

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU NANOCOMPOZIT TRÊN CƠ SỞ NHỰA EPOXY DER 331 VÀ NANOCCLAY

PHẦN 1. NGHIÊN CỨU CHẾ ĐỘ PHÂN TÁN NANOCCLAY VÀO NHỰA EPOXY, ẢNH HƯỞNG CỦA HÀM LƯỢNG NANOCCLAY ĐẾN TÍNH CHẤT CƠ HỌC CỦA VẬT LIỆU

Nguyễn Công Quyền^{1*}, Bùi Chương¹, Đoàn Thị Yến Oanh^{1,2}

¹Trung tâm Nghiên cứu vật liệu polyme, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

²Nhà xuất bản Khoa học tự nhiên và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đền Tòa soạn 15-10-2013

Abstract

In this paper, the influence of dispersion methods on dispersion degree of nanoclay in epoxy matrix was studied. The dispersion degree of nanoclay was evaluated by various, method, namely XRD, viscosity measurement and TEM techniques. The results showed that high speed stirring (2000 rpm) may create the intercalated structure of nanoclay in matrix: the d-spacing of I28E increased from 23.33 Å to 38.02 Å, and for I30E from 26.71 Å to 40.12 Å after 10 hours stirring. The combination of high speed stirring with ultra sonication still more increases the dispersion efficiency: the d-spacing of both studied nanoclay was increasing almost 2 times. The presence of nanoclay increased fracture toughness of nanocomposites compared to neat epoxy.

Keywords: Dispersion, nanoclay, epoxy resin.

1. MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây việc nghiên cứu chế tạo vật liệu nano nói chung và vật liệu nano polyme comozit nói riêng tại Việt Nam đang phát triển mạnh mẽ. Các kết quả nghiên cứu cho thấy với một hàm lượng nhỏ nanoclay vật liệu nanocompozit trên cơ sở nhựa epoxy đã cải thiện được rất nhiều một số tính chất cơ lý như: tăng khả năng chống cháy, chống thấm khí, bền môi, giảm độ hút ẩm... [1, 2].

Tính chất của vật liệu trên cơ sở nhựa epoxy và nanoclay không chỉ được quyết định bởi cấu trúc hóa học của nhựa epoxy và chất đóng rắn mà còn được quyết định bởi chế độ phân tán nanoclay vào nhựa epoxy. Phương pháp phân tán thường dùng để phân tán nanoclay là khuấy trộn cơ học [3-5]. Đã có một số nghiên cứu đã kết hợp cả phương pháp rung siêu âm với khuấy cơ học [2, 6].

Bài báo này trình bày các kết quả nghiên cứu, khảo sát quá trình phân tán nanoclay vào nhựa epoxy bằng phương pháp khuấy cơ học có gia nhiệt, kết hợp với khuấy siêu âm.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Nhựa epoxy DER-331(Dow Chemicals): Hàm lượng nhóm epoxy 22,8 %, độ nhớt ở 25 °C 110-140 poise, khối lượng riêng ở 25 °C 1,16 g/cm³.

Nanoclay I30E và I28E (Nanocor).

Anhydrit 4-metylhaxahydrophthalic, Jiaying Alpharm (Trung Quốc): khối lượng riêng ở 25 °C 1,197 g/cm³, độ tinh khiết 99%, nhiệt độ sôi 297 °C, độ nhớt ở 25 °C 0,58÷0,6 poise.

Chất xúc tác đóng rắn 1-metylimidazol (NMI) (BASF).

2.2. Phương pháp thực nghiệm

2.2.1. Chế tạo vật liệu naoclay-epoxy

Nanoclay I30E và I28E được phân tán vào nhựa epoxy theo hai cách:

Khuấy cơ học với tốc độ khuấy là 2000 vòng/phút;

Khuấy siêu âm trên máy ultrasonic cleaner DC400H – mrc.

Nanoclay sau khi phân tán vào nhựa epoxy được đóng rắn ở nhiệt độ 110 °C trong thời gian 90 phút, tỷ lệ mol các cấu tử nhóm epoxy:MHHPA:NMI =1:0,8:0,013(mol:mol:mol).

2.2.2. Thực nghiệm

Mẫu vật liệu nanoclay dạng bột mịn, hỗn hợp nhựa epoxy/MHHPA/NMI/nanoclay được chế tạo ở dạng khối có một mặt nhẵn được chụp phổ XRD trên máy SIEMENS D5000 có nguồn phát bức xạ là $\text{CuK}\alpha$, điện thế 40 kV, cường độ 30 mA, góc 2θ bằng $0,5 \div 5^\circ$. Khoảng cách cơ sở giữa các lớp nanoclay, giữa các mặt tinh thể được xác định theo định luật Bragg: $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$. Trong đó: λ là bước sóng của tia X ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$); n là số nguyên tố đã trung cho mức độ nhiễu xạ; θ là góc giữa chùm tia đến và mặt phẳng tinh thể.

Phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) được sử dụng để nghiên cứu mức độ phân tán của nanoclay vào nhựa epoxy. Mẫu vật liệu nhựa nền có nanoclay được cắt mỏng trong môi trường nitơ lỏng sau đó đưa vào chụp với hiệu điện thế gia tốc 80 kV, độ phóng đại 100.000 lần, trên thiết bị kính hiển vi điện tử truyền qua GAM1010 của hãng JEOL.

Độ nhớt Brookfield được xác định theo tiêu chuẩn DIN 53018. Các mẫu nhựa nền được xác định sự thay đổi độ nhớt trong các khoảng thời gian để đánh giá sự ảnh hưởng của thành phần và phương

pháp chế tạo.

Cường độ ứng suất tới hạn K_{IC} của vật liệu theo tiêu chuẩn ISO 13586 trên mẫu đo uốn 3 điểm có khía hình chữ V (SENB), tốc độ đặt lực 10 mm/phút.

Từ kết quả thực nghiệm, cường độ ứng suất tới hạn K_{IC} của vật liệu được xác định theo công thức sau:

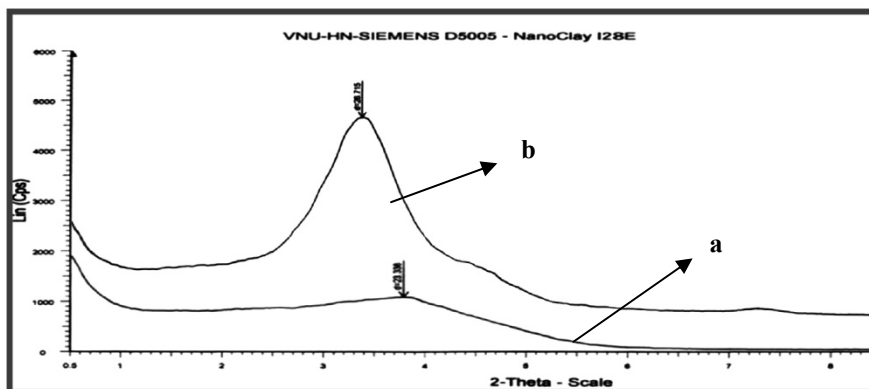
$$K_{IC} = \Phi(a/w) \frac{F_Q}{h\sqrt{w}}$$

Trong đó: K_{IC} là cường độ ứng suất tới hạn, $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$; $\Phi(a/w)$ là hàm thực nghiệm - hệ số hiệu chỉnh cấu hình mẫu; F_Q là tải trọng tới hạn mà vết nứt bắt đầu phát triển, đơn vị kN; h là chiều dày của mẫu, đơn vị cm; w là chiều rộng của mẫu, đơn vị cm; a là chiều dài vết khía hình chữ V thỏa mãn điều kiện $0,45 < a/w < 0,55$, đơn vị cm.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phân tán nanoclay vào nhựa epoxy bằng khuấy cơ học

Hai loại nanoclay I28E và I30E có ảnh chụp phổ XRD được trình bày trên hình 1.



Hình 1: Phổ XRD của nanoclay (a) I28E; (b) I30E

Kết quả hình 1 cho thấy, nanoclay I28E và I30E được phân tán vào nhựa nền epoxy bằng phương pháp khuấy cơ học tốc độ cao (2000 vòng/phút). Tiến hành đánh giá mức độ phân tán (tách lớp) của nanoclay trong epoxy bằng cách chụp phổ XRD. Kết quả trình bày trên hình 2.

Theo kết quả thu được trên hình 2 cho thấy khoảng cách cơ sở của nanoclay I28E đã tăng từ 23,33 Å lên 31,26 Å, còn khoảng cách cơ sở của nanoclay I30E đã thay đổi từ 26,71 Å lên 32,08 Å. Sự thay đổi khoảng cách cơ sở chứng tỏ nanoclay I28E, I30E đã có sự giãn lớp trong nhựa epoxy sau khi khuấy cơ học.

Để khảo sát ảnh hưởng của thời gian khuấy đến mức độ tách lớp, hỗn hợp epoxy/nanoclay được tiếp tục khuấy cơ học đến thời gian 10 giờ. Sau đó xác định khoảng cách d . Kết quả trình bày trên bảng 1.

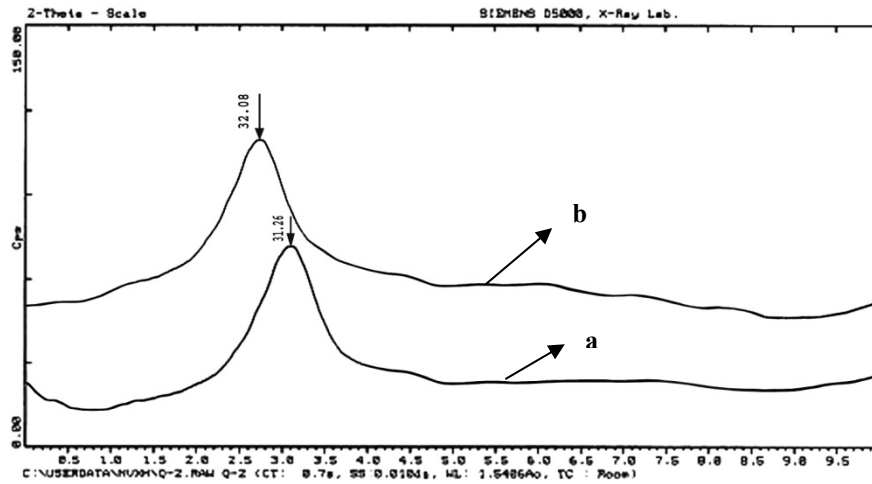
Bảng 1: Khoảng cách cơ sở của nanoclay sau khi khuấy cơ học

TT	Loại nanoclay	Khoảng cách cơ sở, d (Å)		
		0 h	5 h	10 h
1	I28E	23,33	31,26	38,02
2	I30E	26,71	32,08	40,12

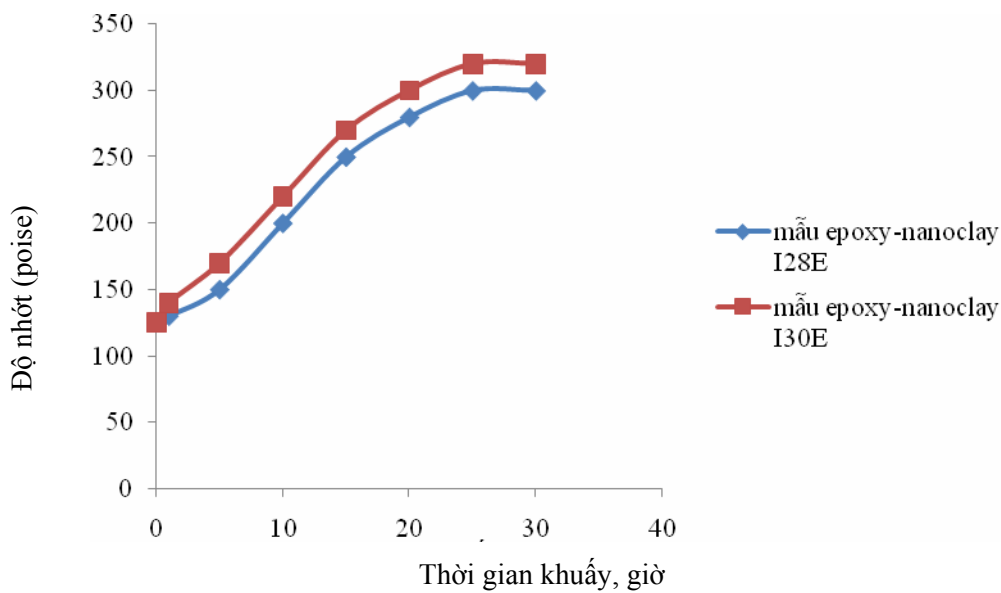
Kết quả bảng 1 cho thấy, khi tăng thời gian khuấy cơ học thì khoảng cách cơ sở của cả hai loại nanoclay đều tăng.

Khi nghiên cứu khảo sát sự phân tán nanoclay vào nhựa epoxy thì ngoài các kết quả xác định bằng chụp XRD thì sự thay đổi độ nhớt của hệ epoxy-

nanoclay cũng là một kết quả tin cậy cho biết sự phân tán của nanoclay vào trong nhựa epoxy. Hỗn hợp nanoclay/epoxy được khuấy cơ học sau các khoảng thời được đo độ nhớt để xác định sự thay đổi độ nhớt theo thời gian khuấy. Kết quả thay đổi độ nhớt của hệ epoxy-nanoclay được biểu diễn trên hình 3.



Hình 2: Phổ XRD của hỗn hợp epoxy/nanoclay sau khi khuấy cơ học 5 giờ: (a) epoxy/nanoclay I28E; (b) epoxy/nanoclay I30E



Hình 3: Sự thay đổi độ nhớt của hỗn hợp nhựa epoxy/nanoclay

Từ đồ thị hình 3 cho thấy, khi thời gian khuấy tăng lên thì độ nhớt của hệ nhựa epoxy-nanoclay tăng lên. Sự tăng độ nhớt của hệ vật liệu có thể là do nanoclay I28E và I30E phân tán xen kẽ và tách lớp trong nhựa epoxy dẫn đến tăng sự tương tác của mạch polyme với nanoclay làm cản trở sự di chuyển của mạch polyme. Sự phân tán tốt hơn của nanoclay trong nhựa sẽ làm tăng độ nhớt của hệ vật liệu. Độ

nhớt của hỗn hợp epoxy/nanoclay ổn định sau 25 giờ khuấy.

3.2. Phân tán nanoclay bằng khuấy cơ học và khuấy siêu âm

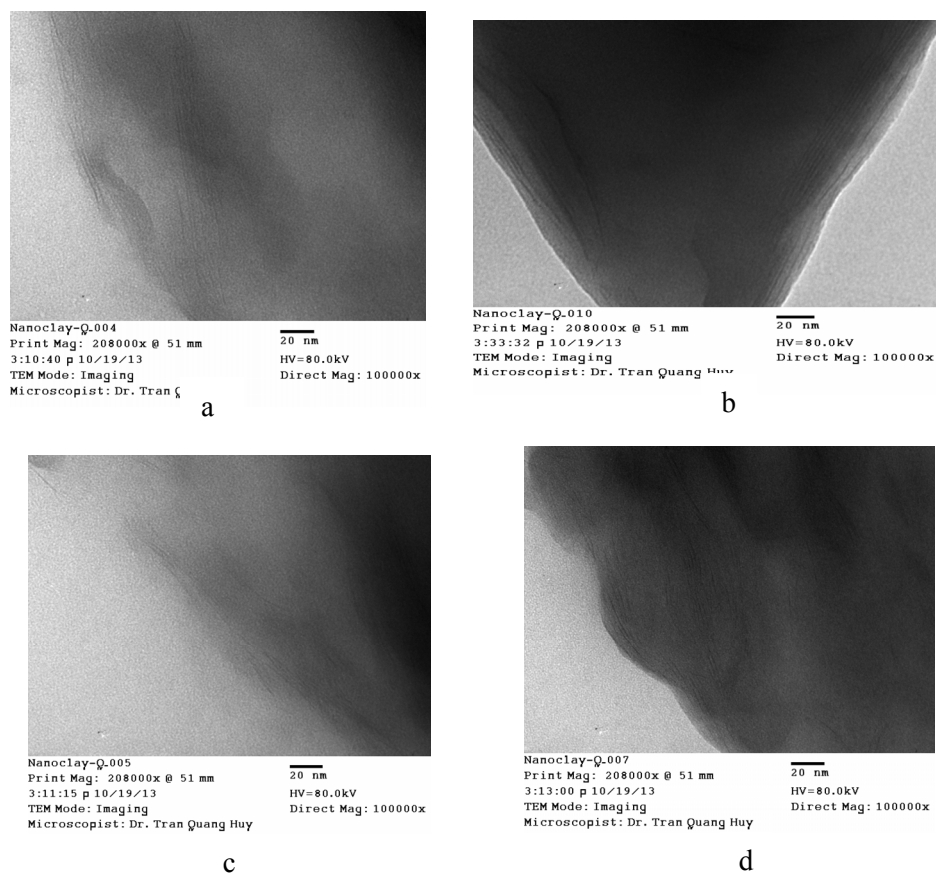
Theo như các nghiên cứu [2, 6] muốn nanoclay phân tán tốt trong nhựa epoxy thì khuấy siêu âm là

phương pháp rất hiệu quả. Kết quả chụp XRD để xác định khoảng cách d của các mẫu epoxy/nanoclay được trình bày trong bảng 2.

Bảng 2: khoảng cách cơ sở của nanoclay I30E sau khi khuấy cơ học và rung siêu âm

TT	Loại nanoclay	Khoảng cách cơ sở, d (Å)	
		5 h	10 h
1	I28E	41,16	45,14
2	I30E	45,14	50,02

Các kết quả trên bảng 2 cho thấy, việc tiếp tục



Hình 4: Ảnh TEM của mẫu epoxy/nanoclay (a) 2 PKL I28E, (b) 3 PKL I28E, (c) 2 PKL I30E, (d) 3 PKL I30E

Kết quả trên cho thấy các mạch đại phân tử nhựa epoxy đã chèn vào giữa các lớp clay và phần lớn các lớp clay bị bóc tách.

3.4. Nghiên cứu, khảo sát ảnh hưởng của nanoclay đến sự thay đổi cường độ ứng suất tới hạn K_{IC} của hệ nhựa epoxy/nanoclay

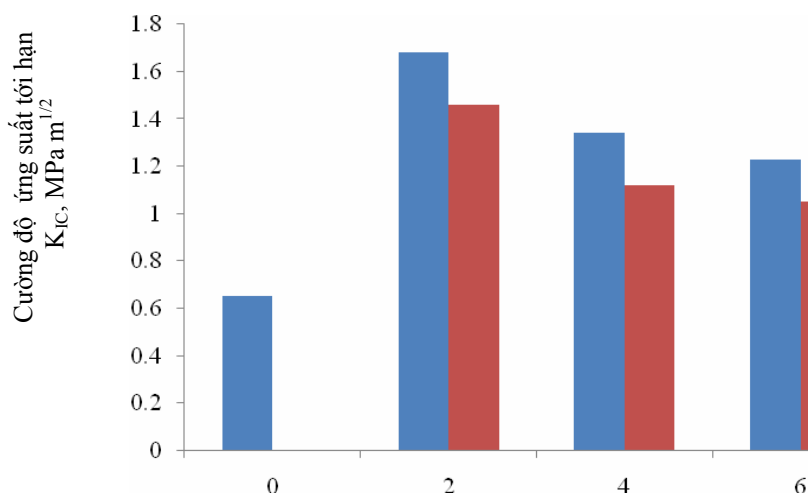
Việc đưa nanoclay phân tán nhựa epoxy nhằm mục đích chế tạo vật liệu polyme composit có khả năng giảm sự phát triển vết nứt của vật liệu khi chịu tác động của ngoại lực cơ học. Một trong các tính

chất để chứng minh hiệu quả của việc ngăn chặn sự phát triển vết nứt là việc xác định cường độ ứng suất tới hạn K_{IC} của vật liệu thu được.

3.3. Nghiên cứu hình thái cấu trúc của nanoclay khi phân tán trong nhựa epoxy.

Để khẳng định nanoclay có cấu trúc tách lớp khi phân tán trong nhựa epoxy đã chụp ảnh TEM các mẫu epoxy/nanoclay. Ảnh TEM của hỗn hợp epoxy/nanoclay với các hàm lượng nanoclay khác nhau được trình bày trong hình 4.

Sau khi khảo sát chế độ phân tán của nanoclay và xác định hàm phân gel của hệ vật liệu epoxy-nanoclay, nhóm nghiên đã tiến hành tạo mẫu để xác định năng lượng phá hủy và đo mẫu. Cường độ ứng suất tới hạn K_{IC} của vật liệu theo tiêu chuẩn ISO 13586 trên mẫu đo uốn 3 điểm có khía hình chữ V (SENB), tốc độ đặt lực 10 mm/phút, kết quả thực nghiệm thực được biểu diễn trên đồ thị hình 5.



Hình 5: Sự đổi cường độ ứng suất tới hạn K_{IC} của vật liệu epoxy/nanoclay theo hàm lượng nanoclay. Bên trái - epoxy/nanoclay I28E; Bên phải - epoxy/nanoclay I30E

Kết quả thực nghiệm trên hình 5 cho thấy, cường độ ứng suất tới hạn của hệ vật liệu epoxy-nanoclay tăng so với nhựa epoxy. Cường độ ứng suất tới hạn của nhựa epoxy là $0,65 \text{ MPa.m}^{1/2}$ khi thêm 2 PKL nanoclay I28E tăng lên $1,68 \text{ MPa.m}^{1/2}$, nếu tiếp tục tăng hàm lượng nanoclay I28E lên 4 PKL; 6PKL thì cường độ ứng suất tới hạn đạt lần lượt là $1,12 \text{ MPa.m}^{1/2}$ và $1,05 \text{ MPa.m}^{1/2}$. Điều này chứng tỏ khi đưa nanoclay vào đã hạn chế được sự phát triển vết nứt của hệ vật liệu khi chịu tác động của ngoại lực. Theo hình 5 cường độ ứng suất tới hạn K_{IC} tăng khi phân tán nanoclay vào trong nhựa epoxy và đạt giá trị lớn nhất khi hàm lượng nanoclay là 2 % sau đó cường độ ứng suất tới hạn giảm dần khi thêm nanoclay. Kết quả thực nghiệm cũng chỉ ra vật liệu epoxy- nanoclay I30E có cường độ ứng suất tới hạn K_{IC} tăng so với nhựa epoxy. Kết quả cho thấy khi tăng hàm lượng nanoclay I30E thì cường độ ứng suất tới hạn của vật liệu tăng, cường độ ứng suất đạt giá trị lớn nhất là $1,46 \text{ MPa.m}^{1/2}$ khi hàm lượng nanoclay I30 trong nhựa epoxy là 2 PKL gấp 2,25 lần so với nhựa epoxy. So với vật liệu epoxy-nanoclay I30E thì vật liệu chế tạo từ epoxy-nanoclay I28E có cường độ ứng suất tới hạn lớn hơn.

4. KẾT LUẬN

1. Bằng phương pháp khuấy cơ học tốc độ cao đã phân tán được nanoclay I28E VÀ I30E trong nhựa nền epoxy đến cấu trúc xen kẽ. Thời gian khuấy càng tăng thì khoảng cách d của nanoclay cũng tăng (bảng 2).

2. Việc khuấy siêu âm kết hợp với khuấy cơ học có hiệu quả rõ rệt trong việc tăng mức độ tách lớp của nanoclay. Sau khi rung siêu âm 10 giờ khoảng cách cơ sở d của cả hai loại nanoclay được khảo sát đã tăng gấp 2 lần so với nanoclay ban đầu.

3. Vật liệu nanoclay-epoxy có cường độ ứng suất tới hạn K_{IC} cao hơn hẳn so với mẫu epoxy đối chứng. Nanoclay có tác dụng ngăn chặn sự phát triển vết nứt, trong đó I28E tốt hơn I30E.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Future Technologies Division of VDI Technologiezentrum GmbH Graf - Recke – Str. *Industrial Application of Nanomaterials - Chances and Risks*, Düsseldorf, Germany (2004).
2. Lê Hoài Anh. *Nghiên cứu chế tạo vật liệu composit epoxy đóng rắn bằng anhydrit lỏng gia cường sợi kevlar*, Luận án tiến sĩ hóa học, Hà Nội năm 2011.
3. Gogotsi Y, Taylor & Francis. *Nanomaterials handbook*, Taylor & Francis Group, LLC (2006).
4. Kamar S (1990), *International Encyclopedia of Composites*, Vol. 4, pp. 213-232
5. Lu Hai-jun, Liang Guo-Zheng, Ma Xiao-yan, Zhang Bao-yan and Chen Xiang-bao. *Epoxy/clay nanocomposites: further exfoliation of newly modified clay induced by shearing force of ball milling*, Polymer International, **53(10)**, 1545-1553 (2004).
6. Trần Vĩnh Diệu, Phan Thị Minh Ngọc, Nguyễn Văn Huỳnh, Vũ Xuân Bắc. *Nghiên cứu chế tạo vật liệu nanocompozit trên cơ sở nhựa epoxy mạch vòng no và nanoclay cloisite 20A*, Tạp chí Hóa học, **45(5A)**, 1-6, 50-55 (2007).

Liên hệ: **Nguyễn Công Quyền**

Trung tâm Nghiên cứu vật liệu polyme,

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội.

