

MỘT SỐ KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU CAO SU THIÊN NHIÊN - CLAY NANOCOMPOZIT

Đến Tòa soạn 25-7-2006

ĐỖ QUANG KHÁNG¹, LƯƠNG NHƯ HẢI¹, VŨ NGỌC PHAN¹, HỒ THỊ HOÀI THU²

¹Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

SUMMARY

Natural rubber (NR)/montmorillonite nanocomposites were prepared by mixing in a two-rollmill. The effect of nanoclay on mechanical, thermal properties and microstructure of the nanocomposite was characterized by tensile testing, thermogravimetric analysis and X-ray diffraction (XRD). The results shown that the nanocomposite exhibited a higher tensile strength, lower elongation at break and increasing onset temperatures. The nanoclay was intercalated according to X-ray diffraction result.

I - MỞ ĐẦU

Khoa học và công nghệ nano là một lĩnh vực quan trọng trong nghiên cứu và phát triển vật liệu mới. Đây là một lĩnh vực rộng và khá mới mẻ đối với thế giới nói chung và với Việt Nam nói riêng. Trong các vật liệu kích thước nano, nanoclay có một đặc tính quan trọng là bề mặt riêng của chúng rất lớn, điều này làm nanoclay trở thành một loại độn gia cường rất tốt cho polyme. Vật liệu polyme/clay nanocompozit lần đầu tiên được chế tạo thành công tại Phòng thí nghiệm Nghiên cứu và Phát triển trung tâm của công ty Toyota từ polyamit 6 và montmorillonit năm 1993 [1, 2]. Từ đó đến nay, loại vật liệu này đã thu hút được sự quan tâm của nhiều nhà khoa học trên thế giới với nhiều loại polyme khác nhau như polyolephin [3, 4], polyeste không no [5, 6], nhựa epoxy [7], polyetylenoxit [8], polyvinyl clorua [9], cao su [10, 11]...

Trong phần nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành nghiên cứu chế tạo và khảo sát tính chất của vật liệu nanocompozit từ cao su thiên nhiên và nanoclay.

II - VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

1. Vật liệu nghiên cứu

Cao su thiên nhiên sử dụng là loại SVR-3L của Công ty Cao su Việt Trung (Quảng Bình); nanoclay loại Nanofill[®] của Hoa Kỳ. Các phụ gia khác gồm xúc tiến DM (Indonesia), xúc tiến D (Hàn Quốc), axit stearic (Indonesia), phòng lão D và A (Trung Quốc), oxit kẽm (Ấn Độ) và lưu huỳnh (Hàn Quốc).

2. Phương pháp nghiên cứu

a) Chuẩn bị nanoclay

Trước khi phối trộn với cao su thiên nhiên và các phụ gia khác, nanoclay được sấy khô rồi cho trực tiếp vào hợp phần cao su hoặc được ngâm trong dung môi hay phụ gia quá trình (loại dung môi, phụ gia này có khả năng hoà tan hoặc làm trương cả nanoclay và cao su thiên nhiên).

b) Chế tạo vật liệu nanocompozit

CSTN được cắt mạch sơ bộ rồi phối trộn với nanoclay và các phụ gia trên máy cán hai trục với tỷ tốc của 2 trục cán là 1:1,2. Nhiệt độ và thời gian cán trộn lần lượt là 50°C và 30 phút. Các chất phụ gia được đưa vào hợp phần cao su theo thứ tự: nanoclay (trực tiếp hoặc gián tiếp qua dung môi hoặc phụ gia quá trình), chất phòng lão, axit stearic, oxit kẽm, xúc tiến và lưu huỳnh. Hoặc cách khác, hợp phần cao su và phụ gia trên cho vào trộn trực tiếp (và gián tiếp) trong máy trộn kín Haake (CHLB Đức) ở 95°C, tốc độ quay 50 vòng/phút trong thời gian 10 phút (riêng lưu huỳnh được cho vào sau bằng phương pháp cán trộn ở nhiệt độ dưới 50°C).

Tiếp theo đó, hợp phần cao su thiên nhiên và các phụ gia được cán xuất tấm rồi lưu hóa trong khuôn trên máy ép thủy lực Toyoseiky (Nhật Bản) ở nhiệt độ, thời gian và lực ép lần lượt là 145°C, 30 phút và 10 kg/cm².

c) Khảo sát tính chất của vật liệu

Tính chất cơ học của vật liệu được đo trên máy kéo đứt theo tiêu chuẩn TCVN 4509-88 (độ

bền kéo đứt và độ giãn dài), TCVN 1595-88 (độ cứng) và TCVN 5363-91 (độ mài mòn). Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) được thực hiện trong môi trường không khí với tốc độ tăng nhiệt độ 10K/phút từ nhiệt độ phòng đến 700°C trên máy Shimadzu TGA- TA50 (Nhật Bản). Khoảng cách cơ sở giữa các lớp nanoclay được đo bằng máy nhiễu xạ tia X Siemens D 5000 (CHLB Đức) với nguồn phát tia Cu bước sóng 1,5406 Å, điện áp 30 kV, góc quét thay đổi từ 2 đến 70°, tốc độ đếm 1 độ/phút.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Ảnh hưởng của phương pháp chế tạo tới tính chất cơ lý của vật liệu

Căn cứ những thông tin thu thập và những kết quả thăm dò sơ bộ, chúng tôi chọn hàm lượng nanoclay là 3% để tiến hành khảo sát ảnh hưởng của phương pháp chế tạo tới tính chất cơ lý của vật liệu. Những kết quả nghiên cứu thu được, được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1: Ảnh hưởng của phương pháp chế tạo tới tính chất cơ lý của vật liệu

Phương pháp chế tạo	Độ bền kéo đứt, MPa	Độ giãn dài khi đứt, %	Độ giãn dư, %	Độ mài mòn, cm ³ /1,61 km	Độ cứng, Shore A
CSTN (Cán trộn)	14,29	636	6,0	0,240	42,0
Cán trộn trực tiếp	18,76	615	19,0	0,532	46,5
Cán trộn gián tiếp qua phụ gia qt	23,38	630	22,2	0,357	47,0
Cán trộn gián tiếp qua dung môi	25,90	629	26,6	0,415	49,0
Trộn kín trực tiếp	24,68	613	26,0	0,420	50,0
Trộn kín gián tiếp qua phụ gia qt	25,20	632	22,0	0,352	47,0
Trộn kín gián tiếp qua dung môi	25,10	590	25,6	0,420	50,0

Từ bảng 1 cho thấy, khi cho nano-clay vào hợp phần CSTN bằng mọi cách đều làm tăng độ bền kéo đứt, độ cứng, độ mài mòn và độ giãn dư cho vật liệu. Tuy nhiên, các phương pháp phối trộn khác nhau cho kết quả rất khác nhau. Trong

các phương pháp sử dụng, phương pháp cán trộn gián tiếp qua dung môi cho kết quả tốt nhất (các tính năng cơ lý đạt giá trị tốt nhất). Phương pháp phối trộn trong máy trộn kín (cả trực tiếp và gián tiếp) đều cho kết quả tốt. Riêng phương

pháp trộn kín qua dung môi cho kết quả thấp hơn cán trộn gián tiếp qua dung môi bởi bằng phương pháp này dung môi khó thoát ra ngoài còn nằm lại trong vật liệu có thể tạo thành các bọt khí đã làm giảm tính năng của vật liệu.

Từ những kết quả thu được, chúng tôi chọn phương pháp cán trộn gián tiếp qua dung môi để nghiên cứu tiếp.

2. Ảnh hưởng của hàm lượng nanoclay tới tính chất cơ lý của vật liệu

Ảnh hưởng hàm lượng nanoclay đến tính chất cơ lý của vật liệu được trình bày ở bảng 2.

Từ các kết quả ở bảng 2 cho thấy, vật liệu CSTN khi được biến tính một lượng nhỏ nanoclay (1%), tính chất cơ lý đã tăng mạnh mà đặc biệt là độ bền kéo đứt (tăng từ 14,92 MPa lên 24,50 MPa). Khi hàm lượng nanoclay tăng từ 1 đến 4% thì độ bền kéo đứt tăng và độ mài

mòn giảm và khi hàm lượng nanoclay tiếp tục tăng, các tính chất này đều có xu hướng giảm. Còn đối với các tính chất như độ dẫn dài khi đứt thì giảm dần, độ dẫn dư và độ cứng tăng dần khi hàm lượng nanoclay tăng. Điều này có thể giải thích do nanoclay có kích thước nhỏ, diện tích bề mặt lớn nên ở hàm lượng nhỏ, chúng phân tán rất tốt trong CSTN tạo ra các liên kết vật lý nhưng có độ bền tương đương với liên kết hóa học. Vì vậy tạo ra vật liệu có những tính chất ưu việt mới. Tuy nhiên khi hàm lượng này lớn hơn hàm lượng tối ưu (ở đây là 4%), chúng sẽ tập hợp lại với nhau tạo pha riêng, gây cản trở tương tác giữa hai pha độn-cao su giống với các loại độn hoạt tính thông dụng khác, do vậy chúng làm tính chất vật liệu suy giảm. Những kết quả này khá phù hợp những kết quả thăm dò của một số tác giả khác [12]. Căn cứ vào các kết quả trên, chúng tôi chọn hàm lượng nanoclay là 4% để nghiên cứu tiếp.

Bảng 2: Ảnh hưởng của hàm lượng nanoclay đến tính chất cơ lý của vật liệu

% nanoclay	Độ bền kéo đứt, MPa	Độ dẫn dài khi đứt, %	Độ dẫn dư, %	Độ mài mòn, cm ³ /1,61km	Độ cứng, Shore A
0	14,29	636,0	6,0	0,240	42,0
1	24,50	635,2	22,5	0,391	47,0
2	25,52	632,0	25,0	0,417	48,0
3	25,90	629,4	26,6	0,415	49,0
4	28,52	626,0	29,6	0,401	49,2
5	27,98	618,0	33,6	0,405	49,5
6	24,22	612,5	35,0	0,408	50,0
7	23,20	608,6	35,5	0,411	50,3

3. Tính chất nhiệt

Tính chất nhiệt của vật liệu được khảo sát thông qua quá trình phân hủy nhiệt của một số mẫu vật liệu tiêu biểu bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA). Kết quả nghiên cứu được trình bày trong bảng 3.

Kết quả ở bảng 3 cho thấy, độ bền nhiệt của vật liệu đã được cải thiện đáng kể khi cho thêm nanoclay vào vật liệu. Ở mẫu vật liệu CSTN và các phụ gia chưa có nanoclay, nhiệt độ phân hủy

mạnh nhất là 342,08°C. Khi hàm lượng nanoclay tăng (1% ÷ 4%) thì nhiệt độ phân hủy mạnh nhất tăng lên lần lượt là 347,88°C và 356,91°C. Bên cạnh đó, mẫu vật liệu cao su thiên nhiên và các phụ gia chưa có nanoclay tổn hao trọng lượng ở 400°C là lớn nhất (74%). Đối với các mẫu vật liệu khi biến tính bằng nanoclay, sự tổn hao trọng lượng của vật liệu ở nhiệt độ này giảm đi đáng kể. Điều này có thể giải thích là do nanoclay có tương tác và phân tán tốt trong CSTN làm cho cấu trúc của vật liệu

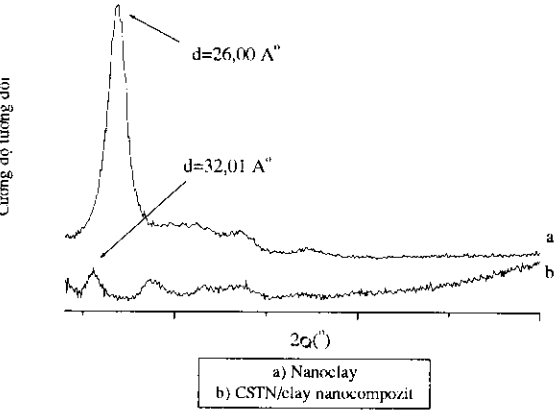
chặt chẽ và bền vững hơn, do vậy đã làm tăng khả năng bền nhiệt của vật liệu.

Bảng 3: Nhiệt độ bắt đầu phân huỷ và tổn hao trọng lượng của vật liệu

Mẫu	Vùng phân huỷ mạnh nhất, °C	Trọng lượng tổn hao đến 400°C, %
CSTN	342,08	74%
CSTN/1% clay nanocompozit	347,88	68,6%
CSTN/4% clay nanocompozit	356,91	68,7%

4. Giải đồ nhiễu xạ tia X (XRD)

Cấu trúc của nanoclay trong mạng nền polyme được khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD). Các kết quả khảo sát nhiễu xạ tia X của nanoclay và nanocompozit của cao su thiên nhiên và nanoclay (CSTN/4% clay nanocompozit) được trình bày trên hình 1.



Hình 1: Giải đồ nhiễu xạ tia X của (a) nanoclay và (b) CSTN/clay nanocompozit

Từ hình 1 có thể thấy rõ pic phản xạ (001) của nanoclay xuất hiện tại góc $2\theta = 3,44^\circ$ với khoảng cách cơ sở $d = 2,6 \text{ nm}$. Với khoảng cách cơ sở này, các lớp của nanoclay ban đầu vẫn ở trạng thái trật tự. Sau khi được đưa vào nền cao su thiên nhiên, khoảng cách cơ sở của nanoclay tăng lên $3,2 \text{ nm}$ với góc phản xạ $2\theta = 2,78^\circ$. Kết quả này cho thấy, cấu trúc các lớp của nanoclay

đã bị thay đổi và chuyển thành cấu trúc xen lớp (intercalation) trong mạng nền cao su. Như vậy có thể nói, phương pháp chế tạo này đã tạo ra được vật liệu CSTN/clay nanocompozit. Hơn nữa, hầu hết các tính năng cơ lý và khả năng bền nhiệt của vật liệu tăng lên đáng kể.

IV - KẾT LUẬN

Với phương pháp cán trộn gián tiếp cao su thiên nhiên với nanoclay (qua dung môi), đã chế tạo được vật liệu polyme nanocompozit dạng xen lớp.

Những kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) đã chứng minh có mạch CSTN nằm xen kẽ trong lớp nanoclay và do vậy làm tăng tính chất cơ học cũng như độ bền nhiệt của vật liệu trên cơ sở CSTN.

Vật liệu CSTN/clay nanocompozit có tính năng cơ lý và độ bền nhiệt vượt trội so với vật liệu CSTN thông thường.

Công trình hoàn thành với sự hỗ trợ kinh phí của Chương trình nghiên cứu Cơ bản trong Khoa học tự nhiên, xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Fukushima Y, Okada A, Kawasumi M, Kurauchi T, Kamigaito. Clay Minerals, 23 - 27 (1988).
2. Usuki A, Kojima Y, Kawasumi M, Okada A, Fukushima Y, Kurauchi, T, Kamigaito. Journal of Material Research, 8, 5, P. 1179 - 1184 (1993).
3. Wenge Zheng, Xuehong Lu, Cher Ling Toh, Tong Hua Zheng, Chaobin He. J. Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics, 42, P. 1810 - 1816 (2004).
4. Chungui Zhao, Huaili Qin, Fangling Gong, Meng Feng, Shimin Zhang, Mingshu Yang. Polym. Degrad. Stab., 87, P. 183 - 189 (2005).
5. X. Kornmann, L. A. Berglund, J. Sterte. Polym. Eng. Sci., 38, 8, P. 1351 - 1358 (1998).
6. D. J. Suh, Y. T. Lim, O. O. Park. Polym.,

- 41, P. 8557 - 8563 (2000).
7. X. Kornmann, H. Lindberg, L. A. Berglund. Polym., 42, P. 1303 - 1310 (2001).
 8. Nobuo Ogata, Sugio Kawakage and Takashi Ogihara. Polym., 38, 20, P. 5115 - 5118 (1997).
 9. Dezhen Wu, Xiaodong Wang, Yongzhi Song, Riguang Jin. J. Appl. Polym. Sci., 92, P. 2714 - 2723 (2004).
 10. L. F. Valadares, C. A. P. Leite, F. Galembeck. Polym., 47, P. 672 - 678 (2006).
 11. Yiqing Wang, Huifeng Zhang, Youping Wu, Jun Yang, Liqun Zhang. European Polym. J., 41, P. 2776 - 2783 (2005).
 12. Hoàng Nam, Nguyễn Tuấn Anh. Tạp chí Hóa học, T. 41, số 4, Tr. 58 - 61 (2003).