

NGHIÊN CỨU HIỆU ỨNG GIA CƯỜNG CỦA CACBON NANO TUBE ĐỐI VỚI VẬT LIỆU POLYME TỔ HỢP TRÊN CƠ SỞ CAO SU THIÊN NHIÊN/STYREN BUTADIEN VÀ CAO SU THIÊN NHIÊN/POLYPROPYLEN

Đến Tòa soạn 4-7-2008

NGUYỄN THỊ THÁI¹, NGUYỄN QUANG², TRẦN VĂN SUNG³

¹Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện KH&CNVN

²Vụ KH-CN-MT, Ban TGTW

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

ABSTRACT

In this work, the influences of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) on mechanical properties and structure of polymer blends natural rubber/polypropylene (NR/PP=50/50) and natural rubber/styrene butadiene rubber (NR/SBR = 50/50) were characterized. There was a maximal reinforcement effect at ratio of 1% wt. MWCNTs for both polymer blends determined. The thermo mechanical analysis (TMA) and the stress cycle measurements of samples after accelerated climate test showed that polymer composite basing on NR/SBR/MWCNT was more stable than NR/PP/MWCNT. Transmission electron microscope examinations proved that MWCNTs well distributed and well adhered to polymer blends.

I - MỞ ĐẦU

Thời gian gần đây, trong lĩnh vực công nghệ vật liệu vấn đề gia cường bằng các vật liệu kích thước nano ngày càng được quan tâm nghiên cứu do những hiệu ứng gia cường cao đối với một số tính chất của các vật liệu polyme. Cơ chế gia cường của cacbon nanotubes (CNTs) là các sợi cacbon đan xen vào nhau tạo một mạng lưới gia cường chính vì vậy nó có tác động rất lớn đến cấu trúc và tính chất của vật liệu polyme tổ hợp tạo thành [1 - 4].

Nội dung bài báo này trình bày các kết quả khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng CNTs đến tính chất và cấu trúc của vật liệu polyme tổ hợp trên cơ sở CSTN/PP và CSTN/SBR tỷ lệ 50/50. Một số kết quả nghiên cứu bằng các phương pháp phân tích cơ nhiệt (TMA) và kính hiển vi

điện tử truyền qua (TEM) [5 - 7], tính chất cơ học và cơ học động về cấu trúc và tính chất của blends được trình bày nhằm khảo sát hiệu ứng gia cường của CNTs đối với các vật liệu nói trên.

II - THỰC NGHIỆM

1. Nguyên liệu

Caos su thiên nhiên được sử dụng là creep hun khói loại RSS-1 của Việt Nam (theo tiêu chuẩn TCVN 3769-83)(1).

Caos su styren-butadien (SBR) loại CKC-1502.

Nhựa nhiệt dẻo là polypropylen (PP) với một phần đồng trùng hợp polyetylen tên thương mại Novolen 3000MC của hãng TARGOR.

Cacbon nanotube là loại đa lớp MWNTS-4060 của hãng Shenzhen Nanotech Port Co. Ltd của Trung Quốc.

Hệ lưu hóa cho hỗn hợp CSTN/SBR: Xúc tiến M, TMTD của Xingapo. Chất khâu mạch S, trợ xúc tiến lưu hoá ZnO, axit stearic, phụ gia phòng lão là hoá chất (PA) của Trung Quốc.

Hệ khâu lưới cho hỗn hợp CSTN/PP: Dicumyl Peroxit (DCP) của hãng Peoxidchemie Muechen Pullach.

2. Phương pháp nghiên cứu

a) Chế tạo mẫu vật liệu tổ hợp

Các thông số của quá trình trộn hợp chế tạo vật liệu tổ hợp gồm mô men trộn M, nhiệt độ T và tốc độ trộn được theo dõi bằng máy vi tính kết nối trực tiếp với thiết bị trộn Haake với phần mềm Polylab. Sau quá trình trộn hợp, mẫu vật liệu được ép tấm trên máy ép lưu hoá Toyoseiky của Nhật Bản với các điều kiện như sau:

- *Mẫu CSTN/PP*: Nhiệt độ khuôn 180°C; thời gian ép 5 phút; lực ép 300 KG/cm².

- *Mẫu vật liệu CSTN/SBR*: Nhiệt độ khuôn 150°C; thời gian ép 20 phút; lực ép 300 KG/cm².

- Sau khi ép tấm, mẫu được cắt theo tiêu chuẩn ISO 53504 để đo cơ lý.

b) Các phương pháp phân tích tính chất, cấu trúc vật liệu và thử nghiệm gia tốc nhiệt ẩm

- Tính chất cơ lý của vật liệu gồm modul đàn hồi, độ bền kéo đứt, độ dẫn dài khi đứt, độ bền cơ động học được xác định theo tiêu chuẩn ISO/DIN—527 (TCVN 4509—88) trên thiết bị thử nghiệm đa năng Zwick 2.5 (CHLB Đức). Số liệu được tính toán bằng phần mềm chuyên dụng TestXpert kết nối trực tiếp với thiết bị Zwick. Độ cứng của vật liệu được đo theo tiêu chuẩn ISO 868, ASTM D2240, DIN 53505, trên dụng cụ đo độ cứng Zwick.

- Mẫu được chụp cấu trúc trên kính hiển vi điện tử truyền qua JEOL TEM 1010 thuộc phòng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương. Mẫu đo được cắt thành lớp mỏng trên đế epoxy, chụp ảnh với điện thế gia tốc 80 kV và độ phóng đại 40.000 lần.

- Mẫu vật liệu được thử nghiệm trong tủ thử nghiệm gia tốc nhiệt ẩm UVCON—Model UC—327—2 theo tiêu chuẩn ASTM A 4587—91 với 3 chu kỳ thử nghiệm, các điều kiện thử nghiệm: thời gian 72 giờ, nhiệt độ 100°C.

- Mẫu phân tích nhiệt TMA được đo trên máy Shimadzu TMA 50H của Viện Hoá học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Tốc độ đốt nóng 10°C/phút, môi trường không khí, khoảng đo từ nhiệt độ phòng đến 300°C, tải trọng đầu đo là 50 g.

3. Nghiên cứu ảnh hưởng của CNTs đến tính chất cơ lý của các vật liệu tổ hợp

a) Ảnh hưởng của thành phần vật liệu

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng CNTs đến độ bền kéo đứt và độ dẫn dài khi đứt của vật liệu tổ hợp trên cơ sở CSTN/SBR được trình bày trên hình 1, từ đó có thể nhận thấy:

Độ bền kéo đứt σ và độ dẫn dài khi đứt ε của vật liệu tổ hợp CSTN/SBR/CNTs tăng lên theo hàm lượng CNTs và đạt giá trị cực đại khi hàm lượng CNTs là 1% ($\sigma = 25,7$ MPa, $\varepsilon = 888,5\%$). Với hàm lượng CNTs tăng lên trên 1%, các tính chất cơ lý σ và ε của vật liệu tổ hợp lại giảm xuống. Như vậy hàm lượng chất độn CNTs tối ưu cho vật liệu tổ hợp trên cơ sở CSTN/SBR là 1%. Hiện tượng này cho thấy diện tích bề mặt chất độn và khả năng phân tán của CNTs có ảnh hưởng lớn đến tính chất cơ lý của vật liệu [2].

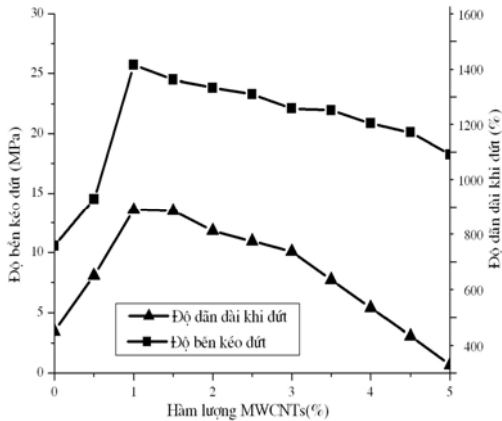
Ảnh hưởng của hàm lượng CNTs đến độ bền kéo đứt và độ dẫn dài khi đứt của vật liệu tổ hợp trên cơ sở CSTN/PP được trình bày trên hình 2, từ đó có thể nhận thấy:

Độ bền kéo đứt σ và độ dẫn dài khi đứt ε của vật liệu tổ hợp CSTN/PP/CNTs tăng lên với hàm lượng CNTs và đạt giá trị cực đại khi hàm lượng CNTs là 1% ($\sigma = 27,9$ MPa, $\varepsilon = 290,34\%$). Sau đó, tính chất cơ lý σ và ε của vật liệu tổ hợp này cũng giảm dần khi hàm lượng CNTs tăng lên quá 1% tương tự như của vật liệu tổ hợp CSTN/SBR/CNTs.

Modul đàn hồi và độ cứng là hai thông số kỹ thuật quan trọng của vật liệu, thể hiện khả năng biến dạng của vật liệu khi chịu tác dụng lực cơ học [8, 13]. Kết quả khảo sát về sự phụ

thuộc của modun đàn hồi và độ cứng của vật liệu tổ hợp vào hàm lượng chất gia cường CNTs được trình bày trên hình 3. Từ các đồ thị trên hình 3 có thể nhận thấy:

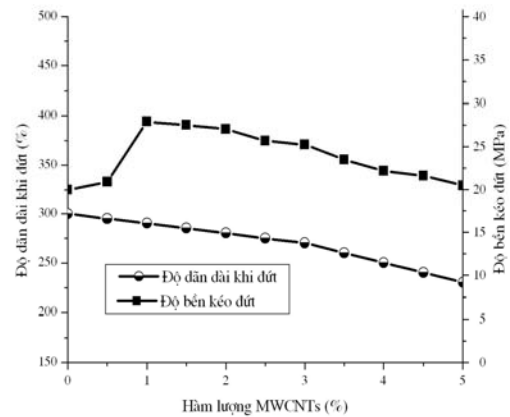
- Modun đàn hồi của vật liệu tổ hợp CSTN/SBR/CNTs giảm trong khoảng hàm lượng CNTs từ 0% đến 1%. Như vậy, CNTs đã làm



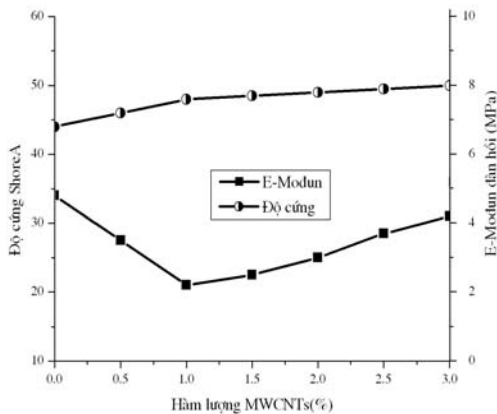
Hình 1: Ảnh hưởng của hàm lượng CNTs đến độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt của vật liệu tổ hợp trên cơ sở CSTN/SBR = 50/50

tăng độ linh động của hệ vật liệu. Khi hàm lượng CNTs tăng lên quá 1%, modun đàn hồi của vật liệu lại gia tăng.

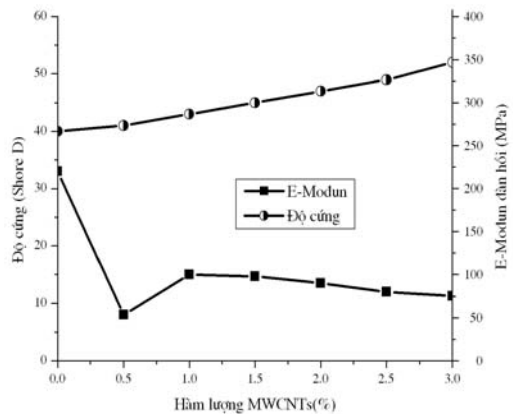
- Độ cứng của vật liệu tổ hợp trên cơ sở CSTN/SBR/CNTs thay đổi không đáng kể khi gia tăng hàm lượng CNTs.



Hình 2: Ảnh hưởng của hàm lượng CNTs đến độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt của vật liệu tổ hợp trên cơ sở CSTN/PP = 50/50



Hình 3: Ảnh hưởng của hàm lượng CNTs đến độ cứng và E modun của vật liệu trên cơ sở CSTN/SBR = 50/50



Hình 4: Ảnh hưởng của hàm lượng CNTs đến độ cứng và E modun vật liệu trên cơ sở CSTN/PP = 50/50

Sự thay đổi độ cứng của vật liệu tổ hợp trên cơ sở CSTN/PP phụ thuộc vào hàm lượng CNTs được trình bày trên hình 4. Trên cơ sở các kết quả của đồ thị có thể rút ra các kết luận sau:

- Modun đàn hồi của vật liệu tổ hợp trên cơ sở CSTN/PP/CNTs giảm đáng kể khi tăng hàm

lượng CNTs. Vậy khi ta thêm CNTs vào hệ vật liệu đã làm tăng độ đàn hồi của vật liệu.

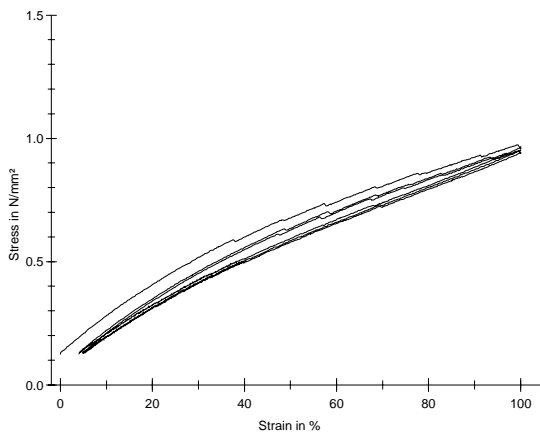
- Độ cứng của vật liệu tổ hợp trên cơ sở CSTN/PP/CNTs tăng lên khi tăng hàm lượng CNTs.

2. Ảnh hưởng của thử nghiệm khí hậu gia tốc đến tính chất cơ học động của vật liệu tổ hợp

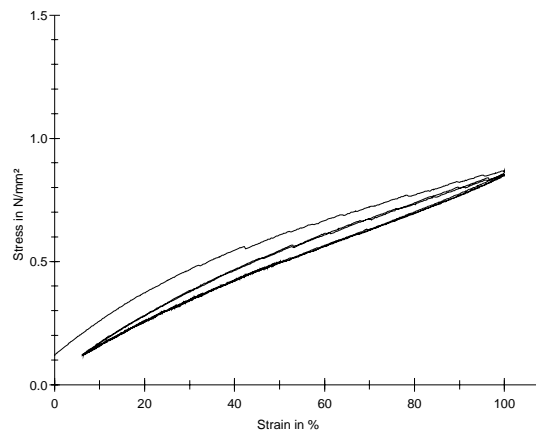
Các kết quả khảo sát về ảnh hưởng của thử nghiệm khí hậu nhiệt ẩm gia tốc đến tính chất cơ học động của vật liệu tổ hợp được trình bày trên các hình 5, 6, 7 và 8. Trên các hình 5 và 6 là kết quả thử nghiệm vòng chu kỳ kéo dãn của mẫu vật liệu tổ hợp CSTN/SBR/CNTs = 50/50/1 trước và sau khi thử khí hậu nhiệt ẩm. Có thể nhận thấy tính chất cơ học động của vật liệu tổ hợp CSTN/SBR/CNTs không thay đổi, vật liệu

này có độ bền nhiệt ẩm cao.

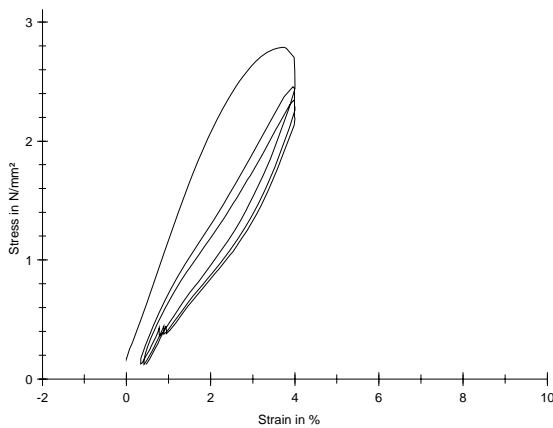
Trên các hình 7 và 8 là kết quả thử nghiệm vòng chu kỳ kéo dãn của mẫu vật liệu tổ hợp CSTN/PP/CNTs = 50/50/1 với các điều kiện tương tự. Với cùng mức độ biến dạng, có thể nhận thấy giá trị độ bền kéo đã giảm xuống và độ biến dạng lưu khi chịu tải trọng kéo dãn của vật liệu tổ hợp CSTN/PP đã tăng lên sau quá trình thử nghiệm bức xạ nhiệt ẩm. Sự thay đổi này cho thấy vật liệu tổ hợp CSTN/PP/CNTs có độ bền nhiệt ẩm kém vật liệu tổ hợp CSTN/SBR/CNTs



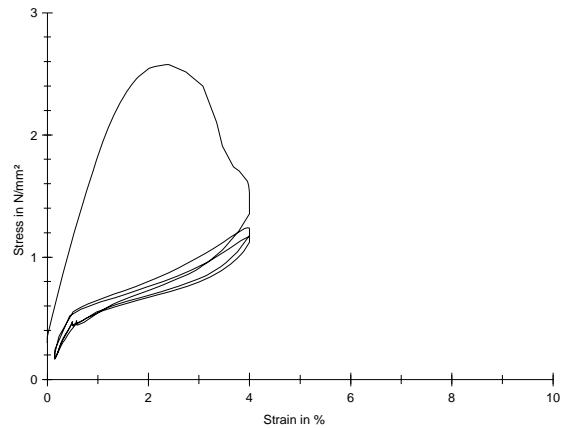
Hình 5: Vòng chu kỳ kéo giãn vật liệu tổ hợp CSTN/SBR/CNTs = 50/50/1 trước khi thử nghiệm gia tốc



Hình 6: Vòng chu kỳ kéo giãn vật liệu tổ hợp CSTN/SBR/CNTs = 50/50/1 sau khi thử nghiệm gia tốc



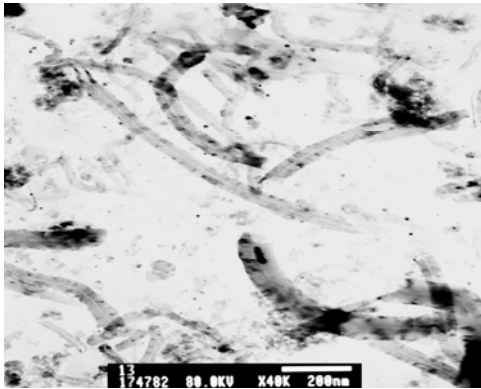
Hình 7: Vòng chu kỳ kéo giãn vật liệu tổ hợp CSTN/PP/CNTs = 50/50/1 trước khi thử nghiệm gia tốc



Hình 8: Vòng chu kỳ kéo giãn vật liệu tổ hợp CSTN/PP/CNTs = 50/50/1 sau khi thử nghiệm gia tốc

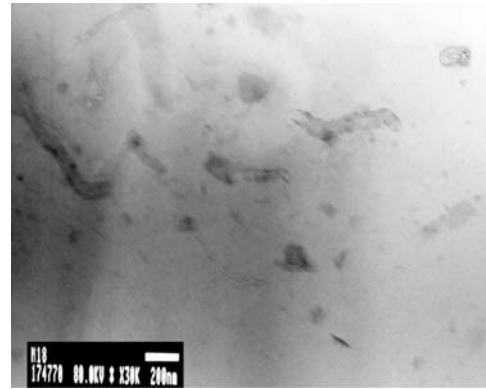
4. Khảo sát cấu trúc hình thái học của vật liệu tổ hợp gia cường CNTs

Các kết quả khảo sát cấu trúc hình thái học của vật liệu tổ hợp CSTN/SBR/CNTs = 50/50/1 (hình 9) và CSTN/PP/CNTs = 50/50/1 (hình 10)



Hình 9: Ảnh TEM cấu trúc vật liệu tổ hợp CSTN/SBR/CNTs = 50/50/1 (Độ phóng đại 40 000 lần)

bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) đã cho thấy cấu trúc pha của các mẫu vật liệu tổ hợp nói trên khá đồng đều. Trong các vật liệu tổ hợp đã không hình thành rõ rệt bề mặt phân chia pha, làm cản trở hiệu ứng gia cường của CNTs và giảm các tính chất cơ lý của vật liệu.



Hình 10: Ảnh TEM cấu trúc vật liệu tổ hợp CSTN/PP/CNTs = 50/50/1 (Độ phóng đại 40 000 lần)

5. Khảo sát độ bền nhiệt của vật liệu tổ hợp bằng phương pháp phân tích nhiệt TMA

Trên hình 11 và 12 là biểu đồ TMA của các mẫu vật liệu tổ hợp CSTN/SBR/MT = 50/50/25 (gia cường 25% muội than) và CSTN/SBR/CNTs = 50/50/1. Từ biểu đồ có thể xác định được ảnh hưởng của hiệu ứng giãn nở nhiệt và quá trình chảy mềm đến kích thước mẫu đo. Từ hình 11 có thể nhận thấy sự biến đổi kích thước mẫu vật liệu tổ hợp CSTN/SBR/MT nhỏ hơn so với vật liệu tổ hợp CSTN/SBR/CNTs. Như vậy, với hàm lượng chất gia cường muội than lớn hơn rất nhiều, vật liệu tổ hợp CSTN/SBR/MT có độ bền nhiệt hơn vật liệu tổ hợp CSTN/SBR/CNTs.

Biểu đồ TMA trên hình 13 và 14 cho thấy, ảnh hưởng của hiệu ứng giãn nở nhiệt và quá trình chảy mềm đến kích thước các mẫu vật liệu tổ hợp CSTN/PP/MT = 50/50/25 và CSTN/PP/CNTs = 50/50/1. Các kết quả cho thấy suy giảm kích thước trong quá trình mềm nhiệt của vật liệu tổ hợp CSTN/PP/CNTs lớn hơn so với mẫu vật liệu tổ hợp CSTN/PP/MT và CSTN/SBR/CNTs do ảnh hưởng của thành phần nhựa nhiệt dẻo PP có độ bền nhiệt kém hơn SBR.

IV - KẾT LUẬN

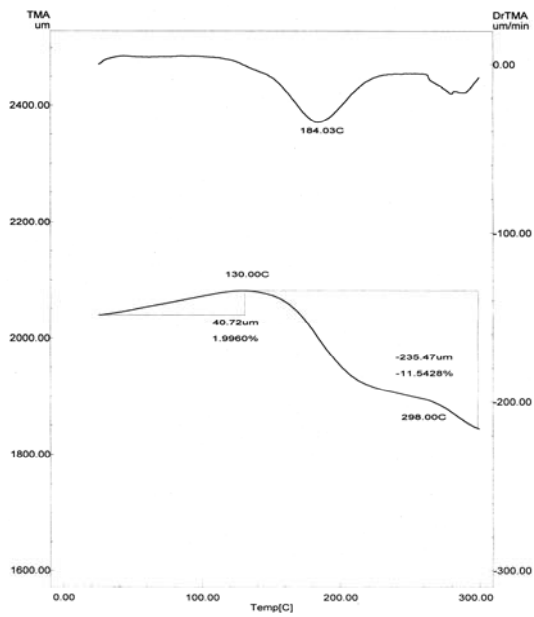
Trên cơ sở khảo sát tính chất cơ lý của các vật liệu tổ hợp trên cơ sở CSTN/SBR/CNTs, CSTN/PP/CNTs đã xác định được hàm lượng CNTs 1% có hiệu ứng gia cường cao nhất đối với các vật liệu tổ hợp này.

Các kết quả khảo sát TMA cho thấy vật liệu tổ hợp CSTN/SBR/MT = 50/50/25 và CSTN/PP/MT = 50/50/25 có độ bền nhiệt cao hơn các vật liệu tổ hợp CSTN/SBR/CNTs = 50/50/1 và CSTN/PP/CNTs = 50/50/1. CNTs không có ảnh hưởng nhiều đến độ bền nhiệt của các vật liệu tổ hợp này.

Kết quả khảo cấu trúc hình thái học bằng phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) cho thấy CNTs có khả năng phân tán tốt trong các hỗn hợp vật liệu CSTN/PP và CSTN/SBR.

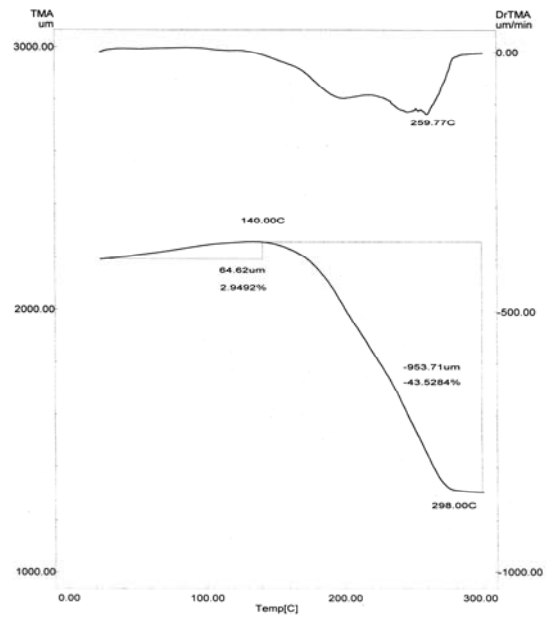
Từ các kết quả thử nghiệm bức xạ nhiệt ẩm cho thấy vật liệu tổ hợp trên cơ sở CSTN/SBR/CNTs có độ bền nhiệt ẩm cao hơn, nên có khả năng ứng dụng tốt trong môi trường khí hậu nhiệt đới.

Thermal Analysis Data



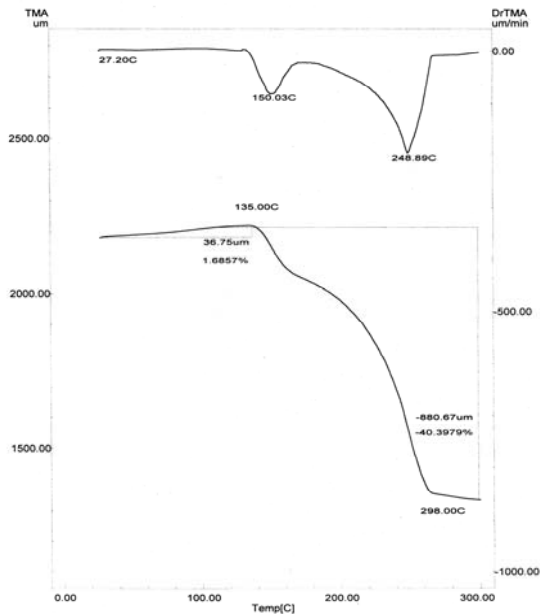
Hình 11: Biểu đồ TMA của vật liệu tổ hợp CSTN/SBR/MT = 50/50/25

Thermal Analysis Data



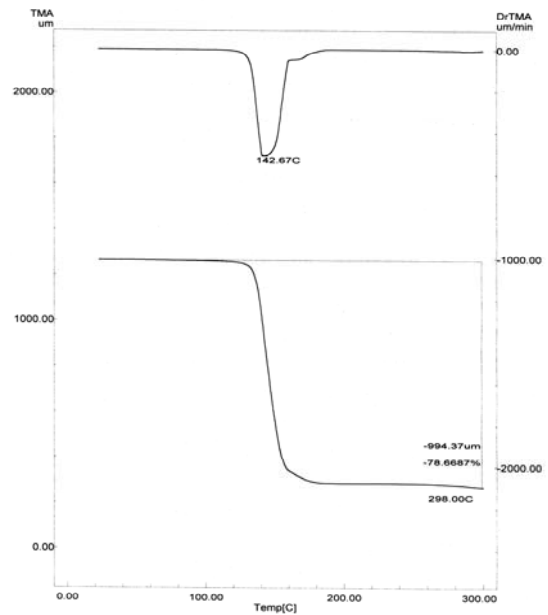
Hình 12: Biểu đồ TMA của vật liệu tổ hợp CSTN/SBR/CNTSs = 50/50/1

Thermal Analysis Data



Hình 13: Biểu đồ TMA của vật liệu tổ hợp CSTN/PP/MT = 50/50/25

Thermal Analysis Data



Hình 14: Biểu đồ TMA của vật liệu tổ hợp CSTN/PP/CNTSs = 50/50/1

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Jonathan N. Coleman, Umar Khan, Werner J. Blau, Yurii K.Gun'ko. Carbon Vol. 44, 1624 - 1652 (2006).
2. Chun-Yan Hong, Ye-Zi You, Cai-Yuan Pan. Polymer, Vol. 47,4300 - 4309 (2006).
3. R. Andrews, M. C. Weisenberge. CurreCSTN opinion in Solid State and Material Science, Vol. 8, 31 - 37 (2004).
4. Changchun Wang, Zhi-Xin Guo, Shoukuan Fu, Wei Wu, Daoben Zhu. Progress in Polymer Science, Vol. 29 (2004).
5. Nguyễn Quang, Nguyễn Thị Thái, Vũ Văn Bình, Nguyễn Tuấn Anh. Tạp chí Khoa học và Công nghệ, XXXV, số 4 (1997).
6. Nguyễn Thị Thái. Luận văn Thạc sĩ Khoa học Hoá học, 14 - 21, 25 — 28 (2005).
7. A. Fakhru'l-Razi, M.A.Atich, N.Girun. T. G. Chuah, M. El-Sadig, D. R. A. Biak. Composites Structures, Vol.75, 496 - 500 (2006).
8. “Tính chất của polyme tổ hợp cao su - nhựa nhiệt dẻo”, Tạp chí Hoá học, số 4, 53 -59 (2002).
9. Ngô Phú Trù. Kỹ thuật chế biến và gia công cao su, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội, 24 - 30, 36 - 42 (1995).
10. Thái Hoàng. Các biện pháp tăng cường sự tương hợp của các polyme trong polyme tổ hợp, Trung tâm KHTN & CNQG — Trung tâm Thông tin Tư liệu Hà Nội (2001).
11. Nguyễn Văn Huỳnh. Nghiên cứu chế tạo hỗn hợp polyme nhiệt dẻo Polyamid — polypropylen, Luận văn thạc sĩ ngành Khoa học và Công nghệ vật liệu (2003), 15 - 20, 22 - 25.
12. Mark D. Frogley, Diana Ravich, H. Daniel Wagner. Composites Science and Technology Vol. 63, 1647 - 1654 (2003).
13. A. Ibrahim, M. Dahlan. Prog. Polyme. Sci., Vol. 23, 665 - 694.