

CHẾ TẠO NANOCOMPOZIT TRÊN CƠ SỞ CAO SU NHIỆT DẸO POLYVINYLCLORUA/CAO SU BUTADIEN-ACRYLNITRIL VÀ NANOCLAY BẰNG PHƯƠNG PHÁP LƯU HÓA ĐỘNG

Đến Tòa soạn 4-12-2006

ĐÀO THẾ MINH¹, HOÀNG TUẤN HUNG³, ĐỖ QUANG KHÁNH³, NGUYỄN VĂN HỘI²

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

²K47B, Ngành Công nghệ Hóa học, ĐHKHTN Hà Nội

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

SUMMARY

The effect of blend composition and dynamic vulcanisation by dicumyl peroxide (DCP) on processability, mechanical properties of Polyvinylchloride/Acrylonitrile Butadiene Rubber Blends (PVC/NBR) were investigated. Blends were prepared in Haake Mixer at 180°C and a rotor speed of 50 rpm. It was found that 80 PVC/20 NBR blends have high mechanical property and are easy to process. Afterwards, the new thermoplastic elastomer/organoclay nanocomposites were prepared by the melt intercalation method. The 80 PVC/20 NBR/2% organoclay nanocomposite was intercalated, as evidence by X-ray diffraction and TEM image. The scanning electron microscopy (SEM) showed that the compatibility and the dispersion of NBR in PVC matrix were improved thanks to nanoclay.

I - ĐẶT VẤN ĐỀ

Cao su nhiệt dẻo (Thermoplastic Elastomer TPE) trên cơ sở blend cao su/nhựa là một trong những loại vật liệu đa năng quan trọng do chúng có tính chất như một cao su lưu hóa, song lại chảy và gia công được như một polyme nhiệt dẻo. Vật liệu này được chế tạo bằng phương pháp lưu hóa động, trong đó cao su được lưu hóa trong quá trình trộn hợp với polyme nhiệt dẻo. Cao su nhiệt dẻo chế tạo bằng phương pháp này có tính chất tốt tương tự như cao su nhiệt dẻo dạng copolyme khối, thậm chí trong nhiều trường hợp chúng có tính chất tốt hơn [1 - 3]. Để nâng cao tính chất cơ học cao su nhiệt dẻo, thông thường người ta đưa vào vật liệu các chất gia cường ở dạng bột như: bột tal, mica, cacbonat canxi... hoặc dạng sợi như: sợi thủy

tinh, sợi cacbon, sợi thực vật... với hàm lượng lớn, do vậy tỷ trọng của vật liệu bị tăng lên nhiều, độ dai và độ trong của vật liệu cũng bị giảm, vật liệu khó gia công và tái chế. Một trong những giải pháp tiên tiến và hữu hiệu để khắc phục những nhược điểm trên là sử dụng chất gia cường kích thước nano như nanoclay, do chúng có những tính năng ưu việt như: vật liệu nhẹ do hàm lượng clay sử dụng thấp (khoảng 2 - 5%), tính chất cơ học cao, có tính chất che chắn: thấm thấu khí, hơi ẩm thấp, hơn nữa loại vật liệu này còn bền nhiệt, có tính chất chống cháy tốt và rất dễ tái chế. Theo hướng nghiên cứu này đã có công trình nghiên cứu chế tạo nanocompozit PP/EPDM/nanoclay [4]. Trong công trình này, chúng tôi trình bày kết quả về chế tạo và tính chất nanocompozit trên cơ sở cao su nhiệt dẻo PVC/NBR lưu hóa động và nanoclay.

II - THỰC NGHIỆM

1. Nguyên liệu và hóa chất chính

- Polyvinylclorua (PVC): sản xuất ở Việt Nam, ký hiệu SG 660 do Công ty TNHH nhựa và hóa chất TPC Vina cung cấp.

- Cao su butadien-acrylnitril (NBR): do Trung Quốc sản xuất.

- Chất lưu hóa: Dicumyl peoxyt (DCP) của hãng Aldrich (Mỹ).

- Các hóa chất khác: Irganox 1010 là chất chống oxi hóa (Ciba Geigy-Thụy sĩ), các chất ổn định: Cd và Ba stearat, chất hóa dẻo: dioctylphthalat (DOP) của Trung Quốc.

- Clay hữu cơ: Tên thương mại Cloisite 93A (Mỹ), có khoảng cách cơ bản $d_{001} = 23,6 \text{ \AA}$, đương lượng trao đổi cation 90 meq/100 g, lượng ẩm < 2%.

2. Chế tạo cao su nhiệt dẻo và nanocompozit

Blend PVC/NBR ở các tỷ lệ: 100/0, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 30/70, 20/80 và 0/100 được chế tạo trên máy trộn kín Haake (nhiệt độ 180°C, tốc độ quay của rôto là 50 vòng/phút) theo các bước như sau:

0 - 2 phút: trộn PVC (có 20% DOP và 3% Cd và Ba stearat) và Irganox 1010.

2- 6 phút: sau 2 phút cho NBR vào và trộn tiếp 4 phút.

6 -10 phút: sau 6 phút cho DCP (0,05% so với NBR) vào trộn tiếp 4 phút.

Lấy mẫu ra và ép trên máy ép Toyoseiky (Nhật Bản) ở nhiệt độ 180 - 185°C, lực ép 70 - 100 kG/cm², thời gian 4 phút.

Nanocompozit PVC/NBR/nanoclay ở các tỷ lệ 80/20/0-5% cũng được chế tạo theo các bước như trên, sau 10 phút cho clay vào và trộn tiếp 2 phút.

III - PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH

1. Sự thay đổi độ nhớt

Sự thay đổi độ nhớt theo thời gian trộn hợp trong quá trình chế tạo cao su nhiệt dẻo và nanocompozit bằng phương pháp lưu hóa động

được ghi bằng một phần mềm cài đặt trong máy vi tính nối với máy trộn kín Haake.

2. Đo tính chất cơ học

Tính chất cơ học: Độ bền kéo đứt (σ) và độ giãn dài tương đối (ε) được đo trên máy Zwick Z2.5 của Đức, tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới theo tiêu chuẩn DIN 53503 với tốc độ kéo 100 mm/phút, ở 25°C. Mỗi loại mẫu đo 3 mẫu để lấy giá trị trung bình.

3. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)

Mẫu đo nhiễu xạ tia X được xác định trên máy Siemens D5000 của Đức tại Phòng X-Ray, Viện khoa học vật liệu thuộc Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Góc quét trong khoảng từ 0° - 45°.

4. Phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Mẫu được tạo thành màng mỏng trên đế epoxy và đo trên máy JEOL JEM 1010 thuộc Phòng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), Viện vệ sinh dịch tễ Trung ương, với điện thế gia tốc 90 kV.

5. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM)

Mẫu được đo trên máy JEOL.5300 (Nhật Bản) tại Phòng vi cấu trúc, Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Bề mặt của mẫu được phủ một lớp bạc mỏng bằng phương pháp bốc bay trong chân không trên máy Agar Auto Sputter Coater để tăng độ tương phản.

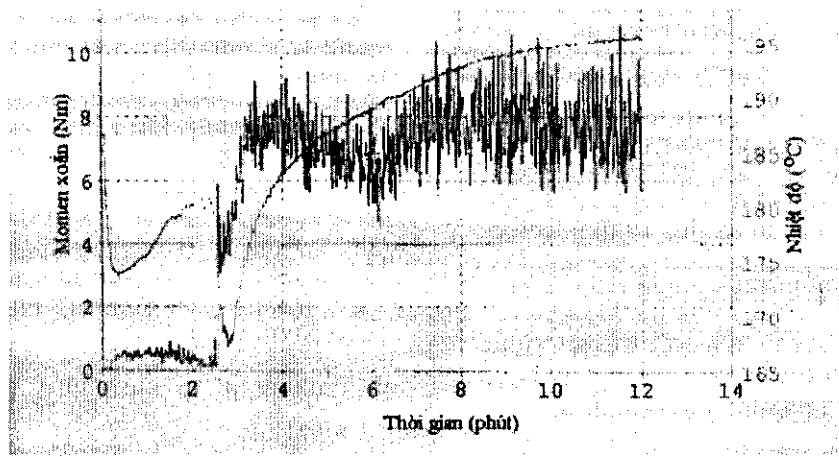
IV - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Sự hình thành cao su nhiệt dẻo PVC/NBR bằng phương pháp lưu hóa động

Hình 1 trình bày sự biến đổi của momen xoắn vào thời gian phối trộn PVC và NBR. Trong quá trình trộn, sự biến đổi của momen xoắn phản ánh sự thay đổi độ nhớt của vật liệu. Sự giảm momen xoắn phản ánh quá trình đứt mạch hoặc quá trình dẻo hóa của vật liệu. Ngược lại, sự tăng momen xoắn phản ánh sự tăng độ nhớt và quá trình khâu mạch của vật

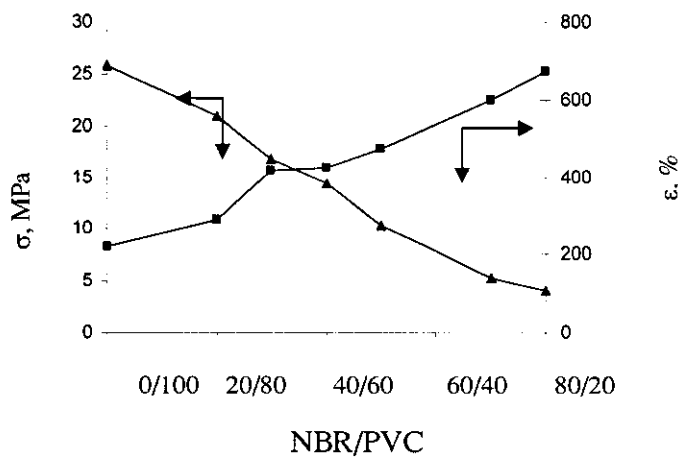
liệu. Nhìn vào giản đồ ta thấy: sau phút thứ 2, khi cho NBR vào momen xoắn tăng từ 0,3 Nm lên 8 Nm, sau 6 phút giảm xuống 6 Nm. Momen xoắn tăng là do NBR có khối lượng phân tử lớn làm cản trở quay của roto. Sau đó dưới tác dụng của lực cắt cơ học của roto, mạch cao su bị đứt, roto quay dễ hơn và momen xoắn giảm. Khi momen xoắn giảm cũng là thời điểm PVC và NBR đều bị chảy và bắt đầu trộn hợp. Sau 6 phút, khi cho DCP vào, quá trình khâu mạch hay quá trình lưu hóa cao su NBR bắt đầu và làm tăng momen xoắn lên 8 Nm. Sau đó, dưới tác động của ứng suất trượt, lực xé cơ học, mạch

cao su lưu hóa bị đứt, chúng không có khả năng tụ tập và bị phân tán trong nền PVC, do vậy momen xoắn giảm xuống 7 Nm và không thay đổi cho đến khi kết thúc quá trình trộn. Như vậy, trong quá trình lưu hóa động, pha cao su khi khâu mạch bị phân tán ngay trong nền polyme. Quá trình này kèm theo sự tăng độ nhớt, sau đó giảm xuống và không thay đổi. Nói một cách khác, cao su nhiệt dẻo đã hình thành và chúng chảy như một polyme nhiệt dẻo. Khác với quá trình lưu hóa tĩnh, độ nhớt của cao su tăng lên khi lưu hóa, sau đó không thay đổi, có nghĩa là cao su không thể chảy được.



Hình 1: Sự biến đổi của momen xoắn (độ nhớt) vào thời gian phối trộn

2. Tính chất cơ học của cao su nhiệt dẻo PVC/NBR

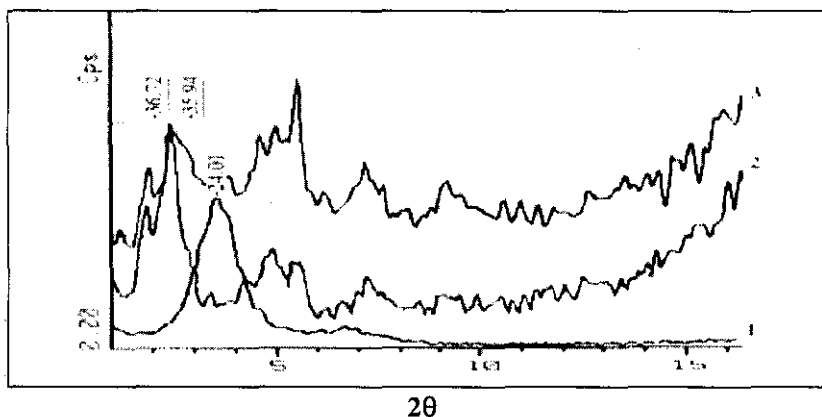


Hình 2: Sự phụ thuộc của độ bền kéo đứt (δ) và độ giãn dài tương đối (ϵ) vào tỷ lệ NBR/PVC

Hình 2 trình bày sự phụ thuộc của độ bền kéo đứt và độ giãn dài tương đối của cao su nhiệt dẻo lưu hóa bằng DCP vào tỷ lệ NBR (% so với PVC). Kết quả cho thấy, độ bền kéo đứt giảm và độ giãn dài tương đối tăng tuyến tính khi hàm lượng NBR tăng. Đường phụ thuộc không có điểm cực đại và cực tiểu. Điều này chứng tỏ NBR tương hợp tốt với PVC trong quá trình trộn hợp và lưu hóa động. Ở tất cả các tỷ lệ, chúng

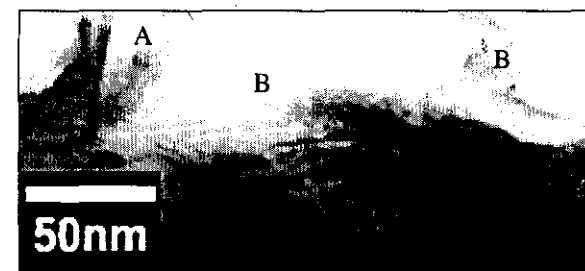
tôi đều thu được cao su nhiệt dẻo. Tùy theo mục đích sử dụng có thể lựa chọn cao su nhiệt dẻo có tính chất cơ học theo ý muốn bằng cách thay đổi tỷ lệ NBR/PVC. Với mục đích chọn ra mẫu cao su nhiệt dẻo vừa có tính chất cơ học tốt vừa dễ gia công, chúng tôi đã lựa chọn cao su nhiệt dẻo với tỷ lệ PVC/NBR là 80/20 để chế tạo nanocompozit.

3. Nanocompozit PVC/NBR/nano-clay



Hình 3: Giản đồ X-ray của nanoclay (1) và của nanocompozit PVC/NBR/nanoclay (2: lưu hóa S; 3: lưu hóa DCP)

Giản đồ X-ray ở hình 3 cho thấy khi trộn cao su nhiệt dẻo PVC/NBR với nanoclay khoảng cách cơ bản d_{001} của nanoclay tăng lên 1,2 nm, từ 2,4 nm (1) lên khoảng 3,6 nm (2 và 3). Điều này chứng tỏ rằng TPE đã chen vào được các lớp clay và làm tăng khoảng cách giữa các lớp. Mặt khác, ảnh TEM ở hình 4 của nanocompozit cũng cho thấy có những vùng clay (các vết đen màu sẫm) được bóc tách nhẹ (vùng A), có những vùng clay có dạng chèn lớp, chúng được chèn bởi cao su nhiệt dẻo (vùng B)).



Hình 4: Ảnh TEM của nanocompozit PVC/NBR/nanoclay

3. Hình thái cấu trúc của nanocompozit PVC/NBR/nano-clay

Ảnh SEM ở hình 5 cho thấy NBR (hình tròn) có kích thước khoảng 2,5 - 3 μm được phân bố khá đồng đều trong nền PVC (hình 5a). Ở nanocompozit (hình 5b), kích thước của pha NBR nhỏ đi nhiều, rất khó nhìn thấy. Như vậy, sự có mặt của clay không những làm tăng sự tương hợp của PVC và NBR trong blend mà còn làm NBR phân tán tốt hơn.

V - KẾT LUẬN

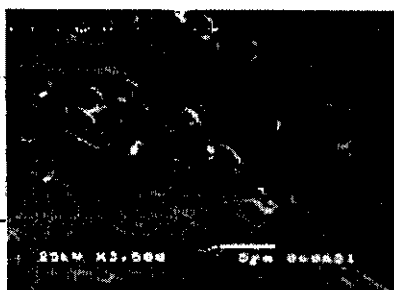
Bằng phương pháp lưu hóa động và sử dụng hệ lưu hóa là dicumyl peoxit (DCP) với hàm lượng thích hợp, đã chế tạo được cao su nhiệt dẻo PVC/NBR. Cao su nhiệt dẻo ở tỷ lệ 80 PVC/20 NBR có tính chất cơ học tốt và dễ gia công.

Nanocompozit 80 PVC/20 NBR/2% clay có dạng chèn lớp.

Nanoclay cải thiện khả năng tương hợp và

PVC

NBR



Hình 5: Ảnh SEM của cao su nhiệt dẻo PVC/NBR (a) và nanocompozit PVC/NBR/nanoclay (b)

phân tán của NBR trong nền PVC.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. H. Ismail, Supri, A. M. M. Yusof. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 43(3) 695 - 711 (2004).
2. A. Mousa, U. S. Ishiaku, Z. A. Mohd Ishak. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 44, 1095 - 1108 (2005).
3. Halimatuddahlana, H. Ismail, H. Md. Akil. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 44, 1217 - 1234 (2005).
4. Joy K. Mishra, Gue Hyun Kim, Il Kim, In Jae Chung, Chang Sik Ha. J. Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 42, 2900 - 2908 (2004).