

## Nghiên cứu chế tạo vật liệu cao su nanocompozit trên cơ sở blend cao su thiên nhiên với cao su cloropren gia cường ống nano cacbon bằng phương pháp bán khô

Chu Anh Vân<sup>1</sup>, Ngô Quang Hiệp<sup>2</sup>, Hồ Thị Oanh<sup>3</sup>, Lương Như Hải<sup>4</sup>, Ngô Trịnh Tùng<sup>3</sup>, Đỗ Quang Kháng<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2

<sup>2</sup>Công ty TNHH Cao su kỹ thuật Hoàn Cầu

<sup>3</sup>Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

<sup>4</sup>Trung tâm Phát triển công nghệ cao, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 29-4-2016; Chấp nhận đăng 25-10-2016

### Abstract

The rubber nanocomposites based on NR/CR blends and CNT were prepared by the two methods. By the first method, the surfactant was used for dispersion of CNT in NR latex then NR/CNT mixtures, CR and other fillers were mixed using a mixer. By the second method CNT and the rubber components were separately dispersed in toluene and then mixed together. After that the rubber/CNT mixture and other fillers were further mixed using a mixer. The rubber nanocomposites were vulcanized at 145 °C for 20 min. The results reveal that CNT were well dispersed in rubber blend by FE-SEM images. The optimal CNT content for reinforcement of NR/CR blend was 3 % and the mechanical properties of the NR/CR blend were significantly improved. The tensile strength, the thermal decomposition temperature increased about 50.3 % and 8 °C, respectively. The electrical percolation threshold of the materials was reached at CNT content of 4 % with the electrical conductivity of 10<sup>-5</sup> S/cm.

**Keywords.** CNT, CNT/CTAB, blend LCSTN/CR, CSTN/CR/CNT, nanocomposites.

### 1. MỞ ĐẦU

Latex cao su thiên nhiên (LCSTN) ngoài thành phần chính là *cis*-1,4-polyisopren, còn một lượng nhỏ của carbohydrat, protein, polypeptit, axit béo, và phospholipit. LCSTN có đặc tính đáng chú ý như khả năng tạo màng tốt, độ đàn hồi cao và khả năng phục hồi cao. Việc sử dụng LCSTN trong công nghệ cao su- chất dẻo có tính dẫn điện còn hạn chế do tính dẫn điện kém của nó, ở khía cạnh này, việc sử dụng các hạt độn có kích thước nano như ống nano carbon (CNT) được coi là đầy hứa hẹn. Mặt khác, CNT đã thu hút sự chú ý của nhiều nhà nghiên cứu, đặc biệt là những quan tâm làm thế nào để hạn chế xu hướng cuộn rối, tạo bó, đồng thời công nghệ phân tán cần đòi hỏi tương đối thân thiện môi trường. Chất hoạt động bề mặt (HĐBM) là một trong những giải pháp khá hữu hiệu giải quyết vấn đề đó. Khi chất HĐBM hấp phụ lên thành CNT tạo nên một hệ phân tán ổn định bởi lực đẩy tĩnh điện (với HĐBM ion) và lực đẩy không gian (với HĐBM không ion) và do vậy không ảnh hưởng tới hệ thống liên kết  $\pi$  của CNT. Sự xuất hiện nhóm phenyl đối với các chất HĐBM thơm

làm tăng cường tương tác  $\pi$ - $\pi$  với thành CNT, do đó làm hiệu quả phân tán trong LCSTN ổn định hơn [1]. Tác giả Azmi Mohamed và cộng sự cũng cho rằng đối với các chất HĐBM anion sự kéo dài mạch cũng như gia tăng độ phân nhánh cũng thúc đẩy sự ổn định hệ phân tán CNT [2].

Hệ blend cao su thiên nhiên (CSTN)/ cao su cloropren (CR) có khả năng bền dầu mỡ đã được nhóm tác giả [3] tổng hợp bằng cách sử dụng chất hoạt động bề mặt polyetylenoxit bao phủ lên các hạt CR trước khi tạo phức với các thành phần protein, lipid trong latex cao su thiên nhiên. Việc gia cường tính chất của hệ blend này bằng các hạt độn như clay, nanosilica đã được đề cập tới trong các nghiên cứu [4, 5], nhưng cho tới hiện tại thật khó để thấy kết quả công bố nào về sử dụng hạt gia cường CNT với nền vật liệu này.

Từ những nội dung trên, trong bài báo này trình bày một số kết quả về nghiên cứu khả năng phân tán CNT bằng 2 phương pháp: trộn hợp dung dịch CSTN và LCSTN có sử dụng chất HĐBM. Tiếp theo đó là chế tạo vật liệu cao su nanocompozit bằng phương pháp trộn kín ở trạng thái nóng chảy

(phương pháp bán khô).

## 2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Vật liệu nghiên cứu

- Cao su thiên nhiên (CSTN) loại SVR3L của Công ty Cao su Đồng Nai.

- Latex cao su thiên nhiên: hàm lượng khô 60 % của công ty cao su Phước Hòa, Việt Nam.

- Cao su cloropren (CR) loại Baypren<sup>R</sup> 110 MV 49±5 của hãng LANXESS.

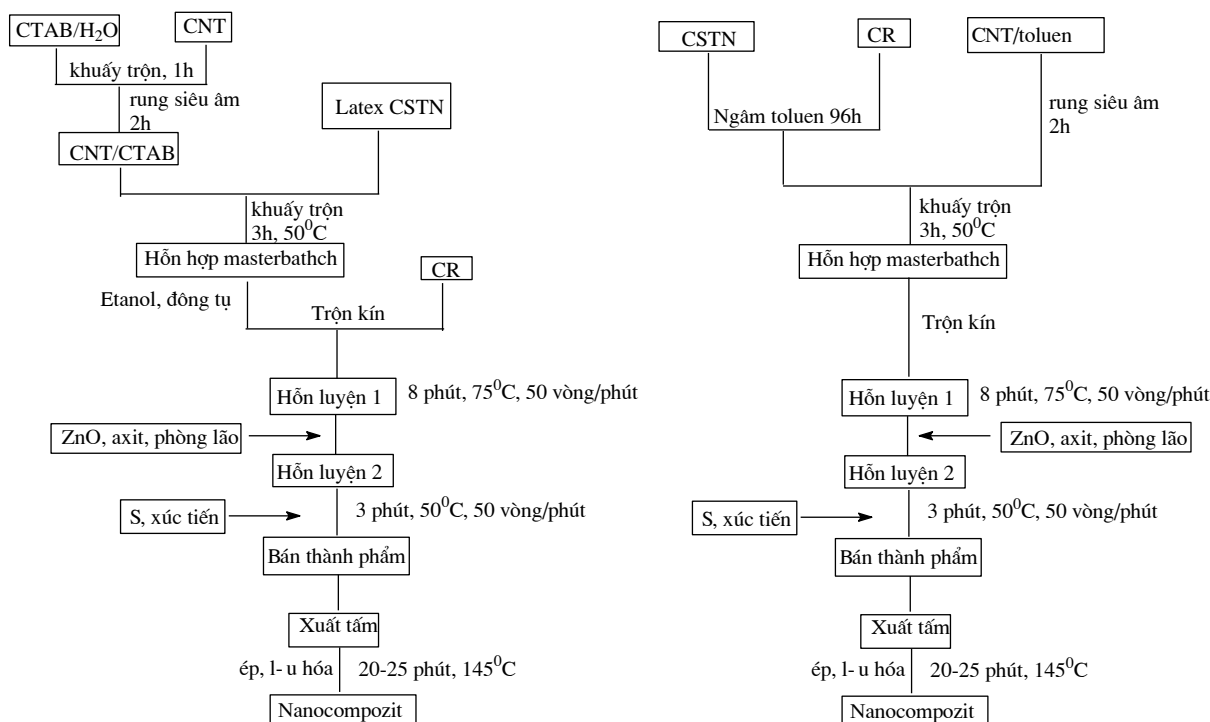
- Ống cacbon nano là loại 7000 của công ty Nanocyl S.A. (Bi).

- Chất hoạt động bề mặt cetyl trimethylamoni bromua (CTAB); dung môi toluen của Trung Quốc.

- Các phụ gia cao su: Xúc tiến DM, xúc tiến D, axit stearic, phòng lão D, oxit kẽm, lưu huỳnh đều là các hóa chất thông dụng của Trung Quốc sẵn có trên thị trường.

### 2.2. Phương pháp nghiên cứu

Trong nghiên cứu này, quá trình phân tán CNT vào cao su blend được thực hiện bằng trộn hợp dung dịch toluen (CSTN/CR/CNT) và sử dụng CHĐBM (LCSTN/CR/CNT-CTAB) theo quy trình trình bày trên hình 1.



Hình 1: Quy trình chế tạo cao su nanocompozit

- Tính chất cơ lý của vật liệu được xác định theo tiêu chuẩn Việt Nam. Cấu trúc hình thái được nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử quét trường phát xạ (FESEM) thực hiện trên máy S-4800 của hãng Hitachi (Nhật Bản), độ bền nhiệt được xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) trên máy Netzsch STA 409 PC/PG (CHLB Đức) với tốc độ nâng nhiệt là 10 °C/phút trong môi trường không khí. Độ dẫn điện được xác định trên thiết bị TR-8401 (Nhật Bản) bằng phương pháp 3 điện cực theo tiêu chuẩn ASTM D257 với điện áp một chiều 10V với hệ 3 điện cực.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Ảnh hưởng của hàm lượng CNT tới tính chất cơ học của vật liệu

Cũng như các hệ vật liệu nền khác, để xác định được hàm lượng CNT tối ưu cho vào blend trên cơ sở cao su thiên nhiên (latex cao su thiên nhiên)/CR 70/30 theo tài liệu [6], chúng tôi cố định các thành phần phụ gia và các điều kiện công nghệ khác như nhiệt độ trộn, tốc độ trục quay và thời gian trộn, chỉ khảo sát ảnh hưởng hàm lượng CNT đến tính chất cơ học của vật liệu. Kết quả khảo sát thu được, được trình bày trong bảng 1.

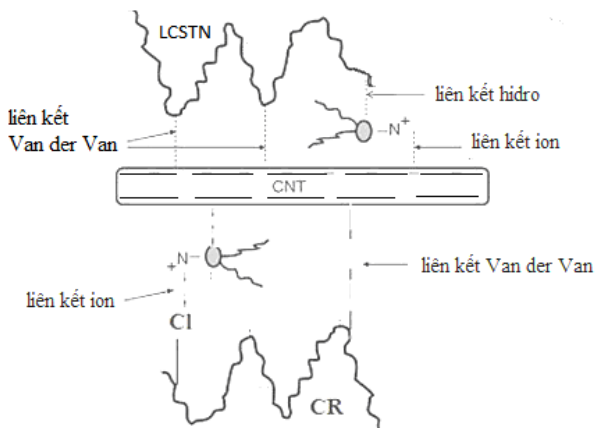
Hệ blend trên cơ sở CSTN/CR rất nhạy cảm với việc gia cường bằng CNT; ngay cả với một lượng rất nhỏ CNT dù chỉ 1 % cũng làm gia tăng đáng kể độ bền kéo đứt từ 13,32 lên tới 16,12 MPa đối với LCSTN/CR và từ 14,32 lên 17,02 MPa đối với CSTN/CR. Tại các hàm lượng 3 % CNT và 3 % CNT-CTAB đây là hàm lượng tối ưu để các phân tử cao su và CNT tạo thành mạng lưới polyme- chất gia

cường chặt chẽ. Mạng lưới polyme- chất gia cường (CNT) theo chúng tôi giả định như mô tả trên hình 2 được ổn định hóa bởi liên kết Van der Van, liên kết Hydro và liên kết ion. Chính điều này đã làm gia

tăng độ bền kéo đứt của các mẫu vật liệu. CNT là hạt độn có độ cứng cao do vậy khi hàm lượng CNT tăng vừa làm gia tăng độ cứng vừa làm giảm sự đàn hồi của mẫu cao su.

Bảng 1: Tính chất cơ học của vật liệu trên cơ sở CSTN, (LCSTN)/CR/CNT

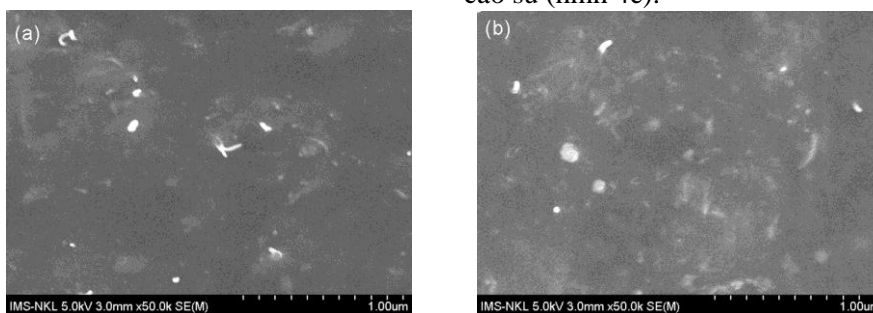
Mẫu	Độ bền kéo đứt (MPa)	Độ giãn dài khi đứt (%)	Độ cứng (Shore A)
LCSTN/CR	13,32	610	51,2
LCSTN/CR/1% CNT/CTAB	16,12	605	52,9
LCSTN/CR/2% CNT/CTAB	18,28	594	53,6
<b>LCSTN/CR/3% CNT/CTAB</b>	<b>20,03</b>	<b>587</b>	<b>54</b>
LCSTN/CR/4% CNT/CTAB	18,76	574	55
LCSTN/CR/5% CNT/CTAB	16,54	61	55,6
CSTN/CR	14,32	562	51,3
CSTN/CR/1% CNT	17,02	621	52,8
CSTN/CR/2% CNT	19,34	611	53,7
<b>CSTN/CR/3% CNT</b>	<b>21,29</b>	<b>591</b>	<b>54,2</b>
CSTN/CR/4% CNT	19,76	582	55,4
CSTN/CR/5% CNT	17,48	576	56,7



Hình 2: Tương tác giữa CNT/CTAB với nền polyme

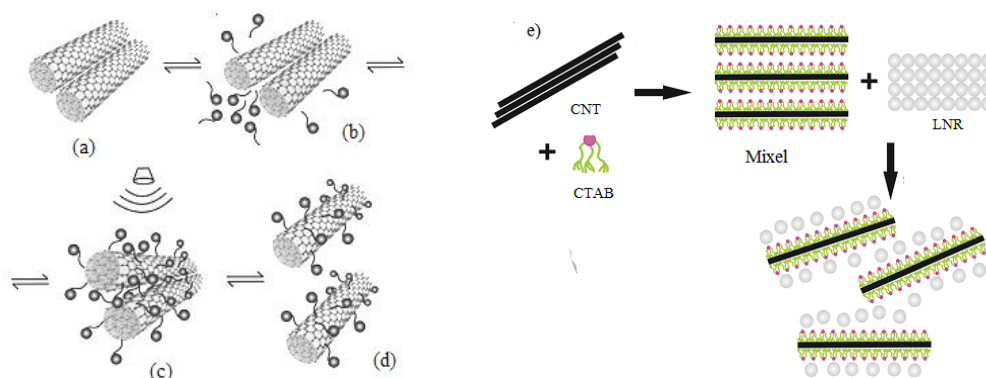
### 3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng CNT đến cấu trúc hình thái của vật liệu

Cấu trúc hình thái của vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp hiển vi điện tử quét trường phát xạ. Hình 3 dưới đây là ảnh FESEM bề mặt cắt của mẫu vật liệu CSTN/CR/CNT và LCSTN/CR/CNT-CTAB.



Hình 3: Ảnh FESEM của mẫu vật liệu CSTN/CR/CNT (a) và LCSTN/CR/CNT-CTAB (b)

Từ hình ảnh FESEM cho thấy, CNT đã qua rung siêu âm trong nền CSTN/toluen (hình 3a) đồng đều, các phần tử CNT đã duỗi dài đẳng hướng, tuy nhiên đây là phương pháp khó áp dụng với quy mô lớn bởi cần phải tiêu thụ lượng toluen khá lớn (10g cao su/150 ml toluen). Trên mẫu LCSTN/CR/CNT thấy CNT cũng phân tán thành nhiều hướng ngẫu nhiên như mẫu trên và khá đều đặn (hình 3b). Điều này được giải thích theo đề xuất của tác giả Strano [7], các ống nano được tách từ các bó bằng rung siêu âm trong sự có mặt của chất hoạt động bề mặt. Đầu tiên, năng lượng của sóng siêu âm gây ra sự giãn nở trong chất lỏng, xuất hiện các "điểm nóng" làm cho các đầu kỵ nước lơ lửng quanh các bó CNT (hình 4b). Do sự chuyển động tương đối của một phần riêng biệt các ống nano liên quan đến các bó nên các chất hoạt động bề mặt liên tục phát triển theo chiều dài ống nano (hình 4c) gây ra lực đẩy tĩnh điện dẫn đến sự tách ra thành các ống riêng biệt (hình 4d) [7]. Việc tách rời các phần tử CNT khỏi các bó giúp tăng cường khả năng phân tán của CNT trong nền cao su, do vậy làm tăng khả năng tương tác của CNT với nền cao su (hình 4e).



Hình 4: Cơ chế giảm tích tụ của CNT (a,b,c,d) và phân tán của CNT trong latex (e)

### 3.3. Ảnh hưởng của hàm lượng CNT đến tính chất nhiệt của vật liệu

Kết quả phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) của một số mẫu vật liệu CSTN/CR, CSTN/CR/CNT, LCSTN/CR, LCSTN/CR/CNT-CTAB được trình bày trong bảng 2.

Nhận thấy rằng, khi gia cường bằng CNT, độ bền nhiệt của vật liệu tăng lên, thể hiện ở nhiệt độ bắt đầu phân hủy và nhiệt độ phân hủy mạnh nhất của các mẫu nanocompozit đều tăng. Ở mẫu vật liệu CSTN/CR/toluen, nhiệt độ bắt đầu phân hủy là 267

°C và phân hủy mạnh nhất 1 và 2 lần lượt là 339,4 °C và 434,5 °C. Khi mẫu vật liệu LCSTN/CR/CNT cũng như mẫu từ CSTN/CR/CNT và chất HDBM thì cả nhiệt độ bắt đầu phân hủy và phân hủy mạnh nhất 1 đều tăng, song nhiệt độ phân hủy mạnh nhất 2 lại có xu hướng giảm một chút. Điều đó có thể do CNT bền nhiệt hơn cao su, khi phân tán đồng đều trong cao su đã làm tăng khả năng bền nhiệt cho vật liệu. Mặt khác, phần nào đó đã làm tăng khả năng tương hợp cho CSTN với CR (do CNT tương tác tốt với cả CSTN và CR).

Bảng 2: Kết quả phân tích TGA của các mẫu vật liệu

Mẫu vật liệu	Nhiệt độ bắt đầu phân hủy (°C)	Nhiệt độ phân hủy mạnh nhất 1 (°C)	Nhiệt độ phân hủy mạnh nhất 2 (°C)	Tồn hao khối lượng đến 600°C (%)
CSTN/CR	267	339,4	434,5	91,02
LCSTN/CR/ 3% CNT/CTAB	272	345,3	433,5	87,36
CSTN/CR/3% CNT	275	348,9	433,0	89,94

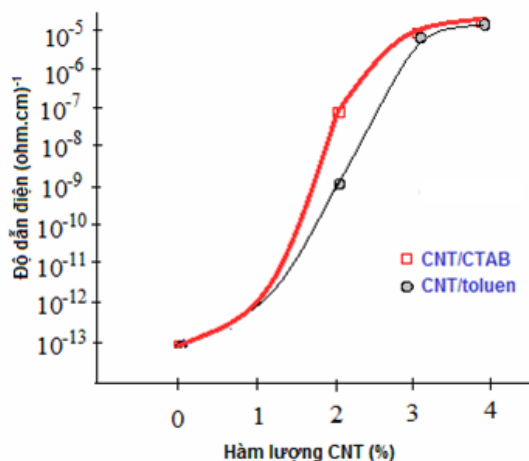
### 3.4. Ảnh hưởng của hàm lượng CNT đến khả năng dẫn điện của vật liệu

Một trong những hiệu quả điển hình của việc biến tính cao su bằng CNT là làm thay đổi mạnh tính chất điện, đặc biệt là khả năng dẫn điện của vật liệu. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng CNT tới độ dẫn điện của vật liệu được mô tả trên hình 5.

Từ hình 5 cho thấy, khi hàm lượng CNT là 1 % còn quá nhỏ so với toàn bộ thể tích mẫu vật liệu, các ống CNT chưa thể phân tán liên tục khắp toàn khối, do vậy giữa chúng có khoảng cách tương đối lớn làm khả năng dẫn điện chưa thay đổi nhiều. Khi tăng hàm lượng CNT lên 2 %, có thể nhận thấy với phương pháp phân tán CNT hợp lý gây ảnh hưởng khá mạnh đến độ dẫn điện của vật liệu, đã làm độ dẫn điện tăng  $10^6$  lần đối với CSTN/CR/CNT và  $10^4$  lần đối với LCSTN/CR/CNT. Nói chung, độ dẫn điện của vật liệu polyme được giải thích theo cơ chế

của lý thuyết dẫn truyền (hình thành mạng lưới dẫn điện liên tục) và cơ chế nhảy (bức xạ điện trường) của các điện tử vượt qua những khoảng cách rất nhỏ. Có thể hiểu đơn giản là sự sắp xếp của các phân tử CNT thành các đường ống dài tiếp xúc nhau, tạo một đường truyền liên tục, sự tổn hao điện môi lúc này về cơ bản là rất nhỏ có thể bỏ qua. Hơn nữa, cấu tạo đặc thù với sự có mặt của liên kết đôi liên hợp trong CNT càng có tác dụng hỗ trợ dòng điện tử chuyển động liên tục. Với sự xuất hiện của điện tích dương trên nguyên tử N của CTAB trở thành trung tâm trung chuyển electron của mạng lưới CNT liên tục giúp quá trình truyền điện tử thuận lợi, vì thế gây giảm điện trở suất tức là tăng khả năng dẫn điện. Khi hàm lượng CNT đạt cỡ 3 % thì độ dẫn đạt cỡ  $10^{-5}$  (ohm.cm)<sup>-1</sup> với độ dốc giảm dần, nghĩa là cấu trúc mạng đã gần ổn định, các hạt CNT có khoảng cách trung bình ngắn nhất làm mạng 3 chiều của pha dẫn điện được hình thành, do vậy tăng hàm lượng CNT

thì độ dẫn điện không thay đổi nhiều, cho tới khi hàm lượng CNT khoảng 4 % thì độ dẫn điện của vật liệu đã đạt giá trị ổn định (các phần tử CNT đã tiếp xúc nhau liên tục). Như vậy, ngưỡng thẩm điện của vật liệu đạt được khi hàm lượng CNT gia cường khoảng 4 %.



Hình 5: Độ dẫn điện của mẫu vật liệu theo hàm lượng CNT

#### 4. KẾT LUẬN

Bằng các phương pháp trộn hợp CNT với CSTN (trong dung dịch với dung môi toluen và latex CSTN với sự có mặt của chất hoạt động bề mặt CTAB) làm chất chủ rồi phối trộn với CR và các phụ gia trong máy trộn kín đã phân tán được CNT đều đặn trong nền cao su blend CSTN/CR.

Hàm lượng tối ưu của CNT trong blend CSTN/CR (70/30) là 3 %. Tại hàm lượng CNT gia cường này, vật liệu có tính chất cơ học khá cao, độ bền kéo khi đứt tăng 48,7-50,3 %, nhiệt độ bắt đầu phân hủy tăng 5 °C (với mẫu từ chất chủ chế tạo bằng phân tán CNT trong latex có chất hoạt động bề mặt CTAB) và khoảng 8 °C (với mẫu vật liệu chế tạo bằng phương pháp dung dịch) và độ dẫn điện tăng mạnh.

Ngưỡng thẩm điện của vật liệu đạt được khi hàm lượng CNT gia cường cho blend CSTN/CR (70/30) khoảng 4 %. Tại hàm lượng này, độ dẫn điện của vật

liệu đạt khoảng  $10^{-5}$  (ohm.cm)<sup>-1</sup>.

**Lời cảm ơn.** Nghiên cứu này được tài trợ bởi Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam trong đề tài độc lập mã số VAST.ĐL.02/14-16.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Azmi Mohamed, Argo Khoirul Anas, Suriani Abu Bakar, Tretya Ardyani, Wan Manshol W. Zin, Sofian Ibrahim, Masanobu Sagisaka, Paul Brown, Julian Eastoe. *Enhanced dispersion of multiwall carbon nanotubes in natural rubber latex nanocomposites by surfactants bearing phenyl groups*, Journal of Colloid and Interface Science, **455**, 179-187 (2015).
2. Azmi Mohamed, Argo Khoirul Anas, Suriani Abu Bakar, Azira Abd. Aziz, Masanobu Sagisaka, Paul Brown & Julian Eastoe, Azlan Kamari, Norhayati Hashim, Illyas Md Isa. *Preparation of multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) stabilised by highly branched hydrocarbon surfactants and dispersed in natural rubber latex nanocomposites*, Colloid Polym Sci, **292**, 3013-3023 (2014).
3. K. Sanguansap, T. Suteewong, P. Saendee, U. Buranabunya, T. Tangboriboonrat. *Composite natural rubber based latex particles: A novel approach*, Polymer, **46(4)**, 1373-1378 (2005).
4. Peng Zhang, Guangsu Huang, Xiao'an Wang, Yijing Nie, Liangliang Qu and Gengsheng Wen. *The influence of montmorillonite on the anti-reversion in the rubber-clay composites*, Journal of Applied Polymer Science, **118(1)**, 306-311 (2010).
5. Bharat P. Kapgate and Chayan Das. *Reinforcing efficiency and compatibilizing effect of sol-gel derived in-situ silica for natural rubber/chloroprene rubber blends*, RSC Adv., **4**, 58816-58825 (2014).
6. Đỗ Quang Kháng, Ngô Kế Thế, Lương Như Hải, Vũ Ngọc Phan, Ngô Trịnh Tùng, Nguyễn Tiến Dũng. *Biến tính cao su thiên nhiên bằng cao su cloropren*, Tạp chí Hóa học, **41**, 40-45 (2003).
7. Strano MS, Moore VC, Miller MK, Allen MJ, Haroz EH, Kittrell C, et al. *The role of surfactant adsorption during ultrasonication in the dispersion of single-walled carbon nanotubes*, J. Nanosci Nanotechnol., **3(1/2)**, 81-86 (2003).

Liên hệ: **Đỗ Quang Kháng**

Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Số 18, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

E-mail: khangdoquang@gmail.com; Điện thoại: 0437569010/0913345182.