

CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU NANO – COMPOSITE TỪ POLYESTER BẢO HÒA VÀ ĐẤT SÉT BIẾN TÍNH BẰNG POLY (ETHYLENE OXID)

Trần Duy Thành⁽¹⁾, Nguyễn Thị Kim Ngân⁽¹⁾, Nguyễn Đăng Mão⁽¹⁾, Đặng Tấn Tài⁽²⁾

(1) Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(2) Trung tâm kỹ thuật Chất dẻo và Cao su, Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

(Bài nhận ngày 10 tháng 02 năm 2012, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 27 tháng 03 năm 2012)

TÓM TẮT: Trong những năm gần đây vật liệu polymer nanocomposites đang là hướng nghiên cứu hấp dẫn, có nhiều hứa hẹn với các ưu điểm hơn hẳn các loại sản phẩm truyền thống khác. Đã có nhiều nhà khoa học nghiên cứu về loại vật liệu này và đã chứng minh rằng khi polymer nền được thêm vào một khối lượng nhỏ của đất sét, tính chất của vật liệu được tăng cường đáng kể. Bởi vì đất sét là hợp chất ưa nước, khó để phân tán vào nhựa nền có bản chất hữu cơ dưới vai trò chất gia cường, do đó khoáng sét cần được biến tính để trở nên thân hữu cơ hơn. Vì vậy trong nghiên cứu này, Poly (Ethylene oxid) được sử dụng như một chất biến tính mới thay thế các chất biến tính truyền thống khác là các muối Alkyl Ammonium hoặc Alkyl Phosphonium với nhiều hạn chế đã được phát hiện như bị phân hủy ở nhiệt độ cao tạo thành xúc tác phá hủy polymer, làm cho sản phẩm có màu... Để đánh giá hiệu quả biến tính của Poly (Ethylene oxid), đất sét biến tính được khảo sát cấu trúc bằng phổ XRD. Sau đó đất sét biến tính được sử dụng chế tạo vật liệu nanocomposite với nhựa nền Polyester bất bão hòa. Cấu trúc và tính chất của nanocomposite tạo thành được kiểm tra bởi các thiết bị kiểm tra XRD, TEM, TGA và máy kiểm tra tính chất cơ lý. Kết quả cho thấy cấu trúc đất sét đã chuyển thành trạng thái intercalated hoặc exfoliated trong vật liệu nanocomposite. Tính chất của vật liệu nanocomposite được cải thiện khá tốt khi hàm lượng đất sét sử dụng là 1phr.

Từ khóa: đất sét, nanocomposite; montmorillonite, Polyester không no.

MỞ ĐẦU

Vật liệu Polymer nanocomposites (PCNs) là một trong những hướng nghiên cứu tiềm năng để có thể tạo ra các loại vật liệu mới có nhiều tính chất thay đổi và vượt trội có thể ứng dụng thay thế các loại vật liệu truyền thống trong nhiều lĩnh vực khác nhau [1, 2]. Vật liệu PCNs trên cơ sở nhựa Polyester bất bão hòa và đất sét kích thước nano đã được nghiên cứu rộng rãi

bởi các nhà khoa học trên thế giới trong nhiều năm qua. Kết quả thu được cho thấy khi khoáng sét phân tán vào polymer nền tạo thành trạng thái exfoliated hoặc intercalated thì tính chất của vật liệu nanocomposite như độ bền kéo, độ bền uốn, khả năng chịu nhiệt và độ thấm khí... được cải thiện đáng kể [3 - 6]. Thời gian gần đây, khuynh hướng sử dụng các chất hoạt động bề mặt non-ion để biến tính đất sét

trở nên càng ngày càng phổ biến và có nhiều hứa hẹn [7-11]. Vì vậy trong nghiên cứu này chúng tôi sử dụng Poly (Ethylen Oxid) (PEO) như là một chất biến tính mới để thay thế các loại chất hoạt động bề mặt ion truyền thống là các muối Alkyl Ammonium hoặc Alkyl Phosphonium với nhiều hạn chế đã được phát hiện như bị phân hủy ở nhiệt độ cao tạo thành xúc tác phá hủy polymer, làm cho vật liệu có màu.... [12]. Vật liệu nanocomposite trên cơ sở nhựa Polyester bất bão hòa (UP) với khoáng sét biến tính PEO cũng được chế tạo bằng phương pháp dung dịch. Cấu trúc và tính chất của vật liệu thu được được phân tích thông qua phổ XRD, TEM, TGA và máy kiểm tra tính chất cơ lý....

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Vật liệu

Poly (Ethylen Oxid) (PEO), $M_n = 100.000$, được sử dụng như một chất biến tính non-ion được cung cấp bởi công ty Alrich (Đức). Đất sét (MMT) chưa biến tính có tên thương mại là N757 được cung cấp từ công ty Sud-chemie (Đức). Nhựa polyester bất bão hòa (UP) SHCP 268 BQT có hàm lượng Styren 32% được cung cấp từ công ty Highpolymer Chemical (Singapo). Wax 8 từ công ty Meguiar (USA) và Ethyl Methyl Keton Peroxide (MEKP) được cung cấp bởi công ty Akzo Nobel.

Phương pháp

Chế tạo đất sét biến tính bằng PEO bằng phương pháp nóng chảy

Biến tính bằng phương pháp nóng chảy kiểu nghiền ủ

Quá trình biến tính đất sét bằng PEO được thực hiện theo hai tỉ lệ N757: PEO là 10:3 và 10:5. Đầu tiên các khối lượng thích hợp của MMT và PEO được nghiền mịn bằng cối và chày trong 1 giờ để tạo ra hỗn hợp đồng nhất, tăng diện tích tiếp xúc giữa PEO và đất sét. Sau đó hỗn hợp được ủ nhiệt ở 90°C trong 8 giờ. Trong giai đoạn này PEO sẽ chảy ra và hấp phụ vào trong các khoang sét và làm mở rộng khoang. Đất sét sau khi biến tính được nghiền mịn trở lại, bảo quản bằng chất hút ẩm và được đặt trong một bình hút ẩm.

Biến tính bằng phương pháp nóng chảy kiểu trộn nóng chảy trên máy trộn kín hakee

Trong kiểu biến tính này đất sét và PEO cũng được nghiền mịn bằng cối và chày trong 1 giờ sau đó hỗn hợp được đưa vào máy trộn kín Hakee ở tốc độ 50 vòng /phút, nhiệt độ 90°C và thời gian 30 phút.

Biến tính bằng phương pháp nóng chảy kiểu trộn nóng chảy trên máy hakee và sau đó ủ nhiệt

Đất sét và PEO được nghiền mịn bằng cối và chày trong 1 giờ, tiếp theo tiến hành trộn nóng chảy trên máy Hakee theo các điều kiện như kiểu biến tính trộn nóng chảy trên máy trộn kín Hakee. Sau đó hỗn hợp được lấy ra và lại được tiếp tục ủ nhiệt ở 90°C trong 8 giờ.

Chế tạo đất sét biến tính bằng PEO bằng phương pháp dung dịch

Đất sét và PEO với tỉ lệ khối lượng 10/3 được hòa tan vào hệ dung môi Nước: Ethanol theo tỉ lệ dung môi và đất sét thô là 30:1. Dung dịch được khuấy ở 40°C trong vòng 4 giờ. Sản phẩm sau đó được ly tâm và rửa bằng ethanol.

Phần chất rắn được sấy ở 40⁰C để thu được đất sét biến tính.

Chế tạo vật liệu Nanocomposites

Mẫu nanocomposite được điều chế trên cơ sở nhựa nền UP và đất sét biến tính với các tỉ lệ đất sét là 1phr, 3phr và 5phr so với nhựa nền. Hỗn hợp nhựa polyester và đất sét biến tính được cho vào hệ phản ứng kín, có chứa một ít viên bi kim loại với mục đích dựa vào các tác động cơ học của bi sẽ hỗ trợ quá trình phân tán của khoáng sét vào nhựa nền. Hệ phản ứng được thực hiện ở 80⁰C trong 6 giờ. Sau đó lấy phần dung dịch bên trong ra, để nguội về nhiệt độ phòng, cho 1phr Ethyl Methyl Ketone vào dung dịch, sử dụng máy khuấy cơ IKA (Đức) trộn đều hỗn hợp trong 1 phút rồi đổ ra khuôn để định hình sản phẩm. Khuôn được đặt vào tủ sấy ở nhiệt độ 60⁰C trong 24 giờ để quá trình khô mạng nhựa UP xảy ra. Sản phẩm sau đó lưu trữ ở nhiệt độ phòng trong 1 ngày để quá

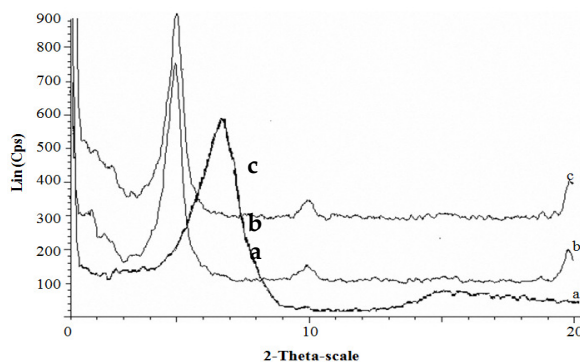
trình khô mạng xảy ra hoàn toàn, vật liệu trở về trạng thái ổn định. Cuối cùng sản phẩm được đem phân tích cấu trúc và tạo mẫu đo tính chất vật liệu.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Khảo sát cấu trúc của khoáng sét N757 biến tính bằng vật liệu PEO

Ảnh hưởng hàm lượng chất biến tính biến tính lên cấu trúc khoáng sét

Để khảo sát cấu trúc của khoáng sét chúng tôi đã tiến hành phân tích X-Ray bằng máy D8-Advance Bruker (Đức) với điện áp gia tốc 40 KV, cường độ dòng 40 mA, bức xạ Cu-K α . Cấu trúc khoáng sét trước khi biến tính cho thấy một pic xuất hiện với khoảng cách giữa hai khoáng sét là 12.37 Å⁰ (Hình 1a). Sau khi được biến tính bằng PEO với các tỉ lệ 10/3 và 10/5, khoảng cách khoáng sét được nong rộng lên đến giá trị 17.9 Å⁰ và 18.2 Å⁰ theo thứ tự như trong Hình 1b và 1c.



Hình 1. Phổ XRD góc rộng của N757 ban đầu (a) và N757 biến tính bằng PEO tỷ lệ 10/3(b) và 10/5(c)

Kết quả cho thấy khi sử dụng phương pháp nghiền ủ để biến tính MMT bằng PEO với tỉ lệ giữa MMT/PEO tăng từ 10/3 lên 10/5 thì khả năng nong rộng khoáng sét không tăng lên đáng kể. Như vậy có nghĩa là biến tính N757

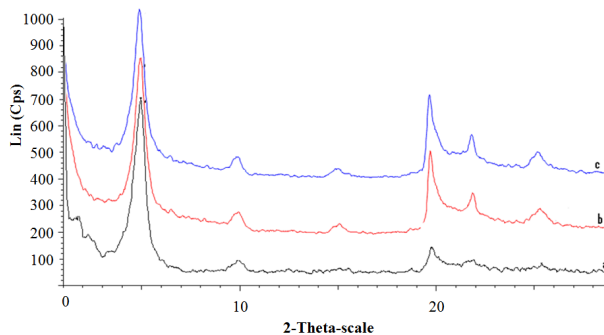
theo phương pháp nóng chảy tỷ lệ 10/3 đã đạt đến giá trị bão hòa của PEO chui vào khoáng sét, điều này phù hợp với kết quả nghiên cứu của tác giả Zhiqi Shen [8].

Ảnh hưởng của phương pháp biến tính lên cấu trúc khoáng sét

Ảnh hưởng của kiểu biến tính nóng chảy

Với cùng phương pháp nóng chảy nhưng trong khảo sát này chúng tôi thực hiện theo ba

kiểu khác nhau: nghiền ủ, trộn nóng chảy trên máy Hakee và trộn trên máy Hakee kết hợp ủ nhiệt. Kết quả phổ XRD góc rộng thu được được trình bày trên Hình 2.



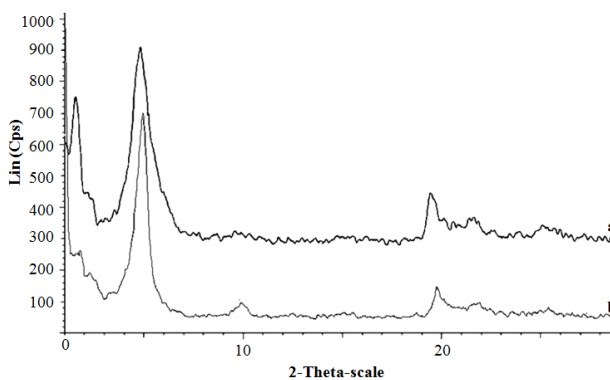
Hình 2. Phổ XRD góc rộng của N₇₅₇ biến tính bằng PEO với tỷ lệ 10/3 theo phương pháp nóng chảy bằng cách: a) nghiền ủ, b) trộn trên máy Hakee, c) trộn trên máy Hakee rồi ủ nhiệt.

Hiệu quả biến tính N757/PEO theo ba kiểu: nghiền ủ, trộn nóng chảy trên Hakee và trộn nóng chảy trên Hakee kết hợp ủ nhiệt gần như tương đương nhau với kết quả khoáng sét được mở rộng lên 17.9 Å⁰, 17.6 Å⁰ và 17.7 Å⁰ theo thứ tự (Hình 2). Tuy nhiên biến tính theo phương pháp nghiền ủ cần thiết bị đơn giản, có giá trị kinh tế cao và dễ làm hơn phương pháp

trộn nóng chảy trên máy Hakee. Do đó biến tính N757 theo kiểu nghiền ủ mang đến hiệu quả khả thi hơn hai kiểu còn lại.

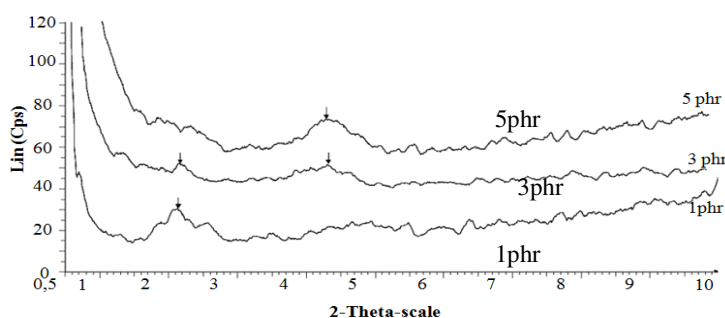
Ảnh hưởng của phương pháp biến tính

Cấu trúc tinh thể của N757 biến tính bằng PEO theo hai phương pháp khác nhau được trình bày trên Hình 3.



Hình 3. Giảm độ XRD góc rộng của N₇₅₇ biến tính bằng PEO với tỷ lệ 10/3 theo: a) phương pháp dung dịch, b) phương pháp nóng chảy (nghiền ủ).

Kết quả cho thấy, với cùng tỷ lệ biến tính là 10/3 thì biến tính theo phương pháp nóng chảy cho kết quả tốt hơn phương pháp dung dịch, giá trị d_{001} của khoáng sét được biến tính theo phương pháp nghiền ù ($d_{001}=17.9 \text{ \AA}$) cao hơn phương pháp dung dịch ($d_{001}=17.4 \text{ \AA}$), bên cạnh đó mũi phổ biến tính theo phương pháp nghiền ù cũng mạnh, rõ, thon, gọn hơn so với phương pháp dung dịch. Điều này cho ta thấy rằng biến tính N757 bằng PEO theo phương pháp nghiền ù tốt hơn phương pháp dung dịch.



Hình 4. Phổ XRD của mẫu nanocomposite chứa khoáng sét: 1, 3 và 5phr

Phổ XRD của vật liệu nanocomposite trên cơ sở nhựa polyester và 3 hàm lượng đất sét sử dụng là 1, 3 và 5phr cho thấy ở hàm lượng 1phr có hiệu quả nong khoang tốt nhất và độ đồng đều cao hơn ở các hàm lượng khoáng sét khác, có một pic xuất hiện tại vị trí 41.3 \AA . Điều này cho thấy đất sét đã được mở rộng chuyển thành trạng thái intercalated. Khi tăng hàm lượng đất sét lên 3 và 5phr thì hiệu suất nong khoang giảm dần. Kết quả là các pic tại 18.7 \AA và 18.4 \AA với cường độ thấp vẫn xuất hiện, chứng tỏ ngoài một phần cấu trúc đất sét đã được mở rộng bởi nhựa UP chen vào bên trong làm phá vỡ cấu trúc khoang, thì phần còn lại không thể phân tán được và vẫn giữ trạng thái cấu trúc

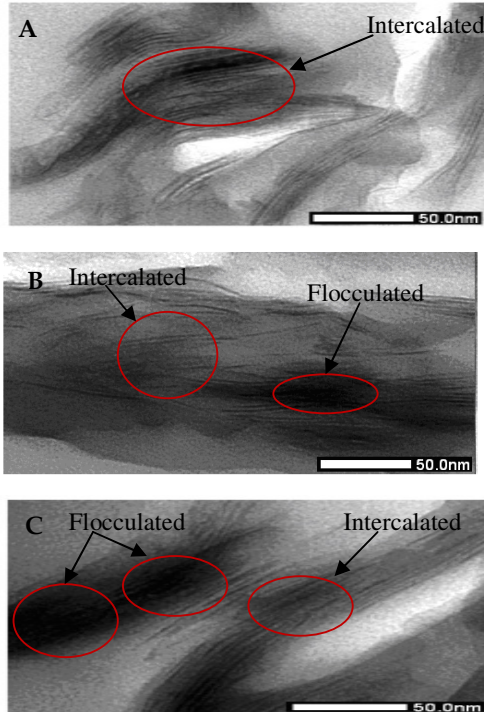
Khảo sát cấu trúc và tính chất vật liệu nanocomposite trên cơ sở UP và khoáng sét biến tính PEO

Cấu trúc của vật liệu nanocomposite

Từ các kết quả biến tính ở trên chúng tôi chọn phương pháp nghiền ù để thực hiện biến tính đất sét N757 bằng PEO ở tỉ lệ 10/3 để đưa vào chế tạo vật liệu nanocomposite với nhựa nền Polyester bất bão hòa. Cấu trúc của vật liệu nanocomposite được phân tích bằng phổ XRD và TEM như ở Hình 4 và Hình 5.

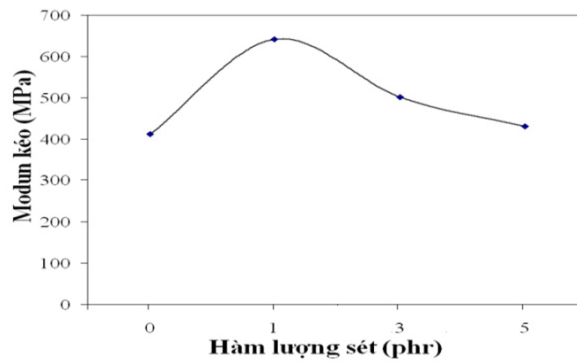
lớp ban đầu. Như vậy, sau khi đưa đất sét vào nhựa nền, UP có khả năng chen vào và mở rộng các khoang của đất sét mặc dù không thể bung khoang ra được. Kết quả này được mô tả chi tiết hơn thông qua việc khảo sát vật liệu bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (Hình 5), với các mạch phân tử UP đã chen vào giữa các lớp đất sét và phần lớn các lớp đất sét bị bóc tách. Ở Hình 5A cho thấy cấu trúc toàn bộ đất sét hầu như đã chuyển thành trạng thái intercalated. Trong khi đó trong Hình 5B và 5C ta nhận thấy ngoài một phần đất sét chuyển thành trạng thái intercalated thì vẫn còn tồn tại những vùng mà ở đó đất sét vẫn còn chưa bị tách bóc, được gọi là focculated, điều này làm

xuất hiện khả năng tách pha giữa đất sét và nhựa nền, do đó sản phẩm không tạo thành nanocomposite mà tạo thành microcomposite [13]. Điều này lí giải vì sao tính chất của vật liệu ở 3 và 5phr đất sét giảm xuống.



Hình 5. Phổ TEM của mẫu nanocomposites chứa khoáng sét: (A) 1phr; (B) 3phr và (C) 5phr của

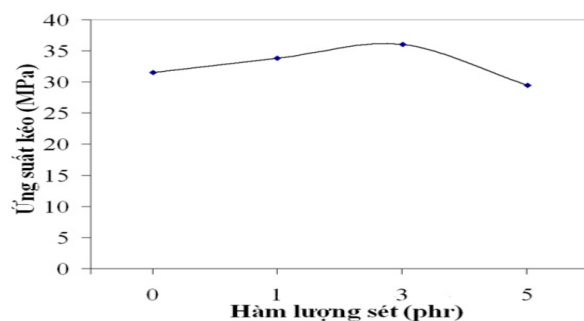
MMT



Hình 6. Đồ thị biểu diễn modun kéo của nanocomposites theo hàm lượng khoáng sét.

Khảo sát tính chất cơ lý của vật liệu nanocomposite

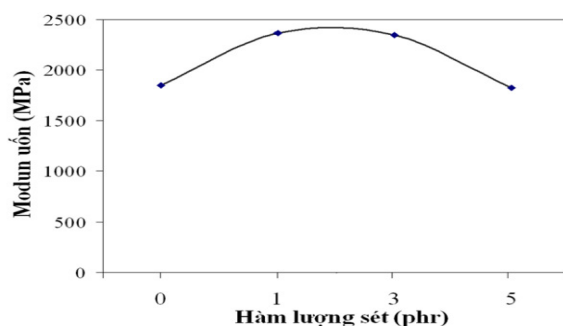
Để khảo sát ảnh hưởng hàm lượng của khoáng sét lên tính chất cơ lý của vật liệu, các mẫu nanocomposite được cắt theo chuẩn ASTM D638 và được thử độ bền uốn và độ bền kéo trên máy Comtech (Đài Loan). Hình 6 và 7 cho thấy rằng độ bền kéo phụ thuộc vào hàm lượng khoáng sét. Modun kéo tăng từ mẫu nhựa trắng đến mẫu chứa hàm lượng khoáng sét 1phr và sau đó giảm dần (Hình 6). Trong khi đó ứng suất kéo cũng tăng khi tăng hàm lượng pha gia cường và đạt giá trị cực đại khi hàm lượng gia cường tăng lên 3phr và sau đó ứng suất lại giảm khi hàm lượng gia cường tăng lên 5phr (Hình 7).



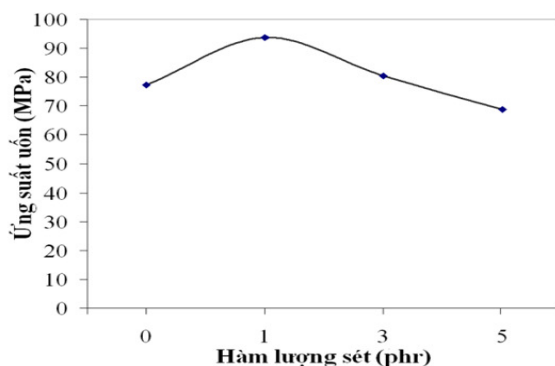
Hình 7. Đồ thị biểu diễn ứng suất kéo của nanocomposites theo hàm lượng khoáng sét.

Modun và ứng suất uốn của các mẫu nanocomposite cũng có sự thay đổi khá ấn tượng so với mẫu trắng (Hình 8 và 9). Các mẫu nanocomposite chứa hàm lượng khoáng sét 1 và 3phr cho thấy khả năng gia cường tốt hơn so với các mẫu còn lại, đặc biệt là mẫu chứa 1phr.

Điều này chứng tỏ nanocomposite chế tạo được đã có tính chất cải thiện khá tốt so với mẫu nhựa trắng ban đầu. Tuy nhiên, khi hàm lượng pha gia cường tăng lên 5phr đã làm cho modun và ứng suất giảm nhẹ là do đất sét không phân tán tốt vào nhựa nền, dẫn đến khả năng tách pha.



Hình 8. Đồ thị biểu diễn modun uốn của nanocomposites theo hàm lượng khoáng sét.



Hình 9. Đồ thị biểu diễn ứng suất uốn của nanocomposites theo hàm lượng khoáng sét.

Các kết quả đo về tính chất cơ lý của vật liệu nanocomposite trên cơ sở nhựa nền UP và đất sét biến tính PEO đã phần nào cho thấy sự phân tán khá tốt của đất sét ở hàm lượng 1phr vào nhựa nền đạt đến trạng thái intercalated. Tuy nhiên ở hàm lượng đất sét cao hơn cho thấy có sự kết tụ lại với nhau của pha khoáng sét (Hình 5B và C) chính điều này làm giảm tính chất cơ lý của vật liệu. Lúc này các hạt khoáng sét tương tác khá yếu với pha nền polymer và đóng vai trò là nơi khơi mào cho các vết rạn nứt trong cấu trúc khi có lực tác động từ bên ngoài, dẫn đến ảnh hưởng gia cường của khoáng sét bị giảm mạnh.

Khảo sát tính chất nhiệt của vật liệu nanocomposite

Các mẫu nanocomposite được khảo sát độ bền nhiệt bởi máy TA Instruments Q500 với tốc độ gia nhiệt 20⁰C/ phút, khoảng nhiệt độ đo từ 0-800⁰C. Kết quả cho thấy nhiệt độ bắt đầu phân hủy và nhiệt độ phân hủy cực đại của các mẫu nanocomposite đều thay đổi so với mẫu UP trắng. Nhiệt độ phân hủy mẫu tăng rõ rệt và tăng cao nhất khi hàm lượng pha gia cường là 1phr và 3phr sau đó giảm nhẹ khi hàm lượng pha gia cường tăng lên đến 5phr. Điều này chứng tỏ N₇₅₇ biến tính PEO đã có tác dụng gia cường cho nhựa UP.

Bảng 1 . Dữ liệu độ bền nhiệt của UPE/đất sét nanocomposites theo hàm lượng khoáng sét.

Hàm lượng sét (phr)	Nhiệt độ bắt đầu phân hủy (°C)	Nhiệt độ phân hủy cực đại (°C)
0	373	412
1	374	419
3	358	424
5	370	423

KẾT LUẬN

Như vậy việc thêm vào hàm lượng thấp của khoáng sét nano trong polyester không no đã tạo ra được vật liệu nanocomposite cấu trúc tách lớp. Từ phổ XRD, khoảng cách d₀₀₁ của khoáng sét đã được mở rộng từ 17.9A⁰ đến 41.3A⁰ tạo trạng thái intercalated ở hàm lượng khoáng sét 1phr. Ảnh TEM của vật liệu nanocomposite cũng cho thấy sự có mặt của khoáng sét đã phân tán ở kích thước nano tạo thành trạng thái exfoliated và intercalated trong nền polymer. Nhiệt độ phân hủy của mẫu nanocomposite tăng lên khi hàm lượng khoáng

sét tăng từ 1phr đến 5phr. Bên cạnh đó tính chất cơ lý của vật liệu nanocomposite cũng được gia cường tốt hơn polyester ban đầu, đáng kể nhất là ở hàm lượng khoáng sét 1phr. Kết quả thu được từ nghiên cứu cấu trúc và tính chất của vật liệu PCNs cho thấy chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu nano trên cơ sở nhựa nền UP và đất sét được biến tính bằng PEO, điều này mở ra một hướng mới trong việc biến tính khoáng sét bằng hợp chất non-ion để ứng dụng vào lĩnh vực nanocomposite trong tương lai.

**STRUCTURE AND PROPERTIES OF NANOCOMPOSITE MATERIAL FROM
UNSATURATED POLYESTER AND POLY (ETHYLENE OXIDE) – MODIFIED
CLAY**

Tran Duy Thanh⁽¹⁾, Nguyen Thi Kim Ngan⁽¹⁾, Nguyen Dang Mao⁽¹⁾, Đàng Tân Tài²⁽²⁾

(1) University of Science, VNU-HCM

(2) Plastic and Rubber Technology Center, Ho Chi Minh city

ABSTRACT: *In recent years, polymer clay nanocomposites are attracting considerable interests in polymers science because of many advantages. There are many scientists having researched about this kind of material and demonstrated that when matrix polymer is added little weight of clay, properties of material is enhanced considerably. Because clay is a hydrophilic substance so it is difficult to use as filler in matrix polymer having hydrophobic nature, so clay needs to be modified to become more hydrophobic. In this study, Poly (Ethylene Oxide) was used as a new modifier for clay to replace some traditional ionic surfactants such as primary, secondary, tertiary, and quaternary alkyl ammonium or alkylphosphonium cations having disadvantages: disintegrate at high temperature, catalyze polymer degradation, and make nano-products colorific.... In order to evaluate modifying effect of Poly (Ethylene Oxide), modified clay products were characterized by X-ray spectrum. And then organoclay was used to prepare nanocomposite based on Unsaturated Polyester. Morphology and properties of nanocomposites were measured by X-ray diffraction, Transmission electron microscopy, tensile strength and thermal property. The results show that clay galleries changed to intercalated or exfoliated state in the nanocomposites. Properties of nanocomposites were (significantly improved) improved a lots when the loading of the organoclay was used at 1phr.*

Keywords: *Polymer–clay nanocomposite; montmorillonite, clay.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- | | |
|--|--|
| <p>[1]. S. S. Ray, M. Okamoto, Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation and processing, <i>Progress in Polymer Science</i>, 28, 1539-1641 (2003).</p> <p>[2]. B. Kblera, M. Jaboyedoffa, Illite crystallinity, <i>Earth and Planetary Sciences</i>, 331, 75–89 (2000).</p> | <p>[3]. J. H. Chang, T. G. Jang, K. J. Ihn, W. K. Lee, G. S. Sur, Poly(vinyl alcohol) Nanocomposites with Different Clays: Pristine Clays and Organoclays, <i>Journal of Applied Polymer Science</i>, 90, 3208-3214 (2003).</p> <p>[4]. K. A. Carrado, P. Thiyagarajan, D. L. Elder, Polyvinyl Alcohol-Clay Complexes Formed By Direct</p> |
|--|--|

- Synthesis, *Clays and Clay Minerals*, 44, 506-514 (1996).
- [5]. Y. H. Yu, C. Y. Lin, J. M. Yeh, W. H. Lin, Preparation and properties of Poly (vinyl alcohol)- clay nanocomposite materials, *Polymer*, 44, 3553-3560 (2003).
- [6]. E. Chiellini, A. Corti, S. D'Antone, R. Solaro, Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials, *Progress in Polymer Science*, 28, 963-1014 (2003).
- [7]. H. T. C. Nhân, A. C. Grillet, L. Reinert, F. Ohashi, H. T. Huy, L. Duclaux, Separation and purification of montmorillonite and polyethylene oxide modified montmorillonite from Vietnamese bentonites, *Applied Clay Science*, 49, 229-238 (2010).
- [8]. Z. Shen, G. P. Simon, Y. B. Cheng, Saturation ratio of Poly (ethylene oxide) to silicate in melt intercalated nanocomposites, *European Polymer Journal*, 39, 1917-1924 (2003).
- [9]. Y. H. Yu, Preparation and properties of Poly (vinyl alcohol)-clay nanocomposite materials, *Polymer*, 44, 3553-3560 (2003).
- [10]. [10] K. E. Strawhecker, E. Manias, Structure and Properties of Poly (vinyl alcohol)/Na⁺ Montmorillonite Nanocomposites, *Chemistry of Materials*, 12, 2943-2949 (2000).
- [11]. S. G. de Bussetti, E. A. Ferreiro, Adsorption of poly (vinyl alcohol) on montmorillonite, *Clays and Clay Minerals*, 52, 334-340 (2004).
- [12]. D. Dharaia, S. C. Jana, Thermal decomposition of alkyl ammonium ions and its effects on surface polarity of organically treated nanoclay, *Polymer*, 46, 10139-10147 (2005).
- [13]. X. Kornmann, L.A. Berglund, J. Sterte, E. P. Giannelis, Nanocomposites Based on Montmorillonite and Unsaturated Polyester, *Polymer Engineering and Science*, 38, 1351-1358 (1998).