

KHẢ NĂNG CHẢY NHÓT, CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT CƠ LÝ CỦA VẬT LIỆU COMPOZIT POLYVINYL CLORUAN/NANOCLAY

THÁI HOÀNG, NGUYỄN THẠC KIM, ĐỖ QUANG THẨM, NGUYỄN TIỀN DŨNG,
LŨ ÁNH NGỌC, NGUYỄN THẾ ANH

I. MỞ ĐẦU

Polyvinyl clorua (PVC) là một polyme thương mại rất quan trọng và được ứng dụng để chế tạo nhiều loại sản phẩm khác nhau. Tuy nhiên, nó có một số nhược điểm như độ ổn định nhiệt thấp, dễ bị oxy hóa nhiệt dưới tác động của nhiệt độ cao và ánh sáng tử ngoại... Do đó, PVC và vật liệu tổ hợp từ PVC bị hạn chế ứng dụng trong một số lĩnh vực [1, 2]. Vì vậy cần phải phát triển các sản phẩm mới từ PVC khắc phục được các nhược điểm trên nhằm mở rộng khả năng sử dụng chúng. Gần đây, lai tạo PVC (một polyme hữu cơ) với phụ gia vô cơ có kích thước nano là một phương pháp có hiệu quả và đầy triển vọng để chế tạo vật liệu compozit PVC có tính năng cao (high performance). Trong số các phụ gia có kích thước nano, nano clay được biến tính bởi các ion alkyl amoni được chú ý nhiều nhất vì các lớp silicat của clay có thể được mở rộng, thậm chí bị bóc tách bởi các phân tử hữu cơ trong những điều kiện thích hợp [3]. Ngoài ra, clay biến tính khá thân thiện với môi trường và giá rẻ hơn nhiều so với các phụ gia nano khác. Các công trình liên quan tới vật liệu compozit PVC/nano clay mới chỉ được công bố trong 5 năm gần đây [2 - 6]. Các thông tin về khả năng chảy nhót và tính chất cơ lý của vật liệu rất ít.

Bài này trình bày kết quả nghiên cứu khả năng chảy nhót, cấu trúc và tính chất cơ lý của vật liệu compozit PVC/nano clay.

II. THỰC NGHIỆM

1. Nguyên liệu và hóa chất

Polyvinyl clorua (PVC) mác TH – 1600 (Nhật Bản sản xuất), bột màu trắng, hằng số Ficken $K_F = 62 - 63$. Chất ổn định Irgastab 17 M là tên thương mại của một hợp chất thiếc hữu cơ của hãng Ciba – Geigy (Thụy Sĩ). Nó là một chất lỏng nhót, không màu. Dầu đậu nành epoxy hóa của Malayxia, chất lỏng màu vàng nhạt, hàm lượng nhóm epoxy 15,2%. Chất hóa dẻo dioctyl phtalat (DOP), tỉ trọng $0,986 \text{ g/cm}^3$ do Hàn Quốc sản xuất.

Nanoclay ở dạng bột, khoáng sét tự nhiên montmorillonit (Bình Thuận, Việt Nam) được biến tính bằng muối amoni của dihexadecyl amin.

2. Chế tạo vật liệu compozit PVC/clay

Hỗn hợp PVC gồm: PVC, 35% DOP, 3% dầu đậu nành epoxy hóa, 1% Irgastab 17M (cả 3 đều so với PVC) được trộn đều và ủ trong tủ sấy có không khí đối lưu ở 80°C trong 3 giờ để DOP và các phụ gia khác thấm thấu vào mạch PVC. Kết thúc quá trình ủ thu được hỗn hợp bột PVC khô và tơi. Tiến hành trộn nóng chảy hỗn hợp PVC với nanoclay biến tính (gọi tắt là clay) ở các hàm lượng khác nhau trong thiết bị trộn nội HAAKE (Đức) trong 3 phút ở 180°C , tốc độ

50 vòng/phút. Tiếp đó, lấy mẫu ra khỏi buồng trộn và ép phẳng trên máy ép thủy lực TOYOSEIKI ở 200°C trong thời gian 2 phút, sau đó để nguội. Bảo quản mẫu ở điều kiện chuẩn ít nhất 24 giờ trước khi xác định các tính chất và cấu trúc.

3. Phương pháp nghiên cứu

- Khả năng chảy nhớt của vật liệu trong quá trình trộn nóng chảy được phản ánh trên giản đồ mômen xoắn - thời gian ghi bởi phần mềm Polylab 3.1 kết nối với thiết bị trộn nội. Quá trình này được tiến hành tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Xác định các tính chất cơ lí của vật liệu theo tiêu chuẩn ASTM D 638 trên thiết bị cơ lí đa năng Zwick (Đức) tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới.

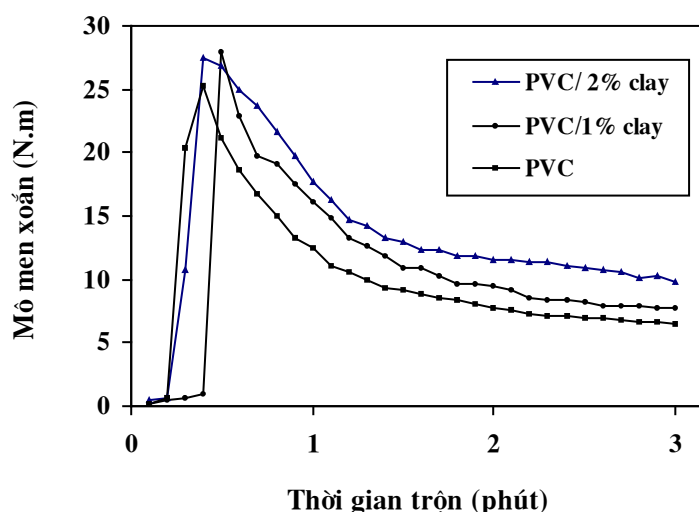
- Xác định phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu trên máy SIEMENS D5005 (Đức) tại Khoa Vật lí, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên. Tia X được quét trên bề mặt mẫu với tốc độ quét 0,5°/giây với góc nhiễu xạ (2θ) từ 0,6° đến 40°.

- Ảnh hiển vi điện tử quét của vật liệu được chụp trên máy JEOL 5300 của Nhật Bản tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam với độ phóng đại 15000 lần.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

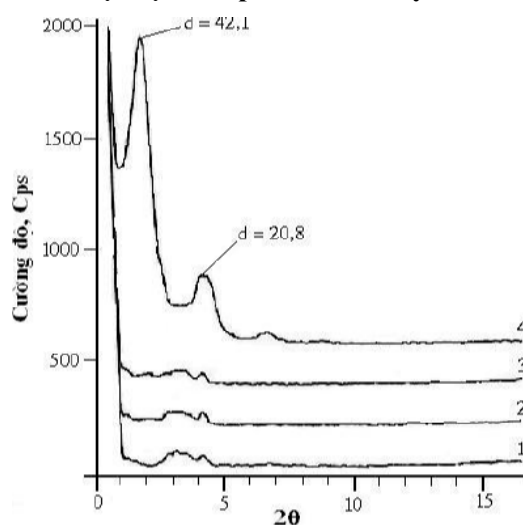
1. Khả năng chảy nhớt của vật liệu composit trong quá trình trộn nóng chảy

Khả năng chảy nhớt của vật liệu được phản ánh bởi sự thay đổi mômen xoắn trong quá trình trộn hợp nóng chảy hỗn hợp PVC và clay (hình 1). Sau khi nạp hỗn hợp PVC và clay vào buồng trộn, mômen xoắn của vật liệu giảm theo thời gian trộn do PVC bị mềm và nóng chảy. Nhìn chung, mômen xoắn của vật liệu composit PVC/clay tăng theo hàm lượng của clay. Nói một cách khác, hỗn hợp PVC khó chảy nhớt hơn khi thêm clay vào. Nguyên nhân của hiện tượng này là do clay là một chất độn vô cơ và ở nhiệt độ nóng chảy của PVC nó vẫn còn ở trạng thái rắn nên làm tăng ma sát nội (hay độ nhớt) của vật liệu PVC dẫn đến làm tăng mômen xoắn của hệ. Ngoài ra, có thể có sự tương tác giữa pha nền PVC (là một polyme phân cực do các nguyên tử Cl có độ âm điện lớn) và clay (có các nhóm OH trên bề mặt). Do đó, khả năng bám dính của PVC và clay tăng lên.



Hình 1. Giản đồ mômen xoắn của hỗn hợp PVC và composit PVC/clay

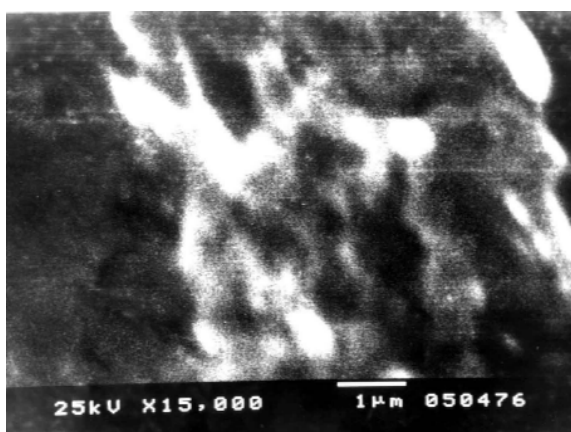
2. Phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu compozit PVC/clay



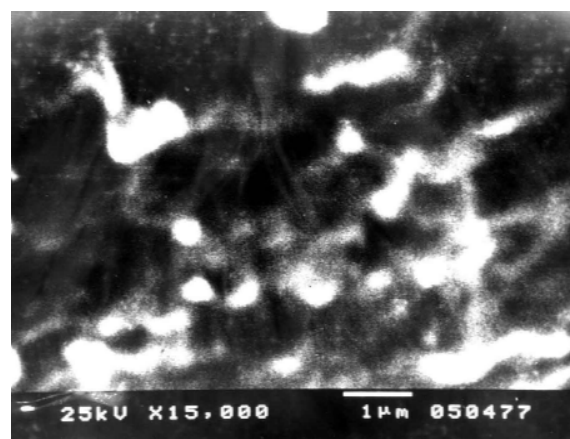
Hình 2. Phổ nhiễu xạ tia X của hỗn hợp PVC (1); compozit PVC/ 1% clay (2); PVC/ 3% clay (3) và clay (4).

Hình 2 biểu diễn các phổ nhiễu xạ tia X của hỗn hợp PVC ban đầu (đường 1), clay (đường 4) và compozit PVC/clay với hàm lượng clay 1% (đường 2) và 3% (đường 3). Trên phổ nhiễu xạ tia X của clay xuất hiện pic ứng với khoảng cách cơ bản $d = 42,1 \text{ \AA}$ hay $4,21 \text{ nm}$ ở $2\theta = 2^\circ$. Sau khi trộn hỗn hợp PVC với clay ở trạng thái nóng chảy, pic ứng với $d = 4,21 \text{ nm}$ ở $2\theta = 2^\circ$ không còn rõ nữa. Điều này cho thấy cấu trúc lớp của clay có thể bị phá vỡ hay bị bóc tách trong nền PVC do các tương tác của các nhóm OH của clay với các nguyên tử Cl trong đại phân tử polyme cũng như do tác động cơ học trong quá trình trộn PVC và clay ở nhiệt độ cao. Các đại phân tử PVC chèn vào giữa các lớp và làm mất cấu trúc lớp của clay [3]. Sự phân tán của clay trong PVC cho thấy trộn hợp clay và PVC ở trạng thái nóng chảy là phương pháp có hiệu quả để chế tạo vật liệu compozit PVC/clay [2, 4, 5].

3. Ảnh hiển vi điện tử quét của vật liệu compozit PVC/clay



(a)



(b)

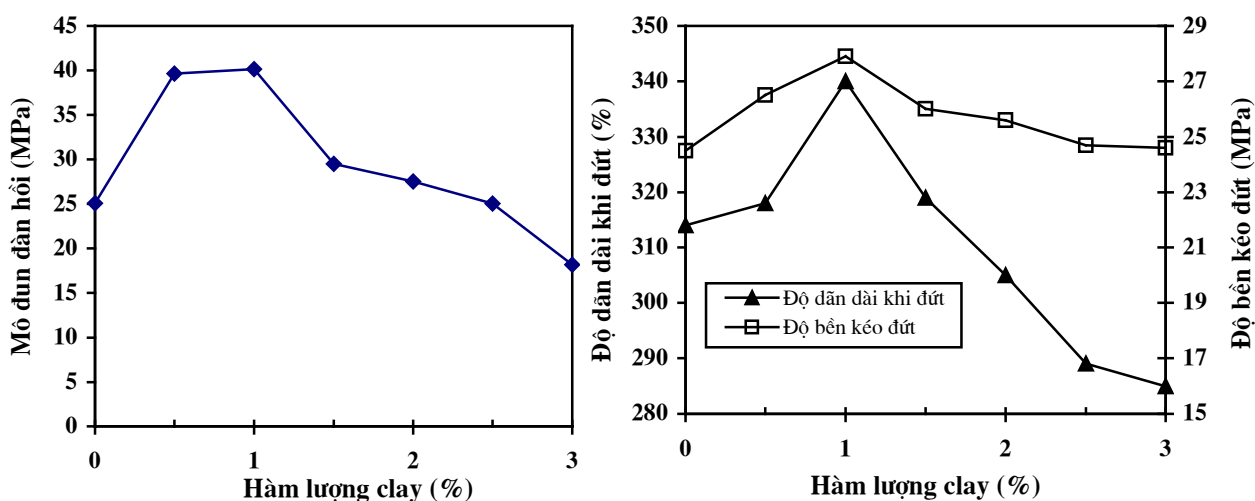
Hình 3. ảnh hiển vi điện tử quét của hỗn hợp PVC với 2 % clay (a) và 1% clay (b)

Hình 3 mô tả cấu trúc hình thái của vật liệu compozit PVC/clay với hàm lượng clay 2% và 1%. Ở hình 3a, với hàm lượng clay 2%, đa số các hạt clay (màu trắng) có kích thước từ 300 nm đến 3 μm . Còn ở hình 3b, với hàm lượng clay 1%, các hạt clay phân bố với có kích thước từ 100 nm đến 2 μm . Các ảnh trên cũng cho thấy bên cạnh cấu trúc nano, trong vật liệu compozit PVC/clay vẫn còn tồn tại cấu trúc micro.

Kết quả chụp phổ nhiễu xạ tia X và ảnh hiển vi điện tử quét cho phép khẳng định vật liệu compozit trên cơ sở PVC và clay có cấu trúc hỗn hợp, trong đó các lớp clay đã bị bóc tách trong nền PVC và các đại phân tử PVC chèn vào các lớp clay. Ngoài ra, trong vật liệu vẫn tồn tại các cấu trúc micro compozit.

4. Tính chất cơ lí của vật liệu compozit PVC/clay

Sự phụ thuộc tính chất cơ lí (mô đun đàn hồi, độ bền kéo đứt, độ giãn dài khi đứt) của vật liệu compozit vào hàm lượng clay được thể hiện trên hình 4. Khi tăng hàm lượng clay trong khoảng từ 0 tới 3%, mô đun đàn hồi của vật liệu compozit tăng dần và đạt cực đại ở hàm lượng clay 1%, tiếp đó mô đun đàn hồi của vật liệu giảm đi, thậm chí nhỏ hơn so với mẫu PVC (không có clay) nếu hàm lượng clay tiếp tục tăng quá 2%. Tương tự, độ bền kéo đứt của vật liệu đạt giá trị lớn nhất ở hàm lượng clay 1% (độ bền kéo đứt đạt 27,95 MPa, tăng 20,3% so với hỗn hợp PVC ban đầu), tiếp đó khi hàm lượng clay lớn hơn 1%, độ bền kéo đứt của vật liệu compozit giảm (so với giá trị cực đại) nhưng vẫn lớn hơn độ bền kéo đứt của hỗn hợp PVC ban đầu. Độ giãn dài khi đứt của vật liệu tăng khi hàm lượng clay tăng và đạt giá trị lớn nhất 339,8% ở hàm lượng clay 1% (tăng 36% so với hỗn hợp PVC ban đầu). Tiếp đó độ giãn dài khi đứt của vật liệu có xu hướng giảm, thậm chí nhỏ hơn mẫu PVC khi hàm lượng clay lớn quá 1,5%.



Hình 4. Sự phụ thuộc tính chất cơ lí của vật liệu compozit vào hàm lượng clay

Mô đun đàn hồi và độ bền kéo đứt của vật liệu tăng theo hàm lượng clay tới 1% là do có sự tương tác tốt giữa clay hữu cơ và nền PVC. Điều này có thể giải thích bởi sự tương tác giữa các nguyên tử Cl của đại phân tử PVC với các nguyên tử H của nhóm OH trong clay hình thành liên kết hydro - Cl ... H - O-. Ngoài ra, có thể giả thiết rằng có phản ứng ngưng tụ giữa các nguyên tử Cl kém bền (dễ hoạt động hóa học) của PVC và các nguyên tử H nhóm OH của clay để tạo thành cầu nối C - O - clay giữa PVC và clay. Khi hàm lượng clay trong hỗn hợp PVC lớn hơn

1%, các hạt clay có kích thước lớn hơn (do sự kết tụ của các hạt clay) làm gián đoạn pha nền PVC, do đó làm giảm mô đun đàn hồi và độ bền kéo đứt của vật liệu.

Sự tăng độ giãn dài khi đứt của vật liệu khi hàm lượng clay tăng tới 1% là do sự phân bố đồng đều và sự tương tác tốt của clay với nền PVC. Tiếp đó độ giãn dài khi đứt của vật liệu giảm đi. Điều này có thể do các nguyên tử H ở OH của các hạt clay “đư” tương tác với các nguyên tử O nhóm C=O ở DOP (tương tác hydro) làm giảm hiệu quả hóa dẻo của DOP, hạn chế khả năng trượt của các mạch PVC.

IV. KẾT LUẬN

- Đã chế tạo được vật liệu nanocompozit trên cơ sở PVC/clay ở trạng thái nóng chảy. Vật liệu nanocompozit PVC/clay có cấu trúc nano lẫn cấu trúc micro. Các lớp clay bị bóc tách trong nền PVC và các đại phân tử PVC chèn vào giữa các lớp clay.

- Trong quá trình trộn nóng chảy, mômen xoắn của vật liệu nanocompozit PVC/clay tăng theo hàm lượng clay.

- Vật liệu nanocompozit PVC/clay có mô đun đàn hồi, độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt lớn nhất ở hàm lượng clay 1%.

Lời cảm ơn. Công trình được hoàn thành với sự hỗ trợ kinh phí của Hội đồng Khoa học tự nhiên giai đoạn 2004 – 2005 và Hội đồng Ngành Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam giai đoạn 2006-2007

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Kiyoshi Endo - Synthesis and Structure of Poly(vinyl chloride), Prog. Polym. Sci. **27** (2002) 2021-2050.
2. Josef Simonik – Alema Kalendova – Lucie – Kovanova, Polymer/clay Nanocomposites Modified in Poly(vinyl chloride) (PVC) Matrix, 109-111, Brno (2002).
3. Clay-based nanocomposites, <http://www.azom.com/detail.asp>
4. W. Xu, M. Ge and W.-P. Pan - Glass Poly(vinyl chloride)/montmorillonite nanocomposites. Transition Temperature and Mechanical Properties, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry **78** (2004) 2-9.
5. J. Trillica, A. Kalendova, Z. Malac, J. Simonik, L. Posposil - PVC/Clay Nanocomposites, ANTEC, 2001, 2162-2165.
6. Josef Simonik - Polymer/Clay Nanocomposites, Nano '02, Brno 2002.

SUMMARY

RELATIVE MELT VISCOSITY, STRUCTURE AND PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF POLY(VINYL CHLORIDE)/NANOCLAY COMPOSITES

Poly(vinyl chloride)/organo-nanoclay (PVC/clay) composites were prepared from mixing PVC and clay in the intermixer Haake. The relative melt viscosity of composites PVC/clay was evaluated according to changing of torque of the materials during melt mixing process. Their structures and physico-mechanical properties were investigated with X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and stress-strain testing. The results show that the torques of PVC/clay composites increase with rising clay content. The XRD diagrams indicate that PVC chains could be intercalated into the layers of organically modified clay to form exfoliated PVC/clay nanocomposites. The SEM photographs prove the existence of nano-structure and micro-structure in the PVC/clay composites. The Young modulus, tensile strength and elongation at break of the composites are maximum with the clay content of 1 %wt. The good interaction of OH groups in the face of clay and active Cl atoms in PVC chains plays an important role for improvement of clay particle dispersion in PVC matrix and increase of physico-mechanical properties of the composites.

Địa chỉ:

Nhận bài ngày 7 tháng 5 năm 2005

Thái Hoàng, Nguyễn Thạc Kim, Đỗ Quang Thắm,
Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.
Nguyễn Tiến Dũng, Lữ Ánh Ngọc, Nguyễn Thế Anh,
Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.