

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA PHỤ GIA NANOSILICA TỚI TÍNH CHẤT CƠ HỌC VÀ NHIỆT CỦA NHỰA PA610

STUDY ON THE EFFECT OF NANOSILICA FILLER ON THE MECHANICAL
AND THERMAL PROPERTIES OF PA610 PLASTIC

Phạm Thế Long¹, Lê Hoàng Thanh², Hoàng Thị Hương Thủy²,
Lê Thị Thúy Hằng³, Nguyễn Thế Hữu^{4,*}, Lương Như Hải¹

DOI: <https://doi.org/10.57001/huih5804.100>

TÓM TẮT

Trong bài báo này, ảnh hưởng của nanosilica đến các tính chất cơ học và nhiệt của nhựa PA610 đã được nghiên cứu. Hàm lượng tối ưu của nanosilica được xác định thông qua các tính chất cơ học và cấu trúc hình thái của vật liệu PA610/nanosilica nanocomposite. Kết quả cho thấy, độ bền kéo đứt của vật liệu nanocomposite đạt giá trị lớn nhất với hàm lượng nanosilica là 3%. Ở hàm lượng này, độ ổn định nhiệt của vật liệu PA610/nanosilica nanocomposite được cải thiện đáng kể so với nhựa PA610 ban đầu, thể hiện qua sự gia tăng nhiệt độ bắt đầu phân hủy là 23,43°C.

Từ khóa: PA610, polyamide, nanosilica, nanocomposites.

ABSTRACT

In this paper, the influence of nanosilica on the mechanical and thermal properties of PA610 plastic was investigated. The optimal content of nanosilica was determined through the mechanical properties and morphological of PA610/nanosilica nanocomposite. The results show that the maximum tensile strength of nanocomposites with nanosilica content is 3%. At this content, the thermal stability of PA610/nanosilica nanocomposite is significantly improved compared to neat PA610, as shown by an increase in the decomposition onset temperature of 23.43°C.

Keywords: PA610, polyamide, nanosilica, nanocomposites.

¹Trung tâm Phát triển công nghệ cao, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Trường Đại học Hồng Đức

³Trường Đại học Tài Nguyên và Môi trường Hà Nội

⁴Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

*Email: huudhcnhn@gmail.com

Ngày nhận bài: 20/01/2022

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 20/6/2022

Ngày chấp nhận đăng: 23/12/2022

1. MỞ ĐẦU

Polyamide (PA) còn được gọi là nylon, là một trong những loại nhựa nhiệt dẻo phổ biến nhất do sự cân bằng về tính chất cơ lý, hóa và nhiệt. Với khả năng chịu ứng suất tốt, độ cứng cao, đặc biệt là chịu va đập tốt, chịu mòn chịu

mỏi tốt, nhẹ, dẻo dai, ổn định ở nhiệt độ cao, khả năng chống cháy, dễ gia công, bề mặt sản phẩm đẹp và đặc biệt là bền với dung môi hữu cơ, polyamide đã được ứng dụng rất rộng rãi trong các lĩnh vực sản xuất phụ kiện ô tô, linh kiện điện tử, đồ may mặc, linh kiện truyền động của thiết bị cơ khí và ứng dụng trong công nghiệp quốc phòng [1-3].

Trong những năm gần đây, ngày càng có nhiều sự quan tâm đến sự phát triển của vật liệu nanocomposite trên polyamide ứng dụng trong lĩnh vực công nghiệp. Những vật liệu mới này thể hiện hiệu năng cao, bao gồm tăng cường độ bền cơ học, độ cứng và các đặc tính che chắn so với các nền polyme gốc. Do đó, những vật liệu này rất thú vị cho các ứng dụng khác nhau trong lĩnh vực ô tô, bao gói,... Hơn nữa, các đặc tính của vật liệu nanocomposite tạo thành phụ thuộc mạnh vào nền polyme, phụ gia nano và kỹ thuật chế tạo [4]. Nanosilica có cấu trúc, đặc tính nano độc đáo và được làm chất gia cường cho cao su và polyme. Chúng được dùng chế tạo polyamide nanocomposite tính năng cao ứng dụng làm lớp phủ, màng và vật liệu không cháy [5]. Với nanosilica biến tính bằng axit oleic được sử dụng làm chất gia cường cho nhựa PA 1218, độ bền kéo đứt và mô đun lưu trữ của vật liệu tăng lần lượt tương ứng là 22% và 40% [6].

Nhựa polyamide 610 (PA610) có nhiều tính chất ưu điểm nhất trong các loại nhựa polyamide, tuy nhiên để ứng dụng sản xuất vũ khí quân trang trong quốc phòng, nhựa PA610 cần phải bổ sung thêm cốt sợi gia cường, phụ gia nano,... Để nâng cao hơn nữa tính chất cơ học và nhiệt cho nhựa PA610, trong nghiên cứu này, chúng tôi đã khảo sát ảnh của hàm lượng nanosilica tới tính chất cơ lý và nhiệt của vật liệu.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu nghiên cứu

- Nhựa polyamide 610 (PA610) loại Ultramid® S3K Balance của hãng BASF, Đức (tỷ trọng: 1,08; nhiệt độ nóng chảy: 220°C).

- Nanosilica Reolosil (Akpa, Thổ Nhĩ Kỳ, diện tích bề mặt riêng: 200 ÷ 20m²/g; cỡ hạt: 12 - 50nm.

- Chất chống oxy hóa loại Irganox[®] 1010 hãng BASF, Đức với nhiệt độ nóng chảy: 110 -125°C.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

a) Chế tạo vật liệu PA610/nanosilica nanocomposite

Chế tạo vật liệu PA610/nanosilica nanocomposite bằng phương pháp trộn nóng chảy: Hỗn hợp PA610/nanosilica (theo các tỷ lệ 100/0, 99/1, 97/3 và 95/5) với hàm lượng chất chống oxy hóa là 5% khối lượng (chất chống oxy hóa được trộn hợp với nhựa nền trước khi đưa nanosilica vào nhằm mục đích hạn chế quá trình oxy hóa bởi nhiệt của nhựa PA610 trong quá trình gia công với nanosilica). Các vật liệu được cân chính xác và được tính toán để đảm bảo hệ số điền đầy của mẫu trong buồng trộn của thiết bị trộn kín Haake là 0,75. Các mẫu PA610/nanosilica nanocomposite được gia công với chế độ như sau: nhiệt độ trộn 250°C; tốc độ trục quay 50 vòng/phút, với thời gian là 5 phút trên thiết bị trộn kín Haake. Sau đó, mẫu ở trạng thái nóng chảy được lấy ra chuyển sang máy ép thủy lực TOKYOSEIKY để ép thành dạng tấm phẳng với nhiệt độ ép 220°C và áp lực ép 20MPa. Các mẫu được làm nguội ở nhiệt độ phòng và để ổn định ít nhất 1 ngày trước khi khảo sát tính chất của vật liệu.

b) Xác định các tính chất của vật liệu

- Các tính chất cơ học như độ bền kéo đứt, độ giãn dài khi đứt được xác định bằng máy kéo đứt đa năng Zwick Z2.5 (CHLB Đức) theo tiêu chuẩn ASTM D638, tốc độ kéo 5 mm/phút ở nhiệt độ phòng. Mỗi loại mẫu được đo 3 lần để lấy giá trị trung bình.

- Độ bền va đập Izod của các mẫu được đo trên thiết bị đo va đập Testresources (Mỹ) ở nhiệt độ 22°C, độ ẩm tương đối khoảng 40%, theo tiêu chuẩn ASTM D256. Mỗi mẫu được đo 3 lần và lấy giá trị trung bình.

- Hình thái cấu trúc bề mặt vật liệu nanocomposite được xác định trên kính hiển vi điện tử phát xạ trường (FESEM) S-4800 của hãng Hitachi (Nhật Bản), với độ phóng đại có thể lên tới 500.000 lần, tại Viện Khoa học Vật liệu.

- Đánh giá tính chất nhiệt của vật liệu nanocomposite trên thiết bị phân tích nhiệt trọng lượng TGA 209F, Netzsch - Đức với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút, môi trường không khí, từ nhiệt độ phòng đến 900°C, tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới.

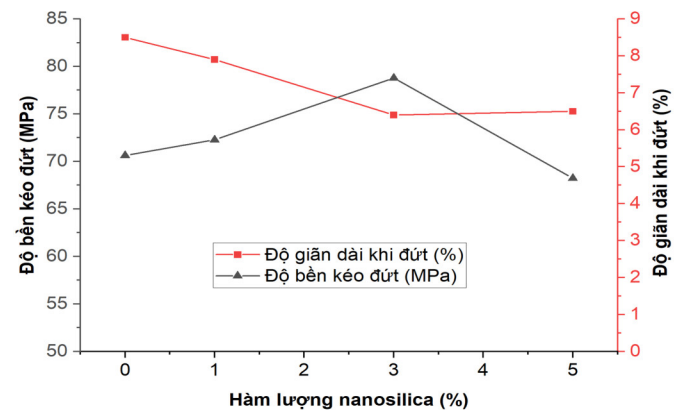
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả ảnh hưởng của hàm lượng nanosilica tới tính chất cơ học của vật liệu

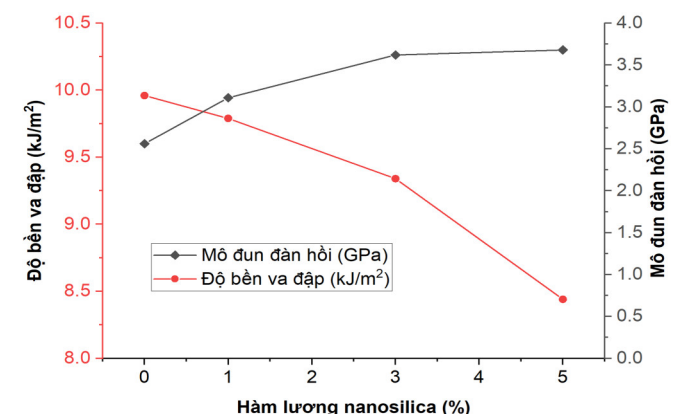
Đối với mỗi loại chất gia cường có một hàm lượng phù hợp nhất định, nếu hàm lượng nhỏ hơn hoặc lớn hơn đều không đạt tính năng cơ lý cao nhất của vật liệu thu được. Để xác định được hàm lượng nanosilica tối ưu cho vật liệu polyamide 610, chúng tôi cố định các thành phần khác cũng như điều kiện công nghệ, chỉ khảo sát ảnh hưởng hàm lượng nanosilica đến tính chất cơ học của vật liệu. Kết quả khảo sát thu được, được trình bày trong các hình 1 và 2.

Kết quả trên các hình cho thấy, khi đưa nanosilica vào nền nhựa PA610, độ bền kéo đứt của vật liệu được tăng khi

hàm lượng nanosilica được sử dụng tăng đến hàm lượng tối ưu. Khi có mặt 3% phụ gia nano, độ bền kéo đứt của vật liệu đạt giá trị cao nhất là 78,79MPa, tuy nhiên khi tăng hàm lượng phụ gia nano lên 5%, độ bền kéo đứt của vật liệu lại có xu hướng giảm. Điều này có thể do nanosilica có kích thước rất nhỏ, nên khi phần thể tích quá lớn sẽ làm giảm hiệu quả phân tán dẫn đến hiệu quả gia cường cho nhựa nền suy giảm. Bên cạnh đó, hiện tượng kết khối xảy ra khi đưa hàm lượng nano lớn vào trong mẫu sẽ sinh ra các điểm tập trung ứng suất trong lòng vật liệu làm giảm tính chất cơ học của vật liệu.



Hình 1. Ảnh hưởng của hàm lượng nanosilica tới độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt của vật liệu



Hình 2. Ảnh hưởng của hàm lượng nanosilica tới mô đun đàn hồi và độ bền va đập của vật liệu

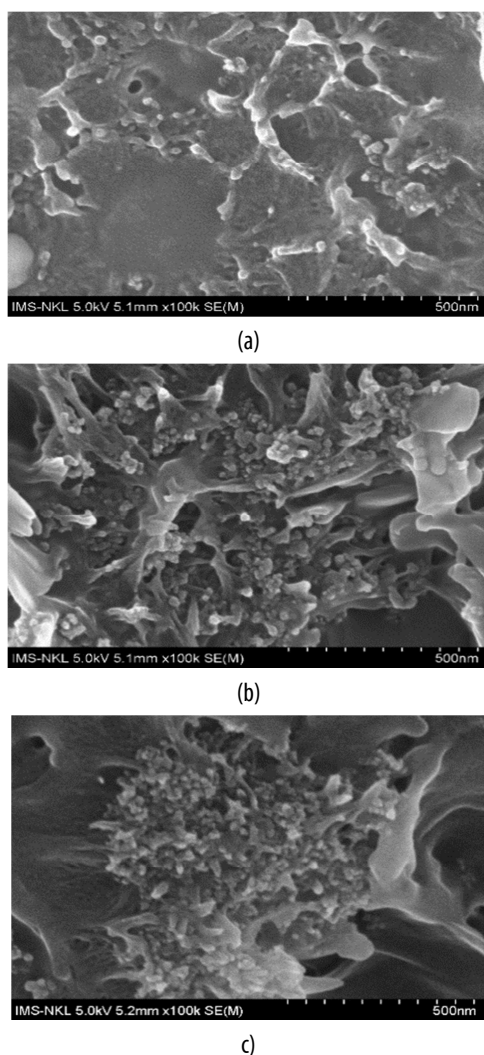
Mô đun đàn hồi của nhựa PA610 đạt được là 2,56GPa, giá trị mô đun đàn hồi tăng lên theo hàm lượng nano đưa vào, tương ứng với giá trị độ giãn dài khi đứt giảm dần. Các mẫu vật liệu có nanosilica đều cho giá trị mô đun đàn hồi cao hơn so với mẫu nhựa ban đầu. Điều này có thể giải thích do nanosilica và nhựa nền PA610 đều có tính phân cực nên có tương tác tốt, nanosilica lại có kích thước nhỏ nên dễ lấp vào các khoảng trống trong nhựa nền làm hạn chế các khuyết tật, do vậy độ bền kéo đứt của vật liệu được cải thiện. Nhờ tương tác với nhựa nền tốt, nanosilica đã hạn chế khả năng linh động của các đại phân tử, dẫn tới độ giãn dài khi đứt giảm và độ cứng của vật liệu tăng lên.

Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả khảo sát độ bền va đập của các mẫu vật liệu, do nanosilica làm tăng độ

cứng của nhựa nền nên phần nào đó làm cho vật liệu trở nên cứng hơn, qua đó làm độ bền và đập của các mẫu vật liệu có chứa nanosilica giảm đi so với mẫu PA610. Tuy nhiên do tương tác tốt giữa pha nền và pha gia cường, mức độ suy giảm độ bền và đập ở các mẫu có hàm lượng 1 và 3% là không nhiều. Với mẫu chứa hàm lượng 5% nanosilica có sự suy giảm mạnh hơn về độ bền và đập do sự kết khối xảy ra tạo ra các điểm gây tập trung ứng suất làm vật liệu dễ bị phá hủy khi có tác động đột ngột như lực va đập.

3.2. Nghiên cứu cấu trúc hình thái của vật liệu

Để đánh giá cấu trúc hình thái của vật liệu, chúng tôi dùng kính hiển vi điện tử quét trường phát xạ S4800 của hãng Hitachi (Nhật Bản) để chụp bề mặt cắt một số mẫu vật liệu tiêu biểu như hình 3.



Hình 3. Ảnh FESEM bề mặt gãy các mẫu vật liệu nanocomposite PA610 gia cường nanosilica

a) 1% nanosilica; b) 3% nanosilica; c) 5% nanosilica

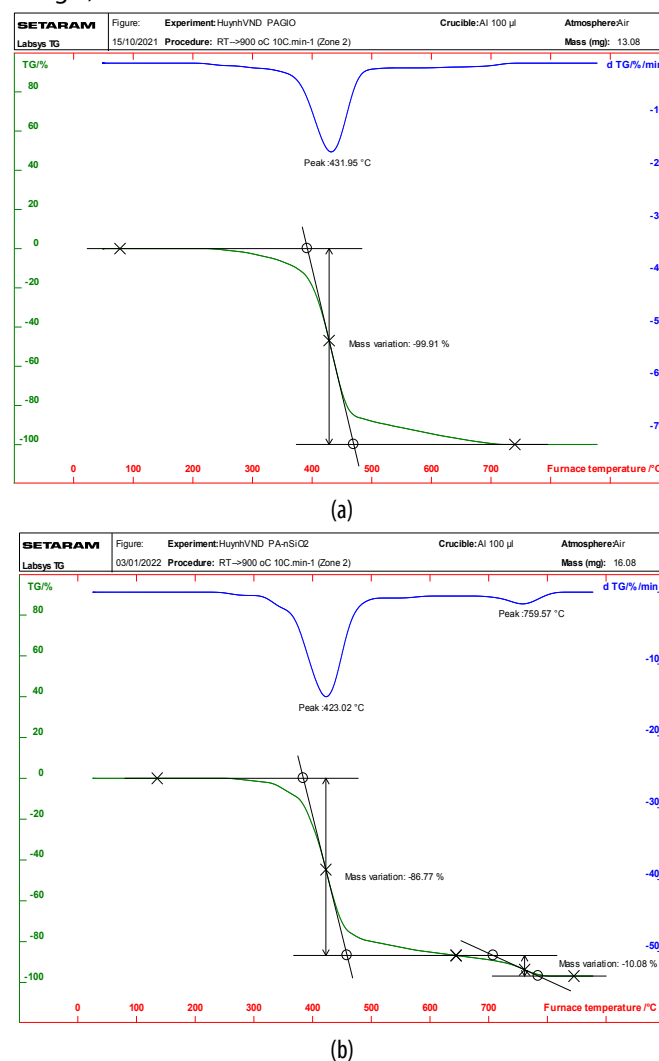
Ảnh SEM cho thấy các hạt nanosilica có tương tác tốt và được nền nhựa PA610 bao phủ nên không bị tách ra trong quá trình phá hủy. Hình 3(a) và 3(b) cho thấy sự phân tán tốt của phụ gia nano trong nền nhựa, không có hiện tượng kết tụ xảy ra, nhờ vậy các hạt nanosilica có thể lấp vào các

khuyết tật trong nền nhựa và thể hiện được hiệu ứng gia cường của phụ gia nano. Tuy nhiên, hình 3(a) cho thấy phụ gia nano phân tán rải rác và không đồng đều do hàm lượng phụ gia chưa đủ lớn. Do vậy, với các hàm lượng nanosilica được khảo sát, vật liệu chứa 3% nanosilica cho khả năng phân tán đồng đều nhất. Việc tăng hàm lượng nanosilica dẫn đến sự kết khối của pha phân tán trong nền polyme và sự phân tán không đồng đều của nanosilica có thể quan sát thấy trên hình 3(c) tại hàm lượng 5% nano silica, do đó làm hiệu quả gia cường của phụ gia nano với nền nhựa PA610 bị suy giảm dẫn đến tính chất của vật liệu kém đi.

Những kết quả này cho thấy, 3% nanosilica là hàm lượng phù hợp để nâng cao độ bền kéo đứt và tính cứng cho vật liệu nền nhựa PA610 mà không làm suy giảm nhiều tính chất va đập của vật liệu.

3.3. Khả năng bền nhiệt của vật liệu

Để đánh giá khả năng bền nhiệt của vật liệu, nghiên cứu sử dụng phương pháp phân tích nhiệt trọng (TGA). Dưới đây là giản đồ TGA của 2 mẫu vật liệu trên cơ sở nhựa PA610. Kết quả phân tích đánh giá được tập hợp trong bảng 1, hình 4.



Hình 4. Giản đồ TGA mẫu vật liệu nhựa PA610 (a) và mẫu PA610/nanosilica (b)

Bảng 1. Kết quả phân tích TGA của một số mẫu vật liệu trên cơ sở nhựa PA610

Mẫu vật liệu	Nhiệt độ bắt đầu phân hủy (°C)	Nhiệt độ phân hủy mạnh nhất (°C)	Tổn hao khối lượng đến 800°C, (%)
PA610	294,43	431,95	99,91
PA610/nanosilica	317,86	423,02	96,85

Kết quả trên bảng 1 cho thấy, mẫu vật liệu PA610 chứa 3% nanosilica có nhiệt độ bắt đầu phân hủy cao hơn đáng kể so với mẫu PA610 (tăng 23,43°C). Điều này cho thấy sự có mặt của phụ gia nanosilica đã cải thiện được khả năng bền nhiệt của vật liệu, làm cho vật liệu có khả năng ổn định nhiệt tốt hơn. Đối với tổn hao khối lượng trong quá trình phân hủy nhiệt của mẫu vật liệu có chứa nanosilica ít hơn so với mẫu PA610, với hàm lượng tro thu được tăng lên (~3%). Điều này có thể giải thích, một mặt do nanosilica là chất độn vô cơ nên khi đưa vào nền polyme đã làm tăng ổn định nhiệt bởi chúng đóng vai trò là cách nhiệt rất tốt và làm hàng rào ngăn cản quá trình phân hủy vật liệu.

4. KẾT LUẬN

- Bằng phương pháp trộn kín ở trạng thái nóng chảy đã chế tạo ra được vật liệu PA610/nanosilica nanocomposite với các hạt nanosilica phân tán đồng đều ở kích thước dưới 100nm trong nền polyme.

- Hàm lượng nanosilica phù hợp dùng gia cường cho nhựa PA610 là 3%. Ở hàm lượng này, tính chất cơ học của vật liệu đạt giá trị cao nhất (độ bền kéo đứt tăng khoảng 11,55% và nhiệt độ bắt đầu phân hủy tăng 23,43°C).

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Hợp phần dự án KHCN trọng điểm cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, mã số TĐANQP.01/20-22.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Tanaka N, Fujii H, 2003. *Melting and recrystallization of nylon-6, 10 thin films*. J. Macromol Sci Part B Phys, 42, 621-628.
- [2]. Mo ZS, Zhang HF, 1995. *The degree of crystallinity in polymers by wideangle X-ray-diffraction (WAXD)*. J Macromol Sci Rev Macromol Chem Phys, 35, 555-580.
- [3]. Boyer RH, Porter CH., 1972. *Effect of melting on dielectric relaxation in poly (hexamethylene Sebacamide) (nylon-6, 10)*. J Polym Sci Part B Phys, 10, 647-655.
- [4]. Dorigato A, Brugnara M, Pegoretti A., 2017. *Novel polyamide 12 based nanocomposites for industrial applications*. Journal of Polymer Research, 24, 96.
- [5]. Ayesha Kausar, 2022. *Polyamide/nanosilica nanocomposite: a chronicle of design and high-tech progressions*. Materials Research Innovations, 26(1), 52-63.
- [6]. H. Baniasadi, J. Seppal, 2021. *Novel long-chain aliphatic polyamide/surface-modified silicon dioxide nanocomposites: in-situ polymerization and properties*. Materials Today Chemistry, 20, 100450.

AUTHORS INFORMATION

Pham The Long¹, Le Hoang Thanh², Hoang Thi Huong Thuy²,
Le Thi Thuy Hang³, Nguyen The Huu⁴, Luong Nhu Hai¹

¹Center for High Technology Development, VAST

²Hong Duc university

³Hanoi University of Natural Resources and Environment

⁴Hanoi University of Industry