

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU NANOCOMPOZIT TRÊN CƠ SỞ HỖN HỢP MỘT PHA, HAI PHA CỦA CÁC NHỰA POLYESTE KHÔNG NO VÀ NANOSILICA

Đến Tòa soạn 17-9-2007

HOÀNG ANH SƠN, VÕ THÀNH PHONG, NGÔ QUỐC BUU, TRẦN ANH TUẤN

Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

SUMMARY

Nanocomposite material based on the single- and two-phase mixtures of unsaturated polyesters (orthophtalic 2211N - orthophtalic HCP 110 and orthophtalic 2211N - isophtalic 2660) filled with nano SiO₂ has been manufactured and studied. By the regulating phase structure and the choosing preferable filling phase it was possible to obtain an elastic module of 5 GPa after solidification of the polyesters mixture with the filling phase of only 1% nano SiO₂, while for the case of filling nanosilica in the whole mixture volume this one was a little more than 3 GPa. It was shown that with the increase of nanosilica concentration in the polyesters mixture, the UV absorption (290 - 400 nm) of the nanosilical/polyesters composite proportionally increased, while UV transmission decreased respectively, but for the composite material filled with micro-sized silica this dependence did not appear.

I - MỞ ĐẦU

Các tính chất của polyme compozit chủ yếu bị ảnh hưởng bởi kích thước, hình dạng, thành phần, độ phân tán của chất độn cũng như độ kết dính của polyme và chất độn. Việc sử dụng các hạt nano làm chất độn tạo cho bề mặt tiếp xúc lớn hơn, sự tương tác giữa hạt nano độn với polyme nền bền vững hơn, cải thiện được tính chất của vật liệu. Các hạt nano thêm vào nhằm tạo ra tính chất đặc thù riêng của chúng trong polyme compozit và gián tiếp hỗ trợ sự tổ hợp các tính chất của các thành phần riêng rẽ. Đối với các compozit thông thường, sự cải tiến này có thể đánh giá thông qua các qui tắc pha trộn nhưng qui tắc này không thể áp dụng đối với vật liệu nanocompozit trong việc xác định các đặc tính của nó bởi vì sự ảnh hưởng lẫn nhau giữa hai bề mặt của các cấu tử là vô cùng phức tạp [1].

Nanocompozit trên cơ sở polyme/SiO₂ được

chế tạo bằng các phương pháp khuấy cắt (shear stirring – SS), nghiền bi (ball milling – BM) hoặc trùng hợp tại chỗ (*in situ* polymerization – IS). Một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng compozit polypropylen/nano SiO₂ có thể đạt độ bền kéo lớn nhất với 4% nano SiO₂ và với 5% nano SiO₂ độn thì độ bền va đập cũng đạt giá trị lớn nhất [2]. Acrylic/nano silica latex compozit chế tạo bằng phương pháp SS hoặc BM đạt độ phân tán, độ bền kéo tốt hơn và nhiệt độ thủy tinh hóa cũng cao hơn so với phương pháp IS [3].

Kết quả nghiên cứu về cấu trúc và các tính chất cơ lý của vật liệu compozit trên cơ sở hỗn hợp hai nhựa polyeste không no đã chứng minh được rằng hỗn hợp này sau khi khâu mạch có thể có cấu trúc một pha hoặc hai pha [4]. Lợi dụng điểm đảo pha của hỗn hợp và thực hiện phương pháp độn có chọn lọc chỉ vào pha ưu tiên của hỗn hợp (pha nền – matrix), vật liệu compozit nhận được dù với chỉ một hàm lượng chất độn tương đối ít nhưng đạt được các giá trị

độ cứng, độ bền, modul đàn hồi khá cao. Điều này thực sự có ý nghĩa khi chất độn là các hạt cầu nano SiO₂ bởi tính kinh tế vì giá thành của nano SiO₂ rất đắt. Một điều đặc biệt nữa là khi nghiên cứu tính chất quang của vật liệu nanocompozit chế tạo được trên cơ sở của hỗn hợp hai nhựa polyeste/nano SiO₂ cho thấy có sự gia tăng cường độ hấp thụ và sự giảm độ truyền qua của bức xạ UV(290 – 400 nm) một cách rõ rệt khi tăng hàm lượng nano SiO₂ trong hỗn hợp trong khi tính chất này không xảy ra đối với vật liệu compozit độn silica ở kích thước micromet [5].

II - THỰC NGHIỆM

1. Nguyên liệu, hóa chất

- Nhựa polyeste isophthalic 2660 (Eternal chemical co., Ltd).
- Nhựa polyeste orthophthalic 2211N và HCP 110 (Đài Loan).
- Chất khơi mào phản ứng metyletyl xeton peroxit.
- Nano SiO₂ (Degussa, Ridgefield, NJ, Mỹ) dạng hạt cầu, kích thước trung bình 80 nm.
- APS (3-aminopropyltriethoxysilane, Aldrich 98%), toluen.

2. Biến tính nano SiO₂

Hạt cầu nano SiO₂ chỉ có thể phân tán vào trong polyme sau khi đã được biến tính bề mặt đồng thời đòi hỏi phải có tác nhân trợ phân tán. Tiến hành hoạt hóa nano SiO₂ bằng cách trước tiên đem nung ở nhiệt độ 700°C trong 4 giờ để khử hết các nhóm hydroxin trên bề mặt. Lượng Silica (5 g) sau đó được phân tán trong toluen tinh khiết (30 ml) và thêm vào một lượng APS (3-aminopropyltriethoxysilane, Aldrich 98%; 4,65 mmol). Hỗn hợp này được khuấy trộn trong môi trường khí Nitơ ở nhiệt độ 110°C trong 22 giờ. Chất rắn thu được sau đó đem lọc, rửa bằng toluen và sấy khô đến silica gel.

3. Phương pháp nghiên cứu

- Độ nhớt của các hỗn hợp nhựa chưa đóng rắn được khảo sát trên nhớt kế Brookfield, các tính chất cơ học của hỗn hợp đã đóng rắn như

độ cứng, độ bền kéo, modul đàn hồi được xác định trên các thiết bị đo Instron - 1122 (Mỹ).

- Cấu trúc tế vi của hỗn hợp chưa và đã đóng rắn được nghiên cứu bởi kính hiển vi điện tử quét SEM.

- Phổ hấp thụ và truyền qua của vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp UV-VIS.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Nghiên cứu các tính chất cơ - lý của vật liệu nanocompozit trên cơ sở hỗn hợp một pha 2 nhựa polyeste không no

Các kết quả nghiên cứu về độ nhớt lưu biến và tính chất cơ (độ bền kéo, modul đàn hồi...) của các hỗn hợp 2 nhựa polyeste orthophthalic chưa đóng rắn và đóng rắn đã chỉ ra rằng đường biểu diễn sự phụ thuộc của chúng vào thành phần của hỗn hợp là một đường tuyến tính. Các hỗn hợp chưa đóng rắn và đã đóng rắn kiểu này là hỗn hợp có cấu trúc một pha [4]. Hỗn hợp 2 nhựa polyeste 2211N và HCP 110 được sử dụng trong nghiên cứu này cũng có cấu trúc và tính chất của hỗn hợp một pha. Chất độn được độn phân bố đều theo các thành phần nhựa của hỗn hợp hay độn chọn lọc chỉ vào một nhựa thành phần được tiến hành theo các phương pháp sau: 1- đưa chất độn vào cả 2 nhựa một cách riêng rẽ với hàm lượng (%) như nhau tính theo thể tích của mỗi nhựa sau đó trộn hai nhựa lại với nhau. Như vậy chất độn sẽ được phân tán đều theo thể tích của cả hỗn hợp nhựa; 2- chất độn được độn chọn lọc chỉ vào nhựa thứ nhất của hỗn hợp; 3- độn chọn lọc chất độn chỉ vào nhựa thứ hai của hỗn hợp [6, 7].

Nanocompozit được chế tạo bằng phản ứng khâu mạch của polyme nên là hỗn hợp 2 polyeste orthophthalic được độn các hạt cầu nano SiO₂ đã biến tính bề mặt với sự có mặt của tác nhân khơi mào phản ứng. Đối với hỗn hợp một pha dù đưa chất độn vào theo các phương pháp khác nhau như độn phân bố đều theo các thành phần nhựa của hỗn hợp hay độn chọn lọc vào chỉ một nhựa đều cho kết quả hình thái cấu trúc như nhau và các tính chất cơ lý của hỗn hợp sau đóng rắn cũng không có các thay đổi bất thường. Vì vậy trên cơ sở hỗn hợp một pha 2 nhựa polyeste orthophthalic chỉ xét ảnh hưởng

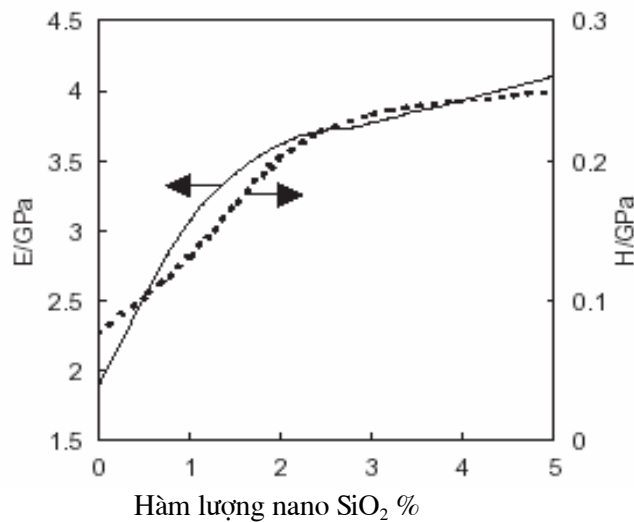
của hàm lượng nano SiO₂ độn đến các tính chất cơ - lý của vật liệu.

Bảng 1: Sự phụ thuộc của độ nhớt của hỗn hợp 2 nhựa polyeste 2211N và HCP 110 chưa đóng rắn vào hàm lượng nano SiO₂ độn

Hàm lượng nano SiO ₂ (% khối lượng)	Độ nhớt, mPa.s
0	1100
1	1510
3	3100
5	6420

Nghiên cứu tính chất lưu biến của hỗn hợp 2 nhựa polyester 2211N và HCP 110 chưa đóng

rắn cho thấy độ nhớt của hỗn hợp tăng lên đáng kể theo sự tăng của hàm lượng nano SiO₂ độn. Với chỉ 3% hạt nano SiO₂ độn độ nhớt của hỗn hợp đã đạt đến 3100 mPa.s trong khi ở một nghiên cứu trước đó độ nhớt của hỗn hợp đo được cũng chỉ xấp xỉ 3000 mPa.s mặc dù chất độn là các hạt SiO₂ kích thước cỡ 5 micromet có hàm lượng độn lên tới 20% [4]. Điều này thực sự nói lên sự khác biệt gây ra bởi hiệu ứng kích thước của chất độn silica ở cỡ hạt nanomet và micromet. Nghiên cứu các tính chất cơ của hỗn hợp 2 nhựa polyeste 2211N và HCP 110 đã đóng rắn cũng chỉ ra rằng độ cứng và modul đàn hồi của vật liệu tăng rất nhanh với sự gia tăng của hàm lượng nano SiO₂ trong hỗn hợp. Chỉ với 5% hạt nano SiO₂ độ cứng đạt tới 0,25 GPa và modul đàn hồi đạt trên 4 GPa (tương đương vật liệu độn 20% SiO₂ cỡ hạt 5 micromet – hình 1).



Hình 1: Modul đàn hồi (E) và độ cứng (H) của vật liệu nanocompozit theo hàm lượng nano SiO₂

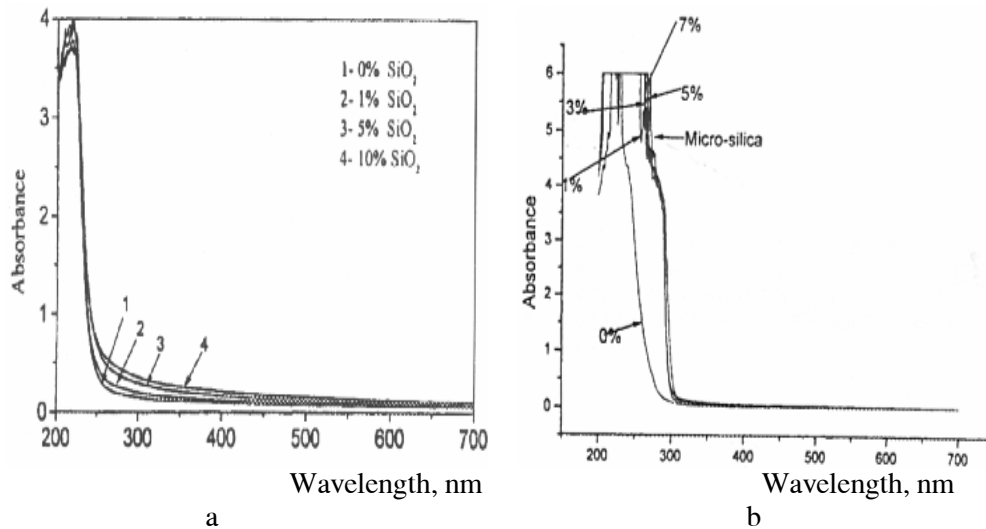
Nghiên cứu tính chất quang của vật liệu nanocompozit trên cơ sở hỗn hợp 2211N–HCP 110 và nano SiO₂ bằng phổ UV-vis cho thấy cường độ hấp thụ các bước sóng vùng tử ngoại (dải từ 290 – 400 nm) của vật liệu tăng lên khi tăng hàm lượng nano SiO₂ trong hỗn hợp mặc dù không có sự dịch chuyển bước sóng hấp thụ (hình 2a). Đối với composit độn SiO₂ ở kích thước hạt cỡ micromet phổ hấp thụ dịch chuyển về phía bước sóng dài hơn nhưng cường độ hấp thụ gần như không thay đổi khi tăng hàm lượng SiO₂ (hình 2b).

2. Nghiên cứu cấu trúc và tính chất cơ-lý của vật liệu nanocompozit trên cơ sở hỗn hợp hai pha các nhựa polyeste không no

Hỗn hợp 2 nhựa polyeste orthophthalic và isophthalic chưa đóng rắn và đóng rắn là hỗn hợp hai pha. Đường biểu diễn sự phụ thuộc của độ nhớt lưu biến của hỗn hợp khi chưa đóng rắn và các tính chất cơ của hỗn hợp đã đóng rắn vào thành phần hỗn hợp là một đường phi tuyến tính có dạng S [4]. Trên cơ sở lý thuyết khoa học này và bằng thực nghiệm dễ dàng chứng minh được

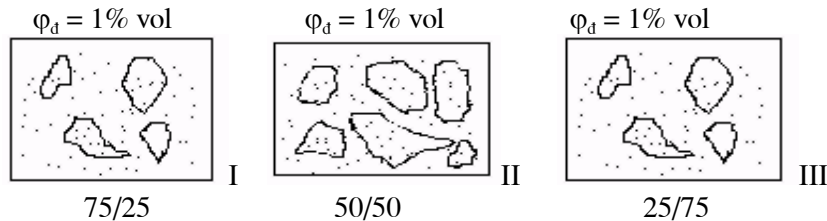
hỗn hợp 2 nhựa polyeste 2211N và 2660 có cấu trúc hai pha. Trong đó, pha nền là pha có thành phần thể tích lớn hơn và pha phân tán với thành phần thể tích nhỏ hơn. Nanocompozit trên cơ sở hỗn hợp 2 polyeste này cũng được chế tạo bằng phản ứng khâu mạch của polyeste nền và việc đưa nano SiO₂ vào được thực hiện theo 3 cách :

1- độ chọn lọc chỉ vào pha thứ nhất ; 2- độ chọn lọc chỉ vào pha thứ hai; 3- độ phân tán đều vào cả hai pha của hỗn hợp. Quá trình đảo pha diễn ra khi thay đổi tỉ lệ thành phần của 2 polyeste trong hỗn hợp (trong khoảng 40 - 60% theo thể tích), pha phân tán chuyển thành pha nền và ngược lại [6, 7].

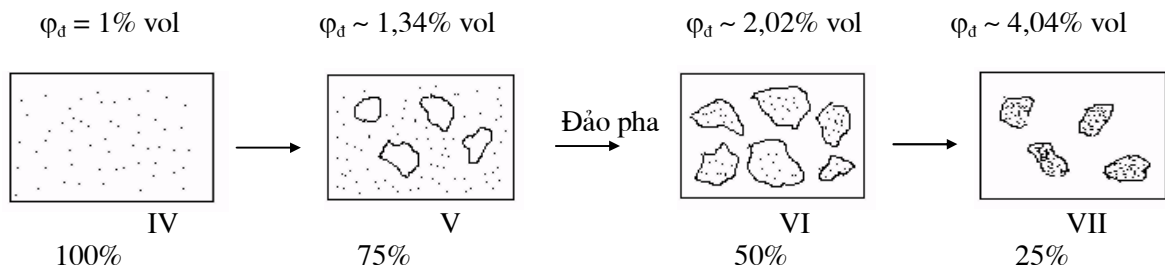


Hình 2: a. Phổ hấp phụ UV-vis của vật liệu nanocompozit hỗn hợp 2 orthophthalic polyeste/nano SiO₂; b. Phổ hấp phụ UV-vis của vật liệu nanocompozit hỗn hợp 2 orthophthalic polyeste/micro SiO₂

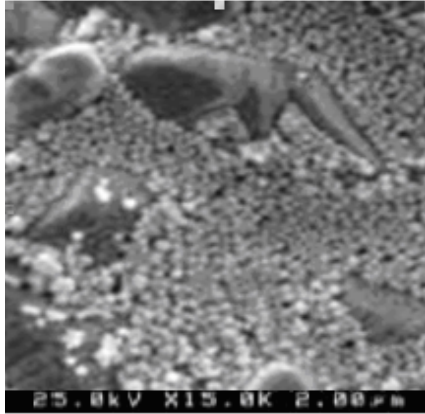
Độ phân tán đều theo hai pha của hỗn hợp



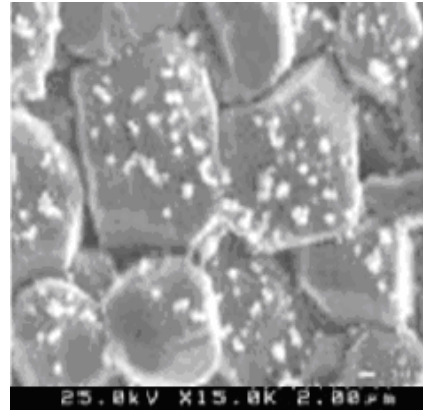
Độ chọn lọc chỉ vào một pha của hỗn hợp



Hình 3: Sơ đồ các phương pháp độ và hàm lượng chất độ trong pha độ trong mỗi trường hợp cụ thể khi thay đổi tỉ lệ thành phần pha của hỗn hợp (hàm lượng chất độ tính chung theo thể tích cả hỗn hợp không thay đổi, là 1%)



A – nano SiO₂ độn vào pha iso 2660

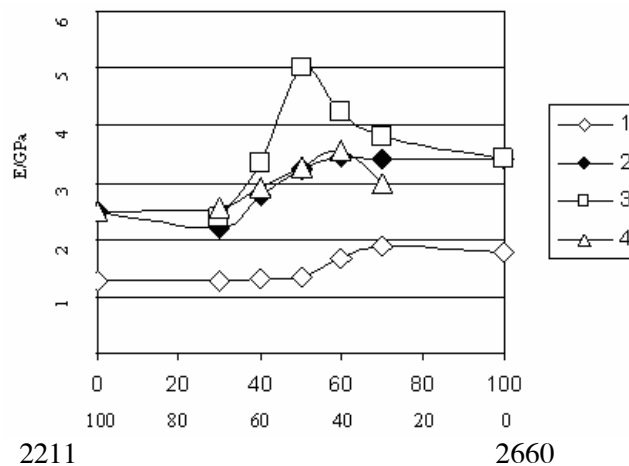


B – nano SiO₂ độn vào pha orto 2211

Hình 4: Cấu trúc 2 pha của hỗn hợp isophthalic 2660 và orthophthalic 2211 với các hạt nano SiO₂ độn chọn lọc chỉ vào một pha

Hạt nano SiO₂ được độn chỉ vào pha nền hoặc pha phân tán, mặc dù với chỉ hàm lượng 1% thể tích chung của hỗn hợp nhưng các đặc tính cơ-lý của vật liệu thay đổi một cách bất thường bởi hàm lượng nano độn trong pha được độn có thể lên tới hơn 4% khi tỉ lệ pha độn/pha nền là 25/75 (hình 3 VII). Vì vậy các chỉ số như độ bền va đập, bền kéo đứt, modul đàn hồi của pha độn tăng dẫn đến các chỉ số của cả hỗn hợp tăng theo và đạt được giá trị lớn nhất khi hạt nano được độn chỉ vào pha nền của hỗn hợp. Trong trường hợp pha nền là isophthalic 2660, modul đàn hồi của hỗn hợp sau khi đóng rắn đạt tới 5 GPa (hàm lượng 2660 trong hỗn hợp

khoảng 50%-đường biểu diễn số 3, hình 5). Nhưng sau đó do có sự đảo pha, pha nền 2660 chuyển thành pha phân tán (do hàm lượng 2660 trong hỗn hợp giảm đi) modul đàn hồi bị giảm một cách đột ngột mặc dù hàm lượng nano độn trong pha độn lúc này cao hơn (khoảng 2 – 4%). Kết quả cũng cho thấy phương pháp độn đều theo thể tích của cả hỗn hợp không có được tính chất bất thường trên, các chỉ số như modul đàn hồi của hỗn hợp chỉ đạt khoảng trên 3 GPa và sự thay đổi của các đường biểu diễn tính chất của vật liệu có độn trong trường hợp này giống như một sự tịnh tiến lên trên so với hỗn hợp không độn (đường cong 1 và 2, hình 5).



Hình 5: Sự phụ thuộc của modul đàn hồi vào thành phần pha của hỗn hợp:

1. Hỗn hợp không độn; 2. Hỗn hợp độn phân bố đều hạt nano SiO₂ theo các pha.
3. Độn chọn lọc chỉ vào pha 2660; 4. Độn chọn lọc chỉ vào pha 2211

IV - KẾT LUẬN

Vật liệu nanocompozit được chế tạo bằng phản ứng khâu mạch của các polyeste với sự có mặt của hạt cầu nano SiO₂ đã được biến tính bề mặt. Việc đưa hạt cầu nano SiO₂ vào làm tăng độ cứng, modul đàn hồi và tăng mạnh độ nhớt của hỗn hợp nhựa polyeste. Trên cơ sở hỗn hợp hai pha các nhựa polyeste không no (ortophthalic 2211 và isophthalic 2660) bằng phương pháp điều khiển cấu trúc pha và lựa chọn pha độn ưu tiên là pha nền 2660 với chỉ 1% nano SiO₂ độn modul đàn hồi của hỗn hợp sau khi đóng rắn đạt tới 5 GPa trong khi độn đều theo thể tích cả hỗn hợp chỉ đạt trên 3 GPa. Như vậy, với quan điểm khoa học trên vật liệu nanocompozit trên cơ sở hỗn hợp hai pha của 2 polyeste sẽ chế tạo được với các tỉ lệ thành phần tối ưu nhất, đạt được các chỉ tiêu cơ-lý tốt nhất và giảm được lượng chất độn đắt tiền nano SiO₂. Nghiên cứu tính chất quang của vật liệu phổ UV-vis chỉ ra sự gia tăng cường độ hấp thụ và giảm độ truyền qua của bức xạ UV (290 – 400 nm) diễn ra khi tăng hàm lượng nano SiO₂ độn trong hỗn hợp đồng thời tính chất này không xảy ra đối với vật liệu composit độn silica ở kích thước hạt cỡ micromet.

Lời cảm ơn: Các tác giả xin chân thành cảm ơn Bộ khoa học và công nghệ Việt nam đã tài trợ kinh phí để hoàn thành công trình nghiên cứu này qua đề tài nghiên cứu cơ bản trong khoa học tự nhiên, mã số 5 084 06.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Ana Catarina C. Esteves, Ana M. Barros-Timmons, J. A. Martins, W. Zhang, Jose Cruz-Pinto, Tito Trindade. ELSEVIER; Composite: Part B 36, 51 - 59 (2005).
2. Li Huang, Renbo Zhan, Yafei Lu. Journal of Reinforced Plastics and Composites, Vol. 25, No. 9, 1001 - 1012 (2006)
3. Mingna Xiong, Limin Wu, Shuxue Zhou, Bo You. Preparation and characterization of acrylic latex/nano-SiO₂ composites. Polymer International, Vol. 51, Issue 8, Pages 693 - 698
4. Копырина Сардана Егоровна. Автореферат дисс. на соискание ученой степени кандидата технических наук - М: МИТХТ, 2002.
5. Xiong Chen, Limin Wu, Shuxue Zhou, Bo You. Polym Int 52, 993 - 998 (2003).
6. Кандырин Л. Б., Кулезнев В.Н., Щеулова Л.К., Hoàng Anh Sơn. "Наполненные композиты на основе двухфазных смесей термореактивных олигомеров с селективным наполнением фаз."// Тезисы докладов IX Международной конференции по химии и физике олигомеров "Олигомеры - 2005", Одесса, 13-16.09.2005, Москва, Черногловка, Одесса, стр.154.
7. Hoàng Anh Sơn. Tạp chí Hóa học, T. 44, 290 - 294 (2006).