

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA NANOCCLAY CLOISITE 30B ĐẾN TÍNH CHẤT CƠ HỌC CỦA MÀNG POLYME EPOXY DER 671X75

Huỳnh Lê Huy Cường¹, Trần Vĩnh Diệu^{2*}, Nguyễn Đắc Thành³, Đoàn Thị Yến Oanh⁴

¹Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm Thành phố Hồ Chí Minh

²Trung tâm Nghiên cứu vật liệu polyme, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

³Trung tâm Nghiên cứu vật liệu polyme, Trường Đại học Bách khoa Thành phố Hồ Chí Minh

⁴Nhà xuất bản Khoa học tự nhiên và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đền Tòa soạn 18-11-2015; Chấp nhận đăng 17-02-2016

Abstract

In this study, two techniques of mechanical stirring with elevated speed and ultrasonic vibration at different period of time were used for dispersion of nanoclay Cloisite 30B in epoxy resin DER 671X75. Results of X-ray diffraction, scanning electron microscopy and optical images showed that optimum conditions for dispersion of nanoclay Cloisite 30B in epoxy resin DER 671X75 were mechanical stirring at speed 2000 rpm for 35 hrs or mechanical stirring at speed 1000 rpm for 15 mins followed by ultrasonic vibration for 40 mins. Nanoclay Cloisite 30B content of 2 % in epoxy resin DER 671X75 improved mechanical and thermal properties of polymer film coating, especially impact strength increased from 5 to 62.5 kG.cm.

Keywords. Nanoclay Cloisite 30B, epoxy DER 671X75, nanocomposites.

1. MỞ ĐẦU

Trong thời gian gần đây vật liệu nanocompozit đã được nghiên cứu và bắt đầu có ứng dụng. Các phần tử nano đã cải thiện nhiều tính năng của vật liệu. Nanocompozit trên nền nhựa epoxy/nanoclay đã được trình bày trong các công trình [2-8]. Trong các công trình nghiên cứu này đã phân tán nanoclay vào nhựa epoxy lỏng có khối lượng phân tử thấp như DER 331, Epon 828, Araldite GY 251 ứng dụng làm chất tạo màng và vật liệu composit.

Vật liệu nanocompozit trên cơ sở nhựa epoxy lỏng Araldite GY 250/nanoclay I28E/CTBN (copolymer carboxyl terminated butadien-acrylonitrile) 1300X8 với 3 % nanoclay và 15 % CTBN đã làm tăng năng lượng hoạt hóa 24 % [6].

Nghiên cứu khả năng phân tán của nanoclay vào nhựa epoxy khối lượng phân tử cao như DER 671X75 và đánh giá tính chất cơ lý của màng polyme epoxy DER 671X75/nanoclay hiện chưa thấy công bố trong các công trình nghiên cứu.

Trong bài báo này trình bày ảnh hưởng, khả năng phân tán của nanoclay cloisite 30B vào nhựa epoxy DER 671X75 và đánh giá tính chất cơ lý của màng phủ polyme tạo thành.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Nhựa epoxy DER 671X75 (Dow Chemicals): đương lượng epoxy (EEW) 430-480 g/eq, hàm lượng nhóm epoxy 9-10 %, độ nhớt ở 25 °C 7500-11500 mPa.s, hàm lượng rắn 74-76 %, khối lượng riêng ở 25 °C 1,09 g/cm³.

Chất đông rắn polyamide Epicure 3125 (Hexion): chỉ số amin 330-360 mgKOH/g, đương lượng amin (AHEW) 127 g/eq, độ nhớt ở 40 °C 8000-12000 cP.

Nanoclay 30B (Cloisite 30B-Southern Clay Products), khoảng cách cơ sở $d_{001} = 18,5 \text{ \AA}$.

Xylen, axeton (Trung Quốc).

2.2. Chuẩn bị mẫu

2.2.1. Phương pháp phân tán nanoclay cloisite 30B vào nhựa epoxy DER 671X75

Hàm lượng nanoclay cloisite 30B được chọn để khảo sát bằng 3 %, tính theo khối lượng phần rắn không dung môi của nhựa epoxy DER 671X75.

Cân lượng nanoclay 30B vào cốc thủy tinh 250

ml, bổ sung một lượng nhất định axeton, khuấy nhẹ cho nanoclay trương nở. Tiếp sau đó đưa nhựa epoxy vào cốc theo tỷ lệ tính toán. Tăng dần tốc độ khuấy, điều chỉnh độ nhớt của hỗn hợp bằng một lượng xylen.

Phân tán nanoclay cloisite 30B vào nhựa epoxy DER 671X75 bằng hai phương pháp:

- Phương pháp khuấy cơ học trong nhiều giờ: tốc độ khuấy 2000 vòng/phút trong thời gian 20, 30 và 35 giờ.

- Phương pháp khuấy cơ học kết hợp với siêu âm: khuấy cơ học 1000 vòng/phút trong 15 phút, sau đó siêu âm 20, 40 và 60 phút. Trong quá trình siêu âm, tổ hợp vật liệu được làm lạnh gián tiếp để tránh dung môi bay hơi và gel hóa nhựa epoxy.

2.2.2. Khảo sát hàm lượng nanoclay

Chọn các tỷ lệ 1, 2, 3 và 4 PKL nanoclay cloisite 30B so với 100 PKL rắn của nhựa epoxy DER 671X75.

2.2.3. Chuẩn bị các mẫu polyme để phân tích

Các mẫu nhựa epoxy DER 671X75/nanoclay được đóng rắn với polyamide Epicure 3125. Cân lượng nhựa epoxy/clay với lượng chất đóng rắn Epicure 3125 theo tỷ lệ DER 671X75/Epicure 3125 = 100/35 PKL [8]. Mẫu được đóng rắn ở 60 °C trong 210 phút. Sấy các mẫu ở nhiệt độ 110 °C trong 2 giờ để đóng rắn hoàn toàn. Tạo mẫu có kích thước 20×20×2 (mm) nhẵn một mặt để chụp XRD. Mẫu được tạo màng mỏng khoảng 50 μm để chụp ảnh SEM. Mẫu được đóng rắn hoàn toàn dùng để phân tích TGA.

2.2.4. Chuẩn bị các mẫu màng phủ polyme

Các mẫu nhựa epoxy DER 671X75/nanoclay được đóng rắn với Epicure 3125 theo tỷ lệ [8]. Điều chỉnh độ nhớt của hỗn hợp bằng dung môi xylen, tiến hành tạo màng trên thép. Các mẫu thép được chuẩn bị theo tiêu chuẩn, xử lý bề mặt bằng phương pháp cơ học, chà nhám, rửa sạch dầu mỡ bằng dung môi axeton, sau đó sấy khô. Các mẫu màng phủ polyme được gia công bằng phương pháp lăn có độ dày màng khô 50-60 μm.

2.3. Phương pháp phân tích

Phân tán nanoclay vào nhựa epoxy DER 671X75 bằng máy khuấy cơ IKA- RW 20 (Đức) và thiết bị siêu âm Sonics Vibram cell, model CV334 (Mỹ), hoạt động ở chế độ 30 % công suất tối đa.

Đánh giá mức độ phân tán của nanoclay vào

nhựa epoxy DER 671X75 bằng chụp ảnh kính hiển vi quang học trên máy Optika (Model B-350-Y) và phổ nhiễu xạ tia X chụp trên máy XRD D8-Advance.

Ảnh SEM chụp trên máy Hitachi S4800 (Nhật Bản).

Đánh giá khả năng chịu nhiệt của mẫu polyme bằng TGA trên máy Setaram Labsys Evo (TG-DSC 1600 °C).

2.4. Phương pháp xác định tính chất cơ lý của màng phủ

Độ bền uốn của màng được xác định theo Tiêu chuẩn ISO 1519:2002, trên dụng cụ Erichsen, Model 266.

Độ bền va đập được xác định theo Tiêu chuẩn ISO 6272 trên dụng cụ Erichsen, Model 304.

Độ bền cào xước được xác định theo Tiêu chuẩn ASTM 7027, phương pháp Clement trên dụng cụ Erichsen, Model 239/II.

Độ bám dính được xác định theo Tiêu chuẩn ASTM D3359 trên dụng cụ Erichsen, Model 295.

Bề dày màng sơn khô được xác định theo Tiêu chuẩn ASTM D1005 trên dụng cụ Erichsen, Model 296.

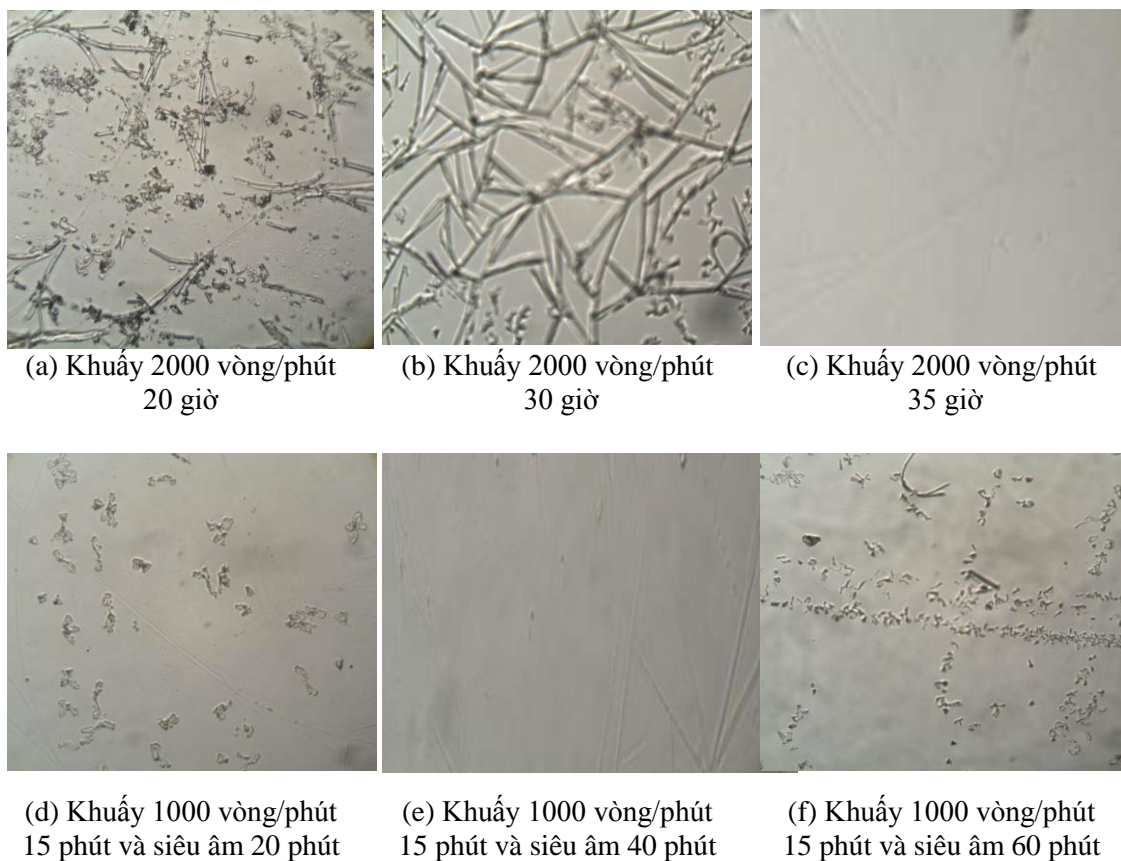
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đánh giá khả năng phân tán của nanoclay cloisite 30B trong nhựa epoxy DER 671X75

3.1.1. Đánh giá khả năng phân tán của nanoclay cloisite 30B trong nhựa epoxy DER 671X75 bằng chụp kính hiển vi quang học

Mẫu epoxy DER 671X75/nanoclay cloisite 30B với 3 % nanoclay được khuấy cơ học với tốc độ 2000 vòng/phút trong thời gian 20, 30 và 35 giờ và khuấy cơ học 1000 vòng/phút trong 15 phút kết hợp rung siêu âm 20, 40 và 60 phút được chụp dưới kính hiển vi quang học (hình 1a-f).

Từ hình 1a-f nhận thấy, dùng phương pháp khuấy cơ học trong nhiều giờ từ 20 giờ, 30 giờ, 35 giờ cũng có thể phân tán tốt nanoclay cloisite 30B trong nhựa epoxy DER 671X75, trong đó khuấy cơ học trong 35 giờ (hình 1-c) thì hiệu quả phân tán tốt nhất. Phương pháp phân tán bằng khuấy cơ học kết hợp với rung siêu âm cũng cho hiệu quả phân tán tốt, thời gian phân tán rút ngắn đáng kể, trong đó khuấy cơ học 1000 vòng/phút trong 15 phút kết hợp rung siêu âm 40 phút có hiệu quả phân tán tốt nhất, nanoclay phân tán hầu như hoàn toàn trong nhựa epoxy (hình 1-e). Khi thời gian siêu âm tăng lên 60 phút (hình 1-f), clay có xu hướng kết tụ.



Hình 1: Ảnh chụp kính hiển vi quang học của các mẫu nanoclay cloisite 30B phân tán vào nhựa epoxy DER 671X75 với độ phóng đại 400 lần

3.1.2. Đánh giá mức độ phân tán của nanoclay cloisite 30B trong nhựa epoxy DER 671X75 bằng phổ nhiễu xạ tia X

Kết quả phân tích XRD của các mẫu nhựa epoxy/clay trình bày ở bảng 1.

Bảng 1: Kết quả phân tích XRD các mẫu nhựa epoxy DER 671X75-3% cloisite 30B

STT	Mẫu	Khoảng cách cơ sở d, Å	2θ ($^{\circ}$)	Cấu trúc nanocompozit
1	Nanoclay 30 B	18,33045	4,8	
2	Epoxy/clay khuấy 2000 vòng/phút 20 giờ	18,54122	4,8	Chèn lớp
		43,06011	2,1	
3	Epoxy/clay khuấy 2000 vòng/phút 30 giờ	18,8268	4,8	Chèn lớp
		42,17947	2,1	
4	Epoxy/clay khuấy 2000 vòng/phút 35 giờ	41,95708	2,2	Tách lớp
5	Epoxy/clay khuấy 1000 vòng/phút trong 15 phút và siêu âm 20 phút	18,32001	4,8	Chèn lớp
		48,11180	1,8	
6	Epoxy/clay khuấy 1000 vòng/phút trong 15 phút và siêu âm 40 phút	45,18900	1,8	Tách lớp
		52,67018	1,6	
7	Epoxy/clay khuấy 1000 vòng/phút trong 15 phút và siêu âm 60 phút	18,32572	4,8	Chèn lớp, kết tụ

Từ bảng 1 nhận thấy, nanoclay cloisite 30B có khoảng cách cơ sở d_{001} 18,33045 Å ở 2θ 4,8 $^{\circ}$.

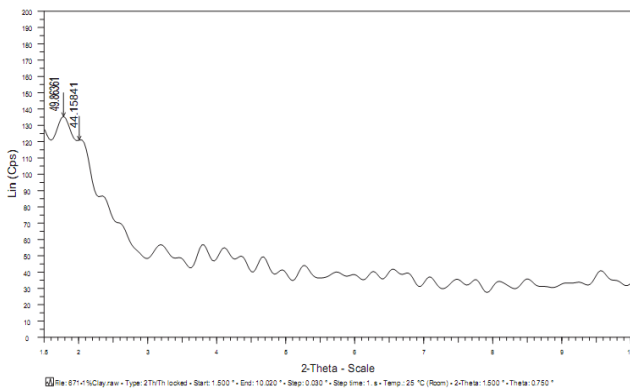
Với phương pháp phân tán nanoclay cloisite 30B vào nhựa epoxy DER 671X75 bằng phương pháp

khuyến học 2000 vòng/phút trong 20 giờ và 30 giờ thì nanocompozit tạo thành có cấu trúc chèn lớp. Khi khuấy 35 giờ khoảng cách cơ sở tăng lên 41,95708 Å và có xu hướng dịch chuyển về góc hẹp ở 2-theta $2,2^{\circ}$, do đó nanocompozit tạo thành có cấu trúc tách lớp. Với phương pháp phân tán bằng khuấy cơ học 1000 vòng/phút trong 15 phút kết hợp siêu âm 20 phút nanocompozit có cấu trúc chèn lớp. Với thời gian siêu âm 40 phút, khoảng cách cơ sở tăng lên 45,18900 Å và 52,67018 Å có xu hướng dịch chuyển về góc hẹp 2-theta $1,8^{\circ}$ và $1,6^{\circ}$ cho thấy sự phân tán tốt và đồng đều của nanoclay vào nhựa epoxy DER 671X75 và nanocompozit có cấu trúc tách lớp. Khi tăng thời gian siêu âm lên 60 phút, quá trình tỏa năng lượng nhiệt mạnh các phân tử epoxy và nanoclay có xu hướng kết tụ lại. Như vậy phương

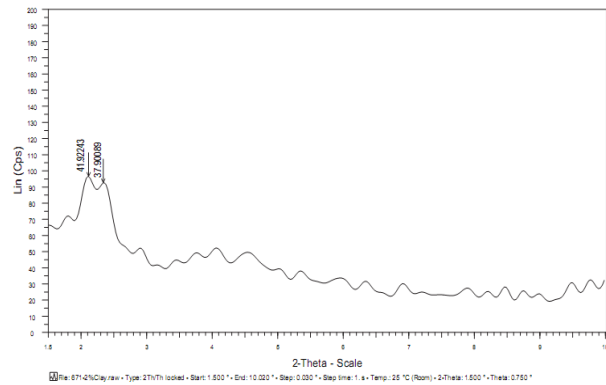
pháp phân tán khuấy cơ học kết hợp siêu âm cho hiệu quả phân tán tốt và rút ngắn thời gian phân tán của nanoclay vào nhựa epoxy DER 671X75.

3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng nanoclay cloisite 30B đến khả năng phân tán của nó vào nhựa epoxy DER 671X75

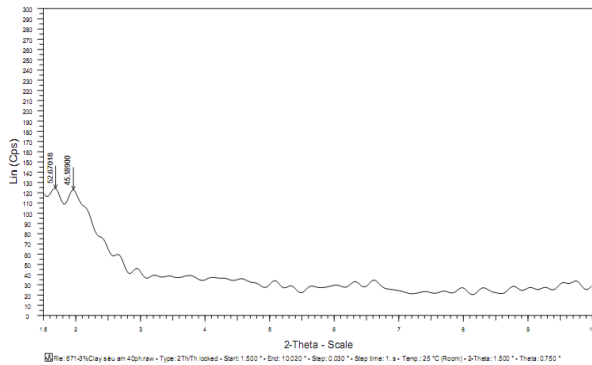
Phương pháp phân tán bằng khuấy cơ học 1000 vòng/phút trong 15 phút kết hợp siêu âm trong 40 phút đã được lựa chọn để nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng nanoclay cloisite 30B đến khả năng phân tán vào nhựa epoxy DER 671X75. Các hàm lượng cloisite 30B được chọn là 1, 2, 3, 4 PKL so với 100 PKL rắn của nhựa epoxy DER 671X75. Kết quả được đánh giá bằng phổ XRD, trình bày ở các hình 2 a-d.



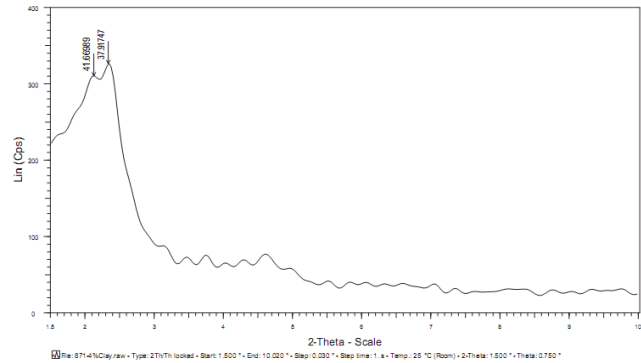
(a) mẫu epoxy DER 671X75-1 % cloisite 30B



(b) mẫu epoxy DER 671X75-2 % cloisite 30B



(c) mẫu epoxy DER 671X75-3 % cloisite 30B



(d) mẫu epoxy DER 671X75-4 % cloisite 30B

Hình 2: Phổ XRD của các mẫu epoxy DER 671X75 hàm lượng cloisite 30B khác nhau

Từ hình 2 a-d nhận thấy phổ XRD của các mẫu với hàm lượng 1, 2, 4 % cloisite 30B đều cho thấy khả năng phân tán tốt trong nhựa epoxy DER 671X75 bằng phương pháp khuấy cơ học 1000 vòng/phút trong 15 phút và siêu âm 40 phút tương tự như tổ hợp epoxy DER 671X75-3 % clay. Các mẫu phân tán đều tạo thành nanocompozit có cấu trúc tách lớp với khoảng cách cơ sở tăng lên và dịch

chuyển về phía góc hẹp.

3.3. Ảnh hưởng của hàm lượng nanoclay cloisite 30B đến tính chất cơ lý của màng polyme epoxy DER 671X75

Tính chất cơ lý của màng polyme epoxy DER 671X75/nanoclay cloisite 30B thể hiện trong bảng 3.

Từ bảng 3 nhận thấy nanoclay cloisite 30B cải thiện rất đáng kể độ bền va đập của màng polyme, tuy nhiên làm giảm độ bám dính của màng polyme

khi tăng hàm lượng nanoclay. Trong đó mẫu nhựa epoxy DER 671X75 với hàm lượng 2 % nanoclay cho tính chất cơ lý của màng polyme tốt nhất.

Bảng 3: Tính chất cơ lý của màng phủ polyme trên cơ sở nhựa epoxy DER 671X75/cloisite 30B

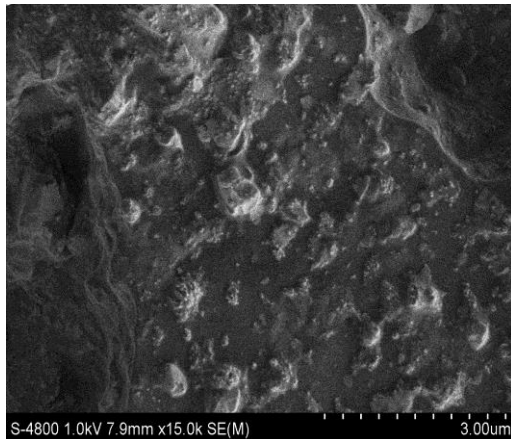
Stt	Ký hiệu mẫu	Độ bền va đập (kG.cm)	Độ bền uốn, mm	Độ cào xước, N	Độ bám dính
1	671	5,0	2	3	5B
2	671-1% cloisite 30B	57,5	3	3	5B
3	671-2% cloisite 30B	62,5	2	4	5B
4	671-3% cloisite 30B	62,5	3	3	3B
5	671-4 % cloisite 30B	20,0	3	3	1B

Chú thích: độ dày màng polyme khô 50-60 μm

3.4. Hình thái, cấu trúc bề mặt của tổ hợp nhựa epoxy DER 671X75 và nanoclay cloisite 30B

Mẫu nhựa epoxy DER 671X75 với 2 % nanoclay được sử dụng để nghiên cứu hình thái và cấu trúc của polyme. Hình 3 là ảnh SEM chụp tổ hợp nhựa epoxy DER 671X75-2 % cloisite 30B.

Ảnh SEM cho thấy clay phân tán tốt trong nhựa epoxy DER 671X75.



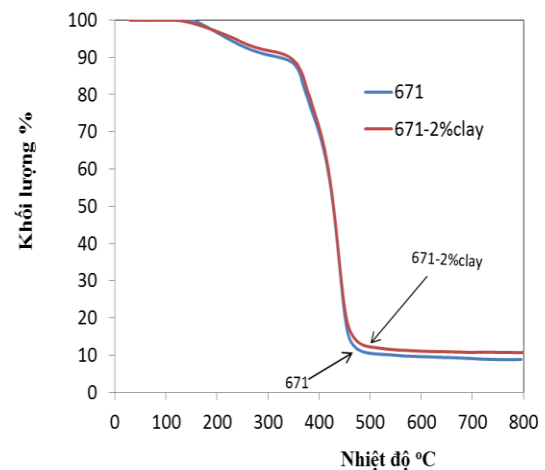
Hình 3: Ảnh SEM của tổ hợp epoxy DER 671X75-2 % cloisite 30B

3.5. Tính chất nhiệt của tổ hợp nhựa epoxy DER 671X75 và nanoclay cloisite 30B

Kết quả phân tích TGA của vật liệu có và không có nanoclay cloisite 30B trình bày ở hình 4. Các mẫu nhựa epoxy DER 671X75 và tổ hợp epoxy DER 671X75/nanoclay cloisite 30B được đóng rắn hoàn toàn ở 110 °C trong 2 giờ trước khi phân tích TGA.

Giản đồ phân tích TGA (hình 4) cho thấy khả năng chịu nhiệt của tổ hợp nanocompozit epoxy DER 671-2 % cloisite 30B có tăng hơn không đáng

kể so với nhựa epoxy DER 671, khoảng nhiệt độ từ 150-350 °C bắt đầu có sự phân hủy và từ 350-450 °C là khoảng nhiệt độ xảy ra sự phân hủy lớn nhất của polyme.



Hình 4: Phân tích TGA của epoxy DER 671X75 và epoxy DER 671X75-2 % cloisite 30B

4. KẾT LUẬN

- Nanoclay cloisite 30B phân tán tốt trong nhựa epoxy DER 671X75 bằng phương pháp khuấy cơ học 2000 vòng/phút trong 35 giờ hay khuấy cơ học 1000 vòng/phút trong 15 phút kết hợp siêu âm 40 phút.

- Tổ hợp nanocompozit epoxy DER 671X75 với 2 % nanoclay cloisite 30B cải thiện đáng kể độ bền va đập của màng polyme so với epoxy DER 671X75, tăng từ 5 lên 62,5 kG.cm.

- Tổ hợp nanocompozit epoxy DER 671X75/nanoclay cloisite 30B có khả năng chịu nhiệt cao hơn không đáng kể so với epoxy DER 671X75.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Công Quyền, Bùi Chương, Đoàn Thị Yến Oanh. *Nghiên cứu chế tạo vật liệu nanocomposit trên cơ sở nhựa epoxy Der 331 và nanoclay - Phần 1. Nghiên cứu chế độ phân tán nanoclay vào nhựa epoxy, Ảnh hưởng của hàm lượng nanoclay đến tính chất cơ học của vật liệu*, Tạp chí Hóa học, **52(1)**, 76-80 (2014).
2. Man-Wai Ho, Chun-Ki Lam, Kin-tak Lau, Dickon H. L., David Hui. *Mechanical Properties of Epoxy-Based Composites Using Nanoclays*, Composite Structures, **75**, 415-421 (2006).
3. Fatemeh Shiravand. *Study of the Exfoliation Process in Epoxy clay-nanocomposite*, Degree of Doctor Philosophy, Barcelona, Spain, Spring 2014.
4. Kabal Singh Bhangu, *Mechanical Properties of Glass Fiber Reinforced Epoxy Nanocomposites: Effect of Different Nanoclays*, Department of Mechanical Engineering, Master of engineering, Thapar University, Patiala-147004, India (2014).
5. D. Zaarei, A. A. Sarabi, F. Sharif, S. M. Kassiriha, M. Moazzami Gudarzi. *Preparation and Evaluation of Epoxy-Clay Nanocomposite Coatings for Corrosion Protection*, Int. J. Nanosci. Nanotechnol., **7(2)**, 126-136 (2010).
6. P. Saadati, H. Baharvand, A. Rahimi, J. Morshedian. *Effect of Modified Liquid Rubber on Increasing Toughness of Epoxy Resins*, Iranian Polymer Journal, **14(7)**, 637-646 (2005).
7. Xianming Shi, Tuan Anh Nguyen, Zhiyong Suo, Yajun Liu, Recep Avci. *Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating*, Surface & Coatings Technology, **204**, 237-245 (2009).
8. Trần Vĩnh Diệu, Huỳnh Lê Huy Cường, Nguyễn Đắc Thành. *Nghiên cứu ảnh hưởng của cao su lỏng CTBN đến tính chất cơ học của màng phủ polyme trên cơ sở nhựa epoxy DER 671X75 đóng rắn bằng Epicure 3125*, Tạp chí Hóa học, **53(4)**, 535-540 (2015).

Liên hệ: Trần Vĩnh Diệu

Trung tâm Nghiên cứu vật liệu polyme

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Số 1, Đại Cồ Việt, Hà Nội, Việt Nam

E-mail: tranvinhdieuplm@gmail.com; Điện thoại: 0903408515.