

CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT CỦA NANOCOMPOSIT CAO SU THIÊN NHIÊN/ORGANOCLAY

Phạm Quang Hiến, Đỗ Thành Thanh Sơn, Nguyễn Hữu Niều

Trường Đại học Bách Khoa, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 09 tháng 11 năm 2008, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 08 tháng 12 năm 2010)

TÓM TẮT: Cao su thiên nhiên (NR), cao su thiên nhiên epoxy hóa 30% (ENR30) và các organoclay (Nanomer I28E và I30E) được trộn hợp trên máy trộn Brabender. Sự phân tán organoclay vào cao su thiên nhiên được kiểm tra bằng nhiễu xạ tia X (XRD) và kính hiển vi điện tử quét (SEM). Kết quả cho thấy hiệu quả phân tán được cải thiện đáng kể khi có mặt ENR30 như một chất tương hợp. Sự hiện diện của nanoclay I28E làm giảm thời gian lưu hóa, trong khi giá trị ngấu lực tăng nhẹ, các tính năng cơ lý (độ kháng mòn, M100, M300, ứng suất kéo đứt, độ kháng xé) được cải thiện đáng kể.

Từ khóa: Tính chất của nanocomposit, organoclay, ENR30, Nanomer I28E và I30E.

1. GIỚI THIỆU:

Nanocomposite là vật liệu composite mà trong đó kích thước hạt của pha phân tán trong khoảng nanomet (tối thiểu trên một kích thước)^[1].

Montmorillonite (MMT) là silicate dạng lớp được sử dụng rất phổ biến. Tính chất quan trọng nhất của montmorillonite là khả năng co giãn vùng cấu trúc không gian giữa các lớp nhưng toàn bộ hình thể học của hai phần kích thước còn lại vẫn giữ được nguyên vẹn^[2].

Dựa vào loại nền polymer sử dụng mà các polymer/clay nanocomposite có thể phân chia thành 3 nhóm khác nhau: polymer/clay nanocomposite nền nhiệt dẻo, nền nhiệt rắn và nền cao su. Tuy nhiên cho đến nay các công trình nghiên cứu trên thế giới về polymer/clay nanocomposite vẫn chủ yếu tập trung vào nghiên cứu trên nền nhiệt dẻo như polypropylene, polyamide, polystyrene, ... và một phần trên nhựa nhiệt rắn. Hầu như các

nghiên cứu về polymer/clay nanocomposite nền cao su còn rất ít.

Bản chất của Clay MMT là phân cực nên để MMT tương hợp với các polymer (bản chất không phân cực), MMT cần phải được biến tính nhằm giảm đi tính phân cực của chúng bằng cách thực hiện trao đổi cation giữa các cation kiềm có trong MMT bởi các anion alkylammonium. Sự trao đổi này không chỉ giúp thay đổi sự phân cực bề mặt của clay mà còn làm giãn nở khoảng không gian giữa các lớp clay. Clay MMT sau khi biến tính trở nên ưa hữu cơ vì vậy mà MMT clay sau khi biến tính được gọi là Organoclay^[3].

Mặc dù tính phân cực bề mặt của các organoclay có giảm đi nhiều so với MMT nguyên thủy nhưng thực tế sự phân cực này vẫn còn rất lớn. Chẳng hạn các organoclay phân tán dễ dàng trong các nền polymer phân cực hơn so với các nền polymer không phân cực như cao su thiên nhiên... Vì vậy, để cải

thiện khả năng phân tán các organoclay vào các polymer không phân cực như cao su thiên nhiên chúng ta cần phải sử dụng thêm một chất tương hợp. Cao su thiên nhiên epoxy hóa (ENR) là một chất tương hợp được sử dụng rất thích hợp cho trường hợp này vì dây cacbon của chúng có chứa nhóm phân cực epoxy^[4].

2. THÍ NGHIỆM:

2.1. Vật liệu

Cao su thiên nhiên (NR) loại SVR 3L có độ nhớt Mooney ML (1+4) 100°C là 81.

Cao su thiên nhiên epoxy chứa 30%mol hàm lượng epoxy (ENR30).

Organoclay loại I28E nền MMT được biến tính bởi hợp chất octadecyltrimethylamine và loại I30E nền MMT được biến tính bởi hợp chất octadecylamine. Các organoclay này được sản xuất bởi công ty Nanocor, Hoa Kỳ.

Các thành phần hóa chất khác được sử dụng như: lưu huỳnh, kẽm oxit, axit stearic, chất phòng lão (RD) và chất xúc tiến N-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulphenamide (CBS).

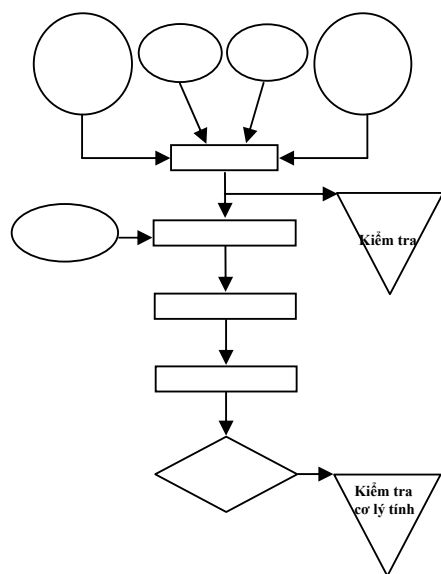
Bảng 1. Công thức hỗn hợp cao su ^[5]

STT	Thành phần	Hàm lượng (phr)*
1	Cao su thiên nhiên (SVR 3L)	100
2	Cao su thiên nhiên epoxy hóa (ENR30)	0, 10, 20
3	Organoclay (I28E và I30E)	0,2,4,6,8,10
4	Lưu huỳnh	2
5	Kẽm oxit	5
6	RD	2
7	Axit stearic	2
8	CBS	1.5

* (Parts per hundred parts of rubber): Phần trên trăm phần cao su.

2.2. Phương pháp thực hiện

Hỗn hợp NR và ENR30 được trộn mastic hóa trên máy trộn kín Brabender trong thời gian nửa phút, chất phòng lão RD được cho vào và trộn trong nửa phút, sau đó cho organoclay và trộn trong thời gian 3 phút. Hỗn hợp được tiến hành trộn ở tốc độ 40 vòng/phút, nhiệt độ 80°C và hệ số làm đầy của thiết bị được chọn là 0.75 – 0.85.



Hình 1. Sơ đồ quy trình thực nghiệm.

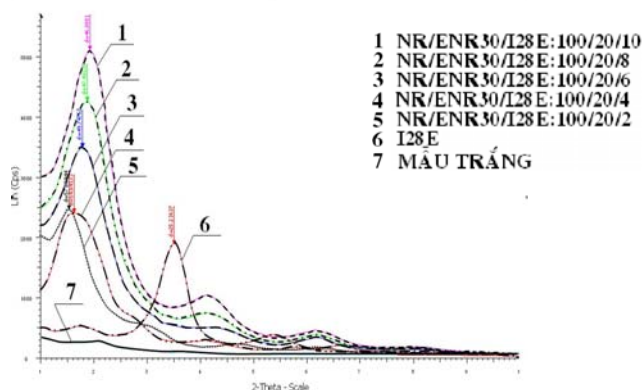
Hỗn hợp sau khi trộn được để nguội một ngày, lấy mẫu chụp XRD. Phần còn lại được cán luyện trên máy cán hồ hai trục với một số phụ gia, xúc tiến, lưu huỳnh...

Tiến hành xuất tấm và đo các đặc trưng lưu hóa trên thiết bị Rheometer, sau đó thực hiện lưu hóa trên máy ép lưu hóa thủy lực ở 150°C.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN:

3.1. Khảo sát khả năng phân tán của organoclay I28E vào cao su thiên nhiên khi có mặt 20% chất tương hợp ENR3.

Từ phổ nhiễu xạ tia X (hình 2) của các mẫu organoclay/NR nanocomposite, chúng ta nhận thấy peak nhiễu xạ nguyên thủy đặc trưng cho organoclay I28E ở 2θ bằng 3.51 đều đã dịch chuyển về phía trước thành 1.52; 1.65; 1.78; 1.85; 1.91 tương ứng với hàm lượng organoclay I28E sử dụng là 2; 4; 6; 8; 10%. Điều này cho thấy đã có hiệu quả chèn tách giữa các lớp organoclay của organoclay I28E khi chúng được trộn hợp với blend NR/ENR30 trong máy trộn kín Brabender ở tốc độ 40 vòng/phút, nhiệt độ 80°C và thời gian trộn 3 phút.



Hình 2. Ảnh nhiễu xạ tia X của các mẫu organoclay I28E/NR nanocomposite.

Ngoài ra, hình 2 cũng cho thấy khi hàm lượng organoclay I28E sử dụng tăng lên hiệu quả chèn tách các lớp organoclay I28E bị giảm xuống tương ứng. Chẳng hạn, khi tăng hàm lượng organoclay I28E lên thì các peak nhiễu xạ thu được của các nanocomposite tương ứng ở 2θ bị dời ra phía sau theo thứ tự 1.52, 1.65, 1.78, 1.85, 1.91 ứng với khoảng cách d giữa các lớp organoclay I28E trong các nanocomposite chứa lần lượt 2; 4; 6; 8; 10%, organoclay I28E bị giảm xuống theo thứ tự 5.79nm; 5.46nm; 4.97nm; 4.74nm và 4.61nm.

3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng chất tương hợp ENR30 đến khả năng phân tán của organoclay vào cao su thiên nhiên.

Hình 3 và hình 4 đều cho thấy khi sử dụng chất tương hợp ENR30, hiệu quả phân tán organoclay I28E vào cao su thiên nhiên tăng lên rõ rệt. Bằng chứng là khoảng cách d giữa các lớp organoclay đều đã tăng lên đáng kể.

Cụ thể với trường hợp hàm lượng organoclay I28E sử dụng 2% (hình 3), khoảng

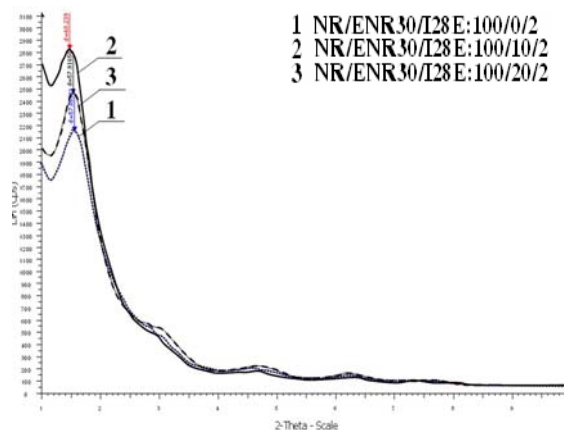
cách d giữa hai lớp organoclay đã tăng từ 5.71 nm lên 6.02nm và 5.79nm tương ứng với hàm lượng chất tương hợp sử dụng là 0; 10 và 20%.

Tương tự với trường hợp lượng organoclay I28E sử dụng 10%(hình 4), khoảng cách d giữa hai lớp organoclay cũng đã tăng từ 4.21nm lên 5.17nm và 4.61nm tương ứng với hàm lượng chất tương hợp sử dụng là 0; 10 và 20%.

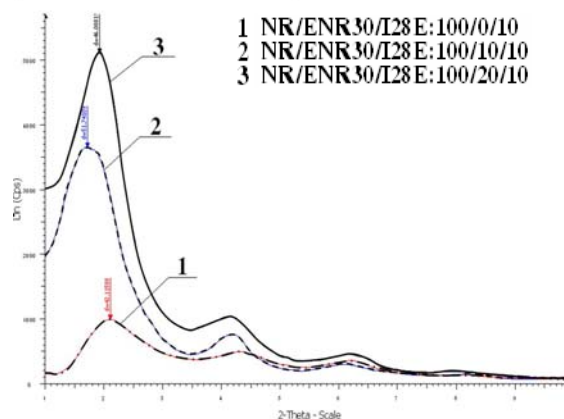
Ngoài ra, hình 3 và hình 4 cũng cho chúng ta thấy cường độ peak nhiễu xạ của nanocomposite thu được trong trường hợp có mặt chất tương hợp ENR30 là rất lớn so với trường hợp không có chất tương hợp ENR30. Điều này cho thấy số lượng các lớp organoclay sắp xếp có trật tự trong các organoclay I28E/NR nanocomposite không chứa chất tương hợp ENR30 là rất nhỏ so với trường hợp có mặt chất tương hợp ENR30. Nói cách khác, với trường hợp organoclay I28E/NR nanocomposite thu được khi không chứa chất tương hợp ENR30 không những có khả năng chèn tách các lớp organoclay mà còn xảy ra hiện tượng chèn tách không triệt để so với khi

có mặt chất tương hợp ENR30. Khả năng này được thấy rõ ràng hơn trong trường hợp

organoclay/NR nanocomposite chứa 10% organoclay I28E.



Hình 3. Ảnh hưởng hàm lượng chất tương hợp ENR30 trong organoclay/NR nanocomposite chứa 2% organoclay I28E.



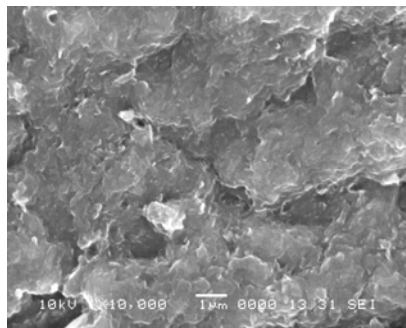
Hình 4. Ảnh hưởng hàm lượng chất tương hợp ENR30 trong organoclay/NR nanocomposite chứa 10% organoclay I28E.

Tuy nhiên, từ hình 3 và hình 4 chúng ta cũng nhận thấy khả năng chèn tách các lớp organoclay I28E ứng với hàm lượng chất tương hợp ENR30 sử dụng là 10% lớn hơn nhiều so với hàm lượng chất tương hợp ENR30 sử dụng là 20%. Điều này có lẽ do hàm lượng chất

tương hợp ENR30 sử dụng 10% đã đủ để tương hợp với các organoclay I28E có mặt trong organoclayI28E/NR nanocomposite. Tuy nhiên, cũng có thể hàm lượng ENR30 sử dụng 20% đã làm tăng mức độ điền đầy của máy Brabender nên đã hạn chế khả năng phân tán

của organoclay so với trường hợp ENR30 sử dụng 10%.

Như vậy, ảnh hưởng của chất tương hợp ENR30 trong điều chế organoclayI28E/NR nanocomposite là rất lớn. Sở dĩ điều này là do cao su thiên nhiên epoxy hóa xuất phát từ cao su thiên nhiên nên rõ ràng ENR dễ dàng tương hợp với cao su thiên nhiên. Hỗn hợp blend NR/ENR thu được có chứa nhóm chức phân



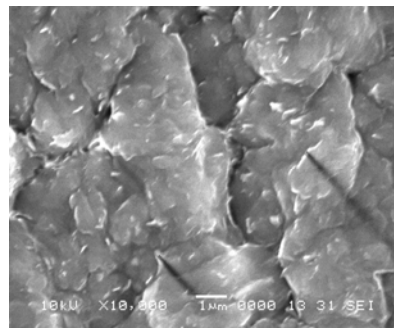
Hình 5. SEM của NR/ENR30/I28E: 100/10/4.

Các ảnh SEM ở hình 5 và hình 6 cho thấy organoclayI28E/NR nanocomposite chứa 4% organoclay I28E, mức độ tương hợp tốt hơn so với 6%. Kết quả này cũng hoàn toàn phù hợp với kết quả thu được từ kết quả nhiễu xạ tia X.

3.3. Nghiên cứu ảnh hưởng chất tương hợp ENR30 lên organoclay/NR nanocomposite trên cơ sở organoclay I30E

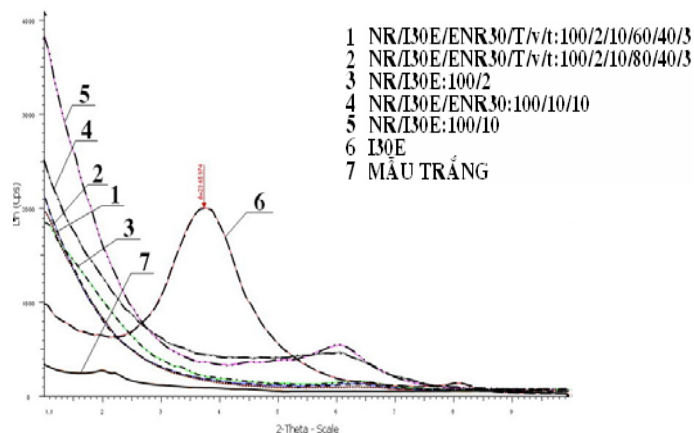
Phổ nhiễu xạ ở hình 7 của các organoclay/NR nanocomposite thu được giữa organoclay I30E và NR hay blend NR/ENR30 đều không xuất hiện bất cứ peak nhiễu xạ nào. Điều này chứng tỏ cấu trúc hình thể học của

cực epoxy nên blend NR/ENR thu được có độ phân cực lớn hơn so với cao su thiên nhiên nên blend ENR/NR dễ dàng tương hợp với organoclay hơn. Nói cách khác, organoclay I28E dễ dàng phân tán hơn trong hỗn hợp blend NR/ENR so với chỉ có cao su thiên nhiên. Và lượng chất tương hợp ENR30 sử dụng thích hợp nhất là 10% so với lượng cao su thiên nhiên sử dụng.



Hình 6. SEM của NR/ENR30/I28E: 100/10/6

organoclay I30E đã bị thay đổi khi trộn hợp với NR hay blend NR/ENR30. Tuy nhiên, phép kiểm tra nhiễu xạ tia X chỉ có ý nghĩa định tính nên rất khó để có thể kết luận được là trong trường hợp này các lớp organoclay I30E đã bị tách bóc hoàn toàn hay chỉ bị biến dạng làm các lớp organoclay I30E bị sắp xếp không song song nên tín hiệu nhiễu xạ tia X không nhận được. Để có kết luận chính xác hơn chúng ta phải kiểm tra bởi phép đo TEM. Tuy nhiên, trong điều kiện hiện nay ở Việt Nam vẫn chưa có thiết bị đo TEM phù hợp với loại mẫu cao su nên đề tài chỉ có thể kiểm chứng qua các kết quả đo cơ tính ở phần sau.



Hình 7. Hình ảnh về nhiễu xạ tia X của các mẫu clay I30E/NR nanocomposite.

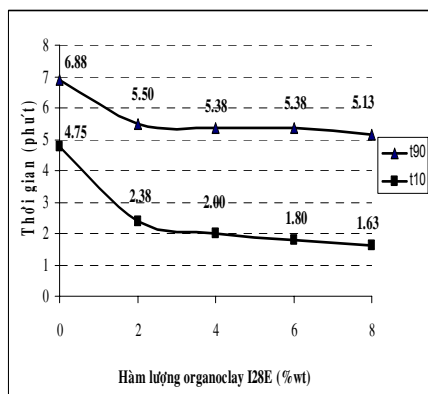
Tuy nhiên, như chúng ta biết loại alkylammonium sử dụng biến tính trong hai loại organoclay I28E và I30E là hoàn toàn khác nhau. Đối với I28E loại alkylammonium sử dụng là muối octadecyltrimethylammonium, đây là loại alkylammonium bậc 4. Còn đối với I30E loại alkylammonium sử dụng là octadecylamin, đây là loại alkylammonium bậc 1. Chính cấu trúc của alkylammonium bậc 4 rộng hơn nên các lớp organoclay trong I28E dễ dàng chèn tách hơn so với organoclay I30E. Nói cách khác, khả năng các lớp organoclay chứa trong organoclay I30E/NR nanocomposite tồn tại ở trạng thái bị biến dạng là rất cao.

3.4. Các tính năng của organoclay/NR nanocomposite

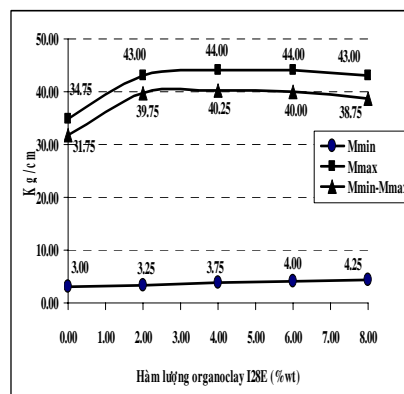
3.4.1. Tính chất lưu hóa

Từ đồ thị hình 8, chúng ta thấy các đặc trưng t_{10} và t_{90} của các nanocomposite giảm dần khi tăng hàm lượng organoclay I28E. Điều này có thể giải thích là do sự hiện diện của các nhóm chức amin trong organoclay I28E (kết quả của quá trình trao đổi cation).

Hình 9 cho thấy ngẫu lực tối thiểu M_{\min} gia tăng nhẹ với sự gia tăng của hàm lượng organoclay I28E. Ngẫu lực tối đa M_{\max} gia tăng đáng kể với hàm lượng nhỏ I28E nói lên hiệu ứng tăng cường của loại độn này.



Hình 8. Đặc trưng T₁₀ và T₉₀ của clayI28E/NR nanocomposite



Hình 9. Ngẫu lực M_{max}, M_{min}, (M_{max} – M_{min}) của blend NR/ENR30 và các nanocomposite NR/ENR/I28E

3.4.2. Tính chất cơ lý

Qua bảng 2 chúng ta có thể khẳng định rằng các kết quả cơ tính thu được đều phù hợp với khảo sát của phần nhiễu xạ tia X. Khi có mặt organoclay I28E hầu hết các tính năng cơ lý đều có sự cải thiện đáng kể. Đặc biệt khi có mặt chất tương hợp ENR30 sự cải thiện càng vượt trội. Còn với trường hợp organoclay I30E

một số tính năng vẫn cho thấy có sự cải thiện nhưng không đáng kể. Qua đây chúng ta có thể khẳng định lần nữa dự đoán các lớp organoclay I30E trong organoclayI30E/NR nanocomposite chỉ bị biến dạng không phải tách bóc là phù hợp.

Như vậy, loại organoclay thích hợp cho điều chế organoclay/NR nanocomposite là organoclay I28E.

Bảng 2. Các tính chất của các Clay/NR nanocomposite chứa 4% organoclay I 28E

STT	Tính năng	NR	NR/I28E: 100/4	NR/ENR30/I28E: 100/10/4	NR/I30E: 100/4
1	Độ mài mòn (cm ³ /dặm)		0.82	0.67	1.23
2	Độ cứng (Shore A)	43	50	50	47
3	M100 (MPa)	0.84	1.68	1.78	1.62
4	M300 (MPa)	2.35	4.02	4.47	3.56
5	Ứng suất kéo khi đứt (MPa)	20.38	27.30	36.15	23.76
6	Độ giãn dài khi đứt (%)	1003	943	1074	1046
7	Độ kháng xé (N/mm)	44.77	59.41	67.23	47.12

4. KẾT LUẬN

- Chất tương hợp ENR30 có ý nghĩa quan trọng trong điều chế organoclay/NR

nanocomposite.

- Hàm lượng chất tương hợp ENR30 sử dụng tối ưu để điều chế organoclay/NR nanocomposite là 10% so với hàm

- lượng cao su thiên nhiên sử dụng.
- Organoclay I28E rất thích hợp cho điều chế organoclay/NR nanocomposite.
- Hàm lượng I28E sử dụng khi có mặt chất tương hợp ENR30 tối ưu ở 4%.
- Organoclay I28E làm giảm thời gian lưu hóa của các organoclay/NR nanocomposite.
- Hầu hết các tính năng cơ tính của cao su thiên nhiên khi trộn hợp với organoclay I28E có mặt chất tương hợp ENR30 được cải thiện đáng kể.

STRUCTURES AND PROPERTIES OF NATURAL RUBBER/ORGANOCLAY NANOCOMPOSITES

Pham Quang Hien, Do Thanh Thanh Son, Nguyen Huu Nieu

University of Technology, VNU-HCM

ABSTRACT: Natural rubber (NR), 30% epoxidized natural rubber (ENR30) and organoclays (Nanomer I28E and I30E) are blended in Brabender. Dispersions of the organoclay in NR are investigated by X – ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results revealed the increase of dispersion efficiency by the addition of ENR30 as a compatibilizer. The existence of organoclay I28E reduces the vulcanization time, while torque value increases slightly and mechanical properties (abrasion resistance, modulus M100, modulus M300, tensile strength, tear strength) are improved considerably.

Keywords: Natural rubber, ENR30, Nanomer I28E and I30E

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. P.M.Ajayan; L.S.Schadle; P.V.Braun, Nanocomposite Science and Technology, Wiley – VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim, (2000).
- [2]. Doctor Of Philosophy Rattana Tantatherdam, Reinforcement Of Natural Rubber Latex By Nanosize Montmorillonite Clay, The Pennsylvania State University, (2003).
- [3]. M.Alexandre and P.Dubois, Polymer – layered Silicate nanocomposites, preparation, properties and uses of a new class of materials, (2000).
- [4]. P.L.Teh; Z.A.Mohd Ishak; A.S.Hashim; J.Karger-Kocsis; U.s.Ishiaku, Physical Properties of Natural Rubber/Organoclay Nanocomposites Compatibilized with Epoxidized Natural Rubber, (2006).
- [5]. Fornes, T.D; Yoon, P.J; Keskkula, H; Paul, D.r, Polymer 2001, 42, (9929).