

MỘT SỐ KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU POLYME NANOCOMPOZIT TRÊN CƠ SỞ BLEND NBR/PVC VÀ NANOCLAY

Hoàng Tuấn Hưng¹, Lương Như Hải¹, Đào Thế Minh², Ngô Kế Thế³,
Đỗ Quang Kháng^{1,*}

¹Viện Hoá học, KHCNVN, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

²Viện Kỹ thuật nhiệt đới, KHCNVN, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

³Viện Khoa học Vật liệu, KHCNVN, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

*Email: khangdoquang@gmail.com

Đến Tòa soạn: 10/11/2012; Chấp nhận đăng: 17/11/2012

TÓM TẮT

Vật liệu polyme nanocompozit trên cơ sở cao su nitril butadien (NBR)/polyvinylchloride (PVC)/Nanoclay (Cloisite® 93A) được chế tạo bằng phương pháp trộn kín rồi cán trộn. Ảnh hưởng của hàm lượng Cloisite® 93A tới cấu trúc, tính chất vật liệu được khảo sát bằng các phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM), hiển vi điện tử truyền qua (TEM), nhiễu xạ tia X (XRD), phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) và đo một số tính năng cơ học. Những kết quả nghiên cứu đã chỉ ra rằng, với hàm lượng 3 % Cloisite® 93A gia cường, vật liệu có cấu trúc dạng chèn lớp, có độ bền nhiệt cao và đạt được tính năng cơ học cao hơn ở các tỉ lệ khác và hơn hẳn vật liệu nền NBR/PVC blend.

Từ khoá: vật liệu polyme nanocompozit, NBR/PVC blends, NBR, PVC, nanoclay, cloisite®

1. MỞ ĐẦU

Mặc dù mới ra đời và bắt đầu phát triển cách đây không lâu [1, 2], song vật liệu polyme nanocompozit đặc biệt là vật liệu polyme/clay nanocompozit 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],... Các vật liệu này đều có các tính năng cơ lí, kĩ thuật vượt trội so với vật liệu polyme thông thường.

Công trình này trình bày một số kết quả nghiên cứu chế tạo và tính chất vật liệu polyme nanocompozit trên cơ sở blend của cao su nitril butadien (NBR) và nhựa polyvinyl clorua (PVC) với nanoclay.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu nghiên cứu

Các loại nguyên liệu, hoá chất được sử dụng nghiên cứu chế tạo polyme blend bao gồm PVC-S loại SG 660 của công ty nhựa TPC Vina; NBR của Hàn Quốc, chất hoá dẻo DOP của Trung Quốc, các chất ổn định như Cd-stearat, Ba-stearat của Viện công nghệ xạ hiếm, Viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam; nanoclay loại cloisite® 93A của Mỹ, có khoảng cách cơ bản $d_{001} = 23,6 \text{ \AA}$, đương lượng trao đổi cation 90 meq/100 g, hàm lượng ẩm nhỏ hơn 2%; các phụ gia khác như axit stearic, lưu huỳnh, ZnO, xúc tiến M của Trung Quốc.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Chế tạo vật liệu nanocompozit

- Bước thứ nhất trộn riêng PVC với chất ổn định và chất hoá dẻo DOP, nanoclay trong cối sứ, sau đó đem ủ nhiệt ở $70 \text{ }^\circ\text{C}$ trong 6 giờ.

- Bước thứ 2 lấy PVC đã trộn chất hoá dẻo và nanoclay phối trộn với cao su NBR và các phụ gia khác trong máy trộn kín Haake ở $170 \text{ }^\circ\text{C}$, thời gian 7 phút và tốc độ 50 vòng/phút.

- Bước thứ 3, vật liệu tổ hợp sau khi trộn trong máy trộn kín được phối trộn tiếp với lưu huỳnh ở nhiệt độ thường trên máy cán 2 trục trong 5 phút. Mẫu vật liệu được ép lưu hoá trên máy ép thủy lực ở nhiệt độ $170 \text{ }^\circ\text{C}$, áp suất 6 kg/cm^2 , thời gian 6 phút. Sau đó lấy khuôn ra và để nguội đến khoảng $70 \text{ }^\circ\text{C}$, tháo khuôn, lấy mẫu.

2.2.2. Nghiên cứu cấu trúc, 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). Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) được thực hiện trong môi trường không khí với tốc độ tăng nhiệt độ $10 \text{ }^\circ\text{C/phút}$ từ nhiệt độ phòng đến $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 $1,5406 \text{ \AA}$, điện áp 30 kV, góc quét thay đổi $2 - 70^\circ$, tốc độ đếm 1 độ/phút, cấu trúc hình thái của vật liệu được phân tích qua ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) trên máy Jeol TEM 1010 tại Viện Vệ sinh phòng dịch Trung ương.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng nanoclay tới tính chất cơ lí của vật liệu

Căn cứ những kết quả khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ cấu tử tới tính chất cơ học của vật liệu [12], chúng tôi chọn blend có tỉ lệ NBR/PVC là 70/30 làm vật liệu nền để chế tạo vật liệu nanocompozit. Ảnh hưởng hàm lượng nanoclay đến tính chất cơ học của vật liệu được trình bày trong bảng 1.

Từ các kết quả trên bảng 1 cho thấy rằng, vật liệu blend NBR/PVC khi được biến tính bằng một lượng nhỏ nanoclay (1%), tính chất cơ lí đã tăng mạnh mà đặc biệt là độ bền kéo đứt (*tăng từ 18,14 MPa lên 20,92 MPa*). Khi hàm lượng nanoclay tăng từ 1 đến 3 % thì độ bền kéo đứt tiếp tục tăng, song khi hàm lượng nanoclay vượt quá 4 %, độ bền kéo đứt lại có xu hướng giảm

manh. Còn đối với các tính chất như độ giãn 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 đã phân tán rất tốt trong vật liệu nền tạo ra các liên kết vật lý nhưng có độ bền cao. Vì vậy làm cho vật liệu có độ bền kéo đứt tăng, song độ giãn dài khi đứt giảm. Tuy nhiên khi hàm lượng này lớn hơn hàm lượng tối ưu (ở đây là 3 %), chúng sẽ tập hợp lại với nhau tạo pha riêng, gây cản trở tương tác giữa hai pha độn - vật liệu nền 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 nghiên cứu của một số tác giả khác [13, 14].

Căn cứ vào các kết quả trên, chúng tôi chọn hàm lượng nanoclay là 3 % để nghiên cứu tiếp.

Bảng 1. Ảnh hưởng của hàm lượng nanoclay đến tính chất cơ lý của vật liệu

% Nanoclay	Độ bền kéo đứt (MPa)	Độ giãn dài khi đứt (%)	Độ dẫn dư (%)	Độ cứng (Shore A)
0	18,14	580,0	21,2	63,0
1	20,92	535,2	22,5	64,0
2	21,53	521,0	23,0	64,5
3	23,12	519,4	23,5	65,0
4	22,94	515,0	24,0	65,0
5	21,48	513,0	25,2	65,5
6	20,64	512,5	25,5	65,5
7	19,12	508,6	26,0	66,0

3.3. Độ bền nhiệt của vật liệu

Độ bền nhiệt của vật liệu được đánh giá 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 dưới đây.

Bảng 2. Nhiệt độ bắt đầu phân hủy và tổn hao trọng lượng của vật liệu

Mẫu vật liệu	Nhiệt độ bắt đầu phân hủy (°C)	Nhiệt độ phân hủy mạnh nhất 1 (°C)	Tốc độ mất khối lượng mg/ min	Mất khối lượng đến 500 °C (%)
NBR/PVC	239,57	441,12	0,447	52,690
NBR/PVC/Cloisite® 93A (3%)	251,94	447,38	0,377	47,586

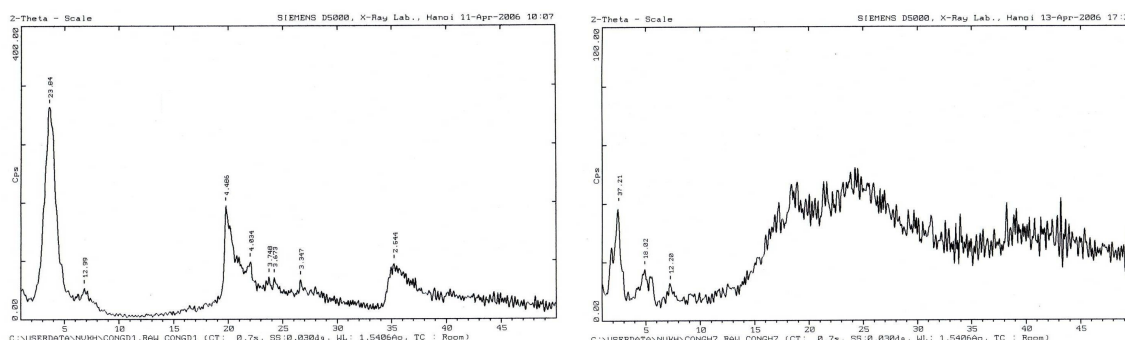
Các kết quả cho thấy rằng, độ bền nhiệt của vật liệu đã được tăng lên đáng kể khi cho thêm nanoclay vào vật liệu. Ở mẫu vật liệu blend NBR/PVC chưa có nanoclay, nhiệt độ bắt đầu phân hủy là 239,57 °C và phân hủy mạnh nhất đầu tiên là 441,12 °C, trong khi ở mẫu vật liệu trên có 3 % nanoclay đã tăng lên tương ứng là 251,94 °C và 447,38 °C. Bên cạnh đó, tổn hao khối lượng

đến 500°C cũng như tốc độ mất khối lượng của mẫu vật liệu có nanoclay cũng nhỏ hơn của mẫu vật liệu NBR/PVC.

3.4. Cấu trúc của vật liệu

3.4.1. Giảm độ nhiễu xạ tia X (XRD)

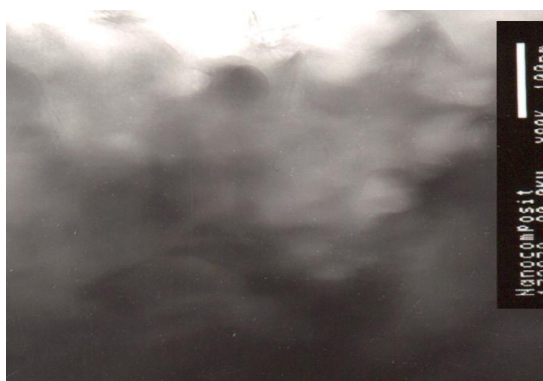
Cấu trúc của nanoclay trong mạng nền polyme được khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD). Các kết quả khảo sát nhiễu xạ tia X của nanoclay và NBR/PVC/Clay nanocomposit được trình bày trên hình 1.



Hình 1. Giảm độ nhiễu xạ tia X của nanoclay loại Cloisite® 93A (a) và vật liệu NBR/PVC/Cloisite® 93A nanocomposit (b)

Từ hình 1 có thể thấy rõ pic phản xạ (001) của nanoclay xuất hiện tại góc $2\theta = 3,82^\circ$ với khoảng cách cơ sở $d = 2,384$ 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 vật liệu tổ hợp NBR/PVC, khoảng cách cơ sở của nanoclay tăng lên 3,721 nm với góc phản xạ $2\theta = 2,32^\circ$. Kết quả này cho thấy rằng, cấu trúc các lớp của nanoclay đã bị thay đổi và chuyển thành cấu trúc xen lớp (*intercalation*) trong mạng nền cao su blend của NBR/PVC. Như vậy có thể nói với phương pháp chế tạo tiến hành đã tạo ra được vật liệu NBR/PVC/clay nanocomposit. Và cũng chính vì vậy mà hầu hết các tính năng cơ lí và khả năng bền nhiệt của vật liệu tăng lên đáng kể.

3.4.2. Cấu trúc hình thái của vật liệu



Hình 2. Ảnh TEM mẫu vật liệu NBR/PVC/Clay nanocomposit

Để làm rõ hơn cấu trúc của vật liệu, ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử truyền qua của vật liệu được chụp trên máy Jeol TEM 1010 (Jeol-Nhật Bản) trình bày trên hình 2.

Nhận thấy rằng, các lớp clay đã được bóc tách, tạo thành các vệt đen trong nền vật liệu. Giữa các lớp clay là các phân tử vật liệu polyme nên đã chèn vào. Điều này một lần nữa đã khẳng định sự tạo thành vật liệu NBR/PVC/Clay nanocompozit ở dạng chèn lớp.

4. KẾT LUẬN

Từ những kết quả thu được cho thấy rằng, bằng phương pháp trộn kín (ở trạng thái nóng chảy) phối hợp với cán trộn đã chế tạo được vật liệu polyme nanocompozit trên cơ sở NBR/PVC/Cloisite® 93A nanocompozit dạng chèn lớp.

Những kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (XRD), ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử truyền qua đã chứng minh có các mạch polyme 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 blend NBR/PVC.

Vật liệu NBR/PVC/Cloisite® 93A nanocompozit có tính năng cơ học và độ bền nhiệt vượt trội so với vật liệu blend NBR/PVC có cùng thành phần.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Fukushima Y., Okada A., Kawasumi M., Kurauchi T., Kamigaito - Swelling behaviour of montmorillonite by poly-6-amide, *Clay Minerals* **23** (1988) 23-27.
2. Usuki A., Kojima Y., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi, T., Kamigaito - Synthesis of Nylon 6-Clay Hybrid, *Journal of Material Research* **8** (5) (1993) 1179-1184.
3. Wenge Zheng, Xuehong Lu, Cher Ling Toh, Tong Hua Zheng, Chaobin He - Effects of clay on polymorphism of polypropylene in polypropylene/clay Nanocomposites, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **42** (2004) 1810-1816.
4. Chungui Zhao, Huaili Qin, Fangling Gong, Meng Feng, Shimin Zhang, Mingshu Yang - Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay Nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability* **87** (2005) 183-189.
5. Kornmann X., Berglund L. A., Sterte J. - Nanocomposites based on montmorillonite and unsaturated polyester, *Polymer Engineering and Science* **38** (8) (1998) 1351-1358.
6. Suh D. J., Lim Y. T., Park O.O. - The Property and Formation Mechanism of Unsaturated Polyester-layered Silicate Nanocomposite Depending on the Fabrication Methods, *Polymer* **41** (2000) 8557-8563.
7. Kornmann X., Lindberg H., Berglund L. A. - Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: Influence of the nature of the clay on structure, *Polymer* **42** (2001) 1303-1310.
8. Nobuo Ogata, Sugio Kawakage and Takashi Ogihara - Structure and thermal/mechanical properties of poly(ethylene oxide)-clay mineral blends, *Polymer* **38** (20) (1997) 5115-5118.
9. Dezhen Wu, Xiaodong Wang, Yongzhi Song, Riguang Jin - Nanocomposites of poly(vinyl chloride) and nanometric calcium carbonate particles: Effects of chlorinated polyethylene on mechanical properties, morphology, and rheology, *Journal Applied Polymer Science* **92** (2004) 2714-2723.

10. L. F. Valadares, C. A. P. Leite, F. Galembeck - Preparation of natural rubber–montmorillonite nanocomposite in aqueous medium: evidence for polymer–platelet adhesion *Polymer* **47** (2006) 672-678.
11. Yiqing Wang, Huifeng Zhang, Youping Wu, Jun Yang, Liqun Zhang - Preparation and properties of natural rubber/rectorite Nan composites, *European Polymer Journal* **41** (2005) 2776-2783.
12. Luong Nhu Hai, Do Quang Khang, Vu Ngoc Phan, Hoang Tuan Hung, Do Quang Minh, Ngo Ke The - Preparation of Elastomer Blends with High Thermal Stability and Flame Resistance based on Nitrile Butadiene Rubber/Poly(vinylchloride) System, VAST-proceedings International Scientific Conference on "Chemistry for Development and Integration"; p. 969- 976, Hanoi, 2008.
13. Ismail H., Ramli R. - Organoclay Filled Natural Rubber Nanocomposites: The Effects of Filler Loading and Mixing Method, *Journal of Reinforced Plastics and Composites* **27** (2008) 1909-1924.
14. Đỗ Quang Kháng, Lương Như Hải, Vũ Ngọc Phan, Hồ Hoài Thu - Một số kết quả nghiên cứu chế tạo vật liệu cao su thiên nhiên/clay nanocomposit, *Tạp chí Hóa học* **45** (1) (2007) 72-76.

ABSTRACT

SOME RESEARCH RESULTS ON PREPARATION OF POLYMER NANOCOMPOSITES BASED ON NBR/PVC AND NANOCLAY

Hoang Tuan Hung¹, Luong Nhu Hai¹, Đào Thế Minh², Ngo Ke The³, Đỗ Quang Khang^{1,*}

¹ *Institute of Chemistry, Vietnam Academy of Science and Technology*

² *Institute of Tropical Technology, Vietnam Academy of Science and Technology*

³ *Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology*

18 – Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi

*Email: khangdoquang@gmail.com

Nitrile butadiene rubber/polyvinylchloride blend/Cloisite® 93A nanoclay nanocomposites were prepared by melt blending in internal mixer and following by two-roll mill. The effect of nanoclay on mechanical, thermal properties and microstructure of the nanocomposites was investigated by tensile testing, thermogravimetric analysis, X-ray diffraction (XRD) and Transmission Electron Microscopy (TEM). The results showed that Cloisite® 93A could enhance mechanical properties and thermal stability of materials, and the highest results were obtained with a Cloisite® 93A content of 3 wt%. According to XRD patterns and TEM images, intercalated structure of nanoclay was observed.

Keywords: polymer nanocomposite, NBR/PVC blends, NBR, PVC, nanoclay, cloisite®