

ẢNH HƯỞNG CỦA ORGANOCCLAY ĐẾN MỘT SỐ TÍNH CHẤT CỦA CAO SU NITRILE

Nguyễn Hữu Niều, Nguyễn Thị Lê Thanh

Khoa Công nghệ Vật liệu, Trường Đại học Bách Khoa – ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 11 tháng 01 năm 2005 hoàn chỉnh sửa chữa ngày 20 tháng 4 năm 2005)

TÓM TẮT: Mục đích nghiên cứu là khảo sát ảnh hưởng của nanoclay đến một số tính chất của vật liệu cao su kỹ thuật, cụ thể là cao su Nitrile. Quá trình nghiên cứu dựa trên việc đánh giá các tính chất cơ lý cơ bản của cao su như: modul đàn dài 100% (M100), modul đàn dài 300% (M300), ứng suất kháng đứt, kháng xé, độ cứng Shore A, độ đàn dài khi đứt. Từ đây cho thấy ảnh hưởng đến tính chất cao su Nitrile của một số loại organoclay, tìm ra loại nanoclay ảnh hưởng tốt đến tính chất cao su. Kết quả cho thấy loại nanoclay I28E ảnh hưởng đến tính chất cơ lý là nhiều nhất. Chúng tôi cũng khảo sát sơ bộ ảnh hưởng của nanoclay đến tính chịu nhiệt của cao su qua đánh giá giản đồ TGA, cho thấy nanoclay có ảnh hưởng nhưng không nhiều đến tính chịu nhiệt. Qua ảnh SEM, chụp sự phân bố của nanoclay trong cao su, ta thấy I28E đã phân bố được trong cao su Nitrile.

Tóm lại, nanoclay có ảnh hưởng tốt đến tính chất cơ lý của cao su Nitrile.

1. GIỚI THIỆU

Từ khi nhóm Toyota [1] giới thiệu polyamide organoclay nanocomposites, polymer layered nanocomposites đã thu hút được sự chú ý của các nhà nghiên cứu. Các organoclay đã được nghiên cứu chủ yếu với các loại nhựa nhiệt dẻo, nhiệt rắn, nhưng cho đến nay chỉ có một số nghiên cứu về rubber-clay nanocomposites.

Sự tăng cường cho cao su được biểu hiện bằng sự gia tăng ứng suất, các tính chất khác như độ cứng, độ kháng xé, kháng mài mòn, độ kháng trương,... của cao su lưu hóa. Mục đích chính của việc thêm chất độn là để làm tăng một số đặc tính và giảm giá thành hợp chất. Trong số các loại chất độn thì than đen là phụ gia quan trọng nhất được sử dụng trong công nghiệp cao su. Vì nó xuất phát từ dầu mỏ, than đen gây ô nhiễm và làm cho cao su có màu đen. Trong hai thập niên gần đây, các nghiên cứu tập trung vào phát triển các phụ gia khác để thay thế than đen trong các hợp chất cao su. Kaolin và silica thường được sử dụng làm chất độn tăng cường cho cao su. Tuy nhiên, các đặc tính tăng cường của chúng thường thấp hơn than đen. Vì bản chất vô cơ, các chất độn vô cơ khó có thể tương hợp tốt, và phân tán đều trong mạng polymer. Nanoclay được tạo thành từ các lớp silicate dày một vài nm và chiều rộng, chiều dài có thể từ 100–300 nm. Các ion dương trong và ngoài bề mặt clay có thể trao đổi thông qua các ion vô cơ hay hữu cơ khác, như các ion amoni alkyl bậc 1, 2, 3, 4 làm giảm độ phân cực, làm tăng khoảng cách giữa các lớp clay, cho organoclay tương hợp với polymer.

Dưới đây là kết quả ảnh hưởng đến tính chất cao su Nitrile của một số loại organoclay với các hàm lượng nanoclay khác nhau.

2. THỰC NGHIỆM

2.1 Nguyên liệu chính

NBR sử dụng trong nghiên cứu này được sản xuất bởi Taiwan Nancar Co. Ltd., chứa 31–33% acylonitrile.

Các loại nanoclay: I28E, I30E, I24TL, I28TL, I30TC do hãng Nanocor, Inc.USA sản xuất. Diện tích bề mặt riêng ~ 300m²/g. Có thành phần hóa học cơ bản như sau:

Bảng 1:

Loại clay	%(khối lượng) Montmorillonite	%(khối lượng) hữu cơ biến tính bề mặt
I28E	70 – 75%	25 – 30% Trimetyl stearyl amonium
I30E	70 – 75%	25-30% Octadecylamin
I24TL	hỗn hợp của Montmorillonite và aminododecanoic acid	
I28TL	70 – 85%	15-30% Octadecylamin
I30TC	70 – 85%	15-30% Octadecylamin

Ngoài ra còn có một số hóa chất được dùng trong hệ lưu hoá cao su như là ZnO, Acid Stearic, S, TMTD, CBS, RD, ...

2.2 Phương pháp thực nghiệm

Cao su, nanoclay, và các phụ gia (theo đơn pha chế) được trộn trên máy trộn Brabender dưới điều kiện: vận tốc trục trộn 30vòng/phút, nhiệt độ trộn ban đầu là 60°C, thời gian trộn là 6phút. Sau đấy bán thành phẩm trộn được đưa ra xuất tẩm trên máy cán 2 trục, lưu hoá mẫu, xác định tính chất cơ lý.

Bảng 2: Đơn pha chế

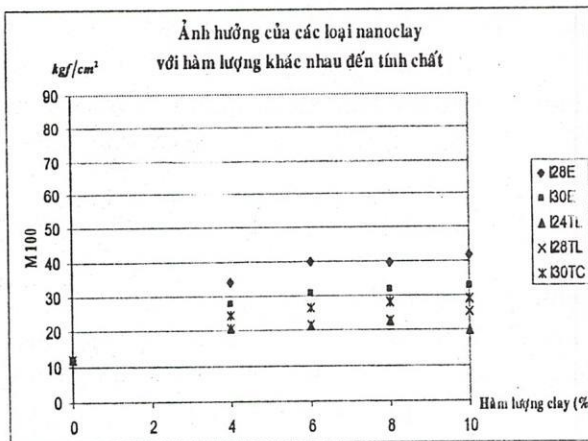
Hóa chất	% khối lượng	Công dụng
NBR	100	Nền
Acid stearic	2	Trợ xúc tiến
ZnO	5	Trợ xúc tiến
RD	1	Phòng lão
CBS	1.0	Xúc tiến
TMTD	0.4	Xúc tiến
S	2.0	Lưu hóa
Nanoclay	Thay đổi	Độ tăng cường

Các tính chất được xác định:

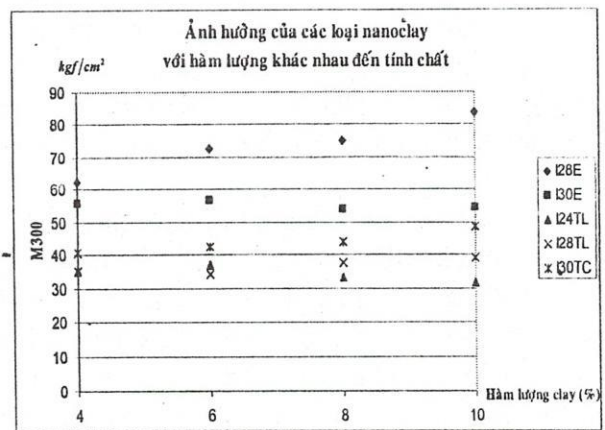
- Modul kéo , ứng suất kháng đứt, độ dẫn đứt: Dùng tiêu chuẩn ASTM D412_68.
- Ứng suất kháng xé: Dùng tiêu chuẩn ASTM D624-54, loại mẫu C.
- Đo độ cứng Shore A : Dùng tiêu chuẩn ASTM D2240-68
- TGA (Thermogravimemetry Analysis): Khảo sát nhiệt phân huỷ trên thiết bị TGA được sử dụng có nhãn hiệu TGA209, do hãng NETZSCH – Đức sản xuất.
- SEM (Scanning Eleelectron Microscope)

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

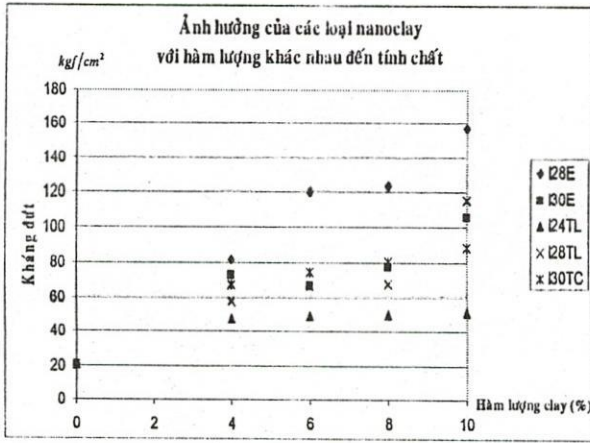
3.1 Ảnh hưởng của các loại nanoclay với hàm lượng khác nhau đến tính chất cơ lý của mẫu sau lưu hoá



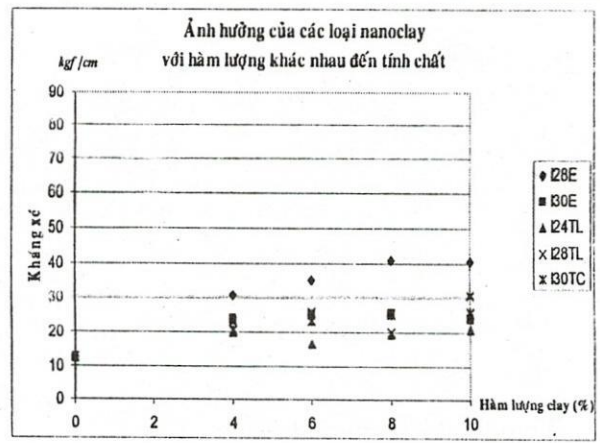
Hình 1



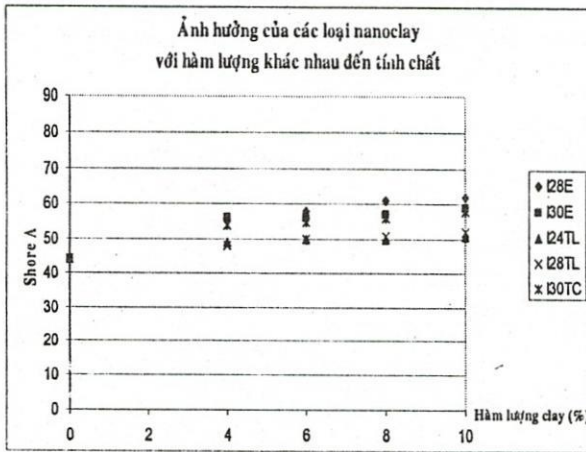
Hình 2



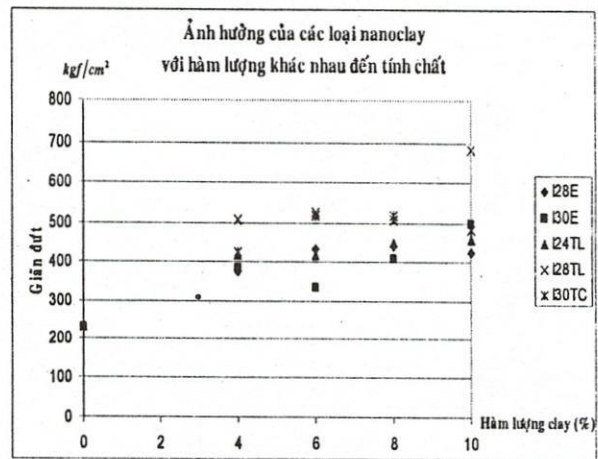
Hình 3



Hình 4



Hình 5



Hình 6

Bàn luận:

Khi tăng hàm lượng nanoclay từ 0 – 10% thì các tính chất cơ lí cũng tăng: giá trị M100 tăng từ 66.31% đến 170.10% ; kháng đứt tăng từ 133.59% đến 463.66%; kháng xé tăng từ 31.76% đến 145.67%; độ cứng Shore A tăng từ 9.1% đến 34.1%. Tuy nhiên với mỗi loại nanoclay thì khả năng tăng cường theo hàm lượng là khác nhau. Khoảng hàm lượng nanoclay để tăng cường các modul kéo của các loại nanoclay là khác nhau.

Điều này thể hiện khả năng tương hợp của nanoclay đã được biến tính với cao su Nitrile. Nó phụ thuộc vào hoạt tính chất hữu cơ, hàm lượng chất hữu cơ sử dụng biến tính clay, khoảng cách các lớp trong nanoclay.

Khi tăng hàm lượng nanoclay nếu nó phân tán hoàn toàn được ở kích thước nano thì độ làm tăng mạnh các modul cho cao su. Nếu các lớp nanoclay bị kết khối lại, không phân tán được thì giá trị modul giảm vì không thể hiện hiệu ứng nano và không đủ hàm lượng tăng cường như chất độn tăng cường bình thường. Nhưng nếu tiếp tục tăng hàm lượng nanoclay lên, thì ở những hàm lượng cao, nanoclay thể hiện tính chất tăng cường như loại độn tăng cường, là tăng hàm lượng độn thì tăng tính chất cơ lí.

Qua số liệu nhận thấy, loại nanoclay I28E có ảnh hưởng tốt nhất đến tính chất cơ lí của cao su trong cùng điều kiện gia công với các loại nanoclay khác.

I28E có thành phần hoá học là: Montmorillonite chiếm 70 – 75%, Trimetyl stearyl amonium chiếm 25–30% khối lượng. Thành phần biến tính là amin bậc 4, nên khoảng cách giữa các lớp clay là lớn, độ phân cực phù hợp với độ phân cực của Nitrile. Vì thế I28E cho tính chất cơ lí của sản phẩm cao su cao vượt trội so với các loại nanoclay khác. Cụ thể giá trị phần trăm tính chất của mẫu có nanoclay so với mẫu không có nanoclay như sau:

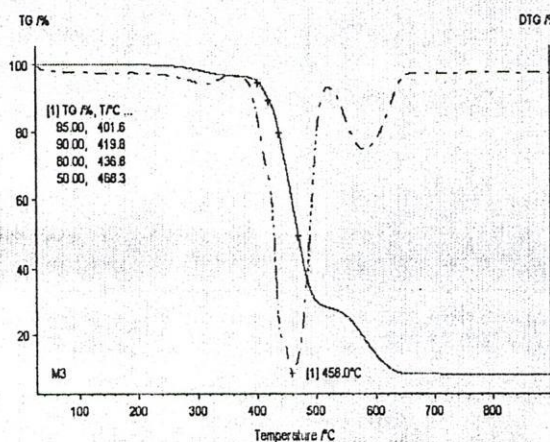
Tính chất	Hàm lượng clay (%)			
	4	6	8	10
M100	179.333	227.764	224.544	243.289
M300	Không đánh giá được vì cao su Nitrile 0%clay đứt trước độ giãn 300%			
Kháng đứt	300.617	489.055	504.171	669.259
Kháng xé	146.498	184.250	231.426	229.450
Shore A	27.273	31.818	38.636	40.909
Giãn đứt	63.043	88.261	92.174	84.783

Bảng 3: Khả năng tăng cường tính chất cơ lí của nanoclay đến cao su

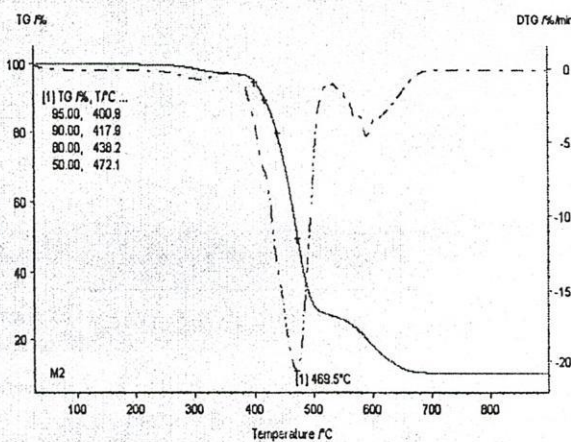
Như vậy có thể nói nanoclay có ảnh hưởng tốt đến tính chất cơ lí của cao su. Trong đó loại nanoclay I28E có ảnh hưởng tốt nhất trong các loại nanoclay ta thí nghiệm.

3.2 Ảnh hưởng của các loại nanoclay với hàm lượng khác nhau đến tính chịu nhiệt của mẫu cao su sau lưu hoá

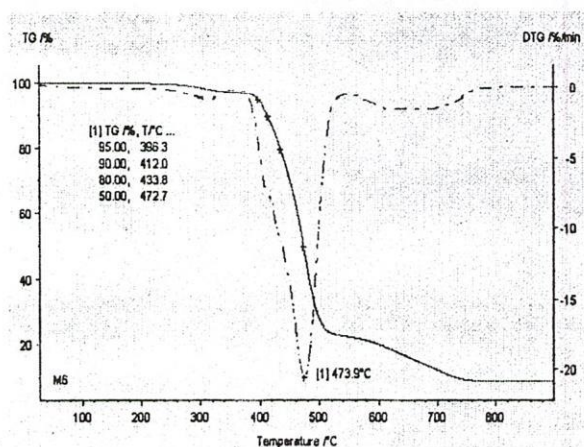
Ở phương pháp khảo sát TGA, ta chọn các mẫu có hàm lượng I28E là 0%, 4%, 6%. Dưới đây là kết quả khảo sát:



Hình 7: Giản đồ TGA của mẫu cao su 0% I28E



Hình 8: Giản đồ TGA của mẫu cao su 4% I28E



Hình 9: Giản đồ TGA của mẫu cao su 6% nanoclay I28E

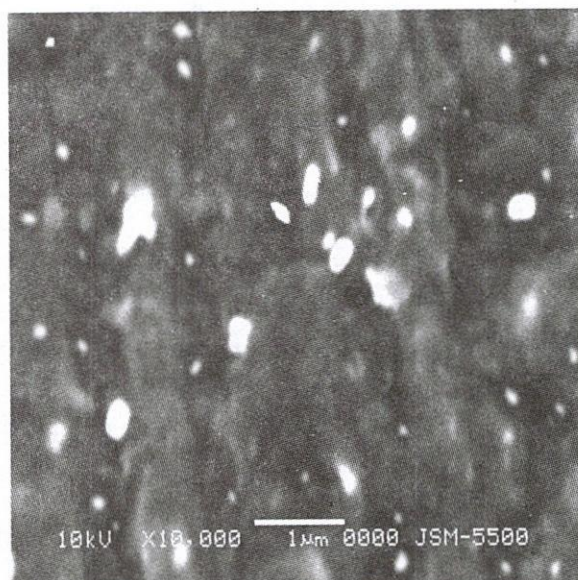
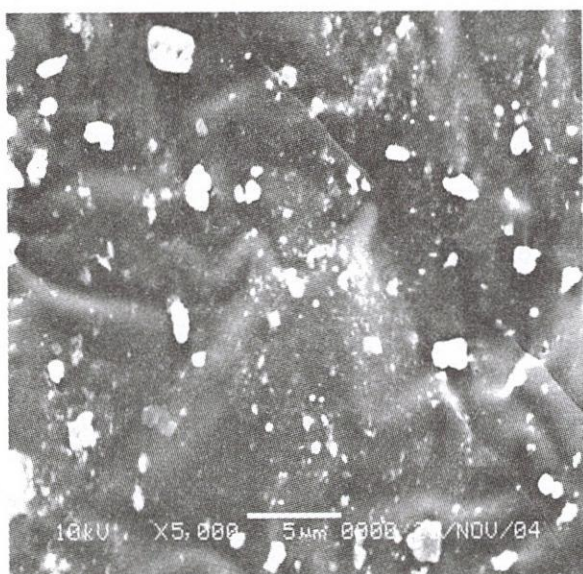
FG(%) % I28E	95	90	80	50	Tại pick
0	401.6	419.8	436.8	468.3	458.0
4	400.9	417.9	438.2	472.1	469.5
6	396.3	412.0	433.8	472.7	473.9

Bảng 4: Nhiệt độ phân huỷ theo thành phần trăm các chất còn lại của các mẫu I28E

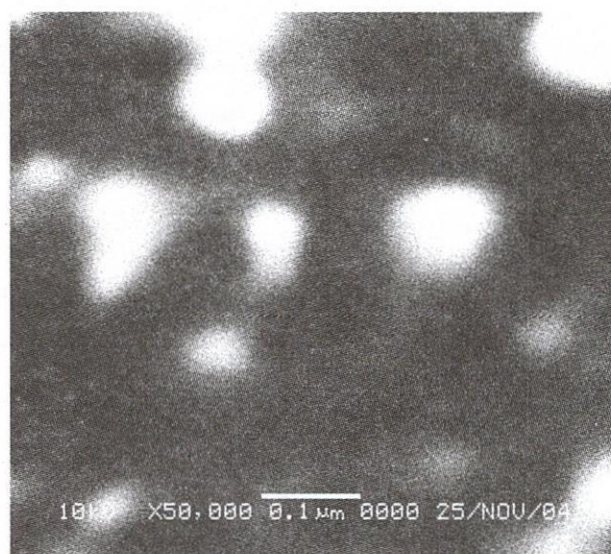
Như vậy, khi hàm lượng nanoclay tăng, thì nhiệt độ phân huỷ mẫu còn 50% cũng tăng, và giá trị nhiệt độ mà ở đó sự phân huỷ là lớn nhất (nhiệt độ tại pick của đường vi phân nhiệt) cũng tăng. Dù sự tăng nhiệt độ phân huỷ này không thấy rõ, nhưng nó cũng phù hợp với lý thuyết nghiên cứu.

3.3 Ảnh chụp SEM của I28E trong cao su chưa có hệ lưu hóa

Để khẳng định lại sự phân bố của nanoclay I28E trong cao su, ta tiến hành trộn trên máy Brabender thành phần I28E và cao su, không có các hóa chất khác. Sau đó đem mẫu chụp SEM dưới các độ phóng đại phù hợp để quan sát ảnh được rõ. Kết quả cho ta quan sát sự phân bố của nanoclay trong cao su qua ảnh với độ phóng đại 5000, 10000, 50000 lần như dưới đây:



Hình 10, 11: Ảnh chụp SEM của mẫu trộn cao su và 4% I28E ở độ phóng đại 5.000 lần, 10.000lần



Hình12: Ảnh chụp SEM của mẫu trộn cao su và 4% I28E ở độ phóng đại 50.000 lần

4. KẾT LUẬN

Qua các tính chất xem xét về ảnh hưởng của nanoclay đến tính chất cao su như trên, ta có kết luận sơ bộ về ảnh hưởng của nanoclay:

- Về tính chất cơ lí: khi đưa thành phần nanoclay vào cao su, chúng đều nâng cao giá trị cơ lí cho sản phẩm cao su lưu hóa không có độ.
- Về kết quả TGA: nanoclay cũng có ảnh hưởng đến độ bền nhiệt của cao su Nitrile nhưng ảnh hưởng này chưa rõ và không nhiều.

Từ đó, ta khẳng định được sự phân tán nano của nanoclay, kết hợp với kết quả chụp SEM. Qua đây cho thấy hiệu ứng kích thước nano có ảnh hưởng đến tính chất cao su. Sự tăng cường của nanoclay

với tỉ lệ nhỏ (dưới 10%) mà có sự tăng cường tính chất đáng kể, giá trị ảnh hưởng của I28E là cao nhất đối với các loại nanoclay xem xét.

THE INFLUENCE OF ORGANOCCLAY ON NITRILE RUBBER'S PROPERTIES

Nguyen Huu Nieu, Nguyen Thi Le Thanh

Faculty of Materials Technology, University of Technology – VNU-HCM

ABSTRACT: *Nanocomposite materials is a new research field in material sciences. Its new trend in rubber – clay nanocomposite studying is of great interest of researchers. The main aim is studying effects of nanoclays on properties of rubber material, Nitrile rubber in specifically. We study the effect of some organoclays on Nitrile rubber's properties and found that nanoclay I28E has the most influence. It can be seen that nanoclay has effective impact on properties of Nitrile rubber.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. M.Alexandre and P. Dubois, *Materials science and Engineering R. Report : A Review Journal. Polymer-layered silicate nano composites: Preparation, properties and uses of a new class of materials*, 20 March 2000.
- [2]. W. Hofmann, *Rubber chemistry and technology, volume XXXVII, Nitrile Rubber*, The division of rubber chemistry of the American chemical society Inc., 1964.
- [3]. Wei-Gwo Hwanga, Kung-Hwa Weia, Chang-Mou Wub, *Preparation and mechanical properties of nitrile butadiene rubber/silicate nanocomposites*, *Polymer* 45 (2004) 5729–5734
- [4]. M. Arroyo, M.A. Lopez-Manchado, B. Herrero, *Organo-montmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds*, *Polymer* 44(2003) 2447–2453