

## NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA BỘT KHOÁNG SERICIT ĐẾN TÍNH CHẤT VÀ QUÁ TRÌNH CHẾ TẠO VẬT LIỆU CAO SU THIÊN NHIÊN

Đến Tòa soạn 01-7-2009

NGÔ KẾ THẾ

Viện Khoa học vật liệu, Viện Khoa học và công nghệ Việt Nam

### ABSTRACT

*The using sericite mineral S1 and S2 are supplied by the laboratory on mineral materials of IMS. The effect of sericite on the compounding, processing and properties of cured natural rubber (NR) is demonstrated. The use of sericite as a filler for NR lowers the viscosity and therefore aids its compounding. The surface modified sericite by aminopropyltriethoxysilan accelerates curing process and reduces the time required to compound products. The results indicate that sericite can be successful used in the manufacture of NR products. The cured NR with 20% of surface modified sericite S1 gives the best mechanical properties.*

### I - MỞ ĐẦU

Sericit là loại khoáng chất thuộc nhóm alumino silicat thù hình ẩn tinh (vi tinh thể), một dạng của mica với công thức hoá học chung là  $K_{0.5-1}(Al,Fe,Mg)_2(SiAl)_4O_{10}(OH)_2.nH_2O$ , kích thước hạt tự nhiên của nó rất nhỏ. Sericit có khả năng phân tán mỏng, tỷ lệ đường kính bề mặt/độ dày > 80. Sericit có bề mặt trơn bóng, chống mài mòn tốt, dẫn nhiệt kém, cách điện tốt, cách âm và không thấm nước. Sericit bền hoá học, khó phá huỷ trong dung dịch axit và kiềm, có khả năng chống tia UV [1].

Với các đặc tính nêu trên, sericit được sử dụng trong nhiều lĩnh vực, như xây dựng, công nghệ cao su chất dẻo, công nghiệp sơn bột màu, công nghệ chế tạo dầu mỡ bôi trơn và kể cả dùng trong chế tạo mỹ phẩm [2 - 5].

Sericit cũng như bột mica đã làm tăng các tính chất cơ lý và hóa của PP [6, 7], gia cường cho vật liệu composit trên cơ sở nhựa epoxy để cải thiện tính cách điện và cách nhiệt [8, 9]. Các

nghiên cứu cho thấy cần phải xử lý bề mặt của khoáng sericit để tăng khả năng tương tác với nền polyme và cao su [9, 10]. Ở nước ta bột khoáng sericit mới được nghiên cứu khai thác tuyển chọn và chế tạo. Các công trình nghiên cứu sử dụng loại vật liệu tự nhiên này chưa được quan tâm, nhất là trong công nghệ cao su chất dẻo. Cao su thiên nhiên (CSTN) đã được lựa chọn để nghiên cứu khả năng trộn hợp và gia tăng các tính của vật liệu khi sử dụng sericit như chất độn gia cường.

### II - VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

#### 1. Vật liệu nghiên cứu

– Cao su thiên nhiên được lựa chọn để nghiên cứu là cao su trắng của Việt Nam loại SVL-3L. Các hóa chất phụ gia cho CSTN như chất phòng lão, xúc tiến, lưu hóa ... là các sản phẩm của Trung Quốc, Indonesia và Hàn Quốc có sẵn trên thị trường.

Bảng 1: Tính chất 2 loại sericit S1 và S2

Tính chất	S1	S2
Cỡ hạt trung bình, $\mu\text{m}$	20	10
Độ trắng, %	> 80	> 75

– Bột khoáng sericit có xuất xứ Sơn Bình, Hà Tĩnh, được nghiên cứu tuyển chọn tại Viện KH Vật liệu, viện KHCN Việt Nam. Hai loại bột sericit chế biến theo phương pháp khác nhau sử dụng để nghiên cứu có ký hiệu là S1 và S2. Ngoài các tính chất khác, cỡ hạt và độ trắng đã được ghi nhận trên bảng 1.

– Chất biến đổi bề mặt aminopropyltrietyloxysilan (aminsilan) là sản phẩm của Dow Corning.

– Phổ IR của các mẫu sericit biến đổi bề mặt bằng silan xuất hiện các vạch phổ mới, là các vạch phổ không xuất hiện trong mẫu sericit chưa xử lý bề mặt. Các đỉnh hấp thụ ở  $3433\text{ cm}^{-1}$  và  $1613\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động hóa trị và dao động biến dạng của nhóm amin bậc 1 trong phân tử silan. Vạch phổ ở  $3038\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho nhóm  $-\text{NH}_3^+$  trong phân tử silan đã được proton hóa.

## 2. Phương pháp nghiên cứu

– Mẫu nghiên cứu được chế tạo từ CSTN với các thành phần cơ bản và bột khoáng sericit có hàm lượng thay đổi trên máy cán 2 trục và máy ép thủy lực phòng thí nghiệm Toyoseiki (Nhật Bản). Mẫu có chiều dày 2 mm để đo các tính chất cơ lý của vật liệu. Các tính chất cơ lý của vật liệu được xác định theo tiêu chuẩn Việt Nam.

– Nghiên cứu khả năng trộn của bột khoáng sericit với CSTN được tiến hành ở nhiệt độ ban đầu là  $50^\circ\text{C}$  và  $60^\circ\text{C}$  trên thiết bị trộn kín Brabender, CHLB Đức. Quá trình lưu hóa của hỗn hợp CSTN được khảo sát ở  $145^\circ\text{C}$  trên thiết bị Rheometer 145, VQ Anh.

– Nghiên cứu ảnh hưởng của khoáng sericit biến đổi bề mặt đến cấu trúc hình thái của vật liệu được thực hiện trên thiết bị FESEM S-4800 của hãng Hitachi, Nhật Bản.

## III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 1. Ảnh hưởng của bột khoáng sericit đến tính chất của vật liệu CSTN

Độ bền cơ học của vật liệu CSTN khi sử dụng các loại sericit ở các hàm lượng khác nhau (0, 5, 10, 20 và 30 pkl) đã được khảo sát. Các giá trị  $\sigma_{kd}$ ,  $\epsilon_{dãn\ dài}$ ,  $\epsilon_{dur}$  (độ bền kéo đứt, độ giãn dài, độ giãn dư tương ứng) và độ cứng của các mẫu nghiên cứu có sử dụng sericit không biến đổi bề mặt (NS1 và NS2) và được biến đổi bằng aminsilan được trình bày trên bảng 2.

Ở tất cả các mẫu, độ giãn dài đều có giá trị khá cao, lớn hơn 600 %, độ giãn dư tăng theo chiều tăng của hàm lượng sericit. Hai giá trị độ bền kéo đứt và độ cứng của vật liệu được quan tâm nhiều hơn. Các vật liệu được gia cường bằng sericit S1n, S2n và S1ta, S2ta có độ bền kéo đứt đạt cực đại ở hàm lượng 20 pkl. Ở hàm lượng này, độ bền kéo đứt của vật liệu có chứa sericit không biến đổi bề mặt S1n, S2n tăng gấp 1,5 lần. Trong khi đó sericit S1ta và S2ta đã giúp cho độ bền kéo đứt của vật liệu cao su tăng lên gấp đôi.

Như vậy, khoáng sericit là một loại bột gia cường rất có ích cho cao su, nó đã làm tăng độ bền kéo đứt cho vật liệu. Sericit được xử lý bề mặt có tác dụng gia tăng độ bền kéo đứt cho cao su hơn là sericit nguyên thủy. Sericit xử lý bằng aminsilan có thể trộn hợp với cao su đến hàm lượng 20 pkl.

Các mẫu NS1 và AS1 đều có độ bền kéo đứt, độ cứng lớn hơn các mẫu NS2 và AS2 tương ứng. Độ trắng của sericit cũng thể hiện độ sạch của bột khoáng. Sericit S1 có chất lượng tốt hơn sericit S2 nên đã phản ánh sự khác nhau của tính chất vật liệu CSTN/sericit.

### 2. Khả năng trộn hợp của bột khoáng sericit với CSTN

Trên bảng 3 thấy rằng, ở nhiệt độ  $50^\circ\text{C}$  các giá trị momen xoắn cực đại ( $M_{max}$ ) và cực tiểu ( $M_{min}$ ) của tất cả các mẫu có các loại khoáng sericit đều nhỏ hơn nhiều so với mẫu đối chứng sử dụng chất độn gia cường là  $\text{SiO}_2$  và Kaolin. Điều này chứng tỏ tổ hợp CSTN/sericit dễ trộn hợp hơn là tổ hợp CSTN/  $\text{SiO}_2$  hoặc Kaolin, và

dẫn đến thời gian trộn hợp cần thiết để tổ hợp đồng đều ít hơn. Vì thế, nhiệt độ sinh ra trong quá trình trộn hợp CSTN với kaolin, nhất là với SiO<sub>2</sub> cũng cao hơn.

Tất cả các mẫu có khoáng sericit ký hiệu S1

đều có M<sub>max</sub> và M<sub>min</sub> lớn hơn các giá trị này của sericit ký hiệu S2 tương ứng. Quá trình trộn hợp của sericit S2 với cao su dễ dàng hơn. Điều này là phù hợp vì sericit S2 có kích thước hạt và độ phân bố nhỏ hơn (bảng 1 và hình 1 và 2).

Bảng 2: Tính chất cơ lý của tổ hợp CSTN với bột khoáng sericit

Mẫu	Sericit		$\sigma_{kd}$ , MPa	$\epsilon_{dãn\ dài}$ , %	$\epsilon_{du}$ , %	Độ cứng (ShoreA)
	Ký hiệu	pkl				
NS1-0	S1n	0	11,56	624	7,2	45
NS1-1		5	14,13	640	24,8	47,1
NS1-2		10	14,69	620	34,4	53
NS1-3		20	17,91	620	49,6	53
NS1-4		30	16,08	524	50,6	53,2
NS2-0	S2n	0	11,56	624	7,2	45
NS2-1		5	12,7	720	16	45,5
NS2-2		10	13,41	620	18	48,6
NS2-3		20	16,82	700	25,2	50,5
NS2-4		30	12,43	600	26	51
AS1-0	S1ta	0	11,56	652	6,8	45
AS1-1		5	15,82	600	13,6	46,2
AS1-2		10	22,3	692	30,4	48,6
AS1-3		20	26,50	630	38	55,77
AS1-4		30	20,45	640	44	58,1
AS2-0	S2ta	0	11,56	652	6,8	45
AS2-1		5	12,17	620	6,8	48,6
AS2-2		10	13,51	660	11,2	47,4
AS2-3		20	23,62	600	24	49,1
AS2-4		30	20,33	740	24	49,7

Ghi chú: - S1n được đọc là sericit S1 không biến đổi bề mặt

- S1ta được đọc là sericit S1 biến đổi bề mặt bằng aminsilan.

Bảng 3: Khảo sát khả năng trộn hợp khoáng sericit với CSTN ở 50°C

Mẫu	Sericit		M <sub>max</sub> , Nm	M <sub>min</sub> , Nm	Nhiệt độ cuối t, °C
	Ký hiệu	pkl			
NS1-3	S1n	20	22,4	11,6	83
NS2-3	S2n		20,3	11,6	83
AS1-3	S1ta	20	22,3	12,7	83
AS2-3	S2ta		20,1	11,3	82
ĐC1	SiO <sub>2</sub>	20	28	17,6	99
ĐC2	Kaolin		25,8	12,6	85

Ở nhiệt độ trộn hợp 50°C, các mẫu CSTN sử dụng sericit được biến đổi bề mặt bằng aminsilan (S1ta, S2ta) có các giá trị M<sub>max</sub> và

M<sub>min</sub> không khác nhiều so với sericit không biến đổi bề mặt tương ứng (S1n, S2n). Ở nhiệt độ trộn hợp cao hơn (60°C), sự khác biệt này đã thể

hiện rõ nét (bảng 4). Các giá trị  $M_{max}$  và  $M_{min}$  của các mẫu AS1-3 và AS2-3 thấp hơn và nhiệt độ phát sinh trong quá trình trộn hợp cũng ít hơn so với các mẫu NS1-3 và NS2-3 tương ứng.

Bảng 4: Khảo sát khả năng trộn hợp khoáng sericit với CSTN ở 60°C

Mẫu	Sericit		$M_{max}$ , N.m	$M_{min}$ , N.m	Nhiệt độ cuối t, °C
	Ký hiệu	pkl			
NS1-3	S1n	20	18,1	11,7	87
NS2-3	S2n		18	11,5	86
AS1-3	S1ta	20	15,2	11	80
AS2-3	S2ta		16,6	11,1	82

Như vậy khoáng sericit có thể trộn hợp tốt với cao su. Nếu được xử lý bề mặt thì quá trình trộn hợp sẽ dễ dàng hơn. Sericit S2 tỏ ra thuận lợi hơn so với S1 trong quá trình gia công chế tạo mẫu.

### 3. Ảnh hưởng của bột khoáng sericit đến quá trình lưu hóa CSTN

Khảo sát quá trình lưu hoá của tổ hợp cao su được thực hiện trên thiết bị Rheometer. Ảnh hưởng của các loại khoáng sericit ở hàm lượng 10 và 30 pkl đến quá trình lưu hoá đã được nghiên cứu ở 145°C. Các thông số cơ bản được thể hiện trên bảng 5.

Các giá trị  $M_{min}$  thể hiện tính dẻo của hỗn hợp cao su ở nhiệt độ lưu hoá. Các giá trị  $M_{max}$  thể hiện độ bền của cao su sau quá trình lưu

hoá. Hầu như ở tất cả các loại sericit, khi hàm lượng sericit tăng lên các giá trị  $M_{min}$  của hỗn hợp CSTN/sericit giảm đi và ngược lại, các giá trị  $M_{max}$  lại tăng lên.

Khi so sánh giữa các loại sericit được biến đổi bề mặt bằng aminsilan (S1ta và S2ta) với các sericit ban đầu S1n và S2n thấy rằng, các giá trị  $M_{max}$  của hỗn hợp CSTN/sericit không khác nhau nhiều, song thời gian lưu hoá 90 % (TC90) đã giảm đi rõ rệt, nhất là khi có sericit S1ta. Các sericit S1ta và S2ta đã có tác dụng thúc đẩy nhanh hơn quá trình lưu hoá, đây là một trong các đặc tính rất quan trọng của các phụ gia tăng cường. Điều này còn được thể hiện ở sự suy giảm TC90 của hỗn hợp cao su/sericit khi hàm lượng sericit S1ta và S2ta tăng, trong khi đó các giá trị này lại tăng khi sử dụng các sericit S1n và S2n tương ứng.

Bảng 5: Khả năng lưu hoá của tổ hợp CSTN/Sericit

Mẫu	Sericit		$M_{min}$ , kgf.cm	$M_{max}$ , kgf.cm	TC90, phút-giây
	Ký hiệu	pkl			
Số 0	0	0	2,76	13,54	8-54
NS1-2	S1n	10	2,06	13,67	7-45
NS1-4		30	1,21	13,69	8-05
NS2-2	S2n	10	1,04	11,75	6-18
NS2-4		30	0,89	13,27	7-23
AS1-2	S1ta	10	1,95	12,44	6-32
AS1-4		30	1,34	13,46	6-04
AS2-2	S2ta	10	0,25	12,58	6-18
AS2-4		30	0,78	13,18	6-01

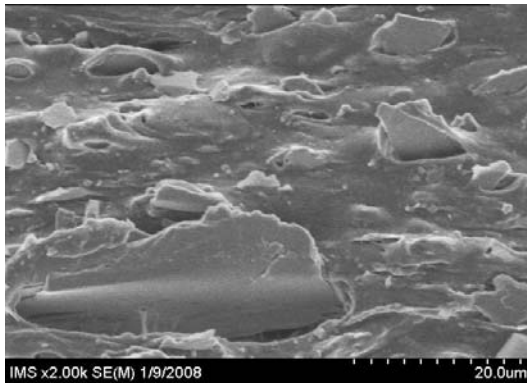
#### 4. Ảnh hưởng của bột khoáng sericit biến đổi bề mặt đến cấu trúc hình thái của vật liệu

Cấu trúc hình thái của vật liệu cao su được gia cường bằng các khoáng sericit đã được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên bề mặt gãy của mẫu đo.

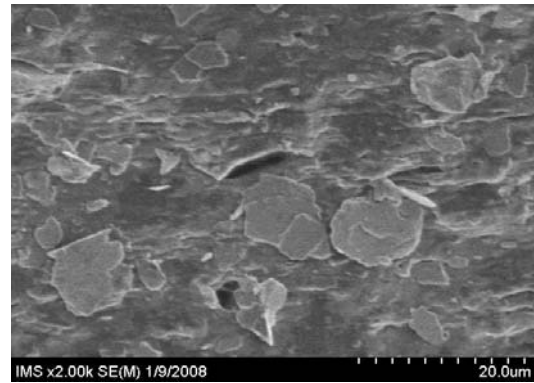
Hình 1 và 2 là ảnh SEM của CSTN có chứa sericit không biến đổi bề mặt S1n và S2n. Sericit có cấu trúc dạng hình vảy ngay cả khi có kích

thước rất nhỏ 5-10  $\mu\text{m}$ , chúng tồn tại tương đối độc lập, không thấy có liên kết với CSTN.

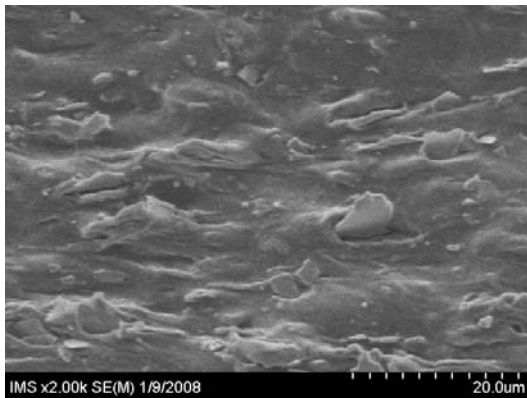
Các sericit được biến đổi bề mặt S1ta và S2ta (hình 3 và 4) đã phân bố trong CSTN đều đặn hơn và không thấy tách pha mạnh như các mẫu có sericit nguyên thủy. Tương tác pha giữa sericit S1ta và S2ta với CSTN tốt hơn nhờ các nhóm chức aminsilan trên bề mặt sericit làm cho sức căng bề mặt giữa 2 pha giảm, tương tác pha tốt hơn.



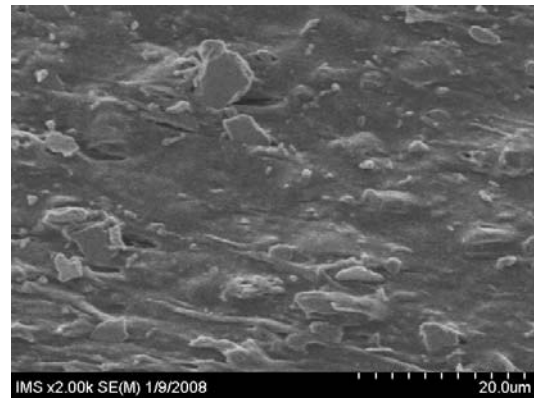
Hình 1: Ảnh SEM mẫu CSTN có sericit S1n



Hình 2: Ảnh SEM mẫu CSTN có sericit S2n



Hình 3: Ảnh SEM mẫu cao su có sericit S1ta



Hình 4: Ảnh SEM mẫu cao su có sericit S2ta

Trên các ảnh SEM này, sự khác biệt về tương tác với pha nền cao su của 2 loại sericit S1 và S2 không thể hiện rõ, tuy nhiên độ mịn của chúng đã được phản ánh. Sericit loại S2 có kích thước và độ phân bố của hạt nhỏ hơn so với

sericit loại S1 (hình 1 và 2).

#### IV - KẾT LUẬN

Sericit là loại bột khoáng có cấu trúc vảy với

nhiều tính chất quý, được nghiên cứu gia cường cho CSTN. Khả năng trộn hợp của CSTN với sericit thuận lợi hơn so với kaolin và SiO<sub>2</sub>, tuy nhiên cần phải biến đổi bề mặt của sericit để tăng khả năng trộn hợp, tương tác pha và tính chất của vật liệu. Sericit được biến đổi bề mặt bằng aminsilan có tác dụng thúc đẩy quá trình lưu hóa của CSTN.

Kích thước hạt của sericit càng nhỏ (sericit S2), khả năng trộn hợp của nó với CSTN càng dễ dàng. Sericit S1 được tuyển chọn tốt, có độ trắng cao đã gia tăng nhiều hơn các tính chất của vật liệu.

Kích thước hạt của sericit nhỏ mịn, có sẵn trong tự nhiên, là vật liệu gia cường rất hữu ích cho CSTN và các vật liệu polyme composit. Thực nghiệm cho thấy, tổ hợp CSTN/sericit có tính chất tốt hơn cả khi sử dụng 20% sericit S1.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Tran Trong Hue, Kieu Quy Nam. Sericite Mineralization in Vietnam and its Economic Significance, Institute of Geology, VAST, Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi (2006).
2. Sericit. Application in rubber, plastic., Chuzhou Grea Minerals Co. LTD, WWW. Chinagrea.com.
3. Sericit, Application in Ceramic Industry, Chuzhou Grea Minerals Co. LTD, WWW. Chinagrea.com.
4. Sericit, Application in Constructional material, Chuzhou Grea Minerals Co. LTD, WWW. Chinagrea.com.
5. Sericit. Application in Fine Chesericitl and Cosmetic Industry, Chuzhou Grea Minerals Co. LTD, WWW. Chinagrea.com.
6. Luss, R. T. Woodhams and M. Xanthos, Polym. Eng. Sci., 13, 139 (1973).
7. S. E. Tausz and C. E. Chaffey. J. Appl. Polym. Sci., 27, 4493 (1982).
8. V. K. Srivastava, J. P. Pathak, K. Tahzibi. Wear, 152, 343 - 350 (1992).
9. Puspha Bajaj, N. K. Jha and A. Kumar. J. Appl. Polym. Sci., 56, 1339 - 1347 (1988).
10. Sodergard, K. Ekman, B. Stenlund and A. Lassas. J. Appl. Polym. Sci., 59, 1709 - 1714 (1996).

#### EFFECT OF SERICITE MINERAL ON THE PROCESSING AND PROPERTIES OF NATURAL RUBBER MATERIAL