

Ảnh hưởng hàm lượng khoáng talc và khả năng tương tác pha đến tính chất cơ lý và độ dẫn nhiệt của vật liệu composit trên cơ sở polypropylen

Nguyễn Việt Dũng*, Ngô Kế Thế, Nguyễn Văn Thủy,
Nguyễn Thị Ngọc Tú, Trần Thu Trang, Phạm Thị Lánh

Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Nhận ngày 04 tháng 7 năm 2016

Chỉnh sửa ngày 23 tháng 8 năm 2016; Chấp nhận đăng ngày 01 tháng 9 năm 2016

Tóm tắt: Tính chất cơ lý và độ dẫn nhiệt của vật liệu composit trên cơ sở nhựa nhiệt dẻo polypropylen với chất độn khoáng talc (với các hàm lượng 10%, 30% và 50% khối lượng) đã được nghiên cứu. Bên cạnh khoáng talc ban đầu, ảnh hưởng của hai loại hợp chất biến đổi bề mặt chất độn bao gồm aminopropyltriethoxysilan và vinyltrimetoxysilan cũng đã được xác định. Kết quả cho thấy rằng, quá trình biến đổi bề mặt giúp cho các hạt chất độn phân bố đồng đều hơn, hạn chế các lỗ trống xuất hiện giữa bề mặt chất độn và chất nền. Môđun đàn hồi của vật liệu tăng đơn điệu theo hàm lượng chất độn. Chất độn khoáng talc gia tăng độ bền kéo đứt của vật liệu và đạt giá trị lớn nhất ở hàm lượng 30% (đạt giá trị 38,36 Mpa), trong khi độ giãn dài khi đứt giảm mạnh khi chất độn được đưa vào. Khoáng talc đã có tác dụng gia tăng hệ số dẫn nhiệt của vật liệu nền polypropylen từ 0,28 W/mK lên đến 1,07 W/mK ở hàm lượng 50% chất độn.

Từ khóa: Polypropylen, talc, tính chất cơ lý, độ dẫn nhiệt.

1. Tổng quan

Polypropylen (PP) là một trong những polyme bán tinh thể được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi nhất trong thực tế do điều kiện gia công thuận lợi cũng như tính chất biến đổi trong một khoảng rộng [1]. Tuy nhiên, hệ số dẫn nhiệt thấp đang là rào cản lớn nhất để có thể ứng dụng vật liệu polyme nói chung và PP nói riêng trong các lĩnh vực như là vật liệu dẫn nhiệt [2]. Phương pháp đưa các chất độn gia cường vào vật liệu

polyme là phương pháp thông dụng để cải thiện khả năng dẫn nhiệt của vật liệu.

Talc là khoáng chất vô cơ có công thức hóa học $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Với cấu trúc hình thái dẹt dẹt, bột khoáng talc có nhiều lợi thế khi được sử dụng làm chất độn cho các vật liệu polyme, đặc biệt là PP. Từ năm 2010, Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã chủ trì một đề tài cấp nhà nước về khai thác và chế biến khoáng chất talc vùng Thanh Sơn, Phú Thọ. Các nhà khoa học của Việt Nam đã cùng với một số nhà khoa học của Pháp tiến hành phân tích và đánh giá tính chất cũng như khả năng ứng dụng của chúng [3]. Kết quả cho thấy rằng không chỉ có

* Tác giả liên hệ. ĐT.: 84-914035533
Email: dungnv@ims.vast.ac.vn

trữ lượng lớn, nguồn nguyên liệu này còn đáp ứng được các yêu cầu sử dụng trong các lĩnh vực vật liệu polyme và hóa, mỹ phẩm. Nghiên cứu này, là một trong những nghiên cứu bước đầu ở Việt Nam nhằm đánh giá khả năng ứng dụng của khoáng talc sẵn có trong nước trong lĩnh vực vật liệu polyme composit.

2. Thực nghiệm

2.1. Nguyên vật liệu

Polypropylen sử dụng trong đề tài là loại isotactic polypropylen, là sản phẩm thương

mại do hãng Chemopetrol, Hàn Quốc sản xuất. Các vật liệu ở dạng hạt, tỷ trọng 0,94-0,95 g/cm³.

Hai loại hợp chất silan được sử dụng trong đề tài là sản phẩm thương mại của hãng Dow Corning (Mỹ): Aminopropyltriethoxysilan (viết tắt: amin silan): NH₂-CH₂-CH₂-CH₂-Si(OC₂H₅)₃ và Vinyltrimetoxysilan (viết tắt: vinyl silan): CH₂=CH-Si(OCH₃)₃.

Khoáng talc có nguồn gốc từ Thanh Sơn, tỉnh Phú Thọ với thành phần chủ yếu là các oxit kim loại được thống kê trong bảng 1.

Bảng 1: Thành phần hóa học bột khoáng talc Thanh Sơn

STT	1	2	3	4	5	6	7	8
Thành phần	SiO ₂	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Mất khi nung
Hàm lượng (%)	61,80	28,50	0,22	0,19	0,15	0,02	0,15	8,51

2.2. Phương pháp nghiên cứu

a. Phương pháp chế tạo mẫu

Chất độn khoáng talc được biến đổi bề mặt bằng hai loại hợp chất silan khác nhau bao gồm amin silan (sản phẩm biến đổi được ký hiệu là T2A) và vinyl silan (sản phẩm biến đổi được ký hiệu là T2V). Chi tiết quá trình biến đổi bề mặt khoáng talc bằng các hợp chất silan được chúng tôi trình bày trong báo cáo đã công bố [4].

Quá trình đồng nhất PP và bột khoáng talc (có và không có biến đổi bề mặt) được thực hiện bằng phương pháp trộn tạo hạt trên thiết bị ép đùn hai trục vít của hãng Leistritz tại trung tâm Polyme, trường Đại học Bách Khoa Hà Nội. Hàm lượng chất độn lần lượt chiếm 10%, 30% và 50%

b. Phương pháp xác định tính chất vật liệu

Hình thái bề mặt gãy của vật liệu được xác định trên kính hiển vi điện tử quét phân giải cao (FE-SEM), trên thiết bị Hitachi S-4800 tại phòng thí nghiệm trọng điểm, Viện khoa học vật liệu.

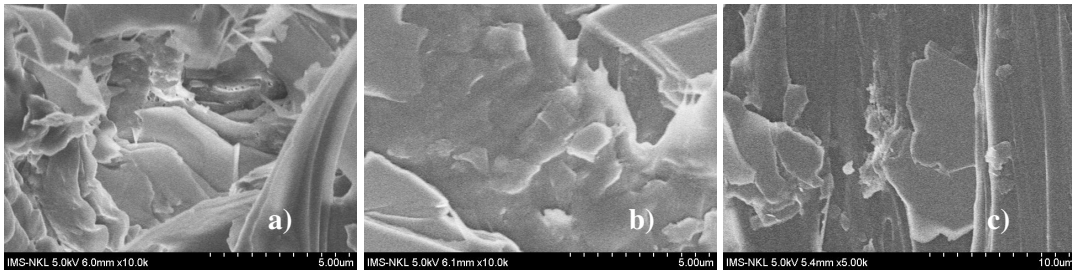
Tính chất cơ giãn dài của các mẫu vật liệu PP và composit được xác định trên thiết bị GOTECH AI-7000-M, cảm biến lực 20 kN tại Phòng Nghiên cứu Vật liệu Polyme & Composit, Viện Khoa học Vật liệu.

Hệ số dẫn nhiệt của vật liệu được xác định tại Phòng Nghiên cứu vật liệu chống cháy, Viện Khoa học Công nghệ Xây dựng theo tiêu chuẩn ASTM C-518.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Quan sát hình thái tương tác pha

Để tăng cường khả năng tương tác pha với chất nền PP, bột khoáng talc được biến đổi bề mặt bằng hai hợp chất silan khác nhau bao gồm vinyl silan và amin silan. Hình 1 thể hiện ảnh SEM bề mặt gãy mẫu vật liệu composit của PP chứa 30% chất độn khoáng talc với những khả năng tương tác pha khác nhau.

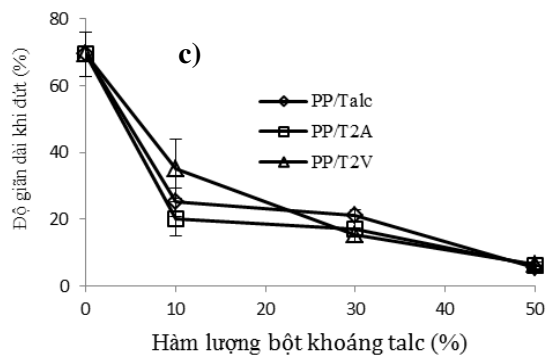
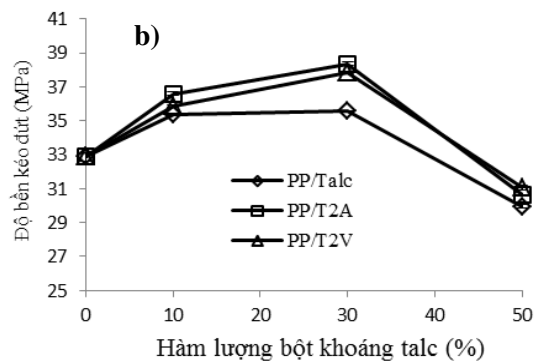
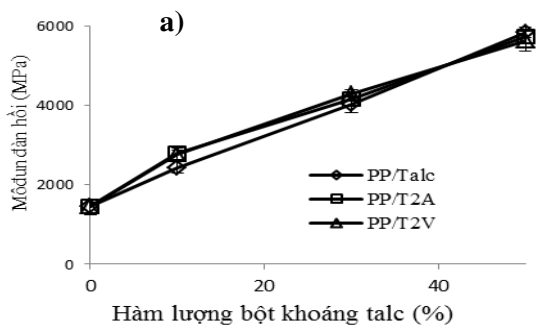


Hình 1. Ảnh SEM của vật liệu PP chứa 30% bột khoáng talc không được biến đổi bề mặt (a), bột khoáng talc biến đổi bề mặt với amin silan (b) và bột khoáng talc biến đổi bề mặt với vinyl silan (c).

Hình 1-a cho thấy trong trường hợp không được biến đổi bề mặt, các phiến talc phân tán không đồng đều trong chất nền. Ảnh SEM cũng cho thấy sự tồn tại của các lỗ trống giữa các phiến talc với chất nền PP. Khi bột khoáng talc được biến tính bề mặt bằng các hợp chất silan, khả năng phân tán của chúng trong chất nền polyme trở nên đồng đều hơn (hình 1-b và 1-c). Chất nền polyme bám dính lên bề mặt chất độn cũng như không còn thấy xuất hiện các lỗ trống giữa chất độn và chất nền.

3.2. Tính chất cơ giãn dài

Hình 2 biểu diễn các tính chất cơ lý bao gồm môđun đàn hồi, độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt của các vật liệu composit.



Hình 2. Tính chất cơ của vật liệu composit trên cơ sở PP và khoáng talc.

Trong hầu hết các trường hợp, khi đưa các chất độn vô cơ vào trong chất nền polyme, độ cứng được xác định thông qua môđun đàn hồi của vật liệu đều tăng theo hàm lượng chất độn được đưa vào. Điều này là do thực tế rằng độ cứng của hầu hết các loại chất độn đều cao hơn độ cứng của pha nền hữu cơ. Như có thể quan

sát thấy trên hình 2-a, môđun đàn hồi của các mẫu vật liệu composit tăng tuyến tính theo hàm lượng khoáng talc (chưa được biến đổi bề mặt) được đưa vào trong chất nền. Kết quả cũng chỉ ra môđun đàn hồi của các mẫu vật liệu chứa bột khoáng talc được biến đổi bề mặt bằng các tác nhân ghép nối silan cũng tăng một cách đơn điệu theo hàm lượng chất độn. Từ kết quả này có thể thấy các tác nhân ghép nối vinyl silan và amin silan không ảnh hưởng nhiều đến môđun đàn hồi hay độ cứng của vật liệu.

Không giống như nhiều chất độn micro thông thường, bột khoáng talc có khả năng gia tăng độ bền kéo đứt cho chất nền PP (hình 2-b). Khi bột khoáng talc được đưa vào vật liệu, độ bền kéo đứt tăng dần và đạt giá trị lớn nhất ở hàm lượng khảo sát 30%, ở trên hàm lượng này giá trị độ bền kéo đứt giảm nhanh. Xu hướng tương tự cũng được ghi nhận khi bột khoáng talc được biến đổi bề mặt. Độ bền kéo đứt của các mẫu vật liệu composit chứa bột khoáng talc được biến đổi bề mặt cao hơn mẫu bột talc không được biến đổi bề mặt ở các hàm lượng tương ứng. Điều này chứng tỏ khả năng tương tác pha tốt hơn đã ảnh hưởng tích cực đến độ bền kéo đứt của vật liệu.

Isotactic polypropylen bản thân nó là một loại vật liệu đa hình có thể kết tinh trong 3 loại tinh thể khác nhau bao gồm đơn tà (α), lục giác

(β) và tam tà (γ) [5]. Các sản phẩm PP thương mại ở điều kiện chuẩn thường kết tinh dưới dạng α . Tuy nhiên trong một vài trường hợp cũng có thể xuất hiện một dạng tinh thể dạng thấp của pha β . Có nhiều báo cáo đã cho biết độ bền của pha β cao hơn nhiều so với pha α [6-7]. Mặt khác, một số tài liệu cũng đã chứng minh được sự xuất hiện của khoáng talc làm gia tăng sự có mặt của pha β trong tinh thể PP. Hàm lượng pha tinh thể này tăng dần và đạt giá trị cao nhất ở khoảng 30% bột khoáng talc. Điều này đã giải thích tại sao bột khoáng talc có tác dụng gia tăng độ bền kéo đứt của PP và đạt giá trị cao nhất ở hàm lượng 30% chất độn.

Độ giãn dài khi đứt đặc trưng cho độ giãn của các phân tử polyme và thường tỷ lệ nghịch với độ bền kéo đứt. Điều này có nghĩa rằng sự gia tăng độ bền kéo đứt thường dẫn đến sự suy giảm độ giãn dài khi đứt được ghi nhận trong kết quả đo ở hình 2-c.

3.3. Độ dẫn nhiệt

Các vật liệu polyme nói chung được biết đến là các vật liệu cách nhiệt với hệ số dẫn nhiệt thấp. Độ dẫn nhiệt của PP theo các tài liệu nằm trong khoảng 0,14 - 0,28 W/mK [2]. Kết quả đo hệ số dẫn nhiệt của các mẫu vật liệu được thể hiện như trong bảng 2.

Bảng 2: Hệ số dẫn nhiệt của các mẫu vật liệu composit trên cơ sở PP và khoáng talc

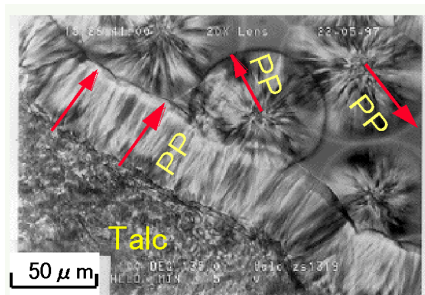
STT	Mẫu vật liệu	Tỷ lệ khối lượng	Chất biến đổi bề mặt	Hệ số dẫn nhiệt (W/mK)
1	PP	100	-	0,28
2	PP/talc	90/10	-	0,31
3	PP/talc	70/30	-	0,88
4	PP/talc	50/50	-	1,07
5	PP/T2V	70/30	Vinyl silan	0,79
6	PP/T2A	70/30	Amin silan	0,92

Xét ảnh hưởng của bột khoáng talc đến hệ số dẫn nhiệt của vật liệu có thể thấy rằng ở hàm lượng bột khoáng thấp (hàm lượng 10% bột

khoáng talc) hệ số dẫn nhiệt của vật liệu không có sự thay đổi đáng kể với hệ số dẫn nhiệt của mẫu vật liệu PP ban đầu và mẫu vật liệu chứa

10% bột khoáng talc lần lượt là 0,28 W/mK và 0,31 W/mK. Tuy nhiên, khi hàm lượng bột khoáng talc được tăng lên đến 30%, hệ số dẫn nhiệt của các mẫu vật liệu đo được tăng gấp 3 lần, đạt giá trị 0,88 W/mK và tiếp tục tăng đến 1,07 W/mK khi 50% bột khoáng talc được đưa vào vật liệu.

Rõ ràng, bột khoáng talc đã có ảnh hưởng tích cực khi làm gia tăng hệ số dẫn nhiệt của vật liệu PP ban đầu. Giải thích cho xu hướng tăng này của hệ số dẫn nhiệt, có thể nhận thấy sự tương đồng với các kết quả đo độ bền kéo đứt. Một số kết quả đã chứng minh bột talc có ảnh hưởng mạnh đến quá trình kết tinh lại của vật liệu khi làm gia tăng hàm lượng tinh thể beta có sự sắp xếp phân tử ở mức cao hơn tinh thể alpha có độ sắp xếp các phân tử thấp hơn nhưng chiếm phần lớn trong vật liệu. Mặt khác, có một số nghiên cứu đã nhận thấy sự tạo thành các cấu trúc trật tự của các phân tử PP trên bề mặt của các phiến talc được đưa vào [8]:



Hình 3. Sự sắp xếp các phân tử PP với sự có mặt của khoáng talc.

Như vậy, có thể nhận thấy mối liên hệ giữa sự gia tăng hệ số dẫn nhiệt của vật liệu với cấu trúc tinh thể của vật liệu PP. Nói rộng hơn, các chất polyme có cấu trúc tinh thể cao với sự sắp xếp chặt khít của các chuỗi phân tử giúp cho quá trình truyền nhiệt trong vật liệu dễ dàng hơn từ đó nâng cao hệ số dẫn nhiệt của vật liệu. Bên cạnh đó, ảnh hưởng của khả năng tương tác pha cũng được nhận thấy có ảnh hưởng đến khả

năng dẫn nhiệt của vật liệu, tuy nhiên ảnh hưởng này không rõ rệt.

4. Kết luận

Giống như hầu hết các chất độn vô cơ khác, bột khoáng talc gia tăng độ cứng hay mô đun đàn hồi của vật liệu. Trong khi đó, độ bền kéo đứt của vật liệu được tăng cường với sự có mặt của khoáng talc và đạt giá trị cực đại ở hàm lượng 30%. Khả năng tương tác pha tốt hơn trong trường hợp chất độn được biến đổi bề mặt giúp cải thiện độ bền kéo đứt so với trường hợp không được biến đổi bề mặt. Độ giãn dài khi đứt của các mẫu vật liệu giảm theo hàm lượng chất độn đưa vào.

Bột khoáng talc đã có tác dụng tăng cường hệ số dẫn nhiệt của mẫu vật liệu. Khi hàm lượng chất độn tăng, hệ số dẫn nhiệt tăng, đặc biệt ở hàm lượng trên 30%. Giá trị hệ số dẫn nhiệt của mẫu vật liệu cao nhất đạt được là 1,07 W/mK đối với mẫu vật liệu composit polypropylen chứa 50% bột khoáng talc.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu được thực hiện trong khuôn khổ đề tài cơ sở chọn lọc cấp Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam năm 2015, mã số CSCL01.15.

Tài liệu tham khảo

- [1] Karger - Kocsis J, editor, Polypropylene: an a-z reference, Dordrecht: Kluwer, 1999.
- [2] I.A. Tsekmes, R. Kochetov, P.H.F. Morshuis, J.J Smit, Thermal conductivity of polymeric composites: a review, 2013 IEEE International Conference on Solid Dielectrics, Bologna, Italy, June 30 – July 4 (2013) 678.

- [3] Angela Dumas, François Martin, The Ngo Ke, Hanh Nguyen Van, Dung Nguyen Viet, Vinh Nguyen Tat, Nam Kieu Quy, Pierre Micoud and Philippe de Parseval, The crystal-chemistry of Vietnamese talcs from the Thanh Son district (Phu Tho province, Vietnam), *Clay Minerals* 50 (2015) 607.
- [4] Ngô Kế Thế, Nguyễn Việt Dũng, Nguyễn Văn Thủy, Nguyễn Thị Ngọc Tú, Vũ Ngọc Hùng và Ngô Đức Tùng, Nghiên cứu biến đổi bề mặt khoáng talc bằng các hợp chất silan, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, 50(1A) (2012) 241.
- [5] Jiri Kotek, Ivan Kelnar, Josef Baldrian, Miroslav Raab, Tensile behaviour of isotactic polypropylene modified by specific nucleation and active fillers, *European Polymer Journal* 40 (2004) 679.
- [6] Varga J, Modification of isotactic polypropylene: preparation, structure, processing, properties and application, *J. Macromol. Sci. B.*, 41 (2002) 1121.
- [7] Kotek J., Raab M., Baldrian J., Grellmann W., The effect of specific beta-nucleation on morphology and mechanical behavior of isotactic polypropylene, *J. Appl Polym Sci*; 85 (2002) 1174.
- [8] Takao Nomura, Nano Composite TSOP, Toyota Motor Corporation, presentation, 1998

Effects of Talc Mineral Content and Interfacial Adhesion on Mechanical Properties and Thermal Conductivity of Composites Based on Polypropylene

Nguyen Viet Dung, Ngo Ke The, Nguyen Van Thuy,
Nguyen Thi Ngoc Tu, Tran Thu Trang, Pham Thi Lanh

Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology

Abstract: Mechanical properties and thermal conductivity of composites based on thermoplastic polypropylene with talc mineral filler (10, 30 and 50 vol. %) were studied. In addition to original talc mineral, effects of two surface modification agents consist of aminopropyltriethoxysilane and vinyltrimethoxysilane were also evaluated. The results showed that surface modification improving dispersion of filler particles in the polymer matrix. Young's modulus monotonically increased as a function of the filler content. The talc mineral filler increased tensile strength of composites and maximum value achieved at 30 vol. % (38,36 MPa), while strain at break strongly decreased with the introduction of filler. By the addition of talc mineral, the thermal conductivity of polypropylene was improved from 0,28 W/mK to 1,07 W/mK at 50 vol. % filler.

Keywords: Polypropylene, talc, mechanical properties, thermal conductivity.