu bọc không thấm nước, bao bì cho mỹ phẩm, thực phẩm, ngành da giày... do có nhiều ưu điểm như mềm dẻo, trong suốt, độ bám dính tốt... [1 - 3]. Tuy nhiên, phạm vi ứng dụng của nó còn bị hạn chế bởi EVA có một số nhược điểm như: dễ bị oxy hóa bởi tác động của tia tử ngoại và của nhiệt độ cao trong không khí, kém bền với các dung môi hữu cơ... Để khắc phục các nhược điểm trên, một số tác giả [4 - 11] đã tiến hành trộn hợp EVA với nanoclay hữu cơ ở trạng thái nóng chảy. Vật liệu compozit EVA/clay thu được thể hiện một số tính chất nổi trội hơn so với EVA, như: bền với tác động của điều kiện thời tiết khắc nghiệt và của nhiều tác nhân hóa học, khả năng chống thấm khí, chống cháy tăng.... Trong

công trình này chúng tôi trình bày một số kết quả nghiên cứu chế tạo vật liệu compozit trên cơ sở EVA và clay hữu cơ của Việt Nam bằng phương pháp trộn nóng chảy nhằm tạo được vật liệu compozit EVA/clay chất lượng cao phục vụ một số lĩnh vực kỹ thuật.

II - THỰC NGHIỆM

I. Nguyên liệu

Copolymer etylen vinyl axetat (EVA): dạng hạt, có hàm lượng vinyl axetat 9%, nhiệt độ nóng chảy $t_{nc} = 90 - 95^{\circ}\text{C}$, khối lượng riêng $d = 0,93 \text{ g/cm}^3$, do Hàn Quốc sản xuất. *Nanoclay hữu cơ (O-MMT)*: dạng bột, là khoáng sét tự nhiên montmorillonit (ở Tuy Phong, Bình Thuận, Việt Nam), sau khi tinh chế có độ trương nở 500 lần, khả năng trao đổi ion 90 - 120 md/100g và có khoảng cách cơ bản $d = 12,4 \text{ \AA}$, đã được biến tính hữu cơ bằng muối amoni

clorua của dihexadecyl amin ($d = 38 \text{ \AA}$). Đây là sản phẩm của đề tài KC-02-07 thuộc Chương trình khoa học và công nghệ vật liệu mới KC-02.

2. Chế tạo vật liệu composit EVA/O-MMT

Hỗn hợp gồm hạt EVA và O-MMT theo tỉ lệ % khối lượng (%klg) đã tính toán trước, sau khi trộn sơ bộ được đưa vào máy trộn nội HAAKE (Đức) đã được gia nhiệt đến nhiệt độ xác định (160°C). Tiến hành trộn hỗn hợp trong thời gian 3 phút với tốc độ quay roto 50 vòng/phút. Tiếp đó, ép phẳng hỗn hợp nhựa nóng chảy giữa 2 tấm teflon nóng trên máy ép thủy lực TOYOSEIKI ở 160°C trong 2 phút, với lực ép 8 - 10 MPa. Mẫu ép được để nguội rồi bảo quản ở điều kiện chuẩn ít nhất 24 giờ trước khi xác định các tính chất và cấu trúc.

3. Phương pháp nghiên cứu

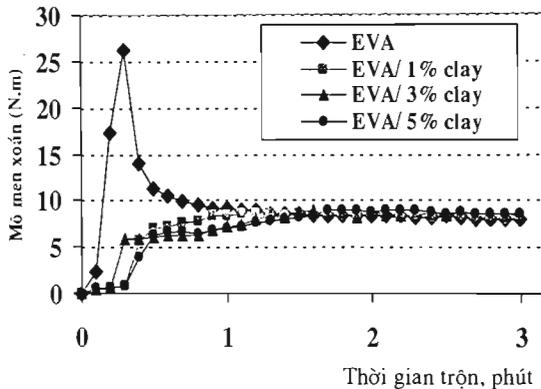
Nghiên cứu khả năng chảy nhớt của vật liệu composit EVA/O-MMT trong quá trình trộn hợp nóng chảy dựa vào giàn đồ mô men xoắn - thời gian trộn được ghi bởi phần mềm PolyLab 3.1 kết nối với thiết bị trộn nội Haake. Đánh giá khả năng bóc tách lớp và phân tán của O-MMT trong polyme composit nhờ giàn đồ nhiễu xạ tia

X (XRD) ghi trên máy Siemes D 5000 (Đức) với bức xạ Cu $K\alpha$, $\lambda = 0,154 \text{ nm}$. Tia X được quét theo góc 2θ từ $0,6$ đến 10° với tốc độ $0,3^\circ/\text{sec}$. Khoảng cách giữa các lớp O-MMT (d) trong composit được tính toán dựa vào pic (001 và 002) theo phương trình Bragg $2d\sin\theta = n\lambda$. Nghiên cứu cấu trúc bề mặt và cấu tạo pha của vật liệu bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) Jeol 5300 (Nhật Bản). Tính chất điện của vật liệu được xác định trên thiết bị TR-10C (ANDO- Nhật Bản), theo tiêu chuẩn ASTM D 150, ở tần số 30 kHz. Điện áp đánh thủng (E_b) được xác định trên thiết bị АИИ-70 (Liên Xô cũ), đo ở tần số 50 Hz với tốc độ tăng điện áp là 500 V/sec , theo tiêu chuẩn ASTM D149-64.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng O-MMT đến khả năng chảy nhớt của vật liệu composit EVA/O-MMT

Khả năng chảy nhớt của vật liệu được phản ánh trên giàn đồ mô men xoắn-thời gian ghi được trong quá trình trộn nóng chảy EVA với các hàm lượng O-MMT khác nhau ở 160°C (hình 1).



Hình 1: Giàn đồ mômen xoắn của EVA và các mẫu composit EVA/O-MMT

So sánh các giàn đồ mô men xoắn của các mẫu EVA và EVA/O-MMT với các hàm lượng O-MMT 1%, 3% và 5% ta thấy, ban đầu, sự có mặt của O-MMT đã làm giảm mô men xoắn của

EVA. Nguyên nhân là do các hạt O-MMT với kích thước nhỏ mịn có khả năng bôi trơn tốt cho các hạt EVA khi chúng còn ở trạng thái rắn, nhờ vậy làm giảm mạnh ma sát nội giữa các hạt

EVA. Khi EVA chảy mềm dần, sự bám dính và tương tác giữa O-MMT và EVA tăng làm cho mô men xoắn của hệ tăng lên và đạt đến giá trị

ổn định (khoảng 1,5 - 2 phút trộn). Mô men xoắn ổn định của vật liệu composit EVA/O-MMT tăng theo hàm lượng O-MMT (bảng 1).

Bảng 1: Mô men xoắn EVA và composit EVA/O-MMT ở các thời gian trộn khác nhau

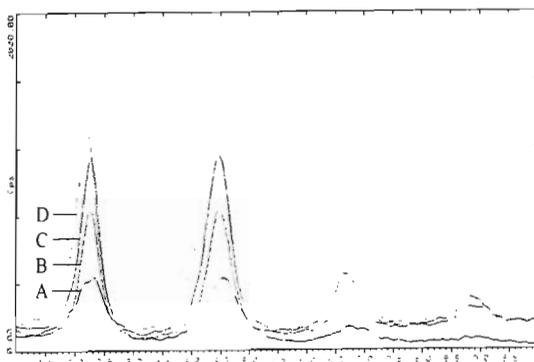
Mẫu	Mô men xoắn (N.m) theo thời gian trộn					
	0,5 phút	1 phút	1,5 phút	2 phút	2,5 phút	3 phút
EVA	11,22	9,10	8,57	8,25	8,05	7,87
EVA/1%O-MMT	6,90	8,32	8,57	8,47	8,18	8,08
EVA/3%O-MMT	6,02	7,16	8,60	8,64	8,30	8,25
EVA/5%O-MMT	6,13	7,05	8,58	8,73	8,60	8,53

Như vậy, khi thêm O-MMT vào EVA thì mô men xoắn ban đầu của hệ giảm xuống và hệ cần ít năng lượng hơn trong quá trình trộn hợp ở trạng thái nóng chảy, một điều kiện rất thuận lợi cho việc gia công chế tạo vật liệu composit EVA/O-MMT theo phương pháp trộn hợp trực tiếp ở trạng thái nóng chảy. Hiện tượng này, theo chúng tôi, chỉ có thể là do trong hệ đã xảy ra sự tương tác tốt giữa pha nền EVA với O-MMT (các nhóm OH bề mặt của O-MMT

tương tác với các nhóm $>C=O$ và $-C-O-C-$ của EVA).

2. Giảm độ nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu composit EVA/O-MMT

Hình 2 trình bày giảm độ nhiễu xạ tia X (XRD) của O-MMT và của vật liệu composit EVA/O-MMT với các hàm lượng O-MMT khác nhau.



Hình 2: Giảm độ nhiễu xạ tia X của O-MMT (A) và của các mẫu EVA /O-MMT chứa 1% O-MMT (B); 2% O-MMT (C); 5% O-MMT (D)

Trên phổ nhiễu xạ tia X của O-MMT (đường A) ta thấy xuất hiện pic ở góc $2\theta = 2,319^\circ$ tương ứng với khoảng cách cơ bản $d_{001} = 38,07 \text{ \AA} = 3,807 \text{ nm}$ (đặc trưng cho clay đã biến tính) và pic ở góc $2\theta = 4,554^\circ$ tương ứng với khoảng cách cơ bản $d_{002} = 19,39 \text{ \AA}$ (đặc trưng cho clay

tự nhiên). Các pic đặc trưng này trên phổ XRD của các mẫu composit chứa 1%, 3% và 5% O-MMT (các đường B, C, D) đã dịch chuyển về phía góc nhỏ theo chiều tăng của hàm lượng O-MMT. Điều đó chứng tỏ cấu trúc lớp của MMT chưa bị phá vỡ mà chỉ xảy ra sự mở rộng khoảng

cách giữa các lớp O-MMT khi trộn hợp nó vào EVA nóng chảy. Mức độ mở rộng khoảng cách này tăng theo sự tăng của hàm lượng O-MMT đưa vào (bảng 2). Đặc biệt, bảng 2 còn cho thấy,

khoảng cách giữa các lớp ở phần clay đã biến tính (d_{001}) tăng gấp gần 3,3 lần sự tăng khoảng cách giữa các lớp ở phần clay chưa biến tính (d_{002}).

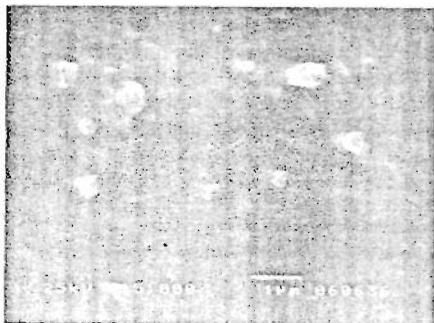
Bảng 2: Khoảng cách cơ bản giữa các lớp O-MMT đã biến tính d_{001} và O-MMT chưa được biến tính d_{002}

Mẫu	O-MMT	1% O-MMT	3% O-MMT	5% O-MMT
d_{001} , Å	38,07	39,01	39,11	40,41
d_{002} , Å	19,39	19,74	19,80	20,06

Theo chúng tôi, sự chèn các đại phân tử EVA vào giữa các lớp O-MMT và sự tương tác giữa C=O và -C-O-C- của EVA đã chèn với các nhóm chức của O-MMT là nguyên nhân làm tăng khoảng cách cơ bản giữa các lớp O-MMT trong EVA. Các tương tác này xảy ra trong phần clay đã biến tính mạnh hơn ở phần clay chưa biến tính.

3. Ảnh hiển vi điện tử quét của vật liệu composit EVA/O-MMT

Từ các ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của vật liệu composit EVA/O-MMT với các hàm lượng O-MMT từ 1 - 4% có thể dễ dàng quan sát thấy sự phụ thuộc của cấu trúc hình thái và sự phân bố của O-MMT trong nền EVA vào lượng O-MMT đưa vào.



a



b

Hình 3: Ảnh SEM của vật liệu composit EVA chứa (a) 2% O-MMT; (b) 3% O-MMT

Trên ảnh SEM của các vật liệu composit EVA chứa hàm lượng O-MMT $\leq 2\%$ (hình 3a) ta thấy đa số các hạt O-MMT (màu trắng) có kích thước nhỏ từ vài chục nm đến gần 100 nm và 1 số ít hạt có kích thước khoảng 700 nm. Nhìn chung, chúng phân bố tương đối đồng đều trong polyme nền. Trong khi đó, ở các vật liệu composit EVA chứa $\geq 3\%$ O-MMT (hình 3b), ngoài các hạt O-MMT có kích thước nhỏ nói trên còn quan sát thấy các hạt có kích thước lớn gần 1 μm và sự phân bố của chúng trong nền EVA kém đồng đều hơn so với 2 mẫu trên.

Nguyên nhân của các hiện tượng này có thể là, trong điều kiện chế tạo, ở hàm lượng O-MMT $\geq 3\%$ một phần các hạt O-MMT đã kết đám lại khiến chúng khó phân tán đồng đều trong pha polyme nền, dẫn đến hiệu quả tương tác của chúng với pha polyme bị hạn chế.

Từ kết quả phân tích bằng SEM và XRD có thể kết luận rằng vật liệu EVA/O-MMT composit thu được bằng phương pháp trộn hợp nóng chảy có cấu trúc nano-composit chèn lớp xen lẫn cấu trúc micro-composit.

4. Tính chất điện của vật liệu composit EVA/O-MMT

Thông thường, người ta đánh giá tính chất điện của vật liệu thông qua các đại lượng hằng số điện môi (ϵ) (đặc trưng cho độ phân cực của các phần tử phân cực điện trong vật liệu dưới tác dụng của điện trường; tổn hao điện môi

($\tan\delta$) (đặc trưng cho sự tổn thất năng lượng điện dưới dạng nhiệt năng của vật liệu cách điện); điện trở suất khối (ρ_v) và điện trở suất mặt (ρ_s) (đặc trưng cho sự cách điện) và điện áp đánh thủng ($E_{đt}$) (đặc trưng cho độ bền điện của vật liệu trong điện trường). Các kết quả đo lường tính chất điện của vật liệu composit EVA/O-MMT ở tần số 30 kHz (bảng 3).

Bảng 3: Ảnh hưởng của hàm lượng O-MMT đến các tính chất điện của vật liệu composit EVA/O-MMT

Hàm lượng O-MMT, %	ϵ	$\tan\delta$	$\rho_v, \Omega.cm$	ρ_s, Ω	$E_{đt}, kV/cm$
0	2,29	0,009	$5,7.10^{+14}$	$9,8.10^{+14}$	292
1	2,47	0,011	$1,5.10^{+14}$	$3,2.10^{+14}$	296
1,5	2,48	0,012	$1,1.10^{+14}$	$2,7.10^{+14}$	312
2	2,52	0,012	$1,0.10^{+14}$	$1,8.10^{+14}$	354
3	2,54	0,013	$7,4.10^{+13}$	$0,9.10^{+14}$	340
4	2,64	0,014	$5,8.10^{+13}$	$7,4.10^{+13}$	308
5	2,69	0,015	$4,4.10^{+13}$	$3,2.10^{+13}$	302

Từ bảng 3 thấy rất rõ, ϵ và $\tan\delta$ của các vật liệu composit EVA/O-MMT đều lớn hơn, còn điện trở suất khối, ρ_v và điện trở suất mặt, ρ_s của chúng lại nhỏ hơn các đại lượng tương ứng của EVA ban đầu. Theo chiều tăng hàm lượng O-MMT trong composit thì ϵ và $\tan\delta$ tăng nhẹ, trong khi ρ_v và ρ_s lại giảm dần. Nguyên nhân của các hiện tượng nêu trên là do trong khoảng O-MMT có nhiều nhóm phân cực mạnh như SiO_4 , AlO_6 , $-OH$ và một số các ion như amoni, Na^+ , K^+ , Al^{3+} dẫn đến sự gia tăng hằng số điện môi của vật liệu composit. Mặt khác, kích thước của hạt O-MMT nhỏ (ở cấp độ nano), dễ phân tán trong EVA khiến cho khoảng cách giữa chúng rất gần nhau. Sự tương tác điện giữa các phần tử mang điện khi được đặt trong điện trường dẫn đến làm tăng tổn hao điện môi và làm giảm điện trở suất khối cũng như điện trở suất mặt khi tăng hàm lượng O-MMT.

Từ bảng 3 còn thấy, điện áp đánh thủng ($E_{đt}$) của vật liệu composit EVA/O-MMT lớn hơn so với $E_{đt}$ của EVA ban đầu, tăng theo sự tăng của hàm lượng O-MMT và đạt giá trị cực đại ở hàm lượng O-MMT 2% ($E_{đt} = 354 kV/cm = 3,54.10^7 V/m$), sau đó, lại giảm khi tiếp tục tăng hàm

lượng O-MMT tới 5%. Hiện tượng tăng điện áp đánh thủng của vật liệu composit có thể giải thích bởi sự tương tác tốt giữa O-MMT và nền EVA làm cho cấu trúc nano chèn lớp của vật liệu composit chiếm ưu thế, trở nên chặt chẽ hơn, như đã thảo luận ảnh SEM của các mẫu. Khi hàm lượng O-MMT trong EVA tăng lên quá 2%, có thể, trong quá trình trộn nóng chảy trên máy trộn nội, đã xảy ra sự kết đám của các hạt O-MMT “dư” khiến sự phân tán và tương tác của chúng với pha polyme nền bị cản trở và cấu trúc của vật liệu thu được chủ yếu là cấu trúc micro, kém đồng đều và chặt chẽ, dẫn đến $E_{đt}$ của vật liệu giảm. Đối chiếu với tài liệu [12], trong đó nêu đa số các vật liệu cách điện sử dụng polyme nhiệt dẻo như PE, PVC đã hoá dẻo, PP, PA... ϵ có giá trị nhỏ hơn 10, còn $E_{đt} \approx 10^7 V/m$, có thể kết luận vật liệu EVA/O-MMT composit thu được là vật liệu cách điện tốt khi hàm lượng O-MMT bằng 1,5 và 2%.

IV - KẾT LUẬN

1. Đã chế tạo được vật liệu composit trên cơ sở EVA và O-MMT bằng phương pháp trộn nóng chảy ở $160^\circ C$. Sự có mặt của O-MMT đã

làm giảm mô men xoắn ban đầu của hệ, một điều kiện rất thuận lợi cho việc gia công chế tạo vật liệu composit EVA/O-MMT theo phương pháp trộn hợp trực tiếp ở trạng thái nóng chảy.

2. Trong điều kiện chế tạo, EVA đã chèn vào không gian giữa các lớp của O-MMT và tương tác với chúng, dẫn đến sự mở rộng khoảng cách giữa các lớp O-MMT. Tuy nhiên, sự tương tác này (xảy ra ở phần clay đã biến tính mạnh hơn ở phần chưa biến tính) chưa đủ mạnh để phá vỡ cấu trúc lớp của O-MMT. Kết quả là, vật liệu composit EVA/O-MMT thu được có cấu trúc nanocomposit chèn lớp xen lẫn cấu trúc micro composit.

3. Vật liệu composit EVA/O-MMT thu được có các tính chất điện đáp ứng yêu cầu của vật liệu cách điện tốt. Điện áp đánh thủng đạt giá trị cực đại ở hàm lượng O-MMT 2%.

Công trình này là kết quả của đề tài Nghiên cứu cơ bản do Bộ Khoa học và Công nghệ tài trợ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. K. Bhowmick, H. L. Stephens. Handbook of Elastomers, 2nd ed. Marcel Dekker, New York (2001).
2. J. Zilberman, T. R. Hull, D. Price, G. J. Milnes, F. Keen. Fire and Materials, Vol. 24(3), 159 - 164 (2000).

3. G. Camino, R. Sgobbi, A. Zaopo, S. Colombier, C. Scelza. Fire and Materials, Vol. 24 (2), 85 - 90 (2000).
4. M. Zanetti, G. Camino, R. Thomann, R. Mülhaupt. Polymer, 42(10), 4501 - 4507 (2001).
5. F. P. La Mantia, S. L. Verso, N. T. Dintcheva. Macromol. Mater. Eng., 287 (12), 909 - 914 (2002).
6. M. Pramanik, S. K. Srivastava, B. K. Samantaray, A. K. Bhowmick. Macromolecular Research, Vol. 11(4), 260 - 266 (2003).
7. F. Zhang, U. Sundararaj. Polym. Compos., 25 (5), 535 - 542 (2004).
8. R. Prasad, V. P. Zujo, R. K. Gupta, F. Cser, S. N. Bhattacharya. Polym. Eng. Sci., Vol. 44(7), 1220 - 1230 (2004).
9. D. S. Chaudhary, R. Prasad, R. K. Gupta, S. N. Bhattacharya. Polym. Eng. Sci., Vol. 45 (7), 889 - 897 (2005).
10. D. Chen, W. Zhang, P.-S. He. Polymers and Polymer Composites, Vol. 13(3), 271 - 280 (2005).
11. S. K. Srivastava, M. Pramanik, H. Acharya. J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., Vol. 44 (3), 471 - 480, 2006.
12. Từ điển Bách khoa Việt Nam, tập 1, 414, 801 (1995).

Tác giả liên hệ: Thái Hoàng

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