

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA HÀM LƯỢNG HIDROTALXIT ĐẾN CẤU TRÚC VÀ ĐẶC TRƯNG TÍNH CHẤT VẬT LIỆU COMPOZIT PVC/ HIDROTANXIT

THE INFLUENCE OF HIDROTALXIT CONTENT TO TORQUE AND CHARACTERISTIC PROPERTIES OF PVC/HYDROTANXIT COMPOSITE MATERIALS

Đàm Xuân Thắng^{1,*}, Nguyễn Quang Tùng¹,
Ngô Thúy Vân¹, Nguyễn Thị Diệu Linh²

DOI: <https://doi.org/10.57001/huih5804.2023.022>

TÓM TẮT

Vật liệu polyme comopozit PVC/HTMgAl được điều chế bằng cách trộn nóng chảy PVC với HTMgAl ở các hàm lượng khác nhau từ 2 đến 5% so với khối lượng PVC ở 195°C trong 5 phút và tốc độ 75 vòng/phút. Trong nghiên cứu này, chúng tôi phân tích ảnh hưởng của hàm lượng HTMgAl đến tương tác của các nhóm định chức trong vật liệu, cấu trúc và các tính chất khác như: mô-men xoắn, độ nhớt nóng chảy, mô đun đàn hồi, ... Bằng các phương pháp phân tích cấu trúc hiện đại như F-TIR, SEM đã chứng minh các hạt nano HTMgAl bám dính tốt và phân tán đều trong PVC, đồng thời cũng xuất hiện các liên kết hydro mới như: C=O...H-O-Mg, C=O...H-O-Al. Mẫu PVC/HTMgAl 3 có giá trị độ bền kéo đứt và mô men xoắn cao nhất tương ứng với 28,21MPa và 14,6Nm. Điều này chứng minh rằng vật liệu PVC/HTMgAl với hàm lượng 3% HTMgAl tối ưu nhất trong 3 loại comopozit PVC/HTMgAl khác được khảo sát cùng điều kiện.

Từ khóa: Polyvinyl Clorua, PVC comopozit, PVC/hidrotalxit, độ nhớt nóng chảy.

ABSTRACT

PVC/HT MgAl polymer composite samples were prepared by melt mixing PVC, HT MgAl with content 2 - 5% wt. PVC at 195°C for 5 minutes and 75rpm. In this study, we analyzed the influence of HTMgAl different content to the interaction of functional groups in material, torque, melting viscosity and elastic modulus, By structural analysis methods such as: F-TIR, SEM were indicated that HTMgAl nanoparticles bond well and evenly disperse in PVC as well as appearing new hydrogen bonds such as: C=O...H-O-Mg, C=O...H-O-Al. The tensile strength values were 28.21MPa and torque values were 14.6Nm for the sample PVC/HTMgAl 3. Which proved that PVC/HTMgAl composite with the HTMgAl content of 3 wt% reached the optimum results among four kinds of PVC/HTMgAl polymer composite materials investigated.

Keywords: Polyvinylchlorua, PVC composite, PVC/hidrotalxit, melt viscosity.

¹Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

²Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Email: thangdx@haui.edu.vn

Ngày nhận bài: 20/03/2022

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 10/10/2022

Ngày chấp nhận đăng: 24/02/2023

1. MỞ ĐẦU

Hydrotalxit (HT) là hỗn hợp hydroxit của kim loại hóa trị II và kim loại hóa trị III, tạo thành các lớp bát diện mang

điện tích dương. Để cấu trúc trung hòa về điện tích các anion bị hydrat hóa được đan xen vào khoảng trống giữa hai lớp bát diện [1, 2].

Do có thể tổng hợp được dễ dàng nên HT được ứng dụng ngày càng nhiều trong chế tạo vật liệu nanocompozit. Nanocompozit trên cơ sở HT có các tính chất cơ lý vượt trội so với comopozit thông thường như độ bền cơ lý, độ bền nhiệt cao, có khả năng chống cháy. Nhiều công trình nghiên cứu cho thấy HT cũng có khả năng gia cường tính chất của polyme không kém gì clay trong metylmetacrylat, epoxy. Gần đây nano HT được nghiên cứu sử dụng làm chất gia cường trong lớp phủ hữu cơ, nó có tác dụng cải thiện các tính chất nhiệt, tính chất cơ lý của màng, tăng khả năng chống cháy [3-7]. HT bên cạnh việc được sử dụng để gia cường các tính chất cơ lý cho các lớp phủ hữu cơ thì HT còn được nghiên cứu ứng dụng để tăng hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn kim loại cho các lớp phủ. Do đặc tính cấu trúc có khả năng trao đổi anion, HT được nghiên cứu làm chất ức chế ăn mòn và chất mang ức chế ăn mòn trong lớp phủ bảo vệ hữu cơ [4-6].

Poly vinyl clorua (PVC) là một chất dẻo đa dụng và được xếp thứ hai sau PE về mức độ tiêu thụ với giá thành rẻ và nhiều tính năng nổi trội. Tuy nhiên, nhược điểm của PVC là nhạy nhiệt độ cao và các sản phẩm phân hủy của PVC gây độc hại do khuyết tật trong cấu trúc như liên kết đầu - nối đầu.

Vì vậy, để cải thiện và nâng cao tính chất nhiệt của PVC bằng cách tổ hợp với các hợp phần chống cháy bằng việc sử dụng hydrotalxit là hydroxit lớp kép (với cấu trúc gồm các lớp hydroxit mang điện tích dương được cân bằng điện tích bằng các anion mang điện tích âm nằm xen giữa các lớp) phân tán vào nền nhựa nhằm cải thiện tính chất cơ lý so với comopozit thông thường như độ bền kéo, độ bền nhiệt [8]. Vật liệu comopozit PVC/HTMgAl được chế tạo theo phương pháp trộn nóng chảy. Khả năng chảy nhớt, các tính chất cơ, và đặc trưng cấu trúc hình thái của vật liệu comopozit PVC/HTMgAl được nghiên cứu để đánh giá khả năng gia công và ứng dụng của vật liệu.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Polyvinylclorua (PVC) dạng bột, màu trắng loại SG 660, độ trùng hợp trung bình $n = 980 - 1020$ và hệ số $K = 65 - 67$, được cung cấp bởi Công ty TNHH nhựa và hóa chất TPC Vina, Đồng Nai, Việt Nam. Magie nitrat, nhôm nitrat là các sản phẩm của công ty Merck, Đức. Chất hóa dẻo Dioctyl phthalat (DOP) với độ tinh khiết 99,5% và tỷ trọng $0,986 \pm 0,003\text{g/cm}^3$ được mua từ Công ty hóa chất Đức Giang. Natrihidroxit, natricacbonat và các chất ổn định nhiệt như Kẽm stearat, canxi stearat màu trắng dạng bột mịn là các hóa chất có xuất xứ từ Trung Quốc.

2.2. Chế tạo vật liệu compozit/hidroitanxit

Vật liệu compozit PVC/HTMgAl được chế tạo theo phương pháp phối trộn nóng chảy trên thiết bị trộn kín Haake Rheomix 610 (CHLB Đức). Các mẫu vật liệu compozit được chế tạo với nhiệt độ 195°C , thời gian 5 phút, tốc độ vòng trộn từ 75 vòng/phút, tỉ lệ hàm lượng HTMgAl thay đổi từ 2 - 5% (tính theo compozit) và tỉ lệ hàm lượng DOP từ 35% (tính theo PVC). Tiếp theo, hỗn hợp nóng chảy nhanh chóng chuyển sang máy ép định hình tấm phẳng trên thiết bị ép nhiệt Toyoseky (Nhật Bản) ở nhiệt độ bằng nhiệt độ phối trộn tối ưu trong 2 phút, áp suất ép 5MPa. Sau đó mẫu được làm nguội xuống nhiệt độ phòng, mẫu sau khi chế tạo được bảo quản ở điều kiện nhiệt độ phòng ít nhất 24 giờ trước khi xác định các tính chất vật liệu.

2.3. Phương pháp phân tích

FT-IR được thực hiện trên máy hồng ngoại biến đổi Fourier NEXUS 670 (Mỹ) với độ phân giải 4cm^{-1} , 32 lần quét trong dải bước sóng từ $4000\text{cm}^{-1} - 400\text{cm}^{-1}$.

Khả năng chảy nhớt của vật liệu được nghiên cứu qua việc theo dõi momen xoắn nhờ phần mềm PolyLab 3.1 kết nối với thiết bị trộn nội Haake (Đức).

Tính chất cơ học của vật liệu được xác định theo tiêu chuẩn DIN 53503, tốc độ kéo 50mm/phút ở nhiệt độ phòng, mỗi loại mẫu được đo ba lần để lấy giá trị trung bình trên thiết bị đo cơ lý đa năng Zwick (Đức).

Các phương pháp đều được thực hiện tại Viện kỹ thuật nhiệt đới, viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Hình thái cấu trúc của vật liệu được quan sát bằng cách sử dụng Kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường FESEM, S-4800 (Nhật Bản) với điện áp gia tốc điện tử 10kV tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

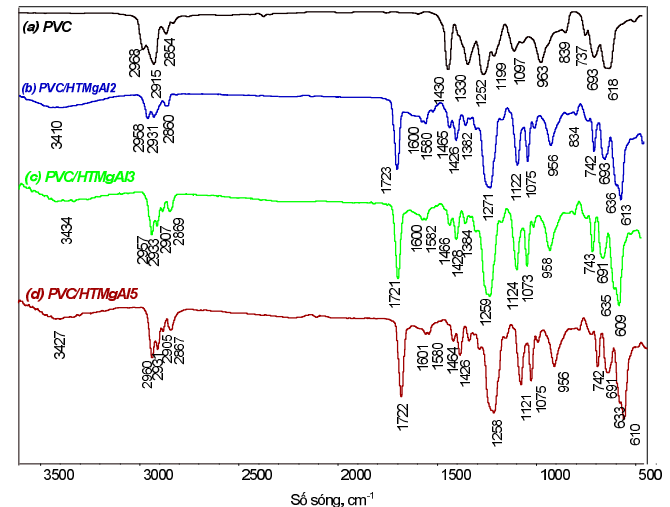
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phân tích phổ hồng ngoại FTIR của vật liệu compozit PVC/hidroitanxit

Hình 1 trình bày phổ hồng ngoại của (a) PVC, (b) PVC/HTMgAl2, (c) PVC/HTMgAl3, PVC/HTMgAl5.

Phổ FT-IR của PVC (hình 1a) cho thấy các tần số hấp thụ đặc trưng cho các dao động hóa trị của nhóm CH_2 tại $2968 - 2915\text{cm}^{-1}$ và dao động biến dạng tại bước sóng 1430cm^{-1} . Dao động ở số sóng 1252cm^{-1} đặc trưng cho nhóm C-H gắn với Cl, Khoảng bước sóng từ $1100 - 1000\text{cm}^{-1}$ đặc trưng cho

liên kết C-C trong chuỗi C của PVC. Cuối cùng, trong khoảng $600 - 693\text{cm}^{-1}$ tương ứng với liên kết C-Cl.



Hình 1. Phổ hồng ngoại FTIR của PVC và PVC/HTMgAl

Trên các phổ hồng ngoại của vật liệu PVC/HTMgAl (hình 1 (b), (c) và (d)) xuất hiện dao động hóa trị của nhóm -OH tại $3410 - 3434\text{cm}^{-1}$, hàm lượng hidroitanxit càng tăng thì cường độ pic càng mạnh tuy nhiên sự thay đổi giữa các hàm lượng không chênh lệch quá lớn. Bước sóng dao động tại $1721 - 1723\text{cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm C=O có trong hidroitanxit. Dao động biến dạng của nhóm -OH trong nước tại 1640cm^{-1} xuất hiện với cường độ yếu (b) (c) (d) nguyên nhân có thể do trong quá trình chế tạo mẫu ở nhiệt độ cao một phần nhóm -OH đã bị phân hủy [9].

Từ hình 1 thấy rõ sự hình thành các liên kết hidro mới $\text{C-Cl}\dots\text{H-O-Mg}$, $\text{C=O}\dots\text{H-O-Mg}$ và $\text{C-Cl}\dots\text{H-O-Al}$ và $\text{C=O}\dots\text{H-O-Al}$ và có sự dịch chuyển của các pic dao động của nhóm -OH, Mg-O, Al-O. Quan phân tích phổ hồng ngoại bước đầu cho thấy các thành phần trong vật liệu tổ hợp được đã tương tác với nhau chặt chẽ. Điều này chứng tỏ rằng đã chế tạo thành công vật liệu compozit PVC/HTMgAl. Ngoài ra, các tần số hấp thụ đặc trưng cho các nhóm ở PVC đều xuất hiện trên phổ IR của PVC/HTMgAl. Ví dụ như tại $600 - 693\text{cm}^{-1}$.

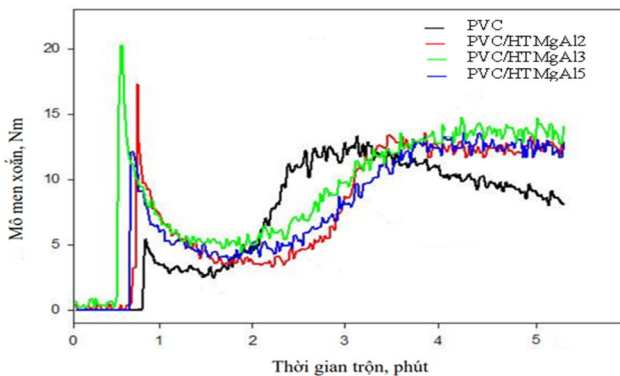
3.2. Khả năng chảy nhớt của vật liệu compozit PVC/hidroitanxit

Bảng 1. Đặc trưng nóng chảy của vật liệu compozit PVC ban đầu và PVC/HTMgAl theo hàm lượng khác nhau

STT	Ký hiệu mẫu	Đặc trưng nóng chảy của vật liệu compozit		
		Thời gian (giây)	Nhiệt độ ($^\circ\text{C}$)	Momen xoắn (Nm)
1	PVC	102	175	13,3
2	PVC/HTMgAl2	125	203	13,5
3	PVC/HTMgAl3	181	217	14,6
4	PVC/HTMgAl5	163	221	13,9

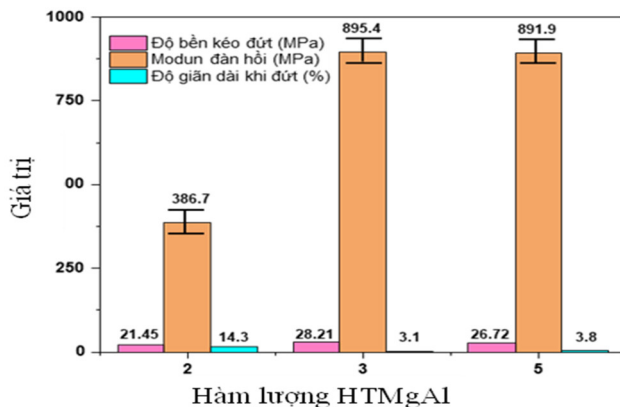
Khả năng chảy nhớt của vật liệu PVC ban đầu và PVC/hidroitanxit với các hàm lượng khác nhau được thể hiện thông qua giản đồ lưu biến nóng chảy trên hình 2 và bảng 1.

Kết quả cho thấy, hàm lượng hidrotanxit đã có ảnh hưởng rõ rệt lên tính chất nóng chảy của composít PVC/HTMgAl. HTMgAl (hidrotanxit) kéo dài thời gian nóng chảy của PVC khi vật liệu được trộn trên thiết bị trộn kín. Khi hàm lượng HTMgAl tăng, thời gian nóng chảy của vật liệu cũng tăng theo. Điều này có thể được giải thích do sự có mặt của HTMgAl làm tăng ma sát nội trong quá trình trộn của vật liệu, từ đó dẫn đến sự gia tăng mô-men xoắn. Hơn nữa, nhiệt dung của HTMgAl cao hơn so với của PVC ban đầu, do đó cần một năng lượng đủ lớn cho quá trình tăng nhiệt độ của composít so với PVC ban đầu. Mặt khác, độ dẫn điện của PVC/HTMgAl khá thấp đã ngăn chặn sự truyền nhiệt và nóng chảy của nhựa PVC. Vì vậy, thời gian nóng chảy của vật liệu tăng khi hàm lượng HTMgAl tăng.



Hình 2. Biểu đồ lưu biến nóng chảy của vật liệu composít PVC và PVC/HTMgAl

3.3. Tính chất cơ học của vật liệu composít PVC/hidrotanxit

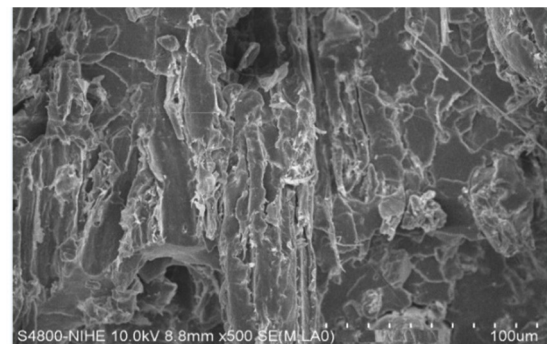


Hình 3. Tính chất cơ học của vật liệu composít PVC và PVC/HTMgAl

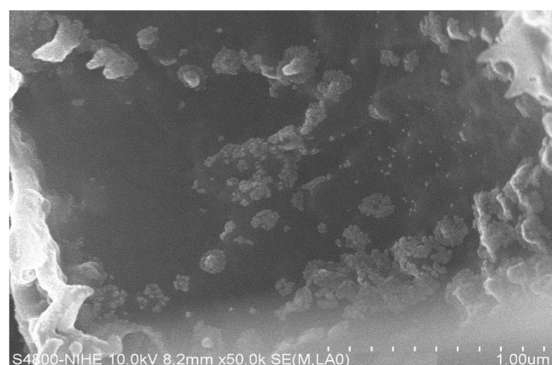
Hình 3 thể hiện độ bền kéo, modun đàn hồi và độ giãn dài khi đứt của vật liệu composít PVC/hidrotanxit. Độ bền kéo tăng theo hàm lượng HTMgAl từ 2 - 3% giảm dần khi tăng hàm lượng HTMgAl. Với hàm lượng 3% HTMgAl thì độ bền kéo của vật liệu là tốt nhất, đạt 28,21MPa. Tuy nhiên khi tăng lên 5% thì tính chất này lại giảm còn 26,72%. Nguyên nhân có thể được giải thích do sự phân tán của các hạt HTMgAl trên nền PVC không được đồng đều, khi hàm lượng tăng cao, khả năng phân tán kém, dẫn đến có sự co cụm, tập trung thành từng đám trên nền vật liệu. Hơn nữa, khả năng truyền nhiệt giữa các hạt HTMgAl với nền PVC kém khi hàm lượng của chúng quá nhiều. Điều này dẫn đến sự hình thành các ứng suất và khuyết tật ở mẫu.

3.4. Đặc trưng hình thái cấu trúc của vật liệu composít PVC/hidrotanxit

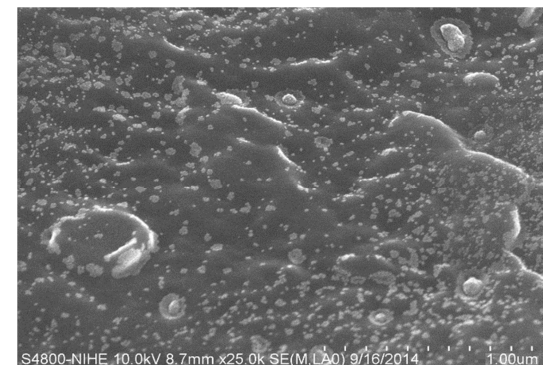
Cấu trúc và sự phân bố của hidrotalxit MgAl trong nền PVC được quan sát thông qua ảnh FESEM (hình 4).



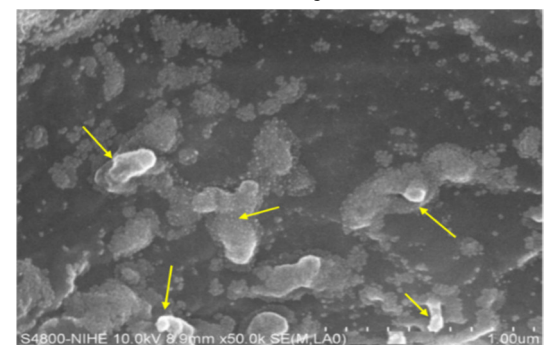
(a) PVC



(b) PVC/HTMgAl2



(c) PVC/HTMgAl3



(d) PVC/HTMgAl5

Hình 4. Ảnh FESEM của vật liệu (a) PVC, (b) PVC/HTMgAl2, (c) PVC/HTMgAl3, (d) PVC/HTMgAl5

Ảnh FESEM của vật liệu tổ hợp PVC/HTMgAl cho thấy sự xuất hiện rõ của các hạt hidrotalcit MgAl chứng tỏ chúng đã bám dính tốt và phân tán trong PVC. Đặc biệt tại hàm lượng HTMgAl 3% các vùng trên mẫu đều có sự phân tán tốt và đồng đều nhất. Điều này sẽ làm cho vật liệu tổ hợp PVC/HTMgAl có cấu trúc đặc khít và bền vững hơn dưới tác dụng của lực. Tại hàm lượng 5%, một số vùng xuất hiện sự kết đám của các hạt HT trong nền PVC. Điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả đặc trưng tính chất cơ học của vật liệu đã thu được ở trên. Do sự tập trung từng cụm của những hạt vô cơ thêm vào với hàm lượng quá cao đã làm giảm đáng kể các tính chất cơ học của vật liệu, đặc biệt ở độ bền kéo.

4. KẾT LUẬN

Vật liệu compozit PVC/HTMgAl có mô-men xoắn và thời gian trộn nóng chảy cao hơn so với vật liệu PVC. Sự có mặt của HTMgAl làm tăng độ bền kéo của vật liệu compozit PVC/HTMgAl so với PVC.

Các hạt nano HTMgAl có khả năng phân tán tốt trên nền PVC và cải thiện được tính chất bền kéo của vật liệu, tăng 24,57 - 31,52% khi so sánh với PVC ban đầu ở cùng điều kiện. Với hàm lượng 3% thời gian nóng chảy là cao nhất với 181 (giây), nhiệt độ là 217°C và giá trị mô men xoắn là 14,6Nm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. M. A. Ulibari, I. Pavlovic, C. Barriga, M. C. Hermosin, J. Cornejo, 2001. *Adsorption of anionic species on HTe- like compounds: effect of interlayer anion and crystallinity*. Applied Clay Science 18 17-27.
- [2]. M.A. Ulibari, I. Pavlovic, C.Barriga, M.C. Hermosin, J. Cornejo, 1995. *HTe-like compounds as potential sorbents of phenols from water*. Applied Clay Science 10 131-145.
- [3]. S. Miyata, 1980. *Physico-chemical properties of synthetic HTes in relation to composition*. Clays and Clay Minerals 28(1) 50-56.
- [4]. Lida Wang, Kaiyue Zhang, Haoran He, Wen Sun, Qiufeng Zong, Guichang Liu, 2013. *Enhanced corrosion resistance of MgAl HTe conversion coating on aluminum by chemical conversion treatment*. Surface and Coatings Technology 235 484 - 488.
- [5]. Shichang LV, Wei Zhou, Hui Miao, Wenfang Shi, 2009. *Preparation and properties of polymer/LDH nanocomposite used for UV curing coatings*. Progress in Organic Coatings 65 450-456.
- [6]. S.K. Poznyak, J. Tedim, L.M. Rodrigues, A.N. Salak, M.L. Zheludkevich, L.F.P. Dick, M.G.S. Ferreira, 2015. *Novel inorganic host layered double hydroxides intercalated with guest organic inhibitors for anticorrosion applications*. ACS Applied Materials & Interfaces 7(45) 25180- 25192.
- [7]. Z. Yang, H. Fischer, J. Cerezo, J. M. C. Mol, R. Polder, 2016. *Modified hydrotalcites for improved corrosion protection of reinforcing steel in concrete - preparation, characterization, and assessment in alkaline chloride solution*. Materials and corrosion 67(7) 721-738).

[8]. Nguyen Duy Toan, Tran Thi Thanh Van, Do Quang Tham, Nguyen Vu Giang, Nguyen Thuy Chinh, Thai Hoang, 2017. *Che tạo và khảo sát tính chất của vật liệu compozit PVC/hon hop than đen va tro bay bien tinh*. Vietnam Journal of Chemistry, 55(1) 86-90.

[9]. Tran Dai Lam, 2017. *Các phương pháp phân tích hóa lý vật liệu*. Publishing House for Science and Technology, Hanoi.

AUTHORS INFORMATION

**Dam Xuan Thang¹, Nguyen Quang Tung¹, Ngo Thuy Van¹,
Nguyen Thi Dieu Linh²**

¹Hanoi University of Industry

²Institute for Tropical Technology, Vietnam Academy of Science and Technology