

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT VẬT LIỆU POLYME NANOCLAY COMPOZIT TRÊN CƠ SỞ BLEND CỦA CAO SU THIÊN NHIÊN VÀ CAO SU BUTADIEN STYREN

Đến Tòa soạn 13-7-2007

VÕ THÀNH PHONG¹, PHẠM QUỐC HÂN¹, NGUYỄN QUANG², DƯƠNG ĐÌNH SỰ³

¹Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Ban Tuyên giáo Trung ương

³Trung tâm Nghiên cứu Vật liệu Polyme, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

SUMMARY

Elastomer nanocomposites consisting of blend of natural rubber and styrene butadiene rubber (NR/SBR) and layered silicate (nanoclay) are prepared successfully by emulsion method. The characterization of rubber-clay nanocomposites have been investigated by XRD and TEM. The TEM showed clay had been dispersed to one or several layers. The XRD showed that basal spacing in the clay was increased. It was evident that the clay layer could be uniformly dispersed in the rubbers matrix on nanometer level. The best reinforcing effect of nanoclay reached when ration of layered silicates is 5 wt%.

I - MỞ ĐẦU

Khoa học và công nghệ nano đang nổi lên như một mũi nhọn trong lĩnh vực vật liệu mới, thu hút rất nhiều sự quan tâm của nhiều nhà khoa học trên thế giới và ở Việt Nam. Trong số đó, vật liệu polyme nanoclay compozit với sự lai ghép giữa polyme hữu cơ và chất phân tán khoáng sét có kích thước nanomet (nanoclay) đang là đối tượng nghiên cứu của nhiều nhà khoa học cao phân tử nước ta. Vật liệu polyme nanoclay compozit có ưu điểm hơn hẳn so với vật liệu compozit thông thường là chỉ cần sử dụng một lượng nhỏ nanoclay (1 - 5%) đã cho ta sản phẩm có độ cứng cao, khả năng che chắn tốt, giảm khả năng thấm khí, ẩm, bền hóa học, ức chế tia tử ngoại...

Trên thế giới có một số công trình công bố việc sử dụng cao su công nghiệp phối hợp với nanoclay để chế tạo nanocompozit như cao su tự nhiên [1, 2], cao su tự nhiên epoxy hóa [3], cao

su nitril [4, 5], cao su butadien styren [6, 7], cao su EPDM [8]. Ở Việt Nam, một số nhà nghiên cứu cũng đã có công bố về lĩnh vực này [9 - 11] tuy nhiên những công bố này chủ yếu là sử dụng phương pháp trộn kín để bóc các lớp clay vào nền polyme.

Đặc biệt, cho đến nay chưa có công trình nào (thế giới và Việt Nam) công bố những kết quả nghiên cứu biến tính bằng phương pháp phân tán hóa học vật liệu blend của các tổ hợp cao su với chất độn nanoclay để tạo thành nanocompozit. Do đó trong bài báo này, chúng tôi trình bày một số kết quả nghiên cứu mới nhất về vật liệu tổ hợp nanocompozit từ cao su tự nhiên (NR) và cao su butadien styren (SBR) với chất độn nanoclay.

I - VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO MẪU

Cao su thiên nhiên là loại cao su creep có ký

hiệu RSS-1 của công ty cao su Hà Nội.

Cao su butadien styren (SBR) là loại nhũ tương của hãng Qilu Petrochemical (Trung Quốc) với hàm lượng khô 25%.

Nanofil[®]5 của hãng Süd-Chemie (CHLB Đức) với các thông số sau:

- Khoảng cách giữa các lớp: 2,8 nm
- Chất hoạt hoá: Distearyl dimetyl amoni clorua
- Độ tro hoá: 35%.
- Các chất phòng lão (D), xúc tiến (M, DM), lưu hóa (S), silica, bột gia cường,... là các sản phẩm thương mại của Trung Quốc, Indonexia, Hàn Quốc.

Trên cơ sở tham khảo các tài liệu trước về khảo sát tính chất của blend NR/SBR [12, 13] chúng tôi đã chọn tỷ lệ cao su tự nhiên và cao su butadien styren cố định ở hàm lượng NR/SBR = 25/75 (có tính chất tối ưu nhất), chỉ thay đổi hàm lượng nanoclay để khảo sát các tính chất.

2. Phân tán nanoclay vào tổ hợp cao su

Thấm ướt nanofil[®]5 bằng nước cất, sau đó đưa vào SBR nhũ, khuấy mạnh trong 2 giờ ở nhiệt độ phòng. Sau khi dừng khuấy dùng một chất keo tụ để kết tủa hỗn hợp. Để ổn định hỗn hợp 3 giờ, sau đó đưa vào sấy ở nhiệt độ 60°C trong khoảng 8 giờ cho bay hết nước và các chất lỏng khác.

3. Chế tạo mẫu

Cán trộn cao su SBR đã phân tán nanoclay ở trên với một lượng cao su tự nhiên đã tính trước trên máy cán TOYOSEIKY của Nhật Bản. Thực hiện lưu hóa trên máy ép với các chế độ sau: Nhiệt độ 145°C±5°C, áp lực 8 KG/cm², thời gian lưu hóa 15 phút. Sản phẩm thu được là các tấm dày 2 mm và được cắt theo tiêu chuẩn đo tính chất cơ lý.

II - PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Tính chất cơ học được xác định trên thiết bị đo năng Zwick 2.5 của CHLB Đức.

Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) đo trên thiết bị Siemens D5000 của CHLB Đức tại phòng thí

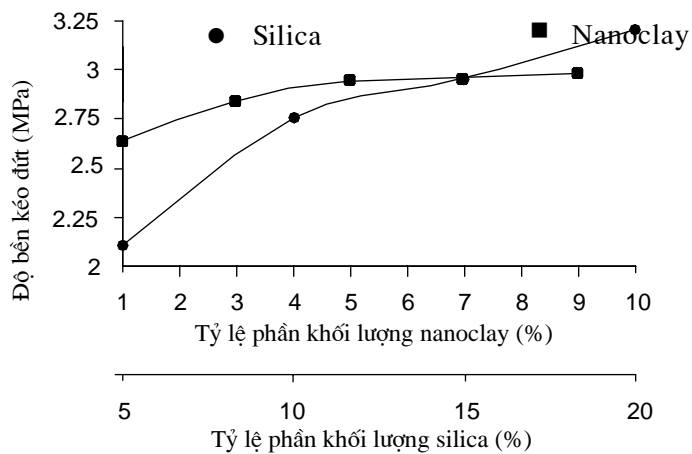
nghiệm cấu trúc - Viện khoa học Vật liệu theo chế độ tự nhiên không định hướng, với góc quét $2\theta = 1 - 10^\circ$, nhiệt độ 25°C.

Khảo sát cấu trúc pha vật liệu cao su nanocompozit bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), thực hiện trên thiết bị JEOL JEM 1010 (Nhật Bản) có điện thế gia tốc 100 kV tại phòng kính hiển vi điện tử, Viện vệ sinh dịch tễ Trung Ương - Bộ Y tế.

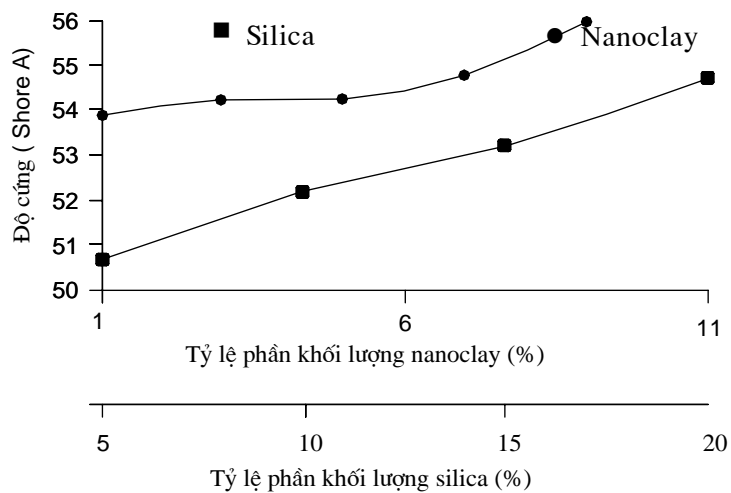
III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Tính chất cơ học

Hình 1 là ảnh hưởng của nanoclay và silica đến độ bền kéo của hỗn hợp cao su NR/SBR. Từ đồ thị ta thấy khi tăng hàm lượng nanoclay, silica thì độ bền kéo đứt tăng. Nhưng đối với nanoclay, khi hàm lượng lớn hơn 7% thì độ bền kéo hầu như không tăng, hiệu ứng gia cường của độ bền kéo cao nhất là ở khoảng 5%. Hình 2 là ảnh hưởng của nanoclay và silica đến độ cứng của tổ hợp NR/SBR. Qua hình này nhận thấy khi sử dụng nanoclay và silica, độ cứng đều tăng theo hàm lượng chất biến tính sử dụng, điều này là hợp logic với các vật liệu composit nói chung. Mặc dù vậy có thể thấy ở hàm lượng 3 - 7% nanoclay thì độ cứng vật liệu tăng lên không nhiều, dao động từ 54 - 55,5 (Shore A). Có thể giải thích các tính chất cơ học này như sau: khi phân tán clay vào hệ blend cao su, các phân tử polyme bao bọc lấy các thanh clay tạo thành vật liệu nanocompozit với chất nền là hỗn hợp cao su (NR/SBR), cốt là clay đã bóc lớp. Khi tác dụng lực lên vật liệu thì lực bị truyền một phần lên các thanh clay này, tải trọng của cả hệ sẽ được tăng lên, do đó tính chất cơ lý tăng. Tuy nhiên khi vượt quá hàm lượng tối ưu thì sự phân bố của các thanh clay trong nền hỗn hợp cao su không đồng nhất, hiện tượng vón cục tạo nên khuyết tật xuất hiện, do đó chúng làm tính chất vật liệu suy giảm. Cũng từ đồ thị so sánh thấy rằng với việc sử dụng 5% nanoclay đã cho giá trị độ bền kéo như việc sử dụng 15% silica (hình 1), còn độ cứng tương đương với việc dùng 20% silica (hình 2). Đây là hiệu ứng gia cường rất quan trọng của vật liệu nano so với vật liệu kích thước micro.

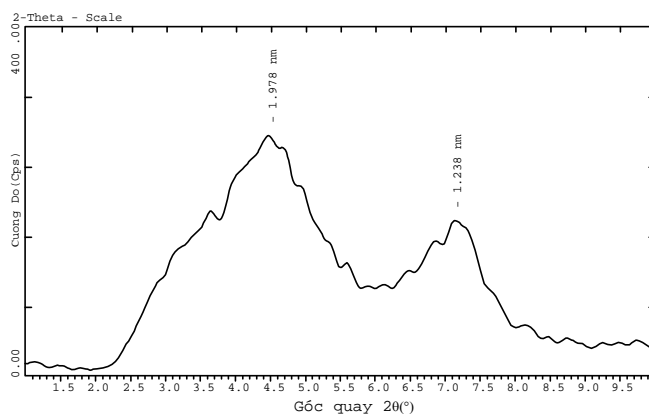


Hình 1: So sánh ảnh hưởng của nanoclay và silica đến độ bền kéo đứt của vật liệu

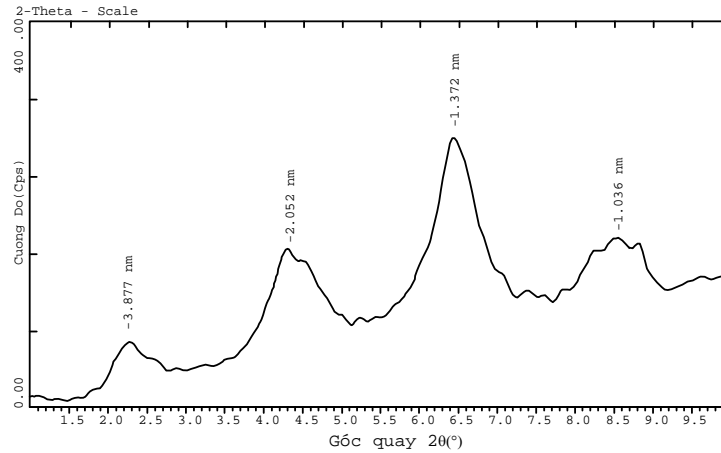


Hình 2: So sánh ảnh hưởng của nanoclay và silica tới độ cứng của vật liệu

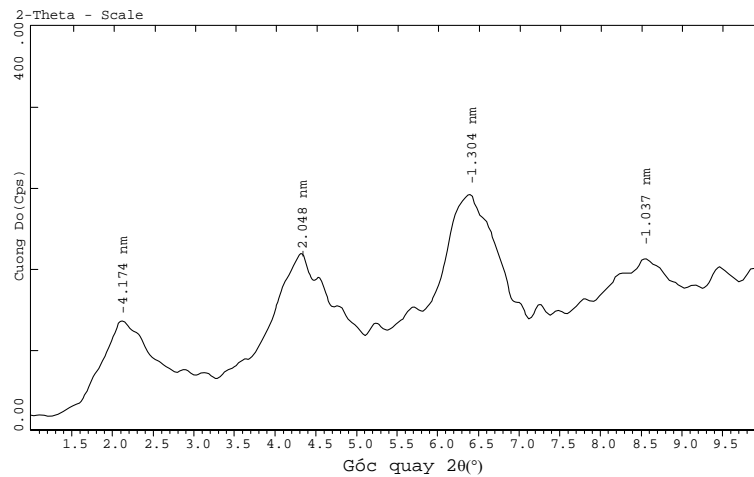
Khảo sát sự bóc lớp của nanoclay



Hình 3: Giải đồ XRD của nanoclay



Hình 4: Giảm đồ XRD của tổ hợp cao su NR/SBR với 5% nanoclay



Hình 5: Giảm đồ XRD của tổ hợp cao su NR/SBR với 7% nanoclay

Hình 3, 4 và 5 là giảm đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của nanoclay và tổ hợp NR/SBR với hàm lượng 5% và 7% nanoclay. Phổ XRD của nanoclay (hình 3) cho 2 pic ở $2\theta = 4,5^\circ$ và $2\theta = 7,2^\circ$ tương ứng với khoảng cách cơ bản là 1,98 nm và 1,24 nm. Khi phân tán nanoclay vào hệ cao su với hàm lượng 5% (hình 4) ta nhận thấy rõ là có sự bóc tách các lớp clay (dãn ra) và trên giảm đồ XRD đã tách thành 4 pic ở cơ sở các góc quay 2θ khác nhau tương ứng với khoảng cách 3,88 nm; 2,05 nm; 1,37 nm; 1,03 nm. Ở hàm lượng nanoclay 7% (hình 5) cũng xuất hiện 4 pic khác nhau như trường hợp 5% (giảm đồ XRD gần giống nhau), tuy nhiên trên phổ XRD lúc này có 2 pic mạnh ở góc quay $2\theta = 2,15^\circ$ và

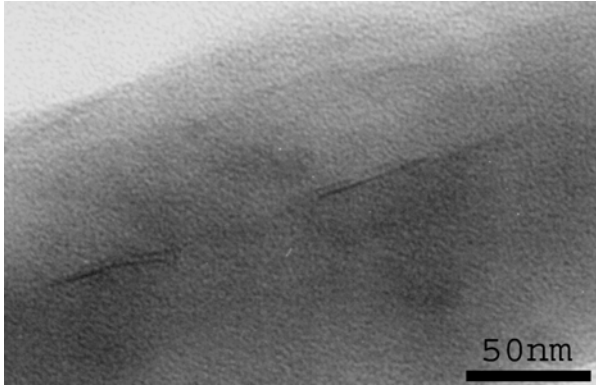
$4,3^\circ$ ứng với khoảng cách 4,1 nm và 2,048 nm. Về cấu trúc, chúng tỏ đã xuất hiện cấu trúc lớp kép (bimodal) của các lớp silicat trong tổ hợp cao su khi hàm lượng nanoclay lớn hơn 5%, và cũng chứng tỏ khả năng bóc tách nanoclay với hàm lượng 5% tốt hơn 7%.

Cấu trúc hình thái vật liệu nanocompozit

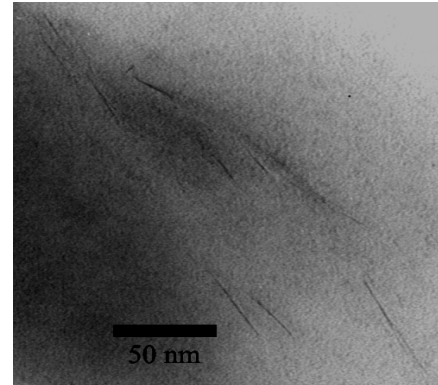
Qua ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) ở các hình 6, 7, 8 và 9 chúng ta thấy rằng ở các tỷ lệ 1% - 3% (hình 6, 7) có sự phân tán ở mức thấp và thường theo một hướng nhất định của nanoclay. Đến tỷ lệ 5% (hình 8) đã có sự bóc tách khá hoàn toàn theo các hướng khác nhau, điều đó giải thích cho tính chất cơ lý vật liệu tối ưu ở hàm lượng 5% này. Tuy nhiên, cũng đã bắt

đầu có sự co cụm (búi) của một số lớp nanoclay ở mức thấp. Đến tỷ lệ 7% nanoclay (hình 9) chúng ta thấy rõ các bó của lớp nanoclay bị co

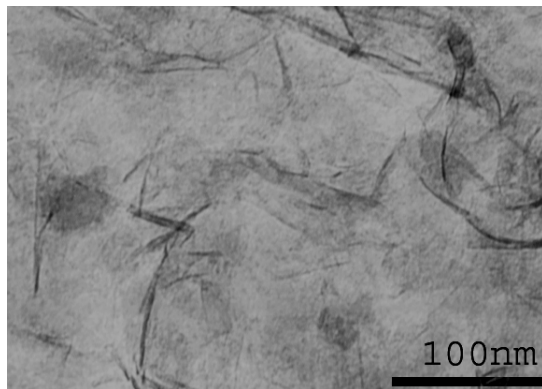
cụm lại, sự bóc tách thanh clay đã không được tốt như trường hợp 3 - 5%, và do đó tương ứng với sự suy giảm tính chất vật liệu.



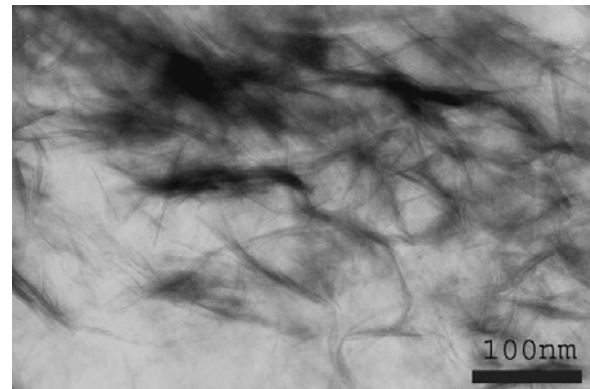
Hình 6: Ảnh TEM của vật liệu ứng với tỷ lệ nanoclay 1%



Hình 7: Ảnh TEM của vật liệu ứng với tỷ lệ nanoclay 3%



Hình 8: Ảnh TEM của vật liệu ứng với tỷ lệ nanoclay 5%



Hình 9: Ảnh TEM của vật liệu ứng với tỷ lệ nanoclay 7%

IV - KẾT LUẬN

Qua các khảo sát XRD và TEM có thể khẳng định đã chế tạo thành công tổ hợp cao su nanocompozit theo phương pháp nhũ tương. Vật liệu NR/SBR/Silicat nanocompozit này có cấu trúc cả dạng đã bóc lớp (exfoliated) và cả một phần dạng ken giữa (intercalated). Tính chất của vật liệu đạt cao nhất ở hàm lượng nanoclay là 5%, tính chất này tương đương với hàm lượng độn 15 - 20% silica thông thường.

Lời cảm ơn: Tập thể tác giả chân thành cảm ơn Bộ Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tài trợ kinh phí hoàn thành công trình nghiên cứu này (đề tài nghiên cứu cơ bản, mã số NCCB 508506).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. M. Arroyou, M. A. López-Manchado, B. Gerrero. Polymer, 44, 2447 - 2453 (2003).
2. S. Varghese, J. Karger-Kocsis. Polymer, 44, 4921 - 4927 (2003).

3. S. Varghese, J. Karger-Kocsis, K. G. Gatos. *Polymer*, 44, 3977 - 3983 (2003).
4. You-Ping WU, L. Q. Zhang, Y. Q. Wang, Y. Liang, D. S. Yu. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2842 - 2848 (2001).
5. W. G. Hwang, K. H. Wei, C. M. Wu. *Polymer* 45, 5729 - 2734 (2004).
6. Y. Wang, L. Zhang, C. Tang, D. Yu. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1879 - 1883 (2000).
7. L. Zhang, Y. Wang, Y. Wang, Y. Sui, D. Yu. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1873 - 1878 (2000).
8. H. Zheng, Y. Zhang, Z. Peng. Y. Zhang, *Polymer Testing*, 23, 217 - 223 (2004).
9. Hoàng Nam, Nguyễn Tuấn Anh. *Tạp chí Hóa học*, T. 41, số 4, 58 - 60 (2003).
10. 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.
11. 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.
12. Đỗ Quang Kháng, Lương Như Hải, Ngô Kế Thế, Vương Quốc Tuấn. *Tạp chí Hóa học*, T. 39, số 2, 87 - 92 (2001).
13. Nguyen Thi Thai, Nguyen Quang, Vo Thanh Phong, Vu Van Binh. *Proceeding of the 1st IWOFM-IWONN Conference, Session organic, hybrid and composite material*, Halong, December 6-9, 2006, 568 - 572.