

Nghiên cứu chế tạo, cấu trúc và tính chất của vật liệu cao su nanocompozit trên cơ sở cao su thiên nhiên, cao su cloropren gia cường nanoclay

Lương Như Hải¹, Phạm Công Nguyên², Ngô Trịnh Tùng³, Lưu Đức Hùng³, Đỗ Quang Kháng^{3*}

¹Trung tâm Phát triển công nghệ cao, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Viện Kỹ thuật Hóa sinh và Tài liệu nghiệp vụ, Bộ Công An

³Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 29-4-2016; Chấp nhận đăng 6-02-2017

Abstract

Rubber nanocomposites based on NR/CR blends and nanoclays were prepared by rolling mill method. Nanoclays were treated by immersing in toluene before using. The effects of nanoclays contents on the mechanical, thermal properties of the materials were investigated. The morphology of the materials was characterized by X-Ray and transmission electron microscopy (TEM). The results reveal that the optimal nanoclays content for rubber nanocomposite was 5 %. The intercalated and exfoliated morphology of rubber nanocomposites were found. The reinforcements of nanoclay have significantly improved the tensile properties, thermal stability and environmental resistance of NR/CR blends.

Keywords. NR/CR blend, nanoclay, nanocomposites.

1. MỞ ĐẦU

Khoa học và công nghệ nano là một lĩnh vực đang được chú ý trong nghiên cứu và phát triển vật liệu mới. Vật liệu cao su nanocompozit gồm pha nền là cao su hoặc cao su blend và pha gia cường có kích thước nano. Vật liệu này kết hợp được cả ưu điểm của vật liệu vô cơ (độ cứng, bền nhiệt,...) và ưu điểm của cao su (tính chất đàn hồi, mềm dẻo và khả năng dễ gia công,...) [1].

Cao su blend từ cao su thiên nhiên (CSTN) và cao su cloropren (CR) đã được nhiều tác giả nghiên cứu [2-4]. Khi phối trộn thêm cao su CR vào CSTN giúp cải thiện khả năng bền dầu, nhiệt và môi trường cho vật liệu. Sae-oui P. và cộng sự [5] đã nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ blend tới độ bền già hóa, bền dầu và ozon của blend CSTN/CR/silica cho thấy, hàm lượng CSTN tăng làm gia tăng độ nhớt Mooney và tốc độ lưu hóa, tuy nhiên modul và độ cứng của vật liệu lại giảm. Mức độ phân tán silica cũng giảm khi hàm lượng CSTN tăng do sự tương tác yếu giữa silica và CSTN. Naresh D. Bansod và cộng sự [6] đã sử dụng silica biến tính tetraetoxysilan làm chất gia cường và nhận thấy các đặc tính về tính lưu biến, nhiệt, cơ lý của vật liệu đều gia tăng vượt trội so với trường hợp sử dụng silica không biến tính.

Các chất gia cường cho vật liệu cao su có kích thước nano là nanosilica, nano canxi carbonat, nanoclay, ống nano carbon,... Trong đó, nanoclay được nhiều nhà khoa học quan tâm bởi khả năng gia cường của nó tới tính chất của vật liệu cao su như tăng độ bền kéo, độ cứng, độ kháng thấm khí cũng như độ bền nhiệt [7]. Ngoài ra, nanoclay còn đóng vai trò như chất trợ tương hợp trong cao su blend CSTN/EPDM [8]. Với mục tiêu nâng cao tính chất cơ lý cho cao su blend CSTN/CR (70/30) [3] và đánh giá khả năng phân tán của nanoclay, trong nghiên cứu này tính chất và cấu trúc hình thái của cao su blend CSTN/CR với nanoclay đã được khảo sát.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu nghiên cứu

- Cao su thiên nhiên (CSTN) SVR 3L của công ty cao su Đồng Nai.
- Cao su cloropren (CR) loại Baypren^R 110 MV 49±5 của hãng LANXESS..
- Nanoclay là loại Nanofill[®] của Hoa Kỳ.
- Các chất phụ gia: Axit stearic, oxit kẽm, lưu huỳnh, xúc tiến CZ, xúc tiến D, phòng lão D, cumaron của Trung Quốc.
- Dung môi toluen của Trung Quốc.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

- *Chế tạo vật liệu CSTN/CR/clay nanocompozit:* Vật liệu cao su/clay nanocompozit trên cơ sở blend CSTN/CR/nanoclay chế tạo bằng phương pháp cán trộn qua dung môi. Đầu tiên, nanoclay được phối trộn với dung môi toluen và ngâm trong 6 giờ. Tiếp theo nanoclay này được đem phối trộn với cao su trên máy cán hai trục trong thời gian 15 phút ở nhiệt độ 50 °C. Sau khi cán trộn đồng đều, cán xuất tấm mỏng, để hong khô 24 giờ (cho dung môi bay hết). Tiếp tục phối trộn với các phụ gia khác cũng như xúc tiến, lưu huỳnh. Cuối cùng xuất tấm, cho vào khuôn ép lưu hóa ở áp suất 6 kg/cm², nhiệt độ 145 °C, trong thời gian 15 phút. Mẫu tạo thành có chiều dày 2mm được để ổn định trong 48 giờ, sau đó cắt theo tiêu chuẩn để đo các tính chất cơ lý của vật liệu.

- *Xác định các tính chất của vật liệu:* Tính chất kéo được xác định theo tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 4509-2006. Cấu trúc hình thái được nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử quét trường phát xạ (FESEM) S-4800 của hãng Hitachi (Nhật Bản), nhiễu xạ tia X D8 Advance của hãng Bruker (CHLB Đức) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) JEOL JEM 1010 (Nhật Bản). Độ bền nhiệt được xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) trên máy Netzsch STA 490 PC/PG (CHLB Đức) với tốc độ nâng nhiệt là 10°C/phút trong môi trường không khí. Độ bền môi trường được đánh giá theo hệ số già hóa (xác định theo tiêu chuẩn TCVN 2229-2007) trong tủ sấy Memmert (Đức) ở 70 °C trong thời gian 96 giờ.

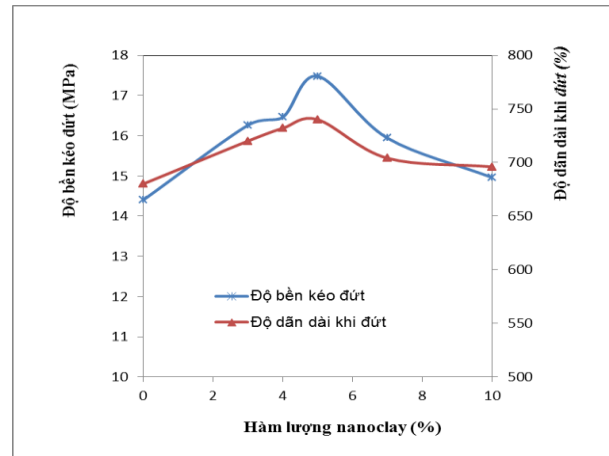
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của hàm lượng nanoclay tới tính chất cơ học của vật liệu

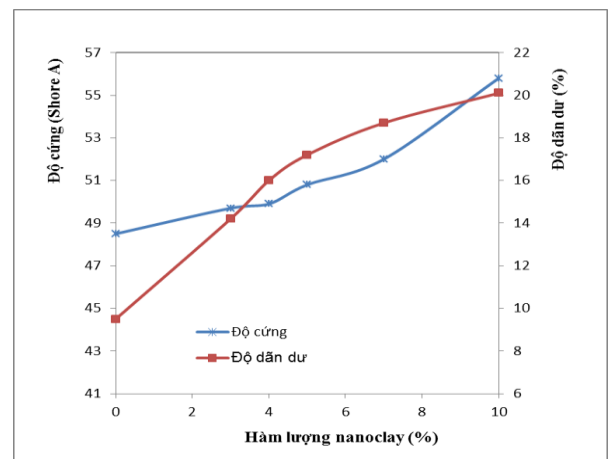
Như đã biết, hàm lượng chất gia cường nói chung khi cho vào vật liệu có ảnh hưởng rất lớn tới tính năng cơ lý của vật liệu thu được. Để xác định hàm lượng nanoclay tối ưu, các thành phần khác cũng như điều kiện công nghệ được cố định mà chỉ khảo sát ảnh hưởng hàm lượng nanoclay tới tính chất cơ học của vật liệu. Kết quả khảo sát thu được, được trình bày trong hình 1 và 2.

Từ các kết quả trên cho thấy, khi hàm lượng nanoclay tăng đến 5 % khối lượng thì độ bền kéo và độ dẫn dài khi đứt của vật liệu đều tăng. Khi hàm lượng nanoclay tiếp tục tăng (quá 5 %) thì độ bền kéo đứt, độ dẫn dài khi đứt của vật liệu giảm. Điều này có thể giải thích khi hàm lượng nanoclay lớn hơn 5 % các hạt nanoclay có xu hướng kết tụ tạo các

pha riêng làm giảm liên kết giữa nanoclay và nền cao su. Riêng độ cứng và độ dẫn dư của vật liệu vẫn trong xu thế tăng dần do nanoclay là chất độn cứng.



Hình 1: Ảnh hưởng của hàm lượng nanoclay tới độ bền kéo đứt và độ dẫn dài khi đứt của vật liệu



Hình 2: Ảnh hưởng của hàm lượng nanoclay tới độ cứng và độ dẫn dư của vật liệu

3.2. Nghiên cứu cấu trúc hình thái của vật liệu

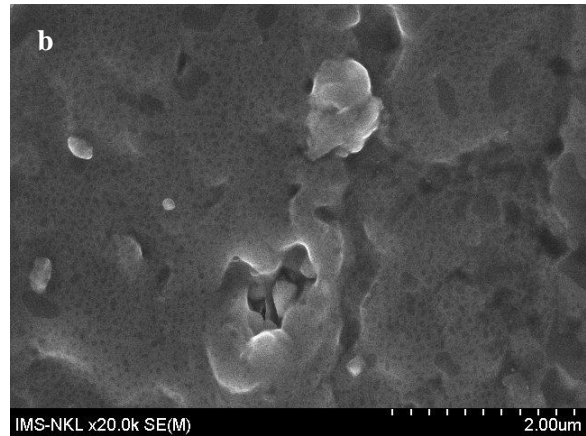
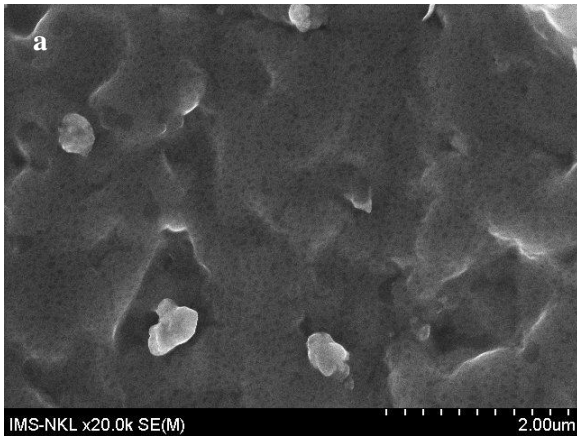
Để đánh giá cấu trúc của vật liệu cao su CSTN/CR/clay nanocompozit, các phương pháp như kính hiển vi điện tử quét trường phát xạ (FESEM), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và nhiễu xạ tia X đã được sử dụng.

Bề mặt cắt của một số mẫu vật liệu được chụp bằng kính hiển vi điện tử quét trường phát xạ S4800 của hãng Hitachi (Nhật Bản) được trình bày trên hình 3.

Từ ảnh FESEM cho thấy, khi hàm lượng nanoclay thấp (5 %) các hạt nanoclay phân tán trong nền cao su blend khá đồng đều, kích cỡ hạt khá nhỏ chỉ cỡ từ vài trăm nanomet. Chính vì lý do này mà tính năng cơ học của vật liệu tăng lên. Khi hàm lượng nanoclay tăng lên (10 %) thì trên bề mặt cắt

của vật liệu xuất hiện các tập hợp hạt cỡ khoảng 1 micromet và sự phân bố không đồng đều, do vậy

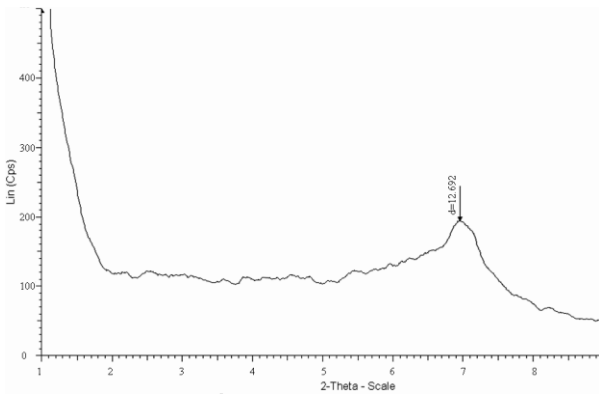
làm giảm tính chất cơ học vật liệu.



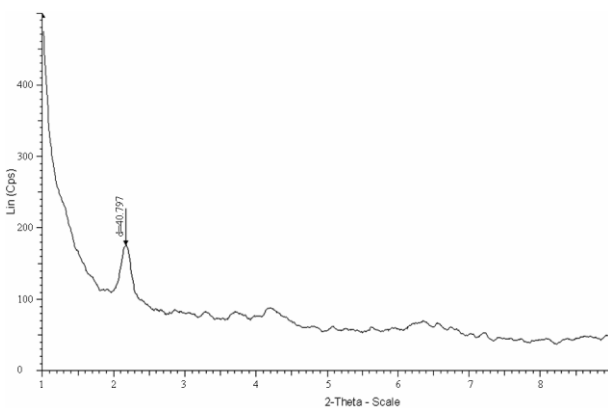
Hình 3: Ảnh FESEM bề mặt cắt mẫu vật liệu cao su CSTN/CR/nanoclay (a) 5 % nanoclay; (b) 10 % nanoclay

Kết quả đánh giá cấu trúc bằng nhiễu xạ tia X của mẫu nanoclay và mẫu CSTN/CR chứa 5 % nanoclay được trình bày trên hình 4 và 5.

su blend CSTN/CR, khoảng cách cơ sở của nanoclay tăng lên mạnh xấp xỉ 4,08 nm với góc $2\theta = 2,2^\circ$ (hình 5). Kết quả này cho thấy, cấu trúc các lớp của nanoclay đã bị thay đổi và chuyển thành cấu trúc xen lớp trong mạng nền cao su. Điều này còn được minh chứng bằng ảnh TEM (hình 6).

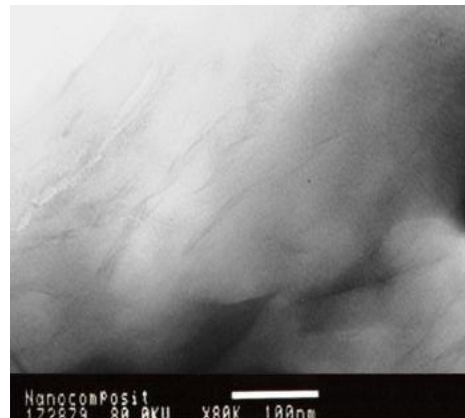


Hình 4: Giảm đồ nhiễu xạ tia X của nanoclay



Hình 5: Giảm đồ nhiễu xạ tia X của mẫu CSTN/CR chứa 5% nanoclay

Từ các giảm đồ nhiễu xạ tia X cho thấy, pic phản xạ (001) của nanoclay xuất hiện tại góc $2\theta = 6,9^\circ$ với khoảng cách cơ sở $d = 1,27$ nm (hình 4). Với khoảng cách cơ sở này, các lớp của nanoclay ban đầu vẫn ở trạng thái trật tự. Sau khi được phân tán vào nền cao



Hình 6: Ảnh TEM mẫu CSTN/CR chứa 5% nanoclay

Ảnh TEM trên cho thấy, nanoclay (các đường mảnh nhỏ màu đen) phân bố có trật tự và định hướng trong nền cao su (màu sáng). Như vậy có thể thấy rất rõ ràng, các lớp nanoclay một phần ở dạng bóc tách và một phần ở dạng xen lớp. Các kết quả thu được từ giảm đồ nhiễu xạ tia X và ảnh TEM có thể khẳng định vật liệu CSTN/CR/nanoclay thu được là vật liệu cao su nanocomposit. Chính vì vậy với 5% nanoclay, vật liệu có tính chất cơ học cao hơn hẳn so với vật liệu cao su blend nền.

3.3. Khả năng bền nhiệt của vật liệu

Độ bền nhiệt của vật liệu được đánh giá bằng

phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA). Kết quả phân tích nhiệt TGA của vật liệu CSTN/CR

và CSTN/CR/5%nanoclay được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1: Kết quả phân tích TGA của một số mẫu vật liệu trên cơ sở blend CSTN/CR

Mẫu	Nhiệt độ bắt đầu phân hủy (°C)	Nhiệt độ phân hủy mạnh nhất 1 (°C)	Nhiệt độ phân hủy mạnh nhất 2 (°C)	Tổn hao khối lượng đến 600 °C (%)
CSTN/CR	282,0	353,9	434,0	90,14
CSTN/CR/5%nanoclay	291,3	357,7	427,8	87,89

Nhận thấy rằng, độ bền nhiệt của vật liệu cao su blend được cải thiện rõ rệt khi có 5% nanoclay thông qua nhiệt độ bắt đầu phân hủy và nhiệt độ phân hủy mạnh nhất đầu tiên của vật liệu đều tăng, với nhiệt độ bắt đầu phân hủy của vật liệu tăng mạnh từ 282,0 °C lên 291,3 °C và nhiệt độ phân hủy mạnh nhất đầu tiên tăng từ 353,9 °C lên 357,7 °C (tương ứng nhiệt độ phân hủy mạnh nhất của CSTN). Bên cạnh đó, phần trăm tổn hao khối lượng đến 600 °C của vật liệu cũng giảm từ 90,14 xuống còn 87,89 %. Điều này có thể giải thích, một mặt do nanoclay là chất độn vô cơ nên khi đưa vào nền cao su đã làm tăng ổn định nhiệt, mặt khác chúng đóng vai trò cách nhiệt và làm hàng rào ngăn cản quá trình chuyển khối của các chất dễ bay hơi sinh ra trong quá trình phân hủy. Hơn nữa, nanoclay còn có tác dụng làm tăng khả năng tương hợp giữa CSTN và CR, do vậy nhiệt độ phân hủy mạnh nhất của hai cấu tử đã tiến lại gần nhau hơn khi có nanoclay. Chính vì vậy, với hàm lượng nanoclay thích hợp đã làm tăng khả năng bền nhiệt của vật liệu.

3.4. Độ bền môi trường của vật liệu

Độ bền môi trường của vật liệu được đánh giá thông qua hệ số già hóa của vật liệu (xác định theo TCVN 2229-2007 trong môi trường không khí và nước muối 10 % ở nhiệt độ 70 °C trong thời gian 96 giờ). Kết quả nghiên cứu thu được được trình bày trong bảng 2.

Bảng 2: Hệ số già hóa của vật liệu trên cơ sở blend CSTN/CR

Mẫu	Hệ số già hóa trong không khí	Hệ số già hóa trong nước muối
CSTN/CR	0,85	0,82
CSTN/CR/nanoclay	0,91	0,88

Kết quả trên bảng 2 cho thấy, mẫu vật liệu CSTN/CR được gia cường bằng nanoclay có hệ số già hóa trong môi trường không khí và trong nước

muối được cải thiện đáng kể. Điều này có thể giải thích, một mặt do nanoclay phân tán đồng đều và tương tác tốt với cao su làm vật liệu có cấu trúc đều đặn và chặt chẽ hơn, mặt khác do nanoclay có cấu trúc dạng tấm đã che chắn cho các đại phân tử cao su, do vậy đã hạn chế được sự xâm nhập và phá hủy của các tác nhân xâm thực trong môi trường.

4. KẾT LUẬN

- Đã chế tạo thành công vật liệu cao su nanocomposit trên cơ sở blend CSTN/CR với nanoclay bằng phương pháp cán trộn qua dung môi. Vật liệu cao su nanocomposit thu được có cấu trúc vừa tách lớp và vừa xen lớp.

- Hàm lượng tối ưu của nanoclay gia cường cho blend CSTN/CR là 5 %. Ở hàm lượng này, vật liệu có các tính chất cơ học, khả năng bền nhiệt và bền môi trường vượt trội so với mẫu CSTN/CR không gia cường.

Lời cảm ơn. Nghiên cứu này được tài trợ bởi đề tài độc lập cấp Viện Hàn lâm mã số VAST.ĐL.02/14-16.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Sabu Thomas và Ranimol Stephen. *Rubber Nanocomposites: Preparation, Properties and Applications*, Wiley (2010).
- Helaly F. M., El-Sabbagh S. H. *Bone meal waste and Ca(HPO₄)₂ as reinforcing filler for NR and CR and their blends compared with conventional white filler*, Journal of Elastomers and Plastics, **34**, 335-348 (2002).
- Đỗ Quang Kháng, Ngô Kế Thế, Lương Như Hải, Vũ Ngọc Phan, Ngô Trịnh Tùng, Nguyễn Tiến Dũng. *Biến tính cao su thiên nhiên bằng cao su chloropren*, Tạp chí Hóa học, **41**, 40-45 (2003).
- Das A., Ghosh A. K., Basu D. K. *Evaluation of physical and electrical properties of chloroprene rubber and natural rubber blends*, Kautschuk Gummi Kunststoffe, **58**, 230-238 (2005).

5. P. Sae-oui, C. Sirisinha, K. Hatthapanit. *Effect of blend ratio on aging, oil and ozone resistance of silica-filled chloroprene rubber/natural rubber (CR/NR) blends*, Express Polymer Letters, **1(1)**, 8-14 (2007).
6. Naresh D. Bansod, Bharat P. Kapgate, Chayan Das, Debdipta Basu, Subhas Chandra Debnath, Kumarjyoti Roy and Sven Wiessner, *Controlled growth of in-situ silica in a NR/CR blend by a solution sol-gel method and the studies of its composite properties*, RSC Adv., **5**, 53559-53568 (2015).
7. P. Zhang, G. S. Huang, X. A. Wang, Y. J. Nie, L. L. Qu, G. S. Wen, *The influence of montmorillonite on the anti-reversion in the rubber-clay composites*, Journal of Applied Polymer Science, **118(1)**, 306-311 (2010).
8. Lê Như Đa, Đặng Việt Hưng, Uông Đình Long, Nguyễn Vĩnh Đạt, Hoàng Nam, Bùi Chương. *Nghiên cứu vai trò của nanoclay như một chất trợ tương hợp trong blend CSTN/EPDM*, Tạp chí Hóa học, **53(4)**, 503-508 (2015).

Liên hệ: Đỗ Quang Kháng

Viện Hóa học

Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Số 18, đường Hoàng Quốc Việt, Quận Cầu Giấy Hà Nội

E-mail: khangdoquang@gmail.com; Điện thoại: 0437568010 / 0913345182.