

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

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

Đến Tòa soạn 11-8-2010

TRỊNH MINH ĐẠT<sup>1</sup>, BÙI CHƯỜNG<sup>2</sup>, BẠCH TRỌNG PHÚC<sup>2</sup>,  
NGUYỄN THỊ PHƯƠNG NHUNG<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Trung tâm Vật liệu hữu cơ và Hóa phẩm xây dựng, Viện Vật liệu xây dựng

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

#### ABSTRACT

*Ortho unsaturated polyester/silicafume composite were prepared by high rate mixing with unchangeable temperature, then using ultrasound wave and vacuum to eliminate bubbles. Dispersion of the silicafume was characterized by viscosity, SEM and TGA. The results showed that viscosity of composition and dispersion level of silicafume depend on time and speed of mixing. The best mechanical properties were obtained at silicafume content 1.5 wt%.*

#### I - MỞ ĐẦU

Silicafum là oxit silic siêu mịn ở dạng vô định hình thu hồi từ khói lò chế tạo thép silic hoặc ferrosilic. Silicafum đã được sử dụng nhiều trong công nghiệp sản xuất sơn, nhựa bởi lẽ chúng được coi là chất độn gia cường có khả năng làm tăng độ cứng, bền cào xước, mài mòn,... [1]. Tuy nhiên, để đạt được những tính chất mong muốn thì khó khăn lớn nhất là làm sao phân tán đồng nhất silicafum trong nền nhựa do ái lực giữa các hạt lớn luôn có khuynh hướng tạo thành các tập hợp hạt. Để tăng khả năng phân tán thì khuấy trộn ở tốc độ cao là một phương pháp thông dụng nhất, ngoài ra có thể sử dụng chất liên kết silan để tạo cho bề mặt hạt silicafum tiếp xúc lớn hơn làm gia tăng liên kết giữa hạt độn và nền nhựa [2].

Trong công trình nghiên cứu này, đã tập trung vào nghiên cứu qui trình chế tạo và các đặc tính của hỗn hợp nhựa octo polyeste không

no và silicafum khi chưa có chất liên kết.

#### II - THỰC NGHIỆM

##### 1. Nguyên liệu

- Nhựa octo polyeste không no 2508 PT-WV của Hàn Quốc có chỉ số axit 14 mg KOH/g, độ nhớt (20°C) 260 cP.

- Chất xúc tác metyl etyl keton peroxyt (MEKP) của Hàn Quốc.

- Chất xúc tiến octoat coban 10% của Nhật Bản.

- Silicafum dạng nén của Trung Quốc có phân bố kích thước hạt trình bày trên hình 1.

##### 2. Phương pháp thực nghiệm

- Qui trình chế tạo: vừa cho silicafum vào vừa khuấy từ từ cho đến khi bột phân tán hết trong nhựa, tiếp đó khuấy ở tốc độ cao có ổn định nhiệt, sau khoảng thời gian xác định mang

đi siêu âm. Sau khi cho chất xúc tác vào thì khuấy đều, hút chân không và cuối cùng mang đi đổ mẫu trên khuôn Teflon phục vụ xác định các tính chất của vật liệu.

- Phân bố kích thước hạt được xác định trên máy LS 320-COULTER của Hoa Kỳ với dải đo từ  $(0,04 \div 2.000) \mu\text{m}$ .

- Độ nhớt được xác định theo tiêu chuẩn DIN 53018 đo trên nhớt kế Brookfield dạng RVT của Hoa Kỳ.

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

Bản).

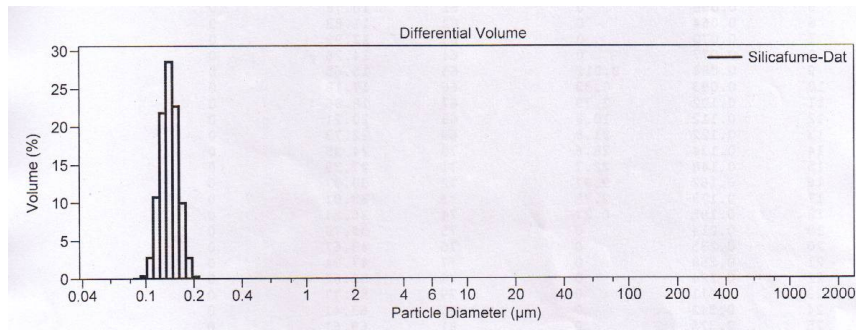
- Độ bền kéo xác định theo tiêu chuẩn ISO 527-1993, đo trên máy INSTRON 3382 (Mỹ).

- Độ bền uốn xác định theo tiêu chuẩn ISO 178-1993, đo trên máy INSTRON 3382 (Mỹ).

- Độ bền nén xác định theo tiêu chuẩn ISO 604-1993, đo trên máy INSTRON 3382 (Mỹ).

- Độ mài mòn xác định theo tiêu chuẩn ISO 9352-1995 đo trên máy Taber model 519-1 (Anh), bánh mài CS10, chu kỳ 1.000 vòng.

- Phân tích nhiệt khối lượng (TGA, DSC) trên máy STA 409 PC/PG của hãng NETZSCH.

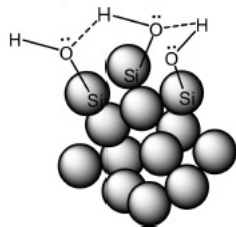


Hình 1: Phân bố kích thước hạt của silicafum

### III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 1. Ảnh hưởng của chế độ công nghệ

Silicafum có kích thước hạt từ  $0,1 \div 0,2 \mu\text{m}$ , diện tích bề mặt riêng (BET)  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  và bề mặt phẳng nhẵn không xốp, điều này có thể kích hoạt làm gia tăng tương tác vật lý giữa chúng và nền nhựa polyme. Bề mặt silicafum tồn tại các nhóm silanol và siloxan. Các nhóm silanol tạo liên kết hydro với nhau hình thành cấu trúc tập hợp hạt như sau:



Các liên kết này kéo giữ các hạt silica riêng

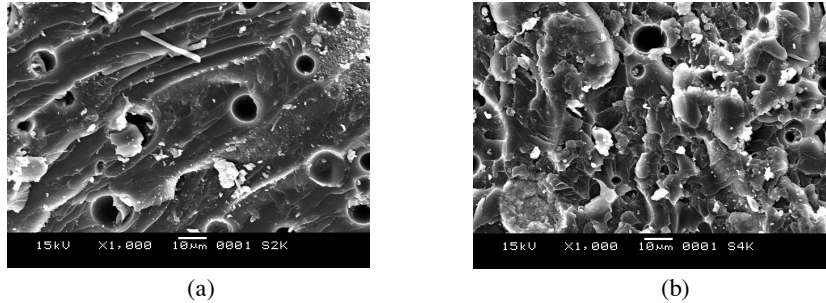
lẻ kết tụ lại cùng với nhau và cấu trúc tập hợp đó duy trì không thay đổi thậm chí dưới các điều kiện khuấy trộn tốt nhất nếu như không có sự tương tác mạnh giữa silica và nền nhựa [3].

Kết quả khảo sát về thời gian và tốc độ khuấy cho thấy, ở thời gian khuấy 2 giờ và tốc độ khuấy 1.000 vòng/phút, polyme chưa thẩm thấu hết vào trong hạt độn ( $0,5 \text{ PKL}$  so với nhựa), các cấu trúc tập hợp hầu như giữ nguyên, không bị phân tách. Sau 6 giờ khuấy ở tốc độ 4.000 vòng/phút đã có thể phân tách cấu trúc tập hợp hạt và các tập hợp được phân chia phân bố đều hơn trong nền polyme. Kết quả đo độ nhớt đã chỉ ra rằng, độ nhớt của hỗn hợp phụ thuộc vào thời gian, tốc độ khuấy và tăng lên hai lần. ảnh SEM (hình 2) cho thấy hạt silicafum đã phân bố đồng đều hơn, các tập hợp hạt nhỏ hơn nhiều so với khi khuấy ở tốc độ thấp trong thời gian ngắn.

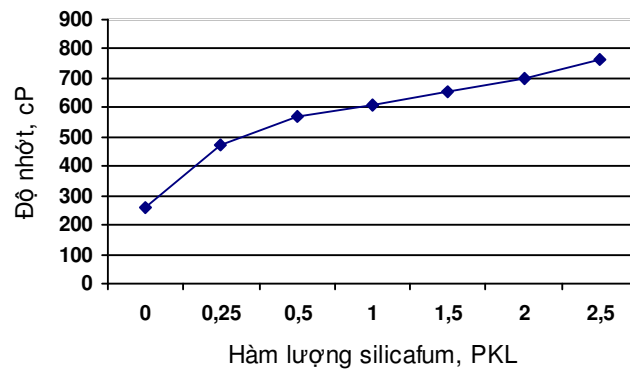
Như vậy, thời gian khuấy dài đã làm tăng diện tích tiếp xúc các hạt silicafum với nhựa nền

và tốc độ khuấy lớn đã ngăn cản và phân tách các cấu trúc hạt kết tụ. Điều này cũng thể hiện rõ khi độ bền kéo, độ bền nén, độ bền uốn, độ bền va đập đều tăng và độ mài mòn giảm xuống.

Ở điều kiện khuấy tốc độ 4.000 vòng/phút trong 6 giờ, khi tăng hàm lượng silicafum (0,5 đến 2,5) PKL thì độ nhớt của hỗn hợp tăng tuyến tính theo hàm lượng độn (hình 3).



Hình 2: Ảnh SEM của mẫu với thời gian và tốc độ khuấy khác nhau  
(a) 2.000 vòng /phút trong 2 giờ; (b) 4.000 vòng/phút trong 6 giờ



Hình 3: Sự thay đổi độ nhớt của hỗn hợp nhựa theo hàm lượng silicafum

Từ hình 3 cho thấy, khi có mặt silicafum chỉ với một lượng rất nhỏ (0,25 PKL) độ nhớt của hỗn hợp cũng đã tăng gần gấp đôi. Sự gia tăng độ nhớt là do trong quá trình chuyển động các hạt hoặc tập hợp hạt trượt lên nhau làm tăng lực ma sát nội, vì thế khi tăng hàm lượng silicafum thì độ nhớt của hỗn hợp cũng tăng lên.

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

Các mẫu composit được ký hiệu như sau:

- S0: mẫu trống.
- S0,5: mẫu chứa 0,5 PKL silicafum.

- S1,5: mẫu chứa 1,5 PKL silicafum.

- S2,5: mẫu chứa 2,5 PKL silicafum.

Bảng 1 trình bày các tính chất cơ học của 4 mẫu trên.

Số liệu bảng 1 cho thấy, chỉ thêm với một lượng rất nhỏ silicafum trong điều kiện khuấy trộn 4.000 vòng/phút trong 6 giờ thì hầu hết các tính chất cơ học đều tăng. Sự tăng này là do composit chứa silicafum đã có sự phân tán và sự dính kết bề mặt tốt, vì thế khi tác dụng ứng suất thì lực tác dụng chuyển đến các hạt silicafum thông qua liên kết pha và các hạt silicafum này trở thành tác nhân nhận ứng suất đó. Tính chất cơ học tối ưu xuất hiện ở tỉ lệ silicafum là 1,5

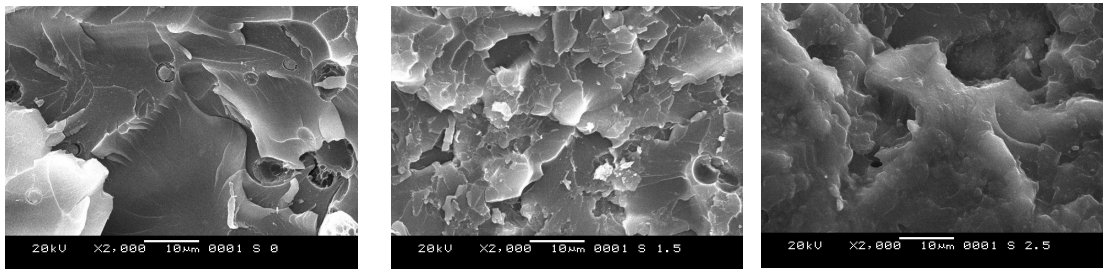
PKL và ở hàm lượng cao hơn thì tính chất cơ học giảm xuống. Điều này xảy ra là do sự phân bố của hạt làm gia tăng xu hướng kết tụ các hạt ở mức độ cao hơn.

Ảnh SEM (hình 4) chỉ ra rằng, khi không có

silicafum thì bề mặt bị bề gãy của mẫu phẳng, nhẵn không đồng đều và tồn tại nhiều lỗ rỗng rất rõ nét (hình 4a). Tuy nhiên, khi có mặt silicafum, bề mặt bị bề gãy của mẫu đã thay đổi hoàn toàn, giảm các lỗ rỗng (hình 4b, 4c).

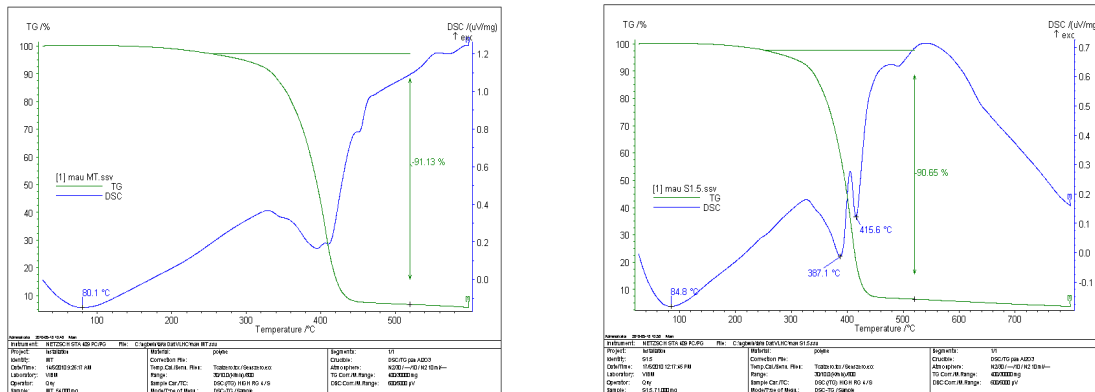
Bảng 1: Các tính chất cơ học của vật liệu polyme compozit gia cường bằng silicafum

Mẫu	Độ bền kéo, MPa	Độ giãn dài khi đứt, %	Độ bền nén, MPa	Độ bền uốn, MPa	Độ mài mòn, mg /1000 vòng
S0	42,7	4,43	91,9	81,7	60,6
S0,5	43,1	4,68	92,2	82,0	58,6
S1,5	45,5	5,84	100,2	88,6	54,0
S2,5	39,5	4,40	87,7	77,8	56,5



(a) (b) (c)

Hình 4: Ảnh SEM của vật liệu polyme compozit với hàm lượng silicafum khác nhau  
(a) 0 PKL silicafum; (b) 1,5 PKL silicafum; (c) 2,5 PKL silicafum



(a) (b)

Hình 5: TGA và DSC của vật liệu polyme compozit có và không có silicafum  
(a) mẫu không có silicafum; (b) mẫu chứa 1,5 PKL silicafum

Sự có mặt của silicafum phân tán đồng đều trong nền nhựa polyeste không những làm gia tăng đáng kể diện tích tiếp xúc bề mặt và gia 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 silicafum (hình 5b) cao hơn mẫu trống (hình

5a). Đặc biệt là mẫu chứa silicafum có độ bền nhiệt lớn hơn mẫu trống, tại nhiệt độ 520°C thì mẫu trống bị phân hủy 91,13% còn mẫu có silicafum bị phân hủy thấp hơn 90,65%.

#### IV - KẾT LUẬN

Khả năng phân tán silicafum trong nền nhựa polyeste không no tốt nhất với tốc độ khuấy 4.000 vòng/phút trong 6 giờ. Việc đưa silicafum chỉ với lượng rất nhỏ đã làm tăng đáng kể độ nhớt của hỗn hợp nhựa và độ nhớt tăng tuyến tính khi tăng hàng lượng silicafum. Các tính chất cơ học đạt được tối ưu ở hàm lượng silicafum là 1,5 PKL. Trên cơ sở phân tích bằng ảnh SEM và DSC chỉ ra rằng nhiệt độ hóa thủy tinh của mẫu có silicafum cao hơn mẫu không

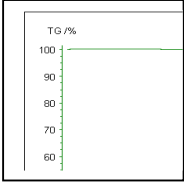
có silicafum và ở nhiệt độ 520°C thì mẫu không có chất gia cường bị phân hủy (91,13%) lớn hơn mẫu có chất gia cường (90,65%).

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Herbert Barthel, Michael Dreyer, Torsten Gottschalk-Gaudig, Victor Litvinov and Ekaterina Nikitina. *Macromol. Symp*, Vol. 187, 573 - 584 (2002).
2. C. Lekakou, I. Kontodimopoulos, A.K. Murugesu, Y. L. Chen, D.A. Jesson, J. F. Watts, P. A. Smith. *Polymer Engineering and Science*, Vol. 48, 216 - 222 (2008).
3. Hua Zou, Shinshan Wu, and Jia Shen. *Chemical Review*, Vol. 108(9), 3893 - 3957 (2008).

*Liên hệ:* **Bach Trọng Phúc**

Trung tâm Nghiên cứu vật liệu polyme  
Trường Đại học Bách khoa Hà Nội  
Số 1, Đại Cồ Việt, Hà Nội.  
Email: bachtrphuc-pc@mail.hut.edu.vn.



**NGHÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU POLYMER COMPOSITE  
TRÊN CƠ SỞ NHỰA NỀN POLYESTER KHÔNG NO VÀ SILICAFUM**

**PHẦN I- CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT VẬT LIỆU POLYMER COMPOSITE TRÊN  
NỀN NHỰA POLYESTER KHÔNG NO VÀ SILICAFUM KHI CHƯA CÓ CHẤT LIÊN KẾT**

***STUDY ON PREPARATION OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS  
BASED ON UNSATURATED POLYESTER RESIN AND SILICAFUM***

***PART I- STRUCTURES AND PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS  
BASED ON UNSATURATED POLYESTER RESIN AND SILICAFUM WITHOUT  
COUPLING AGENT***

*Đến Tòa soạn 11-8-2010*

TRỊNH MINH ĐẠT \*, BÙI CHƯỜNG \*\*, BẠCH TRỌNG PHÚC \*\*, NGUYỄN THỊ PHƯƠNG  
NHUNG \*\*