

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO, CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT CỦA NANOCOMPOZIT TRÊN CƠ SỞ CAO SU TỰ NHIÊN VÀ SILICA BIẾN TÍNH SILAN

PHẦN II - ẢNH HƯỞNG CỦA CHẤT HOẠT ĐỘNG BỀ MẶT ĐẾN CẤU TRÚC VÀ QUÁ TRÌNH LƯU HÓA CỦA NANOCOMPOZIT

Đến Tòa soạn 5-3-2009

ĐẶNG VIỆT HUNG, BÙI CHƯỜNG, PHAN THỊ MINH NGỌC
PHẠM THỊ LÁNH, TRẦN VIỆT CƯỜNG, HOÀNG NAM

Trung tâm Nghiên cứu Vật liệu Polyme, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

ABSTRACT

Effects of surfactant content on the morphology of silica reinforced natural rubber nanocomposite were investigated. With sufficient amount of surfactant, aqueous silica suspension maintains its stability and silica were distributed in aggregate of 3-10 primary particles in rubber matrix. Effect of silica content on was also studied. Fine distribution of silica particles in range of 30 - 100 nm were observed with silica content up to 40 phr. After latex coagulation, silica particle size was reduced approximately ten times. Master batch of silicalrubber nanocomposite of 40 phr silica were prepared.

I - GIỚI THIỆU

Cấu trúc tập hợp của silica (aggregat hay agglomerat) được duy trì bởi lực Van der Valls, bị phá hủy tương đối dễ dàng. Tuy nhiên, các hạt sơ cấp, có kích thước từ 10 — 30 nm, tương tác mạnh với nhau bởi liên kết hydro nên đòi hỏi điều kiện khắc nghiệt để phân tán. Hơn nữa, rất khó phân tán silica đến kích thước hạt sơ cấp bằng các phương pháp thông thường [1]. Sau khi các hạt silica được phân tách, chúng cần được ổn định bằng các chất hoạt động bề mặt, tránh hiện tượng hạt tập hợp lại.

Trong phần I, chúng tôi đã đề xuất cơ chế hình thành nanocompozit từ cao su tự nhiên và silica [2]. Trong nghiên cứu này chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng chất hoạt động bề mặt đến cấu trúc và tính chất của nanocompozit trên.

II - THỰC NGHIỆM

1. Nguyên liệu

- Silica loại WL 180GR (Wellink-Trung Quốc) diện tích bề mặt 190 m²/g và Ultrasil VN3 (Degussa - Trung Quốc) diện tích bề mặt 175 m²/g và silica biến tính bis(3-triethoxysilylpropyl) tetrasunfit silan TESPT [3].

- Latex cao su thiên nhiên, loại latex có hàm lượng amoniac cao (HA-latex) có hàm lượng phần khô DRC = 60% của công ty cao su Phước Hoà, Việt Nam.

- Các hoá chất khác: chất hoạt động bề mặt (HĐBM) X-100 (Union Carbide), và chất khử bọt Foamaster và axit axetic (Trung Quốc).

2. Phương pháp thực nghiệm

Nanocompozit trên cơ sở cao su tự nhiên và

silica được chế tạo theo phương pháp trình bày ở phần 1 [2].

- Phân bố kích thước hạt được xác định trên máy đo phân bố kích thước hạt laze Horiba LA 920 (Nhật Bản) với giải đo từ 0,02 - 2000 μm .

- Ảnh SEM chụp trên máy Jeol JSM 6360 LV (Nhật Bản).

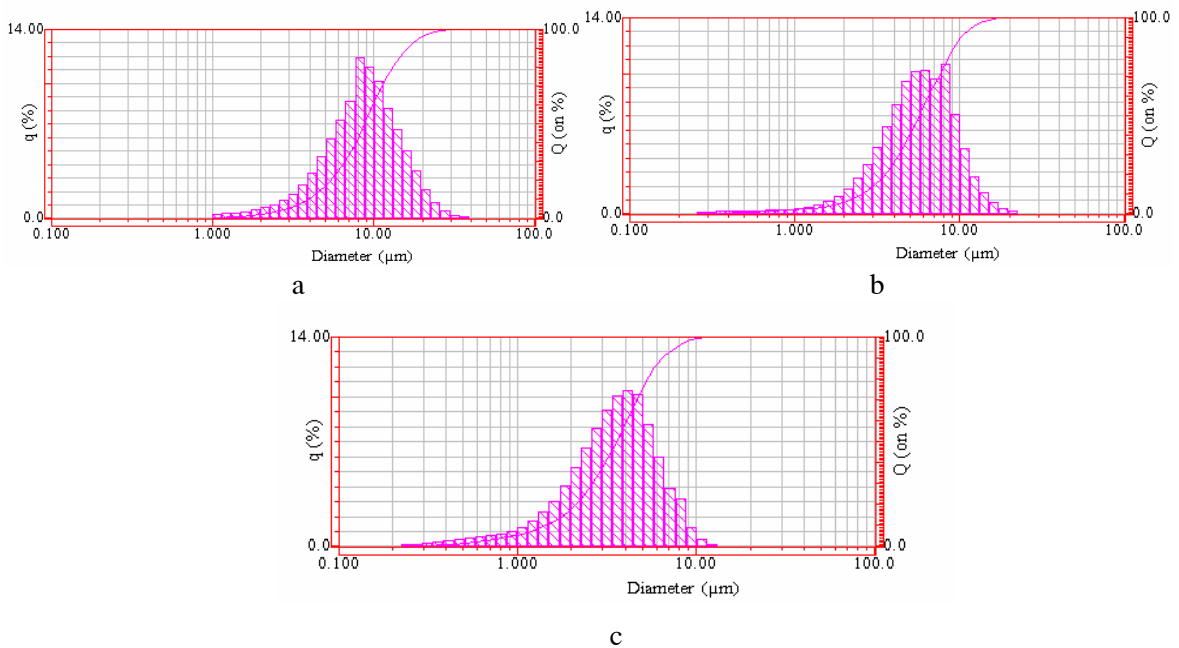
- Đường cong lưu hoá xác định trên máy Ektron EKT 2000P, Đài Loan.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Ảnh hưởng của hàm lượng chất hoạt động bề mặt

Trên hình 1 trình bày ảnh hưởng của chất HĐBM tới phân bố kích thước hạt silica trong

huyền phù. Khi hàm lượng chất HĐBM không đủ (hình 1a), cấu trúc tập hợp hạt bị phá vỡ nhưng quá trình phân tán hoàn toàn không thể xảy ra do các hạt chưa được ổn định đầy đủ bởi chất HĐBM. Chính vì vậy, kích thước trung bình của hạt vẫn khá lớn và mức độ phân bố rộng nghiêng về phía kích thước lớn. Tuy nhiên, khi chất HĐBM dư thừa, bên cạnh việc phân tách các hạt thành các phân đoạn nhỏ, sẽ có hiện tượng sa lắng một phần do tạo cầu giữa các hạt. Do đó, trên phân bố kích thước hạt, ngoài các phân đoạn nhỏ còn xuất hiện đỉnh pic ở kích thước lớn (8 μm) do tập hợp các hạt từ sự tạo cầu gây nên (hình 1b). Khi lượng chất HĐBM vừa đủ, hiện tượng tạo cầu giữa các hạt không xảy ra, kích thước hạt giảm và phân bố kích thước hạt không còn đối xứng quanh giá trị trung bình mà nghiêng về phía kích thước nhỏ (hình 1c).



Hình 1: Phân bố kích thước hạt silica a) thiếu; b) dư và c) đủ chất HĐBM

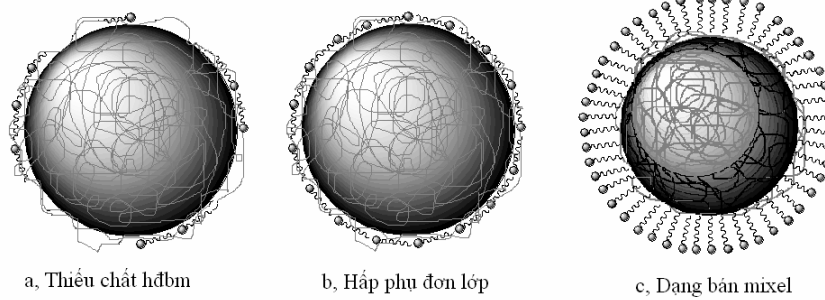
Bảng 1: Các thông số thống kê phân bố kích thước của huyền phù silica với hàm lượng chất hoạt động bề mặt thay đổi

Mẫu	Dải kích thước, μm	Trung vị, μm	Trung bình số, μm
Thiếu HĐBM	1 - 38	11,2	10,6
Dư HĐBM	0,45 - 17,4	5,6	5,8
Đủ HĐBM	0,3 - 12	3,5	3,8

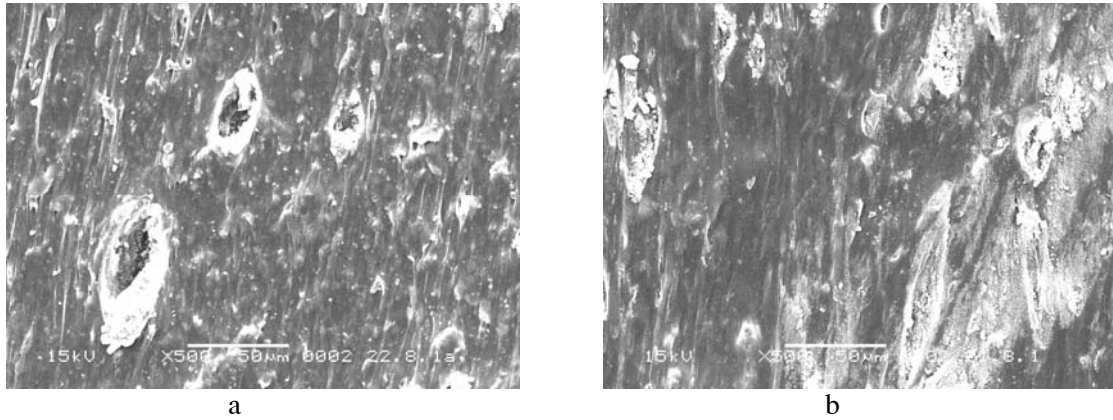
Khi hình thành composit từ latex CSTN và huyền phù silica trong nước theo cơ chế đề xuất như ở phần 1 [2], hàm lượng chất HĐBM sẽ có ảnh hưởng lớn đến hình thái cấu trúc của hỗn hợp sau đông tụ.

Nếu không đủ chất HĐBM chúng chỉ được hấp phụ lên bề mặt với số lượng rất nhỏ (hình 2a). Các phân tử chất HĐBM ở xa nhau, không bao phủ hết bề mặt nên các hạt khó phân tán trong môi trường nước, dẫn đến hiện tượng kết tụ. Hỗn hợp sau đông tụ có cấu trúc như hình

3a. Tập hợp silica khá lớn, khoảng 50 μm , và bề mặt phân chia pha silica/cao su rõ ràng, thể hiện sự không tương hợp. Khi dư chất HĐBM, tương tác giữa các chất hấp phụ chiếm ưu thế. Các nhóm ưa nước bị hấp phụ yếu, bởi các chất hấp phụ có tính kỵ nước, chúng sẽ bị thay thế bởi các mạch alkyl của các phân tử lân cận. Mạch alkyl của phân tử bị hấp phụ tập hợp lại thành dạng bán mixel [4] (hình 2c). Các hạt silica có bề mặt như vậy sẽ tập hợp với nhau khi đông tụ trong nền cao su kỵ nước, tạo thành bề mặt phân chia pha (hình 3b).



Hình 2: Hấp phụ của chất hoạt động bề mặt lên silica đã biến tính bằng silan



Hình 3: Ảnh SEM của silica/CSTN với (a) thiếu và (b) dư chất HĐBM

Hiệu quả trộn hợp tăng khi hàm lượng chất phân tán vừa đủ, đạt được tối ưu khi đủ tạo thành màng đơn lớp (hình 2b). Tương ứng với sự phân tán tốt của huyền phù silica, silica phân tán đồng đều trong nền cao su có kích thước rất nhỏ và cũng không thấy rõ lớp phân tách pha (hình 4).

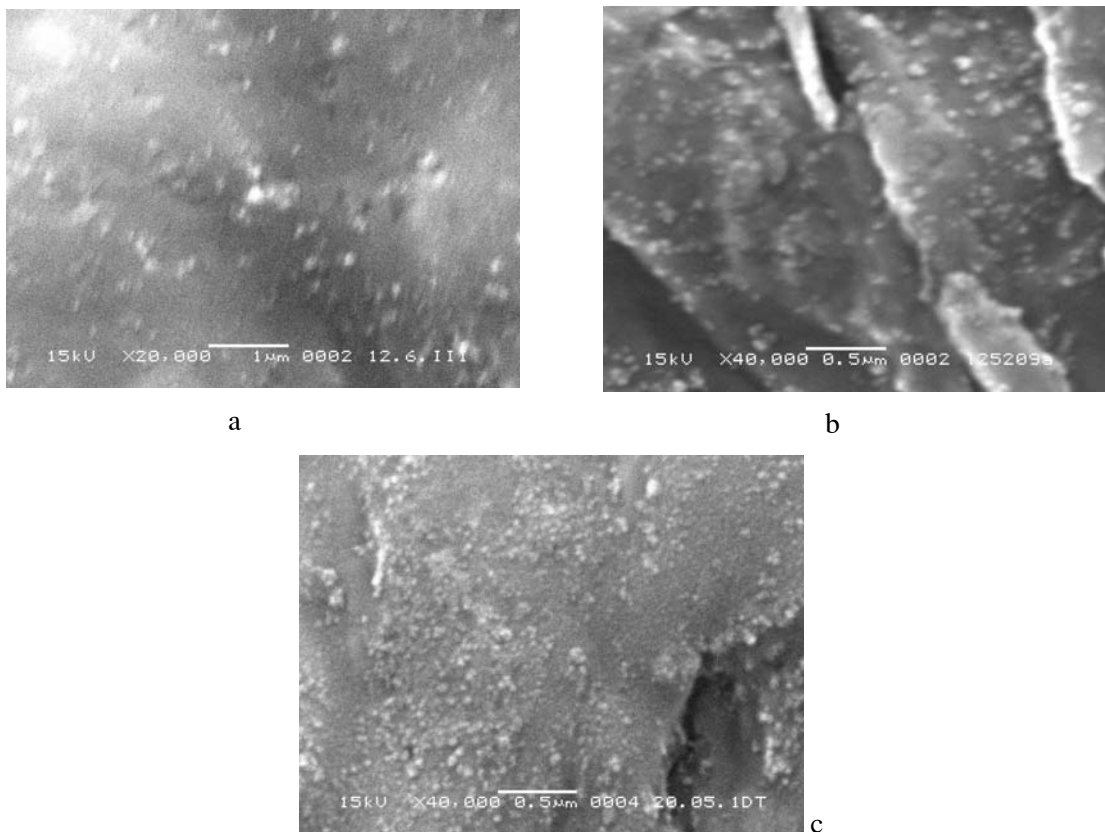
2. Ảnh hưởng của hàm lượng silica

Như đã trình bày trong phần 1 [2], các hạt

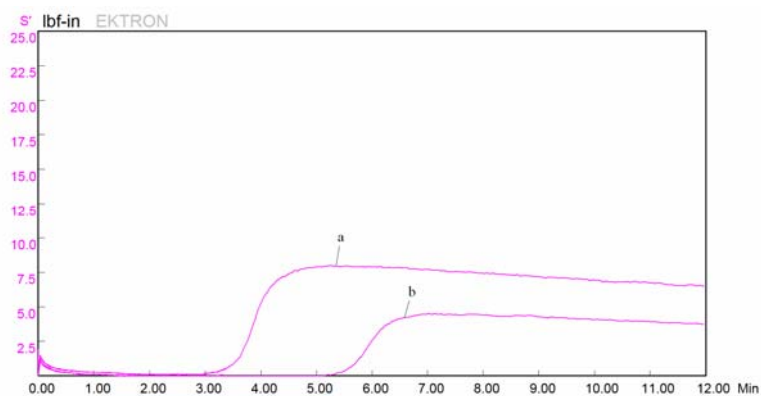
silica phân tán trong nền cao su ở trạng thái tập hợp từ 3 -10 hạt sơ cấp với kích thước nhỏ hơn nhiều so với trong huyền phù. Điều này cho thấy quá trình đông tụ với lượng chất HĐBM vừa đủ đã góp phần phân tán hạt silica trong nền cao su tới kích thước nano. Đáng chú ý là với lượng chất HĐBM thích hợp, có thể phân tán lượng silica khá lớn (tới 40 pkl) vào cao su đến kích thước nano (hình 4).

Khi kích thước hạt giảm, diện tích bề mặt riêng tăng lên và tỷ số nguyên tử bề mặt/tổng số nguyên tử cũng tăng. Ví dụ, khi kích thước hạt giảm từ 2 μm xuống 200 nm và 20 nm, tỷ số này tăng lên tương ứng là 10 và 100 lần [5].

Trong trường hợp silica, khi kích thước hạt giảm xuống, số nhóm OH bề mặt cũng sẽ tăng lên và có tác dụng ức chế phản ứng lưu hoá cao su [6], dẫn đến kéo dài thời gian cảm lưu của hỗn hợp.



Hình 4: Ảnh SEM của silica/CSTN với hàm lượng silica (a) 10 phr, (b) 25 phr và (c) 40 phr



Hình 5: Đường cong lưu hoá của (a) trộn kín và (b) phương pháp sử dụng latex

Trên hình 5 là đường cong lưu hoá của cao su hỗn luyện theo hai cách: silica được đưa trực tiếp vào hỗn hợp cao su trong máy luyện kín (hình 5a) và silica được phân tán trước trong latex CSTN rồi đưa vào hỗn luyện (hình 5b). Trong trường hợp thứ nhất, silica chỉ phân tán

đến kích thước micro [7] do đó thời gian cảm lưu ngắn (214 giây). Nhưng khi phân tán đến kích thước nano, silica làm tăng thời gian cảm lưu lên đến 301 giây. Trong khi đó nếu tăng hàm lượng silica, thời gian cảm ứng lưu hóa thay đổi không đáng kể (bảng 2).

Bảng 2: Thời gian cảm ứng lưu hóa của cao su nanocompozit với hàm lượng silica thay đổi

Hàm lượng silica (pkl)	5	7	10	15
Thời gian cảm lưu (giây)	287	296	301	306

IV - KẾT LUẬN

Theo cơ chế hình thành nanocompozit latex CSTN/silica đề xuất trong phần 1 [2], chất HDBM có vai trò rất quan trọng. Việc sử dụng chất HDBM với hàm lượng thích hợp không những có tác dụng ổn định huyền phù silica mà còn thúc đẩy quá trình phân tách các tập hợp hạt silica đến kích thước nano trong nền cao su. Mức độ phân tán nano được chứng minh bởi ảnh SEM và thời gian cảm ứng lưu hóa đối với hàm lượng silica cao cho thấy khả năng chế tạo chất chủ (masterbatch) chứa tới 40 pkl nanosilica khi sử dụng chất HDBM với hàm lượng phù hợp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Horacio E Bergna. Colloidal silica: Fundamentals and Applications; Taylor & Francis (2006).
2. Bùi Chương, Đặng Việt Hưng, Phan Thị Minh Ngọc, Hoàng Nam. Tạp chí Hoá học, T. 47 (3), Tr. 363 - 367, (2009).
3. Bùi Chương, Đặng Việt Hưng, Phạm Thương Giang. Tạp chí Hoá học, T. 45 (5A), 67 - 71 (2007).
4. Santanu Paria, Kartic C. Khilar. Advances in Colloid and Interface Science, 110, 75 - 95 (2004).
5. M Hosokawa, K Nogi, M Naito, T Yokoyama. Nanoparticle technology handbook, Elsevier (2007).
6. Hewitt Norman. Compounding precipitated silica in elastomers, William Andrew Publishing (2007).
7. Bùi Chương, Đặng Việt Hưng, Phạm Thương Giang. Tạp chí Hoá học, T. 45 (5A), 72 - 76 (2007).

Tác giả liên hệ: **Bùi Chương**

Trung tâm Nghiên cứu Vật liệu Polyme,
Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.