ĐỘ BỀN NHIỆT, KHẢ NĂNG CHỐNG CHÁY VÀ TÍNH CHẤT ĐIỆN CỦA VẬT LIỆU COMPOZIT POLY (VINYL CLORUA)/KHOÁNG SÉT

THÁI HOÀNG, NGUYỄN THẠC KIM, NGUYỄN VŨ GIANG, ĐỖ QUANG THẮM

I. MỞ ĐẦU

Poly(vinyl clorua) (PVC) là một loại polyme được sử dụng rộng rãi trong việc chế tạo các vật liệu cách điện, như vỏ cáp điện, vỏ bọc dây kim loại... và nhiều lĩnh vực khác vì khả năng có thể hoá dẻo của nó. Các nghiên cứu về vật liệu PVC/montmorillonit (MMT, khoáng sét) với kích thước nano đã chứng minh độ bền nhiệt, khả năng chống cháy cao của chúng là nhờ khả năng che chắn cũng như khả năng chống thoát hoá dẻo của các lớp silicat [1 - 3]. Để tăng cường khả năng trộn hợp giữa khoáng sét vốn ưa nước và PVC vốn kị nước, một số cation kim loại của khoáng sét được thế bằng các muối amoni có mạch alkyl dài [4]. Các ion alkylamoni này vừa có tác dụng làm giảm độ phân cực bề mặt vừa có tác dụng làm tăng khoảng cách cơ bản của các lớp silicat, thích hợp cho việc chế tạo vật liệu compozit PVC/khoáng sét có cấu trúc bóc lớp hoặc chèn lớp bằng phương pháp trộn nóng chảy [5 - 7]. Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu về độ bền nhiệt, khả năng chống cháy và các tính chất điện của vật liệu compozit chế tạo từ PVC đã hoá dẻo bằng DOP và khoáng sét đã được biến tính bằng tri (n-hexadecyl) amoni clorua.

II. THỰC NGHIỆM

1. Nguyên liệu và hoá chất

Bột PVC mác TH-1600 do Nhật Bản sản xuất, màu trắng, hằng số Ficken K_F = 62 - 63. Chất ổn định Irgastab 17 M là hợp chất thiếc hữu cơ của hãng Ciba-Geigy (Thuỵ Sĩ), chất lỏng nhớt, không màu. Dầu đậu nành epoxy hoá của Malayxia, chất lỏng màu vàng nhạt, hàm lượng nhóm epoxy 15,2%. Chất hoá dẻo dioctyl phtalat (DOP), tỉ trọng 0,986 g/cm^3, do Hàn Quốc sản xuất. Khoáng sét ở dạng bột là khoáng sét tự nhiên montmorilonit đã tinh chế (ở Tuy Phong, Bình Thuận, Việt Nam) có độ trương nở 500 lần, khả năng trao đổi ion 90 - 120 mđl/100g và có khoảng cách cơ bản d = 12,4 Å; sau khi được biến tính hữu cơ bằng muối tri (n-hexadecyl) amoni clorua, nó có khoảng cách cơ bản d = 40,3 Å [8].

2. Chế tạo vật liệu compozit PVC/khoáng sét

PVC, DOP, chất ổn định gồm Irgastab 17 M và dầu đậu nành epoxy hoá, được trộn đều theo một tỉ lệ xác định và ủ trong tủ sấy có không khí đối lưu ở 100°C trong 2 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. Tiếp đó, trộn nóng chảy hỗn hợp PVC thu được với bột nanokhoáng sét biến tính (gọi tắt là khoáng sét) trên máy trộn nội HAAKE (Đức) ở 180°C trong 3 phút, tốc độ rôto 50 vòng/phút. Mẫu được lấy ra, nhanh chóng ép phẳng trên máy ép thuỷ lực TOYOSEIKI ở 200°C trong 2 phút với lực ép 10 - 12 MPa. Bảo quản mẫu ép trong điều kiện chuẩn ít nhất 24 giờ trước khi xác định các tính chất của vật liệu.

3. Phương pháp nghiên cứu

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

- Tính chất điện của vật liệu compozit gồm hằng số điện môi, tổn hao điện môi được xác định trên thiết bị TR-10C của hãng Takeda (Nhật Bản), theo tiêu chuẩn ASTM D150 ở tần số 30 kHz và điện áp đánh thủng được xác định trên thiết bị АИИ-70 của Liên Xô cũ, theo tiêu chuẩn ASTM - D149 ở tần số 50 Hz.

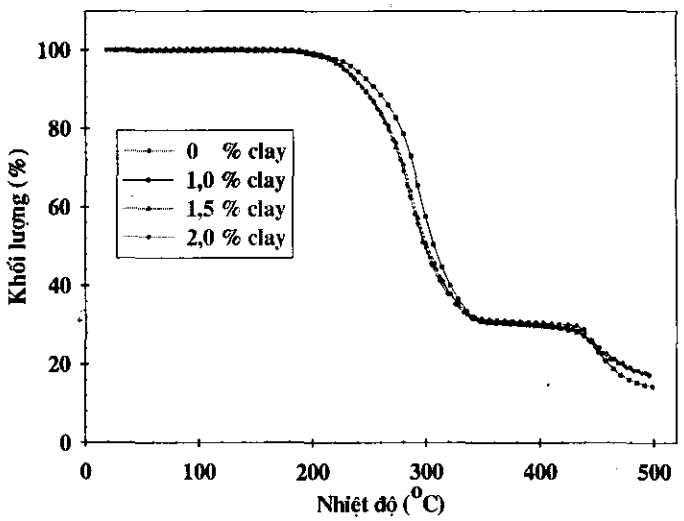
- Khả năng cháy của vật liệu compozit được xác định theo mô hình treo thẳng đứng trên thiết bị tự chế tạo của Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, theo chỉ tiêu UL 94 [9].

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Độ bền nhiệt của vật liệu compozit PVC/khoáng sét

Hình 1 biểu diễn các đường phân tích nhiệt khối lượng (TG) của vật liệu PVC/DOP và PVC/DOP/khoáng sét ở các hàm lượng 1; 1,5 và 2% khoáng sét. Từ hình 1 ta thấy, nhìn chung, tổn hao khối lượng của mẫu có quan hệ với sự phân huỷ cấu trúc polyme (sự tách loại HCl) xảy ra chủ yếu trong miền nhiệt độ từ 200 đến 350°C. Đường TG của mẫu có chứa 1% khoáng sét bị dịch chuyển về phía nhiệt độ cao hơn so với đường TG của các mẫu khác. Dạng đường TG của các mẫu có chứa 1,5%; 2% khoáng sét và không chứa khoáng sét có sự khác biệt không rõ rệt.

Hiện tượng này thấy rất rõ khi so sánh các đặc trưng phân huỷ nhiệt (xác định được từ các đường TG) của hỗn hợp PVC/30%DOP và vật liệu compozit PVC/30%DOP/khoáng sét (bảng1). Kết quả ở bảng 1 chỉ ra rằng vật liệu compozit với hàm lượng khoáng sét ≤ 1,5% có độ bền nhiệt lớn hơn so với vật liệu compozit có hàm lượng 2% và hỗn hợp PVC, cụ thể là nó có nhiệt độ bắt đầu phân huỷ (T_{bd}) lớn hơn và tổn hao khối lượng ở các nhiệt độ từ 250 đến 350°C nhỏ hơn.



Hình 1. Đường phân tích nhiệt khối lượng của hỗn hợp PVC/35%DOP và các mẫu compozit PVC/35%DOP/khoáng sét

Khi nghiên cứu lí giải hiện tượng này các tác giả trong các công trình [1 - 3] cho rằng chính tương tác giữa PVC và khoáng sét có tác dụng kìm hãm quá trình thoát HCl trong PVC. Đó là phản ứng giữa nhóm OH của khoáng sét và nguyên tử Cl của PVC trong quá trình tạo vật liệu ở trạng thái nóng chảy và các tương tác bề mặt khác. Khi tăng hàm lượng khoáng sét lên 1,5 và 2% thì trong điều kiện công nghệ này có thể đã xảy ra sự kết đám của khoáng sét gây khó khăn cho sự bóc tách và phân bố đồng đều khoáng sét trong pha nền polyme, dẫn đến làm giảm mạnh tương tác giữa PVC và khoáng sét [4]. Kết quả là độ bền nhiệt của các mẫu compozit chứa 1,5% và 2% khoáng sét không được cải thiện rõ rệt.

Bảng 1. Các đặc trưng phân huỷ nhiệt của vật liệu PVC/30%DOP và vật liệu compozit PVC/30%DOP/khoáng sét

Mẫu	T_{bd} (°C)	Khối lượng tổn hao (%) ở		
		250°C	300°C	350°C
PVC/DOP (100/30)	215	9,20	50,25	68,92
PVC/DOP/khoáng sét (100/30/1,0)	230	5,65	43,36	69,17
PVC/DOP/khoáng sét (100/30/1,5)	226	7,96	49,95	68,62
PVC/DOP/khoáng sét (100/30/2,0)	211	13,43	56,72	70,29

Bảng 2. Các đặc trưng phân huỷ nhiệt của vật liệu PVC/DOP và vật liệu compozit VC/DOP/1%khoáng sét với các hàm lượng DOP 35% và 40%

Mẫu	T_{bd} (°C)	Khối lượng tổn hao (%) ở		
		250°	300°C	350°C
PVC/DOP (100/35)	219	11,62	50,05	68,41
PVC/35%DOP/khoáng sét (100/35/1)	225	7,98	42,58	68,90
PVC/DOP (100/40)	224	9,83	49,40	74,88
PVC/40%DOP/khoáng sét (100/40/1)	233	6,03	42,56	67,48

So sánh các đặc trưng phân huỷ nhiệt (xác định từ các đường TG) của PVC/DOP và vật liệu compozit PVC/DOP/1% khoáng sét chứa 35% và 40% DOP trình bày trên bảng 2 với các số liệu ở bảng 1 có thể nhận thấy việc tăng hàm lượng DOP từ 30 lên 40% không có tác động trực tiếp cải thiện độ bền nhiệt của vật liệu compozit PVC/DOP/khoáng sét. Độ bền nhiệt của vật liệu compozit này phụ thuộc chủ yếu vào hàm lượng khoáng sét. DOP, ngoài tác dụng hoá dẻo cho PVC nó còn hỗ trợ quá trình bóc tách và phân tán khoáng sét, đặc biệt là có tác dụng cản trở sự tương tác của nhóm amin trong khoáng sét với các nguyên tử clo hoạt động của PVC, tương tác mà có thể dẫn đến sự gia tăng phân huỷ nhiệt của vật liệu compozit [4, 6, 7].

2. Khả năng chống cháy của vật liệu compozit PVC/DOP/khoáng sét

Bảng 3 là kết quả khảo sát khả năng cháy của vật liệu compozit PVC/DOP/khoáng sét với hàm lượng chất hoá dẻo cao DOP (40%). Mẫu khảo sát được treo thẳng đứng và đánh dấu vạch

theo chỉ tiêu UL 94, trong đó t_1 là thời gian cháy đến vạch thứ nhất sau khi tắt ngọn lửa mồi, t_2 là thời gian cháy từ vạch thứ nhất đến vạch thứ hai hoặc đến khi tắt. Các kết quả ở bảng 3 chỉ ra rằng các thời gian t_1, t_2 và tổng t_1+t_2 đều giảm khi tăng hàm lượng khoáng sét. Nghĩa là khoáng sét đã hạn chế khả năng cháy của vật liệu compozit PVC/DOP/khoáng sét. Điều này có thể lí giải bởi các hạt khoáng sét phân tán ngẫu nhiên trong PVC nhờ diện tích bề mặt rất cao ($\approx 200\ m^2/g$) có tác dụng như các lá chắn ngăn cản sự thấm của O_2 trong quá trình cháy, qua đó, làm tăng quá trình than hoá trong khi cháy và dập tắt sự cháy của vật liệu [10]. Phân loại ở bảng 3 cho thấy vật liệu compozit với các hàm lượng khoáng sét lớn hơn hoặc bằng 1% được xếp ở mức V_1 là mức có khả năng cháy thấp hơn so với hỗn hợp PVC/DOP (mức V_2).

Bảng 3. Các kết quả khảo sát khả năng cháy của vật liệu compozit PVC/40%DOP/khoáng sét theo chỉ tiêu UL-94

Hàm lượng khoáng sét (%)	Sau khi bắt cháy (giây)			Đặc điểm cháy	Phân loại
	t_1	t_2	t_1+t_2		
0	13	13	26	Không có giọt cháy rơi	V_2
0,5	13	12	25	Không có giọt cháy rơi	V_2
1,0	12	10	22	Không có giọt cháy rơi	V_1
2,0	11	8	19	Không có giọt cháy rơi	V_1
3,0	9	7	16	Không có giọt cháy rơi	V_1

2. Tính chất điện của vật liệu compozit PVC/DOP/khoáng sét

Hằng số điện môi và tổn hao điện môi của vật liệu compozit PVC/DOP/khoáng sét với hàm lượng DOP là 20, 30, 40% và hàm lượng khoáng sét từ 0 đến 3% (0% ứng với vật liệu PVC có hoá dẻo) được thể hiện trên bảng 4. Kết quả ở bảng 4 chỉ ra hằng số điện môi của vật liệu compozit tăng theo hàm lượng chất hoá dẻo DOP và hàm lượng khoáng sét. Sự tăng lên của hằng số điện môi theo hàm lượng chất hoá dẻo DOP và khoáng sét là do cả DOP và khoáng sét đều có hằng số điện môi lớn hơn hay độ phân cực lớn hơn so với PVC. DOP là chất chứa nhiều nhóm phân cực mạnh như –COO– có hằng số điện môi là 5,22 và có tác dụng làm giảm thời gian hồi phục của các phần tử phân cực của vật liệu compozit trong điện trường xoay chiều, còn khoáng sét cũng chứa nhiều nhóm phân cực như SiO_4, AlO_6, OH... Vì vậy hằng số điện môi của vật liệu compozit tăng lên theo hàm lượng DOP và khoáng sét.

Tổn hao điện môi (tổn thất năng lượng điện của vật liệu cách điện dưới dạng nhiệt) của vật liệu PVC/DOP/khoáng sét compozit cũng tăng theo sự tăng của hàm lượng chất hoá dẻo DOP và hàm lượng khoáng sét. Tuy nhiên, sự biến đổi của các thông số điện môi như tổn hao điện môi và hằng số điện môi của vật liệu PVC/DOP/khoáng sét compozit theo hàm lượng của DOP và khoáng sét như trên vẫn nằm trong giới hạn cho phép sử dụng chúng làm vật liệu cách điện [11].

Điện áp đánh thủng cũng là một thông số điện môi quan trọng của vật liệu cách điện, nó đặc trưng cho độ bền điện của vật liệu trong điện trường. Khi đặt điện trường vào vật liệu sẽ làm phát sinh dòng điện trong khối và trên bề mặt vật liệu. Khi điện trường tăng lên đến một giới hạn nào đó, dòng điện này tăng đột ngột đến giá trị khá lớn có thể làm nóng chảy cục bộ hoặc phóng ra tia lửa điện mạnh và phá huỷ tính cách điện của vật liệu. Ảnh hưởng của hàm lượng

chất hóa dẻo DOP và khoáng sét đến điện áp đánh thủng của vật liệu compozit PVC/DOP/khoáng sét được thể hiện trong bảng 5. Từ bảng 5 ta thấy, điện áp đánh thủng của vật liệu compozit PVC/khoáng sét có xu hướng giảm xuống khi tăng hàm lượng chất hoá dẻo DOP. Đó là do khi thêm DOP, tổn hao điện môi của vật liệu compozit tăng. Một nguyên nhân khác là do DOP làm giảm nhiệt độ nóng chảy của PVC.

Bảng 4. Hằng số điện môi (ε) và tổn hao điện môi (tgδ) của vật liệu compozit PVC/DOP/khoáng sét đo ở tần số 30kHz

Hàm lượng khoáng sét (%)	20% DOP		30% DOP		40% DOP	
	ε	**tgδ**	**ε**	**tgδ**	**ε**	**tgδ**
0	2,73	0,035	2,88	0,065	3,50	0,096
0,5	2,76	0,036	2,98	0,071	3,52	0,099
1,0	2,84	0,037	3,16	0,077	3,59	0,109
1,5	2,87	0,039	3,23	0,080	3,61	0,110
2,0	2,91	0,044	3,31	0,099	3,62	0,113
3,0	2,92	0,049	3,34	0,105	3,64	0,130

Bảng 5. Điện áp đánh thủng của vật liệu compozit PVC/DOP/khoáng sét

Hàm lượng khoáng sét (%)	Điện áp đánh thủng (kV/cm)		
	20% DOP	**30% DOP**	**40% DOP**
0	228	212	203
0,5	231	214	186
1,0	231	204	184
1,5	244	196	183
2,0	220	179	177
3,0	208	168	160

Bảng 5 còn cho thấy rằng, vật liệu compozit PVC/khoáng sét chứa 20% DOP có điện áp đánh thủng đạt cực đại ở hàm lượng khoáng sét 1,5%, còn vật liệu compozit PVC/khoáng sét chứa 30% DOP có điện áp đánh thủng đạt giá trị cực đại ở hàm lượng khoáng sét 0,5%. Điện áp đánh thủng của vật liệu compozit PVC/khoáng sét chứa 40% DOP có có xu hướng giảm khi tăng hàm lượng khoáng sét và luôn có giá trị thấp hơn so với điện áp đánh thủng của 2 loại vật liệu nêu trên. Như vậy, độ bền điện của vật liệu compozit được cải thiện chủ yếu bởi tác dụng của khoáng sét ở các hàm lượng < 1,5% trong sự có mặt của DOP ở hàm lượng ≤ 30%. Ở tỉ lệ thành phần này, các tính năng cơ lí và khả năng chịu nhiệt của vật liệu đã được cải thiện đáng kể do cấu trúc của nó trở nên chặt chẽ hơn như đã thảo luận trong [12].

IV. KẾT LUẬN

- Độ bền nhiệt của vật liệu compozit PVC/DOP/khoáng sét đã được cải thiện đáng kể khi hàm lượng khoáng sét là 1%, ở các hàm lượng khoáng sét lớn hơn, khả năng nâng cao độ bền nhiệt cho vật liệu compozit không rõ rệt.

- Khoáng sét làm giảm thời gian cháy của các vật liệu compozit PVC/DOP/khoáng sét và nó có tác dụng như một chất chống cháy.

- Khoáng sét và DOP làm giảm khả năng cách điện của vật liệu compozit PVC/DOP/khoáng sét nhưng vật liệu compozit thu được vẫn là vật liệu cách điện tốt. Vật liệu compozit PVC/DOP/khoáng sét có điện áp đánh thủng cao hơn vật liệu PVC/DOP ở một số hàm lượng khoáng sét ≤ 1,5% và hàm lượng DOP ≤ 30%.

Lời cảm ơn. 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. T. Peprnicek, J. Duchet, A. Kalendova, Z. Malac, J. Simonik - PVC/Clay Nanocomposites: X-Ray Diffraction and Thermal Stability, Proceeding of th 8th Polymers for Avanced Technologies International Symposium, Budapest, Hungary, Sep. 13-16, 2005.
2. C. H. Chen, C. C. Teng, C. H. Yang - Preparation and characterization of rigit poly (vinyl chloride)/MMT nanocomposites, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. **43** (12) (2005) 1465-1474.
3. L. G. M. Souza, U. U. Gomes - Viability of Use of PVC Tubes in Solar Collector: An Analysis of Materials, Materials Research **6** (2) (2003) 233-238.
4. J. Simonik, A. Kalendova, L. Kovarova, Polymer/clay nanocomposites modified clay in polyvinylchloride (PVC) matrix, *Nano '02*, Brno 2002, 109-113.
5. T. Ren, J. Yang, Y. Huang, J. Ren, Y. Liu, Preparation, characterization, and properties of poly (vinyl chloride)/organophilic-montmorillonite nanocomppsites, Polym. Compos. **27** (1) (2006) 55-64.
6. W. Xu, M. Ge, W. -P. Pan, Polyvinyl chloride/montmorillonit nanocomposites: Glass trasition temperature and mechanical properties, J. Them. Anal. Cal. **78** (1) (2004) 91-99.
7. Y. Lin, J. Wang, D. G. Evans, and D. Li - Layered and intercalated hydrotalcite-like materials as thermal stabilizers in PVC resin, J. Phys. Chem. Solids **67** (5-6) (2006) 998-1001.
8. Quách Đăng Triều và cộng sự - Báo cáo tổng kết đề tài: "Nghiên cứu chế tạo và ứng dụng vật liệu nano polyme-composit", Mã số: KC.02.07, Hà Nội, 12/2003.
9. UL 94, UL Standard for Safty: Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances (1996).

10. J. Du, D. Wang, C. A. Wilkie, J. Wang - An XPS investigation of thermal degradation and charring on poly (vinyl chloride)-clay nanocomposites, Polym. Degrad. Stab. **79** (2) (2003) 319-324.

11. Từ điển Bách khoa Việt Nam, Tập 1, 414, 1995, p.801.

12. Thái Hoàng, Nguyễn Thạc Kim, Đỗ Quang Thẩm, Nguyễn Tiến Dũng, Lữ Ánh Ngọc, Nguyễn Thế Anh - Nghiên cứu khả năng chảy nhớt, tính chất cơ lí và cấu trúc hình thái của vật liệu compozit PVC/clay, Tạp chí Khoa học và Công nghệ **44** (2) (2006) 18-23.

SUMMARY

THERMAL STABILITY, FLAME RETARDANCY AND ELECTRICAL PROPERTIES OF POLY (VINYL CHLORIDE)/CLAY COMPOSITES

Composites based on plasticized poly (vinyl chloride) (PVC) and organonanoclay (PVC/nanoclay) were prepared by direct melt blending. The influence of content of dioctyl phtalate (DOP) plasticizer and nanoclay on the thermal stability, flammability, and electrical properties of plasticized PVC/nanoclay composites have been investigated. The thermal stability of the composites was investigated with thermogravimetry, their flammability was tested by UL-94 vertical method and their electrical properties (dielectric constant, dielectric loss and breakdown voltage) were measured, according to ASTM D150 and D149. The results showed that the thermal stability of the composites improved when nanoclay content was 1 wt.%, and nanoclay can act as a flame retardant in decreasing the flame times t_1 and t_2 of the samples. The dielectric constant and dielectric loss of the composites increased lightly with increasing the content of DOP and nanoclay. The breakdown voltage of the PVC/DOP/nanoclay composites with some small contents of nanoclay was higher value than that of the PVC/DOP compound.

Địa chỉ:

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

Nhận bài ngày 22 tháng 4 năm 2006