

Nghiên cứu phân tán nanoclay I30E vào nhựa epoxy và nhựa đường

Nguyễn Thị Bích Thủy^{1*}, Ngô Kế Thế², Trần Vĩnh Diệu³, Nguyễn Nhị Trự⁴, Nguyễn Văn Lâm¹, Trần Thị Lý¹, Ngô Thị Hồng Quế¹, Lê Nho Thiện¹, Lê Xuân Quang¹, Trần Thanh Hà¹, Nguyễn Mạnh Hà¹, Vũ Trung Hiếu¹, Lưu Thị Thu Hà¹, Nguyễn Thị Mỹ Trang¹, Nguyễn Mạnh Hùng¹

¹Trường Đại học Công nghệ Giao thông Vận tải

²Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

³Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

⁴Trường Đại học Bách khoa TP Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài 28/8/2020; ngày chuyển phản biện 1/9/2020; ngày nhận phản biện 1/10/2020; ngày chấp nhận đăng 12/10/2020

Tóm tắt:

Nghiên cứu tập trung khảo sát kỹ thuật phân tán nanoclay vào epoxy Epikote 828 ở trạng thái lỏng bằng phương pháp trộn kín tạo masterbatch và rung siêu âm kết hợp khuấy cơ học, phân tán nanoclay vào nhựa đường bằng phương pháp trộn hợp nóng chảy. Phương pháp XRD đã được sử dụng để xác định khoảng cách cơ bản d_{001} của nanoclay. Trên thiết bị Brabender, trộn hợp ở nhiệt độ 40°C, với tốc độ 50 vòng/phút cho masterbatch Epikot/I30E=100/80 có độ phân tán tốt nhất, đạt giá trị $d_{001}=33,818$ Å. Rung siêu âm 4% I30E trong Epikote 828 sau khi khuấy cơ học được khảo sát ở 5, 10 và 20 phút. Thời gian rung siêu âm 10 phút được coi là tối ưu, $d_{001}=41,65$ Å. Khảo sát phân tán 4% I30E trong bitum nóng chảy ở 120, 130, 140, 150 và 160°C trong 2 h nhận thấy, ở nhiệt độ 120°C d_{001} của I30E đạt giá trị 49,5916 Å. Ở nhiệt độ cao, khả năng xâm nhập, tách lớp của bitum cao hơn Epikote 828, mặc dù khối lượng phân tử của Epikote 828 thấp hơn.

Từ khóa: bitum, Epikote 828, nanoclay I30E, phân tán nanoclay, rung siêu âm.

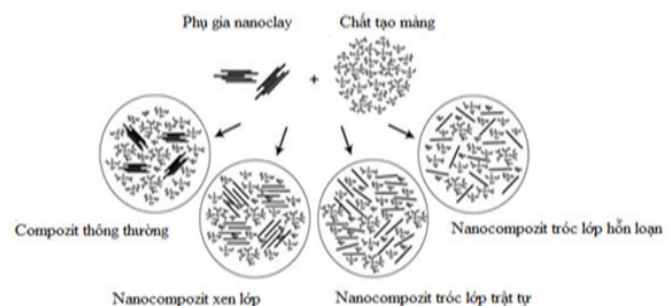
Chỉ số phân loại: 2.9

Đặt vấn đề

Những tiến bộ gần đây trong lĩnh vực vật liệu composite có liên quan đến việc sử dụng các phụ gia nano như ống nano carbon hoặc nanoclay để cải thiện các tính chất cơ, nhiệt và điện của vật liệu đã được nhiều nhà khoa học đặc biệt quan tâm. Các loại vật liệu nanopolymer đã được sử dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như các lớp phủ bảo vệ, cao su, chất kết dính, mực, dược phẩm và các kết cấu trong xe hơi [1, 2]. Một trong những phụ gia nano được sử dụng nhiều là nanoclay, phụ gia này có thành phần chính là montmorillonite (MMT) do chúng có sẵn trong tự nhiên và rẻ tiền. Hàm lượng của các chất phụ gia nano chỉ từ 1 đến 6% khối lượng đã có thể cải thiện đáng kể đặc tính của nhựa nền polyme như tăng mô-đun uốn lên đến 31% và giảm hệ số giãn nở nhiệt tới 66% [2-5]. Nanoclay phân tán trong nền polyme ở các trạng thái: (i) thông thường như chất độn micro, (ii) chèn lớp và (iii) tróc lớp [3].

Trong thực tế, hỗn hợp cuối cùng có thể là sự kết hợp của 3 hình thái, trong đó trường hợp tốt nhất là hình thái tróc lớp hoàn toàn dưới dạng trật tự hoặc hỗn loạn [1, 6].

*Tác giả liên hệ: Email: thuygiaothong@gmail.com



Hình 1. Trạng thái phân tán nanoclay trong chất tạo màng là nền polyme.

Có nhiều phương pháp để phân tán nanoclay vào nền polyme như trùng hợp tại chỗ, khuấy cơ học, rung siêu âm, trộn hợp nóng chảy [3]. Nghiên cứu này tập trung nghiên cứu kỹ thuật phân tán nanoclay vào epoxy Epikote 828 ở trạng thái lỏng bằng phương pháp rung siêu âm kết hợp khuấy cơ học và bằng phương pháp trộn kín tạo masterbatch, phân tán nanoclay vào nhựa đường bằng phương pháp trộn hợp nóng chảy.

A study on the dispersion of I30E nanoclay in epoxy resin and bitumen matrix

Thi Bich Thuy Nguyen^{1*}, Ke The Ngo², Vinh Dieu Tran³,
Nhi Tru Nguyen⁴, Van Lam Nguyen¹, Thi Ly Tran¹,
Thi Hong Que Ngo¹, Nho Thien Le¹, Xuan Quang Le¹,
Thanh Ha Tran¹, Manh Ha Nguyen¹, Trung Hieu Vu¹,
Thi Thu Ha Luu¹, Thi My Trang Nguyen¹,
Manh Hung Nguyen¹

¹University of Transport Technology

²Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology

³Hanoi University of Science and Technology

⁴University of Technology, Vietnam National University, Ho Chi Minh city

Received 28 August 2020; accepted 12 October 2020

Abstract:

Dispersion of nanoclay in Epikote 828 resin is conducted by closed mixing of the liquid composition, mechanical mixing combined with ultrasonic vibration to form masterbatch; meanwhile, nanoclay dispersion in bitumen is processed by melted bitumen mixing. XRD techniques were used to determine the basal d-spacing of nanoclay. The dispersion was performed in Brabender mixer at temperature 40°C, speed 50 rpm, an Epikote/I30E=100/80 masterbatch provided the best dispersion with $d_{001}=33.818$ Å. After mechanical mixing, an Epikote 828 composition with 4% I30E was sonicated for 5, 10, and 20 minutes. The value $d_{001}=41.65$ Å achieved after 10 minutes of sonication was deemed optimal. Dispersion of 4% I30E in melted bitumen at 120, 130, 140, 150, and 160°C after 2h reached $d_{001}=49.5916$ Å for the sample processed at 120°C. At high temperatures, penetration and delamination of bitumen were better than those of Epikote 828 despite the lower molecular weight of Epikote.

Keywords: bitumen, Epikote 828, I30E nanoclay, nanoclay dispersion, ultrasonic vibration.

Classification number: 2.9

Nội dung nghiên cứu

Nguyên liệu

- Nanoclay: I30E của hãng Nanocor (Hoa Kỳ), có khoảng cách cơ sở $d_{001}=25,902$ Å.

- Nhựa epoxy: Epikote 828 của hãng Shell Chemmicals (Singapore), có hàm lượng nhóm epoxy 22,6%.

- Nhựa đường: Bitum 60/70 của Công ty ADCo, có độ kim lún 60-70, điểm hóa mềm 46°C.

Thiết bị và phương pháp nghiên cứu

Thiết bị nghiên cứu:

- Máy khuấy cơ tốc độ cao EUROSTAR/IKA của Đức.

- Ultrasonic Homogenizer, model 300VT, BioLogics, Inc., công suất phân rã 300 W.

- Máy trộn kín Brabender Plastograph® EC plus Brabender.

- Máy chụp phổ nhiễu xạ tia X (XRD) BRMCKE - D8 ADVANCE, với nguồn phóng xạ CuK α (50 kV, 40 mA).

Phương pháp nghiên cứu:

Phân tán nanoclay vào nhựa epoxy bằng phương pháp trộn kín tạo chất chủ (masterbatch): nanoclay I30E được phân tán vào nhựa epoxy Epikote 828 để tạo masterbatch trên thiết bị trộn kín Brabender. Khối lượng nguyên liệu sử dụng là 50 g với tỷ lệ Epikote 828/I30E=100/80 pkl, hệ số nạp liệu 0,7. Nhiệt độ của tổ hợp vật liệu khi trộn được duy trì ở 40°C. Khả năng phân tán nanoclay được khảo sát ở 40, 50 và 60 vòng/phút.

Phân tán nanoclay vào nhựa đường (bitum) bằng phương pháp rung siêu âm, kết hợp khuấy cơ học: nanoclay I30E được phân tán trực tiếp vào nhựa epoxy Epikote 828 với hàm lượng 4%. Giai đoạn đầu được phân tán bằng máy khuấy ở nhiệt độ 70°C trong thời gian 5 giờ với tốc độ cánh khuấy 3000 vòng/phút. Giai đoạn tiếp theo được phân tán bằng rung siêu âm trên thiết bị Biologies. Khả năng phân tán của nanoclay được khảo sát trong các khoảng thời gian rung siêu âm 5 phút, 10 phút và 20 phút ở nhiệt độ phòng và công suất phân rã 300 W.

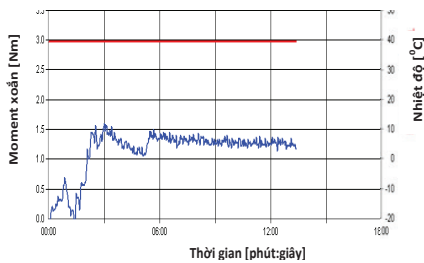
Phân tán nanoclay vào nhựa đường (bitum) bằng phương pháp trộn nóng chảy: sấy bitum ở nhiệt độ khoảng 70°C để dễ dàng lấy bitum ra khỏi thùng chứa. Gia nhiệt bitum trong bình phản ứng đến 100°C. Phân tán I30E vào bitum với hàm lượng 4% bằng máy khuấy cơ tốc độ cao 3000-4000 vòng/phút. Khảo sát khả năng phân tán nanoclay ở nhiệt độ 120, 130, 140, 150 và 160°C. Thời gian phân tán khảo sát là 2, 20 và 30 h.

Kết quả và thảo luận

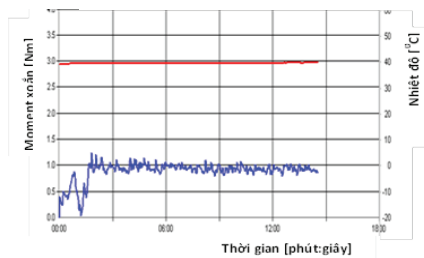
Phân tán nanoclay bằng phương pháp trộn kín tạo masterbatch

Moment xoắn của các mẫu epoxy/nanoclay được trộn hợp ở các tốc độ 40; 50; và 60 vòng/phút thể hiện trên các hình 2, 3 và 4. Hiệu quả trộn hợp được đánh giá theo ứng xử của moment xoắn khi đạt giá trị không đổi sau một thời gian nhất định.

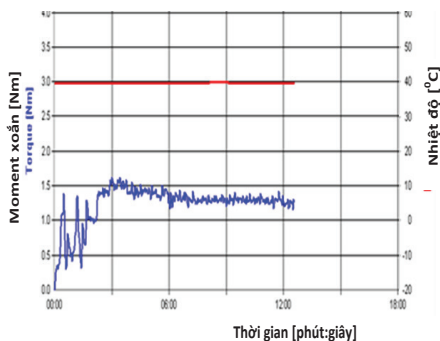
Nhận thấy rằng, ở tốc độ trộn 40 vòng/phút (hình 2), sau gần 6 phút moment xoắn bắt đầu ổn định ở giá trị khoảng 13 Nm. Ở hình 3, với tốc độ trộn 50 vòng/phút, chỉ sau 2 phút moment xoắn đã ổn định ở giá trị 10 Nm. Ở hình 4, với tốc độ trộn 60 vòng/phút, sau 3 phút moment xoắn mới ổn định ở giá trị 14 Nm. Moment xoắn tỷ lệ với độ nhớt nội, phản ánh mức độ đồng nhất của hỗn hợp. Như vậy, với tốc độ trộn 50 vòng/phút, chỉ sau 2 phút, nanoclay đã phân tán tốt vào nhựa nền epoxy. Khả năng phân tán nanoclay được xác định bằng khoảng cách cơ bản của tinh thể naoclay.



Hình 2. Giải đồ moment xoắn trộn hợp ở tốc độ 40 vòng/phút.

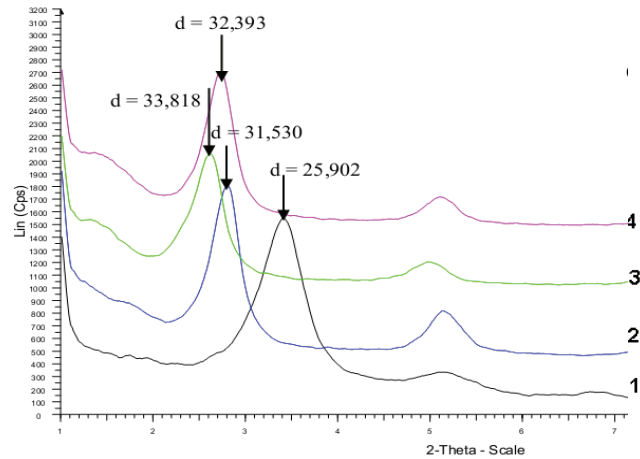


Hình 3. Giải đồ moment xoắn trộn hợp ở tốc độ 50 vòng/phút.



Hình 4. Giải đồ moment xoắn trộn hợp ở tốc độ 60 vòng/phút.

Phổ XRD của masterbatch nhận được ở các tốc độ trộn hợp khác nhau trình bày ở hình 5.



Hình 5. Giải đồ XRD của masterbatch Epikote/I30E trộn hợp ở các tốc độ khác nhau. 1: nanoclay I30E; 2: 40 vòng/phút; 3: 50 vòng/phút; 4: 60 vòng/phút.

Khoảng cách d_{001} của I30E có giá trị ban đầu là 25,902 Å. Trong masterbatch, Epikote 828 đã xâm nhập vào giữa các lớp tinh thể nanoclay I30E, làm tăng khoảng cách d_{001} . Trên hình 5 thấy rằng, d_{001} có giá trị lớn nhất ở mẫu số 3 có tốc độ trộn hợp 50 vòng/phút, đạt 33,818 Å, lớn hơn cả mẫu số 4 được trộn hợp ở 60 vòng/phút.

Như vậy, trộn hợp ở nhiệt độ 40°C với tốc độ 50 vòng/phút cho masterbatch Epikote/I30E=100/80 có độ phân tán tốt nhất, đạt giá trị d_{001} cao nhất. Chế độ trộn hợp này là tối ưu.

Kết quả khảo sát khoảng cách cơ bản d_{001} của nanoclay I30E hoàn toàn phù hợp với kết quả khảo sát quá trình trộn hợp tạo masterbatch.

Phân tán nanoclay bằng phương pháp rung siêu âm kết hợp khuấy cơ học

Khảo sát khả năng phân tán nanoclay I30E vào nhựa epoxy Epikote 828 bằng phương pháp rung siêu âm được thực hiện sau khi kết thúc quá trình khuấy cơ học. Thời gian rung siêu âm được khảo sát ở 5, 10 và 20 phút. Khoảng cách cơ bản d_{001} của nanoclay sau khi phân tán bằng khuấy cơ học và sau khi rung siêu âm ở những khoảng thời gian 5, 10 và 20 phút được ký hiệu là US-0, US-5, US-10, US-20 tương ứng (bảng 1).

Bảng 1. Ảnh hưởng của thời gian rung siêu âm tới khoảng cách cơ bản của nanoclay d_{001} .

Tên mẫu	US-0	US-5	US-10	US-20
Thời gian (phút)	0	5	10	20
d_{001} (Å)	36,03	38,48	41,65	37,06

Trên bảng 1 thấy rằng, khuấy cơ học đã có tác dụng phân tán khá tốt nanoclay I30E vào nhựa Epikote 828. Khoảng cách cơ bản d_{001} của I30E đã tăng từ 25,902 Å lên 36,03 Å. Nhựa Epikote 828 có khối lượng phân tử rất thấp (184-190 g/eq) nên dễ dàng xâm nhập, chèn vào giữa các lớp Montmorillonite (MMT) của nanoclay. Bảng 1 cũng cho thấy, rung siêu âm đã tiếp tục phân tán tốt hơn nanoclay trong nhựa epoxy. Mẫu US-10 có d_{001} lớn nhất, đạt giá trị 41,65 Å. Giá trị d_{001} của mẫu US-20 được rung siêu âm 20 phút nhưng lại thấp hơn giá trị d_{001} của mẫu US-10 khi rung siêu âm 10 phút. Thời gian rung siêu âm 10 phút được coi là tối ưu. Nếu kéo dài thời gian rung siêu âm, độ phân tán của nanoclay lại bị giảm. Tuy nhiên, thời gian rung siêu âm dài hơn đã được khảo sát bằng cách tăng số lần 10 phút rung siêu âm.

Bảng 2 thể hiện khoảng cách cơ bản d_{001} của các mẫu US10-1, US10-2, US10-3 và US10-4 được rung siêu âm 1 lần, 2 lần, 3 lần và 4 lần với thời gian 10 phút tương ứng.

Bảng 2. Ảnh hưởng của chế độ rung siêu âm tới khoảng cách cơ bản của nanoclay d_{001} .

Tên mẫu	US10-1	US10-2	US10-3	US10-4
Thời gian (phút)	10' x 1	10' x 2	10' x 3	10' x 4
d_{001} (Å)	41,65	36,91	38,48	37,56

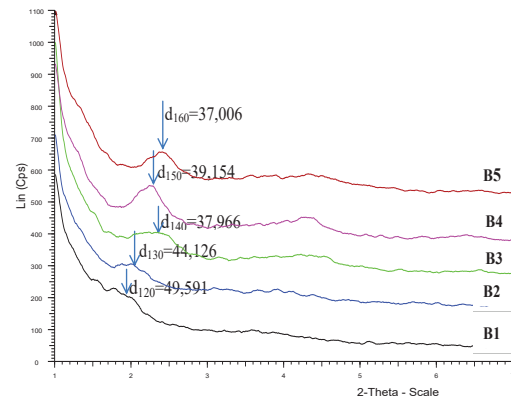
Chế độ kéo dài thời gian rung siêu âm bằng cách tăng số lần rung siêu âm trong thời gian 10 phút tỏ ra không hiệu quả để tăng độ khuếch tán nanoclay vào nền epoxy. Các mẫu US10-2, US10-3 và US10-4 đều có giá trị d_{001} thấp hơn mẫu US10-1, giống như với mẫu rung 1 lần ở 20 phút đã khảo sát trên bảng 1.

Rung siêu âm có hiệu quả phân tán rất tốt nanoclay vào các nền polyme có khối lượng phân tử thấp như Epikote 828 hoặc các dung dịch polyme tương tự.

Phân tán nanoclay bằng phương pháp trộn hợp nóng chảy

Bitum ở dạng rắn và hóa mềm ở 46°C. Muốn phân tán nanoclay vào bitum, chỉ có thể phân tán ở trạng thái nóng chảy. Bitum 60/70 đã được lựa chọn để nghiên cứu khả năng phân tán của nanoclay I30E bằng phương pháp trộn hợp ở trạng thái nóng chảy.

Khảo sát nhiệt độ trộn hợp: 5 nhiệt độ khác nhau: 120, 130, 140, 150 và 160°C đã được lựa chọn để khảo sát khả năng phân tán của nanoclay I30E, thời gian trộn hợp là 2 h. Giản đồ XRD của các mẫu bitum có chứa nanoclay sau thời gian phân tán 2 h ở 120, 130, 140, 150 và 160°C được trình bày trên hình 6. Các mẫu được ký hiệu là B1, B2, B3, B4, B5 tương ứng.

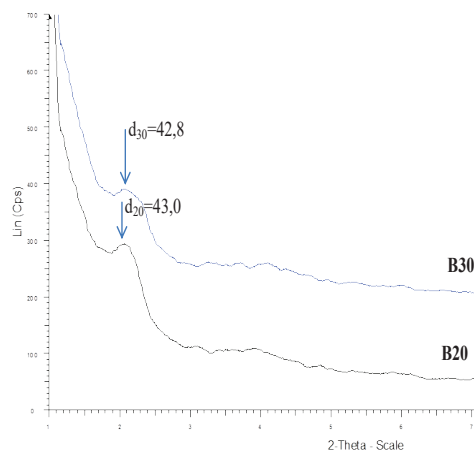


Hình 6. Giản đồ XRD của bitum/I30E trộn hợp ở các nhiệt độ. B1: 120°C; B2: 130°C; B3: 140°C; B4: 150°C; B5: 160°C.

Từ hình 6 nhận thấy, khi nhiệt độ tăng từ 120 đến 160°C, giá trị d_{001} có xu hướng giảm dần. Giai đoạn đầu độ suy giảm d_{001} khá mạnh (từ 49,591 xuống 44,126 Å), nhiệt độ càng cao độ suy giảm này chậm dần và có xu hướng ổn định ở khoảng 37 Å. Như vậy, phối trộn ở 120°C cho kết quả tốt nhất và hợp lý về mặt công nghệ. Nhiệt độ này đủ để đảm bảo cho hỗn hợp có độ nhớt thấp, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình tróc lớp nanoclay và không gây lão hóa bitum.

So với khả năng phân tán của nanoclay trong nhựa epoxy, giá trị d_{001} của I30E trong bitum lớn hơn. Ở nhiệt độ cao, bitum nóng chảy, độ nhớt thấp nên khả năng xâm nhập, tách lớp của nó dễ dàng hơn.

Khảo sát thời gian trộn hợp: mẫu B1 có d_{001} đạt giá trị 49,591 Å là kết quả phân tán nanoclay I30E trong bitum ở 120°C trong 2 h. Thời gian phân tán cao hơn, ở 20 và 30 h đã được khảo sát với nhiệt độ 120°C. Giản đồ XRD của các mẫu bitum có chứa nanoclay sau thời gian phân tán 20 h và 30 h ở 120°C được trình bày trên hình 7. Các mẫu được ký hiệu là B20 và B30 tương ứng.



Hình 7. Giản đồ XRD của bitum/I30E trộn hợp ở các thời gian khác nhau. B20: 20 h; B30: 30 h

Từ hình 7 nhận thấy, tăng thời gian trộn hợp không có ảnh hưởng tích cực đến khả năng tróc lớp của nanoclay. Giá trị d_{001} của 2 mẫu B20 và B30 tương tự nhau (43Å và 42,8Å) sau 20 và 30 h phân tán tương ứng. Tuy nhiên, so với mẫu B1 ($d_{001}=49,591$ Å) chỉ phân tán trong 2 h, các giá trị d_{001} này thấp hơn nhiều

Như vậy, nhiệt độ và thời gian có tác dụng gia tăng khả năng xâm nhập của các phân tử polyme vào giữa các lớp MMT của nanoclay. Tuy nhiên nhiệt độ và thời gian cũng có giới hạn trong quá trình phân tán. Đối với bitum, 4% nanoclay I30E phân tán trong 2 h ở nhiệt độ 120°C là phù hợp, đảm bảo khả năng phân tán cao, sản phẩm không bị phân hủy.

Kết luận

Các vật liệu nano nói chung và nanoclay nói riêng có thể phân tán vào chất nền polyme dưới dạng chất lỏng, trong dung dịch hay dưới dạng nóng chảy. Rung siêu âm là phương pháp phân tán nanoclay vào polyme ở dạng lỏng như Epikote 828 hay dung dịch rất có hiệu quả. So với khả năng phân tán của nanoclay trong nhựa epoxy, giá trị d_{001} của I30E trong bitum lớn hơn. Ở nhiệt độ cao, khả năng xâm nhập, tách lớp của bitum cao hơn Epikote 828, mặc dù khối lượng phân tử của Epikote 828 thấp hơn. Chế độ phân tán nanoclay vào Epikote hay bitum nóng chảy được xác định ở những điều kiện nhiệt độ, tốc độ khuấy trộn và thời gian tối ưu để đạt được giá trị d_{001} cao nhất.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được hoàn thành với sự tài trợ kinh phí của Bộ Khoa học và Công nghệ thông qua Dự án SXTN cấp nhà nước mã số KC.02.DA.06/16-20. Nhóm nghiên cứu xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] I. Ortega (2008), *Fabrication et caracterisation de nanocomposites a matrice epoxy*, M.S. dissertation, École Polytechnique de Montréal, Canada.
- [2] S. Abend and G. Lagaly (2000), "Sol-gel transitions of sodium montmorillonite dispersions", *Applied Clay Science*, **16(3-4)**, pp.201-227.
- [3] Nguyễn Đức Nghĩa (2007), *Hóa học nano - Công nghệ nền và vật liệu nguồn*, Nhà xuất bản Khoa học tự nhiên và Công nghệ.
- [4] Y. Rao and T.N. Blanton (2008), "Polymer nanocomposites with a low thermal expansion coefficient", *Macromolecules*, **41(3)**, pp.935-941.
- [5] D. Dean, A.M. Obore, S. Richmond, and E. Nyairo (2006), "Multiscale fiber-reinforced nanocomposites: synthesis, processing and properties", *Composites Science and Technology*, **66(13)**, pp.2135-2142.
- [6] S.S. Ray (2006), "Rheology of polymer/layered silicate nanocomposites", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **12(6)**, pp.811-842.