

# VẬT LIỆU NANOCOMPOZIT TRÊN CƠ SỞ BLEND CAO SU THIÊN NHIÊN/CAO SU BUTADIEN CÓ ỐNG NANO CACBON ĐA TƯỜNG

RUBBER NANOCOMPOSITES BASED ON NATURAL RUBBER/ BUTADIENE RUBBER BLEND AND MULTI WALLED CARBON NANOTUBES

Nguyễn Tuấn Anh<sup>1,\*</sup>, Đàm Thanh Thu<sup>2</sup>

## TÓM TẮT

Các đặc tính nổi bật của ống nano cacbon đã tạo ra các lợi ích khoa học và kỹ thuật trong việc phát triển hỗn hợp polyme nano. Do đó, trong công trình đã nghiên cứu một phương pháp pha trộn mới để đạt được sự phân tán tốt của ống nano cacbon đa tường (MWCNTs: Multi-walled carbon nanotubes) trong hỗn hợp cao su thiên nhiên và cao su butadien. Trong cách tiếp cận này, MWCNTs được kết hợp vào một hỗn hợp 70/30 phần khối lượng (PKL) của dung dịch cao su tự nhiên và cao su butadien. Các vật liệu nanocompozit cao su được điều chế theo phương pháp như vậy cho thấy các đặc tính vật lý đã có ở nồng độ nano rất thấp. Tỷ lệ cao của ống nano cacbon giúp tạo thành mạng lưới tiếp xúc dẫn trong các hợp chất này ở nồng độ dưới 3% trọng lượng ống nano cacbon đa tường.

**Từ khóa:** Ống nano cacbon đa tường, nanocompozit, cao su thiên nhiên, cao su butadien.

## ABSTRACT

The outstanding properties of carbon nanotubes have generated scientific and technical interests in the development of nanotube-reinforced polymer composites. Therefore, a new mixing method for getting we investigated a novel mixing approach for achieving a good dispersion of multiwalled carbon nanotubes (CNTs) in a rubber blend Natural rubber/ Butadiene rubber was studied. In this approach, the CNTs were incorporated of Natural rubber solution and Butadiene rubber solution which ratio is 70:30 phr. The rubber nanocomposites prepared by such method exhibit significantly enhanced physical properties already at very low nanotube concentrations. The high aspect ratio of the carbon nanotubes enabled the formation of a conductive percolating network in these composites at concentrations below 3 wt.%.

**Keywords:** Multiwalled carbon nanotubes, nanocomposites, natural rubber, butadiene rubber.

<sup>1</sup>Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

<sup>2</sup>Công ty Cổ phần Cao su Sao Vàng

\*Email: nguyentuananh@hau.edu.vn

Ngày nhận bài: 15/01/2018

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 30/03/2018

Ngày chấp nhận đăng: 25/04/2018

## 1. MỞ ĐẦU

Một đặc tính riêng biệt của vật liệu polyme nanocompozit đó là kích thước nhỏ của chất độn dẫn tới sự gia tăng mạnh mẽ diện tích bề mặt chung so với các polyme composit truyền thống [1]. Dù con người không ngừng cải tiến và tổng hợp nhiều loại cao su từ các nguồn khác nhau nhưng cao su thiên nhiên (CSTN) vẫn được sử dụng trong công nghệ hiện đại do chúng có tính chất cơ học tốt và khả năng tạo các blend dễ dàng. Do vậy, vật liệu CSTN vừa có tính chất cơ học tốt, vừa là nguồn nguyên liệu sẵn có của Việt Nam nên việc nâng cao tính chất của cao su cũng như các sản phẩm được làm ra từ loại cao su này là một ưu thế. Để tăng khả năng ứng dụng cho vật liệu cao su cũng như cao su blend, các vật liệu này thường được gia cường bằng một số chất độn gia cường như than đen, silica, nanoclay,...[2]. Các ống nano cacbon (Carbon nanotubes-CNTs) cũng là loại chất gia cường rất tốt cho polyme do MWCNTs có tính linh hoạt cao, tỷ trọng thấp và bề mặt riêng lớn, điều này góp phần tạo nên vật liệu cao su nanocompozit có những ưu điểm vượt trội [3].

Các loại cao su được sử dụng nhiều trong nghiên cứu CNT nanocompozit là CSTN [4] tiếp theo là cao su styren-butadien (SBR) [5], cao su silicon [6], cao su nitril hydro hóa (HNBR) và cao su etylen-propylen-dien monome (EPDM). Bài báo đã tiến hành nghiên cứu chế tạo blend giữa cao su thiên nhiên và cao su butadien có mặt một số phối liệu mới và có bổ sung ống nano cacbon đa tường.

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Hóa chất

Cao su thiên nhiên SVR10 (CSTN) (Công ty Cao su Đồng Nai Việt Nam); cao su Butadien BR01- Kumho (Hàn Quốc); ống nano cacbon đa tường (Shawa Denho - Nhật Bản); lưu huỳnh (Miwon - Hàn Quốc), oxit kẽm (Trung Quốc), x2,4-Trimethyl-1,2-Dihydroquinoline polymer (Nocil - Ấn Độ); phòng lão 4020: N(1,3-dimethyl-butyl)-N'-phenyl-P-phenylenediamine (Nocil - Ấn Độ); chất hoãn lưu PVI: N-(cyclohexylthio) phthalimide (Ấn Độ); dầu Aromatic (RPO) (Singapore).

**2.2. Chế tạo blend CSTN-BR**

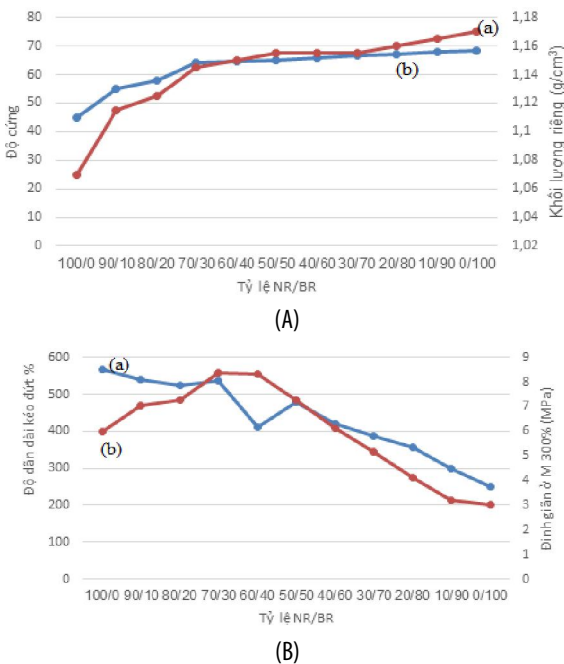
Cao su SVR10 và cao su BR01 (tổng 300g) được đưa lên máy cán 2 trục Ø160 cán luyến, đảo đều, cắt góc 45° sao cho hỗn hợp nhuyễn và không còn hiện tượng tách tầng (theo thị giác), cho lần lượt ZnO, stearic axit đảo trộn đều, cắt xả hai đầu trục, khi hỗn hợp phân tán đều, tiếp tục cho phòng lão 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline polyme và N(1,3-dimethyl-butyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine, khệp cự ly trục, cắt xả đều tay, tiếp tục cho than đen nano cacbon và dầu RPO vào hỗn hợp, phân tán đều. Khệp cự ly trục 1mm, ép thông 3 lần, cho ra hỗn hợp giai đoạn 1. Mở cự ly trục 2mm, cho hỗn hợp 1 vào, đảo đều, cho xúc tiến, lưu huỳnh và các chất hoãn lưu, đảo đều 3 lần, ép thông 2 lần. Mẫu cao su nanocompozit thu được ở dạng tấm dày 2 mm, lưu hóa ở điều kiện 150°C, thời gian dựa theo  $t_{c90}$ , sau đó cắt mẫu theo các tiêu chuẩn Việt Nam để đo các tính chất lưu biến và các tính năng.

**2.3. Phương pháp nghiên cứu**

Độ bền kéo đứt và độ giãn dài dư khi đứt của vật liệu được xác định theo TCVN 4509:2006. Độ cứng Shore A được xác định theo TCVN 1595 -1:2007. Độ cứng của vật liệu được đo bằng đồng hồ đo độ cứng TECLOCK ký hiệu JIS K7215 A (Nhật Bản). Độ mài mòn của vật liệu được xác định bằng phương pháp AKRON, theo tiêu chuẩn TCVN 1594-87: biên soạn lại năm 2008. Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) được thực hiện trên máy Seterarm (Pháp) - Đại học Sư phạm Hà Nội và phòng Vật liệu vô cơ - Viện khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

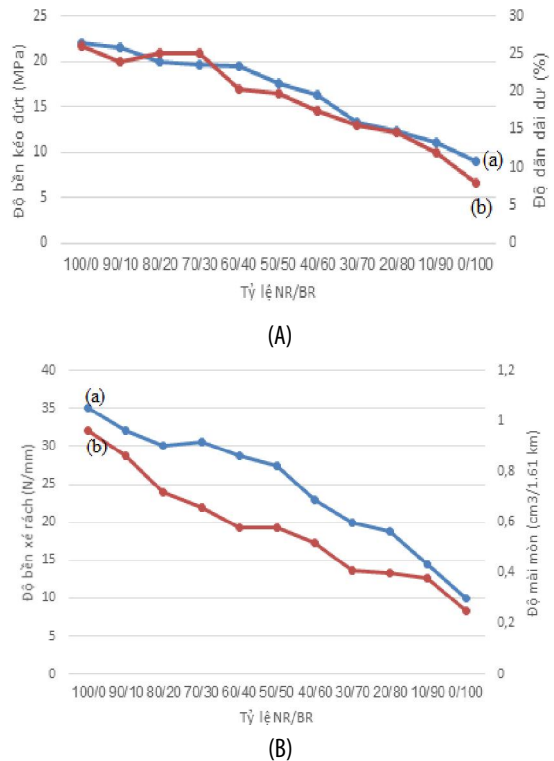
**3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN**

**3.1. Ảnh hưởng của hàm lượng cao su BR đến tính chất của vật liệu**



Hình 1. Ảnh hưởng của hàm lượng cao su BR tới độ cứng và khối lượng riêng của vật liệu, độ giãn dài kéo đứt và giá trị định giãn ở M300% của vật liệu: A: (a- độ cứng; b- khối lượng riêng); B: (a- độ giãn dài kéo đứt; b- độ giãn M ở 300%);

Trên hình 1, khi tăng hàm lượng BR, độ cứng vật liệu tăng lên do momem xoắn cực đại tăng, mật độ liên kết ngang dày đặc. Khối lượng riêng tăng không đáng kể, do khối lượng riêng của BR và CSTN có giá trị gần tương đương. Khi thay đổi hàm lượng BR, các thành phần khác không thay đổi.



Hình 2. Ảnh hưởng của hàm lượng cao su BR tới độ bền kéo đứt, độ giãn dài dư và độ bền xé rách, độ mài mòn của vật liệu: A: (a- độ bền kéo đứt; b- độ giãn dài dư); B: (a- độ xé rách; b- độ mài mòn)

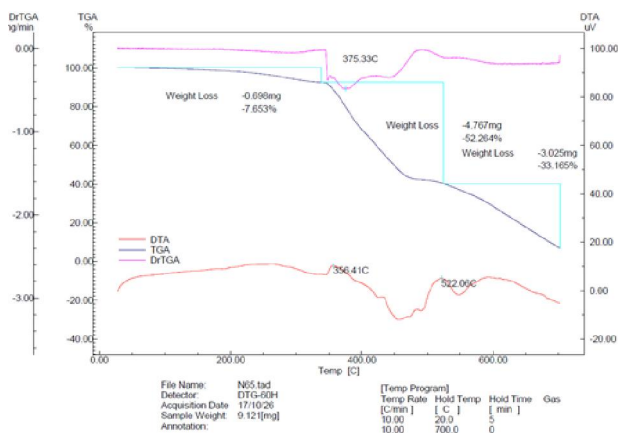
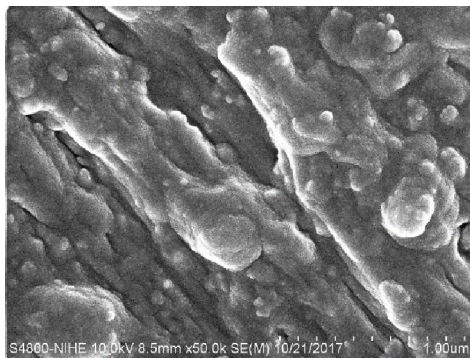
Hình 1, 2 cho thấy sự ảnh hưởng của hàm lượng cao su BR đến tính năng kéo đứt và định giãn ở M300 của vật liệu. Lượng BR càng cao, độ giãn dài kéo đứt càng giảm, cao su đã mất đi sự linh động do độ cứng tăng, liên kết ngang dày đặc, độ đàn hồi giảm, khi kéo dễ đứt, không cho giá trị giãn dài cao. Ngoài ra, cao su BR có tính kháng mài mòn cao, khi tăng hàm lượng của BR, độ mài mòn giảm, tuy nhiên chỉ giảm nhẹ do giá trị mài mòn tỷ lệ thuận với độ cứng, cao su càng cứng, độ bền mài mòn càng thấp.

Như vậy, tính năng cơ lý và khả năng kháng mài mòn của blend CSTN/BR tăng khi tăng hàm lượng cao su butadien (BR01) do CSTN và cao su butadien (BR01) có nhiệt độ thủy tinh cách xa nhau, ban đầu, lượng BR01 còn thấp, 2 elastomer chưa tương hợp nhiều. Khi tăng hàm lượng BR01 lên dần và quá trình đảo trộn, 2 elastomer tương hợp 1 phần và hóa trộn đồng đều hơn, Tuy nhiên, khi tăng hàm lượng BR01 quá 50PKL, tính năng cơ lý của hỗn hợp đi xuống. Điều này có thể giải thích do tính năng cơ lý của CSTN cao hơn hẳn cao su butadien, sự giảm hàm lượng CSTN dẫn đến tính chất toàn blend bị giảm. Vì vậy, mẫu blend 70CSTN/30BR được lựa chọn làm mẫu tiếp tục nghiên cứu ở giai đoạn sau.

### 3.2. Khảo sát tính chất bền nhiệt và cấu trúc của vật liệu blend

Qua hình ảnh FE-SEM (hình 3) cho thấy, bề mặt của mẫu vật liệu có sự gồ ghề thấp, than đen tụ thành các cụm nhỏ nhưng phân tán đều. Trên hình 3 còn xuất hiện các dây chằng, giải thích sự biến dạng dẻo của mẫu vật liệu. Đặc biệt ở tỷ lệ này, các cấu tử tương hợp tốt với nhau dẫn đến tính chất cơ lý tăng, kết quả này phù hợp với kết quả đo cường lực ở trên.

Qua hình 3 ta thấy, ở 140°C, mẫu vật liệu bắt đầu có hiện tượng giảm khối lượng. Giảm độ cứng cho thấy khi nhiệt độ khoảng 350°C, mẫu vật liệu bị phân hủy mạnh và khi ở nhiệt độ 375,33°C (pic 1), mẫu bị phân hủy mạnh nhất của giai đoạn này (khối lượng bị mất chiếm 7,63%). Việc mất khối lượng này có thể giải thích do sự sụt giảm khối lượng một phần của dầu trong quá trình hoặc do dầu hóa dẻo RPO dễ bay hơi hoặc ẩm độ trong CSTN và cao su butadien. Trong khoảng nhiệt độ từ 375,33°C đến 522,06°C, khối lượng mất đi chiếm 52,264%. Sự giảm khối lượng này có thể giải thích do sự phân hủy của CSTN và sự đốt cháy than đen. Từ nhiệt độ 522,06°C đến 700°C, mẫu phân hủy 33,165% về khối lượng.



Hình 3. Ảnh FE-SEM mặt cắt và giản đồ TGA của mẫu vật liệu CSTN/BR (70/30(PKL))

### 3.3. Tính năng cơ lý của blend CSTN/BR/MWCNTs

Tính năng cơ lý của vật liệu được thể hiện ở bảng 1, mẫu vật liệu chứa 1 PKL MWCNTs đã có tính chất cơ lý cao hơn so với mẫu pha chế gốc, tiếp tục gia tăng hàm lượng MWCNTs đến 3 PKL, tính năng cơ học tăng, tuy nhiên, khi hàm lượng MWCNTs quá 3 PKL, các tính năng cơ lý bắt đầu

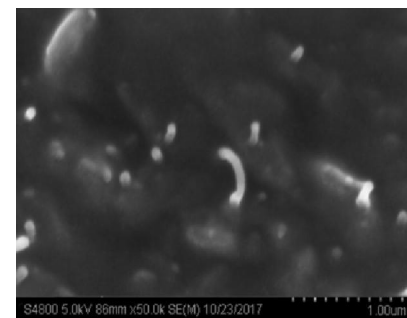
sụt giảm. Điều này có thể giải thích là do MWCNTs có cấu trúc nano, dễ dàng phân tán vào các khoảng trống giữa các phân tử cao su, làm cho tổng thể mẫu bền chặt và chắc chắn, ngoài ra MWCNTs còn có thể liên kết cộng hóa trị với chuỗi polyme nền, tạo sự phân tán đồng đều. Khi tăng hàm lượng MWCNTs có thể hút dầu hóa dẻo tốt nên tạo chuỗi đám, các phân tử phân tán chổng chéo, tạo các búi phá vỡ cấu trúc đồng nhất của vật liệu, gây giảm độ bền kéo đứt.

Bảng 1. Tính năng cơ lý của blend CSTN/BR/MWCNTs

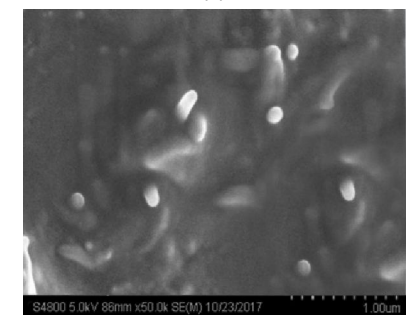
Nano carbon	Độ cứng (shoreA)	Khối lượng riêng (g/cm <sup>3</sup> )	Độ dẫn dài kéo đứt %	Đỉnh giãn ở M 300% (MPa)	Độ bền kéo đứt (MPa)	Độ dẫn dài dư (%)	Độ bền xé rách (N/mm)	Độ mài mòn (cm <sup>3</sup> /1,61 km)
0	64,00	1,145	535,8	8,39	19,60	22,00	30,00	0,66
1	65,60	1,145	500,5	8,65	20,52	22,16	32,10	0,53
3	<b>66,00</b>	<b>1,15</b>	<b>588,3</b>	<b>9,88</b>	<b>22,70</b>	<b>24,25</b>	<b>33,60</b>	<b>0,50</b>
5	67,00	1,15	513,3	9,23	21,18	23,78	31,05	0,68
7	69,00	1,155	472,3	8,22	20,20	21,05	28,30	0,73



(a)



(b)

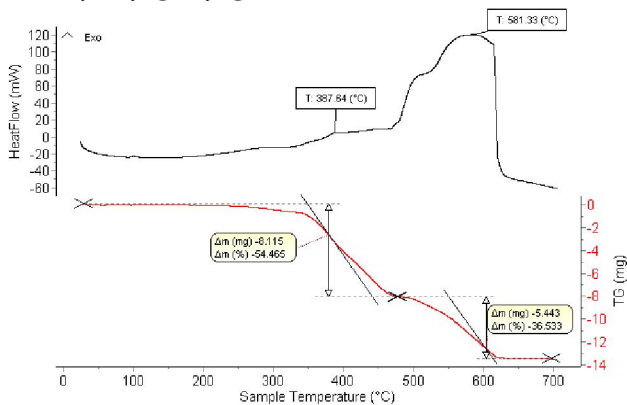


(c)

Hình 4. Ảnh SEM của các mẫu: a-CSTN/BR/1PKL MWCNTs; b-CSTN/BR/3PKL MWCNTs; c-CSTN/BR/5PKL MWCNTs

Từ hình 4 nhận thấy, với mẫu 3 PKL ống nano cacbon đa tường phân tán đồng đều trong nền blend không xuất hiện sự tụ đám. Chính vì vậy mà tính chất cơ học đã được cải thiện đáng kể.

**3.4. Nhiệt trọng lượng TGA**



Hình 5. Giản đồ TGA của mẫu vật liệu CSTN/BR/3PKL MWCNTs

Từ giản đồ hình 5 cho thấy, hai quá trình xảy ra khi có sự can thiệp của nhiệt vào mẫu cần phân tích. Ở khoảng nhiệt 200-300°C, diễn ra quá trình phân hủy các hợp chất dễ bay hơi trong đơn phối liệu, cụ thể là dầu hóa dẻo. Trong mẫu này, hàm lượng đo được là 54,465%. Ở bước thứ hai là quá trình phân hủy polyme. Tổng lượng polyme mất đi là 8,149g, chiếm 36,533%.

**4. KẾT LUẬN**

Phương pháp trộn hỗn hợp ở trạng thái nóng chảy trên máy cán 2 trục, lưu hóa ở 150°C, thời gian 8 phút đã tạo ra được hệ vật liệu cao su nanocompozit trên cơ sở blend CSTN/BR với tỷ lệ thích hợp là 70/30 PKL.

Trong công trình đã nghiên cứu thành công phương pháp trộn hỗn hợp nóng chảy, trên cơ sở những kết quả nghiên cứu gia cường cho blend CSTN/BR bằng MWCNTs cho thấy, tính chất cơ học của vật liệu CSTN/BR đạt giá trị lớn nhất với hàm lượng MWCNTs là 3PKL. Ở hàm lượng này, độ dẫn dài kéo đứt tăng 9,8%, độ dẫn dài dư tăng 9,8%, độ bền xé rách tăng 12%, độ kháng mài mòn tăng 24,2%.

**Lời cảm ơn:** Công trình này được sự tài trợ bởi khoa Công nghệ Hóa - Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội và Công ty Cổ phần Cao su Sao Vàng.

**TÀI LIỆU THAM KHẢO**

- [1]. Shaji P. Thomas, Saliney Thomas, C. V. Marykutty, and E. J. Mathew, 2013. "Evaluation of Effect of Various Nanofillers on Technological Properties of NBR/NR Blend Vulcanized Using BIAT-CBS System". Journal of Polymers, Article ID 798232
- [2]. X. L. Wu, P. Liu, 2010. "Poly(vinyl chloride)-grafted multi-walled carbon nanotubes via Friedel-Crafts alkylation". Express Polymer Letters, 4 (11), pp. 723-728.
- [3]. Xiaoxing Lu, Zhong Hu, 2012. "Mechanical property evaluation of single-walled carbon nanotubes by finite element modeling". Composites, 43 (4), pp. 1902-1913.
- [4]. Linda Vaisman, H. Daniel Wagner, Gad Marom, 2006. "The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes". Advances in Colloid and Interface Science, pp. 128-130.
- [5]. Asish Pal, Bhupender S. Chhikara, A. Govindaraj, Santanu Bhattacharyya and C.N.R. Rao, 2008. "Synthesis and Properties of Novel Nanocomposites made of Single-Walled Carbon Nanotubes and Low Molecular Mass Organogels and their Thermo-responsive Behavior Triggered by Near IR Radiation". The Royal Society of Chemistry, 18, pp. 2593-2600.
- [6]. Manfred, Abele, Klau - Dieter Albrecht, 2007. *Manual of rubber industry (Chapter 3)*. Bayer co, Germany.