

TÍNH CHẤT CHỊU OXI HÓA NHIỆT VÀ KHẢ NĂNG CHỐNG CHÁY CỦA VẬT LIỆU NANOCOMPOZIT TRÊN CƠ SỞ POLYME BLEND POLYETYLEN GHÉP SILICON/POLYVINYLCLORUA VÀ NANO-CLAY

Đào Thế Minh^{1*}, Chu Xuân Hà², Hoàng Tuấn Hưng³, Đỗ Quang Kháng³

¹*Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam*

²*K47, Ngành Công nghệ Polyme, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội*

³*Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam*

Đến Tòa soạn 6-11-2013

Abstract

The aims of this work are to study the thermo-oxidative resistance property and the flame resistance ability of new nanocomposite materials based on silicone grafted polyethylene (silicone-g-PE)/polyvinylchloride (PVC) blend and nano-clay. The nanocomposites were prepared by Haake internal mixer with different silicone-g-PE/PVC and clay contents. The obtained results showed that the 80 silicone-g-PE/20 PVC/3 clay nanocomposite (%) was good resistant to 136 °C for 168 hours and the burning rate of the new nanocomposite was 9 mm/minute, about 8.2 times smaller in comparison with that of silicone-g-PE (73.8 mm/minute).

Keywords: Silicone-g-PE, PVC, nano-clay, nanocomposite, thermo-oxidative resistance property, flame resistance ability.

1. MỞ ĐẦU

Polyetylen (PE) là một polyme thông dụng, không đắt, có tính chất cơ học tốt, dễ gia công và được dùng nhiều trong lĩnh vực kỹ thuật và trong cuộc sống hàng ngày. Song PE là một polyme không phân cực, do vậy khả năng tương hợp của PE với polyvinylclorua (PVC) không tốt, hơn nữa tính chất chịu oxi hóa của PE kém, vì vậy đã tiến hành ghép PE với silicon (PE-g-silicon). Ngược lại, PVC là một polyme nhiệt dẻo phân cực có tính chất chống cháy tốt. Việc kết hợp PE ghép silicon, PVC và nano-clay sẽ tạo ra được một loại vật liệu nanocompozit mới có nhiều tính chất ưu việt, trong đó có tính chất chịu oxi hóa nhiệt và khả năng chống cháy.

Công trình này là kết quả nghiên cứu về tính chất chịu oxi hóa nhiệt và khả năng chống cháy của vật liệu nanocompozit trên cơ sở polyme blend PE-g-silicon/PVC và nano-clay.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu và hóa chất ban đầu

PE: Polyetylen mạch thẳng tỷ trọng thấp (LLDPE) của Hàn Quốc, tỷ trọng: 0,9175, chỉ số chảy MFI = 7,3 g/10 phút.

PVC: bột của Trung Quốc, loại huyền phù, tỷ trọng: 1,4, được trộn với 50 % (so với 100 phần khối lượng PVC) chất hóa dẻo dioctylphtalat (DOP) và các chất ổn định: 1,5 % stearat bari, 1,5 % stearat cadimi (tổ hợp PVC), sau đó được ủ ở nhiệt độ 80 °C trong 8 giờ.

Silicon: Vinyltrimetoxysilan (VTMS) của hãng ABCR (Đức), công thức hóa học: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, độ tinh khiết: 98 %, nhiệt độ sôi: 122-124 °C.

Dicumylpeoxit (DCP): của hãng Merck (Đức), độ tinh khiết: 99 %.

Nano-clay: của Trung Quốc, khoảng cách cơ bản: $d_{001} = 1,441 \text{ nm}$.

2.2. Chế tạo vật liệu nanocompozit PE-g-silicon/PVC/nano-clay [1]

2.2.1. Ghép PE với VTMS (PE-g-silicon)

Tổ hợp PE/VTMS/DCP tỷ lệ 100/2/0,1(%) được trộn trong máy trộn kín HAAKE (Đức) ở 160 °C

với tốc độ trộn 50 vòng/phút, trong thời gian 6 phút.

2.2.2. Chế tạo vật liệu nanocompozit PVC/PE-g-silicon/nano-clay

Tổ hợp PVC/PE-g-silicon/nano-clay với các tỷ lệ khác nhau (%) được trộn trong máy trộn kín HAAKE ở 180 °C với tốc độ trộn 50 vòng/phút, trong thời gian 6 phút. Sau đó, được lấy ra và ép thành dạng tấm trên máy ép thủy lực TOYOSEIKI (Nhật Bản) ở nhiệt độ 180 °C với lực ép là 100-150 kG/cm², trong thời gian 5 phút.

2.3. Các phương pháp nghiên cứu

2.3.1. Phương pháp thử nghiệm oxi hóa nhiệt

Mẫu được thử nghiệm theo thời gian: 1, 2, 4 và 7 ngày ở 136 °C trong tủ Memert (Đức) có tuần hoàn không khí.

2.3.2. Phương pháp đo tính chất cơ học

Độ bền kéo đứt, độ dẫn dài tương đối được đo trên máy Zwick Z2.5 (Đức) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, theo tiêu chuẩn DIN 53503 với tốc độ kéo 100 mm/phút ở nhiệt độ phòng. Mỗi loại mẫu đo 3 mẫu để lấy giá trị trung bình.

2.3.3. Phương pháp thử nghiệm chống cháy

Tính chất chống cháy của vật liệu được đo theo tiêu chuẩn UL 94 của Mỹ theo phương pháp ngang

(HB) tại Trung tâm kỹ thuật 1, Tổng cục tiêu chuẩn đo lường chất lượng khu vực 1, Hà Nội.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tính chất chịu oxi hoá nhiệt của nanocompozit PVC/PE-g-VTMS/nano-clay

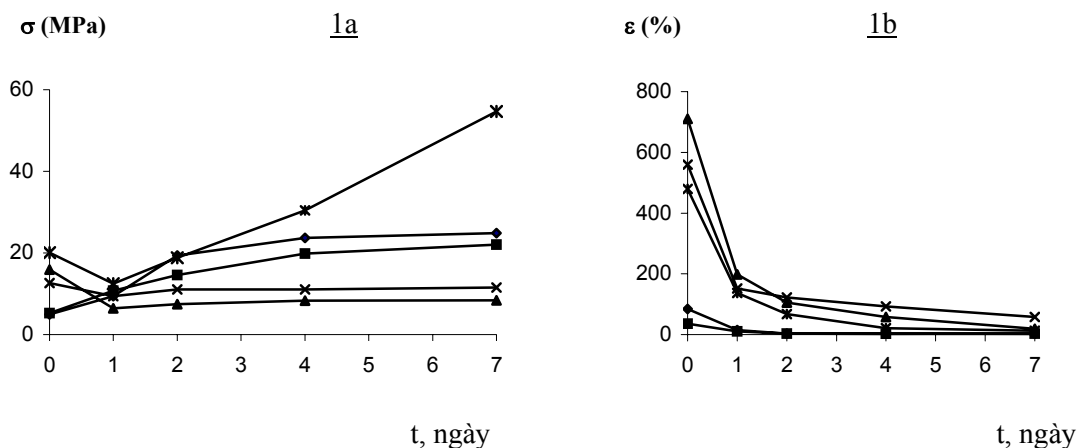
Sự biến đổi của độ bền kéo đứt (σ) và độ dẫn dài tương đối (ϵ) của vật liệu vào thời gian oxi hóa nhiệt (t) ở 136 °C được trình bày ở bảng 1 và hình 1. Kết quả cho thấy, PVC ban đầu có độ bền kéo đứt 20,08 MPa và độ dẫn dài tương đối 480 %. Sau 7 ngày thử nghiệm oxi hóa nhiệt, độ bền kéo đứt tăng lên 54,67 MPa và độ dẫn dài tương đối giảm xuống còn 13,03 %. Nguyên nhân là do ở 136 °C, PVC bị phân hủy và xảy ra quá trình khâu mạch, do vậy độ bền kéo đứt tăng và độ dẫn dài tương đối giảm.

Ở polyme blend 80 PVC/20 PE-g-VTMS, PVC chiếm tới 80%, khả năng tương hợp của nó với PE-g-VTMS kém, do vậy độ bền kéo đứt ban đầu chỉ có 4,94 MPa và độ dẫn dài tương đối 84,68 %. Sau 7 ngày thử nghiệm oxi hóa nhiệt, độ bền kéo đứt tăng lên 24,86 MPa và độ dẫn dài tương đối giảm xuống chỉ còn 2,46 %. Ở nanocompozit 80 PVC/20 PE-g-VTMS/3 nano-clay, độ bền kéo đứt cũng tăng lên 22,04 MPa và độ dẫn dài tương đối cũng giảm xuống còn 2,86 %. Nguyên nhân là do PVC bị phân hủy và khâu mạch. Song trong trường hợp này, PVC chỉ chiếm 80 %, khi thử nghiệm oxi hóa nhiệt độ bền kéo đứt có tăng, nhưng nhỏ hơn PVC.

Bảng 1: Sự biến đổi của độ bền kéo đứt (σ) và độ dẫn dài tương đối (ϵ) vào thời gian oxi hóa nhiệt (t) ở 136 °C

Mẫu	σ , MPa ϵ , %	t, ngày				
		0	1	2	4	7
1	σ	20,08	12,46	18,84	30,46	54,67
	ϵ	480	135,7	67,45	20,75	13,03
2	σ	15,91	6,44	7,49	8,34	8,36
	ϵ	710	198,36	105,62	58,49	18,78
3	σ	12,6	9,45	11,05	11,06	11,52
	ϵ	560	151,4	122,5	92,5	58,45
4	σ	4,94	9,43	19,34	23,69	24,86
	ϵ	84,68	15,26	3,59	2,67	2,46
5	σ	5,27	10,74	14,57	19,88	22,04
	ϵ	35,63	10,35	2,83	2,5	2,86

Mẫu 1: PVC; 2: 20 PVC/80 PE-g-VTMS; 3: 20 PVC/80 PE-g-VTMS/3 nano-clay; 4: 80 PVC/20 PE-g-VTMS; 5: 80 PVC/20 PE-g-VTMS/3 nano-clay (%).



Hình 1: Sự phụ thuộc của độ bền kéo đứt (σ , 1a) và độ giãn dài tương đối (ϵ , 1b) của vật liệu vào thời gian oxi hóa nhiệt (t) ở 136 °C

☆: PVC; ◆: 80 PVC/20 PE-g-VTMS; ■: 80 PVC/20 PE-g-VTMS/3 nano-clay
×: 20 PVC/80 PE-g-VTMS/3 nano-clay; ▲: 20 PVC/80 PE-g-VTMS (%)

Khi tăng tỷ lệ PE-g-VTMS lên 80 %, độ bền kéo đứt của blend 20 PVC/80 PE-g-VTMS là 15,91 MPa và độ giãn dài tương đối 710 %. Ở tỷ lệ này 2 polyme tương hợp với nhau tốt, do vậy tính chất cơ học thu được cao. Sau 7 ngày thử nghiệm oxi hóa nhiệt, độ bền kéo đứt giảm xuống còn 8,36 MPa và độ giãn dài tương đối còn 18,78 %, giảm ít hơn so với blend 80 PVC/20 PE-g-VTMS. Nguyên nhân có thể là ở blend 20 PVC/80 PE-g-VTMS: PE-g-VTMS là pha liên tục, còn PVC là pha phân tán được phân tán trong nền PE-g-VTMS chịu oxi hóa nhiệt, do vậy PVC bị phân hủy và khâu mạch ít hơn.

Đáng chú ý là độ bền kéo đứt của nanocompozit 20 PVC/80 PE-g-VTMS/3 nano-clay hầu như không thay đổi sau 7 ngày thử nghiệm. Điều đó cho thấy, trong trường hợp này nano-clay trong nanocompozit

có vai trò như một tác nhân che chắn, khi oxi hoá nhiệt vật liệu ít bị ảnh hưởng, do vậy độ bền kéo đứt của vật liệu ít thay đổi.

3.2. Tính chất chống cháy của nanocompozit PVC/PE-g-VTMS/nano-clay

Kết quả ở bảng 2 cho thấy, tốc độ cháy của PE-g-VTMS là 73,8 mm/phút, nhỏ hơn mức quy định là 75 mm/phút. Ở các mẫu nanocompozit (1 và 2) tốc độ cháy giảm xuống còn 9 và 9,7 mmm/phút, nhỏ hơn khoảng 8,2 và 7,6 lần so với PE-g-VTMS. Nguyên nhân có thể là ở các mẫu này nano-clay có cấu trúc lớp giữ vai trò như một tác nhân che chắn ngăn cản sự khuếch tán của oxi, do vậy làm giảm tốc độ cháy [2-7].

Bảng 2: Tốc độ cháy của vật liệu PE-g-VTMS và PVC/PE-g-VTMS/nano-clay

Mẫu	Tên chỉ tiêu	Đơn vị	Phương pháp thử	Mức quy định	Kết quả
1	Tốc độ cháy	mm/phút	Tiêu chuẩn UL 94-HB (Mỹ)	≤ 75	9,0
2					9,7
3					73,8

Mẫu 1: 20 PVC/80 PE-g-VTMS/3 nano-clay; 2: 20 PVC/80 PE-g-VTMS/5 nano-clay (%); 3: PE-g-VTMS.

4. KẾT LUẬN

- Vật liệu nanocompozit 20 PVC/80 PE-g-VTMS/3 nano-clay (%) chịu oxi hóa nhiệt tốt ở 136 °C trong 168 giờ.

- Vật liệu nanocompozit 20 PVC/80 PE-g-VTMS/3 nano-clay (%) có tính chất chống cháy tốt:

tốc độ cháy nhỏ hơn khoảng 8,2 lần so với PE-g-VTMS.

Lời cảm ơn: Tác giả xin chân thành cảm ơn Chương trình Khoa học vật liệu và GS. VS. Nguyễn Văn Hiệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tạo điều kiện cấp kinh phí để chúng tôi thực hiện công trình nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Đào Thế Minh, Chu Xuân Hà, Hoàng Tuấn Hưng, Đỗ Quang Kháng. *Chế tạo và nghiên cứu hình thái cấu trúc của vật liệu nanocompozit trên cơ sở polyme blend polyvinylchlorua/polyetylen ghép silicon và nano-clay*, Tạp chí Hóa học, **51(4)**, 477-480 (2013).
- Evangelos Manias. *The role of nanometer-thin layered inorganic fillers as flame retardants in polymers*, Advances in fire retardant chemicals, (2002).
- Ki Hyun Wang, Min Ho Choi, Chong Min Koo, Mingzhe Xu, In Jae Chung, Min Cheol Jang, Sun Woong Choi, Hyun Hoon Son. *Morphology and physical Properties of Polyethylene/Silicate Nanocomposite Prepared by Melt intercalation*, J. Polym. Sci., **40(B)**, 1454-1463 (2002).
- Josef Simonik, Alema Kalendova, Lucie Kovanova. *Polymer/clay Nanocomposites Modified in Poly(vinyl chloride) (PVC) Matrix*, Bruno, 109-111 (2002).
- S. Shinha Ray, M.Okamoto. *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*, Progress in Polymer Science, **28(11)**, 1539-1641 (2003).
- Đào Thế Minh, Vũ Hải Long. *Chế tạo và tính chất của polyme nanocompozit trên cơ sở polyetylen biến tính bằng silicon và nano-clay*, Tạp chí Hóa học, **43(2)**, 207-209 (2005).
- Đào Thế Minh, Bùi Huy Định. *Chế tạo và tính chất của vật liệu nanocompozit polyetylen/clay có mặt chất tương hợp polyetylen ghép anhydric maleic*, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, **43(2B)**, 195-199 (2005).

Liên hệ: Đào Thế Minh

Viện Kỹ thuật Nhiệt đới

Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

Email: dtminh55@gmail.com; Điện thoại: 3.7563581, 0912236282.