

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU POLYME COMPOZIT TRÊN CƠ SỞ NHỰA NỀN POLYESTE KHÔNG NO VÀ SILICAFUM

PHẦN II - CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT VẬT LIỆU POLYME COMPOZIT TRÊN NỀN NHỰA POLYESTE KHÔNG NO VÀ SILICAFUM KHI CÓ CHẤT LIÊN KẾT

Trịnh Minh Đạt¹, Bùi Chương², Bạch Trọng Phúc², Nguyễn Thị Phương Nhung²

¹Trung tâm Vật liệu hữu cơ & Hóa phẩm xây dựng, Viện Vật liệu xây dựng

²Trung tâm Nghiên cứu Vật liệu Polyme, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội

Đến Tòa soạn 20-8-2010

Abstract

Effects of coupling agent on the structures and properties of polymer composite materials based on unsaturated polyester resin and silicafume were investigated. The viscosity of the polymer composites had decreased with increasing coupling agent content but it generally had better mechanical properties than those without coupling agent and appeared a maximum in mechanical properties at 4.0 wt% coupling agent content. IR analyze indicated that the coupling agent had reacted with unsaturated polyester resin and silicafume. Fe-SEM and TGA demonstrated more homogeneous dispersion of silicafume in the polymer matrix and accompanied by lower thermal decomposition temperature.

1. MỞ ĐẦU

Để tăng khả năng phân tán silicafum trong nền polyme thì việc sử dụng chất liên kết silan trong quá trình trộn hợp làm gia tăng liên kết giữa hạt độn và nền nhựa cũng đã được xem xét. Biến tính silicafum đơn giản nhất là phản ứng của clorotrimetylsilan, thường được thực hiện cùng lúc gia công. Phương pháp này dựa trên nguyên lý khử (loại bỏ) nhóm ưa nước hoặc phủ lên chúng bằng các nhóm kỵ nước khác, đó là hợp chất hữu cơ chứa nguyên tử silic liên kết với nguyên tử halogen (thường là clo) hoặc nhóm chức khác có khả năng thay thế hydro trong silanol với silicon hữu cơ [1].

Mỗi chất liên kết có tác dụng gia cường và đạt hiệu quả cho từng hệ nền polyme xác định. Các hợp chất silan không no như vinyl- hoặc metacryloxysilan có thể liên kết với mạch polyme thông qua phản ứng ghép gốc [2]:

- Hợp chất silan chứa nhóm chức vinylsilan + polyme olefin.

- Hợp chất silan chứa nhóm chức metacryloxysilan + polyme olefin.

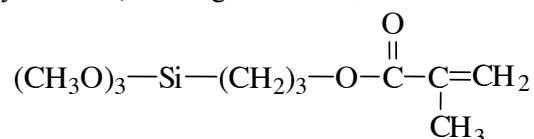
- Hợp chất silan chứa nhóm chức

metacryloxysilan + polyeste không no.

Trong công trình nghiên cứu này, đã nghiên cứu cấu trúc, tính chất của vật liệu polyme compozit trên nền nhựa octo polyeste không no và silicafum khi có chất liên kết silan MPS.

2. THỰC NGHIỆM

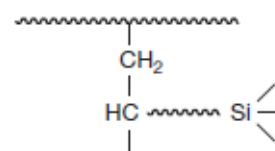
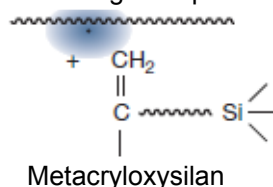
- Chất liên kết silan MPS (3-metacryloxypropyltrimetoxysilan) của Đức có khối lượng phân tử 248,4; tỉ trọng (25°C) 1,05; điểm chớp cháy > 100°C, có công thức cấu tạo như sau:



- Các nguyên liệu và hóa chất khác được sử dụng như phần I [3].

- Đã tiến hành khảo sát chất liên kết MPS ở các hàm lượng khác nhau, qui trình chế tạo như phần I, chỉ khác là thời điểm đưa MPS vào sau khi đã phân tán hết silicafum trong nền nhựa.

Polyeste không no + peroxit



Hình 1: Phản ứng tạo thành liên kết giữa silicafum và nhựa polyeste không no

- Các phương pháp xác định độ bền kéo, độ bền uốn, độ bền nén, độ mài mòn, độ nhớt, TGA được sử dụng như phần I [3].

- Phổ IR được xác định trên máy Tensor 27 của hãng Bruker.

- Ảnh Fe-SEM của vật liệu được chụp trên máy hiển vi điện tử quét Jeol JSM 6360 LV (Nhật Bản).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

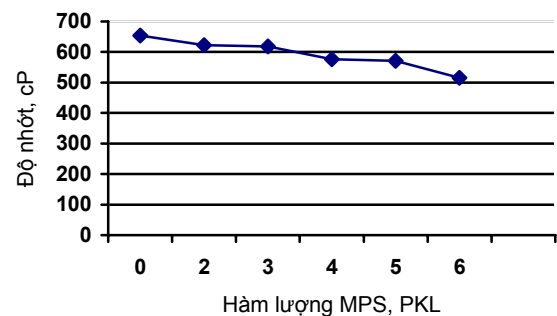
3.1. Ảnh hưởng của hàm lượng chất liên kết đến độ nhớt và tính chất cơ học

Các mẫu ký hiệu MPS2, MPS3, MPS4, MPS5, MPS6 lần lượt có hàm lượng MPS tương ứng là 2 PKL, 3 PKL, 4 PKL, 5 PKL và 6 PKL.

Kết quả đo độ nhớt (hình 2) cho thấy, khi có mặt chất liên kết thì độ nhớt của hỗn hợp giảm, độ nhớt của hỗn hợp tỉ lệ nghịch với việc tăng hàm lượng chất liên kết. Do chất liên kết ngoài khả năng liên kết nhóm chức giữa chất độn và nhựa nền làm tăng khả năng trộn hợp giữa nhựa và chất độn thì bản thân nó còn là một chất lỏng có độ nhớt thấp, đóng vai trò là dung môi pha loãng làm giảm độ nhớt của hỗn hợp.

Kết quả xác định các tính chất cơ học trình bày ở bảng 1 cho thấy, khi tăng hàm lượng chất liên kết MPS thì các tính chất cơ học của vật liệu cũng tăng

lên và đạt tối ưu ở hàm lượng MPS 4 PKL. Điều này có thể nhận định rằng, chất liên kết MPS đã hấp phụ và có phản ứng với bề mặt silicafum làm thay đổi tính chất bề mặt silicafum vì thế tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình thấm ướt của nhựa nền và dẫn đến nhựa nền tiếp xúc tốt hơn với chất độn. Hơn nữa, nhóm CH_2 chứa nối đôi của MPS có thể đã phản ứng tạo liên kết hóa học với nhựa nền làm tăng cường tương tác nhựa nền/silicafum dẫn đến làm tăng các tính chất cơ học của vật liệu polyme composit. Tuy nhiên, nếu tiếp tục tăng hàm lượng MPS thì các tính chất cơ học giảm dần. Có thể do MPS không kết hợp hết với silicafum dẫn đến giảm kết dính nội của composit.



Hình 2: Sự thay đổi độ nhớt của hỗn hợp nhựa theo hàm lượng MPS

Bảng 1: Các tính chất cơ học của vật liệu polyme composit với các hàm lượng MPS khác nhau

Mẫu	Độ bền kéo, MPa	Độ giãn dài khi đứt, %	Độ bền nén, MPa	Độ bền uốn, MPa	Độ mài mòn, mg /1000 vòng
MPS0	45,5	5,84	93,5	88,5	54,0
MPS2	45,8	5,90	95,6	88,6	52,7
MPS3	46,1	5,61	98,9	88,7	51,5
MPS4	47,1	6,22	100,2	88,9	50,0
MPS5	45,6	5,93	95,8	86,6	51,0
MPS6	44,6	5,89	91,1	85,6	52,5

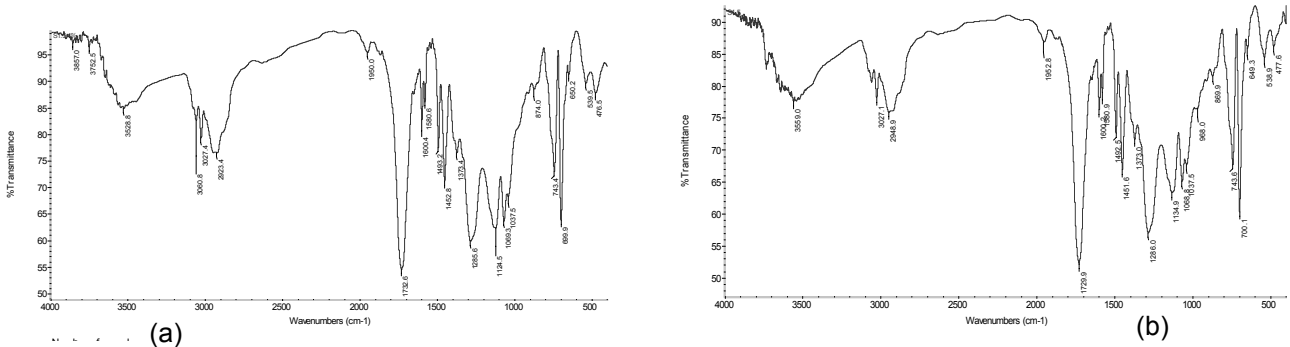
3.2. Các đặc trưng của vật liệu polyme composit gia cường silicafum khi có chất liên kết

So sánh phổ IR của mẫu có chất liên kết (hình 3b) và không có chất liên kết (hình 3a) nhận thấy, khi có mặt chất liên kết silan MPS làm xuất hiện pic 968 cm^{-1} , pic này là liên kết $\text{C}=\text{C}$ dạng trans trong MPS. Và khi có mặt chất liên kết MPS thì pic dao động của nhóm cacbonyl ($\text{C}=\text{O}$) bị dịch chuyển về số sóng nhỏ hơn (từ $1732,6\text{ cm}^{-1}$ chuyển về $1729,9\text{ cm}^{-1}$), và do tồn tại các liên kết hydro nên pic dịch chuyển về tần số thấp hơn. Vì thế có thể khẳng định rằng nhóm cacbonyl trong chất liên kết MPS đã tạo liên kết hydro với nhóm $\text{Si}-\text{OH}$ của silicafum. Phổ IR cũng chỉ ra các nhánh hấp thụ gây ra sự kéo liên kết $\text{O}-\text{H}$ ở $3528,8\text{ cm}^{-1}$ và sự kéo liên kết $\text{Si}-\text{OH}$ ở $874,0\text{ cm}^{-1}$, là những nhánh hấp thụ mạnh điển hình đối với các xung mạng $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ở $1124,5\text{ cm}^{-1}$. Đặc

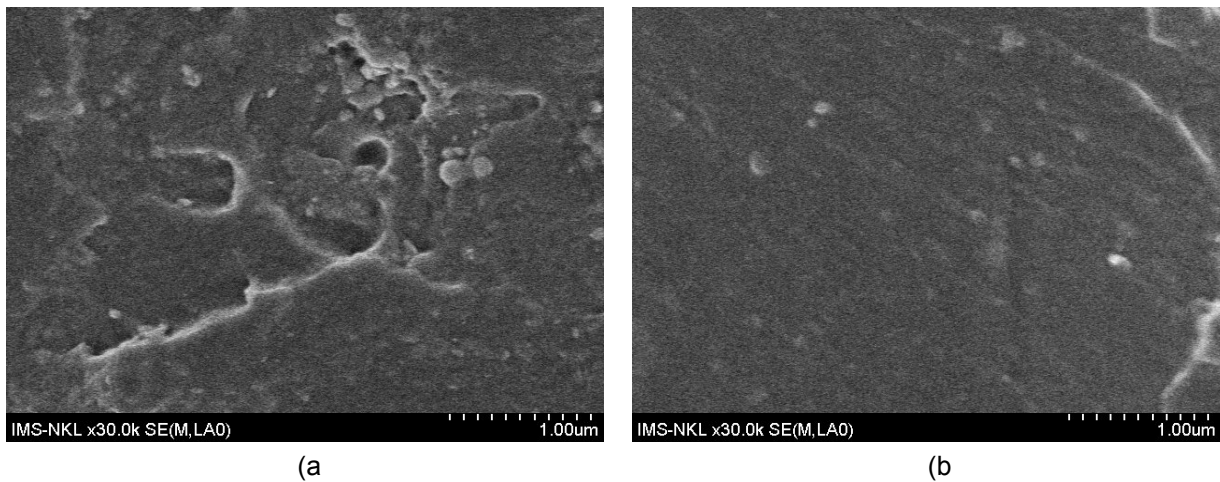
điểm các nhánh hấp thụ khi bị kéo bắt đối xứng $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ trở nên mạnh hơn và dịch chuyển đến bước sóng cao hơn ($1134,9\text{ cm}^{-1}$) với việc thêm tác nhân ghép chỉ ra mạng silicafum ngưng tụ tốt hơn, điều này cũng đã được khẳng định trong nghiên cứu [4]. Do có tương tác giữa chất liên kết MPS với silicafum cũng như với nhựa nền mà trong mẫu vật liệu polyme composit có chất liên kết MPS (hình 4b) thì silicafum có độ phân tán tốt hơn, đồng đều hơn trong nền nhựa so với mẫu vật liệu polyme composit không có chất liên kết MPS (hình 4a). Ảnh Fe-SEM cũng cho thấy, các hạt silicafum trong hình 4b có kích thước nhỏ hơn nhiều so với kích thước hạt silicafum trong hình 4a, điều này cũng chứng minh là mật độ khâu mạch ngang trong vật liệu có chất liên kết đã tăng lên nên điền đầy các lỗ rỗng, khuyết tật trong vật liệu có chất liên kết.

Khi silicafum phân tán đồng đều trong nền nhựa polyeste không no sẽ làm tăng đáng kể diện tích tiếp xúc và tăng liên kết với nền, vì thế ứng xử nhiệt trên hình 5 cho thấy nhiệt độ hóa thủy tinh (T_g) của mẫu có chất liên kết (đường 3) thấp hơn một chút so với T_g của mẫu không có chất liên kết (đường 2) nhưng

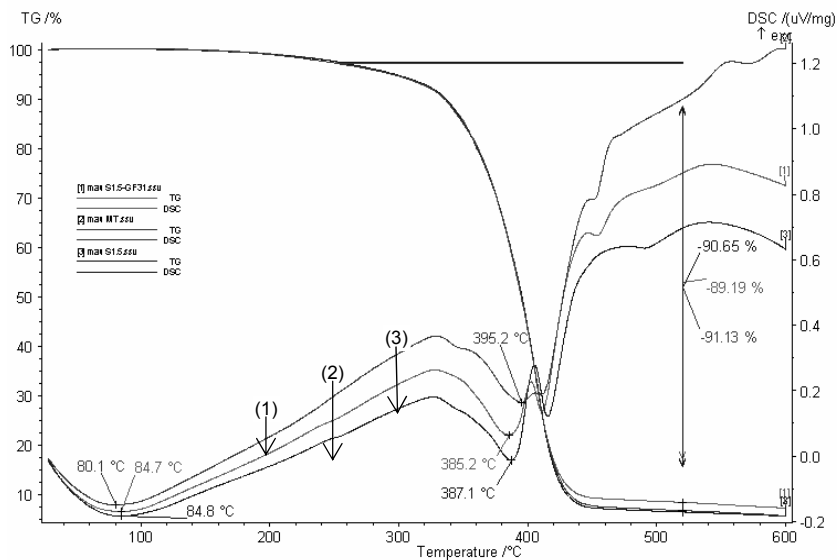
đều cao hơn so với mẫu trống (đường 1). Đặc biệt là mẫu chứa chất liên kết MPS có độ bền nhiệt cao hơn mẫu không có chất liên kết, tại nhiệt độ 520°C thì mẫu không có chất liên kết bị phân hủy 90,65% còn mẫu có chất liên kết bị phân hủy thấp hơn 89,19%, trong khi đó mẫu trống bị phân hủy 91,13%.



Hình 3: Phổ hồng ngoại của vật liệu polyme compozit (a) - khi không có chất liên kết MPS; (b)- khi có chất liên kết MPS



Hình 4: Ảnh Fe-SEM của vật liệu polyme compozit (a)- khi không có chất liên kết MPS; (b)- khi có chất liên kết MPS



Hình 5: TGA và DSC của vật liệu polyme compozit (1)- mẫu trống; (2)- không có chất liên kết MPS; (3)- có chất liên kết MPS

4. KẾT LUẬN

Ở các điều kiện khuấy trộn và hàm lượng silicafum đã lựa chọn, hàm lượng chất liên kết tối ưu đạt được là 4 PKL ứng với các tính chất cơ học cao nhất, đồng thời độ nhớt của hỗn hợp nhựa giảm tuyến tính khi tăng hàm lượng MPS. Phổ hồng ngoại IR cho thấy đã có phản ứng giữa chất liên kết với nhựa polyeste không no và silicafum. Trên cơ sở phân tích bằng ảnh Fe-SEM và TGA chỉ ra rằng silicafum phân tán đồng đều hơn trong nền nhựa và nhiệt độ phân hủy nhiệt của mẫu có chất liên kết thấp hơn nhiệt độ phân hủy nhiệt của mẫu không có chất liên kết và mẫu đối chứng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Horacio E. Bergna và William O. Roberts. Colloidal Silica – Fundamentals and Applications, Taylor & Francis Group - LLC, 1 - 9 (2006).
2. Mario Pagliaro. Silica-Based Materials for Advanced Chemical Applications, CNR, Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati and Institute for Scientific Methodology, Palermo, Italy, 160 - 175 (2009).
3. Trịnh Minh Đạt, Bùi Chương, Bạch Trọng Phúc, Nguyễn Thị Phương Nhung, Tạp chí Hóa học, T. 48 (6) (2010).
4. Hua Zou, Shinshan Wu, and Jia Shen. Chemical Review, Vol. 108(9), 3893 - 3957 (2008).