

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO CAO SU XỐP TRÊN CƠ SỞ CAO SU TỰ NHIÊN SỬ DỤNG CHẤT TẠO XỐP DẠNG CHẤT CHỦ

Phần 1. CHẾ TẠO VÀ ĐẶC TRƯNG CỦA CHẤT TẠO XỐP DẠNG CHẤT CHỦ

Đặng Việt Hưng*, Đoàn Đức Dương, Bùi Chương

Trung tâm Nghiên cứu vật liệu polyme, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Đền Toà soạn 25-8-2015; Chấp nhận đăng 21-12-2015

Abstract

Thermal decomposition of azodicarbonamide (ADC) was studied by TGA, DTG, DSC and volume of generated gases. Decomposition temperature of ADC which is predispered in rubber matrix dropped from 210 °C to 178 °C. Moreover, a zinc activator lowers the decomposition temperature to 165 °C. Decomposition temperature of the chemical blowing agent is more suitable for vulcanization of natural rubber. In the presence of the activator, pore density is higher and the cell distribution is more uniform. Thermal decomposition of azodicarbonamide was strongly affected by the rubber matrix, temperature and heating rate.

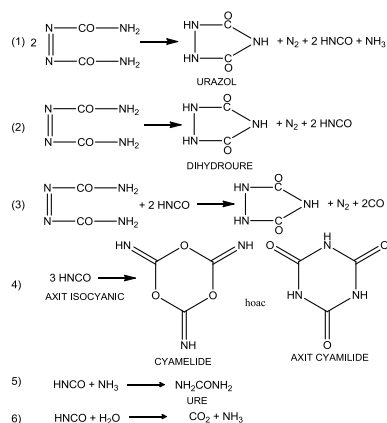
Keywords. Natural rubber Foam, Blowing agent, Masterbatch, Predispered compound, Azodicarbonamide ADC.

1. GIỚI THIỆU

Cao su xốp là vật liệu có cấu trúc lỗ xốp trên nền cao su. Cao su xốp có các đặc trưng: khối lượng riêng nhỏ, đàn hồi, mềm dẻo, hấp thụ xung lực tốt, cách âm, cách nhiệt tốt và được sử dụng rộng rãi làm nệm bít kín, chống rung, cách âm, cách nhiệt, giày, đồ gia dụng, in ấn, dụng cụ thể thao...[1]. Cao su xốp có thể được chia thành ba loại tùy theo cấu trúc của lỗ: Lỗ mở (có sự liên thông giữa các lỗ); lỗ đóng (các lỗ biệt lập) và hỗn hợp. Cao su xốp có thể được sản xuất từ cao su dạng khối hoặc cao su dạng latex. Một trong các yêu cầu cơ bản khi chế tạo cao su xốp là tốc độ lưu hóa và tốc độ tạo bọt xốp của cao su phải phù hợp nhau. Hiện nay, người ta sử dụng rộng rãi trong công nghiệp cao su các phụ gia tạo xốp hữu cơ, bao gồm những loại sau: 1) hợp chất azo chẳng hạn như ADC, azobisisobutyronitrile, 2) hợp chất sulfonyl hydrazide; 3) hợp chất nitroso; 4) Hợp chất urea.

Nhiệt độ phân hủy của bột ADC khoảng 180-230 °C [2, 3], cao hơn nhiệt độ lưu hóa thông thường của cao su tự nhiên, gây ra sự không đồng bộ về tốc độ lưu hóa và tốc độ tạo xốp. Phản ứng phân hủy nhiệt của ADC phức tạp và phụ thuộc vào tốc độ gia nhiệt và môi trường phân hủy: chỉ có ADC hay ADC trong nền polyme; có hoặc không có chất hoạt hóa. Phản ứng phân hủy chính là các phản ứng 1 và 2; phản ứng 3 diễn ra khi có mặt isocyanic axit (HNCO) như trong hình 1. Axit isocyanic có thể

tham gia vào một số phản ứng thứ cấp để thành các sản phẩm rắn như phản ứng (4) và (5) hoặc có thể phản ứng với vết ẩm để tạo thành carbon dioxide và amoniac như phản ứng 6. Sản phẩm rắn cũng có thể là biuret $H_2NCONHCONH_2$ [2].



Hình 1: Sơ đồ phản ứng phân hủy của ADC [2]

Các nghiên cứu trong nước về vấn đề này chưa nhiều. Trên thế giới đã có nhiều nghiên cứu tập trung vào xốp trên cơ sở cao su tự nhiên. Các nghiên cứu này sử dụng các phụ gia tạo xốp dạng hydrazit, natri bicacbonat, nitroso và urê. Các yếu tố ảnh hưởng đến tính chất và cấu trúc của xốp tạo thành như: nhiệt độ tạo xốp, hàm lượng phụ gia, hàm lượng chất độn cũng được nghiên cứu [4-7].

Nghiên cứu này tập trung vào việc chế tạo chất tạo xốp ADC ở dạng chất chủ (masterbatch – MB) có nhiệt độ phân hủy phù hợp với quá trình lưu hóa của cao su tự nhiên và đảm bảo cho cao su xốp có cấu trúc đồng đều nhờ tác dụng của chất hoạt hóa.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Vật liệu

Cao su tự nhiên SVR 3L (Việt Nam). Phòng lão RD, lưu huỳnh, ZnO, kẽm stearat, axit stearic, bột phụ gia tạo xốp ADC (Trung Quốc), xúc tiến lưu hóa DM, M (Singapore).

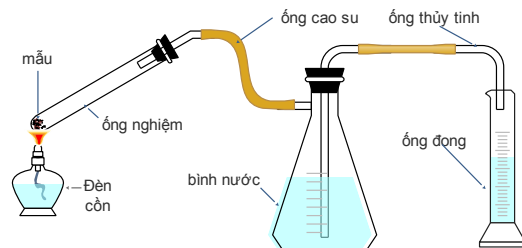
Chất chủ MB được chế tạo bằng cách hỗn luyện bột ADC với cao su, hàm lượng 75 % khối lượng ADC. Ký hiệu mẫu không và có sử dụng muối kẽm làm chất hoạt hóa, lần lượt là MB0 và MB1. Quá trình hỗn luyện được thực hiện trên máy trộn kín Brabender (Đức), tốc độ 50 vòng/phút. Điều kiện lưu hóa: nhiệt độ 160 °C, thời gian 20 phút trong tủ sấy. Đơn phối liệu cao su xốp trong bảng 1.

Bảng 1: Đơn phối liệu cao su xốp

STT	Hóa chất	PKL
1	CSTN SVR 3L	100
2	ZnO	5
3	Axit stearic	2,5
4	Phòng lão RD	1,5
5	Lưu huỳnh	1,7
6	Xúc tiến DM	0,8
7	Xúc tiến M	0,2
8	Phụ gia tạo xốp (bột và MB)	10

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Phân tích nguyên tố được xác định bằng phổ huỳnh quang tia X (XRF) trên máy Austin AI PW 3000, thời gian quét 5 phút, điện thế 40 kV. Phân tích nhiệt TGA/DSC được xác định bằng máy Setaram Labsys TG, khối lượng mẫu khoảng 10 mg, dải nhiệt độ: từ nhiệt độ phòng đến 500 °C, tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút, môi trường không khí. Tổng thể tích khí sinh khi phân hủy phụ gia tạo xốp được xác định theo sơ đồ hình 2. Mẫu, khoảng 2 g, được đặt sao cho tiếp xúc tốt với bề mặt trong của ống nghiệm. Gia nhiệt bằng đèn cồn. Thể tích khí sinh ra được xác định bằng thể tích nước trong ống đong: $V_k = V_n$. Cấu trúc lỗ xốp được xác định bằng kính hiển vi quang học Dino-lite AM4113 ở hai độ phóng đại 50 và 240 lần (Đài Loan).

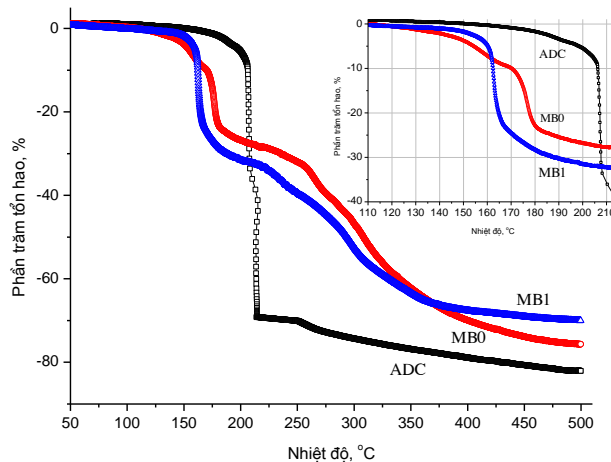


Hình 2: Sơ đồ xác định thể tích khí sinh ra

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nhiệt độ phân hủy

Nhiệt độ phân hủy của phụ gia tạo xốp được xác định bằng phân tích nhiệt trọng lượng. Giản đồ phân tích nhiệt TGA của các mẫu bột, mẫu chất chủ và chất chủ có chất hoạt hóa được thể hiện trên hình 3. Các thông số cơ bản của giản đồ phân tích nhiệt được trình bày trên bảng 2. Trên giản đồ TGA, thấy rằng ở khoảng dưới 150 °C là vùng mất mát khối lượng gây bởi các hợp chất dễ bay hơi. Tiếp theo là vùng phân hủy chính của ADC để tạo ra các sản phẩm khí như N₂, CO, NH₃ và O₂ [2], sau đó là vùng phân hủy tạo thành các sản phẩm rắn, không phân hủy ở nhiệt độ dưới 500 °C, như sơ đồ phản ứng trong hình 1.

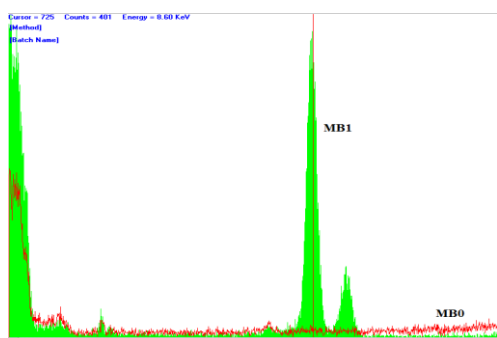


Hình 3: Giản đồ phân tích nhiệt trọng lượng của phụ gia tạo xốp ở dạng bột và dạng chất chủ

Từ hình 3 thấy rằng đường giảm khối lượng của ADC dốc đứng còn các mẫu MB ít dốc hơn và khối lượng mất mát cũng ít hơn. Mẫu bột ADC có mức độ tổn hao khối lượng lớn, 70 % trong giai đoạn phân hủy chính, còn mẫu MB0 chỉ là 15 % và mẫu MB1 là 30 % (bảng 2). Kết quả này được giải thích bởi ‘khối lượng tới hạn’. Dưới giới hạn khối lượng này, phản ứng phân hủy không còn là tức thời và sẽ phân hủy chậm hơn [8]. Bột ADC có nhiệt độ bắt

đầu phân hủy khoảng 200 °C và nhiệt độ phân hủy mạnh nhất ở khoảng 200-210 °C và kết thúc ở 215 °C. Tuy nhiên, khi ở dạng chất chủ trong nền cao su, mẫu MB0 có nhiệt độ bắt đầu phân hủy thấp hơn, khoảng 170 °C. Trong khi đó, MB1 bắt đầu phân hủy ở nhiệt độ thấp hơn nữa, khoảng 160 °C.

Sự khác biệt về nhiệt độ phân hủy và mức độ phân hủy có thể do cơ chế phân hủy ADC khác nhau trong các môi trường khác nhau [2]. Sự khác nhau giữa MB0 và MB1 gây ra chủ yếu bởi sự có mặt của kẽm. Sự khác nhau giữa dạng bột và dạng chất chủ MB0 chỉ do nền cao su. Cụ thể là ảnh hưởng đến mức độ phân tán và truyền nhiệt bởi trong nền cao su không có mặt của chất hoạt hóa kim loại. Điều đó được củng cố nhờ phổ XRF, hình 4. Trong phổ XRF của các mẫu MB chỉ thấy xuất hiện đỉnh pic chính ở mức năng lượng 8,6 eV trong mẫu MB1, đặc trưng cho nguyên tố kẽm.



Hình 4: Phổ XRF của ADC dạng chất chủ không có (MB0) và có chất hoạt hóa (MB1)

Bảng 2: Các thông số đặc trưng của giản đồ phân tích nhiệt trọng lượng

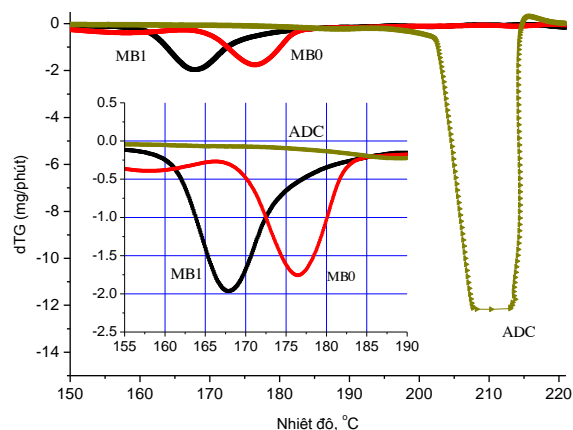
Mẫu	Nhiệt độ bắt đầu phân hủy, °C	Nhiệt độ đỉnh, °C	Tồn hao khối lượng, %
ADC	200	213	70
MB0	173	178	15
MB1	160	165	30

Như vậy, nền cao su làm giảm nhiệt độ phân hủy của phụ gia tạo xốp cũng như mức độ phân hủy. Chất hoạt hóa có tác dụng làm giảm sâu hơn nhiệt độ phân hủy nhưng lại làm tăng mức độ phân hủy của phụ gia tạo xốp trong nền cao su.

3.2. Tốc độ phân hủy

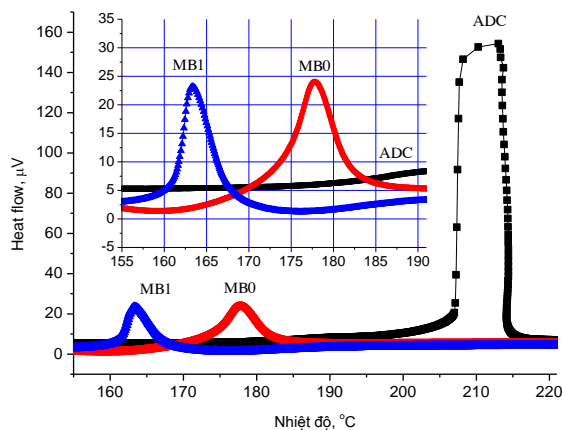
Tốc độ phân hủy của các mẫu có thể được xác định nhờ giản đồ vi phân nhiệt trọng lượng DTG, hình 5.

Tốc độ phân hủy mạnh nhất của bột ADC khoảng 12 mg/phút trong khi đó bột ADC trong nền cao su giảm mạnh, chỉ còn 1,7 mg/phút. Khi thêm chất hoạt hóa tốc độ phân hủy tăng nhẹ, khoảng 2 mg/phút. Như vậy, tốc độ phân hủy của ADC trong nền cao su giảm đi khoảng 6 lần cả trong trường hợp không và có sử dụng chất hoạt hóa. Với tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút cho thấy bột ADC phân hủy hoàn toàn trong khoảng thời gian 1 phút còn MB0 và MB1 trong khoảng 2 phút. Tuy nhiên, khi sử dụng chất hoạt hóa, tốc độ phân hủy ADC nhanh hơn và bắt đầu phân hủy ở nhiệt độ thấp hơn. Do đó thấy rằng, dạng tồn tại ảnh hưởng rất lớn đến tốc độ phân hủy của phụ gia tạo xốp.



Hình 5: Giản đồ vi phân DTG của phụ gia tạo xốp ở dạng bột và dạng chất chủ

Các đặc trưng chính của quá trình phân hủy của phụ gia tạo xốp bao gồm: Nhiệt độ bắt đầu phân hủy, nhiệt độ phân hủy lớn nhất và tốc độ phân hủy. Các thông số này còn được xác định bằng phân tích nhiệt quét vi sai DSC. Hơn nữa, từ giản đồ DSC còn có thể xác định được nhiệt phản ứng của quá trình phân hủy dựa vào các pic tỏa nhiệt, hình 6. Nhiệt phân hủy hay entanpy, xác định từ diện tích của pic phân hủy, được đưa ra trong bảng 3.



Hình 6: Giản đồ DSC của các mẫu

Bảng 3: Entanpy phân hủy phụ gia tạo xốp

Entanpy, mV.s/mg		
Bột ADC	MB0	MB1
-237	-83	-71

Từ bảng 3 cho thấy, khi sử dụng ADC ở dạng bột, mẫu có entanpy rất lớn. Điều đó cho thấy phản ứng phân hủy bột ADC là phản ứng tỏa nhiệt và xảy ra mãnh liệt. Với các mẫu MB0 và MB1, nhiệt phân hủy giảm khoảng 3 lần và phản ứng phân hủy xảy ra êm dịu hơn nhiều. Điều đó có thể giải thích trên cơ sở kích thước hạt ADC nhỏ hơn khi phân tán trong nền cao su và bị phân cách bởi nền cao su có hệ số dẫn nhiệt kém.

3.3. Tổng thể tích khí

Khí sinh ra gồm một số loại, thông thường N_2 chiếm khoảng 60 % khối lượng, CO chiếm 35 % khối lượng, còn lại là các khác khí khác, bao gồm NH_3 [2]. Tùy thuộc cơ chế mà thành phần của khí tạo thành thay đổi khi thay đổi nhiệt độ và môi trường. Hơn nữa, tổng thể tích khí cũng thay đổi theo cơ chế phân hủy. Trong nghiên cứu này, tổng thể tích khí sinh ra được xem là một đặc trưng của phụ gia tạo xốp mà không kể đến thành phần khí.

Tổng thể tích khí sinh ra khi phân hủy phụ gia tạo xốp được xác định theo sơ đồ ở hình 2 và được trình bày bảng 4.

Bảng 4: Tổng thể tích khí sinh ra của các mẫu (đã qui theo khối lượng phụ gia tạo xốp)

Tổng thể tích khí, ml/g		
Bột ADC	MB0	MB1
209	253	275

Từ kết quả ở bảng 4 cho thấy, tổng thể tích khí sinh ra của mẫu bột thấp nhất và tăng lên khi phân tán trong nền cao su và có sử dụng chất hoạt hóa. Tổng thể tích khí của bột ADC thấp nhất có thể do chất rắn sinh ra tạo thành lớp bảo vệ khi phân hủy ở nhiệt độ cao (nhiệt độ dưới ngọn lửa đèn cồn khoảng 500 °C [9]). Mẫu MB0, trong đó phụ gia tạo xốp được phân tán trong nền cao su, có tổng thể tích khí lớn hơn mẫu bột. Mẫu MB1 có thêm chất hoạt hóa, tổng thể tích khí lớn nhất. Xu hướng thay đổi tổng thể tích khí trái ngược với các kết quả nhiệt phân hủy, xác định từ DSC (bảng 3). Sự khác biệt này có thể là do nhiệt độ phân hủy cao hơn và tốc độ gia nhiệt nhanh hơn dưới tác dụng của ngọn lửa đèn cồn.

Như vậy, phụ gia tạo xốp được phân tán trong nền cao su và có chứa chất hoạt hóa làm tăng tổng

thể tích khí sinh ra.

3.4. Mật độ và cấu trúc lỗ xốp

Ảnh hưởng của phụ gia tạo xốp đến mật độ và cấu trúc lỗ xốp được quan sát bằng kính hiển vi quang học, hình 7. Cùng sử dụng với hàm lượng 10 pkl nhưng các mẫu MB0 và MB1 chỉ thực chứa 7,5 pkl ADC do phụ gia này chỉ chiếm 75 % khối lượng. Từ hình 7a-c, thấy rằng mẫu sử dụng bột ADC tạo ra ít lỗ xốp hơn và không đồng đều bằng các mẫu MB0 và MB1. Các mẫu MB có cấu trúc lỗ dạng hỗn hợp gồm cả lỗ kín và lỗ mở. Từ hình 7b-c nhận thấy mẫu MB1 mật độ lỗ cao hơn và chiều dày thành lỗ mỏng hơn. Thành lỗ của mẫu MB0 trong khoảng từ 50-500 μm trong khi đó mẫu MB1 giảm xuống, từ 30-200 μm . Điều đó được giải thích là do: i) phụ gia tạo xốp được phân tán đồng đều hơn, ii) có sự phù hợp hơn giữa nhiệt độ lưu hóa và nhiệt độ phân hủy xốp.

Mật độ và cấu trúc của lỗ xốp còn phụ thuộc vào sự phù hợp giữa tốc độ phân hủy phụ gia và tốc độ lưu hóa cao su. Nếu khí sinh ra sớm khi cao su chưa lưu hóa, độ nhớt thấp, khí dễ dàng thoát ra ngoài mà không hình thành cấu trúc lỗ. Khi xốp được hình thành khi độ nhớt của cao su vẫn còn thấp, thành lỗ sẽ mỏng và dễ tạo thành các lỗ không đồng đều. Nếu xốp được hình thành khi cao su đã có mức độ lưu hóa nhất định và độ nhớt cao hơn, thành lỗ sẽ chắc khỏe do vậy hình thành xốp có cấu trúc lỗ kín. Khi khí được hình thành lúc cao su đã được lưu hóa gần hoàn toàn, do khi đó độ nhớt quá lớn nên khó tạo thành lỗ xốp. Ở mẫu bột, hình 7a, nhận thấy chỉ phần giữa của cao su có cấu trúc lỗ. Hiện tượng này có thể do hoặc khí thoát ra nhanh hoặc phần ngoài lưu hóa nhanh hơn nên áp lực khí không đủ để tạo thành lỗ. Tốc độ phân hủy của phụ gia tạo xốp trong mẫu MB1 thấp hơn mẫu bột ADC nên đã có sự phù hợp hơn giữa hai quá trình phân hủy và lưu hóa.

4. KẾT LUẬN

Các đặc trưng phân hủy nhiệt của phụ gia tạo xốp đã được xác định bằng phân tích nhiệt TGA/DTG, DSC và bằng phương pháp xác định tổng thể tích khí sinh ra. Nhiệt độ phân hủy của ADC giảm từ 210 °C xuống 165 °C khi phân tán trong nền cao su và có mặt của chất hoạt hóa. Nhiệt độ phân hủy của phụ gia tạo xốp dạng chất chủ phù hợp hơn với nhiệt độ lưu hóa của cao su tự nhiên. Khi có mặt của chất hoạt hóa mật độ lỗ xốp cao hơn và cấu trúc đồng đều hơn dạng bột.

Môi trường phân tán, nhiệt độ và tốc độ gia nhiệt ảnh hưởng rất khác nhau đến nhiệt độ phân hủy, tốc độ phân hủy, nhiệt phân hủy và tổng thể tích khí tạo thành.

Lời cảm ơn. Các tác giả xin cảm ơn sự hỗ trợ của đề tài mã số B2015-01-97 và Trung tâm NCVL

polyme, Phòng thí nghiệm trọng điểm Polyme & composit, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.



(a1) sử dụng ADC dạng bột, x50 lần



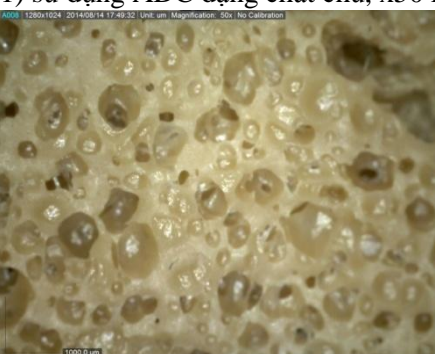
(a2) sử dụng ADC dạng bột, x 240 lần



(b1) sử dụng ADC dạng chất chủ, x50 lần



(b2) sử dụng ADC dạng chất chủ, x 240 lần



(c1) ADC dạng chất chủ có chất hoạt hóa, x50



(c2) ADC dạng chất chủ có chất hoạt hóa, x240

Hình 7: Ảnh hiển vi quang học cấu trúc lỗ xốp

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. S. T. Lee, N. S. Ramesh. *Polymeric Foams: Mechanisms and Materials*, CRC Press (2004).
2. E. J. Wickson. *Handbook of Polyvinyl Chloride Formulation*, Chapter 20. Blowing agent. John Wiley & Sons (1993).
3. Sims G. L. A, Jaafar H. A. S. A *Chemical Blowing Agent System (CBAS) Based on Azodicarbonamide*, *Journal of Cellular Plastics*, *Journal of cellular plastics*, **30**, 175-188 (1994).
4. W. Pechurai, T. Muansupan, P. Seawlee. *Effect of Foaming Temperature and Blowing Agent Content on Cure Characteristics, Mechanical and Morphological Properties of Natural Rubber Foams*, *Advanced Materials Research*, **844**, 454-457 (2014).
5. N. N. Najib, Z. M. Ariff, N. A. Manan, A. A. Bakar, C. S. Sipaut. *Effect of Blowing Agent Concentration on Cell Morphology and Impact Properties of Natural Rubber Foam*, *Journal of Physical Science*, **20(1)**, 13-25 (2009).
6. J. Kim, K. Choi, J. Yoon. *The Foaming Characteristics and Physical Properties of Natural Rubber Foams: Effects of Carbon Black Content and Foaming Pressure*. *J. Ind. Eng. Chem.*, **12(5)**, 795-801 (2006).
7. J. Kim, J. Koh, K. Choi, J. Yoon, S. Kim. *Effects of Foaming Temperature and Carbon Black Content on the Cure Characteristics and Mechanical Properties*

of Natural Rubber Foams, J. Ind. Eng. Chem., **13(2)**, 198-205 (2007).

of azodicarbonamide, Thermochemica Acta, **76**, 63-77 (1984).

8. A. Bhatti, D Dollimore. *The thermal decomposition* 9. Hồ Sỹ Thoảng, Đặng Như Tại. *Từ điển Bách Khoa Hóa học*, Nxb. Từ điển Bách khoa (2011).

Liên hệ: Đặng Việt Hưng

Trung tâm Nghiên cứu vật liệu polyme

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

E-mail: hungdang@gmail.com; Điện thoại: 0983670339.