

NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH NỐI MẠNG CỦA POLYDIMETHYL SILOXANE (PDMS) QUA SỬ DỤNG PHƯƠNG PHÁP ĐO PHỔ IR VÀ ĐO LƯU BIẾN

Phan Thanh Bình

Khoa Công Nghệ Vật Liệu, Trường ĐH Bách Khoa – ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 28 tháng 11 năm 2003)

TÓM TẮT: Quá trình tạo mạng lưới của poly dimethylsiloxane (PDMS) từ các mạch phân tử có chứa hai hay nhiều nhóm chức được nghiên cứu qua các phương pháp đo phổ hồng ngoại (IRTF) và đo lưu biến của hệ theo thời gian phản ứng. Kết quả cho thấy, với phương pháp đo lưu biến có thể theo dõi được phản ứng hóa học cũng như quá trình tạo mạng lưới của hệ, vốn phụ thuộc rất lớn vào thành phần hỗn hợp, điều mà IRTF không thể hiện được.

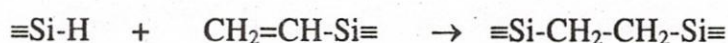
I. Đặt vấn đề

Quá trình nối mạng liên kết ngang trong các vật liệu polyme giữ một vai trò quan trọng trong việc hình thành các tính chất cơ lý của vật liệu. Một vấn đề được quan tâm là vào lúc nào thì mạng liên kết được coi như hình thành. Đề tài này nghiên cứu quá trình tạo mạng liên kết ngang qua sử dụng các phương pháp đo phổ hồng ngoại (IRTF) và lưu biến (lưu biến kế) của hỗn hợp trong quá trình phản ứng.

II. Thí nghiệm

II.1. Đơn pha chế

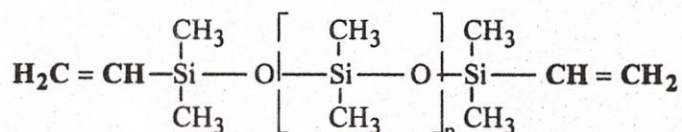
Polydimethylsiloxane (PDMS), cao su silicon, tạo mạng liên kết ngang theo cơ chế phản ứng cộng (phản ứng hydrosylation, Sommer và Pietrusza, 1947) giữa các nhóm Vinyl và Hydro được mang bởi các mạch PDMS:



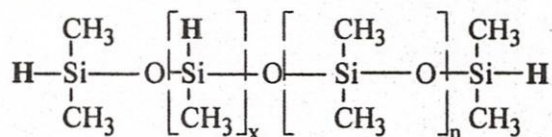
Phản ứng được tiến hành ở nhiệt độ thường với xúc tác là platin (cloroplatinique).

Trong đề tài, các mạch PDMS mang các nhóm vinyl được ký hiệu là Si-Vi, các mạch PDMS mang các nhóm hydrogen được ký hiệu là Si-H. Các loại mạch PDMS nghiên cứu:

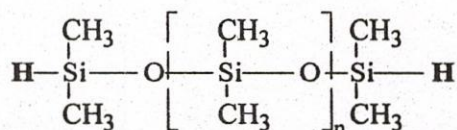
1. Si-Vi : α, ω divinyl polydimethylsiloxane ($M_n \cong 10.000$)



2. Si-H* : Hydrogeno polydimethylsiloxane ($M_n \cong 10.000$)



3. Si-H : α, ω dihydrogeno polydimethylsiloxane ($M_n \cong 1.000$)



Gọi:

- $\tau_{H/vi}$: hệ số tỷ lượng, là tỷ lệ số nhóm chức hydrogen trên số nhóm chức vinyl có trong hỗn hợp phản ứng:

$$\tau_{H/vi} = \frac{\sum [H]}{\sum [Vinyl]}$$

- ρ_H : tỷ lệ ban đầu của số nhóm chức H thuộc các mạch Si-H * đa chức trên tổng số nhóm chức H có trong hỗn hợp phản ứng:

$$\rho_H = \frac{\sum [H_{poly}]}{\sum [H_{poly}] + \sum [H_{\alpha\omega}]}$$

Đề tài khảo sát ảnh hưởng của hệ số tỷ lượng $\tau_{H/vi}$ (1 và 1.3), và tỷ lệ ρ_H (0.45, 0.72, 1) lên quá trình tạo mạng ngang của hệ.

Các thí nghiệm được tiến hành theo đơn pha chế như trong bảng 1 dưới đây (ký hiệu theo nơi cung cấp nguyên liệu):

TT	Thí nghiệm	$\tau_{H/vi}$	ρ_H	Mn Si-Vi (g/mol)
1	X1	1	1	10.000
2	X3	1	0,45	10.000
3	X5	1	0,72	10.000
4	X2	1,3	1	10.000
5	X4	1,3	0,45	10.000
6	X6	1,3	0,72	10.000
7	Y1	1,6	1	10.000

Bảng 1 : Đơn pha chế các hỗn hợp PDMS khảo sát

Trong các thí nghiệm xúc tác sử dụng là 15 ppm/ kg PDMS, và chất ức chế phản ứng là 85 ppm/kg PDMS. Các nguyên liệu thí nghiệm được cung cấp bởi công ty Rhône Poulenc dưới dạng PDMS 2 thành phần A và B :

A : Các PDMS Si-Vi có chứa xúc tác và chất ức chế

B : Các PDMS Si-H

Khi tiến hành thí nghiệm ta trộn 2 thành phần A và B theo khối lượng tương ứng hệ số tỷ lượng nghiên cứu.

II.2 Các kỹ thuật khảo sát

Quá trình đóng mạch của PDMS được theo dõi trực tiếp và liên tục bởi hai phương pháp:

II.2.1 Quang phổ hồng ngoại chuyển hóa Fourier (IRTF)

Trong quá trình phản ứng tạo mạng nối ngang của PDMS, nồng độ các nhóm chức $\equiv\text{Si-H}$ và $\equiv\text{Si-Vi}$ giảm dần. Trên nguyên tắc này, để theo dõi tiến trình hình thành mạng lưới PDMS, mẫu thí nghiệm được chụp phổ IRTF theo thời gian phản ứng, tốc độ phản ứng được tính toán trên sự giảm độ hấp thụ của các nhóm hydrogen (2130 cm^{-1}) hoặc vinyl (1600 cm^{-1}).

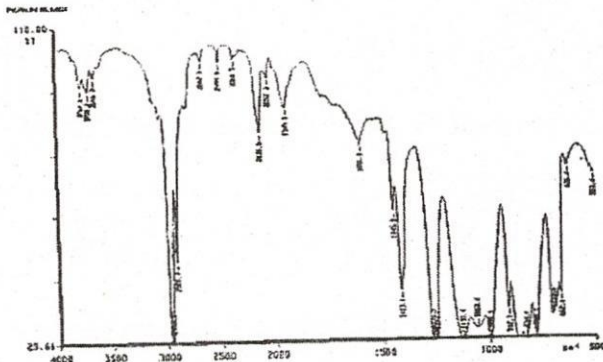
Độ chuyển hóa của nhóm chức $\equiv\text{Si-H}$ (ϕ_H), theo thời gian phản ứng, được tính theo công thức:

$$\phi_H = \frac{A_{\text{Si-H}}^0 - A_{\text{Si-H}}^t}{A_{\text{Si-H}}^0}$$

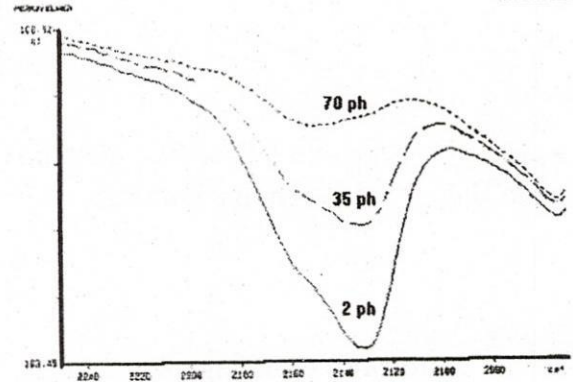
- $A_{\text{Si-H}}^0$: Độ hấp thụ phổ IR của nhóm chức $\equiv\text{Si-H}$ vào đầu phản ứng

- $A_{\text{Si-H}}^t$: Độ hấp thụ phổ IR của nhóm chức $\equiv\text{Si-H}$ vào thời điểm t.

Phổ hồng ngoại được chụp trên thiết bị đo phổ hồng ngoại chuyển hóa Fourier (IRTF) của hãng PERKIN ELMER. Mẫu đo được chuẩn bị từ pha sol ở bề dày vài μm .



Hình 1 : Phổ hấp thụ hồng ngoại của PDMS



Hình 2 : Thay đổi cường độ hấp thụ của môi $\equiv\text{Si-H}$ (2130 cm^{-1}), mẫu X3 theo thời gian phản ứng (2 ph, 35 ph, 70 ph)

II.2.2 Lưu biến kế CARIMED CSL 500

Lưu biến kế là thiết bị phổ biến để phân tích và xác định cấu trúc, tính chất và đặc trưng của polymer ở trạng thái chảy nhớt và đàn hồi.

Trong thí nghiệm này lưu biến kế được sử dụng nhằm xác định biến thiên môđun động G' của PDMS theo thời gian phản ứng nối mạng.

Lưu biến kế CARIMED CSL 500 bao gồm một buồng thí nghiệm có roto ($d = 4\text{ cm}$) chuyển động tuần hoàn với tần số là 1Hz, áp lực lên mẫu là 600 N/m^2 . Dưới tác động của chuyển động tuần hoàn, thiết bị đo momen xoắn của mẫu và tính các giá trị của môđun động G' , G'' theo thời gian phản ứng:

$$G^* = G' + G''$$

- trong đó :
- G^* : môđun đàn hồi phức thể hiện tính chất đàn nhớt của vật liệu
 - G' : môđun động còn lại (N.m^{-2})
 - G'' : môđun tổn hao (N.m^{-2})

Các giá trị G^* , G' , G'' được ghi nhận tự động bởi lưu biến kế theo chương trình do đề tài yêu cầu.

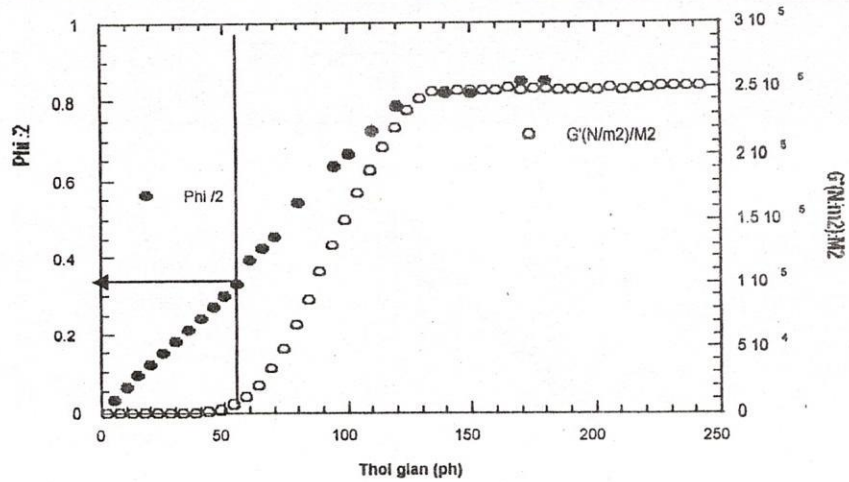
III. Kết quả và bàn luận

III.1 Độ chuyển hóa của phản ứng và quá trình hình thành mạng lưới

Trong quá trình phản ứng, IR theo dõi độ chuyển hóa của phản ứng tạo mạng ngang giữa các nhóm vinyl và hydrogen được mang trên các mạch PDMS. Độ chuyển hóa của phản ứng được tính gián tiếp qua lượng nhóm chức hydrogen tiêu hao qua quá trình phản ứng và ghi nhận bởi phổ IRTF. Các kết quả cho thấy các phản ứng tạo mạng đã xảy ra khá hoàn toàn, (đồ thị 3) :

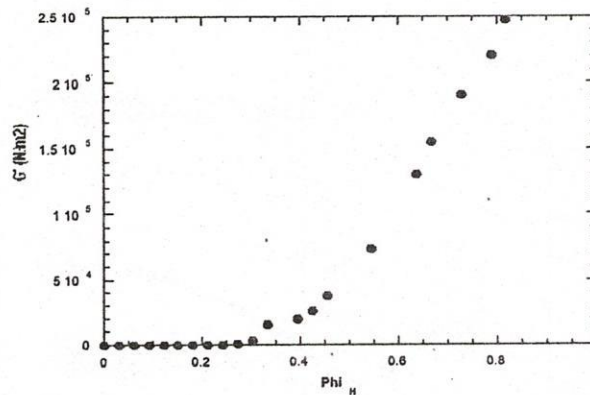
Hệ số tỷ lượng $\tau_{\text{H/Vi}}$	1	1.3	1.6
Độ chuyển hóa ϕ_{H}	~ 0.95	~ 0.8	~ 0.6

Lưu biến kế theo dõi gián tiếp việc hình thành mạng lưới của PDMS qua ghi nhận biến thiên môđun động của mẫu theo quá trình phản ứng. Qua các kết quả (đồ thị 1) ta thấy có sự tương ứng của kết quả lưu biến kế IR và môđun, mối liên hệ giữa độ chuyển hóa hóa học và tính chất cơ lý của mạng PDMS.



Đồ thị 1: Độ chuyển hóa (ϕ_H) của nhóm $\equiv\text{Si-H}$ và biến thiên của mô đun động G' theo thời gian phản ứng của mẫu X2

Trong giai đoạn đầu, hệ ở pha sol, phản ứng nối mạng đã xảy ra nhưng mô đun động (G') của hệ bằng không. Đến một độ chuyển hóa nhất định, khi mạng đã vượt qua ngưỡng gel (percolation) thì hệ chuyển pha gel, mạng lưới bắt đầu hình thành và thể hiện tính chất cơ lý, mô đun động G' xuất hiện và phát triển rất nhanh. Khi phản ứng đã hoàn thành, thì tính chất cơ lý của hệ hầu như cũng xác định. Trong đồ thị 2, thể hiện mối quan hệ giữa độ chuyển hóa ϕ_H và mô đun động G' của mẫu X2 ($\tau_{H/Vi} = 1.3$, $\rho_H = 1$), G' chỉ có khi hệ chuyển hoá khoảng 30% và đạt giá trị cực đại khi phản ứng đạt độ chuyển hóa tối đa.

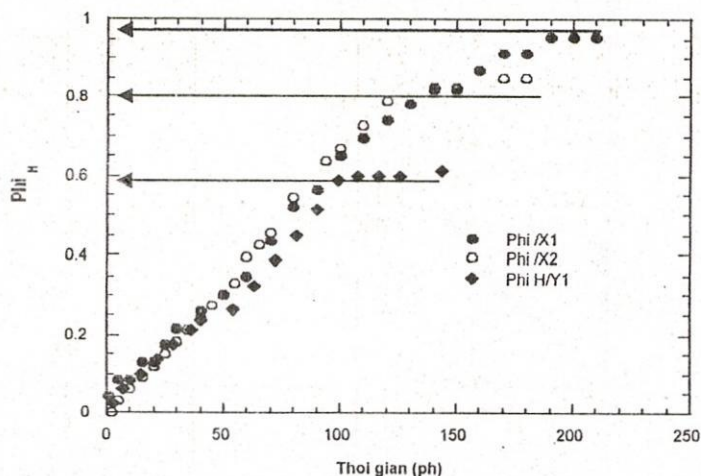


Đồ thị 2: Quan hệ giữa độ chuyển hoá ϕ_H và mô đun động G' của mẫu X2 ($\tau_{H/Vi} = 1.3$, $\rho_H = 1$) theo thời gian phản ứng nối mạng.

III.2 Ảnh hưởng của hệ số tỷ lượng $\tau_{H/Vi}$

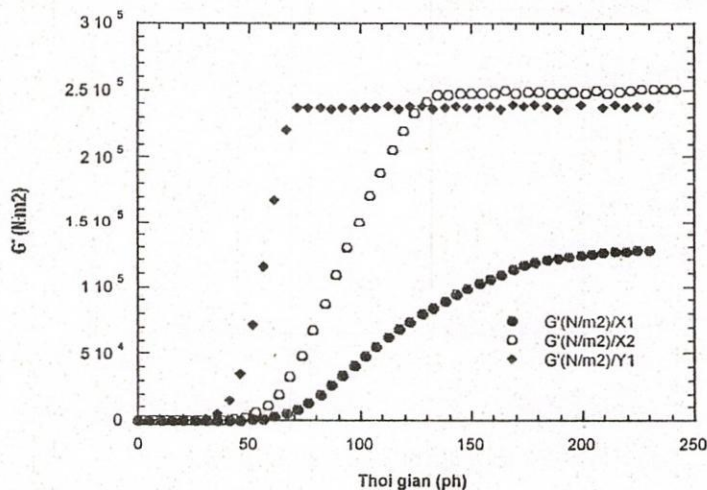
Theo lý thuyết, phản ứng giữa nhóm vinyl và hydrogen là 1-1, trong đề tài, để đảm bảo các nhóm $\equiv\text{Si-Vi}$ đều phản ứng tạo mạng, mẫu được pha chế với lượng dư nhóm hydrogen ($\equiv\text{Si-H}$) với tỷ lệ $\tau_{H/Vi}$ lần lượt là 1 (X1), 1.3 (X2) và 1.6 (Y1).

Theo độ chuyển hóa hóa học thu nhận bởi quang phổ IRTF, ta nhận thấy hầu như hệ số tỷ lượng $\tau_{H/Vi}$ không ảnh hưởng lên vận tốc và hiệu suất phản ứng tạo mạng. Trên đồ thị 3, vận tốc phản ứng của 3 mẫu hầu như không khác biệt nhau. Tuy nhiên hàm lượng nhóm chức hydrogen trong mẫu càng lớn thì phản ứng đạt tới hạn càng sớm và độ chuyển hóa tối đa nhóm chức hydrogen của các mẫu thí nghiệm tương ứng với khả năng phản ứng theo hệ số tỷ lượng lần lượt là X1 (~0.95), X2 (~0.8) và Y1 (~0.6).



Đồ thị 3: Ảnh hưởng của hệ số tỷ lượng τ_{H/V_i} lên độ chuyển hóa ϕ_H theo thời gian phản ứng các mẫu có $\rho_H = 1$: X1 ($\tau_{H/V_i} = 1$), X2 ($\tau_{H/V_i} = 1.3$), Y1 ($\tau_{H/V_i} = 1.6$)

Đối với kết quả đo mô đun động G' của các hệ cho thấy có sự ảnh hưởng đáng kể của hệ số tỷ lượng τ_{H/V_i} lên quá trình hình thành mạng lưới và tính chất cơ lý của hệ PDMS nối mạng. Qua đồ thị 4, Mẫu X1 với hệ số tỷ lượng $\tau_{H/V_i} = 1$, có độ chuyển hóa ϕ_H cao nhất, nhưng lại hình thành mạng lưới chậm và gel có mô đun động nhỏ nhất. Theo đó, khi thêm càng nhiều nhóm hydrogen trong hệ thì mạng lưới được hình thành càng nhanh và tính chất của mạng lưới cũng tốt hơn. Tuy nhiên khi hệ số tỷ lượng lên đến 1.6 (mẫu Y1) thì có hiện tượng suy giảm tính chất do quá trình hình thành gel quá nhanh có ảnh hưởng đến tính chất của gel hình thành.



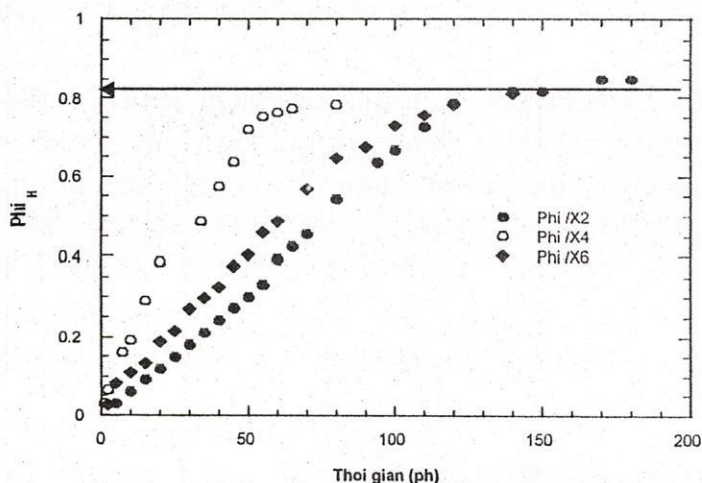
Đồ thị 4: Ảnh hưởng của hệ số tỷ lượng τ_{H/V_i} lên phát triển mô đun động G' theo thời gian phản ứng các mẫu có $\rho_H = 1$: X1 ($\tau_{H/V_i} = 1$), X2 ($\tau_{H/V_i} = 1.3$), Y1 ($\tau_{H/V_i} = 1.6$)

III.3 Ảnh hưởng của ρ_H : tỷ lệ các mạch α, ω dihydrogeno PDMS

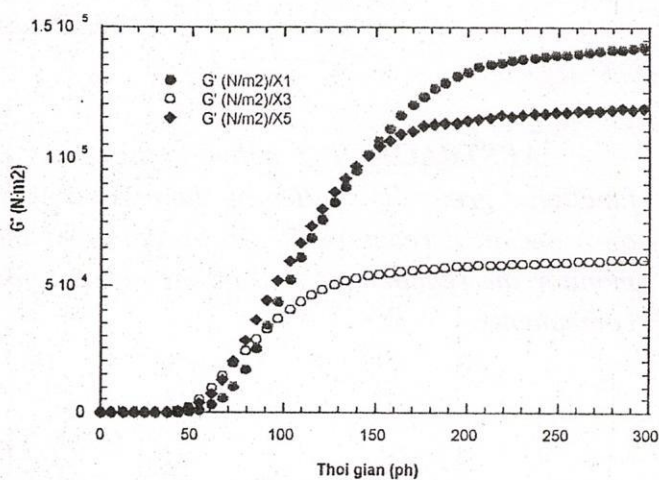
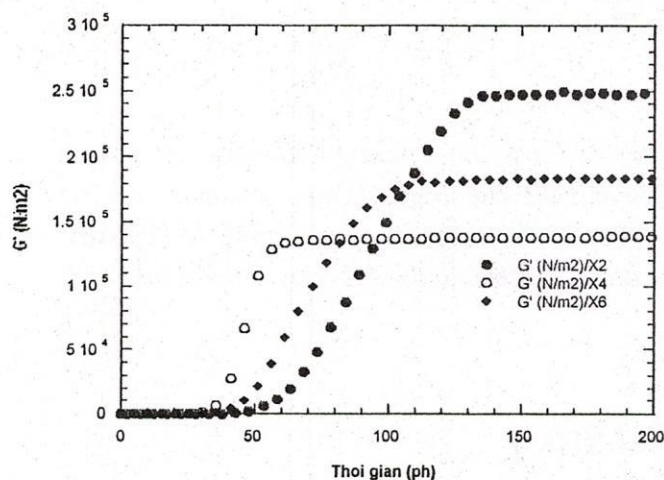
Trong thí nghiệm, thành phần chính các mạch PDMS là α, ω divinyl PDMS và polyhydrogen PDMS có khối lượng phân tử trung bình khoảng 10000. Nhằm tăng khả năng nối mạng của hệ, trong một số mẫu được thêm vào các mạch α, ω dihydrogen PDMS có khối lượng nhỏ khoảng 1000, thể hiện bởi ký hiệu ρ_H với các giá trị 1, 0.72 và 0.45 tương ứng với hệ không có mạch nhỏ, mạch nhỏ chiếm 28% và 55%.

Trong đồ thị 5, các kết quả độ chuyển hóa của các mẫu có hệ số tỷ lượng là 1.3 theo thời gian phản ứng, chỉ ra rằng, sự có mặt của các mạch α, ω dihydrogen PDMS trong hệ hầu như

không làm thay đổi nhiều độ chuyển hóa tối đa của các phản ứng, mà chỉ làm tăng vận tốc phản ứng chung và hoàn thành độ chuyển hóa sớm hơn (mẫu X4, $\rho_H = 0.45$).



Đồ thị 5: Ảnh hưởng của tỷ lệ mạch α, ω hydrogen PDMS lên độ chuyển hóa (ϕ_H) của mẫu có $\tau_{H/Vi} = 1.3$: X2 ($\rho_H = 1$), X6 ($\rho_H = 0.72$) và X4 ($\rho_H = 0.45$)



Ảnh hưởng của tỷ lệ mạch α, ω hydrogen PDMS lên môđun động G'

Đồ thị 6: $\tau_{H/Vi} = 1.3$: X2 ($\rho_H = 1$), X6 ($\rho_H = 0.72$) và X4 ($\rho_H = 0.45$)

Đồ thị 7: $\tau_{H/Vi} = 1$: X1 ($\rho_H = 1$), X5 ($\rho_H = 0.72$) và X3 ($\rho_H = 0.45$)

Đối với môđun động G' , đồ thị 6 và 7, chỉ ra rằng sự gia tăng hàm lượng mạch α, ω dihydrogen PDMS làm cho quá trình tạo mạng được nhanh hơn (do tăng vận tốc phản ứng hóa học) tuy nhiên làm giảm đáng kể môđun động hay tính chất cơ lý của mạng lưới. Trong thí nghiệm khi ρ_H thay đổi từ 1 đến 0.45 thì môđun động giảm đi 45% so với hệ không có mạch α, ω dihydrogen PDMS. Nguyên nhân của hiện tượng này có thể do mạch α, ω dihydrogen PDMS có khối lượng phân tử nhỏ đã thể hiện vai trò chất làm mềm khi chúng không tham gia vào phản ứng nối mạng

IV. Kết luận

Các kết quả nghiên cứu cho thấy có sự liên hệ chặt chẽ giữa thành phần cấu tử đến vận tốc phản ứng và độ chuyển hóa tới hạn, cũng như mối quan hệ giữa độ chuyển hóa và quá trình hình thành mạng lưới ngang của hệ PDMS.

Việc thêm và các mạch polyme nhỏ hai chức α, ω dihydrogen PDMS có thể làm tăng vận tốc phản ứng hóa học nhưng làm giảm rõ nét tính chất cơ lý của gel hình thành. Tuy nhiên tăng hệ số tỷ lượng (tăng số nhóm chức hydrogen) sẽ cải thiện đáng kể tính chất của mạng lưới hình thành.

Nghiên cứu phản ứng tạo mạng PDMS qua hai phương pháp : IRTF và lưu biến kế cho thấy, quang phổ hồng ngoại có thể phản ánh chính xác vận tốc và độ chuyển hóa của phản ứng hóa học. Tuy nhiên IRTF không thể cho thông tin về quá trình hình thành mạng lưới và tính chất cơ lý của polyme hình thành. Lưu biến kế, CARIMED CSL 500, đã cho những thông tin chính xác về tốc độ hình thành mạng lưới và mô đun động của hệ phản ánh tính chất cơ lý của hệ. Điều cần lưu ý là với CARIMED CSL 500 ta có thể xác định khá rõ thời điểm bắt đầu gel hóa của hệ, G' hình thành, điều mà phương pháp hồng ngoại không thể chỉ ra được.

STUDY OF THE NETWORK FORMATION OF POLYDIMETHYL SILOXANE (PDMS) BY IRTF AND BY RHEOMETER CARIMED CSL 500

Phan Thanh Binh

ABSTRACT: *The network formation of PDMS by the chains with two or more functional groups is studied by the method of IRTF and the rheological, measurement in-situ on a chemical reaction. It can be seen that the rheological measurement, unlike IRTF, can monitor the reaction as well as the network formation which mostly depends on the mixture components.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Phan Thanh Bình, *Khảo sát ảnh hưởng của các nhóm chức vinyl và hydrogen trên quá trình tạo mạng ngang của Poly Dimethylsiloxane PDMS - Cao su silicon*, Khoa học và công nghệ, 38+39, 2002
2. Phan Thanh Bình, *Polydiméthylsiloxane. Réseaux aléatoires (RMN) et propriétés électriques*, Luận Án Tiến Sĩ, Trường Đại học Tổng Hợp Joseph Fourier, 1998, Grenoble, France
3. J.P. Cohen Addad, * B. Phan Thanh, H. Montes, *Evidence for a linear NMR - Elasticity interrelationship in polymeric gels*, Macromolecules, 1997, 30,4374
4. SCHORSCH,G., *Les applications des élastomères de silicones*, Caoutchouc et Plastique, 1993, 720
5. Ferry, J.D. *Viscoelastic Properties of Polymers*, J. Wiley; NewYork, 1980.
6. Enrique M. Valles, Christopher W.Macosko, *Properties of Networks Formed by End Linking of Poly (dimethylsiloxane)*, Macromolecules, 1979, Vol12, No 4, 673.