

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT VẬT LIỆU POLYME NANOCOMPOZIT TỪ CAO SU NITRIL VÀ CLAY HỮU CƠ

Đến Tòa soạn 2-11-2009

PHẠM GIA VŨ¹, TÔ THỊ XUÂN HẰNG¹, VÕ THÀNH PHONG², NGUYỄN QUANG³

¹Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

³Vụ Khoa học, Công nghệ và Môi trường - Ban Tuyên giáo Trung ương

ABSTRACT

Rubber Clay-Nanocomposite based on nitril rubber and organic clay Nanofil 5 have been prepared. The mechanical properties of nanocomposite were evaluated by Zwick Materials Testing. The nanocomposite structure was analysed by Infrared Spectroscopy (IR), X-ray Diffraction (XRD) and Transmission Electronic Microscopy (TEM). The measured results showed that silicate layers was partly exfoliated, partly intercalated in the nitril rubber matrix. The presence of organic clay Nanofil 5 improved significantly mechanical properties of nitril rubber.

Keywords: *Organic clay, Rubber clay nanocomposite, Polymer nanocomposite, Nitril rubber.*

I - MỞ ĐẦU

Vật liệu polyme nanocompozit với chất độn clay hữu cơ đang được các nhà khoa học trong nước và quốc tế quan tâm vì nhiều tính chất được nâng cao hơn so với polyme compozit thông thường như tính chất cơ lý (độ bền cơ, khả năng chịu nhiệt độ), tính chất che chắn, khả năng chống cháy, khả năng ổn định trong môi trường [1 - 4]. Nhiều tính chất của vật liệu được tăng lên rất nhiều chỉ với thêm thành phần khối lượng 2 - 4% clay hữu cơ được phân tán trong polyme. Vì thế giá thành không bị ảnh hưởng nhiều mà vẫn duy trì được các tính chất của polyme ban đầu. Nanoclay duy trì được các tính chất cơ bản cùng với độ trong suốt thông thường của polyme, trong khi đó với bột tal, mica, silica, than đen đòi hỏi phải có nồng độ cao (> 30% thể tích) và do vậy gây khó khăn cho các quá trình gia công và làm thay đổi độ trong suốt của polyme ban đầu [5 - 7].

Cao su là một loại vật liệu polyme có tính

chất đàn hồi cao, chịu mài mòn, chịu hoá chất và có tính chất cơ lý cao nên được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực công nghệ cao. Cao su nitril là cao su tổng hợp có nhiều tính năng cơ lý tốt, khả năng chịu dầu cao nên được ứng dụng trong các ngành công nghệ cao như công nghệ chế tạo máy, ô tô, máy bay v.v.. Việc nâng cao tính chất cơ lý cũng như tính chất chịu hoá chất của cao su nitril luôn là nhu cầu đòi hỏi trong công nghệ. Do vậy, các nhà khoa học thường sử dụng cao su nitril với các chất độn hoặc biến tính cao su nitril với các loại polyme khác như PVC, acrylic [8, 9]. Việc sử dụng nano clay làm chất độn gia cường để nâng cao tính chất của cao su nitril có thể đem lại vật liệu có tính chất cơ lý cao hơn cao su nitril thông thường và vẫn đảm bảo giữ nguyên màu sắc của cao su ban đầu vì hàm lượng clay sử dụng trong cao su nhỏ.

Cho đến nay, các công trình nghiên cứu ở Việt Nam về vật liệu polyme clay nanocompozit cũng đã đang được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu, chủ yếu polyme là nhựa nhiệt dẻo

[10 - 12]. Một vài công bố về elastome clay nanocompozit trước đây thì chỉ nói đến cao su tự nhiên và cao su butadien-styren [13, 14]. Trong khuôn khổ công trình nghiên cứu này chúng tôi sẽ trình bày các kết quả nghiên cứu đưa các lớp clay của clay hữu cơ vào nền cao su nitril để tạo thành vật liệu nanocompozit và khảo sát tính chất vật liệu thu được.

II - THỰC NGHIỆM

1. Nguyên liệu và hoá chất

- Clay hữu cơ (nanoclay) có tên thương phẩm là Nanofil-5 của hãng Süd-Chemie (CHLB Đức) được hữu cơ hóa bằng Distearyl dimetyl amonium clorua, khối lượng riêng $1,8 \text{ g/cm}^3$.

- Cao su butadien nitril loại NBR 35 (Hàn Quốc), có hàm lượng nhóm nitril là 35%.

- Lưu huỳnh sử dụng loại bột của hãng Sae Kwang Chemical Ind. Co. Ltd (Hàn Quốc).

- Chất xúc tiến sử dụng loại M (Mercapto-benzothiazol) (Trung Quốc).

- Chất siêu xúc tiến là DM (Dibenzothiazyl disunfit) của hãng PT. Orindo Fine Chemical (Indonesia).

- Chất trợ xúc tiến sử dụng là Santold (Trung Quốc); oxit kẽm Zincollid G/1183 (Indonesia).

2. Chế tạo cao su nitril clay nanocompozit

- Quy trình chế tạo cao su nitril clay nanocompozit bao gồm 2 giai đoạn: giai đoạn 1 phân tán clay hữu cơ vào một phần cao su, sau đó phần cao su này sẽ được cán trộn với lượng cao su còn lại trong đơn phối liệu và các chất lưu hoá để tiến hành lưu hoá.

- Quy trình lưu hoá: cao su nitril được cán trộn trên máy cán của hãng TOYOSEIKY (Nhật Bản) với tỉ lệ tốc độ cán $U1/U2 = 1/1,2$. Trình tự quá trình cán trộn được tiến hành như sau: cao su nitril đã được phân tán trước với nanofil5 được cán trộn trên máy, sau đó thêm dần lượng cao su theo đúng tỷ lệ đã tính sẵn, thêm dần các chất trợ xúc tiến: ZnO, axit stearic, santol D, chất xúc tiến DM, siêu xúc tiến TS, cuối cùng là

chất lưu hoá lưu huỳnh. Cán trộn đều sau đó xuất tấm cho vào khuôn ép tiến hành lưu hoá. Quá trình lưu hoá ở nhiệt độ 140°C với lực ép 250 KG/cm^2 trong thời gian 20 phút.

- Nồng độ của nanofil5 trong cao su nitril được khảo sát từ 0 đến 6,5% theo khối lượng. Các mẫu được ký hiệu là N0, N1, N2, N3, N4, N5 tương ứng với hàm lượng nanofil5 là 0,1%; 2%; 3,5%; 5% và 6,5%

3. Phương pháp nghiên cứu

- *Phương pháp phân tích nhiễu xạ tia X (XRD)*

Phổ nhiễu xạ tia X được đo trên máy D8 ADVANCE của hãng Brucker-Đức, với detector Cu, bước sóng $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ tại Viện Dầu khí.

- *Xác định tính chất cơ lý*

Các tính năng cơ lý được đo trên máy Zwick do CHLB Đức chế tạo của Viện Kỹ thuật Nhiệt đới. Các mẫu đo độ bền kéo được chế tạo và đo theo tiêu chuẩn DIN 53505.

- *Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR)*

Mẫu cao su và nanocompozit chế tạo thành màng mỏng, clay được trộn và ép viên với KBr, phổ hồng ngoại được đo trên máy Nexus 670 của hãng Nicolet, Viện Kỹ thuật Nhiệt đới.

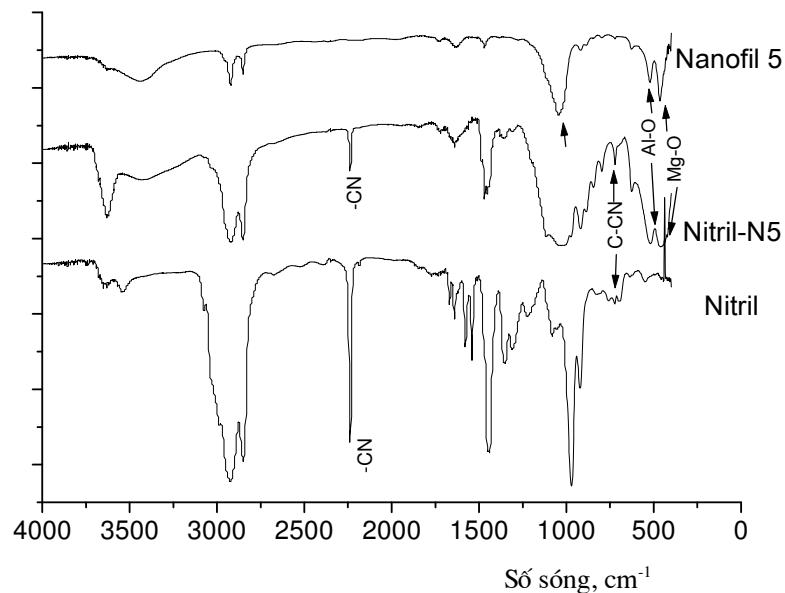
- *Kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM)*

Mẫu nghiên cứu được cắt nhỏ (mài nhỏ), đúc trên một nền epon sau đó làm cứng lại ở 60°C trong 48h. Tiếp đó cắt siêu mỏng bằng máy Ultra Microtone LKB8. Lát cắt mỏng được đặt trên lưới đồng có màng cacbon (màng cacbon dày cỡ 50 nm, trong suốt) và sau đó đưa mẫu đi quan sát trên kính hiển vi điện tử JEOL JEM 1010 ở điện thế 100 kV, độ phân giải 3 Å.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Chế tạo vật liệu elastome nanocompozit từ cao su nitril và Nanofil 5

Trên hình 1 là phổ hồng ngoại của cao su nitril, Nanofil 5, cao su nitril có chứa 3,5% Nanofil 5. Tóm tắt các pic dao động đặc trưng cho các nhóm chức được trình bày trong bảng 1.



Hình 1: Phổ hồng ngoại của Nanofil5; cao su nitril; cao su nitril có chứa Nanofil 5

Phổ FTIR cao su nitril có chứa Nanofil 5 (đường thứ 2) không những có những pic dao động với bước sóng trùng với bước sóng của phổ FTIR của cao su nitril (bước sóng 2237 cm^{-1} tương ứng với nhóm —CN ; bước sóng 2922 cm^{-1} tương ứng với nhóm hydrocacbon —CH_3) mà còn có các pic ở 520 cm^{-1} và 420 cm^{-1} tương tự như phổ của Nanofil 5. Các pic này tương ứng với các liên kết Si-O, Al-O (mặt bát diện của nhôm) và liên kết Mg-O của silicat trong nano clay hữu cơ. Các kết quả trên chứng tỏ Nanofil 5 đã phân tán vào trong cao su nitril và không có phản ứng hoá học xảy ra giữa Nanofil 5 và cao su nitril.

2. Sự bóc tách nanoclay vào nền cao su

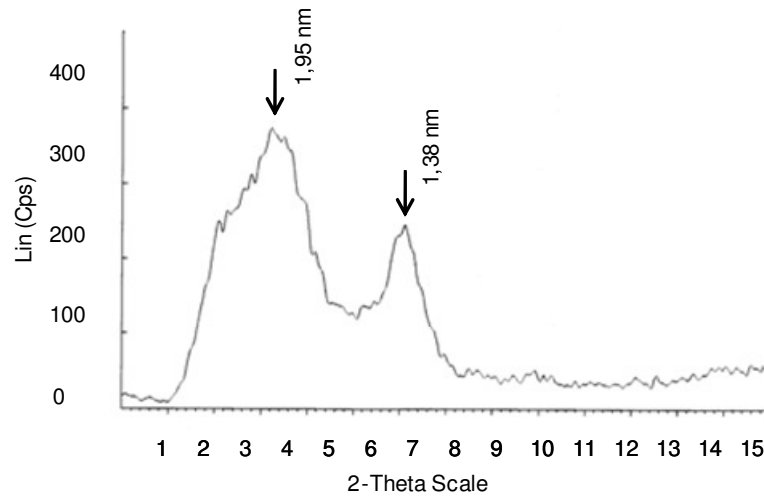
Thông thường clay có cấu trúc xếp lớp, mục đích của quá trình hữu cơ hoá là đưa các hợp chất hữu cơ thấp phân tử vào giữa các thanh clay nhằm thay đổi cấu trúc và khoảng cách (giãn ra) giữa các thanh clay. Khoảng cách giữa các lớp silica trong clay được xác định bằng phổ nhiễu xạ tia X và theo phương trình Bragg: $n\lambda = 2d\sin\theta$ [15], trong đó λ là chiều dài bước sóng của chùm tia X, n là bậc phản xạ, d là khoảng cách giữa các mặt phản xạ, θ là góc chiếu của chùm tia X đến mặt phản xạ.

Bảng 1: Các pic đặc trưng cho các dao động tương ứng của các nhóm chức

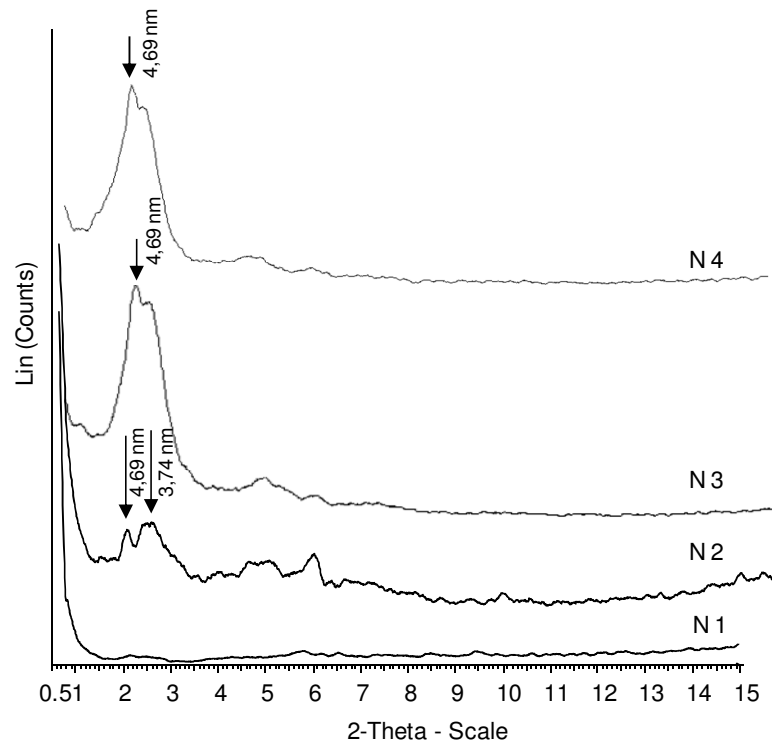
Bước sóng, cm^{-1}	Nhóm chức tương ứng
2960 - 2850	—CH_3
2260 - 2200	—CN
745	C-CN
1000 - 700	—CH=CH—
1040	Si-O
550	Al-O
470	Mg-O

Trên hình 2 ta thấy Nanofil 5 có pic phản xạ ở góc 2θ là 7° và $4,4^\circ$ tương ứng với khoảng cách giữa các lớp tính theo phương trình Bragg là 1,38 nm và 1,95 nm. ứng với khoảng cách 1,38 nm là khoảng cách ban đầu giữa các thanh silicat trong clay. Khoảng cách 1,95 nm là khoảng cách mà các thanh clay đã bị đẩy ra xa hơn so với khoảng cách ban đầu sau khi đã được hữu cơ hoá bằng hợp chất alkylamonium.

Trên hình 3 là phổ XRD của clay hữu cơ Nanofil 5 trong cao su nitril với các nồng độ nanofil5 khác nhau. Trên phổ không còn pic



Hình 2: Phổ XRD của clay hữu cơ Nanofil 5



Hình 3: Phổ XRD của clay hữu cơ nanofil 5 trong cao su nitril

phản xạ của góc 2θ ở 7° và ở $4,4^\circ$, điều này cho thấy khoảng cách lớp của Nanofil 5 trong cao su nitril đã bị thay đổi. Sau khi được đưa vào cao su

nitril đã xuất hiện pic phản xạ của góc 2θ ở $5,7^\circ$; ở $2,4^\circ$ và ở $1,9^\circ$ tương ứng với khoảng cách giữa các lớp tính theo phương trình Bragg là 1,56 nm;

3,74 nm và 4,69 nm. Kết quả này cho thấy khoảng cách giữa các lớp silicat trong clay đã tăng từ 1,38 nm lên 3,74 (tăng 2,36 nm) và từ 1,95 nm lên 4,69 nm (tăng 2,74 nm). Các kết quả trên chứng tỏ cấu tạo lớp của clay Nanofil 5 đã bị thay đổi, các phân tử cao su nitril đã xen vào giữa các lớp silicat trong clay và làm tăng khoảng cách giữa các lớp chuyển sang cấu trúc xen lớp (intercalation) trong nền cao su.

3. Cấu trúc hình thái của vật liệu elastome nanocompozit

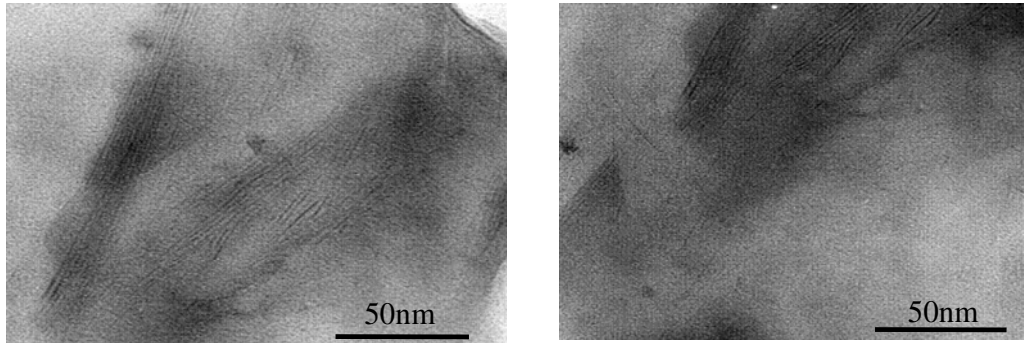
Dưới đây là 2 ảnh chụp kính hiển vi điện tử truyền qua của vật liệu nanocompozit trên cơ sở cao su nitril chứa 5 % Nanofil 5 ở các vị trí khác nhau. Trên ảnh có thể thấy rõ đã có sự bóc tách khá hoàn toàn theo các hướng khác nhau của các thanh clay. Tuy nhiên ta cũng thấy có sự cụm (búi) của một số lớp clay ở mức thấp. Như vậy ta đã thu được vật liệu cao su Nitril clay

nanocompozit dạng xen lớp (intercalated) và có một phần bóc lớp (exfoliated).

Các kết quả phân tích bằng phổ hồng ngoại FTIR, phổ nhiễu xạ tia X (XRD) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) đã khẳng định rằng vật liệu polyme compozit từ cao su nitril và Nanofil 5 được chế tạo có cấu trúc nano, trong đó cao su đã chèn được vào giữa các lớp silicat trong clay và ta thu được vật liệu nanocompozit.

4. Ảnh hưởng của hàm lượng clay hữu cơ nanofil 5 lên tính chất cơ lý của elastome nanocompozit

Để khảo sát ảnh hưởng của clay hữu cơ lên tính chất cơ lý của cao su nitril, các mẫu khác nhau được chế tạo với thành phần phụ gia khác cũng như công nghệ gia công cố định, với hàm lượng Nanofil 5 thay đổi (1, 2, 3,5, 5 và 6,5% khối lượng so với cao su). Kết quả đánh giá tính chất của vật liệu được trình bày ở bảng 2.



Hình 4: Ảnh TEM của cao su Nitril chứa 5% Nanofil 5

Bảng 2: Tính chất cơ lý của vật liệu cao su nitril với hàm lượng Nanofil 5 khác nhau

Hàm lượng clay, %	0	1	2	3,5	5	6,5
Độ bền kéo đứt, MPa	4,9	5,8	6	8,2	15,5	12,4
Độ giãn dài tương đối, %	739	920	1004	1101	1364	1225

Từ bảng 2 ta thấy độ bền kéo đứt cũng như độ giãn dài tương đối có xu hướng tăng dần theo hàm lượng clay. Khi hàm lượng clay thay đổi trong khoảng từ 1 - 5% thì độ bền kéo đứt luôn tăng dần và đạt cực đại 15,5 MPa **tại hàm lượng clay là 5%**, tăng 212%. Khi hàm lượng clay lớn

hơn 5% thì độ bền kéo đứt lại có xu hướng giảm, tuy nhiên vẫn đạt giá trị cao (12,4 MPa) ở hàm lượng 6,5% clay, tăng 149,5% so với ban đầu.

Như vậy, sự có mặt của Nanofil5 trong cao su nitril đã có hiệu ứng làm tăng độ bền kéo và

độ giãn dài của cao su nitril. Sự tăng tính chất cơ lý phụ thuộc vào hàm lượng Nanofil 5, hàm lượng Nanofil 5 ở 5% cho vật liệu có độ bền kéo đứt và độ giãn dài tương đối cao nhất.

IV - KẾT LUẬN

Đã chế tạo và nghiên cứu tính chất cơ lý của vật liệu compozit trên cơ sở cao su nitril và clay Nanofil 5. Các kết quả phân tích bằng phổ nhiễu xạ tia X và kính hiển vi điện tử truyền đã khẳng định vật liệu chế tạo được là cao su nitril clay nanocompozit dạng xen lớp. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của clay Nanofil 5 đến tính chất cơ lý của cao su nitril cho thấy vật liệu cao su nitril nanocompozit chứa 5% khối lượng Nanofil 5 có tính chất cơ lý vượt trội so với cao su nitril thông thường. Kết quả này mở ra khả năng sử dụng nanoclay trong cao su nitril với hàm lượng nhỏ mà vẫn nâng cao được tính chất cơ lý của cao su nitril.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Kathleen A. Carrado and Langqui Xu. Chem. Mater., Vol. 10, 1440 - 1445 (1998).
2. Jamaliah Shari, Wan Md Zin Wan Yunus, Khairul Zaman Hj. Mohd Dahlan and Mansor Hj Ahmad. Polymer Testing, Vol. 24(2), 211 - 217 (2005).
3. Arup K. Ghosh and E. M. Woo. Polymer, Vol. 45 (14), 4749 - 4759 (2004).
4. K. G. Fournaris, M. A. Karakassides, and D. Petridis. Chem. Mater., Vol. 11, 2372 - 2381 (1999).
5. Yuan-Hsiang Yu, Jui-Ming Yeh, Shir-Joe Lieu, Yen-Po Chang. Acta. Materialia, Vol. 52, 475 - 486 (2004).
6. Jinguo Zhang and Charles A. Wilkie. Polymer Degradation and Stability, Vol. 80(1), 163 - 169 (2003).
7. Jeffrey W. Gilman, Catheryn L. Jackson, Alexander B. Morgan and Richard Harris. Chem. Mater., 1866 - 1873 (2000).
8. Seung-Yeop Kwak, Nobuyuki Nakajima. Polymer Vol. 37(2), 195 - 199 (1996).
9. S. Balakrishnan a, P. R. Start B, D. Raghavan a, S. D. Hudson. Polymer, 46, 11255 - 11262 (2005). Chem. Mater., 12, 3376 - 3384 (2000).
10. Bùi Chương, Trần Hải Ninh, Lê Mai Loan. Tạp chí Hóa học, số 1, 67 - 70 (2006).
11. Thái Hoàng, Nguyễn Thạch Kim, Đỗ Quang Thẩm, Nguyễn Tiến Dũng, Lữ ánh Ngọc, Nguyễn Thế Anh. Tạp chí Khoa học và Công nghệ, số 2, 18 - 23 (2006).
12. Bùi Chương, Trần Hải Ninh, Đặng Việt Hưng, Nguyễn Minh Thu. Hội nghị khoa học "Khoa học - Công nghệ nano và ứng dụng trong quân sự", Hà Nội, 10-2006, 152 - 157.
13. Đỗ Quang Kháng, Lương Như Hải, Vũ Ngọc Phan, Nguyễn Đức Chung, Hồ Thị Hoài Thu. Hội nghị khoa học "Khoa học - Công nghệ nano và ứng dụng trong quân sự", Hà Nội, 10-2006, 171 - 176.
14. Vo Thanh Phong, Pham Quoc Han. Advances in Natural Sciences, Vol. 8(3-4), 2007, 481 - 488 (2007).
15. Nguyễn Đình Triệu. Các phương pháp vật lý ứng dụng trong hoá học, Nxb. Đại học Quốc gia Hà Nội, 150 - 174 (1999).

Liên hệ: **Phạm Gia Vũ**

Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội
Email: pgiavu@yahoo.com.