

ẢNH HƯỞNG CỦA HÀM LƯỢNG CLAY VÀ ĐIỀU KIỆN CHẾ TẠO ĐẾN MỘT SỐ TÍNH CHẤT CỦA POLYPROPYLEN/CLAY NANOCOMPOZIT

Đến Tòa soạn 28-4-2006

THÁI HOÀNG, NGUYỄN THẠCH KIM, NGUYỄN THẾ ANH
Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

SUMMARY

Polypropylene (PP)/organic montmorillonite (Org-MMT) nanocomposites were prepared via direct melt compounding in an intermixer in the presence of 1.0wt% anhydride maleic (AM). The influence of Org-MMT content and of preparation conditions on several properties of PP/Org-MMT nanocomposites were investigated with torque moment diagram analysis, mechanical testing and thermal mechanical analysis (TMA). The mechanical testing results of samples with different contents of Org-MMT showed that in the presence of 1.0wt% AM, the optimal Org-MMT content is 1.0wt%. Namely, the tensile strength and the elongation at break of PP/AM/Org-MMT (100/1/1) nanocomposite were increased 20.47% and ~3.2 times comparing with those of neat PP, respectively. The TMA results has also proved that the nanocomposite containing 1wt% AM and 1wt% Org-MMT expressed the best thermal dimension stability in the temperature range from 120°C to 200°C. We also found that the suitable technological conditions to prepare PP/AM/Org-MMT nanocomposite via direct melt mixing are the mixing temperature at 180°C, the rate of rotor at 50 rounds per minute and the mixing time at 3 minutes.

I - MỞ ĐẦU

Polyme/clay nanocompozit (PCN) là một loại vật liệu mới rất hấp dẫn, đã và đang được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực trên thế giới do có nhiều tính chất tốt hơn so với vật liệu compozit thông thường như tính chất cơ lý cao, bền nhiệt, chống thấm khí, chống cháy, ít bị biến dạng trong quá trình chế tạo. Một trong những PCN đang được nghiên cứu nhiều là polypropylen/clay nanocompozit, mà để chế tạo nó người ta thường dùng các chất tương hợp [1].

Polypropylen (PP) là một polyme nhiệt dẻo được sử dụng rất rộng rãi trong nhiều lĩnh vực kỹ thuật và đời sống nhờ có: độ bền kéo, độ bền uốn và modul đàn hồi cao, bền dung môi ... Tuy nhiên, nhược điểm của nó là: dễ cháy, dễ bị oxi hoá nhiệt và bị phân hủy bởi tia tử ngoại [2]. Gia cường PP bằng nanoclay có khả năng khắc phục

được các nhược điểm kể trên, đồng thời cải thiện mạnh mẽ các tính chất và mở rộng khả năng ứng dụng của nó. Trong các công bố trước đây [3, 4] chúng tôi đã xác định được nồng độ anhydrit maleic (AM) tối ưu và vai trò ảnh hưởng của nó đến tính chất và cấu trúc của PP/clay nanocompozit chế tạo bằng phương pháp trộn hợp trực tiếp ở trạng thái nóng chảy. Bài báo này trình bày ảnh hưởng của hàm lượng clay và điều kiện công nghệ chế tạo đến tính chất của vật liệu PP/AM/clay.

II - THỰC NGHIỆM

1. Nguyên vật liệu

Polypropylen (PP): dạng hạt, có nhiệt độ nóng chảy 170°C - 180°C, tỷ trọng 0,92 g/cm³ do hãng Cemen Thai Chemicals (Thái Lan) sản xuất. Clay: dạng bột, là khoáng sét tự nhiên

montmorillonit (Bình Thuận-Việt Nam) đã được biến tính bằng muối tri(*n*-hexadecyl) amoni clorua $[(CH_3(CH_2)_{15})_3NH]^+Cl^-$ (dưới đây gọi tắt là O-MMT). Anhydrit maleic (AM): là chất tinh thể hình kim, có nhiệt độ nóng chảy 52,6°C, do hãng Aldrich (Mỹ) sản xuất.

2. Chế tạo vật liệu PP/AM/O-MMT nanocompozit

Trước hết, PP và O-MMT được sấy khô trong tủ sấy chân không ở 80°C trong 8 giờ. Sau đó, chuyển PP, O-MMT và AM theo tỉ lệ % khối lượng (%klg) định trước vào máy trộn nội HAAKE (Đức) đã được gia nhiệt trước đến đúng điều kiện công nghệ chế tạo. Tiến hành trộn các thành phần nói trên ở trạng thái nóng chảy cho đến khi vật liệu đạt đến “cân bằng nóng chảy” thì dừng lại (khoảng 2,5 đến 3 phút) rồi lấy mẫu ra, ép phẳng trên máy ép thủy lực TOYOSEIKI ở 190°C trong thời gian 2 phút với lực ép 10-12 MPa. Mẫu đã ép được để nguội, bảo quản trong bình hút ẩm ít nhất 24 giờ rồi mới đem khảo sát các tính chất. Các mẫu so sánh PP và PP/AM cũng được chế tạo trong cùng điều kiện tương tự.

3. Phương pháp nghiên cứu

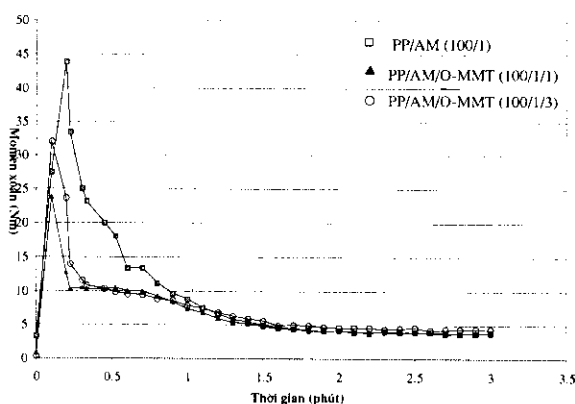
Khả năng chảy nhớt của vật liệu composit PP/AM/O-MMT được phản ánh qua giản đồ

mômen xoắn-thời gian ghi bởi phần mềm PolyLab kết nối với máy trộn nội HAAKE (Đức). Xác định tính chất cơ lý của mẫu trên máy ZWICK Z2.5 (Đức), theo tiêu chuẩn ASTM D638. Xác định tính chất cơ nhiệt trên máy SHIMADZU TMA 50H (Nhật Bản).

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Khả năng chảy nhớt của vật liệu composit PP/AM chứa các hàm lượng O-MMT khác nhau

Khả năng chảy nhớt của vật liệu composit được phản ánh bởi sự thay đổi mômen xoắn của nó theo thời gian ở trạng thái nóng chảy. So sánh các giản đồ mômen xoắn của các mẫu PP/AM (100/1), PP/AM/O-MMT (100/1/1) và PP/AM/O-MMT (100/1/3) trình bày trên hình 1 cho thấy, ban đầu sự có mặt của O-MMT đã làm giảm mômen xoắn của PP/1% AM. Tuy nhiên, khi hàm lượng O-MMT tăng đến 3% thì quá trình chảy của PP/1% AM bị cản trở. Sau khoảng 2 phút trộn nóng chảy mẫu PP/AM (100/1) chứa 3% O-MMT có mômen xoắn khoảng 4,4 Nm, lớn hơn so với mômen xoắn của mẫu PP/AM (100/1) (4,0 Nm) và mẫu PP/AM (100/1) chứa 1 % O-MMT (3,9 Nm).



Hình 1: Giản đồ mômen xoắn của PP/AM ở các hàm lượng O-MMT khác nhau

Như vậy, khi cho thêm AM và clay hữu cơ vào PP thì mômen xoắn ban đầu của hệ giảm xuống và hệ cân ít năng lượng hơn trong quá trình trộn hợp nóng chảy, một điều kiện rất thuận lợi cho việc gia công chế tạo vật liệu polyme/clay

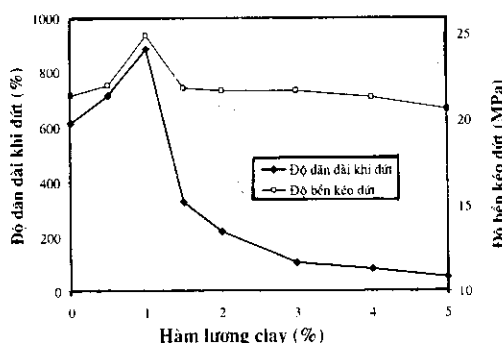
composit theo phương pháp trộn hợp trực tiếp ở trạng thái nóng chảy. Hiện tượng này, theo chúng tôi, chỉ có thể là do trong hệ đã xảy ra sự tương tác tốt giữa pha nền PP và pha phân tán clay hữu cơ khi có mặt AM. Tuy nhiên, hiện tượng lý thú

này chỉ xuất hiện khi lượng O-MMT đưa vào không vượt quá 1 %klg.

2. Tính chất cơ lý của vật liệu nanocompozit PP/AM/O-MMT

a) Ảnh hưởng của hàm lượng O-MMT

Tính chất cơ lý của vật liệu PP/AM phụ thuộc mạnh mẽ vào hàm lượng O-MMT đưa vào, như đã thấy từ hình 2, trên đó trình bày kết quả khảo sát độ dẫn dài khi đứt và độ bền kéo đứt của vật liệu nanocompozit PP/AM/O-MMT khi hàm lượng O-MMT thay đổi từ 0-5%klg, hàm lượng AM không đổi là 1%klg, nhiệt độ trộn 190°C; thời gian trộn: 3 phút; tốc độ trộn: 50 vòng/phút. Mẫu PP được chế tạo và xác định tính chất cơ lý ở cùng điều kiện có độ bền kéo đứt: 20,66 MPa và độ dẫn dài khi đứt 276,00%.



Hình 2: Tính chất cơ lý của PP/AM/O-MMT phụ thuộc vào hàm lượng O-MMT

Kết quả cho thấy các tính chất cơ lý của vật liệu đều đạt giá trị cực đại ở hàm lượng O-MMT = 1 %klg (độ dẫn dài khi đứt đạt 881,86% tăng ~ 3,2 lần và độ bền kéo đứt đạt 24,89 MPa tăng 20,47% so với các tính năng tương ứng của PP). Kết quả trên phù hợp với kết quả phân tích giản đồ momen xoắn trình bày ở trên và kết quả phân tích cấu trúc bằng các phương pháp TEM, SEM và nhiễu xạ tia X đã công bố trong [3]. Các dữ kiện thực nghiệm cho phép suy đoán rằng, trong quá trình trộn hợp nóng chảy, các phân tử AM ghép vào các mạch PP tạo thành *in-situ* copolyme PP-g-AM có vai trò của chất tương hợp giữa PP và O-MMT. Copolyme này đồng thời xen kẽ, bóc tách các lớp O-MMT thành các phiến nhỏ, tạo điều kiện cho sự phân tán chúng đồng đều vào polyme nền. Kết quả là tạo thành nanocompozit xen kẽ và nanocompozit bóc lớp

có các tính năng cơ lý được cải thiện rõ rệt [4].

Khi hàm lượng O-MMT lớn hơn 1%, độ dẫn dài khi đứt và độ bền kéo đứt của vật liệu đều giảm. Độ dẫn dài khi đứt của vật liệu thậm chí còn thấp hơn nhiều so với mẫu có hàm lượng O-MMT nhỏ (0,5 %klg) và mẫu PP ban đầu. Khi hàm lượng O-MMT đưa vào từ 1,5 tới 5 %klg, độ bền kéo đứt của vật liệu có giảm đi nhưng vẫn lớn hơn so với mẫu không có O-MMT. Điều đó có thể giải thích do các hạt O-MMT 'dư' đã kết tụ với nhau không thể phân tán đồng đều trong pha nền, cản trở sự tương tác giữa PP và O-MMT dẫn đến hình thành các pha micro-nanocompozit làm gián đoạn pha nền. Các pha gián đoạn là nguyên nhân làm giảm khả năng trượt lên nhau của các mạch PP, và do đó làm giảm độ dẫn dài khi đứt và độ bền kéo đứt của vật liệu [4, 5].

b) Ảnh hưởng của điều kiện công nghệ

Một vấn đề còn ít được nghiên cứu là ảnh hưởng của điều kiện công nghệ chế tạo vật liệu nanocompozit PP/O-MMT đến tính chất của sản phẩm thu được. Để có thông tin về vấn đề này chúng tôi đã tiến hành khảo sát mối quan hệ phụ thuộc của tính chất cơ lý của sản phẩm vào nhiệt độ, tốc độ trộn và thời gian trộn. Các mẫu vật liệu nanocompozit đều có hàm lượng O-MMT = 1%klg và AM = 1%klg. Các kết quả được trình bày trên hình 3.

Ảnh hưởng của nhiệt độ

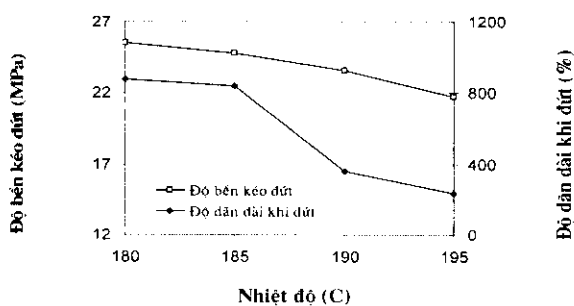
Hình 3a cho thấy độ dẫn dài khi đứt và độ bền kéo đứt của vật liệu giảm khi nhiệt độ trộn tăng. Có thể là ở nhiệt độ lớn hơn 180°C (nhiệt độ nóng chảy của PP) đã xảy ra phản ứng phân hủy cắt mạch oxi hóa PP thành những đại phân tử nhỏ hơn. Tương tác giữa các phân tử PP đã bị cắt mạch bị yếu đi, đồng thời khả năng hỗ trợ tương hợp PP với O-MMT và khả năng bóc tách các lớp O-MMT của copolyme PP-g-AM cũng giảm, dẫn đến độ bền kéo đứt, độ dẫn dài khi đứt của vật liệu giảm.

Ảnh hưởng của tốc độ trộn

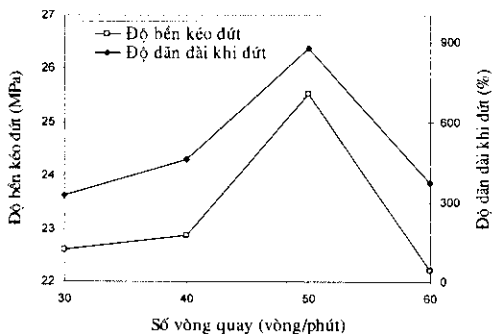
Hình 3b cho biết ảnh hưởng của tốc độ roto trộn PP, AM và O-MMT trong buồng trộn đến tính chất cơ lý của vật liệu nanocompozit PP/O-MMT. Mẫu nanocompozit PP/AM/O-MMT

(100/1/1) được chế tạo với thời gian trộn 3 phút, nhiệt độ trộn 180°C. Khi tăng tốc độ trộn từ 30 đến 60 vòng/phút, độ dẫn dài khi đứt, độ bền kéo đứt của vật liệu tăng, đạt giá trị cực đại tại tốc độ trộn 50 vòng/phút và sau đó, lại giảm đi nếu tiếp tục tăng tốc độ trộn. Như đã phân tích ở trên, tính chất cơ lý của vật liệu phụ thuộc rất nhiều vào khả năng phân tán của O-MMT vào nền polyme. Khi tốc độ trộn tăng từ 30 tới 50

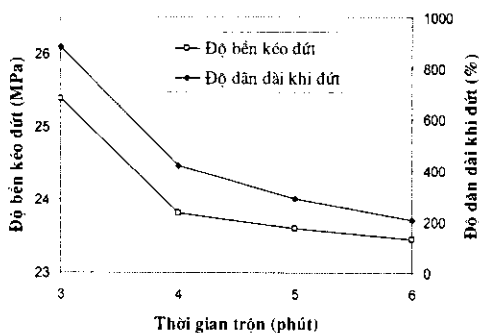
vòng/phút, tác động trộn cơ học tăng làm các hạt O-MMT phân tán vào nền polyme đều hơn, nhờ đó gia tăng sự tương tác giữa các pha dẫn đến làm tăng các tính chất cơ lý của vật liệu nanocompozit. Tuy nhiên, khi tốc độ trộn quá lớn (60 vòng/phút) dễ gây hiện tượng phân hủy cơ hóa, bẻ gãy mạch PP, làm các đại phân tử PP ngắn lại dẫn đến tính chất cơ lý của vật liệu nanocompozit giảm.



a



b



c

Ảnh hưởng của thời gian trộn

Hình 3c trình bày ảnh hưởng của thời gian trộn nóng chảy PP, AM và O-MMT tới tính chất cơ lý của vật liệu nanocompozit. Mẫu được chế tạo ở nhiệt độ 180°C, tốc độ trộn 50 vòng/phút theo các thời gian trộn khác nhau. Như đã thấy từ hình 3c, khi tăng thời gian trộn PP, AM và O-MMT từ 3 đến 6 phút, độ dẫn dài khi đứt và độ bền kéo đứt của vật liệu đều có xu hướng giảm dần. Như vậy, có thể xem thời gian trộn hợp thích hợp để chế tạo mẫu composit có các tính chất cơ lý cao là 3 phút. Các kết quả nghiên cứu khả năng chảy nhớt của vật liệu đã trình bày ở trên (hình 1) cho phép khẳng định kết luận này. Từ các số liệu trên hình 1 thấy rất rõ là tất cả

Hình 3: Tính chất cơ lý của PP/AM/O-MMT phụ thuộc vào

- Nhiệt độ trộn;
- Tốc độ trộn;
- Thời gian trộn

các mẫu khảo sát đều có momen xoắn ổn định sau 2,5 phút trộn. Điều đó có nghĩa là thời gian 3 phút đủ để O-MMT tách và phân tán tốt vào nền polyme. Nếu thời gian trộn tăng quá 3 phút, có thể xảy ra phản ứng phân hủy oxi hóa cắt mạch PP ở nhiệt độ cao.

3. Tính chất cơ nhiệt của vật liệu PP/AM/O-MMT nanocompozit

Bảng 1 trình bày kết quả khảo sát tính chất cơ nhiệt của vật liệu nanocompozit đối với mẫu PP ban đầu và các mẫu PP/AM/O-MMT (100/1/1) và PP/AM/O-MMT (100/1/2). Kết quả cho thấy các mẫu có chứa AM và O-MMT bắt đầu có sự co ngót ở nhiệt độ cao hơn so với mẫu PP và hiệu quả ổn định kích thước mẫu của hệ

PP/AM/O-MMT thể hiện rất rõ ở nhiệt độ thấp (120°C), không phụ thuộc vào hàm lượng O-MMT đưa vào. Nhưng ở miền nhiệt độ cao từ 150 đến 200°C thì hiệu quả ổn định kích thước vật liệu chỉ phát huy tốt khi hàm lượng của AM và O-MMT đều là 1%klg. Như vậy, sự dư

nồng độ O-MMT đã không có tác dụng cải thiện độ bền kích thước của vật liệu dưới tác dụng của nhiệt độ cao. Điều này phù hợp với các kết quả nghiên cứu tính chất cơ lý của vật liệu đã trình bày ở trên, mẫu chứa 1% AM, 1% O-MMT có tính chất cơ lý trội hơn so với các mẫu khác.

Bảng 1: Tính chất cơ nhiệt của vật liệu PP/AM/O-MMT nanocompozit

Mẫu	Nhiệt độ bắt đầu bị co ngót, °C	Độ co ngót, %		
		ở 120°C	ở 150°C	ở 200°C
PP	86,5	0,68	77,7	82,6
PP/AM/ O-MMT (100/1/1)	108	0,03	66,9	68,8
PP/AM/O-MMT (100/1/2)	120	0	77,0	80,0

IV - KẾT LUẬN

1. Điều kiện công nghệ hợp lý để chế tạo vật liệu nanocompozit PP/O-MMT bằng phương pháp trộn hợp nóng chảy: nhiệt độ trộn 180°C, tốc độ trộn 50 vòng/phút và thời gian trộn 3 phút.

2. Vật liệu nanocompozit PP/AM/O-MMT có độ bền kéo đứt, độ dẫn dài khi đứt cực đại khi hàm lượng của O-MMT và AM đều là 1%klg.

3. Mẫu có chứa 1% AM và 1% O-MMT có khả năng ổn định kích thước tốt nhất.

Công trình này là kết quả của đề tài NCCB do Bộ Khoa học và Công nghệ tài trợ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. E. Manias, A. Touny, L. Wu, K.

Strawhecker, B. Lu, T. C. Chung. Chem. Mater., 13, P. 3516 - 3523 (2001).

2. Ullmans's, Polyolefin-polypropylene, Encyclopedia of Industrial Chemistry, A21, P. 518 - 545 (1994).

3. Thai Hoang, Nguyen Thac Kim, Phan Quang Thai, Nguyen The Anh. Structure and Properties of Nanocomposites Polypropylene with modified Clay, Advance in Natural Science (in Press).

4. Thai Hoang, Nguyen Thac Kim, Do Van Cong, Nguyen Ngoc Chien. Proceedings of the 2nd International Symposium on Advanced Materials in Asia - Pacific RIM (ISAMAP'05), P. 33 - 35, Hanoi, Vietnam, April 2005.

5. S. S. Ray, M. Okamoto. Prog. Polym. Sci., 28, P. 1539 - 1641 (2003).