

TƯƠNG TÁC PHÂN TỬ TRONG VẬT LIỆU EVA/KHOÁNG SÉT NANÔ HỮU CƠ COMPOZIT VÀ ẢNH HƯỞNG CỦA CHÚNG TỚI MỘT SỐ TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU

THÁI HOÀNG, NGUYỄN THẠCH KIM, KHƯƠNG VIỆT HÀ, ĐỖ QUANG THẨM

I. MỞ ĐẦU

Trong công trình trước đây [1] chúng tôi đã thông báo về khả năng chảy nhớt, cấu trúc hình thái học và tính chất dẫn điện của vật liệu etylen-vinyl-axetat (EVA)/khoáng sét nanô hữu cơ (O-MMT) compozit chế tạo bằng phương pháp trộn hợp trực tiếp ở trạng thái nóng chảy. Các kết quả nghiên cứu cho thấy vật liệu thu được chảy nhớt dễ dàng khi có mặt O-MMT, có cấu trúc nano chèn lớp xen lẫn với cấu trúc micro và tính chất điện phù hợp với yêu cầu của vật liệu cách điện polime khi hàm lượng O-MMT là 1,5 - 2%. Nhằm làm sáng tỏ thêm nguyên nhân dẫn đến sự cải thiện mạnh mẽ các tính chất của vật liệu, bằng phương pháp phổ hồng ngoại, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu các tương tác phân tử xảy ra giữa EVA và O-MMT trong quá trình chế tạo vật liệu compozit và ảnh hưởng của chúng đến tính chất cơ lí, độ bền nhiệt của vật liệu.

● Một số kết quả nghiên cứu kể trên sẽ được trình bày trong bài báo này.

II. THỰC NGHIỆM

1. Nguyên liệu

Copolymer etylen vinyl axetat (EVA): dạng hạt, có hàm lượng vinyl axetat 9%, nhiệt độ nóng chảy $t_{nc} = 90 - 95^{\circ}\text{C}$, tỉ trọng $d = 0,93 \text{ g/cm}^3$, do Hàn Quốc sản xuất. *Khoáng sét nanô 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 mđl/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 compozit EVA/O-MMT

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

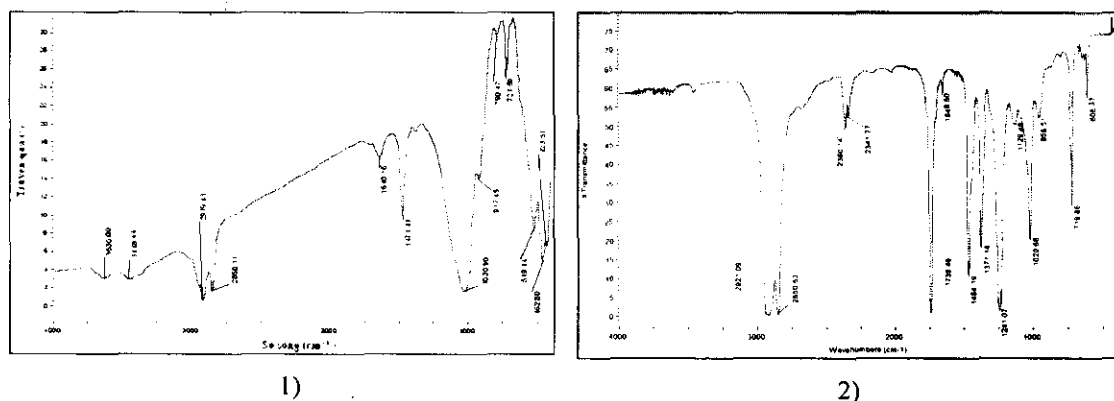
3. Các phương pháp nghiên cứu

Nghiên cứu tương tác giữa các nhóm chức của O-MMT và EVA cũng như sự hình thành các liên kết mới trong vật liệu compozit EVA/O-MMT dựa vào các phổ hồng ngoại ghi trên máy hồng ngoại biến đổi Furier (FTIR) NEXUS 670 (Mỹ) với các điều kiện: vật liệu EVA và compozit EVA/O-MMT được ép thành màng mỏng cỡ 40 μm ; O-MMT được ép viên với KBr sao cho viên ép đạt được độ trong theo quy định. Xác định các tính chất cơ lí của mẫu trên máy ZWICK Z2.5 (Đức) với tốc độ kéo 100 mm/phút, theo tiêu chuẩn ASTM D638. Tính chất nhiệt của mẫu được đánh giá dựa vào các đường cong phân tích nhiệt khối lượng ghi trên máy TG-50H (SHIMADZU, Nhật Bản) với các điều kiện: đốt nóng mẫu đựng trong chén Pt trong môi trường khí nitơ từ nhiệt độ phòng đến 500°C với tốc độ tăng nhiệt độ: 10°C/phút.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Phổ FTIR của vật liệu EVA/O-MMT compozit

Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) của O-MMT (1) và copolyme EVA (2) được trình bày trên hình 1, còn phổ FTIR của vật liệu EVA/O-MMT compozit chứa các hàm lượng O-MMT từ 1 đến 5% được trình bày trên hình 2. Các pic đặc trưng trên phổ FTIR của O-MMT, EVA và của vật liệu EVA/O-MMT compozit chứa các hàm lượng O-MMT khác nhau được tổng hợp trong bảng 1.

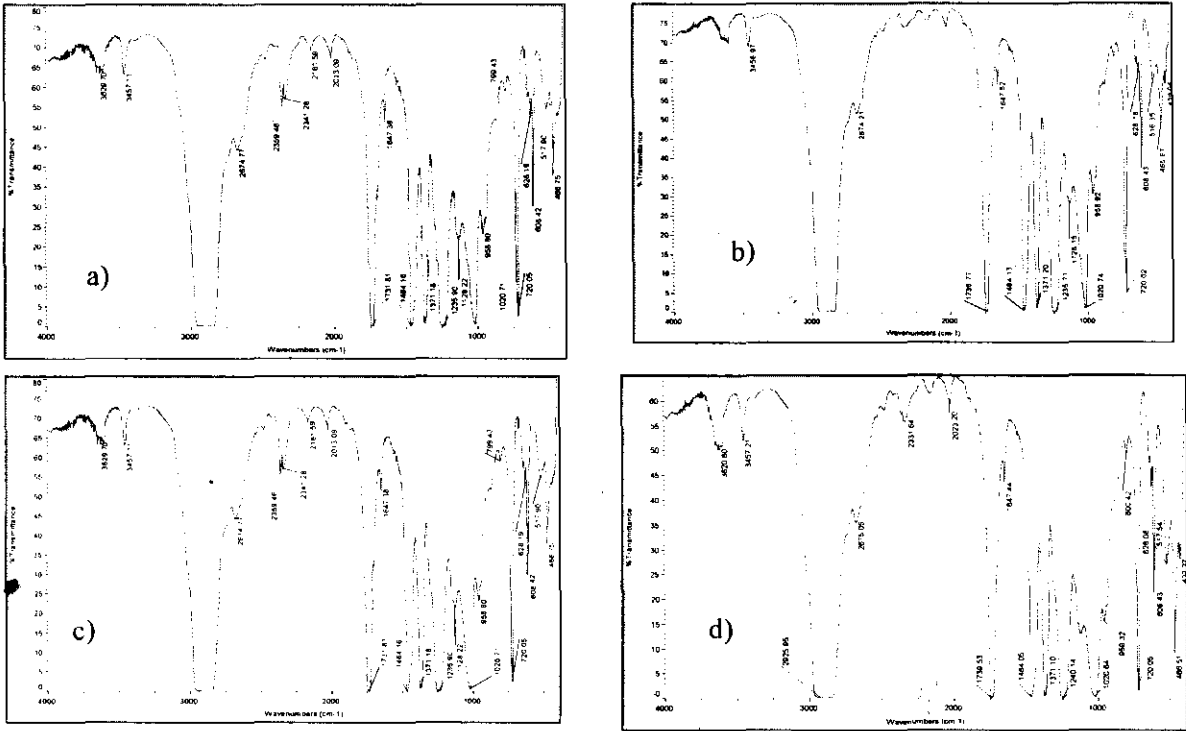


Hình 1. Phổ FTIR của O-MMT (1) và EVA (2)

Như đã thấy từ hình 1 và bảng 1, trên phổ FTIR của O-MMT (1) ta thấy xuất hiện một pic ở số sóng 3630,00 cm^{-1} và một pic ở số sóng 3448,44 cm^{-1} tương ứng với dao động hóa trị của nhóm OH tự do và của nhóm OH đã tham gia liên kết hidro; các pic xuất hiện ở 1030,90 cm^{-1} và ở 462,80 cm^{-1} tương ứng với dao động hoá trị và dao động biến dạng của nhóm Si-O [2, 3]. Còn trên phổ FTIR của EVA (2) quan sát thấy sự xuất hiện các pic ở số sóng 1241,07 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hoá trị của nhóm C-O-C; ở 1371,14 cm^{-1} và 1464,19 cm^{-1} tương ứng với dao động biến dạng của nhóm CH_3 và của nhóm CH_2 ; ở 1739,46 cm^{-1} và 2850,53 cm^{-1} tương ứng với dao động hoá trị của nhóm $>\text{C}=\text{O}$ và của nhóm nhóm CH [4].

Một cách khái quát, từ hình 2 và bảng 1 có thể thấy rất rõ sự dịch chuyển các pic đặc trưng cho dao động hóa trị của các nhóm $>\text{C}=\text{O}$, C-O-C, OH và Si-O trong vật liệu compozit so với vị trí vốn dĩ của chúng trong O-MMT và EVA ban đầu (hình 1). Cụ thể, tần số dao động (ν) hoá trị của các liên kết $>\text{C}=\text{O}$ ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$), C-O-C ($\nu_{\text{C-O-C}}$), Si-O ($\nu_{\text{Si-O}}$ hóa trị) và O-H tự do ($\nu_{\text{O-H}}$ tự do) trong

vật liệu compozit đều bị dịch chuyển về miền số sóng thấp hơn, trong khi ν của nhóm OH đã tham gia liên kết hydro (ν_{OH} tham gia liên kết hydro) và ν biến dạng của nhóm Si-O (ν_{Si-O} biến dạng) lại dịch chuyển về miền số sóng lớn hơn. Đặc biệt, sự dịch chuyển này ở vật liệu chứa 1 - 2% O-MMT xảy ra mạnh hơn nhiều so với ở vật liệu có hàm lượng O-MMT 3% - 5%.

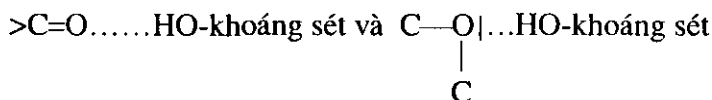


Hình 2. phổ FTIR của vật liệu EVA/O-MMT compozit chứa
a) 1% ; b) 2% ; c) 3% và d) 5% O-MMT

Bảng 1. Các pic đặc trưng trên phổ hồng ngoại của O-MMT, EVA và
vật liệu compozit EVA/O-MMT với các hàm lượng O-MMT khác nhau

Mẫu	Số sóng của các pic đặc trưng (cm ⁻¹)					
	$\nu_{C=O}$	ν_{C-O-C}	ν_{OH} tự do	ν_{OH} tham gia liên kết hidro	ν_{Si-O}	
					Dao động biến dạng	Dao động hoá trị
O-MMT			3630,00	3448,04	462,80	1030,90
EVA	1739,46	1241,07				
EVA/ 1% O-MMT	1731,81	1235,90	3601,20	3457,11	465,83	1128,22
EVA/ 2% O-MMT	1735,77	1235,71	3594,29	3456,97	465,67	1128,15
EVA/ 3% O-MMT	1739,52	-	3601,66	3456,18	465,83	1127,23
EVA/ 4% O-MMT	1739,50	1235,98	3620,58	3457,09	465,63	1121,99
EVA/ 5% O-MMT	1739,53	1240,14	3620,60	3457,21	466,51	-

Hiện tượng này có thể giải thích như sau: trong điều kiện trộn hợp nóng chảy O-MMT và EVA, đã xảy ra sự chen các đại phân tử EVA vào không gian các lớp O-MMT, dẫn đến làm phá vỡ liên kết hidro giữa các lớp O-MMT, O-MMT phân tán vào pha nền EVA và sự tương tác giữa chúng làm hình thành liên kết hidro mới giữa nhóm OH của O-MMT với các nhóm $>C=O$ và $C-O-C$ của EVA



Đó là nguyên nhân làm cho pic đặc trưng cho dao động hoá trị của nhóm OH tham gia liên kết hidro trong O-MMT dịch chuyển $7,7 \text{ cm}^{-1}$ về miền số sóng lớn hơn, pic đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm OH tự do dịch chuyển $28,8 - 35,8 \text{ cm}^{-1}$ và pic đặc trưng cho nhóm $C-O-C$ dịch chuyển $\sim 5 \text{ cm}^{-1}$ về miền số sóng thấp hơn so với pic phổ đặc trưng của các nhóm này trong O-MMT và EVA ban đầu.

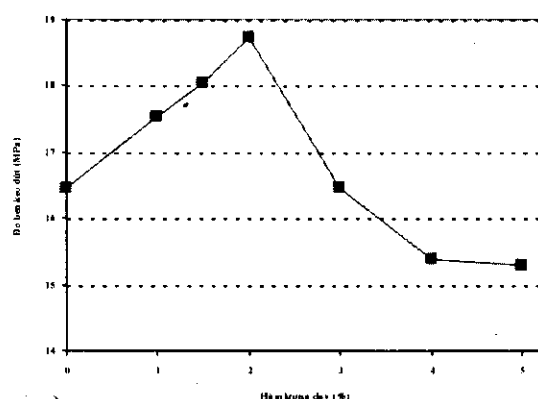
Tương tác lưỡng cực giữa nhóm $C=O$ trong EVA với nhóm $Si-O$ trong O-MMT có thể là nguyên nhân làm cho pic hấp thụ đặc trưng cho dao động biến dạng nhóm $Si-O$ trong O-MMT bị dịch chuyển 3 cm^{-1} về phía số sóng lớn hơn, còn pic đặc trưng cho dao động hoá trị của nó dịch chuyển $3,7 - 9 \text{ cm}^{-1}$ và pic đặc trưng cho nhóm $>C=O$ dịch chuyển $4,69 - 7,65 \text{ cm}^{-1}$ về số sóng nhỏ hơn.

Khi hàm lượng O-MMT trong EVA lớn hơn 2%, thì trong điều kiện trộn hợp nóng chảy các hạt O-MMT có thể kết đám lại thành các hạt có kích thước micro, do đó sự phân tán của chúng trong EVA không đồng đều, dẫn đến tương tác lưỡng cực và tương tác hidro giữa các nhóm chức trong EVA với các nhóm chức trong O-MMT không mạnh như ở mẫu EVA chứa 1 và 2% O-MMT. Đó là nguyên nhân khiến sự dịch chuyển của các pic đặc trưng nêu trên không nhiều.

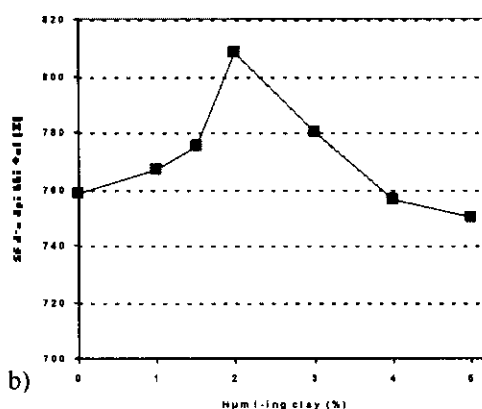
Từ các kết quả nghiên cứu phổ hồng ngoại vật liệu của vật liệu compozit EVA/O-MMT trình bày ở trên có thể kết luận rằng, ở trong quá trình trộn hợp nóng chảy O-MMT với EVA đã xảy ra các tương tác giữa các nhóm chức trong EVA với các nhóm chức trong O-MMT (tương tác hidro và tương tác lưỡng cực, và các tương tác này là mạnh nhất ở mẫu compozit chứa 2% O-MMT).

2. Tính chất cơ lí của vật liệu compozit EVA/O-MMT

Hình 3a cho thấy độ bền kéo đứt (σ) của vật liệu compozit EVA/O-MMT tăng theo sự tăng hàm lượng O-MMT đưa vào, đạt giá trị cực đại $\sigma_{\max} = 18,72 \text{ MPa}$ ở hàm lượng O-MMT = 2% (tăng 13,7% so với σ của EVA ban đầu, $\sigma_{\text{EVA}} = 16,46 \text{ MPa}$), sau đó, giảm mạnh, thậm chí nhỏ hơn giá trị tương ứng của EVA ban đầu khi tiếp tục tăng hàm lượng O-MMT đến 5%. Sự thay đổi của độ giãn dài khi đứt (ϵ) của vật liệu compozit EVA/O-MMT phụ thuộc vào hàm lượng O-MMT cũng diễn ra tương tự (hình 3b), ϵ tăng theo hàm lượng O-MMT đưa vào, đạt cực đại $\epsilon_{\max} = 808\%$ ở hàm lượng O-MMT = 2% (tăng 6,6% so với giá trị của EVA ban đầu, $\epsilon_{\text{EVA}} = 758\%$), sau đó lại giảm dần khi hàm lượng O-MMT tiếp tục tăng đến 5%.



a)



b)

Hình 3. Sự phụ thuộc tính chất cơ lí của vật liệu composít EVA/O-MMT vào hàm lượng O-MMT

a) Độ bền kéo đứt

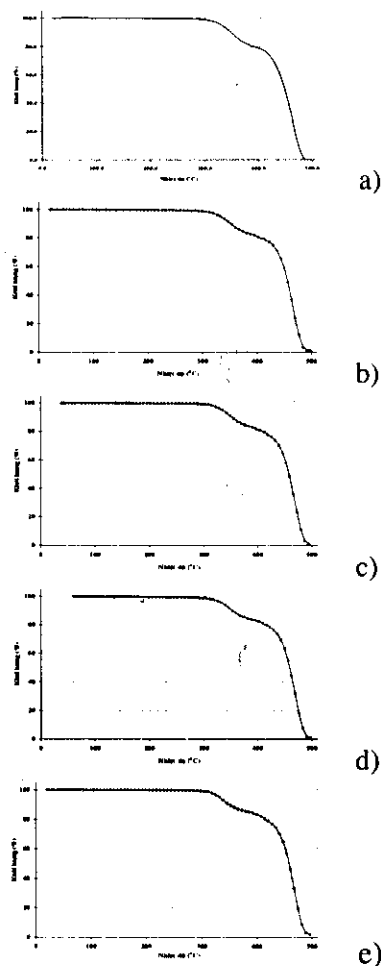
b) Độ giãn dài khi đứt

Nguyên nhân của hiện tượng này, như đã thảo luận trong [1], là ở nồng độ không lớn hơn 2%, O-MMT có thể phân tán tốt trong pha nền EVA, nhờ đó tương tác giữa O-MMT và nền EVA được tăng cường, dẫn đến vật liệu hình thành có cấu trúc nano chèn lớp là chủ yếu. Kết quả là độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt của EVA tăng lên. Khi hàm lượng O-MMT vượt quá 2% có thể, trong điều kiện chế tạo, đã xảy ra sự kết tụ của các hạt O-MMT. Chính sự kết tụ của “phần dư” O-MMT đã cản trở sự khuếch tán trong pha polime, làm gián đoạn pha nền EVA dẫn đến cả độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt của vật liệu composít đều giảm.

3. Độ bền nhiệt của vật liệu EVA/O-MMT composít

Quá trình phân hủy nhiệt của EVA và vật liệu composít EVA/O-MMT ở các hàm lượng O-MMT 1-3% được khảo sát bằng phương pháp phân tích nhiệt khối lượng (TGA). Từ các đường cong TGA (hình 4) ta thấy rằng, sự tổn hao khối lượng của chúng xảy ra theo 2 giai đoạn: giai đoạn 1 xảy ra trong miền nhiệt độ 230 – 400 °C, tương ứng với phản ứng deaxetyl hóa, còn giai đoạn 2 xảy ra trong miền nhiệt độ 400 – 500 °C, có quan hệ với sự hình thành transvinylen gây ra bởi sự đứt mạch chính [5-7].

Nhìn chung, độ ổn định nhiệt của EVA tăng khi có mặt của O-MMT. Độ ổn định nhiệt của chất lai tạo EVA/O-MMT chứa 2% O-MMT là lớn hơn cả. Từ hình 4 và bảng 2 ta thấy rất rõ, với sự có mặt của O-MMT, nhiệt độ bắt đầu phân hủy (sự deaxetyl hóa)



Hình 4: TGA của (a) EVA; (b) EVA/1% O-MMT; (c) EVA/2% O-MMT; (d) EVA/3% O-MMT; (e) EVA/5% O-MMT

(T_{bd}) của EVA tăng đáng kể, còn sự tổn hao khối lượng (Δm) giảm mạnh. Vật liệu composit EVA/O-MMT chứa 2% O-MMT có T_{bd} lớn nhất và Δm nhỏ nhất. Tuy nhiên, hiệu quả ổn định nhiệt EVA của O-MMT có xu hướng giảm đi khi tăng hàm lượng của nó trong EVA lên 3-5%.

Bảng 2. Nhiệt độ bắt đầu phân hủy nhiệt và tổn hao khối lượng của EVA và vật liệu composit EVA/O-MMT

Mẫu	Giai đoạn 1		Giai đoạn 2	
	T_{bd} ($^{\circ}\text{C}$)	Δm (%)	Miền nhiệt độ, ($^{\circ}\text{C}$)	Δm (%)
EVA	239	20,49	394,5 - 486,2	79,17
EVA/1% O-MMT	251	18,30	395,3 - 492,6	80,59
EVA/2% O-MMT	265	14,85	374,5 - 492,4	83,79
EVA/3% O-MMT	262	16,80	395,4 - 493,6	82,02
EVA/5% O-MMT	259	16,30	399,0 - 495,4	81,64

Như đã thảo luận ở phần trên, chính sự tương tác mạnh giữa O-MMT và các mạch đại phân tử EVA đóng vai trò quan trọng trong việc cải thiện đáng kể các tính chất của vật liệu EVA/O-MMT composit. Mức độ mạnh yếu của các tương tác này phụ thuộc vào nồng độ O-MMT trong pha EVA nền. ở nồng độ thích hợp (2%), O-MMT, vốn có kích thước nhỏ và diện tích bề mặt riêng rất lớn (cỡ 200 – 700 m^2/g) được phân tán đồng đều ở mức độ nanomet trong pha nền EVA nóng chảy. Trong điều kiện đó, chúng tương tác mạnh với các mạch polime nền dẫn đến làm hình thành cấu trúc nano chèn xen chặt chẽ, bền với tác động của nhiệt. Mặt khác, O-MMT vốn là một khoáng vô cơ rất bền nhiệt, có khả năng che chắn tốt đã góp phần hãm sự chuyển động của các phân tử nhỏ sinh ra bởi quá trình phân hủy nhiệt polyme, qua đó hạn chế sự phân hủy nhiệt EVA thường bắt đầu bằng phản ứng tách ra axit axetic. Các hiệu ứng ổn định nhiệt này không thể đạt được khi nồng độ O-MMT lớn hơn 2%, mà nguyên nhân có thể là trong điều kiện chế tạo, đã xảy ra sự kết đám các hạt clay khiến bề mặt riêng và khả năng phân tán của chúng bị giảm [8].

IV. KẾT LUẬN

- Trong quá trình hình thành vật liệu EVA/O-MMT composit đã xảy ra tương tác mạnh giữa các nhóm chức trong EVA với các nhóm chức trong O-MMT. Tương tác này mạnh nhất khi hàm lượng O-MMT bằng 2%. Vật liệu composit thu được có cấu trúc nano chèn lớp.

- Tính chất cơ lý và độ ổn định nhiệt của vật liệu composit EVA/O-MMT được cải thiện mạnh mẽ khi hàm lượng O-MMT là 2%.

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

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Thạc Kim, Thái Hoàng, Khương Việt Hà, Đỗ Quang Thâm - Nghiên cứu chế tạo, khảo sát cấu trúc và tính chất vật liệu etylen vinyl axetat copolyme/nanoclay hữu cơ composit, Tạp chí Hóa học (2007).

2. J. L. Capitaeno, F. T. da Silva, V. R. Caffarena, Preparation of Layered Polyvinylchloride (PVC) - Kaolinite Nanocomposites, *Applied Mineralogy* (2004) 53-56.
3. K. S. Katti, D. Sikdar, D. R. Katti, P. Ghosh, D. Verma - Molecular interactions in intercalated organically modified clay and clay-polycaprolactam nanocomposites: Experiments and modeling, *Polymer* **47** (2006) 403 - 414.
4. Nguyễn Hữu Đình, Trần Thị Đà - Ứng dụng một số phương pháp phổ nghiên cứu cấu trúc phân tử, Nhà xuất bản Giáo dục, 1999.
5. M. Zanetti, G. Camino, R. Thomann, R. Mülhaupt - *Polymer* **42** (2001) 4501.
6. S. Dutta, A. K. Bhowmick, P. G. Mukunda, T. K. Chaki - *Polym. Degrad. Stab.* **50** (1995) 75.
7. M. Pramanik, S. K. Srivastava, B. K. Samantaray, A. K. Bhowmick - *Macromol. Res.* **11** (2003) 260.
8. S. K. Srivastava, M. Pramanik, H. Acharya - Ethylene/Vinyl Acetate Copolymer/Clay Nanocomposites, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **44** (2006) 471 - 480.

SUMMARY

MOLECULAR INTERACTIONS IN ETHYLENE-VINYL-ACETATE COPOLYMER/ORGANIC MONTMORILLONITE COMPOSITES AND THEIR EFFECT ON SOME PROPERTIES OF COMPOSITE

• Molecular interactions in organically modified montmorillonite (O-MMT) and copolymer ethylene-vinyl-acetate with content of vinyl acetate of 9% (EVA)/O-MMT composite were evaluated by means of the fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Their physico-mechanical properties were estimated with the stress-strain tester. Thermal stability of the composite was determined using a thermogravimetry. The FTIR data revealed hydrogen bond and ionic bond interaction between functional end groups of organic modifier and surface oxygen of interlayer clay sheet lying in the organically modified clay. Apart from that, the hydrogen bond formation between intercalated polymer with organic modifier and surface oxygen of clay sheet locating in the interlayer clay gallery in the polymer clay composite also was observable. The effect of these interactions on the physico-mechanical properties and thermal stability of the composite was discussed.

Địa chỉ:

Nhận bài ngày 10 tháng 5 năm 2007

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