

ẢNH HƯỞNG CỦA NANOCCLAY LÊN TÍNH CHẤT CAO SU NR LƯU HOÁ

THE AFFECTS OF NANOCCLAY ON PROPERTIES OF VULCANIZED NATURAL RUBBER

Nguyễn Hữu Niều, Đỗ Thành Thanh Sơn, Nguyễn Tấn Phát*.

Khoa Công Nghệ Vật liệu, Đại học Bách khoa, Tp. Hồ Chí Minh, Việt nam

*Công ty CN Cao su Miền Nam, Việt nam

BẢN TÓM TẮT

Nanomer I.28E của hãng Nanocor được sử dụng phối hợp với than đen N220 và N330 để tăng cường tính chất của cao su thiên nhiên lưu hoá. Với sự hiện diện của chất tương hợp loại silan – SI 69, phổ XRD cho thấy nanoclay đã phân tán dạng tactoid và tính chất cao su lưu hoá đã được cải thiện. Khi sử dụng phối hợp nanoclay với hai loại than N220 và N300 cho tính chất kháng xé tăng rõ rệt. Trong khi đó khi phối hợp nanoclay với than N330 các tính chất modun, độ cứng đều tăng, nhưng với than N220 thì các tính chất này không thay đổi.

ABSTRACT

Nanomer I.28E – the product of Nanocor Inc. combined with carbon black N220 and N300 is used to improve the properties of vulcanized NR. The XRD reveals the existence of tactoids when SI 69 - a silane compound is used as a compatibilizer. Tear strength of the vulcanisates is improved in combinations of nanoclay and two types of carbon back. Modulus and hardness of vulcanisates increase when nanoclay combines with N330, but not in the case of N220 combinations.

1. TỔNG QUAN.

Nanoclay được sử dụng để tạo loại vật liệu nanocomposit với các tính chất độ bền, độ cứng, độ kháng thấm khí cũng như độ bền nhiệt cải thiện. Tùy theo điều kiện gia công nanoclay có thể phân tán trong cao su dưới dạng xen lớp (intercalated layers), dạng tách lớp (exfoliated layers), hay dạng lớp hỗn độn (non-parallel layers/disordered layers). Đây là đặc tính của các nanocomposit polime/montmorillonit. Một cách tổng quát với các nanoclay montmorillonit biến tính có khoảng cách lớp lớn sẽ tạo thành các tactoid dạng xen lớp, còn các nanoclay có khoảng cách lớp nhỏ sẽ thường xuất hiện dạng tách lớp. Sự hiện diện đồng thời của cả hai cấu trúc dạng tách lớp và dạng xen lớp là đặc trưng của nanocomposit montmorillonit và xuất phát từ tính không đồng nhất về hoá học và kích thước của các lớp cấu trúc montmorillonit.

XRD thường được dùng để khảo sát cấu trúc nanocomposit. Tuy nhiên XRD chỉ có thể phát hiện được các tactoid dạng xen lớp, mà không thể phát hiện được các tactoid dạng lớp hỗn độn

hay các dạng tách lớp. Vì vậy phổ XRD với các mũi cấu trúc mạng không cho biết mức độ tách lớp, trong khi phổ XRD không có mũi cấu trúc mạng có thể có với các nanocomposit có các tactoid dạng lớp hỗn độn. Trong cả hai trường hợp tính chất của nanocomposit chịu ảnh hưởng của cấu trúc nanoclay rất nhiều mà phổ XRD không thể hiện được.

Tùy theo loại polime mà nanoclay sẽ được biến tính để tạo nên sự tương hợp tốt với polime. Cao su thiên nhiên (NR) là polime không cực trong khi đó montmorillonit (mmt) rất phân cực, nên việc chọn lựa đúng loại nanoclay biến tính tương thích với cao su thiên nhiên sẽ là một trong những yếu tố quyết định tính chất của nanocomposit. Để tăng cường liên kết liên diện NR và mmt chất tương hợp loại silan được đưa vào nhằm tăng tính chất bổ cường của mmt.

Ảnh hưởng của mmt biến tính và chất tương hợp đến khả năng phân tán của nanoclay trong NR và tính chất của hỗn hợp cao su lưu hoá được khảo sát qua phổ XRD và các tính chất cơ học.

2. THÍ NGHIỆM

2.1. Hoá chất.

Nanoclay được dùng có mã hiệu Nanomer I.28E của nhà sản xuất NANOCOR. Nanomer I.28E là loại sét montmorillonit được biến tính bằng trimetil steril ammonium nên có khả năng tương thích với cao su NR sẽ được dùng trong nghiên cứu nanocomposit NR/mmt. Chất tương hợp loại silan được sử dụng là SI 69 của nhà sản xuất DEGUSSA có tên hoá học là Bis(3-triethoxysilylpropyl) tetrasulfide (TESPT). Đây là chất tương hợp thường được sử dụng hỗn hợp cao su độn silica. Cao su thiên nhiên thuộc loại SVR 3L của Việt Nam, được sản xuất theo tiêu chuẩn TCVN 3769-1995. Các hoá chất khác được nhận từ Công ty Công nghiệp Cao su Miền nam, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam.

2.2. Thiết bị.

Các hỗn hợp chủ cao su/nanoclay, các hỗn hợp cao su được chuẩn bị trên máy trộn kín thể tích 800 ml và máy trộn 2 trục của Trung Tâm NC Cao su, Công ty CN Cao su Miền nam. Các tính chất cao su lưu hoá được xác định tại Trung Tâm NC Cao su, Công ty CN Cao su Miền nam. Phổ XRD được xác định bằng máy XRD của Viện Dầu khí Việt Nam.

2.3. Chuẩn bị hỗn hợp

Hỗn hợp chủ NR/nanoclay với hàm lượng 20% nanoclay được trộn trên máy luyện kín với tốc độ roto là 27 v/p, được làm nguội bằng nước. Nhiệt ban đầu là nhiệt độ phòng. Thời gian trộn là 6 phút (2 phút làm mềm cao su + 4 phút trộn với nanoclay). Hỗn hợp chủ được đem đi chụp phổ XRD để xác định mức độ phân tán.

Hỗn hợp chủ, cao su và các hoá chất ngoại trừ lưu huỳnh được trộn trên máy trộn kín. Thời gian là 6 phút (2 phút làm mềm cao su + 4 phút trộn với các phụ gia). Sau khi trộn, xuất tằm, ổn định và trộn với lưu huỳnh trên máy trộn 2 trục trong thời gian 3 phút. Xuất tằm, ổn định. Xác định thời gian lưu hoá. Lưu hoá mẫu ở 150°C và đo các cơ tính.

2.4. Tiêu chuẩn xác định cơ lý tính

Bảng 1. Tiêu chuẩn chuẩn bị và xác định cơ tính mẫu

Tính chất	Đơn vị tính	Thiết bị	Tiêu chuẩn
Chuẩn bị mẫu		Máy trộn kín, trộn hồ	TCVN 1592-87
Thời gian lưu hoá	Phút	Rheometer TOYOSEKI	ASTM D2084-88
Độ bền kéo - Môđun định giãn - Ứng suất kháng đứt - Độ dẫn đứt	MPa MPa %	Dynanometer GOTECH	TCVN 4509-88
Độ kháng xé	N/mm		TCVN 1597-87

2.5. Đơn pha chế

Trên cơ sở các nghiên cứu trước đây, đơn pha chế sử dụng như ở bảng sau trong đó luôn luôn sử dụng chất tương hợp SI 69 với hàm lượng 10% khối lượng nanoclay sử dụng.

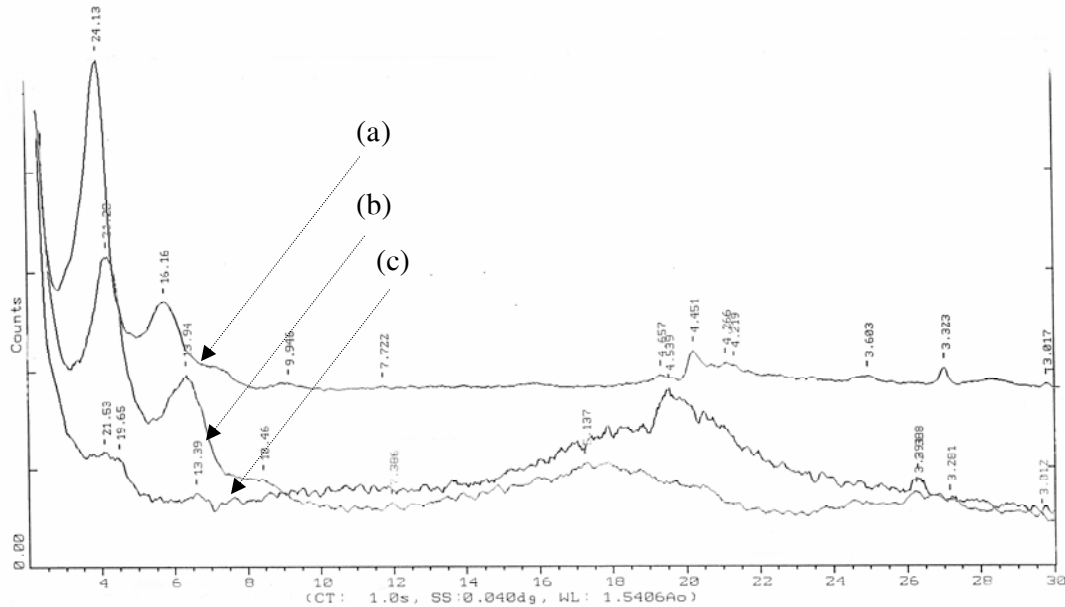
Bảng 2. Đơn pha chế hỗn hợp cao su

Hoá chất	Phần khối lượng (phr)
Cao su NR	70,0
Cao su BR	30,0
Stearic acid	2,0
Kẽm oxid	5,0
Phòng lão RD	2,0
Phòng lão 4020	2,0
Lưu huỳnh	2,0
Xúc tiến CBS	1,5
Nanomer I.28E	0 – 6,0
Than đen	40,0

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Đặc tính phân tán nanoclay trong cao su

Phổ XRD của Nanomer I.28E cho thấy I.28E có nhiều tactoid. Khi trộn nanoclay vào cao su, phổ XRD cho thấy có sự dịch chuyển các mũi cấu trúc về phía góc θ nhỏ, tức khoảng cách mạng gia tăng. Khi có sự hiện diện của chất tương hợp SI 69 các tactoid xuất hiện rõ ràng hơn. Mũi 24.13 Å đã dịch chuyển khỏi phổ.



Hình 1: Phổ XRD của nanoclay và nanocomposit NR/o-mmt

- (a) Nanoclay ban đầu;
- (b) Nanoclay trong cao su có SI 69;
- (c) Nanoclay trong cao su không có SI 69

Phổ XRD của hỗn hợp không có chất tương hợp không cho thấy mũi cấu trúc, tuy nhiên việc này không nói lên sự hiện diện của dạng tách lớp mà có thể là có sự hiện diện của các tactoid dạng lớp hỗn độn. Điều này được khẳng định hơn khi có sự hiện diện của chất tương hợp SI 69 phổ XRD cho thấy các mũi cấu trúc. Sự hiện diện của chất tương hợp làm tăng kết dính liên diện giữa cao su và các tập hợp nanoclay giúp định hướng các tập hợp này và làm giảm thành phần tactoid dạng lớp hỗn độn.

3.2. Ảnh hưởng của nanoclay đến cơ tính cao su lưu hoá.

Kết quả ở các bảng 3 và 4 cho thấy Nanomer I.28E khi được sử dụng ở hàm lượng 4 – 6 phần khối lượng sẽ cải thiện một số tính chất của cao su lưu hoá. Các tính chất kháng xé được cải thiện rất nhiều trong khi ứng suất kháng kéo đứt không thay đổi nhiều.

Bảng 3: Tính chất cao su lưu hoá dùng than N330

Tính chất	Đơn vị tính	Hàm lượng nanoclay (phr)			
		0	2	4	6
Môđun 300	MPa	1,2 3	1,7 2	1,8 9	2,0 7
Ứng suất kéo đứt	MPa	2,3 2	2,3 7	2,1 5	2,3 0
Độ kháng xé	N/m m	46, 0	44, 9	56, 6	60, 0
Độ cứng	Shor e A	61	67	72	76

Bảng 4: Tính chất cao su lưu hoá dùng than N220

Tính chất	Đơn vị tính	Hàm lượng nanoclay (phr)		
		0	4	6
Môđun 300	MPa	1,19	1,17	1,25
Ứng suất kéo đứt	MPa	3,14	3,11	3,15
Độ kháng xé	N/mm	65,0	66,8	99,7
Độ cứng	Shore A	65	66	67

So sánh hiệu ứng của nanoclay trên các tính chất môđun 300, độ cứng của cao su lưu hoá khi kết hợp với các loại than khác nhau, kết quả cho thấy nanoclay có hiệu ứng dương cao hơn khi kết hợp với than N330 so với than N220. Điều này có thể là do sự khác biệt về kích thước hạt của hai loại than này. Than N330 có kích thước hạt trung bình khoảng 29 nm, với diện tích bề mặt riêng là 84 m²/g, trong khi của than N220 là 23 nm và 122 m²/g tương ứng. Với các hạt kích thước khác nhau trong hỗn hợp thì tổ chức sắp xếp của vật liệu sẽ chặt chẽ hơn và các tính chất như môđun và độ cứng sẽ tăng nhiều hơn.

4. KẾT LUẬN

Qua nghiên cứu cho thấy Nanomer I.28E có nhiều tactoid. Trong điều kiện thí nghiệm khi không có chất tương hợp nanoclay phân tán nhiều ở dạng lớp hỗn hợp. Khi có chất tương hợp SI 69 sự phân tán dạng xen lớp hiệu quả hơn. Phổ XRD không cho biết rõ ràng có dạng phân tán tách lớp. Do đó cần khảo sát thêm bằng ảnh TEM của hỗn hợp.

Khi sử dụng kết hợp với than đen thì Nanomer I.28E cải thiện được rất nhiều tính chất kháng xé. Hiệu ứng tương tác sẽ tốt hơn khi kết hợp với than có kích thước hạt lớn – than N330.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. J.L. White, Rubber Processing, Hanser Pub., EPIC Press, 1995.
2. RO.Babbit, The Vanderbilt Rubber Handbook, R.T. Vanderbilt Co. Inc., CT, 1978.
3. Nanocor Technical Data, www.nanocr.com
4. J.M.HWU et al, The Characterization of Organic Modified Clay and Clay-Filled PMMA Nanocomposite, www.wku.edu/~wei-ping.pan/2002/w83-2002.pdf
5. E.Manias. Origins of the Materials Properties Enhancements in Polymer/Clay Nanocomposites, <http://raman.plmsc.psu.edu/~manias/PDFs/nano2001.pdf>