

NGHIÊN CỨU PHỔ HỒNG NGOẠI, ĐỘ BỀN NHIỆT VÀ TÍNH CHẤT ĐIỆN CỦA VẬT LIỆU COMPOZIT PVC/EVA/CaCO₃

Đến Tòa soạn 11-10-2006

THÁI HOÀNG, VŨ MINH ĐỨC, ĐỖ QUANG THẨM

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

SUMMARY

This paper informs results of studies on IR spectra, thermal stability and electrical properties of the composites based on poly(vinyl chloride)/ethylene vinyl acetate copolymer/calcium carbonate organically surface treated by a fat acid (PVC/EVA/CaCO₃). The IR spectra of the composites showed that there were interactions between PVC and EVA as well as modified CaCO₃ and PVC/EVA blend. Thermal stability was investigated by thermal gravimetry analysis (TGA). The TGA data indicated that CaCO₃ could improve the thermal stability of the PVC/EVA blend. Electrical properties of the composites also examined. The obtained results demonstrated that volume- and surface resistivities, dielectric constant of the materials increased with increasing CaCO₃ content, the dielectric loss of the composites slightly decreased with rising CaCO₃ contents. CaCO₃ was able to enhance dielectric strength of the composites with its content smaller than 20%.

I - MỞ ĐẦU

Polyvinylclorua (PVC) là một nhựa nhiệt dẻo có độ bền cơ học cao, bền hóa chất và được ứng dụng rộng rãi để chế tạo các sản phẩm khác nhau. Copolyme etylen-vinyl axetat (EVA) là một chất dẻo có độ đàn hồi lớn, mềm dẻo, chịu lạnh tốt và khả năng phối trộn với nhiều chất dẻo với hàm lượng lớn. Trong những năm gần đây, vật liệu compozit 3 thành phần, trong đó có 2 polyme tương hợp kém và một phụ gia vô cơ được biến tính hữu cơ đang được quan tâm nghiên cứu [1 - 2]. Chất phụ gia này vừa đóng vai trò của một chất kết dính 2 polyme vì nó thường có xu thế nằm ở bề mặt phân pha của 2 polyme vừa có tác dụng làm tăng khả năng phân tán của các polyme kém tương hợp [1]. Cacbonat canxi (CaCO₃) biến tính bởi axit béo được sử dụng làm chất phụ gia cho cả 2 polyme trên (PVC và EVA) vì tương tác của nó với 2 polyme trong quá trình trộn hợp nóng chảy tạo

thành vật liệu compozit có nhiều triển vọng ứng dụng, nhất là vật liệu cách điện. Trong các công trình đã công bố về polyme blend PVC/EVA [3] và polyme compozit PVC/EVA/CaCO₃ [4], chúng tôi lựa chọn tỷ lệ về khối lượng PVC/EVA thích hợp cho các nghiên cứu là 10/90. Ảnh hưởng vi điện tử quét cho thấy CaCO₃ đã góp phần tăng khả năng phân tán của PVC vào EVA. Nó cũng có tác dụng tăng độ bền đứt của vật liệu polyme blend PVC/EVA. Công trình này tiếp tục nghiên cứu phổ hồng ngoại, độ bền nhiệt và các tính chất điện của vật liệu polyme blend PVC/EVA (10/90) có hàm lượng CaCO₃ khác nhau.

II - THỰC NGHIỆM

1. Nguyên liệu và hóa chất

PVC, märke TH 1000 do Nhật Bản sản xuất có tỷ trọng 1,4 g/cm³. Chất hóa dẻo dioctyl phthalat (DOP), tỷ trọng 0,986 g/cm³ do Hàn Quốc sản

xuất. Dầu đậu nành epoxy hóa của Malayxia có hàm lượng nhóm epoxy 15,2%. Bari stearat, cadimi stearat được chế tạo tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới. Nhựa EVA có hàm lượng vinyl axetat 18%, nhiệt độ nóng chảy 90 - 95°C, tỷ trọng 0,93 g/cm³ do Hàn Quốc chế tạo. Bột CaCO₃ biến tính bởi 2% axit stearic, ở dạng bột màu trắng, do Công ty sứ Hoàng Liên Sơn sản xuất (từ đây gọi tắt là CaCO₃).

2. Chế tạo vật liệu và các phương pháp nghiên cứu

- PVC, các chất ổn định: dầu đậu nành epoxy hóa (3%), bari stearat (1%), cadimi stearat (1%) được trộn đều với 30% DOP (tất cả so với PVC). Sau đó, hỗn hợp PVC được ủ trong tủ có đối lưu không khí nóng ở 80°C trong 2,5 giờ để DOP và các phụ gia thẩm thấu vào các đại phân tử PVC. Kết thúc quá trình ủ thu được hỗn hợp bột PVC khô và tơi.

- Hỗn hợp PVC và EVA (10/90), CaCO₃ có hàm lượng thay đổi từ 10-35% về khối lượng (so với tổng khối lượng của PVC và EVA) được trộn trên thiết bị trộn nội Haake (Đức) ở 170°C trong 5 phút với tốc độ trộn 50 vòng/phút. Hỗn hợp nhựa nóng chảy được ép phẳng trên máy ép Toyoseiki (Nhật Bản) ở 200°C, áp lực ép 10 - 12 MPa.

- Phổ hồng ngoại của vật liệu compozit ở dạng màng mỏng và dạng bột (cho CaCO₃) được chụp trên máy phổ hồng ngoại biến đổi Fourier Nexus 670, hãng Nicolet của Mỹ.

- Độ bền nhiệt của vật liệu compozit được đánh giá bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA), thực hiện trên máy SHIMADZU TGA- 50H của Nhật Bản trong không khí, tốc độ đốt nóng mẫu 10°C/phút.

- Hằng số điện môi, tổn hao điện môi của vật liệu compozit được đo trên thiết bị TR-10C của hãng Takeda (Nhật Bản), theo tiêu chuẩn ASTM D150. Điện áp đánh thủng được đo trên thiết bị АИИ-70 của Liên Xô cũ, theo tiêu chuẩn ASTM - D149. Điện trở suất mặt và điện trở suất khối được xác định bằng thiết bị TR 8401 của hãng Takeda (Nhật Bản), theo tiêu chuẩn ASTM D257 [5].

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

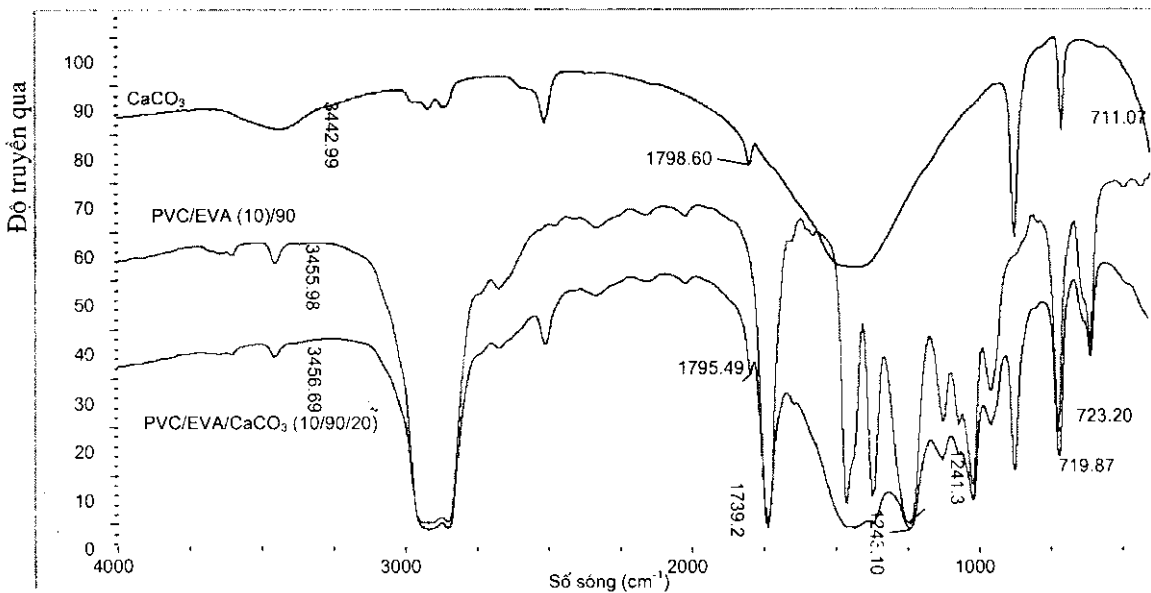
1. Nghiên cứu phổ hồng ngoại của vật liệu compozit PVC/EVA/CaCO₃

Phổ hồng ngoại là một trong những phương pháp nghiên cứu có hiệu quả để định tính các nhóm chức trong các polyme cũng như sự dịch chuyển pic hấp thụ đặc trưng do tương tác giữa các nhóm chức với nhau. Phổ hồng ngoại của bột CaCO₃, polyme blend PVC/EVA và vật liệu compozit PVC/EVA/CaCO₃ được trình bày trên hình 1. Các pic hấp thụ đặc trưng cho hỗn hợp PVC, EVA ở dạng màng mỏng và CaCO₃ ở dạng bột được trình bày ở bảng 1 và các pic hấp thụ đặc trưng cho các màng compozit PVC/EVA/CaCO₃ được liệt kê ở bảng 2.

Bảng 2 cho thấy nhóm C=O của EVA có pic hấp thụ đặc trưng ở 1739,5 cm⁻¹ và pic này xuất hiện trên các phổ hồng ngoại của vật liệu compozit và blend PVC/EVA nhưng ở 1737 cm⁻¹ [6], tức là có sự dịch chuyển khoảng 2 cm⁻¹. Sự dịch chuyển này chủ yếu là do tương tác của nó với nhóm C=O, C-O-C của DOP. Nhóm C=O của axit stearic gắn vào CaCO₃ có pic hấp thụ đặc trưng ở 1798,6 cm⁻¹ và pic này cũng xuất hiện ở các vật liệu compozit nhưng có sự dịch chuyển khoảng 3 cm⁻¹. Sự dịch chuyển này là do có sự tương tác của nó với nhóm C=O, C-O-C của DOP và VA của EVA. Nhóm C-O-C trong EVA có pic hấp thụ đặc trưng ở 1241,1 cm⁻¹ và pic này xuất hiện ở phổ của vật liệu PVC/EVA là 1241,3 cm⁻¹, tức là không có sự chuyển dịch rõ rệt. Trong khi đó pic này xuất hiện trong các vật liệu compozit ở 1242 - 1244 cm⁻¹, tức là có sự chuyển dịch khá rõ. Nhóm OH của axit stearic gắn vào CaCO₃ có pic hấp thụ đặc trưng ở 3443 cm⁻¹ và có dạng rộng, còn nhóm OH của các vật liệu compozit và polyme blend PVC/EVA nằm trong khoảng 3456 - 3457 cm⁻¹ là nhóm OH của dầu đậu nành epoxy hóa trong hỗn hợp với PVC. Điều đó cho thấy tương tác của các nhóm OH trong vật liệu compozit là không rõ ràng.

Từ các phân tích định tính ở trên ta thấy axit stearic gắn vào CaCO₃ đã làm tăng khả năng tương tác của nó đối với nền PVC/EVA và giữa PVC và EVA (do tương tác lưỡng cực của các nhóm phân cực trong các thành phần của vật

liệu). Điều này phù hợp với các ảnh SEM trong các tài liệu [3-4] chỉ ra CaCO_3 biến tính bởi axit stearic đã giúp PVC phân tán tốt hơn vào EVA và làm giảm kích thước hạt của nó.



Hình 1: Phổ hồng ngoại của CaCO_3 , polyme blend PVC/EVA và vật liệu composít PVC/EVA/ CaCO_3

Bảng 1: Các đỉnh phổ của một số nhóm đặc trưng trong EVA, PVC dẻo hóa và CaCO_3

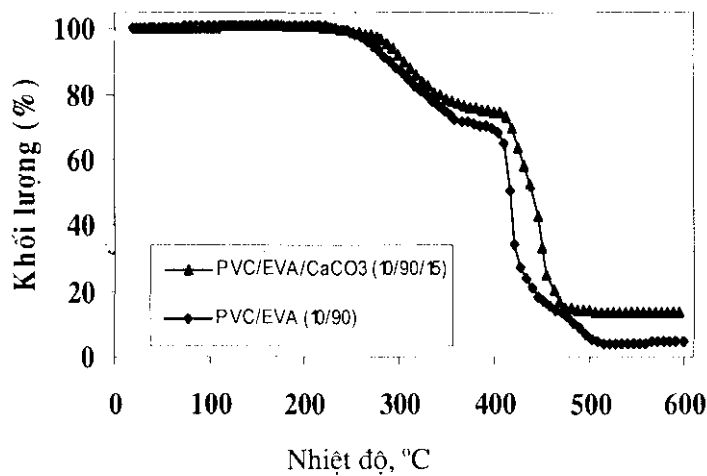
Mẫu	Số sóng, cm^{-1}	
	Nhóm -C=O	Nhóm -C-O-C-
EVA	1739,5	1241,1
CaCO_3 biến tính axit stearic	1789,6	-
PVC dẻo hóa	1724,1	-

Bảng 2: Các đỉnh phổ của một số nhóm đặc trưng trong vật liệu composít PVC/EVA/ CaCO_3

Mẫu	Số sóng, cm^{-1}	
	Nhóm -C=O	Nhóm -C-O-C-
PVC/EVA(10/90)	1736,7 -	1241,3
PVC/EVA/ CaCO_3 (10/90/10)	1737,2 Yếu	1242,3
PVC/EVA/ CaCO_3 (10/90/15)	1737,0 Yếu	1243,7
PVC/EVA/ CaCO_3 (10/90/20)	1737,2 1795,5	1243,1
PVC/EVA/ CaCO_3 (10/90/25)	1737,0 1795,9	1244,4
PVC/EVA/ CaCO_3 (10/90/30)	1737,2 1795,9	1243,9
PVC/EVA/ CaCO_3 (10/90/30)	1737,0 1796,3	1244,0

2. Tính chất nhiệt của vật liệu compozit PVC/EVA/CaCO₃

Hình 2 là các đường phân tích nhiệt (TGA) của vật liệu blend PVC/EVA (10/90) và compozit PVC/EVA/CaCO₃ (10/90/15). Nhìn chung, quá trình phân huỷ oxi hoá nhiệt của các mẫu diễn ra theo 2 giai đoạn chính, giai đoạn đầu diễn ra với tốc độ chậm, giai đoạn sau diễn ra với tốc độ nhanh. Đường TGA của vật liệu compozit có chứa CaCO₃ dịch chuyển về phía nhiệt độ cao hơn so với vật liệu blend. Điều đó chứng tỏ vật liệu compozit CaCO₃ bền nhiệt hơn so với vật liệu polyme blend PVC/EVA.



Hình 2: Giảm đồ TGA của các vật liệu blend PVC/ EVA và vật liệu compozit PVC/EVA/CaCO₃

Kết quả ở bảng 3 cho thấy nhiệt độ ứng với tốc độ phân huỷ mẫu lớn nhất (T_{max}) ở cả 2 giai đoạn của mẫu PVC/EVA/CaCO₃ cao hơn so với mẫu PVC/EVA. Khối lượng tổn hao ở một số nhiệt độ (300, 400, 500°C) của các vật liệu có chứa CaCO₃ đều thấp hơn so với vật liệu không chứa CaCO₃. Có thể giải thích điều này như sau: CaCO₃ biến tính bởi axit stearic đã làm tăng độ bền nhiệt của vật liệu compozit do bản chất của nó là một chất bền nhiệt và khó cháy, mặt khác, các tương tác và sự bám dính tốt của nó với các polyme cũng có tác dụng ngăn cản sự thấm và khuếch tán của O₂ vào vật liệu và hạn chế quá trình phân huỷ oxi hoá nhiệt của các polyme, nhất là ức chế quá trình tách HCl của PVC.

Bảng 3: Các đặc trưng TGA của vật liệu polyme blend PVC/EVA và vật liệu compozit PVC/EVA/CaCO₃

Mẫu	T _{max} , °C		Khối lượng tổn hao (%) ở nhiệt độ		
	Giai đoạn 1	Giai đoạn 2	300°C	400°C	500°C
PVC/EVA (10/90)	287,9	417,3	12,65	30,95	93,56
PVC/EVA/CaCO ₃ (10/90/15)	304,1	446,1	7,61	25,49	85,97

3. Tính chất điện của vật liệu compozit PVC/EVA/CaCO₃

Bảng 4 là kết quả xác định điện trở suất khối, điện trở suất mặt và điện áp đánh thủng (độ bền điện) của vật liệu compozit PVC/EVA/CaCO₃. Điện trở suất khối và điện trở suất mặt của vật

liệu composit tăng khi tăng hàm lượng CaCO_3 . Điện trở suất khối có giá trị nằm trong khoảng 10^{13} đến $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ còn điện trở suất mặt có giá trị nằm trong khoảng 10^{14} đến $10^{15} \Omega$. Do CaCO_3 là một muối cách điện tốt, hầu như không có các điện tích tự do nên nó đã góp phần tăng điện trở suất của vật liệu polyme blend PVC/EVA.

Bảng 4: Các tính chất điện của vật liệu composit PVC/EVA/ CaCO_3

Hàm lượng CaCO_3 (phần trăm)	Điện trở suất khối, $\Omega \cdot \text{cm}$	Điện trở suất mặt, Ω	Điện áp đánh thủng, kV/cm
0	$4,22 \cdot 10^{13}$	$6,51 \cdot 10^{14}$	297
10	$6,64 \cdot 10^{13}$	$8,30 \cdot 10^{14}$	-
15	$8,02 \cdot 10^{13}$	$1,52 \cdot 10^{15}$	330
20	$9,73 \cdot 10^{13}$	$1,98 \cdot 10^{15}$	309
25	$1,02 \cdot 10^{14}$	$2,89 \cdot 10^{15}$	248
30	$1,05 \cdot 10^{14}$	$3,47 \cdot 10^{15}$	200
35	$1,16 \cdot 10^{14}$	$4,89 \cdot 10^{15}$	-

Trong khi đó, điện áp đánh thủng đạt giá trị lớn nhất ở hàm lượng CaCO_3 là 15%, sau đó giảm đi, thậm chí còn nhỏ hơn vật liệu nền PVC/EVA khi hàm lượng $\text{CaCO}_3 \geq 25\%$. Do CaCO_3 biến tính bởi axit stearic tương tác và bám dính tốt với nền PVC/EVA nên vật liệu composit có cấu trúc chặt chẽ hơn, hạn chế được sự đánh thủng nhiệt do tác dụng đốt nóng của dòng điện có cường độ lớn. Tuy nhiên, khi trộn CaCO_3 với nền PVC/EVA ở hàm lượng lớn hơn 25% chúng có thể kết tụ lại tạo thành các hạt lớn hơn. Do đó cấu trúc của vật liệu trở nên kém chặt chẽ và dễ hình thành khuyết tật trong vật liệu. Vì thế có thể phát sinh các dòng điện cục bộ lớn tại các khuyết tật trong vật liệu khi đặt trong điện trường cao và vật liệu trở nên dễ bị đánh thủng.

Hằng số điện môi (ϵ) và tổn hao điện môi

(tg δ) của vật liệu composit PVC/EVA/ CaCO_3 được trình bày trên bảng 5. Kết quả cho thấy hằng số điện môi của vật liệu composit tăng lên từ 2,54 đến 2,91 khi tăng hàm lượng CaCO_3 tăng từ 0 đến 35%, còn tổn hao điện môi thay đổi không đáng kể và có giá trị nằm trong khoảng 0,012 đến 0,013. Sự tăng lên của hằng số điện môi của vật liệu composit là do CaCO_3 là một muối kim loại do đó vật liệu composit PVC/EVA/ CaCO_3 có độ phân cực lớn hơn so với PVC/EVA (10/90).

Từ các kết quả ở bảng 3 và 4 có thể nhận thấy, vật liệu composit PVC/EVA/ CaCO_3 với các hàm lượng CaCO_3 15 và 20% có tính chất điện tốt hơn so với các hàm lượng khác và có thể đáp ứng được một số yêu cầu để làm chất cách điện.

Bảng 5: Các thông số điện môi của vật liệu composit PVC/EVA/ CaCO_3

Hàm lượng CaCO_3 (phần trăm)	ϵ	tg δ
0	2,54	0,013
10	2,64	0,013
15	2,70	0,013
20	2,78	0,013
25	2,84	0,013
30	2,87	0,012
35	2,91	0,012

IV - KẾT LUẬN

Phổ hồng ngoại của vật liệu composít PVC/EVA/CaCO₃ đã chỉ ra các tương tác giữa nhóm C=O trong CaCO₃ biến tính bởi axit stearic với các nhóm C=O, C-O-C trong nền PVC/EVA và giữa các nhóm chức của PVC với EVA. Các tương tác này góp phần cải thiện độ bền nhiệt cho vật liệu blend PVC/EVA. CaCO₃ góp phần tăng điện trở suất của vật liệu. Tổn hao điện môi của vật liệu composít thay đổi không đáng kể theo hàm lượng CaCO₃. Với hàm lượng CaCO₃ ≤ 20%, độ bền điện của vật liệu composít PVC/EVA/CaCO₃ lớn hơn so với vật liệu blend PVC/EVA.

Công trình này được hoàn thành với sự hỗ trợ kinh phí của Hội đồng Khoa học Tự nhiên giai đoạn 2005-2006.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. I. Fisher, J. Zoldan, A. Siegmman. Polymer Composites, Vol. 21, No. 3, 476 - 491 (2000).
2. F. Rahma and Fellahi. Polymer Composites, Vol. 21, No. 3, 476 - 491 (2000).
3. Thái Hoàng, Đỗ Quang Thắm. Tạp chí Hoá học, T. 44, số 3, 295 - 299 (2006).
4. Thái Hoàng, Đỗ Quang Thắm. Tạp chí Khoa học và Công nghệ (đang chờ đăng).
5. Manual Book of American Standard Test Methods, D149, D150, D257, Part 29 (1971).
6. <http://wwwchem.csustan.edu/Tutorials/irunkans.htm>