

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT VẬT LIỆU CAO SU NANOCOMPOZIT TRÊN CƠ SỞ CAO SU THIÊN NHIÊN

Hà Tuấn Anh⁽¹⁾, Hoàng Hải Hiền⁽²⁾, Bùi Chương⁽³⁾,
Đặng Việt Hưng⁽³⁾

(1) Trường Đại học Thủ Dầu Một, (2) Trường Cao đẳng Công nghiệp Cao su,

(3) Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

TÓM TẮT

Vật liệu nanocompozit chế tạo trên nền vật liệu blend NR/NBR tương hợp bằng DCP và chất độn nano silica biến tính silan có tính chất cơ lý tốt. Độ bền kéo đạt 26,7 MPa, bền xé đạt 74,3 N/mm, mô đun 300% đạt 1,83 MPa và độ cứng là 62 Shore A. Từ ảnh SEM nhận thấy các hạt silica biến tính silan được phân tán tương đối đồng đều, ở độ phóng đại 40.000-50.000 lần có thể thấy hạt nano silica phân tán trong nền blend cao su từ 30-300 nm.

Từ khóa: nanocompozit, cao su nanocompozit, NR/NBR nanocompozit

1. MỞ ĐẦU

Polyme nanocompozit là vật liệu com-pozit được tạo thành từ chất nền là một polyme và pha phân tán là các hạt có kích thước nano. Nanocompozit có những đặc tính rất tốt do thừa hưởng những ưu thế của cả 2 loại vật liệu cấu thành chúng, các hạt nano vô cơ có độ cứng và độ ổn định nhiệt cao; vật liệu polyme có tính mềm dẻo, cách điện và dễ gia công [1]. Các hạt nano vô cơ có kích thước rất nhỏ với diện tích bề mặt lớn đã làm tăng đáng kể diện tích tiếp xúc pha tạo liên kết vật lý làm cho vật liệu nanocompozit có các tính chất mà vật liệu com-pozit thông thường không thể có được [2,3]. Chất độn nano được đưa vào polyme với mục đích chính là để nâng cao tính chất cơ học của vật liệu polyme [4]. Nano silica đã được sử dụng làm chất độn gia cường cho hầu hết các loại cao su như cao su butadien styren, cao su butadien, cao su butadien nitril,

cao su thiên nhiên [5], cao su butyl và cao su thiên nhiên epoxy hoá [6]. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng nanosilica biến đến một số tính chất của cao su blend NR/NBR với thành phần chính là cao su thiên nhiên Việt Nam.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu

Cao su tự nhiên SVR 3L được cung cấp bởi công ty cao su Phú Riềng (Việt Nam). Cao su nitril loại KNB 35 của Kumho - Hàn Quốc. Các hoá chất: ZnO, DM, TMTD, RD, lưu huỳnh, axit stearic (Trung Quốc). Nanosilica WL 180 của Trung Quốc, được biến tính bằng silan tại Trung tâm Nghiên cứu Vật liệu Polyme & Compozit – Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

2.2. Chế tạo vật liệu blend

Đơn phối liệu: Cao su NR (80 pkl), cao su NBR (20 pkl) và các loại hóa chất ZnO

(5 pkl), TMTD (0,8 pkl), DM (1,2 pkl), lưu huỳnh (2,5 pkl), phòng lão RD (1 pkl), axit stearic (2 pkl), nanosilica 0 - 50 (pkl).

2.3. Phương pháp nghiên cứu

Các blend được chế tạo trong cùng điều kiện: tốc độ trộn 50 vòng/phút, nhiệt độ 110°C theo các qui trình hỗn luyện khác nhau, sau đó để nguội và trộn với lưu huỳnh. Lưu hóa mẫu trên máy ép thủy lực Gotech - Đài Loan với các điều kiện: thời gian 7 phút, áp lực 40 kgf/cm², nhiệt độ 150°C.

Độ bền kéo được đo trên máy thử cơ lý vạn năng INSTRON 5582 của Mỹ, theo tiêu chuẩn TCVN 4509-88. Tốc độ kéo mẫu 100 mm/phút. Kết quả được tính trung bình của ít nhất 5 mẫu đo. Độ cứng shore A bằng đồng hồ đo độ cứng Techlock (Nhật Bản) theo TCVN 1959-88. Xác định cấu trúc hình thái của nanocompozit được thực hiện bằng cách ngâm mẫu trong nitor lỏng sau đó bề mặt gãy và chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) bề mặt gãy của vật liệu bằng máy JEOL JSL 6360 LV của Nhật Bản.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của hàm lượng nano silica biến tính đến tính chất cơ học của vật liệu nanocompozit

Nanocompozit được chế tạo với hàm lượng nano silica biến tính thay đổi từ 10 đến 50 PKL. Bảng 3.1 là kết quả xác định tính chất cơ học của cao su nanocompozit được chế tạo từ cao su blend NR/NBR (4/1) với chất độn nano silica biến tính silan.

Số liệu bảng 3.1 cho thấy độ bền kéo đứt, độ bền xé và độ cứng Shore A tăng dần khi tăng hàm lượng silica biến tính. Độ bền kéo đứt và độ bền xé đạt giá trị lớn nhất, lần lượt là 26,7 MPa và 74,3N/mm, ở

mẫu chứa hàm lượng nano silica biến tính là 30 PKL. Khi hàm lượng nano silica biến tính tăng lên đến 40 PKL, độ bền kéo đứt và độ bền xé giảm nhanh. Như vậy, hàm lượng chất độn nano silica biến tính 30 PKL là thích hợp cho cao su blend NR/NBR (4/1) tương hợp bằng DCP. Hình 3.1 là đồ thị độ bền kéo đứt và độ dẫn dài khi đứt của vật liệu nanocompozit.

Bảng 3.1: Ảnh hưởng của hàm lượng nanosilica đến tính chất cơ học vật liệu nanocompozit

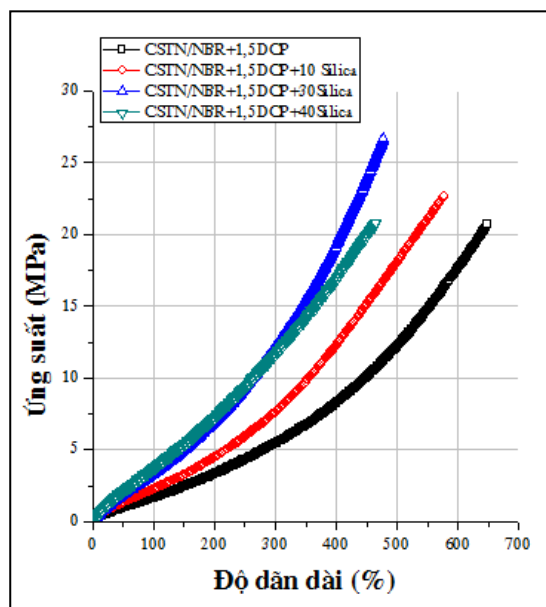
NR/NBR(4/1) +1,5PKL DCP Nano silica (PKL)	Độ bền kéo đứt (MPa)	Độ bền xé (N/mm)	Độ dẫn dài khi đứt (%)	Độ cứng Shore A
0	20,7	40,1	648	51
10	21,4	46,3	578	54
20	22,5	48,1	468	58
30	26,7	74,3	477	62
40	20,9	44,1	465	75
50	10,1	30,6	210	82

Từ đồ thị (hình 3.1) nhận thấy mẫu không có chất độn nano silica biến tính có độ dẫn dài khi đứt 648%, khi có hàm lượng chất độn là 10 PKL thì độ dẫn dài khi đứt giảm xuống còn 578%, hàm lượng chất độn nano silica biến tính silan đạt 30 PKL thì vật liệu nanocompozit chế tạo được đạt độ bền kéo đứt, độ bền xé cao nhất, độ dẫn dài khi đứt đạt 477%. Chất độn nano silica biến tính silan đã làm tăng độ bền kéo đứt, độ bền xé nhưng đã làm giảm khả năng biến dạng dài của vật liệu. Tuy nhiên khi tiếp tục tăng hàm lượng chất độn nano silica biến tính thì các tính chất trên giảm xuống.

3.2. Ảnh hưởng của chất độn nano silica biến tính đến độ trương trong xăng A92 và dầu nhờn của vật liệu nanocompozit

Chất độn nano silica biến tính silan là một chất độn hoạt tính, ngoài tác dụng tăng độ cứng, giảm giá thành còn có tác dụng

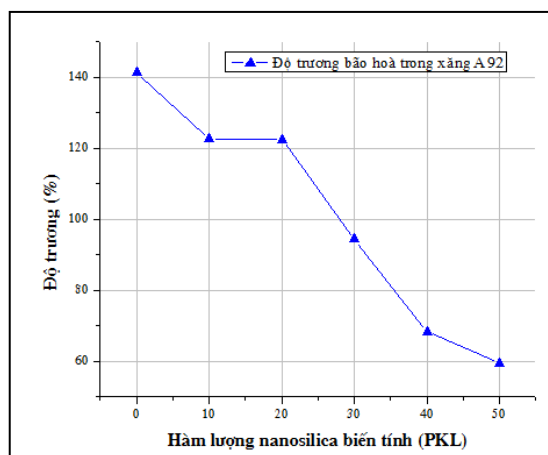
tăng khả năng tương hợp pha giữa các cao su. Các sản phẩm cao su thành phẩm đưa vào ứng dụng từ cao su blend ít nhiều đều có sử dụng chất độn. Nhằm định hướng cho các ứng dụng của vật liệu nanocompozit chế tạo được, đã tiến hành khảo sát độ trương bão hoà của vật liệu nanocompozit chế tạo được trong xăng và dầu nhờn. Hình 3.2 là đồ thị độ trương bão hoà của vật liệu nanocompozit trong xăng A92.



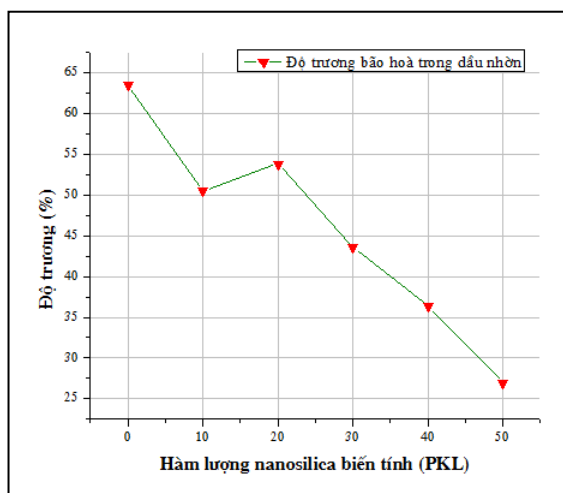
Hình 3.1: Đường cong ứng suất – độ giãn dài của vật liệu nanocompozit

Từ đồ thị (hình 3.2) nhận thấy khi tăng hàm lượng nano silica biến tính thì độ trương giảm dần đều. Khi hàm lượng nano silica biến tính đạt 50 PKL thì độ trương đạt khoảng 60%. Nhìn chung độ trương trong xăng của vật liệu nanocompozit còn khá lớn. Hình 3.3. biểu diễn độ trương bão hoà của vật liệu nanocompozit trong dầu nhờn. Tương tự như độ trương trong xăng, ở hàm lượng 10 PKL nano silica biến tính cũng làm cho độ trương bão hoà trong dầu của vật liệu nanocompozit giảm mạnh. Với

hàm lượng 50 PKL nano silica biến tính độ trương của vật liệu là 27%, giảm so với vật liệu ban đầu không chất độn là 57,5%.



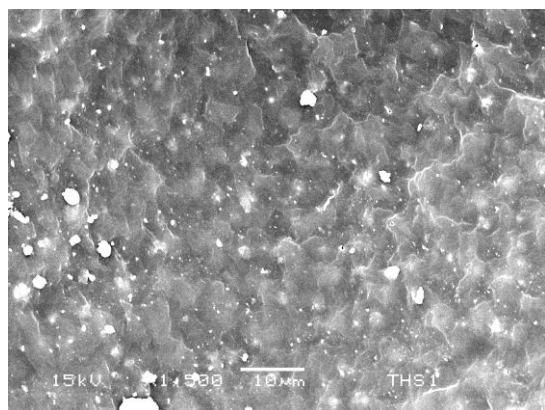
Hình 3.2: Đồ thị độ trương của vật liệu nanocompozit trong xăng A92



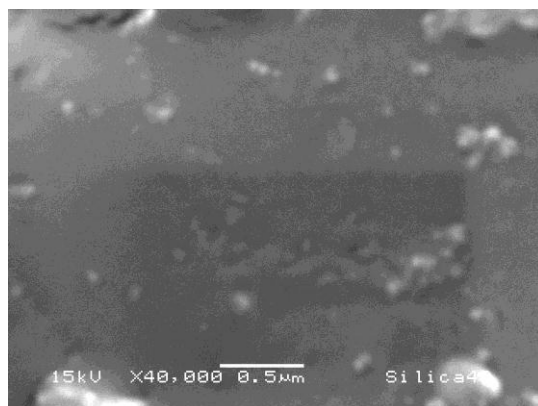
Hình 3.3: Đồ thị độ trương của vật liệu nanocompozit trong dầu nhờn

3.3. Cấu trúc hình thái vật liệu cao su blend nanocompozit

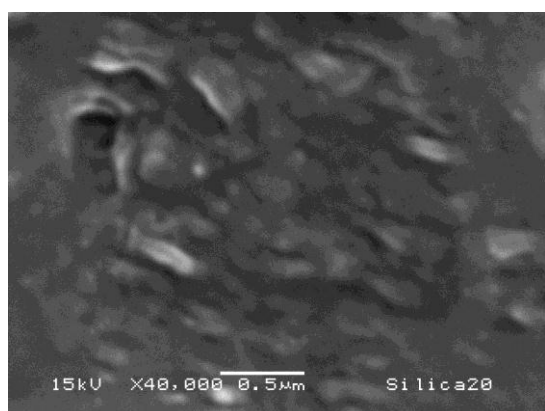
Để khẳng định thêm về các tính chất của nanocompozit cũng như nghiên cứu về sự phân bố chất độn trong vật liệu nanocompozit, đã tiến hành khảo sát cấu trúc hình thái vật liệu bằng ảnh hiển vi điện tử quét SEM.



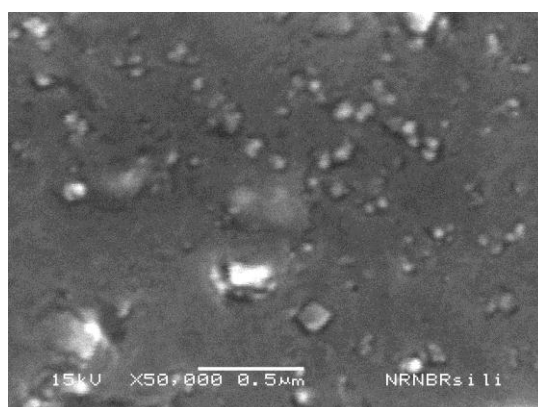
NR/NBR/DCP



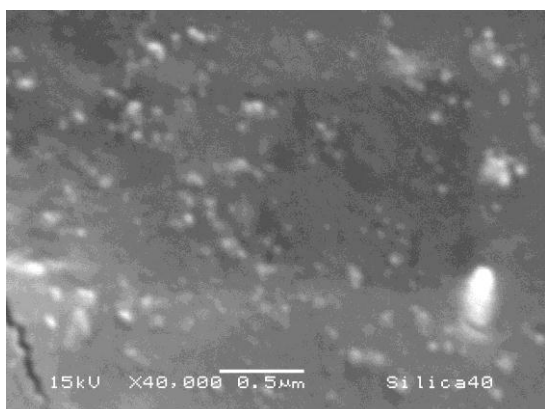
10 PKL nano silica biến tính



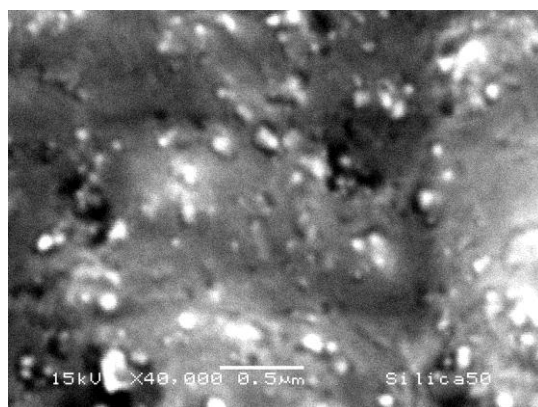
20 PKL nano silica biến tính



30 PKL nano silica biến tính



40 PKL nano silica biến tính



50 PKL nano silica biến tính

Hình 3.4: Ảnh SEM bề mặt gãy giòn vật liệu nanocompozit (NR/NBR/DCP/silica biến tính)

Trên ảnh SEM (hình 3.4) nhận thấy các hạt silica biến tính silian được phân tán tương đối đồng đều, ở độ phóng đại 40.000 - 50.000 lần có thể thấy kích thước hạt silica trong nền cao su blend từ 30 - 300 nm

nên có tính chất gia cường đáng kể. Tương tự như vậy ở hàm lượng 40 và 50 PKL nano silica phân bố rất đồng đều trên nền cao su. Tuy nhiên ở hàm lượng 50 PKL có hiện tượng tái tập hợp nên làm giảm tính

chất gia cường, do đó làm giảm độ bền kéo đứt của vật liệu.

4. KẾT LUẬN

Với hàm lượng 30 PKL silica biến tính làm tăng độ bền kéo đứt của vật liệu nanocompozit trên nền cao su blend NR/NBR. Nano silica biến tính phân tán tốt trên nền cao su blend NR/NBR (4/1) thể

hiện rõ trên ảnh SEM hình 3.4. Quan sát trên ảnh SEM độ phóng đại 40.000 - 50.000 lần cho thấy bề mặt phá huỷ rất đồng đều với kích thước các hạt nano từ 30 - 300 nm. Khi tăng hàm lượng nano silica biến tính lên 50 PKL có xảy ra hiện tượng tái tập hợp với kích thước lớn hơn.

*

FABRICATION AND STUDY MATERIAL PROPERTIES RUBBER NANOCOMPOZIT BASED NATURAL RUBBER

**Ha Tuan Anh⁽¹⁾, Hoang Hai Hien⁽²⁾, Bui Chuong⁽³⁾,
Dang Viet Hung⁽³⁾**

(1) Thu Dau Mot University, (2) Rubber Industrial College,

(3) Ha Noi University Of Science and Technology

ABSTRACT

Nanocompozit materials based on blends NR/NBR compatiblized with silane modified silica fillers and DCP was successfully made. Results showed that nanocompozit have tensile strength 26.7 MPa, tear strength reached 74.3 N/mm, 300% modulus 1.83 MPa and a Shore A hardness 62. From SEM images (Fig. 3.42) found silane modified silica particles are dispersed evenly, at 40000 - 50000 magnification, silica particles can be found in size from 30 - 300 nm in rubber matrix.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Đỗ Quang Kháng (2013), *Vật liệu polyme – Quyển 2. Vật liệu polyme tính năng cao*. Nhà xuất bản Khoa học tự nhiên và Công nghệ. Tr. 33-65
- [2] Đặng Việt Hưng (2010), *Nghiên cứu chế tạo vật liệu polyme nanocompozit trên cơ sở cao su tự nhiên và chất độn nano*, Luận án tiến sĩ Hoá học, ĐHBK Hà Nội. Tr. 139-140.
- [3] Bhatia A., Gupta R. K., Bhattacharya S. N., Choi H. J. (2009), *An investigation of melt rheology and thermal stability of poly(lactic acid)/poly(butylene succinate) nanocomposites*, J. Appl. Polym. Sci., 114, pp. 2837–2847.
- [4] Ali Z., Le H.H., Ilisch S., Albrecht T.T., Radusch H.J. (2010), *Morphology development and compatibilization effect in nanoclay filled rubber blends*, Polymer, 51, pp. 4580-4588.
- [5] Hui R., Yixin Q., Suhe Z., (2006), *Reinforcement of Styrene-Butadiene Rubber with Silica Modified by Silane Coupling Agents: Experimental and Theoretical Chemistry Study*, Chinese J. Chem. Eng., 14(1), pp. 93-98.
- [6] Ajay K., Tripathy D. K., (2002), *Dynamic mechanical properties and Hysteresis loss of epoxidized natural rubber chemically bonded to the Silica Surface*, J. Appl. Polym. Sci., 84, pp. 2171–217.