

TỔNG HỢP NANOSILICA VÀ VẬT LIỆU NANOCOMPOZIT EVA/SILICA CÓ SỬ DỤNG CHẤT TRỢ TƯƠNG HỢP EVAgMA

Thái Hoàng*, Nguyễn Thủy Chinh, Nguyễn Thị Thu Trang, Vũ Quốc Mạnh

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

Đến Tòa soạn 11-11-2011

Abstract

Silica nanoparticles were prepared from tetraethoxysilane (TEOS) in ethanol solvent by sol-gel method with alkaline catalyst. The IR spectrum of silica nanoparticles shows that they were successfully prepared through strong peaks characterizing the stretching and bending vibration of Si-O group. Silica nanoparticles were formed in sphere shape with the average size particle about 50-100 nm (as shown in FESEM image). The X-Ray diffraction (XRD) pattern exhibits silica nanoparticles are amorphous. With the above characteristics, silica nanoparticles are suitable to use as reinforcement for ethylene vinyl acetate (EVA) copolymer. The obtained results of rheological and thermal properties of EVA/silica nanocomposites proved that the dynamic storage modulus and thermal stability of EVA were remarkable enhanced by using nanosilica. Specially, addition of ethylene vinyl acetate copolymer grafted maleic anhydride (EVAgMA) as a compatibilizer into EVA/silica nanocomposites, the above properties of the nanocomposites are significantly increased.

1. MỞ ĐẦU

Silica hay còn gọi là silic dioxit (SiO_2) là một trong những chất gia cường hiệu quả, được sử dụng phổ biến trong vật liệu polyme composit. Các hạt silica có thể tồn tại ở dạng tinh thể (thạch anh, tridymit và cristobalit) hay vô định hình giống thủy tinh. Ở nhiệt độ thường, vật liệu silica dạng thủy tinh tạo nên khối rắn có dạng xác định, đôi khi có độ bền cơ học cao, độ cứng lớn... [1]. Có thể điều chế các hạt silica bằng phương pháp sol-gel [2-6] và phụ thuộc vào dung môi, xúc tác, nhiệt độ, pH, các hạt silica thu được có kích thước khác nhau, từ vài chục nanomet đến vài micromet. Zukoski và đồng nghiệp đã tổng hợp được hạt nano silica có kích thước từ 20-800 nm bằng việc thủy phân tetraethoxysilan (TEOS) trong dung dịch etanol với xúc tác bazơ (dung dịch NH_3) [2]. Branda đã tổng hợp silica từ TEOS và 3-aminopropyl triethoxysilan [5]. Roquemalherbe và Marquez đã tổng hợp silica theo phương pháp của Stöber sử dụng hỗn hợp etanol và metanol (Stöber chỉ sử dụng etanol). Các hạt nanosilica tổng hợp được có đường kính 200-450 nm [6]. Các nghiên cứu trên chưa đề cập đến cấu trúc tinh thể của silica cũng như ứng dụng của silica làm chất gia cường cho copolymer etylen vinyl axetat (EVA) với sự có mặt của chất tương hợp EVA ghép anhydrit maleic (EVAgMA). Chính vì vậy, công trình này đã nghiên cứu tổng hợp các hạt nanosilica, đồng thời sử dụng chính các hạt silica này làm chất gia cường cho EVA với chất tương hợp EVAgMA

để làm tăng khả năng phân tán và tương tác giữa EVA và nanosilica. Phổ hồng ngoại, kích thước hạt và cấu trúc tinh thể của các hạt silica, tính chất lưu biến và tính chất nhiệt của vật liệu nanocomposit EVA/EVAgMA/silica đã được thảo luận một cách chi tiết.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu và hóa chất

Tetraethoxysilan (TEOS) là sản phẩm của Merck Co. (Đức) với độ tinh khiết 98%. Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (99,7%), dung dịch amoniac (NH_3OH) (25%) là sản phẩm của Trung Quốc. Copolymer etylen vinyl axetat (EVA) ở dạng hạt với hàm lượng VA 18%, khối lượng riêng $0,93 \text{ g.cm}^{-3}$, chỉ số chảy (MFI) $3,5\text{g}/10\text{phút}/190^\circ\text{C}/2,16 \text{ kg}$ được cung cấp bởi Hàn Quốc. EVA ghép 5% anhydrit maleic, MA (EVAgMA) là sản phẩm thương mại của Hàn Quốc.

2.2. Tổng hợp hạt nanosilica [2-6]

Dựa vào các kết quả khảo sát về thể tích dung môi, thời gian tạo mẫu, cũng như pH của dung dịch (không trình bày ở đây) đã rút ra điều kiện thích hợp để chế tạo các hạt nanosilica là tỉ lệ theo thể tích $\text{TEOS}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3\text{OH}$ là $5/30/1/1$. Cách làm như sau: Lấy chính xác 50 ml dung dịch TEOS cho vào bình cầu đựng 300 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Khuấy dung dịch trên máy khuấy từ trong 30 phút. Thêm từ từ 10 ml

nước cất vào dung dịch trên và tiếp tục khuấy dung dịch thêm 30 phút. Sau đó thêm từng giọt dung dịch NH_4OH (10 ml) thu được $\text{pH} = 8$. Tiếp tục khuấy mạnh dung dịch trong 20 phút để hình thành sol. Dùng khuấy, để bay hơi dung môi tự nhiên trong 48 giờ để làm già sol, sau đó sấy mẫu trong tủ sấy có dòng lưu không khí ở 150°C trong 5 giờ và sấy chân không ở 120°C trong 3 giờ.

2.3. Chế tạo mẫu nanocompozit EVA/EVAgMA/silica

Chế tạo mẫu composit EVA/1,5% silica (viết gọn là ESC) và EVA/5% EVAgMA/1,5% silica (viết gọn là EMSC) được tiến hành như sau: Cân chính xác 2 g EVA (hoặc hỗn hợp 1,9 g EVA và 0,1 g EVAgMA) hòa tan trong 50 ml dung môi xylene ở 70°C trong 1 giờ, đồng thời trong cùng thời gian này tiến hành phân tán các hạt silica được tổng hợp ở trên trong dung môi etanol (theo lượng tính toán trước). Sau 1 giờ, đưa hỗn hợp chứa silica vào dung dịch EVA và tiếp tục khuấy hỗn hợp trong 2 giờ để thu được dung dịch đồng nhất. Tiếp theo, tạo màng từ dung dịch trên khay kính và để bay hơi dung môi tự nhiên trong 48 giờ, sau đó sấy mẫu trong tủ sấy chân không trong 3 giờ ở 70°C .

Các mẫu EVA và EVA/5% EVAgMA (viết gọn là EM) được chế tạo trong điều kiện tương tự như mô tả ở trên.

2.4. Các phương pháp và thiết bị nghiên cứu

Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) được ghi bởi máy phổ Fourier Nexus (Mỹ).

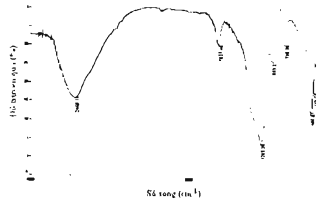
Ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) được chụp trên máy S-4800 SEM (Hitachi, Japan).

Gián đồ nhiễu xạ tia X (XRD) được ghi trên thiết bị Siemens D500 (Đức).

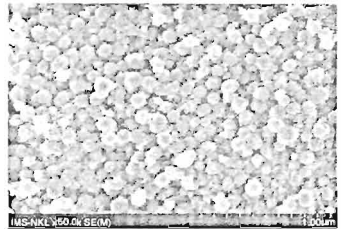
Tính chất lưu biến của mẫu được đo trên máy lưu biến C-VOR 150 của hãng Bohlin (Anh).

Tính chất nhiệt được đo trên máy DTG-60H của hãng Shimadzu (Nhật Bản).

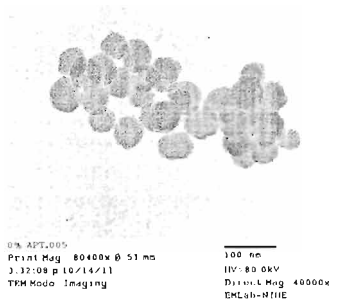
tương ứng với dao động hóa trị bất đối xứng, dao động hóa trị đối xứng và dao động biến dạng của nhóm Si-O. Liên kết dao động hóa trị tại bước sóng 954 cm^{-1} tương ứng với nhóm Si-OH. Như vậy, các hạt nanosilica tổng hợp được có độ tinh khiết cao.



Hình 1: Phổ IR của các hạt nanosilica



Hình 2. Ảnh FESEM của các hạt nanosilica



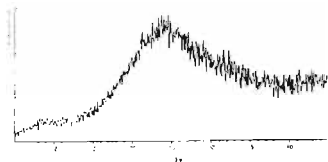
Hình 3: Ảnh TEM của các hạt nanosilica

Ảnh FESEM (hình 2) và ảnh TEM (hình 3) cho thấy các hạt nanosilica có dạng hình cầu, kích thước khá đồng đều, khoảng 40-70 nm.

3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Các đặc trưng của hạt nanosilica được tổng hợp từ TEOS

Phổ IR của các hạt silica tổng hợp từ TEOS với các tác base được trình bày trên hình 1. Các pic đặc trưng cho các nhóm chức trong silica xuất hiện rõ trên phổ IR. Pic rộng ở vùng $3000\text{-}3750\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với dao động hóa trị của nhóm -OH và H_2O (ẩm) trong mẫu. Pic ở 1637 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng của H_2O . Pic nhọn, mạnh ở 1100 cm^{-1} , pic yếu ở 797 cm^{-1} và pic mạnh ở 460 cm^{-1}



Hình 3: Giản đồ XRD của nanosilica

Giản đồ XRD của các hạt nanosilica được chế tạo bằng phương pháp sol-gel với xúc tác bazơ được trình bày trên hình 3. Trên giản đồ XRD của nanosilica chỉ xuất hiện 1 pic rộng ở góc $2\theta = 23,5^\circ$ chứng tỏ các hạt nanosilica hình thành ở dạng vô định hình, chưa kết tinh. So với silica kết tinh, silica vô định hình có nhiều ưu điểm hơn như không độc và có thể tương tác tốt hơn với polyme hữu cơ [8].

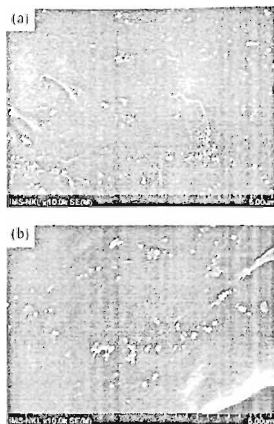
3.2. Các đặc trưng của vật liệu nanocompozit EVA/EVAgMA/silica

Bảng 1 trình bày số sóng của các pic đặc trưng cho một số nhóm nguyên tử trong EVA, EM, ESC và EMSC. Số sóng của các pic đặc trưng cho nhóm C=O, C-O và Si-O trên phổ IR của ESC và EMSC có sự dịch chuyển từ 1-3 cm^{-1} so với các pic tương ứng trên phổ IR của EVA và silica. Vật liệu nanocompozit EVA/silica sử dụng EVAgMA có sự dịch chuyển số sóng nhiều hơn. Sự dịch chuyển này là do EVAgMA đóng vai trò của một chất tương hợp, phân EVA trong EVAgMA dễ dàng trộn lẫn với nền EVA, còn phần phân cực MA dễ dàng tương tác với các hạt nanosilica, dẫn tới sự hình thành các liên kết hidro và tương tác lưỡng cực giữa các nhóm phân cực C=O, C-O với các nhóm OH trên bề mặt hạt nanosilica. Chính các tương tác này góp phần cải thiện khả năng phân tán và một số tính chất của vật liệu nanocompozit.

Bảng 1 Số sóng đặc trưng của các nhóm nguyên tử trên phổ IR của EVA, EM, ESC và EMSC

Mẫu	Số sóng đặc trưng, cm^{-1}			
	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C-O}}$	$\nu_{\text{Si-O}}$	$\delta_{\text{Si-O}}$
EVA	1738,18	1242,40	-	-
EM	1737,92	1242,69	-	-
ESC	1736,93	1241,84	799,43	461,12
EMSC	1737,14	1241,51	723,58	457,95

Để nghiên cứu ảnh hưởng của chất tương hợp EVAgMA đến sự phân tán của nanosilica trong nền EVA, cấu trúc bề mặt vật liệu nanocompozit ES và EMS được quan sát trên ảnh FESEM có độ phóng đại 10.000 lần (hình 4).



Hình 4: Ảnh FESEM của vật liệu nanocompozit ESC (A) và EMSC (B)

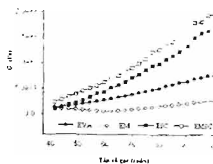
Quan sát hình 4A ta thấy các hạt nanosilica phân tán trong nền EVA không đồng đều, các hạt có kích thước phân bố trong khoảng 80-100 nm, đồng thời xuất hiện những hạt kết tụ kích thước lên tới 500 nm. Sự kết tụ là do các hạt silica có năng lượng bề mặt lớn, đồng thời các nhóm silanol trên bề mặt có khả năng hình thành các liên kết hidro liên phân tử, do vậy chúng có xu hướng kết tụ với nhau [7-9].

Sự có mặt của chất tương hợp EVAgMA đã cải thiện độ phân tán và khả năng tương tác của silica trong nền EVA (như quan sát trên hình 4B). Do đó, các hạt silica phân tán đồng đều hơn với kích thước trung bình khoảng 50-100 nm. Sự phân tán các hạt nanosilica trong nền EVA sẽ ảnh hưởng trực tiếp đến tính chất lưu biến và tính chất nhiệt của vật liệu nanocompozit EVA/silica.

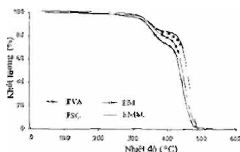
Hình 5 thể hiện sự phụ thuộc của mô đun trữ động học (G') vào tần số góc của các mẫu EVA, EM, ESC và EMSC.

Quan sát hình 5 nhận thấy trạng thái biến dạng của các mẫu composit là tương đối giống với trạng thái biến dạng của nền EVA ban đầu. Mỗi liên hệ này được gọi là "trạng thái rắn", phản ánh tương tác mạnh và sự kết dính của giữa hạt silica và polyme

nền. Trạng thái rắn chủ yếu là do sự hình thành mạng vật lý của các hạt silica tại hàm lượng tương đối thấp của chúng, các hạt silica đã phân tán vào polyme nền và tương tác với polyme nền nên có thể cải thiện đáng kể giá trị G' . Mặt khác, sự hồi phục polyme có thể bị cản trở bởi tương tác bao vây (block) của hạt silica, do đó sự linh động của các đại phân tử polyme giảm [10, 11]. Khi đưa chất tương hợp EVA g MA vào vật liệu nền EVA và ESC, giá trị G' của mẫu EM giảm so với nền EVA, tuy nhiên giá trị G' của mẫu EMSC lại lớn hơn so với nền EVA, EM và ESC. Điều này cho thấy, EVA g MA đã cải thiện khả năng tương tác và phân tán của nanosilica trong nền EVA, do đó mẫu EMSC có giá trị G' cao nhất, chứng tỏ khi có mặt EVA g MA, các hạt silica đã tương tác mạnh với nền EVA nhờ các tương tác vật lý. Các kết quả này cũng tương tự với vật liệu nanocomposit EVA/silan và EVA/silica công bố ở [9, 12].



Hình 5: Sự phụ thuộc của G' vào tần số góc (ω) của các mẫu EVA, EM, ESC và EMSC



Hình 6: Giảm độ TGA của EVA, EM, ESC và EMSC

Bảng 2: Các đặc trưng TG của EVA, EM, ESC và EMSC

Mẫu	T_b , °C	T_{max1} , °C	T_{max2} , °C	Khối lượng còn lại ở, %		
				350°C	400°C	450°C
EVA	269,30	351,28	446,51	86,35	72,72	28,04
EM	276,00	353,91	455,81	90,01	78,72	41,45
ESC	283,70	351,45	468,02	90,10	83,14	62,73
EMSC	291,50	354,02	467,02	91,10	84,34	64,10

T_b : Nhiệt độ bắt đầu phân hủy

T_{max} : Nhiệt độ tại đó tốc độ phân hủy đạt cực đại

Hình 6 và bảng 2 trình bày giảm độ phân tích nhiệt khối lượng (TGA) và các đặc trưng TG của EVA, EM, ESC và EMSC. Quan sát hình 6 ta thấy, quá trình mất khối lượng của EVA và vật liệu composit nền EVA xảy ra qua 2 bước. Bước 1 là quá trình deacetyl hóa EVA tách ra axit axetic, tiếp theo là quá trình đứt mạch hydrocacbon (thể hiện 2 giá trị T_{max} trên bảng 2) [13]. Đường TG của EVA và EM nằm phía dưới các đường TG của vật liệu ESC và EMSC cho thấy các hạt nanosilica đã cải thiện độ bền nhiệt của EVA. Các hạt nanosilica là oxit vô cơ bền nhiệt, khi phân tán vào nền EVA, các hạt này tạo thành bộ khung vững chắc trong nền EVA, làm tăng độ bền nhiệt của EVA. Đường TG của EM và EMSC nằm phía trên đường TG của EVA và ESC. Điều đó chứng tỏ độ bền nhiệt của EVA và vật liệu nanocomposit được cải thiện khi có chất tương hợp EVA g MA. Nguyên nhân có thể do sự hình thành các tương tác vật lý giữa EVA g MA và silica. Do các hạt nanosilica phân tán vào nền EVA đồng đều hơn với kích thước nhỏ hơn (như quan sát trên ảnh FESEM) nên có khả năng bảo vệ polyme nền khỏi tác dụng của nhiệt độ cao tốt hơn. Từ các số liệu ở bảng 2, ta thấy nhiệt độ bắt đầu phân hủy, nhiệt độ tại đó tốc độ phân hủy đạt cực đại (ở cả 2 giai đoạn) và khối

lượng còn lại ở cùng một nhiệt độ khảo sát của vật liệu EMSC đều lớn hơn so với nền EVA và ESC

4. KẾT LUẬN

1. Bằng phương pháp sol-gel đã tổng hợp được các hạt nanosilica từ TEOS với xúc tác bazơ, các hạt silica hình thành ở dạng vô định hình, kích thước hạt trung bình khoảng 50 - 100 nm.
2. Nanosilica làm tăng mô đun trữ động học và độ bền nhiệt của EVA.
3. Chất tương hợp EVA g MA có thể cải thiện khả năng phân tán và tương tác của nanosilica với nền EVA, do đó góp phần tăng đáng kể giá trị mô đun trữ động học và độ bền nhiệt của vật liệu nanocomposit EVA/silica.

Lời cảm ơn: Công trình được hoàn thành với sự tài trợ của Quỹ phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia, mã số 104-04-2010-02

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Hoàng Nhâm. *Hóa học vô cơ*, tập 2 Nxb. Giáo dục (2006)

1. G. Bogush, M. A. Tracy, C. F. Zukoski IV, *Dispersion of monodisperse silica particles: control of size and mass fraction*, *J. Non-Cryst. Solids*, **104**, 95-106 (1988).
2. Yangyang Sun, Zhuqing Zhang, C. P. Wong, *Study on mono-dispersed nano-size silica by surface modification for underfill applications*, *Journal of Colloid and Interface Science*, **292**, 436-444 (2005).
3. Xiaohong Li, Zhi Cao, Zhijun Zhang, Hongxin Dang, *Surface-modification in situ of nano-SiO₂ and its structure and tribological properties*, *Applied Surface Science*, **252**, 7856-7861 (2006).
4. F. Branda, B. Silvestri, G. Luciani, A. Costantini, *The effect of mixing alkoxydes on the Stober particles size*, *Colloids Surf.*, **299**, 252-255 (2007).
5. R. Roque-Mallherbe, J. Marquez, *Synthesis and characterization of silica microsphere-based mesoporous materials*, *Mater. Sci. Semicond Process.*, **7**, 467-469 (2004).
6. Morteza Sadeghi, Ghader Khanbabaei, Amir H. Saccdi Dehaghani, Mohammad Sadeghi, Mohammad A. Aravanda, Mohammad Akbarzadeh, Somaieh Khatti, *Gas permeation properties of ethylene vinyl acetate-silica nanocomposite membranes*, *Journal of Membrane Science*, **322**, 423-428 (2008).
7. P. Cassagnau, *Payne effect and shear elasticity of silica-filled polymers in concentrated solutions and in molten state*, *Polymer*, **44**, 2455-2462 (2008).
8. J. Krucnate, R. Tongpool, P. Kongrat, *Rheological Characteristics of Ethylene Vinyl Acetate (EVA)/Silane Nanocomposites*, *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, **23**, 227-230 (2009).
9. G. M. Ravanagh, S. B. R. Murphy, *Rheological characterization of polymer gels*, *Polymer Science*, **23**, 533-562 (1998).
10. A. Dorigato, A. Pegorotti, A. Penati, *Linear low-density polyethylene/silica micro- and nanocomposites: dynamic rheological measurements and modelling*, *EXPRESS Polymer Letters*, **4**(2), 115-129 (2010).
11. P. Cassagnau, F. Mélis, *Non-linear viscoelastic behavior and modulus recovery in silica filled polymers*, *Polymer*, **44**, 6607-6615 (2003).
12. M. Zanetti, G. Caminoa, R. Thoman, R. Mu Elhaupt, *Synthesis and thermal behaviour of layered silicate - EVA nanocomposites*, *Polymer*, **42**, 4501-4507 (2001).

Liên hệ: Thái Hoàng

Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam
Số 18, Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Cầu Giấy, Hà Nội
e-mail: thoang@vnd.vast.ac.vn