

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA CHẾ ĐỘ XỬ LÝ NHIỆT ĐẾN CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT VẬT LIỆU POLYPROPYLEN GHÉP ANHYDRIT MALEIC/NANOCLAY COMPOZIT

PHẦN I - ẢNH HƯỞNG CỦA CHẾ ĐỘ XỬ LÝ NHIỆT ĐẾN SỰ HÌNH THÀNH CẤU TRÚC VẬT LIỆU POLYPROPYLEN GHÉP ANHYDRIT MALEIC/NANOCLAY COMPOZIT (PPMA/NC)

Đến Tòa soạn 3-10-2006

BÙI CHUÔNG, ĐẶNG VIỆT HUNG

Trung tâm nghiên cứu vật liệu polyme, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

SUMMARY

In this study, the samples of PPMA/NC were heat treated with various cooling rate. The results of XRD analysis show, that the material was cooled with the lower rate, the formation of exfoliated structure become more favorable. However, cooling rate does not effect on microcrystalline structure of material in whole. It may effect only on crystallization degree. Beside, DSC results show the crystalline structure of PPMA/NC is less perfect in comparison with that of PP-g-MA, that is expressed in lower melting temperature of PPMA/NC.

I - MỞ ĐẦU

Vật liệu polyme nanocompozit đi từ polypropylen (PP) và nanoclay được tập trung nghiên cứu mạnh mẽ trong thời gian gần đây do có một loạt những tính chất ưu việt đồng thời được kết hợp với khả năng gia công khá thuận lợi và giá thành hợp lý. Tuy nhiên, do độ phân cực rất nhỏ, PP thường được biến tính bằng những nhóm chức phân cực (maleic anhydrit, hợp chất chứa nhóm hydroxyl ...) nhằm tăng cường khả năng tương tác với nanoclay biến tính hữu cơ. Nhờ đó, việc tạo thành cấu trúc nano được dễ dàng hơn [1].

Trong công trình nghiên cứu trước đây [2] đã thông báo: chế độ xử lý nhiệt khi chế tạo vật liệu nanocompozit đi từ polypropylen ghép maleic anhydrit và nanoclay (PPMA/NC) có ảnh hưởng rõ rệt đến cơ chế phá huỷ vật liệu này. Khi giảm tốc độ (tăng thời gian) kết tinh, vật

liệu có xu hướng chuyển từ phá huỷ dẻo sang phá huỷ giòn. Điều này có liên quan đến sự hình thành cấu trúc tinh thể trong quá trình kết tinh. Các nghiên cứu về quá trình kết tinh bất đẳng nhiệt của polypropylen/nanoclay composit [3, 4] cho thấy khi thay đổi tốc độ kết tinh, hình thái cấu trúc cũng có những thay đổi tương ứng. Sự thay đổi cấu trúc này đã dẫn đến một số thay đổi tính chất (cơ học, lưu biến ...) của vật liệu nanocompozit.

Trong bài báo này trình bày một số kết quả nghiên cứu về sự thay đổi cấu trúc vật liệu PPMA/NC khi thay đổi chế độ xử lý nhiệt trong quá trình chế tạo vật liệu.

II - THỰC NGHIỆM

1. Vật liệu

PP-g-MA được chế tạo tại Trung tâm Nghiên cứu vật liệu polyme, Trường Đại học

Bách khoa Hà Nội theo phương pháp trình bày ở [5]. Hàm lượng MA ghép 0,5%, chỉ số chảy 160 g/10 phút ở 230°C, tải trọng 2,16 kg.

Nanoclay loại I28E do hãng Nanocor (USA) cung cấp.

PPMA/NC được chế tạo trên máy đùn một trục vít Brabender (Đức) với tốc độ quay của trục 120 v/phút, nhiệt độ 165°C. Hàm lượng nanoclay 6% so với nhựa nền.

Sau khi ra khỏi máy đùn, vật liệu được làm nóng chảy ở 200°C trong 10 phút và làm nguội theo ba chế độ:

- Tồi - làm lạnh đột ngột (100 K/phút) ký hiệu T1.
- Để nguội trong không khí với tốc độ 10K/phút, ký hiệu T2.
- Ủ nhiệt và cho giảm nhiệt độ từ từ (0,1 K/phút), ký hiệu T3.

2. Phương pháp thử nghiệm

- Nhiễu xạ Ronghen (XRD) được đo trên

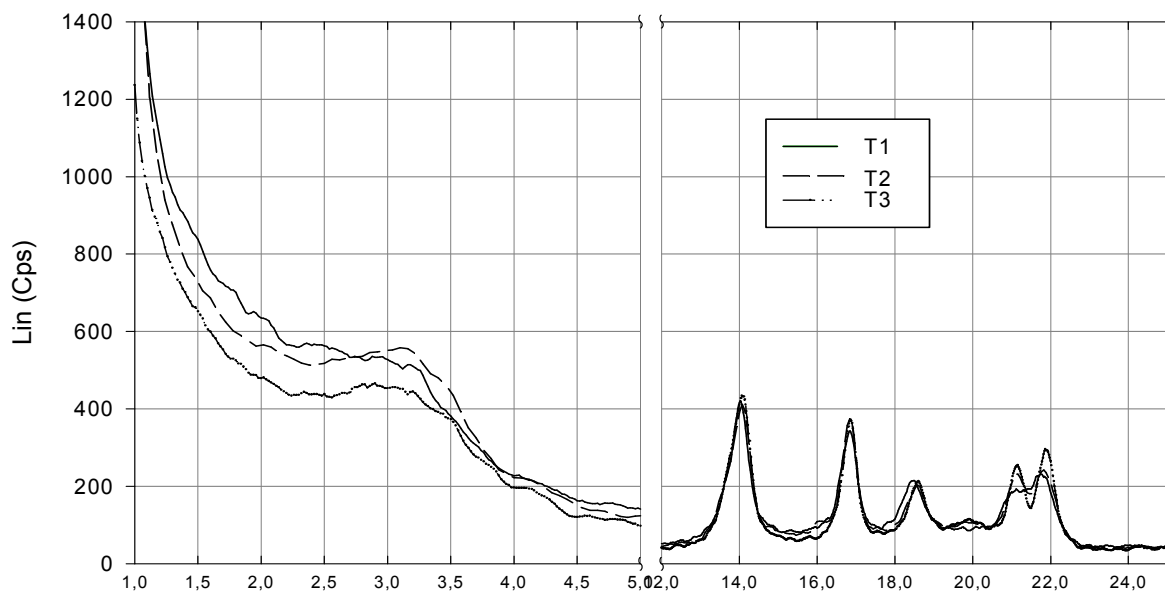
máy Brucker D 5005 sử dụng bức xạ CuK_α , điện áp 40 kV, cường độ 30 mA, tốc độ quét $2^\circ/\text{phút}$ từ góc $0,6$ đến 40° .

Quá trình nóng chảy được đánh giá bằng phương pháp đo nhiệt vi sai quét (DSC), tốc độ gia nhiệt 10 K/phút trên máy Bahr DSC 310 (Đức).

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.

1. Khảo sát sự hình thành cấu trúc nanocompozit

Khi phân tán nanoclay vào nền PP-g-MA, khoảng cách giữa các lớp silicat (khoảng cách d) bị đẩy ra và tạo thành các cấu trúc nano dạng xen kẽ hoặc tách lớp. Điều này được phản ánh khá rõ trên giản đồ XRD của clay trước và sau khi được phân tán vào nền polyme. Vì vậy đã sử dụng phép phân tích XRD để đánh giá ảnh hưởng của xử lý nhiệt đến cấu trúc vật liệu PPMA/NC (hình 1).



20

Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ ronghen của PPMA/NC với các chế độ xử lý nhiệt khác nhau (T1, T2, T3)

Giản đồ XRD cho thấy, với các chế độ xử lý nhiệt khác nhau, khoảng cách d của các mẫu PPMA/NC có sự phân biệt rõ: ở chế độ tồi (T1) khoảng cách d là nhỏ nhất (27,96 Å) còn chế độ

ủ nhiệt (T3) giá trị này lớn nhất (30,95 Å). Trong chế độ T2, khoảng cách này có giá trị trung gian (28,47 Å). Như vậy có thể thấy rằng với chế độ nhiệt thích hợp, quá trình xen kẽ vẫn

tiếp tục diễn ra sau khi quá trình nóng chảy đã kết thúc. Điều này cũng phù hợp với quan sát của các tác giả [6] theo đó cấu trúc nano vẫn tiếp tục được hình thành hoặc hồi phục sau khi đã kết thúc tác dụng của lực bên ngoài lên thể nóng chảy.

Để đánh giá chính xác hơn cấu trúc nano được hình thành, đã sử dụng công thức Scherrer [7].

$$t = \frac{0,95\lambda}{B \cos \theta}$$

Trong đó: t là độ dày tinh thể nano; θ là góc

Bragg; B là độ rộng pic so với chuẩn, được xác định bởi công thức $B^2 = B_m^2 - B_{st}^2$; B_m , B_{st} là độ rộng pic của mẫu và của vật liệu chuẩn.

Số lớp silicat trung bình trong tinh thể được tính theo công thức:

$$n = \frac{t}{d}$$

Trong đó: n là số lớp silicat trung bình; d là khoảng cách d xác định từ số liệu XRD.

Các kết quả tính toán được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1: Một số thông số của cấu trúc PPMA/NC với các chế độ xử lý nhiệt khác nhau

Thông số	I28E	PPMA/NC T1	PPMA/NC T2	PPMA/NC T3
Khoảng cách d, Å	26,33	27,96	28,47	30,95
Độ dày tinh thể, Å	313	126	116	80
Số lớp silicat trung bình	12	4,5	4,1	2,6

Các kết quả ở bảng 1 cho thấy, khi thời gian ủ nhiệt tăng lên thì độ dày cấu trúc tinh thể nano giảm xuống, số lớp silicat trung bình cũng giảm chứng tỏ ngoài cấu trúc xen kẽ còn có một phần cấu trúc tước lớp được hình thành. Tỷ lệ cấu trúc tước lớp tăng theo thời gian ủ nhiệt.

Giản đồ XRD ở phần góc 2θ lớn còn cho thấy trong phân polyme không xen kẽ, cấu trúc tinh thể không có sự thay đổi thể hiện ở sự đồng nhất vị trí các pic. Tuy nhiên, mức độ kết tinh ở mẫu có chế độ xử lý nhiệt T3 là cao nhất, thể hiện ở cường độ pic cao hơn. Các kết quả tính toán cũng cho kết quả tương ứng (bảng 2).

2. Ảnh hưởng của chế độ xử lý nhiệt đến quá trình nóng chảy

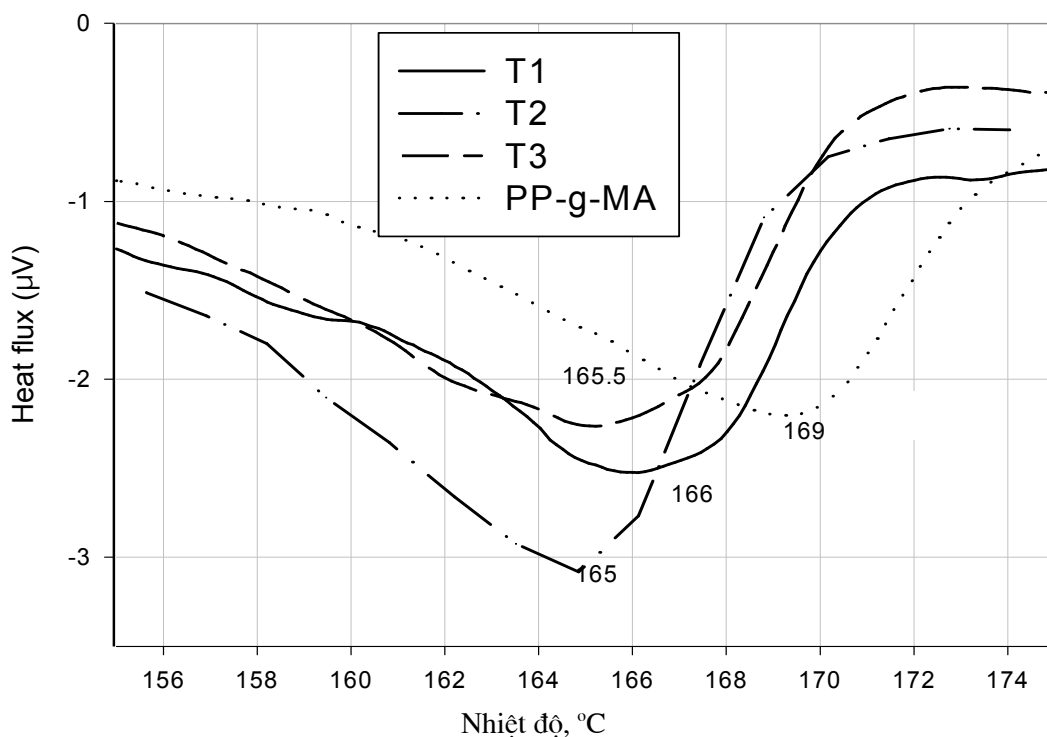
Quá trình nóng chảy của PPMA/NC được

khảo sát bằng phương pháp nhiệt vi sai quét (DSC). Mẫu qua xử lý nhiệt ở các chế độ khác nhau (T1, T2, T3) được đun nóng với tốc độ 10K/phút. Giản đồ DSC của các mẫu PPMA/NC được trình bày ở hình 2.

Từ các giản đồ DSC ở hình 2 cho thấy, PPMA/NC ở cả ba chế độ xử lý nhiệt đều có nhiệt độ nóng chảy thấp hơn so với PP-g-MA ban đầu (tương ứng là 166°C, 165°C và 165,5°C so với 169°C). Điều này chứng tỏ các tinh thể hình thành trong nanocomposit không kết bó chặt chẽ bằng trong PP-g-MA ban đầu. Trong khi đó, nhiệt độ nóng chảy của PPMA/NC trong các chế độ xử lý nhiệt khác nhau chênh lệch không nhiều lắm. Điều này cần được lưu ý trong những nghiên cứu tiếp theo về vật liệu này.

Bảng 2: Mức độ kết tinh của PPMA/NC

Chỉ số	PP-g-MA	PPMA/NC T1	PPMA/NC T2	PPMA/NC T3
Nhiệt nóng chảy, J/g	46,5	49,9	59,3	67,3
Độ kết tinh, %	22,5	24,1	28,6	32,5



Hình 2: Giảm đồ DSC của PPMA/NC (T1, T2, T3) và PP-g-MA

IV - KẾT LUẬN

1. Việc xử lý nhiệt sau khi trộn nóng chảy có ảnh hưởng rõ rệt đến cấu trúc nano trong vật liệu PPMA/NC. Khi tốc độ hạ nhiệt nhỏ (ủ) số lớp silicat còn lại trong cấu trúc xen kẽ (2,6 lớp) nhỏ hơn so với khi làm lạnh nhanh (4,6 lớp) và nhỏ hơn hẳn so với nanoclay ban đầu (12 lớp). Điều này có nghĩa là khi thời gian ủ nhiệt kéo dài, tỷ lệ cấu trúc trúc lớp sẽ tăng lên. Trái lại, cấu trúc tinh thể phân polyme ít chịu ảnh hưởng của chế độ xử lý nhiệt.

2. Nhiệt độ nóng chảy của PPMA/NC ở cả ba chế độ xử lý nhiệt đều nhỏ hơn so với PP-g-MA ban đầu chứng tỏ tinh thể nanocomposit kém hoàn hảo hơn so với PP-g-MA.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Makoto Kato, Arimitsu Usuki, Akane Okada.

J. Appl. Polym. Sci., Vol. 66, P. 1781 - 1785 (1997).

2. Bui Chuong, Dang Viet Hung. Proceedings of RSCE, Hanoi, P. 157 - 162 (2005).

3. Weibing Xu, Guodong Liang, Hongbo Zhai, Shupeitang, Guopei Hang, Wei-Ping Pan. Eur. Polym. J., Vol. 39, 1467 - 1474 (2003).

4. Je Dong He, Man Ken Cheung, Ming-Shu Yang, Zongneng Qi. J. Appl. Polym. Sci., V.89, 3404 - 3415 (2003).

5. Bùi Chương, Trần Hải Ninh. Tạp chí Hóa học, T. 42, số 3, Tr. 358 - 361 (2004).

6. Jian Li, Cixing Zhou, Gang Wang, Delu Zhao. J. Appl. Polym. Sci., Vol. 89, P. 3609 - 3617 (2003).

7. Masao Kakudo, Nobutami Kasai. X-ray diffraction by Polymer, Kodansa Ltd. & Elsevier, Amsterdam-NewYork-London (1972).