BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO **VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

VIỆN KỸ THUẬT NHIỆT ĐỚI

PHẠM GIA VŨ

NGHIÊN CỨU HIỆU ỨNG CỦA CÁC CHẤT GIA CƯỜNG CLAY HỮU CƠ CẤU TRÚC NANO ĐỐI VỚI BIẾN ĐỔI CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT CỦA MỘT SỐ VẬT LIỆU POLYME PHÂN CỰC

CHUYÊN NGÀNH: VẬT TƯ CAO PHÂN TỬ VÀ TỔ HỢP

MÃ SỐ: 62 44 50 10

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ VẬT LIỆU CAO PHÂN TỬ VÀ TỔ HỢP

HÀ NỘI – 2010

CÔNG TRÌNH ĐƯỢC HOÀN THÀNH
TẠI HỌC VIỆN TÀI CHÍNH

Người hướng dẫn khoa học

1: PGS. TS. Nguyễn Quang
2: TS. Tô Thị Xuân Hằng

Phản biện 1:

Phản biện 2:

Phản biên 3:

Luận án sẽ được bảo vệ tại Hội đồng chấm Luận án cấp Nhà nước
Viện Khoa học và công nghệ
Vào hồi ... giờ ... phút, ngày ... tháng ... năm 2011

Có thể tìm hiểu Luận án tại:
Viện khoa học và công nghệ
Thư viện Quốc gia

Danh mục các công trình công bố của nghiên cứu sinh

1. Trịnh Anh Trúc, Tô Thị Xuân Hằng, Vũ Kế Oánh, Phạm Gia Vũ, Junkyung Kim, (2005) "Nghiên cứu lớp phủ bền nhiệt độ cao bảo vệ chống ăn mòn cho thép cacbon với sự có mặt của hợp chất monmorilonite hữu cơ cấu trúc nanô". *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, T.43, No 2B, tr. 68-72.
2. Pham Gia Vu, To Thi Xuan Hang, Nguyen Quang, (2006) "Modification of epoxy coatings by organic clay nanofil 5" *Tuyển tập hội nghị quốc tế IWOFM 2008 tại Hạ Long*, Việt Nam, tr. 555-558.
3. Tô Thị Xuân Hằng, Nguyễn Thị Thế Loan, Phạm Gia Vũ, Trịnh Anh Trúc, (2006) "Nghiên cứu khả năng ức chế ăn mòn thép trong dung dịch NaCl 0,1 M của clay hữu cơ nanofil 5", *Tạp chí Hoá học*, T.44 (6), Tr. 739-744.
4. Tô Thị Xuân Hằng, Trịnh Anh Trúc, Vũ Kế Oánh, Phạm Gia Vũ, (2008) "Nghiên cứu ảnh hưởng của cấu trúc khoáng sét hữu cơ đến khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ epoxy khoáng sét nanocompozit". *Tạp chí Khoa học và Công nghệ,* T.46, No 3, tr. 93-99.
5. Tô Thị Xuân Hằng, Trịnh Anh Trúc, Phạm Gia Vũ, (2009) "Biến tính hữu cơ clay montmorilonit K10 bằng hợp chất azo có chứa nhóm sunfonic axit". *Tạp chí Hoá học,* T47 (3), tr. 287-291.
6. Tô Thị Xuân Hằng, Nguyễn Thị Thế Loan, Phạm Gia Vũ, Trịnh Anh Trúc, "Nghiên cứu khả năng bảo vệ chống ăn mòn thép của màng epoxy chứa clay hữu cơ nanofil 5", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ,* T.47, No 3, tr. 115-121.
7. Tô Thị Xuân Hằng, Phạm Gia Vũ, Trịnh Anh Trúc (2009) "Biến tính clay bằng ức chế ăn mòn gốc benzothiazol và chế tạo lớp phủ bảo vệ epoxy clay nanocompozit", *Tạp chí Hoá học*, T.47 (4A) tr. 507-511.
8. Phạm Gia Vũ, Tô Thị Xuân Hằng, Nguyễn Quang (2009) "Nghiên cứu ảnh hưởng của clay nanofil5 và phụ gia Tinuvin292 đến độ bền tử ngoại của màng polyuretan clay nanocompozit". *Tạp chí Hoá học*, T.47 (4A) tr. 753-757.
9. Phạm Gia Vũ, Tô Thị Xuân Hằng, Võ Thành Phong, Nguyễn Quang (2010) "Chế tạo và nghiên cứu tính chất vật liệu polyme nanocompozit từ cao su nitril và clay hữu cơ". *Tạp chí Hoá học*, T.48 (3) tr. 303-308.

A. GIỚI THIỆU LUẬN ÁN

1. Tính cấp thiết, ý nghĩa khoa học của luận án

Trong thời gian gần đây, vật liệu polyme clay nanocompozit đang được các nhà khoa học trong nước và trên thế giới quan tâm chú ý vì chúng có nhiều tính chất quí. Chỉ với một hàm lượng nhỏ clay với cấu trúc nano (khoảng 5%) đã cho phép chế tạo được vật polyme clay nanocompozit có tính chất vượt trội so của vật liệu polyme ban đầu. Trong chế tạo các vật liệu polyme clay nanocompozit, clay hữu cơ đóng vai trò là chất gia cường để nâng cao các tính chất cơ lý và các tính chất kỹ thuật khác như khả năng chống thấm, khả năng bảo vệ chống ăn mòn của vật liệu. Clay hữu cơ chỉ cần sử dụng một lượng nhỏ trong polyme clay nanocompozit nên không ảnh hưởng đến bản chất và tính chất riêng của polyme nền, hơn nữa clay hữu cơ có nguồn gốc là khoáng sét tự nhiên cho nên việc sử dụng chúng cho phép chế tạo ra các vật liệu thân thiện với môi trường. Vì vậy cần có các nghiên cứu một cách hệ thống các hiệu ứng gia cường của clay hữu cơ đối với vật liệu polyme compozit lam cơ sở khoa học để tạo ra các loại vật liệu clay polyme compozit có các tính chất kỹ thuật cao và thân thiện môi trường.

2. Mục tiêu của luận án

Hiệu ứng gia cường của clay hữu cơ phụ thuộc vào sự tương tác giữa chất gia cường này với các polyme nền đặc biệt là các polyme có các độ phân cực khác nhau. Vì vậy, mục tiêu nghiên cứu của luận án này là nghiên cứu một cách đồng bộ hiệu ứng gia cường đối với 3 loại polyme phân cực khác nhau là epoxy, polyuretan và cao su nitril nhằm mở rộng khả năng ứng dụng của các chất clay hữu cơ này. Trong khuôn khổ luận án sẽ nghiên cứu ảnh ưởng của clay hữu cơ đến tính chất cơ lý, nhiệt và khả năng che chắn bảo vệ chống ăn mòn của màng epoxy clay nanocompozit, ảnh hưởng của clay hữu cơ đến tính chất cơ lý, nhiệt và khả năng che chắn các tia UV của màng polyuretan clay nanocompozit và ảnh hưởng của clay hữu cơ đến các tính chất cơ lý, nhiệt của vật liệu cao su nitril clay nanocompozit ở dạng khối.

Kết quả nghiên cứu của luận án sẽ tạo cơ sở khoa học cho việc ứng dụng các loại polyme nền nói trên trong chế tạo các loại vật liệu clay nanocompozit ứng dụng làm lớp phủ bảo vệ chống ăn mòn bền nhiệt ẩm và bức xạ tử ngoại cũng như vật liệu compozit trong các lĩnh vực kỹ thuật cao.

3. Những điểm mới của luận án

- Luận án đã nghiên cứu và chế tạo được vật liệu polyme clay nanocompozit trên cơ sở clay hữu cơ Nanofil5 trên 3 loại nền polyme phân cực khác nhau là nhựa epoxy, nhựa polyuretan và cao su nitril.

- Luận án cũng đã nghiên cứu và lý giải các các tính chất cơ lý, khả năng chống thấm và bảo vệ chống ăn mòn, khả năng chịu UV, các tính chất nhiệt của 3 loại polyme clay nanocompozit trên cơ sở nghiên cứu cấu trúc và phân tích, đánh giá các tính chất của vật liệu.

- Luận án cũng nêu ra được qui luật biến đổi tính chất của vật liệu polyme clay nanocompozit trên cơ sở 3 loại polyme phân cực. Từ đó cũng đề xuất ra được các kiến nghị cho việc nghiên cứu chế tạo ra các loại vật liệu mới trên cơ sở polyme và clay hữu cơ.

4. Cấu trúc của luận án:

Luận án dày 150 trang, bao gồm: Mở đầu (2 tr.), Chương 1-Tổng quan (39 tr.). Chương 2-Thực nghiệm (10 tr.), Chương 3-Kết quả và thảo luận (65 tr.), Kết luận (2 tr.), danh mục các công trình công bố của tác giả và tài liệu tham khảo. Trong luận án có 10 bảng biểu, 83 hình và đồ thị, 148 tài liệu tham khảo.

B. NỘI DUNG CỦA LUẬN ÁN

CHƯƠNG I - TỔNG QUAN

Chương 1 trình bày tổng quan về vật liệu polyme clay nanocompozit, trong đó đã nêu ra được sự đặc điểm cấu tạo của các loại khoáng sét và các phương pháp biến tính hữu cơ hoá. Đây là một phần rất quan trọng cho phép hiểu được bản chất, cấu tạo từ đó dẫn đến phương pháp chế tạo vật liệu polyme clay nanocompozit. Tiếp theo là các phương pháp chế tạo và nghiên cứu cấu trúc polyme clay nanocompozit mà các nhà khoa học trên thế giới đã sử dụng. Các hiệu ứng gia cường tính chất của polyme clay nanocompozit được các nhà khoa học trên thê giới đã công bố cũng được nêu lên trong phần tổng quan như ảnh hưởng của clay hữu cơ đến tính chất cơ học, tính chất nhiệt, tính chất che chắn. Phần cuối là tổng quan tình hình nghiên cứu của các nhà khoa học trên thế giới về vật liệu polyme clay nanocompozit trên cơ sở epoxy, polyuretan và cao su nitril và tình hình nghiên cứu của các nhà khoa học trong nước về vật liệu polyme clay nanocompozit.

CHƯƠNG 2 - THỰC NGHIỆM

Các loại nguyên liệu chính được sử dụng trong luận án là nhựa epoxy Epon 828, chất đóng rắn Epikure 207 của hãng Hexion - Mỹ. Nhựa polyuretan loại Desmophen - A 160 X của hãng Bayer. Cao su sử dụng loại cao su butadien nitril loại N 35 của Hàn Quốc.

Clay hữu cơ nanofil5 của hãng Sud-Chemie là clay MMT được biến tính bằng hợp chất hữu cơ distearyl dimethylammonium clorua.

2.1 Chế tạo mẫu

2.1.1. Chế tạo epoxy clay nanocompozit

Clay hữu cơ được làm trương trong dung môi hữu cơ trong khoảng 2 giờ và được khuấy trong khoảng 4 giờ với tốc độ 250 vòng/phút trên máy khuấy trục đứng ở nhiệt độ thường, tiếp theo nhựa được thêm vào dung dịch trên và tiếp tục khuấy trong khoảng 2 giờ nữa thu được dung dịch polyme clay. Dung dịch

này được trộn trực tiếp với chất đóng rắn và tạo màng trên máy Spincoating, tỷ lệ epoxy/chất đóng rắn là 2/1.

2.1.2. Chế tạo polyuretan clay nanocompozit

Phương pháp chế tạo polyuretan clay nanocompozit cũng tương tự như chế tạo epoxy clay nanocompozit. Tỷ lệ chất đóng polyuretan/chất đóng rắn là 100/13.

2.1.3. Chế tạo cao su nitril clay nanocompozit

Qui trình chế tạo cao su nitril clay nanocompozit bao gồm 2 giai đoạn: giai đoạn 1 phân tán clay hữu cơ vào một phần cao su, sau đó phần cao su này sẽ được cán trộn với lượng cao su còn lại trong đơn phối liệu và các chất lưu hoá để tiến hành lưu hoá.

Quy trình lưu hoá: cao su nitril được cán trộn trên máy cán của hãng TOYOSEIKY của Nhật với tỉ lệ tốc độ cán U1/U2 = 1/1,2. Trình tự quá trình cán trộn được tiến hành như sau: cao su nitril đã được phân tán trước với nanofil5 được cán trộn trên máy, sau đó thêm dần lượng cao su theo đúng tỷ lệ đã tính sẵn, thêm dần các chất trợ xúc tiến: ZnO, axit stearic, santol D, chất xúc tiến DM, siêu xúc tiến TS, cuối cùng là chất lưu hoá lưu huỳnh. Cán trộn đều sau đó xuất tấm cho vào khuôn ép tiến hành lưu hoá. Quá trình lưu hoá ở nhiệt độ 140^{o}C với lực ép 250 kg/cm^{2} trong thời gian 20 phút.

2.1.3. Chế tạo mẫu thép phủ polyme clay nanocompozit

Nền kim loại sử dụng là thép CT3, có kích thước 10x15x0,2 cm. Mẫu thép được rửa sạch dầu bằng xà phòng, lau và sấy khô, sau đó được đánh bóng bằng giấy giáp đến độ mịn 400, rửa sạch bằng nước cất, etanol, sấy khô. Màng sơn được tạo trên mẫu thép bằng phương pháp ly tâm trên máy Spin Coating. Độ dày màng sơn sau khi khô là 25 μm.

2.2. Các phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp phân tích nhiễu xạ tia X (XRD)

Phương pháp này sử dụng để xác định khoảng cách lớp giữa các thanh clay trong nền polyme từ đó cho phép nghiên cứu quá trình chèn các mạch phân

tử polyme vào các lớp clay, cho phép xác định được cấu trúc polyme clay nanocompozit.

2.2.2. Phương pháp phổ hồng ngoại

Phương pháp phổ hồng ngoại sử dụng để nghiên cứu cấu trúc của vật liệu polyme clay nanocompozit

2.2.3. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM)

Phương pháp SEM được sử dụng để nghiên cứu hình thái học bề mặt sự phân bố của các chất trên bề mặt mẫu.

2.2.4. Phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua

Phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua cho phép nghiên cứu cấu trúc, sự phân bố của các thanh clay trong nền polyme. Phương pháp này sử dụng kết hợp với phương pháp phổ nhiễu xạ tia X

2.2.5. Phương pháp đo tổng trở điện hoá

Tổng trở điện hóa là phương pháp động cho phép phân tích các quá trình điện hóa theo từng giai đoạn. Đây là một trong các phương pháp hữu hiệu để nghiên cứu các quá trình ăn mòn điện hóa xảy ra trên bề mặt phân chia pha màng sơn/kim loại. Tổng trở điện hóa là phương pháp hiện đại cho kết quả có độ tin cậy cao, có thể xác định được chính xác các thông số của màng sơn như: điện trở màng R_f, điện dung màng C_f. Đây là phương pháp nghiên cứu không phá hủy mẫu cho phép theo dõi quá trình suy giảm của màng sơn.

CHƯƠNG 3- KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

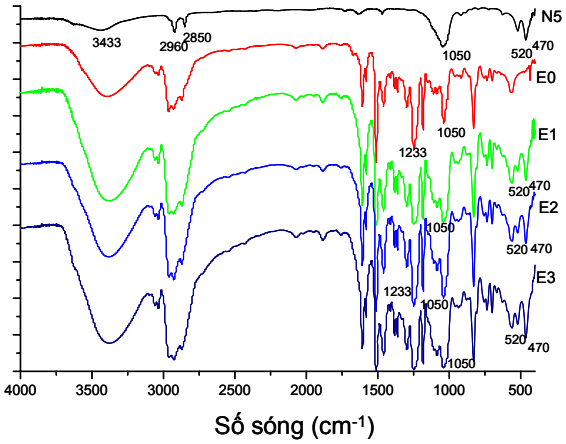
3.1. Epoxy clay nanocompozit

Hiệu ứng của clay trong vật liệu polyme được nghiên cứu trước hết trong nền epoxy. Epoxy clay nanocompozit chứa clay nanofil5 ở các nồng độ khác nhau được nghiên cứu chế tạo. Cấu trúc của clay epoxy nanocompozit được nghiên cứu bằng phổ hồng ngoại, phổ nhiễu xạ tia X và kính hiển vi điện tử quét. Các tính chất cơ lý của của nanocompozit dạng màng trên nền thép và dạng khối cũng được đánh giá.

Nồng độ của nanofil5 trong nhựa epoxy được khảo sát từ 0 đến 5,5% theo khối lượng. Các mẫu được ký hiệu là E0, E1, E2, E3 tương ứng với hàm lượng nanofil5 là 0, 1,5; 3,5 và 5,5%.

3.1.1. Cấu trúc epoxy clay nanocompozit

3.1.1.1. Phổ hồng ngoại



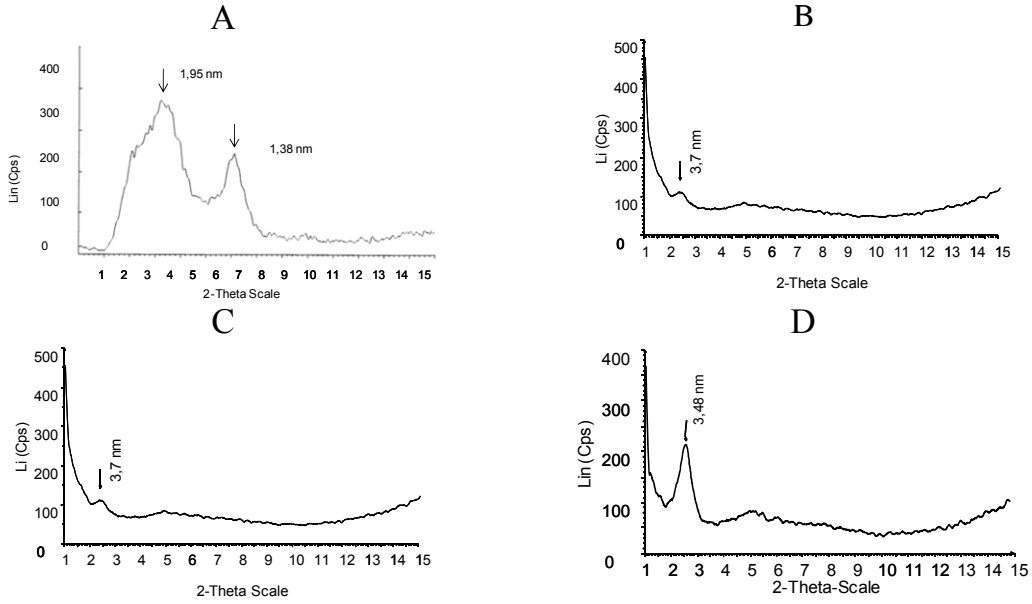
***Hình 3.1**: Phổ hồng ngoại của clay nanofil5, màng epoxy trắng và màng epoxy có chứa clay nanofil5 ở các nồng độ khác nhau*

Qua các pic đặc trưng của phổ hồng ngoại thu được (hình 3.1) cho thấy không có phản ứng hoá học xảy ra giữa nanofil5 và nền nhựa epoxy.

3.1.1.2. Phổ nhiễu xạ tia X

Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) được sử dụng để xác định khoảng cách lớp của clay trong nhựa epoxy (hình 3.2). So với phổ XRD của nanofil5 ban đầu, khoảng cách của các lớp clay trong màng epoxy là 1,78 nm và 3,57 nm, tăng 1,62–2,32 nm so với clay nanofil5. Điều này chứng tỏ rằng mạch polyme của nhựa epoxy đã chèn vào giữa các lớp clay của nanofil5, tạo ra cấu trúc mạng epoxy – clay nanofil5 xen lớp. Trên các phổ này còn cho thấy có các pic tương ứng với khoảng cách 1,78 nm nhưng rất yếu, cường độ của các pic này càng lớn khi nồng độ của nanofil5 trong màng epoxy càng lớn. Bên cạnh các phổ XRD còn lại cho thấy các pic chính ở vị trí tương ứng với các khoảng cách giữa các lớp clay trong nanofil5 tương ứng là 3,7; 3,57 và 3,48 nm và đồng thời cường độ pic tương ứng ở các vị trí này cũng lớn dần khi nồng độ nanofil5 tăng. Ở

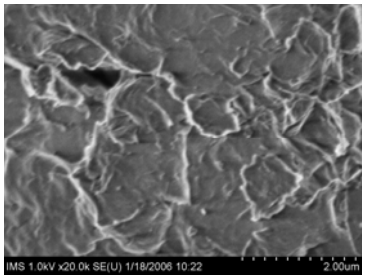
nồng độ nanofil5 khoảng 1,5% cường độ các pic rất thấp, với nồng độ này mẫu epoxy clay nanocompozit gần như đạt được cấu trúc tách lớp. Như vậy khi nồng độ nanofil5 tăng lên thì khoảng cách trung bình giữa các lớp clay của nanofil5 trong màng epoxy giảm dần. Điều này cho thấy với nồng độ nanofil5 càng thấp thì khả năng phân tán nhựa epoxy xen vào giữa các lớp clay trong nanofil5 càng dễ.



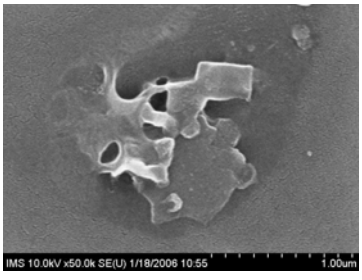
***Hình 3.2**: Phổ nhiễu xạ tia X của nanofil5(A), E1 (B), E2 (C), E3 (D)*

3.1.1.3. Hình thái học của epoxy clay nanocompozit

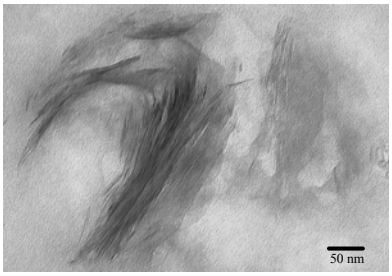
Hình thái học của mẫu nanofil5 và epoxy clay nanocompozit 3,5% nanofil5 được nghiên cứu bằng phương pháp SEM và TEM.



*Ảnh SEM của m*ẫu N5



*Ảnh SEM của m*ẫu E2



*Ảnh TEM của m*ẫu E2

3.1.2. Tính chất của epoxy clay nanocompozit

3.1.2.1. Tính chất cơ lý

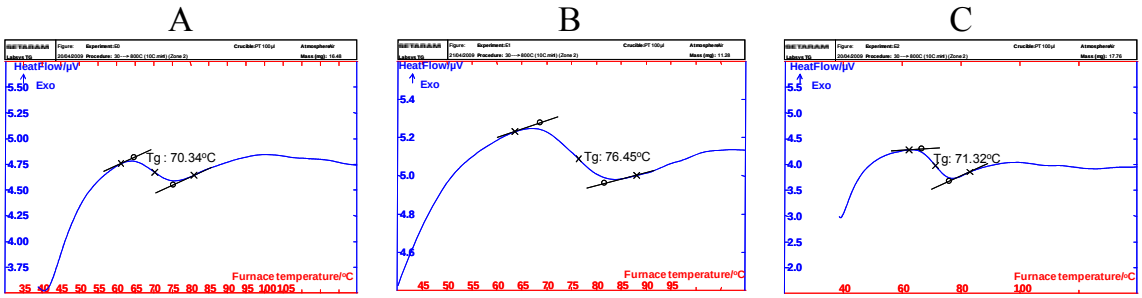
Độ bám dính và độ bền va đập của màng epoxy và epoxy clay nanocompozit có nồng độ nanofil khác nhau được xác định và trình bày trong bảng 3.1 dưới đây:

***Bảng 3.1**: Tính chất cơ lý của màng epoxy và epoxy clay nanocompozit có nồng độ nanofil5 khác nhau*

Mẫu	Hàm lượng N5 (%)	Độ bám dính (N/mm^2)	Độ bền va đập (kg.cm)	Độ bền uốn (mm)
E0	0	0,7	36	1
E1	1,5	1,8	190	1
E2	**3,5**	**2,0**	**200**	**1**
E3	5,5	1,2	190	1

Trên bảng 3.1 trình bày độ bền va đập của màng epoxy và epoxy clay nanocompozit với các nồng độ nanofil5 thay đổi từ 0-5,5%. Độ bền va đập của màng epoxy clay nanocompozit tăng lên đáng kể so với màng epoxy không có nanofil5. Nồng độ nanofil5 ở 3,5 % cho màng có độ bền va đập cao nhất đạt trên 200 kg.cm, tăng khoảng gấp 5 lần so với mẫu epoxy trắng. Tuy nhiên khi nồng độ nanofil5 là 5,5% thì độ bền va đập không tăng tuyến tính theo mà còn có xu hướng giảm một chút. Độ bám dính của màng epoxy và epoxy clay nanocompozit thay đổi theo nồng độ nanofil5. Độ bám dính của màng epoxy clay nanocompozit trên nền thép cũng phụ thuộc vào nồng độ nanofil5 tương tự như đối với độ bền va đập.

3.1.2.2. Tính chất nhiệt



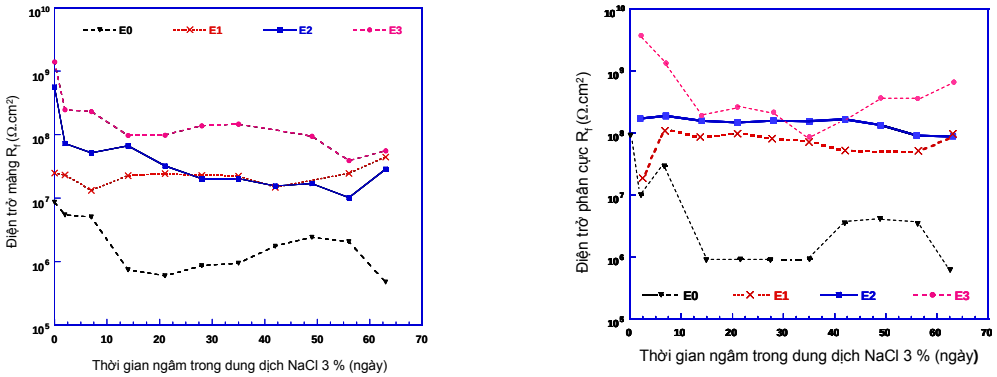
***Hình 3.3**: Giản đồ DSC của mẫu E0 (A), E1 (B), E2 (C)*

Ảnh hưởng của nanofil5 đến tính chất nhiệt của epoxy clay nanocompozit, các mẫu nhựa epoxy và epoxy clay nanocompozit được khảo sát bằng phương pháp phân tích nhiệt lượng vi sai quét (DSC) từ nhiệt độ 30-700^{o}C. Trên hình 3.3 là giản đồ DSC của mẫu epoxy, epoxy chứa 1,5% nanofil5 và epoxy chứa 3,5% nanofil5. Giản đồ DSC cho thấy nhiệt độ chuyển hoá thuỷ tinh của epoxy là 70,34^{o}C, của epoxy clay nanocompozit E1 là 76,45^{o}C, của E2 là 71,32^{o}C.

Như vậy nhiệt độ chuyển hoá thuỷ tinh của mẫu epoxy clay nanocompozit cao hơn so với của mẫu epoxy trắng. Nguyên nhân là do các thanh clay phân tán trong mạng lưới nhựa epoxy dưới dạng kích thước nano làm giảm ngăn cản quá trình truyền nhiệt trong nhựa epoxy và các dao động nhiệt của các mạch polyme. Mẫu E1 là mẫu có nhiệt độ chuyển hoá thuỷ tinh cao nhất, điều này chứng tỏ rằng mẫu E1 có cấu trúc chặt chẽ hơn cả. Điều này cũng phù hợp với kết quả phân tích cấu trúc.

3.1.2.3 Khảo sát tính chất che chắn bằng phổ tổng trở

Từ phổ tổng trở các thông số: điện trở màng (R_f), điện trở phân cực (R_p) và tần số Breakpoint (f_b) được xác định để đánh giá quá trình suy giảm của màng epoxy clay nanocompozit.



***Hình 3.4**: Sự biến đổi giá trị điện trở màng, điện trở phân cực của các mẫu theo thời gian ngâm trong dung dịch NaCl 3%*

Kết quả trên hình 3.4 cho thấy ngay thời điểm ban đầu, sau 1 giờ ngâm, điện trở màng R_f của các mẫu sơn chứa clay E1, E2, E3 cao hơn gấp nhiều lần

so với mẫu trắng E0 (R_f của E3 lớn hơn E0 160 lần, E2 hơn E0 gần 70 lần). Các kết quả này cho thấy sự có mặt của clay nanofil5 đã tăng đáng kể khả năng che chắn của màng epoxy. Sau 60 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3% thì điện trở màng của E0 giảm rõ rệt, chỉ còn $9,4.10^5$ $\Omega.cm^2$. Trong khi các mẫu chứa clay R_f vẫn giữ ở mức cao > 10^7 $\Omega.cm^2$. Điện trở màng là một thông số đặt trưng cho khả năng bảo vệ màng epoxy clay nanocompozit dưới tác dụng của môi trường xâm thực. Màng sơn được xem là có khả năng bảo vệ chống ăn mòn tuyệt vời khi R_f lớn hơn 10^9 $\Omega.cm^2$, khi $10^6<R_f<10^9$ $\Omega.cm^2$ thì màng sơn có khả năng bảo vệ kim loại không bị ăn mòn, còn khi R_f nhỏ hơn 10^6 $\Omega.cm^2$ thì màng sơn đã hỏng, không còn khả năng bảo vệ chống ăn mòn. So sánh các mẫu có nồng độ clay nanofil5 khác nhau ta thấy điện trở màng phụ thuộc nồng độ clay, trong ba nồng độ clay khảo sát, nồng độ 5% cho giá trị điện trở màng cao nhất.

Tương tự với giá trị điện trở phân cực, sau 2 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3% điện trở phân cực R_p của các mẫu sơn chứa clay nanofil5 E2, E3 cao hơn hẳn của mẫu trắng E0, không có clay, điện trở phân cực của mẫu E1 không cao hơn nhiều điện trở phân cực của mẫu E0. Điện trở phân cực của mẫu E0 giảm rõ rệt sau 14 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3%, sau 63 ngày ngâm chỉ còn $5,4.10^5\Omega.cm^2$. Giá trị điện trở phân cực của mẫu E0 thấp hơn các mẫu có clay nanofil5 hàng trăm lần. Với các nồng độ clay khảo sát thì ở nồng độ 3,5% điện trở phân cực tương đối cao (khoảng $1,60.10^8$ $\Omega.cm^2$ sau khi ngâm hơn 40 ngày trong dung dịch NaCl 3%) và giữ ổn định trong khoảng thời gian dài.

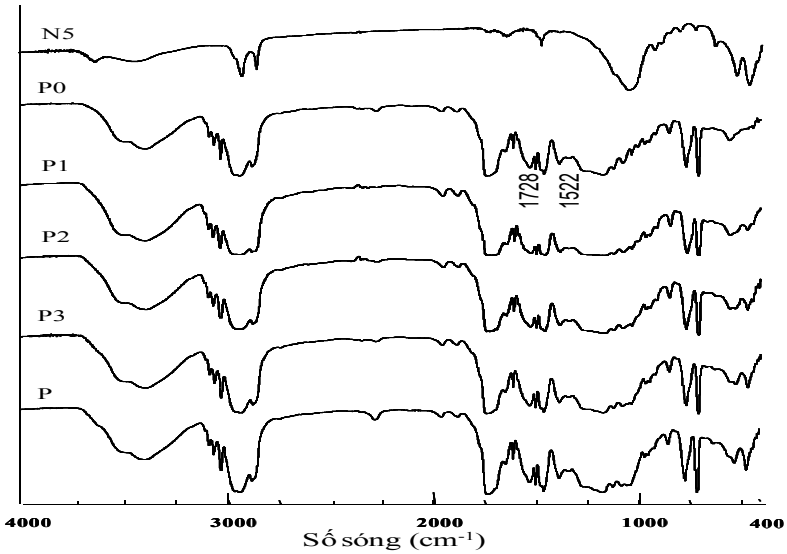
Các kết quả trên cho thấy sự có mặt của clay nanofil5 đã làm tăng khả năng che chắn của màng epoxy clay nanocompozit.

3.2. Polyuretan clay nanocompozit

Ảnh hưởng của clay nanofil5 đến tính chất cơ lý, nhiệt và tính chất che chắn của polyuretan clay nanocompozit được nghiên cứu trong phần này. Đối với hiệu ứng che chắn, khả năng che chắn chịu tử ngoại được nghiên cứu cùng với hiệu ứng che chắn bảo vệ chống ăn mòn.

3.2.1 Cấu trúc polyuretan clay nanocompozit

3.2.1.1. Phổ hồng ngoại



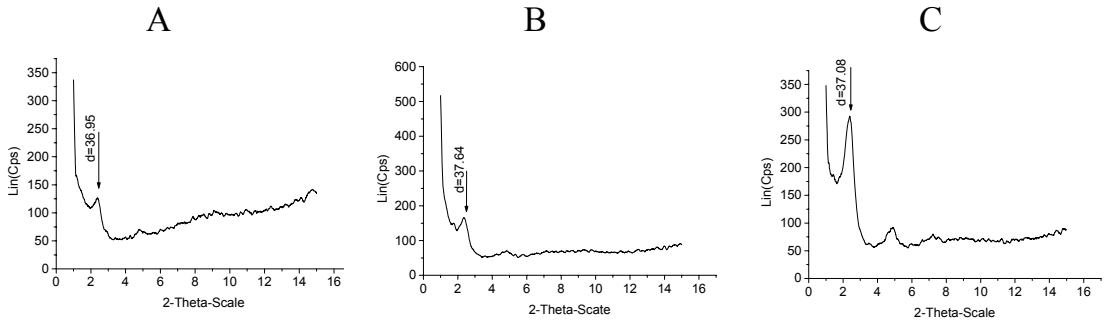
***Hình 3.5**: Phổ hồng ngoại của màng polyuretan không chứa clay và màng polyuretan với các nồng độ clay nanofil5 khác nhau*

Hình 3.5 trình bày phổ hồng ngoại của clay nanofil5, màng polyuretan không chứa clay (P0) và màng polyuretan với các nồng độ clay nanofil5 khác nhau 1,5; 3; 4,5; 5,5 % (P1, P2, P3, P4). Trên phổ hồng ngoại của clay nanofil5 có các pic dao động đặc trưng tại 1043 cm^{-1} của liên kết Si-O, 461 cm^{-1} là của Mg-O và pic 2850 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm $–CH_3$, 2921 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm $–CH_2$. Trên phổ hồng ngoại của màng polyuretan chứa clay có các pic đặc trưng cho các nhóm chức của màng polyuretan như tại 3399 cm^{-1} là của nhóm –OH, 1728 cm^{-1} là của nhóm –CO, 1522 cm^{-1} là của nhóm –CN, 2933 cm^{-1}, 2873 cm^{-1} là của nhóm - CH_3, $–CH_2$, ngoài ra còn có các pic 463 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết Mg-O. Từ phổ hồng ngoại cho thấy không có phản ứng hoá học xảy ra giữa nanofil5 và polyuretan

3.2.1.2. Phổ nhiễu xạ tia X của polyuretan clay nanocompozit

Khoảng cách lớp của clay được xác định bằng phổ nhiễu xạ tia X, phổ XRD của màng polyuretan chứa clay đều có pic tương ứng với khoảng cách lớp là 3,7 nm, cường độ của pic này tăng khi nồng độ clay tăng từ 1,5% lên 5,5%.

Khoảng cách lớp trong clay nanofil5 là 1,38 nm và 1,95 nm, trong đó khoảng cách lớp 1,38 nm tương ứng với khoảng các lớp của clay ban đầu và 1,95 tương ứng với khoảng cách lớp của clay hữu cơ. Như vậy so với clay nanofil5, khoảng cách lớp trong clay đã tăng khoảng 1,75 nm. Điều này chứng tỏ rằng mạch polyme của nhựa polyuretan đã chèn vào giữa các lớp silicat của clay nanofil5. Cấu trúc mạng polyuretan clay nanocompozit thu được ở dạng nanocompozit xen lớp.

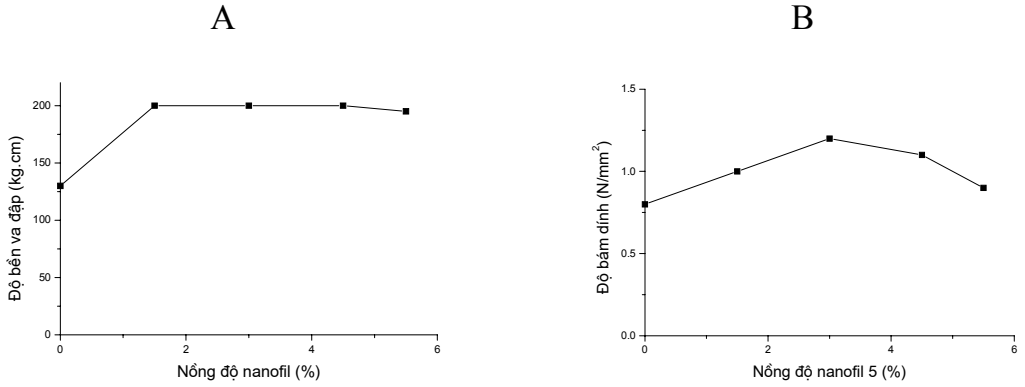


***Hình 3.6**: Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu P1 (A), P2 (B), P4 (C)*

3.2.2 Tính chất của polyuretan clay nanocompozit

3.2.2.1. Tính chất cơ lý

Trên hình 3.6 là đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc vào nồng độ nanofil5 của độ bền va đập và độ bám dính của màng polyuretan clay nanocompozit trên nền thép.



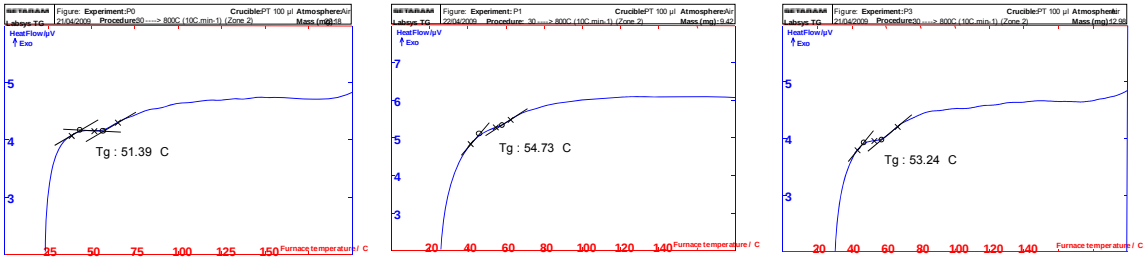
***Hình 3.6**: Tính chất cơ lý của màng polyuretan clay nanocompozit, A độ bền va đập, B độ bám dính*

Sự có mặt của nanofil5 trong polyuretan clay nanocompozit đã làm tăng độ bền va đập của màng lên rất nhiều. Với màng polyuretan độ bền va đập là 160 kg.cm, Nồng độ nanofil5 là 1,5% đã làm tăng độ bền va đập lên trên 200 kg.cm. Khi hàm lượng nanofil5 trên 4,5% độ bền va đập của màng có giảm đi một chút nhưng vẫn cao hơn so với mẫu polyuretan trắng. Độ bám dính của màng polyuretan clay nanocompozit tăng lên khi nồng độ nanofil5 tăng đến khoảng 3% sau đó độ bám dính lại giảm khi nồng độ nanofil5 tiếp tục tăng.

3.2.2.2. Tính chất nhiệt

Tính chất nhiệt của polyuretan và polyuretan clay nanocompozit được nghiên cứu bằng phương pháp DSC (hình 3.7). Giản đồ DSC của các mẫu polyuretan và polyuretan clay nanocompozit chứa 1,5 và 3% nanofil5 cho thấy nhiệt độ chuyển hoá thuỷ tinh của polyuretan là 51,39 ^{o}C, P1 chứa 1,5% có nhiệt độ chuyển hoá thuỷ tinh là 54,73 ^{o}C, tăng 3,34 ^{o}C so với mẫu trắng, mẫu P2 chứa 3% nanofil5 nhiệt độ chuyển hoá thuỷ tinh là 53,24 ^{o}C tăng 1,85 ^{o}C so với mẫu trắng nhưng lại giảm 1,49 ^{o}C so với mẫu P1. Sự có mặt của nanofil5 trong polyuretan clay nanocompozit đã làm thay đổi nhiệt độ chuyển hoá thuỷ tinh của polyuretan clay nanocompozit. Với nồng độ clay 1,5% cho polyme clay nanocompozit có cấu trúc chặt chẽ hơn và có nhiệt độ chuyển hoá thuỷ tinh cao hơn.

A B C



Hình 3.7*: Giản đồ DSC của P0 (A), P1 (B), P2 (C)*

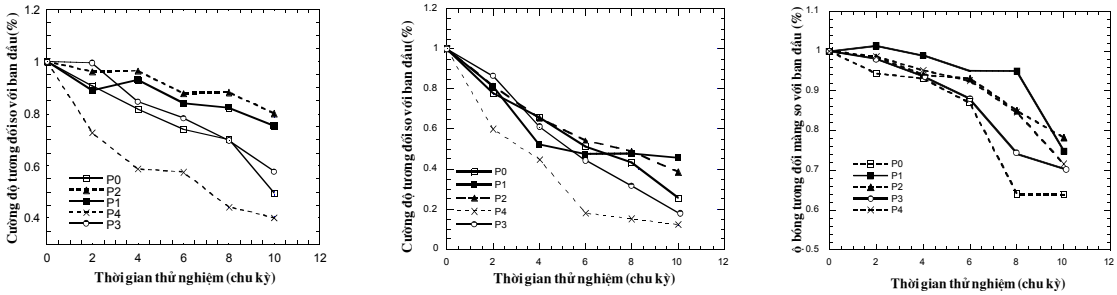
3.2.2.3. Tính chất che chắn

Ảnh hưởng của clay nanofil5 đến tính chất che chắn của màng polyuretan được nghiên cứu thông qua đánh giá khả năng bảo vệ chống ăn mòn và độ bền tử ngoại màng polyuretan chứa clay ở các nồng độ khác nhau.

a/ Tính chất che chắn bức xạ tử ngoại

Khả năng che chắn tử ngoại của các thanh clay được đánh giá bằng theo dõi sự suy giảm tính chất của màng được bằng phổ hồng ngoại, đo độ bóng và kính hiển vi điện quét khi chiếu các tia bức xạ tử ngoại lên bề mặt các mẫu.

A B C



Hình 3.8*: Sự suy giảm cường độ pic nhóm CH2(A), nhóm CN(B) và độ bóng(C)*

Để đánh giá sự biến đổi trong cấu trúc của polyuretan clay nanocompozit dưới tác động của bức xạ tử ngoại, cường độ hấp thụ của các pic đặc trưng cho nhóm $–CH_2$, –CN được xác định trong thời gian thử nghiệm. Sự biến đổi cấu trúc này là do tác động của bức xạ tử ngoại gây ra qua quá trình oxi hóa quang làm gẫy liên kết C-H tạo ra các sản phẩm oxi hóa chủ yếu là hydroperoxid, ancol…

Qua việc theo dõi sự biến đổi cường độ của các pic đặc trưng của phổ hồng ngoại cho thấy clay hữu cơ nanofil5 có tác dụng che chắn làm giảm khả năng suy giảm của màng polyuretan. Khả năng che chắn tốt nhất ứng với hàm lượng nanofil5 khoảng 1,5-3%.

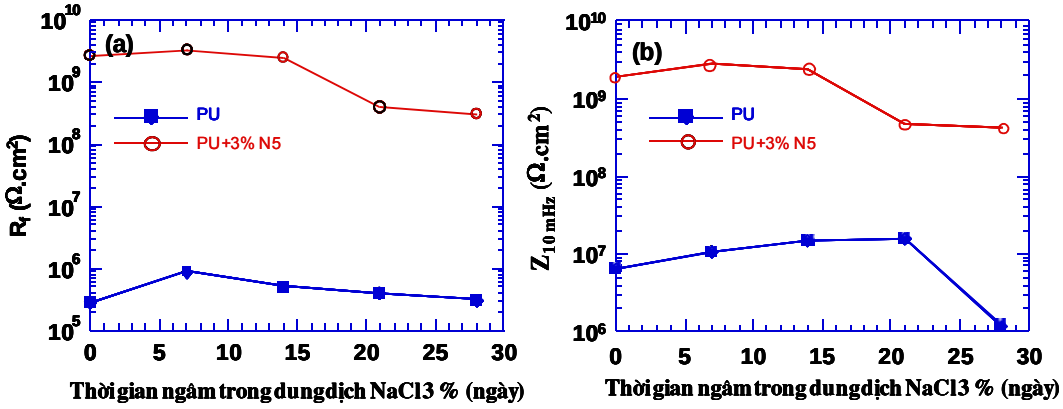
Đồng thời với việc theo dõi sự biến đổi cấu trúc của polyuretan clay nanocompozit dưới tác động của bức xạ tử ngoại bằng phổ hồng ngoại, độ bóng cũng được đo theo thời gian thử nghiệm. Sự thay đổi độ bóng của polyuretan clay nanocompozit trong thời gian thử nghiệm tử ngoại được trình bày trên hình

Độ bóng của tất cả các polyuretan clay nanocompozit đều giảm theo chu kỳ thử nghiệm tử nghiệm. Tuy nhiên tốc độ giảm độ bóng ở các nồng độ clay khác nhau. Tốc độ giảm theo thứ tự: P0>P3>P4>P1>P2. Các kết quả đo độ bóng cũng phù hợp với kết quả phân tích bằng hồng ngoại.

b/ Tính chất che chắn bảo vệ chống ăn mòn

Nồng độ 3% nanofil5 trong polyuretan được lựa chọn để nghiên cứu tác dụng của clay nanofil5 đến khả năng bảo vệ chống ăn mòn của các màng polyuretan clay nanocompozit. Khả năng bảo vệ chống ăn mòn của polyuretan clay nanocompozit được xác định bằng phương pháp tổng trở điện hoá. Phổ tổng trở của các polyuretan clay nanocompozit đo sau 14 ngày và 28 ngâm trong dung dịch NaCl 3 % được trình bày trên hình:

Từ phổ trở các giá trị điện trở màng R_f và modul tổng trở tại tần số thấp 10 mHz (Z_{10mHz}) được xác định để theo dõi sự suy giảm tính chất của polyuretan clay nanocompozit theo thời gian ngâm trong dung dịch NaCl 3%. Điện trở màng polyuretan clay nanocompozit là điện trở tạo bởi chất điện li ngấm vào các lỗ rỗ của màng polyuretan clay nanocompozit, do đó cho thông tin về màng polyuretan clay nanocompozit, còn modul tổng trở tại tần số thấp 10 mHz cho các thông tin về quá trình ăn mòn trên bề mặt thép tương đương với giá trị điện trở phân cực.



***Hình 3.9**: Sự thay đổi điện trở màng (a) và modul tổng trở ở tần số 10 mHz của màng polyuretan trắng và màng polyuretan chứa 3 % clay nanofil5*

Sự thay đổi điện trở màng cho thấy, khi bắt đầu ngâm trong dung dịch NaCl 3% giá trị điện trở màng của polyuretan chứa 3% nanofil5 cao gấp hơn 1000 lần polyuretan. Sự tăng giá trị điện trở màng khi có mặt clay có thể được giải thích do sự phân tán clay trong màng. Các cấu trúc lá của clay có tác dụng che chắn nên tăng khả năng che chắn của màng. Theo thời gian ngâm giá trị điện trở màng của cả hai mẫu đều giảm nhẹ theo thời gian ngâm. Sau 28 ngày ngâm, giá trị điện trở màng của màng polyuretan chứa 3% nanofil5 vẫn giữ ở mức rất cao (trên 3.10^8 $\Omega.cm^2$), trong khi với mẫu polyuretan giá trị điện trở màng rất thấp (thấp hơn 3.10^5 $\Omega.cm^2$).

Tương tự với giá trị modul tổng trở tại 10 mHz ta cũng thấy giá trị này của màng polyuretan chứa 3% nanofil5 cao hơn của màng polyuretan khoảng trên 100 lần. Sau 21 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3% giá trị Z_{10mHz} của polyuretan chứa 3% nanofil5 giảm nhẹ trong khi với mẫu polyuretan, giá trị này giảm rõ rệt.

Các kết quả thu được từ đo tổng trở điện hóa cho thấy, màng clay polyuretan nanocompozit trên cơ sở nanofil5 ở nồng độ 3% có khả năng bảo vệ chống ăn mòn theo cơ chế che chắn cao hơn hẳn màng polyuretan trắng không chứa clay.

3.3. Cao su nitril clay nanocompozit

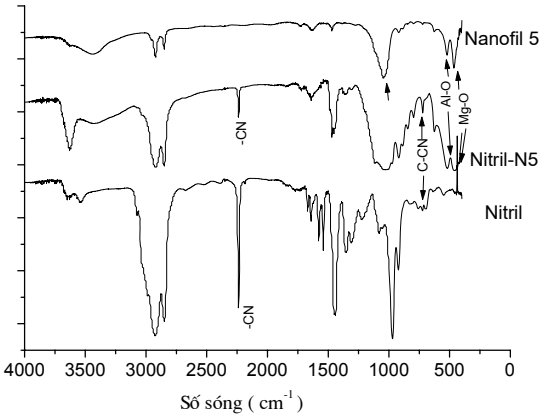
Để khảo sát hiệu ứng gia cường trong polyme dạng khối, cao su nitril là polyme phân cực được lựa chọn. Nồng độ của nanofil5 trong cao su nitril được khảo sát từ 0 đến 5,5 % theo khối lượng. Các mẫu được ký hiệu là N0, N1, N2, N3, N4 tương ứng với hàm lượng nanofil5 là 0, 1,5; 3,5; 4,5 và 5,5 %.

3.3.1. Cấu trúc cao su nitril clay nanocompozit

3.3.1.1. Phổ hồng ngoại

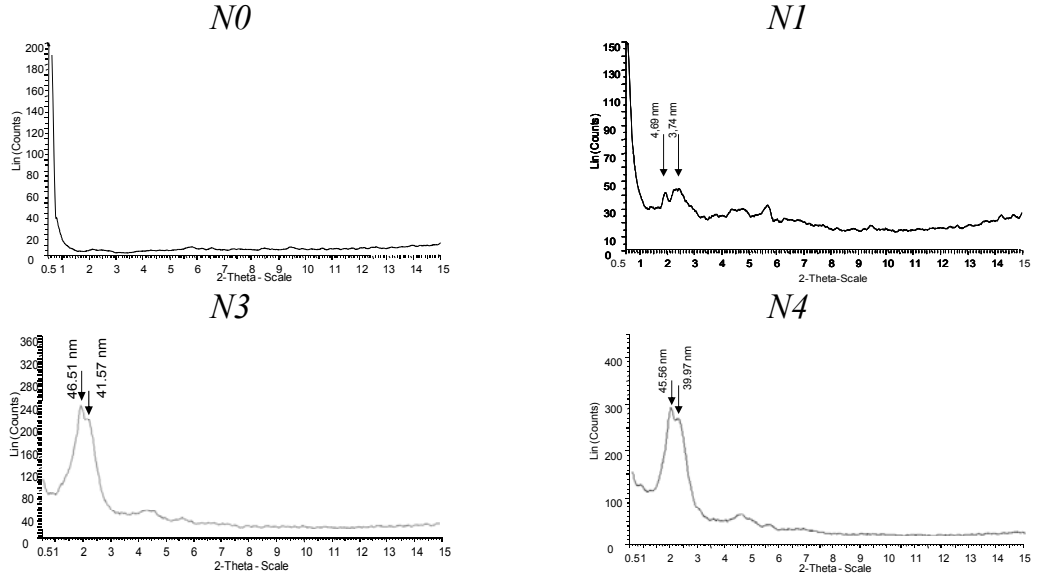
Trên hình 3.10 là phổ hồng ngoại của cao su nitril, nanofil5, cao su nitril có chứa 3,5 % nanofil 5. Ta thấy trên phổ của cao su nitril có các pic dao động ở 2237 cm^{-1} tương ứng với dao động của nhóm –CN; pic 2922 cm^{-1} tương ứng với nhóm hydrocacbon $–CH_3$; pic 970 cm^{-1} tương ứng với nhóm –CH=CH- của

phân tử cao su nitril. Phổ hồng ngoại đã chứng tỏ sự có mặt của nanofil5 trong cao su nitril và giữa cao su nitril và nanofil5 không có các phản ứng hoá học với nhau.



***Hình 3.10**: Phổ FTIR của N5, cao su nitril, cao su nitril clay nanocompozit*

3.3.1.2. Phổ nhiễu xạ tia X



***Hình 3.11**: Phổ nhiễu xạ tia X của N0, N1, N3, N4*

Phổ nhiễu xạ tia X của cao su nitril clay nanocompozit chứa 1,5% nanofil5 cho thấy không xuất hiện các pic ở các vị trí phản xạ ở góc 2θ là 7^0 và $4{,}4^0$ của nanofil5 ban đầu, không thu được được các pic phản xạ của phổ nhiễu xạ tia X và như vậy có thể coi các thanh clay phân tán ở dạng tách lớp.

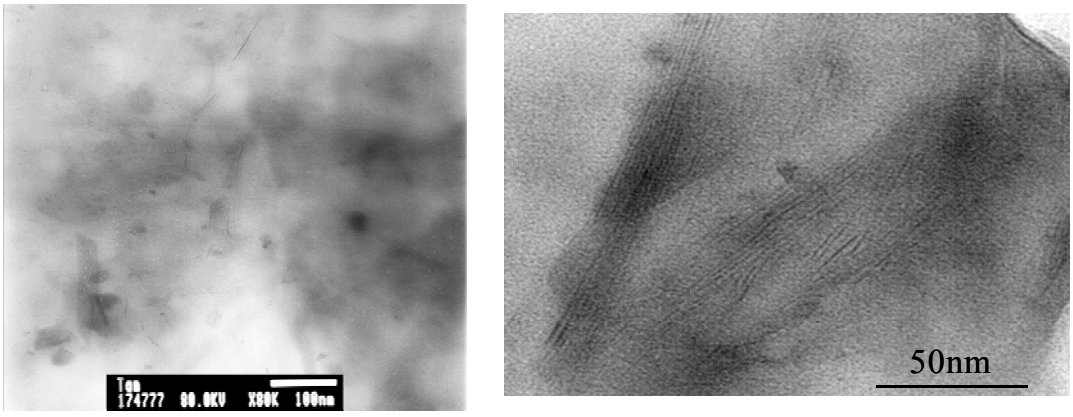
Khi nồng độ nanofil5 tăng lên 3,5%, khoảng cách lớp là 3,74 nm và 4,69 nm. So với khoảng cách lớp ban đầu của nanofil5 là 1,38 nm và 1,95 nm thì khoảng cách lớp đã tăng lên hơn gấp 2 lần. Như vậy, mạch phân tử của cao su nitril cũng chèn vào khoảng cách giữa các lớp clay làm tăng khoảng cách giữa các lớp.

Phổ XRD của cao su nitril clay nanocompozit chứa 4,5% và 5,5% nanofil5 trên hình cho thấy khoảng cách giữa các lớp trong clay cũng trong khoảng 3,74 nm và 4,69 nm. Tuy nhiên so với nồng độ nanofil5 ở 3,5% cường độ pic tương ứng với khoảng cách lớp là 3,74 nm và 4,69 nm là rất nhỏ điều đó cho thấy rằng cũng đã có một phần clay được mạch cao su xen lớp vào với khoảng cách lớn hơn. Khi nồng độ clay tăng đến 5,5% ta thấy chỉ có pic tương ứng với khoảng cách 3,74 và 4,69 nm. Điều này cho thấy ở nồng độ 5,5%, nanofil5 có thể phân tán trong cao su nitril tạo thành mạng lưới polyme clay nanocompozit.

Như vậy, với hàm lượng nanofil5 trong khoảng 5,5% cho phép chế tạo cao su nitril ở dạng xen lớp.

3.3.1.3. Hình thái học của cao su nitril clay nanocompozit

Ảnh TEM của cao su nitril clay nanocompozit chứa 3,5% nanofil5 cho thấy các cấu trúc sợi và cấu trúc dạng tấm của các thanh clay được trình bày trên hình. Các kết quả chụp TEM đã khẳng định cấu trúc xen lớp xác định bằng phổ nhiễu xạ tia X.



***Hình 3.12**: Ảnh TEM cao su nitril chứa 3,5% nanofil5*

3.3.2. Tính chất cơ lý của cao su nitril clay nanocompozit

3.3.2.1. Ảnh hưởng của hàm lượng clay nanofil5 đến tính chất cơ lý của cao su nitril clay nanocompozit

Để khảo sát ảnh hưởng của clay hữu cơ lên tính chất cơ lý của cao su nitril có hàm lượng thay đổi nanofil5 theo các tỉ lệ 1,5%; 3,5%; 4,5% ; 5,5 % . Tính chất cơ lý của cao su nitril và cao su nitril clay nanocompozit được khảo sát thông qua việc đo độ bền kéo đứt.

***Bảng 3.2**: tính chất cơ lý của cao su nitril clay nanocompozit với hàm lượng nanofil5 khác nhau*

Mẫu	Modul đàn hồi (MPa)	Độ bền kéo đứt (MPa)	Độ giãn dài khi đứt (%)
N0	0,62	9,5	1242
N1	2,73	12,4	1224
N2	2,3	17,8	1547
N3	**2,2**	**20,2**	**1603**
N4	4,7	18,7	1490

Trên bảng là các tính chất cơ lý của cao su nitril và cao su nitril clay nanocompozit như modul đàn hồi, độ giãn dài tại điểm lực kéo lớn nhất, cường độ lực kéo tại điểm đứt, độ giãn dài khi đứt, năng lượng cần thiết để kéo đứt mẫu, cường độ lực kéo lớn nhất.

Đối với modul đàn hồi, khi nồng độ nanofil5 tăng thì modul đàn hồi cũng tăng, trong khoảng 1,5-4,5% modul đàn hồi tăng nhưng biến đổi không nhiều. Khi hàm lượng nanofil5 tăng khoảng trên 5,5% modul đàn hồi tăng hơn hẳn so với cao su và cao su chứa nanofil5 hàm lượng thấp (nhỏ hơn 4,5%).

Từ đồ thị ta thấy độ bền kéo đứt cũng như độ giãn dài tương đối có xu hướng tăng dần theo hàm lượng clay. Hàm lượng clay thay đổi trong khoảng từ 1-5,5% thì độ bền kéo đứt luôn tăng dần và đạt cực đại tại hàm lượng clay là 4,5% (20,2 Mpa) tăng 112%. Khi hàm lượng clay lớn hơn 4,5% thì độ bền kéo đứt lại có xu hướng giảm, tuy nhiên vẫn đạt giá trị cao (18,7 MPa ở hàm lượng

5,5% clay tăng 197% so với ban đầu). Độ giãn dài khi đứt của cao su clay nanocompozit cũng đạt giá trị lớn nhất tương ứng với hàm lượng nanofil5 khoảng 4,5% (1603%) tăng 29%.

3.3.1.2. So sánh hiệu ứng gia cường của nanofil5 với chất độn gia cường SiO_2

Để so sánh hiệu ứng của clay hữu cơ với hiệu ứng của chất gia cường khác đến tính chất cơ lý của cao su nitril, chúng tôi khảo sát và so sánh tính chất của cao su nitril chứa nanofil5 với tính chất của cao su nitril chứa chất độn Pecasil là loại SiO_2 siêu mịn và có tính chất gia cường cao mới giới thiệu và áp dụng trong công nghệ cao su hiện nay. Trước hết quan hệ giữa hàm lượng SiO_2 và tính chất cơ lý được khảo sát trong vật liệu cao su nitril.

a. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng SiO_2 lên tính chất cơ lý của cao su nitril

Để khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng chất độn SiO_2 lên tính chất của cao su nitril ta tiến hành tạo mẫu với điều kiện giữ nguyên các yếu tố của vật liệu, thành phần phụ gia khác cũng như điều kiện gia công, mà chỉ thay đổi hàm lượng chất độn SiO_2 với tỉ lệ đối với cao su nitril lần lượt là 0%; 10%; 20%; 30%, tương ứng với các mẫu là N0; NS1; NS2 và NS3

***Bảng 3.3**: Tính chất cơ lý của cao su nitril chứa SiO_2 ở các nồng độ khác nhau*

Mẫu	Modul đàn hồi (Mpa)	Độ bền kéo đứt (MPa)	Độ giãn dài khi đứt (%)
N0	0,62	9,5	1242
NS1	2,1	15,8	1333
NS2	-	20,4	1305
NS3	2,67	22	1215

Độ bền kéo đứt của cao su nitril chứa oxit silic tăng dần khi hàm lượng oxit silic tăng và đạt giá trị độ bền kéo cao nhất ứng với nồng độ oxit silic

khoảng 30%, tuy nhiên độ giãn dài khi đứt chỉ đạt được giá trị cực đại ứng với nồng độ oxit silic khoảng 10%.

Giá trị độ bền kéo lớn nhất đạt được là 22 MPa (tăng khoảng 131% so với mẫu trắng) tương ứng với nồng độ oxit silic khoảng 30%. Giá trị độ giãn dài lớn nhất đạt được là 1333% (tăng khoảng 7,3% so với mẫu trắng) ứng với nồng độ oxit silic 10%.

b. So sánh tính chất của cao su nitril clay nanocompozit với cao su nitril có chất độn gia cường

Tính chất cơ lý của cao su clay nanocompozit so với cao su có chất độn gia cường SiO_2. Độ bền kéo đạt giá trị lớn nhất của cao su nitril chứa khoảng 4,5% nanofil5 đạt được là 20,2 MPa, độ bền kéo của cao su nitril chứa 30% oxit silic đạt được là 22 MPa cao hơn so với giá trị lớn nhất của cao su nitril clay nanocompozit khoảng 2 MPa tương đương khoảng 10%.

Độ giãn dài khi đứt của cao su nitril cao su nitril chứa khoảng 4,5% nanofil5 đạt được là 1603%, độ giãn dài khi đứt của cao su nitril oxit silic đạt được là 1333% ứng với nồng độ oxit silic khoảng 10% thấp hơn so với độ giãn dài của cao su nitril clay nanocompozit khoảng 20%.

Cả hai loại vật liệu oxit silic và nanofil5 đều cho khả năng gia cường cho cao su nitril rất cao. Tuy nhiên nồng độ sử dụng của chúng lại khác nhau rất nhiều, lượng oxit silic cần sử dụng cao gấp 6 lần so với nanofil5.

Như vậy chỉ với một hàm lượng nanofil5 thấp khoảng 4,5% cho phép tạo ra vật liệu cao su nitril clay nanocompozit có tính chất cơ lý cao hơn tính chất của vật liệu cao su nitril chứa oxit silic gia cường ở 20-30%.

3.3.3. Tính chất nhiệt

3.3.3.1. Các kết quả khảo sát TGA của cao su nitril và cao su nitril clay nanocompozit

Tính chất nhiệt của cao su nitril ban đầu và cao su nitril chứa nanofil5 ở các nồng độ khác nhau được đánh giá bằng đo TGA, khoảng nhiệt độ khảo sát từ 25-700^{o}C.

***Bảng 3.4**: Nhiệt độ phân huỷ của cao su nitril và cao su nitril clay nanocompozit*

Mẫu	Nhiệt độ bắt đầu phân huỷ (^oC)	Nhiệt độ kết thúc quá trình phân huỷ mạnh (^oC)	Tổn hao khối lượng trong khoảng nhiệt độ bắt đầu phân huỷ và kết thúc phân huỷ (%)
Nanofil5	200	400	26,3
N0	280	590	77,8
N1	295	580	70,5
N2	360	670	73,3
N3	340	670	70,8

Đối với nanofil5 khoảng nhiệt độ bắt đầu phân huỷ và kết thúc quá trình phân huỷ mạnh xảy ra trong khoảng nhiệt độ từ 200^{o}C-400^{o}C, đây là quá trình phân huỷ các chất hữu cơ có trong nanofil5. Khối lượng tổn hao khoảng 26,3% là khối lượng chất hữu cơ có mặt trong nanofil5. Quá trình tiếp theo là quá trình mất nhóm hydroxyl trong clay.

Cao su nitril có nhiệt độ bắt đầu phân huỷ là 280^{o}C, cao su nitril clay nanocompozit nhiệt độ bắt đầu phân huỷ của các mẫu có nồng độ 1,5% (N1), 3,5% (N2), và 4,5% (N3) tương ứng là 295^{o}C, 360^{o}C và 340^{o}C. Nhiệt độ kết thúc quá trình phân huỷ mạnh của cao su nitril là 590^{o}C, của các mẫu cao su nitril clay nanocompozit N1, N2 và N3 là 580^{o}C, 670^{o}C và 670^{o}C. Khối lượng suy giảm nhiệt độ trong khoảng nhiệt độ bắt đầu phân huỷ và nhiệt độ kết thúc quá trình phân huỷ mạnh của các mẫu cao su nitril clay nanocompozit N1, N2 và N3 tương ứng là 70%, 73% và 70,8% thấp hơn hẳn so với của cao su nitril là 77,8%.

Như vậy, cao su nitril clay nanocompozit có độ bền nhiệt cao hơn rất nhiều so với cao su nitril ban đầu.

3.3.2.2. Các kết quả khảo sát DSC của cao su nitril và cao su nitril clay nanocompozit

Nhiệt độ chuyển hoá thuỷ tinh của cao su nitril và cao su nitril clay nanocompozit được khảo sát bằng phương pháp đo DSC, quá trình đo diễn ra từ -110^{o}C đến 25^{o}C.

Giản đồ DSC của cao su nitril clay nanocompozit chứa 1,5% nanofil5 cho thấy nhiệt độ chuyển hoá thuỷ tinh khoảng 0^{o}C. Như vậy so với cao su nitril nhiệt độ chuyển hoá thuỷ tinh của cao su nitril clay nanocompozit đã tăng lên khoảng hơn 10^{o}C.

Giản đồ DSC của cao su nitril clay nanocompozit chứa 3,5% nanofil5 cho thấy điểm chuyển hóa trạng thái thủy tinh của vật liệu chỉ dịch chuyển chút ít sang nhiệt độ T_g= -11,99^{o}C.

Như vậy đối với hàm lượng nanofil5 thấp là 1,5%, nhiệt độ chuyển hoá thuỷ tinh của cao su clay nanocompozit tăng khoảng 10^{o}C, khi tăng nồng độ hơn nữa nhiệt độ chuyển hoá thuỷ tinh lại không tăng so với cao su nitril. Hành vi biến đổi nhiệt độ chuyển hoá thuỷ tinh cũng phù hợp với việc suy giảm khối lượng của vật liệu đã xét ở phần trên. Căn cứ vào phổ XRD có thể cho thấy việc phân tán các thanh clay trong cấu trúc của cao su nitril có liên quan đến tính chất nhiệt.

KẾT LUẬN

1. Ba loại polyme phân cực được nghiên cứu là epoxy, polyuretan và cao su nitril đều có khả năng tương hợp và chèn vào khoảng cách lớp của clay hữu cơ nanofil5 tạo nên mạng lưới polyme clay nanocompozit xen lớp.

2. Tính chất của epoxy clay nanocompozit trên cơ sở nanofil5 được nâng cao đáng kể so với tính chất của nhựa epoxy ban đầu như tính chất cơ lý độ bám dính tăng gấp 3 lần và độ bền va đập tăng gấp 4 lần so với nhựa epoxy ban đầu. Giá trị điện trở màng đặc trưng cho khả năng bảo vệ chống ăn mòn tăng khoảng 100 lần. Kết quả thu được cho thấy chỉ với một hàm lượng nhỏ nanofil5 khoảng 3,5% đã cho phép chế tạo được vật liệu epoxy clay nanocompozit có tính chất vượt trội so với epoxy ban đầu.

3. Chỉ với một hàm lượng nhỏ nanofil5 khoảng 3% đã cho phép chế tạo được vật liệu polyuretan clay nanocompozit có tính chất vượt trội so với polyuretan ban đầu: độ bền va đập và độ bám dính tăng khoảng 30%, khả năng bảo vệ chống ăn mòn của màng tăng đáng kể, tăng khả năng che chắn với tia tử ngoại.

4. Nanofil5 có khả năng gia cường tính chất cơ lý cho cao su nitril, với khoảng 4,5% nanofil5 có thể làm tăng tính chất cơ lý của cao su nitril lên khoảng 112% và độ giãn dài khi đứt lên khoảng 29%. Nanofil5 với nồng độ rất nhỏ 3,5-4,5% có khả năng gia cường tương đương với những chất độn gia cường đặc biệt như oxit silic ở dạng siêu mịn nhưng phải sử dụng với hàm lượng cao hơn gấp 6 lần nanofil5. Bên cạnh tính chất cơ lý, tính chất nhiệt cũng được cải thiện do clay nanofil5 được phân tán ở dạng tách lớp trong cao su nitril. Như vậy với clay hữu cơ nanofil5 có thể chế tạo cao su nitril clay nanocompozit có các tính chất cơ lý và nhiệt tốt