

CÔNG TY CP CAO SU CHẤT DẪO ĐẠI MỖ

BÁO CÁO TỔNG KẾT ĐỀ TÀI:

**NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG VẬT LIỆU CAO SU
NANOCOMPOZIT CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO GIOĂNG KÍN NƯỚC
XE Ô TÔ BẰNG PHƯƠNG PHÁP ÉP ĐÙN**

CNĐT: PHẠM CÔNG VINH

8581

HÀ NỘI – 2010

MỤC LỤC	TRANG
Mở đầu	1
Chương I: Tổng quan một số chất độn nano dùng trong cao su	2
1.1. Sơ lược về lý thuyết độn cao su	2
1.2. Một số loại chất độn nano (nano filler) và ảnh hưởng của chúng đến tính chất cao su	4
Chương II: Đánh giá một số chất độn nano dùng cho cao su hiện có ở Việt Nam	18
2.1. Chất độn nano nhập khẩu	18
2.2. Đánh giá một số đặc trưng của phụ gia nano chế tạo trong nước.....	24
Chương III. Thực nghiệm	37
3.1. Hoá chất	37
3.2. Phương pháp chế tạo vật liệu	37
3.3. Các phương pháp thử nghiệm	37
3.4. Các thiết bị công nghệ	41
Chương IV. Nghiên cứu chế tạo cao su nanocompozit dùng cho công nghệ ép đùn.	44
4.1 Lựa chọn chất độn nano phù hợp	44
4.2. Chế tạo cao su-nanosilica composit.....	51
4.3 Nghiên cứu tính chất hệ cao su nanocompozit.....	74
Chương V: Xây dựng qui trình chế tạo gioăng kín nước xe ô tô từ cao su nanocompozit	82
5.1. Qui trình hỗn luyện cao su nanocompozit.....	82
5.2. Qui trình ép đùn- lưu hoá cao su gioăng kính.....	85
5.3. Qui trình kiểm tra chất lượng sản phẩm.....	88
Kết luận	93
Tài liệu tham khảo	95

MỞ ĐẦU

Cao su kỹ thuật là một loại vật liệu được sử dụng rộng rãi trong các ngành kỹ thuật, trong đó có ngành công nghiệp ô tô. Chính vì vậy, các nghiên cứu thường xuyên được tiến hành nhằm mục đích nâng cao chất lượng vật liệu đáp ứng yêu cầu phát triển của ngành công nghiệp tương ứng.

Các phụ gia nano là một loại chất độn đặc biệt có khả năng đem lại cho vật liệu cao su kỹ thuật những tính năng đặc biệt. Nhiều nghiên cứu trên thế giới đã chỉ ra rằng, chỉ với một lượng nhỏ (vài phần trăm) phụ gia nano đã có thể nâng cao đáng kể tính chất cao su. Các nghiên cứu trong nước cũng cho thấy một số tính chất của cao su có thể cải thiện rõ rệt khi ứng dụng phụ gia nano. Các nghiên cứu này đã chứng tỏ việc ứng dụng phụ gia nano trong các sản phẩm cao su kỹ thuật là có cơ sở khoa học và khả thi.

Trên cơ sở tham khảo các kết quả nghiên cứu trong và ngoài nước về cao su nanocompozit, đề tài “Nghiên cứu ứng dụng vật liệu cao su nanocompozit trong công nghiệp chế tạo gioăng kín nước xe ô tô bằng phương pháp ép đùn” đặt mục tiêu ứng dụng chất độn nano trong sản xuất gioăng kín nước xe ô tô nhằm nâng cao chất lượng sản phẩm này. Các nghiên cứu của đề tài tập trung vào việc lựa chọn chất độn nano phù hợp, công nghệ trộn hợp chất độn vào cao su và áp dụng các quy trình chế tạo cao su nanocompozit trên dây chuyền hiện có của công ty. Điều này sẽ mở ra khả năng chế tạo nhiều sản phẩm khác từ cao su nanocompozit, đồng thời cũng góp phần đào tạo một đội ngũ cán bộ kỹ thuật có khả năng nắm bắt công nghệ và phát triển sản phẩm từ cao su nanocompozit.

CHƯƠNG 1

TỔNG QUAN

MỘT SỐ CHẤT ĐỘN NANO DÙNG TRONG CAO SU

Cao su là một loại vật liệu polyme đặc biệt trong đó kết hợp độ bền cao và khả năng biến dạng lớn. Tuy nhiên, điều này chỉ xảy ra khi cao su được tăng cường bởi các chất độn. Bản thân cao su không độn khá mềm và có độ bền thấp. Chính vì vậy các nghiên cứu về độn tăng cường cho cao su được tiến hành từ lâu và liên tục phát triển, từ cấp độ micro tới cấp độ nano.

1.1. Sơ lược về lý thuyết độn cao su

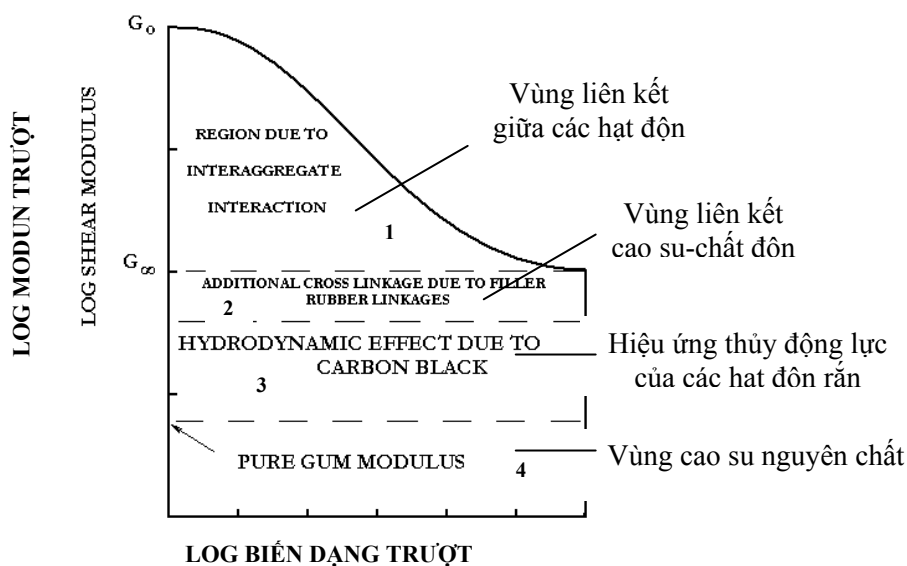
Cao su độn tăng cường được hiểu là một lượng chất độn (pha phân tán) được đưa vào nền cao su (pha liên tục) nhằm tạo nên hiệu quả tăng độ bền. Các chất phân tán này có thể là hợp chất vô cơ (than, một số oxyt), hữu cơ (một số polyme khác) hoặc một số chất khí. Trong phạm vi đề tài này sẽ giới hạn trong các chất độn vô cơ. Đây là lớp chất độn được nghiên cứu nhiều nhất và sử dụng rộng rãi nhất trong công nghiệp cao su.

Mặc dù cơ chế tăng cường cao su bởi các chất độn vẫn còn phải tiếp tục nghiên cứu và tranh luận, nhưng quan điểm phổ biến nhất là giữa các hạt chất độn và mạch polyme tồn tại các liên kết vững chắc [1]. Ảnh hưởng của chất độn đến tính chất cơ học cao su phụ thuộc vào số lượng cũng như độ bền của các liên kết này. Các liên kết giữa bề mặt hạt độn tỷ lệ thuận với số lượng liên kết ngang trong mạch polyme – polyme. Chúng phụ thuộc vào hai yếu tố: diện tích bề mặt và bản chất hoá học bề mặt chất độn.

Trong cao su độn gia cường, các hạt độn được coi là các “vùng cứng”, còn bản thân cao su là “vùng mềm”. Mặc dù mức độ tăng cường phụ thuộc vào tương tác giữa các hạt độn và cao su, một yêu cầu cơ bản phải có là kích thước “vùng cứng” đủ nhỏ, khoảng dưới 1 μm [2]. Với kích thước nhỏ như vậy, các “vùng cứng” sẽ tạo nên hiệu ứng tăng cường lớn, thậm chí cả trong trường hợp tương tác giữa hạt độn và nền không mạnh lắm. Ngược lại nếu kích thước hạt độn lớn (vài micron trở lên), hiệu ứng tăng cường sẽ giảm đi dù liên kết của chất độn với nền khá bền vững. Theo [2], các hạt độn lớn tạo nên độ cứng cho vật liệu cao su nhưng cũng tạo nên những vùng tập trung ứng suất, thúc đẩy sự phát triển vết nứt trong thể tích cao su. Ngược lại, những hạt kích thước nhỏ cỡ “meso – nano” (10-100 nm) lại ứng xử hoàn toàn khác

trong nền cao su. Nhờ kích thước rất nhỏ, các phần tử chất độn có thể tương tác chặt chẽ hơn với các phân tử cao su, làm hạn chế độ linh động của phân tử cao su, nhất là ở các biến dạng lớn. Nhờ đó sự xuất hiện và phát triển vết nứt trong cao su có thể giảm đi.

Ảnh hưởng của chất độn đến độ bền cao su có thể được biểu diễn qua sơ đồ phụ thuộc của modul động lực học G' (dynamic modulus) vào biến dạng [1].



Hình 1.1. Sơ đồ phụ thuộc của G' vào độ biến dạng (giải thích trong bài viết).

Trong hình 1.1, G'_0 và G'_∞ là giá trị modul động lực học của cao su (có độn) ban đầu và đạt giá trị ổn định sau khi biến dạng. Vùng 1 là hiệu ứng do tương tác giữa các hạt độn gây ra, do đó giá trị này sẽ nhanh chóng mất đi khi mẫu chịu biến dạng lớn dần. Giá trị G'_∞ ổn định bao gồm ba thành phần: Vùng 2 do tương tác bền vững giữa các phân tử độn với cao su. Vùng 3 là hiệu ứng thủy động lực do các hạt độn cứng nằm trong nền mềm (có thể coi cao su tương tự chất lỏng) gây ra. Hiệu ứng này phụ thuộc hình dạng, độ linh động và hàm lượng của chất độn. Cuối cùng, vùng 4 là modul của bản thân cao su không độn.

Như vậy, có thể thấy rằng sự giảm kích thước hạt độn đến mức độ “meso – nano” (dưới $1\mu\text{m}$) sẽ tạo nên hiệu ứng tăng cường lực cho cao su đáng kể. Bản chất của sự tăng cường này khác cơ bản so với sự tăng cường bằng chất độn thông thường với kích thước micro.

1.2. Một số loại chất độn nano (nano filler) và ảnh hưởng của chúng đến tính chất cao su

Các loại chất độn vô cơ truyền thống thực ra đều có thể chế tạo ở dạng nano. Tuy nhiên, các hạt nano rất khó tồn tại ở điều kiện bình thường do chúng thường tụ tập lại thành từng tập hợp (aggregate, agglomerate) đôi khi có kích thước lớn tới vài chục micron. Tương tác bên trong các tập hợp này nhiều khi rất lớn, đến mức không thể phá vỡ chúng trong các công nghệ gia công cao su thông dụng. Vì vậy dưới đây chỉ trình bày một số chất độn có thể duy trì được kích thước nano hoặc có thể phân tán trong nền cao su đến kích thước nano bằng các thiết bị thông dụng trong công nghiệp cao su.

1.2.1. Cacbon kỹ thuật

Cacbon kỹ thuật là loại chất độn gia cường phổ biến nhất trong công nghiệp gia công các vật liệu cao su kỹ thuật. Chúng được sản xuất từ các sản phẩm dầu mỏ theo các phương pháp khác nhau như đốt khí trong lò, đốt nhiên liệu lỏng trong lò hoặc bằng cách phun v.v...

Một số chỉ tiêu kỹ thuật cơ bản của cacbon kỹ thuật như sau:

- Kích thước hạt: Từ vài chục đến vài trăm nanomet
- Bề mặt riêng: Tới $150 - 200 \text{ m}^2/\text{g}$
- Hàm lượng oxy: Từ 0 tới 2-3%
- Hàm lượng hydro: Dưới 1%
- Cấu trúc của cacbon kỹ thuật: Được thể hiện qua khả năng kết tụ tạo tập hợp của các hạt than. Các chỉ tiêu này thường được đánh giá qua độ hút dầu và thể tích riêng biểu kiến. Đối với cacbon kỹ thuật dùng cho cao su, giá trị độ hút dầu nằm trong khoảng $0,2 - 2 \text{ cm}^3/\text{g}$, thể tích riêng biểu kiến khoảng $0,75 - 2 \text{ cm}^3/\text{g}$. Các giá trị trên càng lớn thì khả năng tạo tập hợp càng nhỏ.

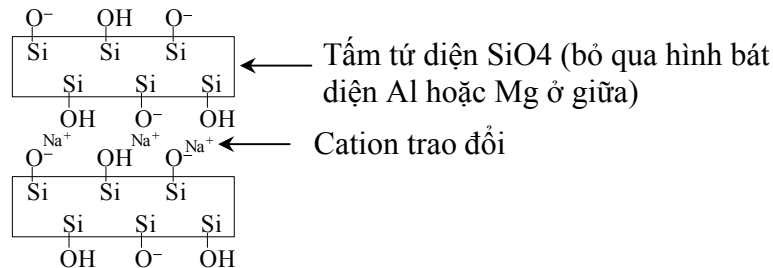
Trên thực tế, cacbon kỹ thuật là loại chất độn nano được sử dụng rộng rãi trong các sản phẩm cao su kỹ thuật. Nó có ảnh hưởng tăng cường đến tất cả các tính chất cơ học và vật lý của cao su như: Các tính chất trễ - đàn hồi (độ cứng, modul), các tính chất biến dạng – bền, các tính chất cơ – động học v.v.. Mặc dù vậy, các chất độn nano khác vẫn tiếp tục được nghiên cứu tìm tòi để thay thế một phần hoặc toàn bộ cacbon kỹ thuật trong các sản phẩm cao su kỹ thuật.

1.2.2. Nanoclay

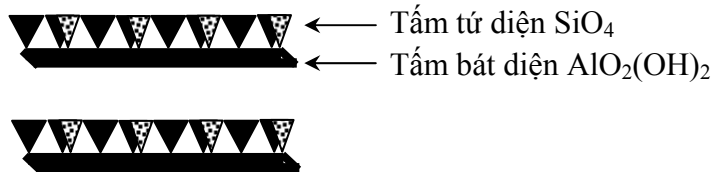
- *Cấu trúc nanoclay và silicat xếp lớp [3]*

Nanoclay là loại vật liệu silicat xếp lớp với cấu trúc tinh thể gồm 1 hình bát diện ở trung tâm với nguyên tử Al hoặc Mg kẹp giữa 2 tấm tứ diện do các nguyên tử O, Si tạo thành. Loại cấu trúc này được gọi là 2:1. Chiều dày một lớp khoảng 1nm, còn 2 kích thước kia có thể đạt tới 300-500 nm hoặc lớn hơn tùy thuộc vào loại silicat. Giữa các lớp clay là các cation kim loại kiềm hoặc kiềm thổ (Li, Na, Rb, Cs) có thể dễ dàng thay thế. Trong hình 1.2 trình bày cấu trúc vài loại nanoclay.

a) Silicat xếp lớp loại smectit (cấu trúc 2:1)



b) kaolinite (cấu trúc 1:1)



Hình 1.2. Sơ đồ cấu trúc vài loại nanoclay.

Khoảng cách giữa 2 lớp (ký hiệu là *d*) được duy trì bởi lực Van der Van. Do trong khoảng cách này có các ion kiềm hoặc kiềm thổ nên nanoclay thường có tính ưa nước: các phân tử nước khá nhỏ có thể dễ dàng chen vào giữa hai lớp do lực giữ 2 lớp với nhau khá yếu. Tuy nhiên đây lại là một nhược điểm của naoclay khi chế tạo PNC - các polyme nền thường có tính kỵ nước cao, do đó việc đưa các phân tử polyme kỵ nước vào giữa 2 lớp nanoclay khá khó khăn và không có lợi về nhiệt động. Một số nanoclay hay được sử dụng nhất là montmorillonite, hectorite và saponite (bảng 1.1).

Bảng 1.1. Cấu trúc hoá học của vài loại nanoclay.
(Loại smectit)

TT	Loại nanoclay	Công thức hoá học
1	Montmorillonite	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
2	Hectorite	$M_x(M_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
3	Saponite	$M_xM_6(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$

M - Cation hoá trị 1, $x = 0,5 \div 1,3$ - mức độ thế đồng hình.

Một vật liệu xếp lớp khác là kaolinite. Khác với nanoclay loại 2:1 nêu trên, kaolinite chỉ có cấu trúc 1:1. Nghĩa là trong 1 lớp clay chỉ có 1 lớp tứ diện SiO_4 kẹp với một lớp bát diện $AlO_2(OH)_4$. Giữa 2 lớp clay không có các ion (cation hoặc anion) tương tự như nanoclay loại 2:1. Tuy vậy do tồn tại các nhóm OH trên bát diện và oxyt trên tứ diện silicat, giữa 2 lớp xuất hiện các liên kết hydro khá bền vững, và chính các liên kết này làm khả năng tách lớp của kaolinite bị giảm đi. Vì vậy, việc hình thành composit do các phân tử polyme xen kẽ vào các lớp kaolinite khó khăn hơn so với nanoclay như MMT, hectorite v.v....

- *Một số đặc trưng cơ bản của nanoclay.*

Như đã nêu trên, trừ kaolinite, các nanoclay đều có các ion vô cơ trao đổi nằm giữa các lớp của mình. Để có được tính chất mong muốn, các ion trên có thể trao đổi với một số hợp chất khác. Sự trao đổi cation vô cơ với các cation hữu cơ có thể làm giảm mạnh độ ưa nước của clay, nhờ đó tăng khả năng tương hợp của nó với các polyme dạng olefin.

Như vậy đặc trưng quan trọng nhất của nanoclay là độ thay thế cation (CEC). Chỉ số này nói lên khả năng thay thế các cation vô cơ trong clay với cation hữu cơ. Đây là lượng cation lớn nhất có thể thay thế được và được xác định bằng mili đương lượng trên 1g hoặc 100g (meq/g hoặc meq/100g). Mặc dù vậy, CEC đặc trưng cho điện tích trên 1 đơn vị khối lượng, do đó trong hệ SI nó được đo bằng Culong/g (c/g). Để chuyển đổi có $1 \text{ meq/g} = 96,5 \text{ c/g}$. Dưới đây là giá trị CEC của một số loại nanoclay. (bảng 1.2)

Bảng 1.2. Giá trị CEC và kích thước của một số nanoclay [4]

TT	Loại nanoclay	CEC, meq/100g	Độ dài hạt phân tán, nm
1.	Hectorite Na ⁺	55	46
2.	Saponite Na ⁺	100	165
3.	Montmorillonite Na ⁺	119	218
4.	Mica tổng hợp Na ⁺	119	1.230

Một đặc trưng quan trọng khác của nanoclay là khoảng cách 2 lớp, còn gọi là gallery hay khoảng cách d (d-space). Đối với các nanoclay dạng smectite (cấu trúc 2:1) chưa biến tính, khoảng cách này khoảng 1nm, còn với dạng kaolinite (cấu trúc 1:1), khoảng cách d khoảng 0,7 nm [5]. Với khoảng cách d nhỏ như vậy, lại có tính ưa nước, nghĩa là không tương hợp với đa số polyme, các nanoclay nói trên khó có thể dùng trực tiếp để chế tạo PNC, mà phải qua biến tính hoá học. Sau khi biến tính hoá học, tương tác giữa 2 lớp nanoclay bị yếu đi, khoảng cách d tăng lên, và chính sự thay đổi khoảng cách này là một trong những tiêu chí quan trọng nhất để đánh giá sự hình thành PNC.

Trong bảng 1.3 là sự thay đổi khoảng cách d của montmorillonite [5] khi được biến tính hoá học bằng ω -aminoaxit $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$.

Bảng 1.3. Sự thay đổi khoảng cách d của MMT phụ thuộc độ dài ω -aminoaxit (n)

Số nhóm $(\text{CH}_2) - n$	Khoảng cách d, nm
2	1,27
5	1,32
11	1,74
18	2,82

Bên cạnh khoảng cách d, tỷ lệ kích thước của clay cũng là một đặc trưng có ảnh hưởng đến tính chất vật liệu PNC. Với nanoclay là vật liệu chỉ có 1 kích thước cỡ nanomet, tỷ lệ kích thước được xác định bằng tỷ lệ kích thước không nano trên kích thước nano. Với loại nanoclay phổ biến nhất hiện nay là MMT, tỷ lệ này dao động trong khoảng 200-1000. [4]. Tuy nhiên mức độ ảnh hưởng của tỷ lệ kích thước thể hiện rõ hơn ở hàm lượng độn thấp (khoảng 1%). [4].

1.2.3. Oxyt Silic SiO_2 (Silica)

Bên cạnh cacbon kỹ thuật, SiO_2 là một trong những chất độn được sử dụng rộng rãi nhất trong công nghiệp cao su. Ví dụ riêng ở Mỹ hàng năm cần đến 277.000 tấn silica để dùng cho công nghiệp sản xuất lốp ô tô. Theo [6] tỷ lệ silica dùng trong lốp xe “green tire” lên tới 86,5 kg trên tổng trọng lượng 230 kg vật liệu cao su.

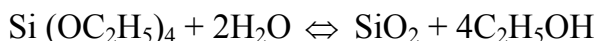
So với cacbon kỹ thuật, việc sử dụng silica trong cao su làm giảm các tổn hao trễ, dẫn đến giảm tỏa nhiệt trong quá trình chịu tải trọng động của sản phẩm cao su kỹ thuật. Điều này đặc biệt quan trọng trong sản xuất lốp xe ô tô, vì nó làm giảm trở lực khi lăn và giúp tiết kiệm nhiên liệu [78]. Mặt khác silica tương tác với cao su kém hơn so với cacbon kỹ thuật, lại khó phân tán hơn trong nền cao su. Kết quả là hiệu quả tăng cường cao su của silica kém hơn so với cacbon kỹ thuật

Mặc dù vậy, kể từ những năm 1990, một số hãng sản xuất lốp xe ở Châu Âu đã tập trung nghiên cứu sử dụng SiO_2 kích thước meso – nano. Nhờ những tiến bộ trong tổng hợp và biến tính silica, đã có thể chế tạo được các hạt silica kích thước nano. Một phương pháp hiệu quả để chế tạo nano – SiO_2 là phương pháp sol – gel. Theo phương pháp này, SiO_2 được kết tủa từ thủy tinh lỏng và các chất trợ phân tán, chất hoạt động bề mặt. Các chất này có tác dụng kiểm soát quá trình kết tụ và lớn dần lên của các hạt SiO_2 kết tủa. Theo [9], các hạt SiO_2 kết tủa phát triển qua 4 giai đoạn

Trước tiên là hình thành các hạt sơ cấp từ các mầm trong phản ứng kết tủa. Các hạt này có kích thước rất nhỏ, khoảng dưới 100Å. Các hạt sơ cấp vừa lớn lên vừa kết tụ với nhau tạo thành các hạt thứ cấp. Quá trình này gọi là phát triển không chế động học (reaction – limited kinetic growth). Các hạt thứ cấp (aggregate) thường tụ tập khoảng 10 – 100 hạt sơ cấp và có kích thước tới 10µm. Liên kết bên trong các hạt thứ cấp thường là liên kết hóa học, rất vững chắc. Trong giai đoạn thứ ba, các hạt thứ cấp liên kết với nhau tạo nên các cấu trúc agglomerate có kích thước đến vài chục micron. Các agglomerate có liên kết bên trong kém bền vững hơn, do đó chúng dễ bị phá vỡ trong quá trình gia công cao su. Cuối cùng, trong quá trình sấy khô, các agglomerate có thể tập hợp lại thành các cấu trúc xóp và dễ bị phá vỡ (cluster)

Việc sử dụng hợp lý các chất hoạt động bề mặt trong quá trình sol – gel sẽ giúp kiểm soát quá trình phát triển của các hạt SiO₂, từ đó sẽ thu được các hạt nano SiO₂.

Phương pháp sol – gel cũng có thể áp dụng để chế tạo nano SiO₂ trực tiếp ngay trong cao su (insitu) [10]. Theo cách này, cao su đã lưu hóa sơ bộ được cho trương nở trong chất tiền silica (ví dụ tetraetoxysilan), sau đó cho thủy phân (hoặc alcol phân) cả hệ thống để tạo SiO₂ dạng nano (xem sơ đồ)



Bằng cách này, các hạt nano SiO₂ hình thành có thể gắn trực tiếp lên mạng cao su thông qua các liên kết hóa học và tạo độ phân tán rất cao.

Nếu phản ứng được tiến hành khi có mặt chất trợ liên kết khác (ví dụ

γ - mercaptopropyl trimetoxysilan hoặc bis – trietoxysilylpropyl tetrasulphid)

thì kích thước hạt SiO₂ tạo thành sẽ nhỏ hẳn so với khi không có chất trợ liên kết: Từ 15 – 17 nm hạ xuống còn 3 – 4 nm.

Theo một cách khác, silica có thể kết tủa trong cao su chưa lưu hóa cũng theo sơ đồ trên [11]. Như vậy quá trình chế tạo nano SiO₂ insitu có thể có hoặc không có chất trợ liên kết

1.2.4. Chất độn lưỡng pha (dualphase) cacbon – silica.

Vật liệu lưỡng pha cacbon – silica (LPCS) được tạo thành bằng cách kết tụ các tập hợp silica trên các phần tử cacbon kỹ thuật. Trong vật liệu này các tập hợp (aggregate) có chứa cả hai pha: cacbon và SiO₂ [12]. Các tập hợp lưỡng pha này có khả năng liên kết với cao su nền tốt hơn so với hỗn hợp thông thường cacbon – silica có cùng hàm lượng SiO₂. Tương tác giữa các hạt độn cũng nhỏ hơn so với cacbon hoặc SiO₂ đơn thuần. Việc trộn hỗn hợp LPCS tốt với cao su sẽ làm sản phẩm cao su kỹ thuật có độ chịu mài mòn (ưu điểm của cacbon kỹ thuật) đồng thời có độ tỏa nhiệt khi biến dạng nhỏ (ưu điểm của silica) so với khi sử dụng từng loại chất độn riêng biệt [13]

Theo [12], tùy thuộc vào loại cacbon kỹ thuật làm nền để kết tụ silica, các thông số kỹ thuật chính của LPCS như sau (có so sánh với cacbon kỹ thuật và nano silica)

Bảng 1.4. Một số chỉ tiêu kỹ thuật của LPCS [12]

TT	Chỉ tiêu kỹ thuật	LPCS	Cacbon N234	Silica sol khí
1	Hàm lượng silicon, %	3 – 5	0,08	98
2	Hàm lượng cacbon, %	86-90	97	-
3	Diện tích bề mặt, m ² /g	100-200	118-120	250-300
4	Hấp thụ n – butyl phtalat, ml/100g	103-104	101	-

Các nghiên cứu sâu hơn về hình thái học của của LPCS cho thấy các phần tử silica nằm lẫn trong các aggregate của cacbon kỹ thuật và có kích thước trong khoảng 0,4 – 4 nm, tùy thuộc phương pháp xác định [12].

1.2.5. Oxyt kẽm ZnO

Oxyt kẽm cũng là một phụ gia quan trọng được sử dụng rộng rãi trong các sản phẩm cao su kỹ thuật. ZnO nano có thể được điều chế từ Zn kim loại trong pha hơi [14] như sau: Zn kim loại được cho bay hơi rồi làm lạnh đột ngột trong O₂. Hơi ZnO sẽ tạo mầm và ngưng tụ thành hạt ZnO nano. Các hạt này không xốp và có bề mặt rất sạch. Trong quá trình ngưng tụ, các hạt có thể kết tụ tạo các tập hợp yếu, kích thước cỡ 10µm. Bằng các phương pháp nghiền thích hợp có thể thu được các hạt ZnO kích thước từ vài nm đến vài trăm nanomet. Dưới đây là một số chỉ tiêu kỹ thuật của ZnO nano cho hãng KIA sản xuất [14]

- Dạng tinh thể: hexagonal
- Cỡ hạt trung bình: 36 nm
- Diện tích bề mặt riêng (BET): 15-45 m²/g
- Khối lượng riêng đo: 0,15 g/cm³
- Khối lượng riêng thật: 5,6 g/cm³

Oxyt kẽm ZnO nano cũng có thể chế tạo dưới dạng hệ phân tán với các chất phân tán vô cơ, ví dụ polyme vô cơ có nhóm OH [15]. Bằng cách này có thể có hệ phân tán ZnO nano bền vững (không kết tụ, không gel hóa) trong một tháng ở nhiệt độ dưới 40°C

Trong một số trường hợp cần giảm hoạt tính xúc tác của nano ZnO, có thể phủ lên bề mặt các hạt ZnO một lớp kẽm aluminat (ZnAl_2O_4) dày khoảng 4-5 nm. Sau khi phủ ZnAl_2O_4 , kích thước hạt ZnO có thể đạt 50 – 60 nm. Lớp phủ có tác dụng giảm hoạt tính xúc tác nhưng vẫn giữ được khả năng hấp thụ tia UV cao của ZnO, đồng thời tăng mức độ phản xạ ánh sáng thấy được của nó [16]

ZnO nano cũng có thể được biến tính bề mặt để đạt được sự phân tán tốt trong nền nào đó. Ví dụ ZnO được phủ một lớp polymethylmetacrylat sẽ tạo phức poly (zincmetacrylat) trên bề mặt. Nhờ lớp phức này ZnO có thể phân tán tốt và bền trong các hệ nước [17]

1.2.6. Canxi cacbonat CaCO_3

Canxi cacbonat là một chất độn được sử dụng trước hết là để giảm giá thành sản phẩm. Tuy nhiên đối với một số loại cao su kết tinh CaCO_3 có tác dụng làm quá trình gia công dễ dàng hơn (dễ cán, dễ đùn, điền đầy khuôn tốt). Mặc dù vậy nếu lượng CaCO_3 quá nhiều, nó còn có thể làm giảm tính chất cơ học của cao su. [18].

Việc sử dụng nano CaCO_3 làm giảm đáng kể hàm lượng CaCO_3 dùng trong cao su trong khi vẫn bảo đảm các tác động tích cực của nó. Do đó đã có nhiều nghiên cứu chế tạo nano CaCO_3 đạt kết quả. Ví dụ hãng READE đã chế tạo nano CaCO_3 bằng phương pháp kết tủa hoá học. Sản phẩm có các thông số kỹ thuật sau. [19].

Dạng tinh thể: hexagonal

Kích thước hạt: 30 nm

pH dung dịch bão hoà: 9,3

Độ sạch: 98%

Tỷ trọng thật: 2,7 – 2,71

Để tăng độ ổn định, dễ phân tán của hạt nano CaCO_3 , có thể phủ bề mặt bằng chất ổn định hoặc trợ liên kết. Ví dụ trong compozit PP/ CaCO_3 , (10 % CaCO_3 theo thể tích) đã sử dụng hạt CaCO_3 kích thước 40-50 nm được phủ bằng axit stearic hoặc chất trợ liên kết silan [20].

Ở trong nước, đã có một số nghiên cứu chế tạo nano CaCO_3 bằng phương pháp kết tủa [21,28]. Canxi cacbonat (CaCO_3) với kích thước nano được tổng hợp tại Khoa công nghệ Hoá học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội. Để đạt kích thước nano, trong quá trình chế tạo CaCO_3 đã sử dụng chất biến tính bề mặt là axit stearic (công thức hoá học $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) và chất ức chế kết tinh tripolyphosphat natri.

Đã khảo sát 3 loại CaCO_3 :

- CaCO_3 sơ cấp, không xử lý, không biến tính (t - CaCO_3)
- CaCO_3 có xử lý nhưng không biến tính (n- CaCO_3)
- CaCO_3 có xử lý, có biến tính bề mặt (ns - CaCO_3)

Một số tính chất đặc trưng của CaCO_3 được trình bày trong bảng 1.5.

Bảng 1.5. Một số đặc trưng của 3 loại CaCO_3 .

TT	Chỉ số	t - CaCO_3	n - CaCO_3	ns - CaCO_3
1	Kích thước hạt, nm	1000 - 5000	40 - 50	40 – 50(bề rộng) 150 – 200(bề dài)
2	Hình thái	Dạng khối lập phương	Dạng khối lập phương	Dạng que
3	Diện tích bề mặt, m^2/g	3,1	6,2	22,5
4	Hàm lượng CO_3 , %	99,7	99,4	97,2
5	Độ ẩm, %	0,5	0,5	0,2
6	Phần tan trong HCl, %	0,001	0.001	< 2,6
7	Khối lượng riêng, g/cm^3	2,71	2,30	0,98

Cần nhận xét rằng, do các hạt nano nói chung, trong đó có CaCO_3 , luôn có xu hướng kết tụ lại thành các tập hợp(aggregate)bền vững với kích thước lớn hơn nhiều so với các hạt sơ cấp, do đó việc đánh giá kích thước hạt sơ cấp luôn luôn kèm theo sai số lớn. Vì vậy để so

sánh, đã sử dụng một số phương pháp đánh giá khác nhau khi xác định kích thước hạt(bảng 1.6).

Bảng 1.6. Kích thước hạt CaCO_3 xác định theo các phương pháp khác nhau.

Mẫu	$d_{50.DLS}$ (nm)	$d_{TEM/SEM}$ (nm)	d_{XRD} (nm)	d_{BET} (nm)	Mức độ tập hợp(số hạt trong 1 cụm)
t - CaCO_3	6.200	2000	80	716.85	16-77
n - CaCO_3	2.280	40-50	51.37	420.56	22-57
ns- CaCO_3	280	40-200	40	272	5-7

$d_{50.DLS}$ - Xác định phân bố kích thước hạt bằng quét LASER

$d_{XRD}, d_{TEM/SEM}$ - Xác định kích thước hạt bằng XRD và TEM/SEM

d_{BET} - Xác định kích thước hạt theo công thức

$$d_{BET} = \frac{6}{ps} \cdot 10^3 \text{ (nm)}$$

Trong đó: p,s – khối lượng riêng và diện tích bề mặt riêng.

Có thể thấy t - CaCO_3 có khả năng kết tụ cao hơn hẳn so với ns - CaCO_3 , đồng thời kích thước cũng lớn hơn. ns - CaCO_3 có khả năng phân tán tốt(chỉ có 5 – 7 hạt trong 1 tập hợp) kích thước nhỏ hơn $1 \mu\text{m}$, do đó có thể sử dụng để tăng cường tính chất cao su.

1.2.3. Tính chất của cao su nanocompozit

Việc đưa chất độn nano vào đã làm thay đổi cơ bản tính chất cao su. Như đã nêu trên, với kích thước đủ nhỏ (dưới $1 \mu\text{m}$), các hạt chất độn có thể tạo nên hiệu quả tăng cường rất lớn, kể cả trường hợp tương tác giữa bề mặt chất độn và nền cao su không đủ mạnh. Khi nghiên cứu sự hình thành và phát triển của hạt silica, các tác giả [9] đã phân ra 4 loại cấu trúc với cỡ hạt khác nhau. Những cấu trúc này có ảnh hưởng khác nhau đến tính chất cơ học cũng như tính chất gia công của hỗn hợp cao su. Các hạt sơ cấp có kích thước rất nhỏ (dưới 100 nm), bề mặt tiếp xúc với cao su rất lớn và có vai trò chủ đạo trong việc tương tác với nền cao su. Nếu phân tán tốt, chính các hạt này sẽ tạo ra sự thay đổi nhảy vọt về tính chất cơ học, cả tĩnh và động. Ngược lại, đối với những tập hợp lớn hơn thì hiệu quả tăng cường thấp do các liên kết nội hạt

yếu. Bên cạnh đó, sự phá vỡ các tập hợp trong quá trình gia công sẽ đòi hỏi nhiều năng lượng và tăng giá thành sản phẩm cuối cùng.

Trong công trình [22] các tác giả đã so sánh tính chất của hệ NR/BR có độ nano clay, silica biến tính TESPT và cacbon kỹ thuật. Có thể nhận thấy với cơ chế tác dụng và cấu trúc khác nhau của các phụ gia nano mà ảnh hưởng của chúng đến tính chất cao su nanocomposit cũng rất khác nhau. Nanoclay (có biến tính hữu cơ) tạo ra vật liệu có độ bền kéo, modun 100% và 300% cao nhất, độ giãn dài khi đứt lớn nhất. (bảng 1.7). Điều này được giải thích là do sự tách lớp dẫn đến định hướng cao theo hướng kéo của các phần tử nanoclay cũng như do mật độ liên kết cao trong cao su. Hỗn hợp cao su chứa nanosilica có độ giãn dài khi đứt khá cao được giải thích là do sự trượt của phần tử trên bề mặt hạt SiO_2 .

Bảng 1.7. Một số tính chất cơ học của hỗn hợp cao su NR/BR với các chất độ nano [22]

TT	Chi tiêu	NR/BR Với cacbon kỹ thuật	NR/BR Với SiO_2	NR/BR Với SiO_2 biến tính	NR/BR Với nanoclay
1	Modul 100%, MPa	0,85	0,69	0,70	1,47
2	Model 300%, MPa	1,60	1,33	1,46	2,47
3	Độ bền kéo, Kgf/cm ³	51,08	46,5	48,27	100,81
4	Độ giãn dài khi đứt, %	838	1001	879	1230
5	Năng lượng xé, Kgf/cm	6,19	4,52	7,09	8,63
6	Tốc độ mài mòn, mg/rev	0,70	1,23	1,09	1,08
7	Biến dạng dư, %	7,10	25,5	18,06	17,65

Trong khi đó, khả năng chịu xé cao của các hỗn hợp có nano Silica, nanoclay được coi là kết quả của sự phân tán tốt các hạt đến kích thước nano, từ đó sự tập trung ứng suất tại đỉnh các vết nứt nhỏ đi nhiều. Độ bền mài mòn của hỗn hợp có cacbon kỹ thuật là cao nhất chứng tỏ tương tác cacbon – cao su mạnh nhất, còn tương tác SiO_2 – cao su yếu nhất. Vì vậy, khi biến tính SiO_2 bằng TESPT (là hợp chất có lưu huỳnh), độ chịu mài mòn của hỗn hợp cao su đã được cải thiện, tương đương với hỗn hợp có nanoclay.

Tương tác giữa chất độn nano và cao su cũng được đánh giá qua giá trị biến dạng dư và vòng trễ (hysteresis). Các giá trị này càng nhỏ có nghĩa là tương tác cao su – chất độn càng mạnh. Giá trị vòng trễ xếp theo giá trị nhỏ dần đối với các chất độn được khảo sát như sau:

$$\text{Silica} > \text{Silica biến tính} > \text{nanoclay} > \text{cacbon kỹ thuật}$$

Thứ tự này cũng phù hợp giá trị biến dạng dư (bảng 1.7), chứng tỏ liên kết giữa cacbon kỹ thuật với cao su vẫn là mạnh nhất.

Việc đưa chất độn nano, ví dụ SiO_2 vào cũng ảnh hưởng đến trạng thái kết tinh của cao su, đặc biệt là kết tinh xảy ra khi kéo giãn. Trong công trình [23] các tác giả đã nghiên cứu trạng thái kết tinh khi kéo giãn mẫu cao su tự nhiên có nanosilica thông qua hai chỉ tiêu là độ khúc xạ kép và độ trễ trong quá trình kéo – tháo tải. Kết quả cho thấy tồn tại một giá trị tới hạn của hàm lượng nanosilica (5 p.t.l) mà dưới đó nanosilica thúc đẩy rõ rệt quá trình kết tinh NR khi kéo giãn. Quá giới hạn này, nanosilica không thúc đẩy sự kết tinh nữa, thậm chí giảm nhẹ mức độ kết tinh. Sự thúc đẩy quá trình kết tinh khi kéo giãn có thể là do nanosilica giúp cho sự định hướng các “vùng cứng” dễ dàng hơn, dẫn đến sự định hướng chung của mạch phân tử tăng lên. Tuy nhiên khi hàm lượng độn quá cao, sự định hướng và kết tinh cao su giảm xuống, có thể do 2 nguyên nhân:

- Khi nhiều hạt độn, khoảng cách trung bình giữa các mạch phân tử polyme tăng lên dẫn đến giảm mức độ khâu mạch phân tử.
- Khoảng cách phân tử tăng lên làm chúng khó xếp lại gần nhau hơn dẫn đến khả năng kết tinh giảm.

Như vậy có thể thấy rằng, mức độ kết tinh cao su NR chỉ đạt được giá trị lớn nhất khi hàm lượng chất độn nano đạt được một giá trị tối ưu.

Mặc dù có rất nhiều yếu tố ảnh hưởng đến tính chất cao su nanocompozit (bề mặt riêng của chất độn, mức độ phân tán, hàm lượng độn thực tế có ảnh hưởng đến tương tác pha v.v...), có thể quy về hai yếu tố chính: Tổng lượng liên kết pha cao su – độn và bản chất, số lượng của tác nhân tạo liên kết pha. Vì vậy, không phải tất cả các tính chất cao su nanocompozit đều được cải thiện khi dùng chất độn nano, thậm chí một số tính chất có thể kém đi. Ví dụ khi đưa nanosilica vào cao su tự nhiên, các tính chất như độ bền kéo, năng lượng phá hủy, độ bền xé,

độ cứng tăng lên rõ rệt. Trong khi đó các tính chất khác như độ giãn dài khi đứt, tính chịu mài mòn, độ bền dư lại kém đi [24]. Tương tự, khi sử dụng nano ZnO để gia cường cho hỗn hợp cao su NR/BR, độ bền kéo, modun 300%, độ cứng thay đổi không đáng kể so với khi sử dụng ZnO thông thường (bảng 1).8 nhưng độ bền xé, độ chịu mài mòn tăng đáng kể. Đáng chú ý là các đặc điểm này vẫn giữ nguyên sau khi hỗn hợp chịu lão hóa nhiệt (100°C, 24h) [25].

Bảng 1.8. Ảnh hưởng của nano ZnO đến tính chất hỗn hợp cao su NR/BR [25]

TT	Tính chất	Cao su với nano ZnO	Cao su với ZnO thường
1	Độ nhớt Mooney	84,2	84,1
2	Độ cứng, Shore A	66	65
3	Độ bền kéo, MPa	22,5	21,1
4	Modun 300%, MPa	9,9	9,0
5	Độ giãn dài khi đứt, %	600	564
6	Độ bền xé, kN/m	103	92
7	Độ nảy, %	44	45
8	Độ mài mòn Akron, cm ³ /1,61Km	0,076	0,090
9	Lão hóa 100°C, 24h		
	- Thay đổi độ bền kéo, %	-8	-10
	- Thay đổi độ giãn dài, %	-24	-26
	- Độ bền xé, kN/m	91	71
	- Độ mài mòn Akron, cm ³ /1,61km	0,127	0,151

Việc sử dụng cao su độn nano ZnO trên vào lốp xe thử nghiệm cho thấy sự cải thiện rõ rệt: So với lốp xe dùng cao su với ZnO thông thường, lốp thử nghiệm có khoảng chạy trung bình cao hơn tới 4000 km (69647 km so với 65548 km).

Phương pháp đưa chất độn nano vào cao su cũng có ảnh hưởng đến tính chất của cao su nano. Khi nghiên cứu trộn hợp nanoclay vào cao su tự nhiên, các tác giả trong nước (Đỗ Quang kháng và cs., Hoàng Nam và cs.) đã nhận thấy ảnh hưởng này [26, 27]. Việc cán trộn trực tiếp cao su và nanoclay tuy có tăng tính chất của hỗn hợp cao su một chút nhưng không đáng kể. Cả hai nhóm tác giả đều cho rằng khi cán trộn cao su clay thông qua một dung môi hòa tan hai cấu tử thì sẽ có sự tăng đột biến về độ bền kéo: tới 8% [27] hoặc giảm mạnh độ giãn dư tới gần 70% [26].

Kết luận

Các chất độn nano dùng trong công nghiệp cao su khá đa dạng và đang trở nên phổ biến. Chúng vẫn được sử dụng ở dạng micro, nhưng khi được phân tán đến mức độ nano thì mới có những hiệu quả đáng chú ý.

Việc đưa các chất độn nano vào cao su là một vấn đề lớn, quyết định sự hiệu quả của chất độn nano. Tuy nhiên không có nhiều tài liệu công bố về vấn đề này. Nguyên nhân là đây là bí quyết công nghệ nên không có công bố. Chính vì vậy vấn đề đưa các chất độn nano vào cao su cần được chú ý nghiên cứu.

CHƯƠNG 2

ĐÁNH GIÁ MỘT SỐ CHẤT ĐỘN NANO DÙNG CHO CAO SU HIỆN CÓ Ở VIỆT NAM

Chất độn nano dùng cho công nghệ polyme nói chung và cao su nói riêng có thể phân chia thành các nhóm sau:

- Chất độn có cả ba kích thước đều là ở nanomet, thường là các loại hạt (nanoparticles). Ví dụ của loại chất độn này là các oxýt (ZnO , TiO_2 , SiO_2) hoặc các muối vô cơ khác (ZnSO_4 , CaCO_3 ...).
- Chất độn có hai kích thước là nano, còn kích thước thứ ba có thể tới cỡ micromet, ví dụ như ống cacbon (cacbon nanotube), các loại ria (wisker) từ một số kim loại và oxýt.
- Chất độn chỉ có một kích thước nano, còn hai kích thước kia lớn hơn. Chất độn loại này thường là các nanoclay, trong đó đa số là các loại silicat xếp lớp.

Việc sử dụng các chất độn nano đã đưa lại một số tính chất vượt trội cho vật liệu polyme. Tuy nhiên, do bản chất đa dạng của phụ gia nano nêu trên, ảnh hưởng của chúng đến tính chất vật liệu cũng rất khác nhau. Vì vậy, để có cơ sở lựa chọn chất độn nano thích hợp, đề tài đã tiến hành đánh giá một số chất độn nano phổ biến cho cao su.

Hiện nay trên thị trường Việt Nam có thể có những loại chất độn nano sau cho cao su:

- Loại nhập từ nước ngoài: một số loại nanoclay biến tính và không biến tính.
- Loại trong nước chế tạo được: bao gồm SiO_2 , CaO_3 và một số nanoclay nhập (không biến tính) được biến tính trong nước.

Dưới đây là kết quả đánh giá tính chất một số chất độn nano hiện có trên thị trường Việt Nam

2.1. Chất độn nano nhập.

Chất độn nano nhập được đánh giá trong nghiên cứu này bao gồm một số loại nanoclay sau:

- Nanoclay I.28E của hãng Nanocor (Mỹ), là loại montmorillonite biến tính bằng octadecylamin.

– Nanoclay I.30E của hãng Nnoco (Mỹ), là loại montmorillonite biến tính bằng muối amoni-octadecyl.

– Nanoclay Cloisite Na⁺ của hãng Southern clay product (Mỹ), là montmorillonite không biến tính.

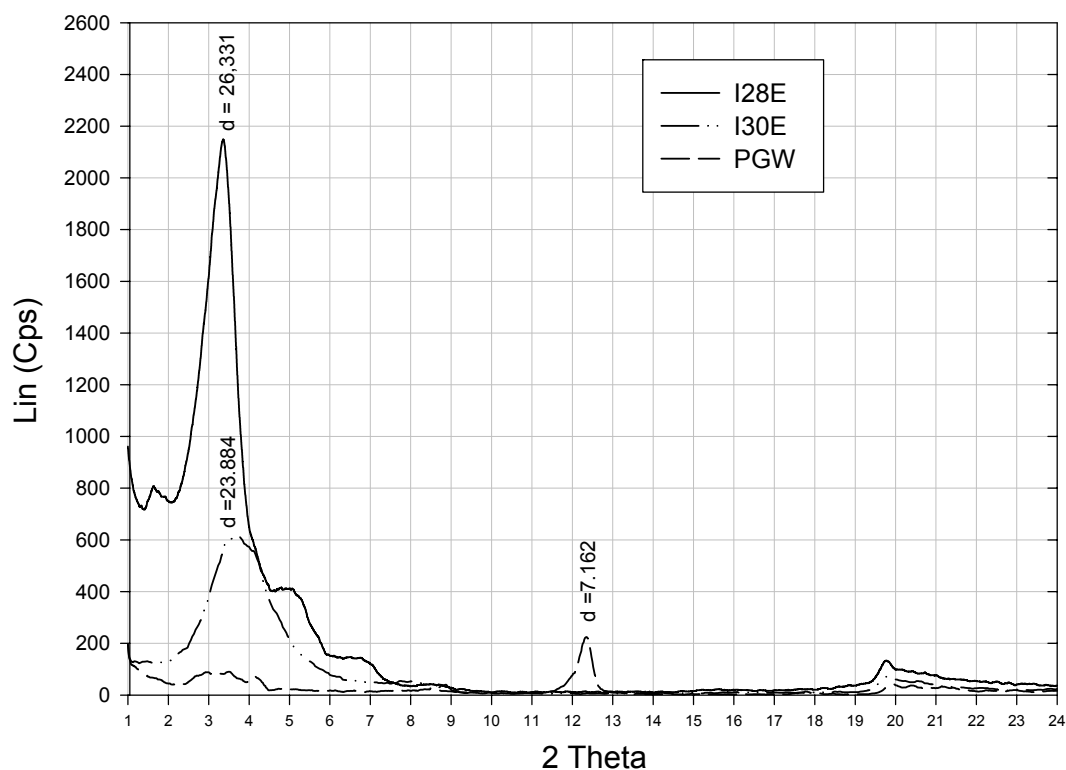
– Nanoclay PGW của hãng Nanoco, là montmorillonite không biến tính.

2.1.1. Nanoclay I28E, I30E và PGW

2.1.1.1. Giảm nhiễu xạ Ronghen (XRD)

Mặc dầu XRD là phương pháp khá tốt và gần như duy nhất (bên cạnh kính hiển vi điện tử truyền qua TEM) cho phép đánh giá khoảng cách giữa các lớp clay để từ đó khẳng định sự xen kẽ nhưng không thể nói được nhiều về sự phân bố các khoảng cách này trong nanocompozit. Hơn nữa, một số khoảng cách lớp ban đầu không thể hiện được trên phổ nhiễu xạ. Do vậy những kết luận về cơ chế hình thành nanocompozit dựa trên phổ XRD mới chỉ có tính chất định tính.

Trên hình 2.1 là giảm nhiễu xạ tia X của 3 loại clay: không biến tính (PGW) và biến tính (I28E và I30E).



Hình 2.1. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của nanoclay

Từ giản đồ XRD xác định được khoảng cách d của PGW bằng $7,16 \text{ \AA}$; I28E bằng $26,33 \text{ \AA}$ và I30E bằng $23,88 \text{ \AA}$. chiều dày tinh thể, tính theo công thức Scherer, với PGW khoảng $217 \text{ \AA}$; I28E: $\sim 313 \text{ \AA}$ và I30E: $\sim 80 \text{ \AA}$. Với các chiều dày tinh thể như trên, số lớp clay của PGW là $217/7.16 = 30$ lớp, I28E-12 lớp và I30E -4 lớp(xem bảng 2.1)

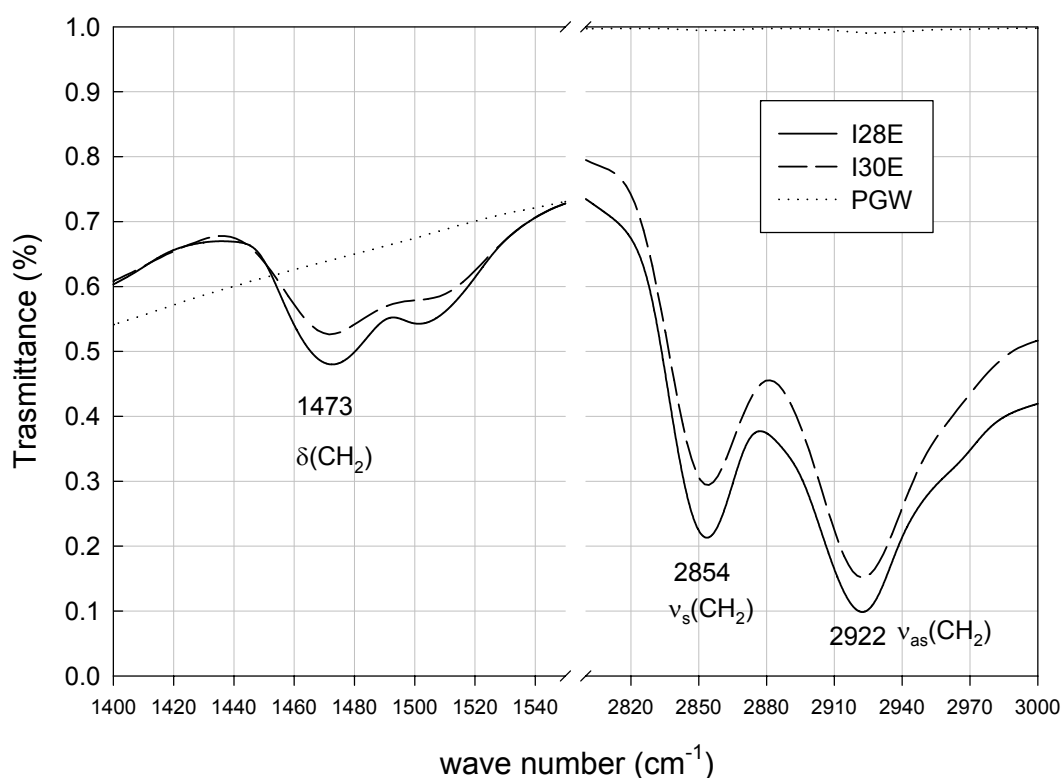
Bảng 2.1. Các thông số đặc trưng của các loại nanoclay

Thông số	PGW	I28E	I30E	Cloisite Na^+
Khoảng cách d($\text{\AA}$)	7.16	26,33	23,88	12,1
Chiều dày tinh thể t($\text{\AA}$)	217	313	80	315
Số lớp n	30	12	4	26

Như vậy quá trình biến tính đã làm giảm khoảng cách d, giảm số lớp và làm thay đổi trạng thái tập hợp của nanoclay.

2.1.1.2. Phổ hồng ngoại (FTIR)

Phổ hồng ngoại (IR) của các nanoclay được trình bày trên hình 2.2. Phổ IR của PGW, do không có chất biến tính nên không có các pic dao động của nhóm $-\text{CH}_2$. Trong phổ của I28E và I30E, pic ở số sóng 2920 và 2850 cm^{-1} là do dao động kéo giãn không đối xứng ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$) và đối xứng ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$) của nhóm CH_2 ; pic ở số sóng 1473 cm^{-1} là do dao động uốn của nhóm CH_2 (δCH_2). Khi mật độ xếp chặt tăng, dao động không đối xứng $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ dịch chuyển về số sóng 2922 cm^{-1} chứng tỏ dạng gauche dọc theo mạch ankyl tăng dần.



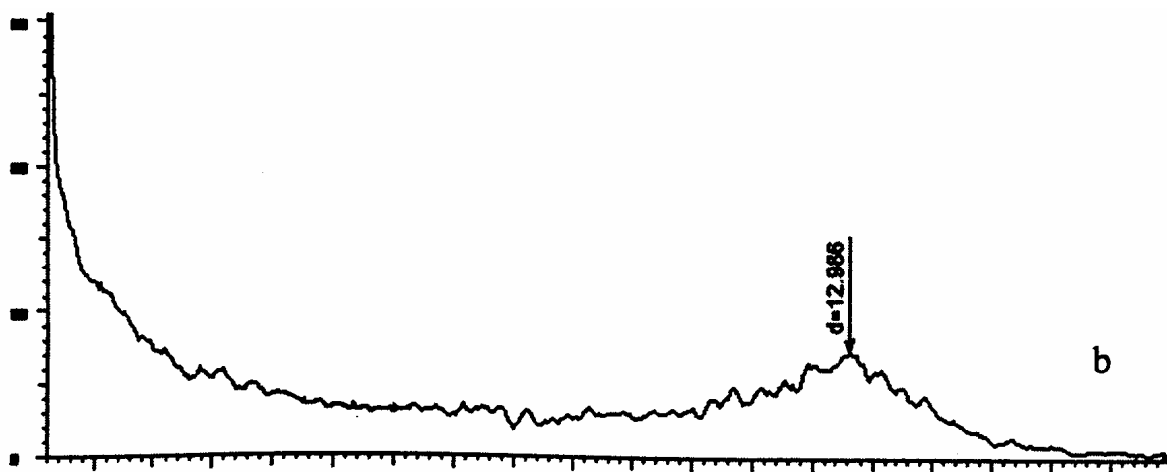
Hình 2.2. Các pic dao động của CH_2 trong phổ FTIR của nanoclay

Dao động uốn δCH_2 rất nhạy cảm với tương tác giữa các mạch và sự xếp chặt, nằm trong khoảng $1466\text{--}1473\text{ cm}^{-1}$. Pic dao động uốn δCH_2 của I28E, I30E xuất hiện ở 1473 cm^{-1} cho thấy sự trật tự của mạch ankyl. Từ đây cũng thấy rằng đặc tính của mạch chất biến tính trong clay tương tự nhau. Chúng chỉ khác nhau ở trạng thái tập hợp của các lớp clay.

2.1.2. Cloisite Na⁺.

Cloisite Na⁺ là loại nanoclay không biến tính, do đó có thể được biến tính hữu cơ để có khả năng tương hợp tốt hơn với các polyme. Từ nhận thức này đã tiến hành khảo sát kỹ hơn một số tính chất đặc trưng cho Cloisite Na⁺.

2.1.2.1. Giảm độ nhiễu xạ Ronghen



Hình 2.3. Giảm độ nhiễu xạ tia X của Cloisite Na⁺.

Từ hình 2.3 có thể nhận thấy rằng, khoảng cách cơ sở của Cloisite Na⁺ thương mại là 12,1 Å⁰.

Theo công thức Scherer : $t = 0,95 \cdot \lambda / B \cdot \cos \theta$

Trong đó : t- Độ dày tinh thể

λ - Bước sóng tia X

θ - Góc Bragg

B- Bề rộng peak(đã chuẩn hoá), được xác định theo công thức

$$B^2 = B_s^2 - B_{st}^2$$

Với B_s và B_{st} là bề rộng peak của mẫu và của vật liệu chuẩn

Có thể tính ra độ dày tinh thể Cloisite Na⁺ là 315 Å⁰ và số lớp là:

$$n = \frac{t}{d} = \frac{315}{12,1} = 26 \text{ lớp}$$

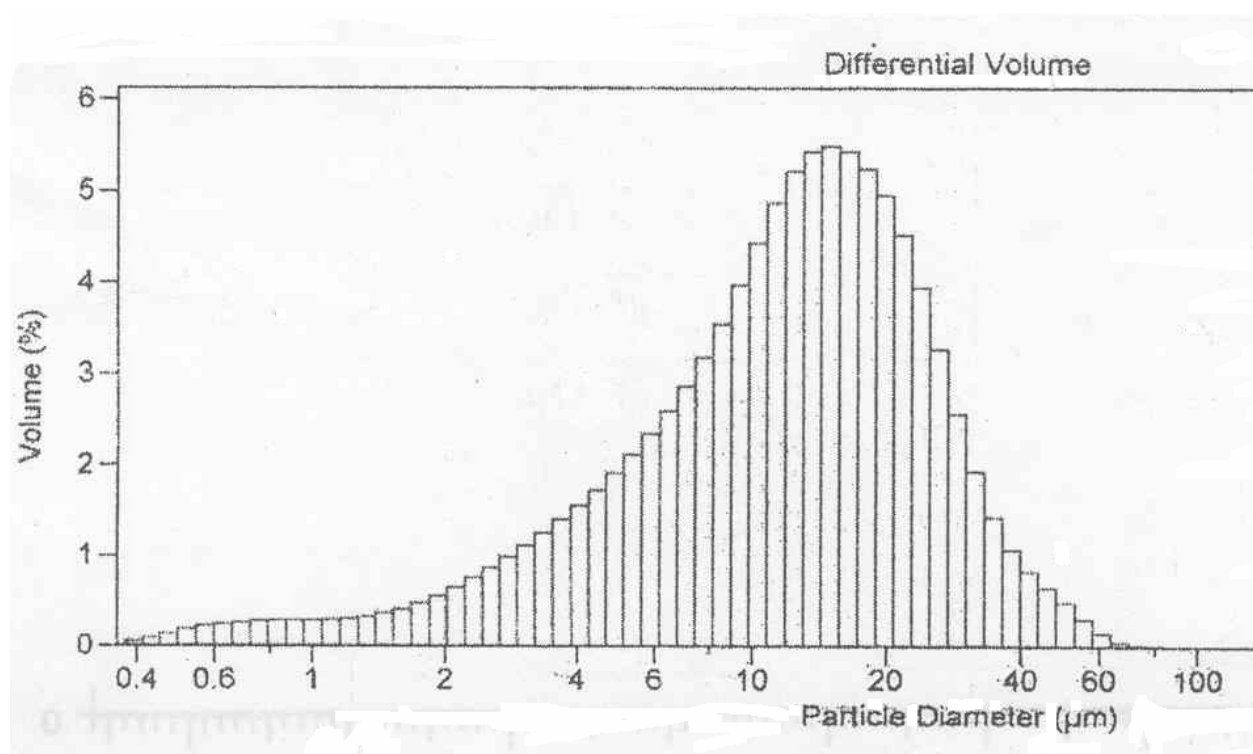
Trong đó: d – khoảng cách cơ sở của nanoclay

Các số liệu được tập trung vào bảng 2.1.

2.1.2.2. Phân bố kích thước hạt.

Thông thường các phụ gia nano không tồn tại ở dạng các hạt riêng rẽ. Các hạt ban đầu (còn gọi là các hạt sơ cấp) có xu hướng kết hợp lại thành các hạt thứ cấp với kích thước lớn hơn, hay còn gọi là aggregate. Liên kết bên trong các aggregate này khá chặt chẽ với năng lượng liên kết lớn, khó bị phá huỷ bởi các lực gia công như cán, nghiền. Các aggregate lại có thể tập hợp lại thành agglomerate với liên kết nội tương đối yếu, có thể dễ dàng bị phá vỡ khi gia công vật liệu. Kích thước các agglomerate có thể lên tới vài chục micromet hoặc lớn hơn. Vì vậy xác định phân bố kích thước hạt của vật liệu có thể sơ bộ đánh giá trạng thái của chất độn nano.

Dưới đây là đồ thị phân bố kích thước hạt của clay Cloisite Na⁺



Hình 2.4. Đồ thị phân bố kích thước hạt của cloisite Na⁺

Từ đồ thị trên có thể xác định các phân đoạn chính của hạt Cloisite Na⁺ như sau:

	< 3,36	3,36 - 6,93	6,93- 12,47	12,47- 19,27	19,27- 26,97	>26,97
Khoảng kích thước μm						
%	10	15	25	25	15	10

Một số tính chất vật lý khác của Cloisite Na^+ được trình bày trong bảng sau (bảng 2.2).

Bảng 2.2. Một số tính chất vật lý của Cloisite Na^+

TT	Tính chất	Đơn vị tính	Giá trị
1	Khối lượng riêng	g/cm^3	-
2	Hàm lượng MMT	%	99,0
3	Khối lượng mất khi nung	%	15,0
4	Độ trương trong nước	ml	19
5	CEC	Meq/100g	92,6
6	Khoảng cách d	nm	12,1

2.2. Đánh giá một số đặc trưng của phụ gia nano chế tạo trong nước.

Hiện nay trong nước chưa hình thành sản xuất các phụ gia nano ở quy mô công nghiệp. Tuy nhiên đã có một số nghiên cứu cho thấy khả năng chế tạo các sản phẩm này ở nước ta là rất lớn. Có thể kể đến một số hướng sau:

- Biến tính một số loại clay bằng các chất biến tính hữu cơ.
- Chế tạo hoặc biến tính một số oxit kim loại, ví dụ SiO_2 , hoặc muối như CaCO_3 .

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã đánh giá hai loại phụ gia nano chế tạo trong nước là clay lấy từ mỏ Tam bố – Dilinh – Lâm đồng(sau đây gọi tắt là Clay Dilinh) và SiO_2 , cũng như Clay nhập (Cloisite Na^+) biến tính.

2.2.1. Clay Dilinh

Clay Dilinh là một loại khoáng vô cơ với thành phần chính là montmorillonite(MMT), ngoài ra còn có một số thành phần khác như caolinite, quartz, v.v..(bảng 2.3).

Bảng 2.3. Thành phần khoáng của clay Dilinh nguyên liệu.

TT	Tên khoáng	% Khối lượng
1	Kaolinite	15
2	Montmorillonite	65
3	Quartz	5
4	Khác	15

Thành phần hoá học của clay Dilinh trình bày trong bảng 2.4.

Bảng 2.4. Thành phần hoá học của clay Di linh nguyên liệu

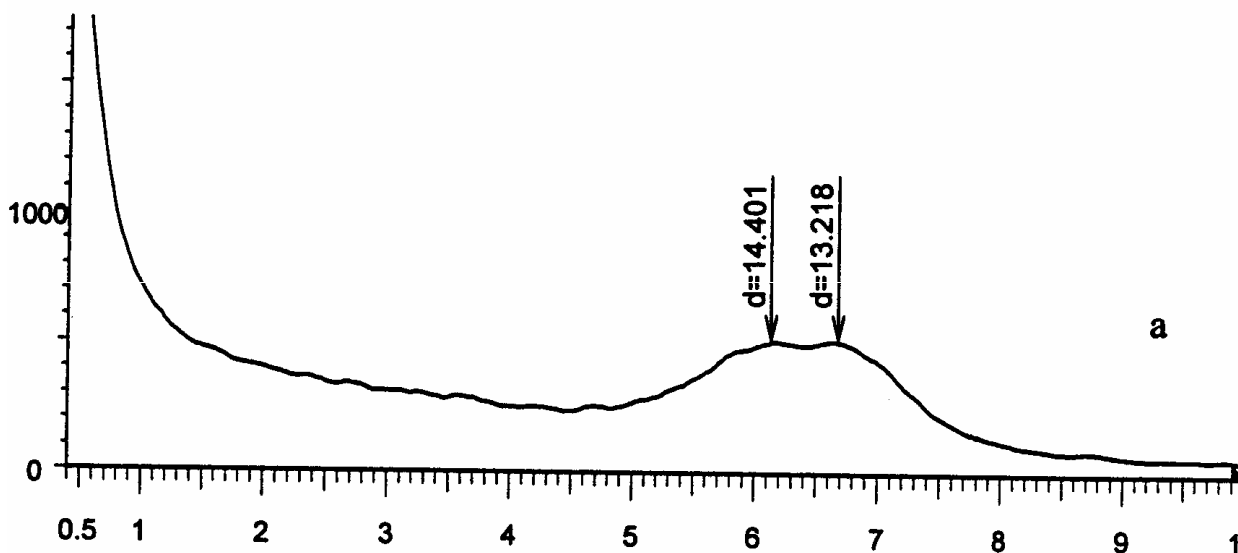
TT	Thành phần hoá học	Clay Di Linh
1	SiO ₂ , %	53,8
2	Al ₂ O ₃ , %	9,0
3	Fe ₂ O ₃ , %	0,7
4	CaO, %	0,85
5	MgO, %	1,5
6	Na ₂ O, %	1,0
7	K ₂ O ₃ , %	0,042
8	SO ₃ , %	2,37
9	Khối lượng riêng, g/cm ³	2,37

Một số tính chất khác của clay Dilinh cũng được trình bày trong bảng 2.5.

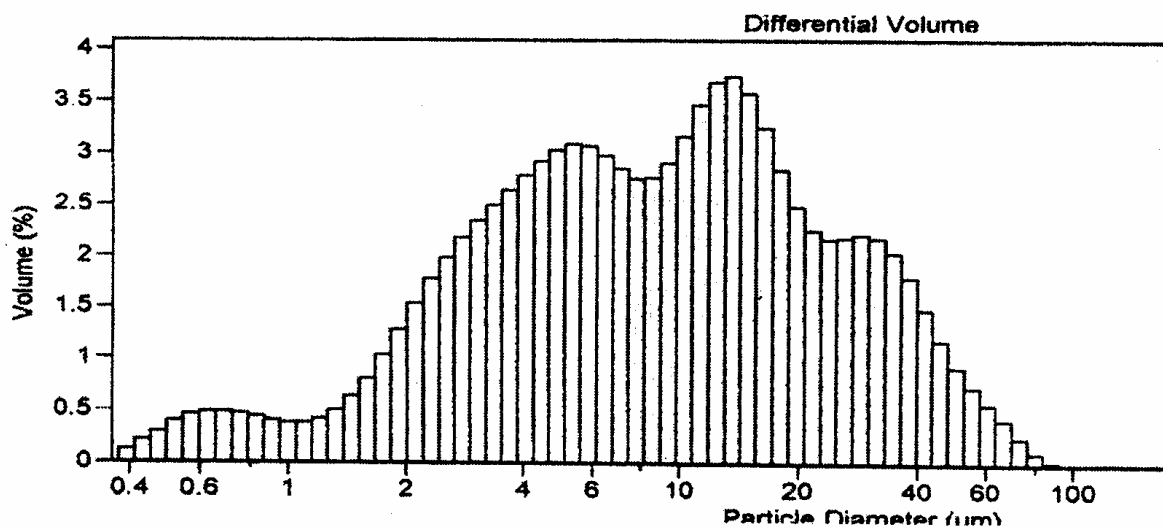
Bảng 2.5. Một số tính chất của clay Di linh

TT	Tính chất	Đơn vị tính	Giá trị
1	Khối lượng riêng	g/cm ³	2,37
2	Khối lượng mất khi nung	%	14,7
3	Độ trương trong nước	ml	30,5
4	CEC	Meq/100g	50,2

Bên cạnh những phân tích hoá học về thành phần khoáng và hoá học của clay Dilinh, đã xác định phổ XRD để đánh giá khoảng cách d của nguyên liệu này, đồng thời xác định kích thước hạt của chúng. (hình 2.5,2.6)



Hình 2.5. Phổ XRD của clay Dilinh



Hình 2.6. Đồ thị phân bố kích thước hạt của clay Dilinh.

Từ đồ thị trên có thể xác định các phân đoạn chính của clay Dilinh như sau(bảng 2.6).

Bảng 2.6. Phân bố kích thước hạt của clay Dilinh

Khoảng kích thước μm	<2,11	2,11-3,97	3,97-8,82	8,82-17,66	17,66-32,31	>32,31
%	10	15	25	25	15	10

Từ những kết quả khảo sát trên có thể thấy rằng, clay Dilinh có hàm lượng MMT không cao lắm (65%), còn lại là các khoáng khác. Bên cạnh đó độ trương trong nước khá

cao chứng tỏ mức độ ưa nước cao của loại clay này. Khả năng trao đổi ion (CEC) của clay Dilinh chỉ đạt 50,2 meq/100g, xấp xỉ một nửa so với Cloisite Na^+ . Điều này chứng tỏ việc biến tính hóa học clay Dilinh sẽ không kinh tế do cần có khâu tinh chế để nâng cao hàm lượng MMT. Ngoài ra cũng phải nâng cao khả năng trao đổi ion của clay Dilinh lên đến mức tương đương với Cloisite Na^+ , nếu không việc biến tính hóa học sẽ khó khăn hơn.

2.2.2. Clay Cloisite Na^+ biến tính

Một số đặc trưng của Cloisite Na^+ đã được khảo sát ở phần trên (2.1.2, các hình 2.3, 2.4 và bảng 2.2). Do có hàm lượng MMT cao (99%) và khả năng trao đổi ion lớn (92,6 meq/100g), việc biến tính Cloisite Na^+ là rất khả thi.

Trong phạm vi đề tài đã sử dụng 4 chất biến tính là:

- n-dodecyl trimetyl ammonium bromid (DTAB)
- Tetra propyl ammonium bromid (TPAB)
- Benzyl trimetyl ammonium bromid (BTAB)
- Cetyl trimetyl ammonium bromid (CTAB)

Các chất biến tính này được sử dụng riêng rẽ hoặc hỗn hợp với nhau. Kết quả khảo sát các đặc trưng của Cloisite Na^+ biến tính được trình bày trong bảng 2.7.

Các kết quả trong bảng 2.7 cho thấy khi biến tính thì khoảng cách cơ sở của nanoclay tăng lên. Tuy nhiên chỉ có hai trường hợp là có tác dụng rõ rệt nhất. Đó là sử dụng CTBA riêng rẽ hoặc sử dụng hỗn hợp với tỷ lệ phần mol là: DTAB:BTAB:CTAB = 30:5:65. Trong các trường hợp này khoảng cách cơ sở d của nanoclay biến tính tăng gấp rưỡi so với khi chưa biến

tính. Đồng thời độ trương trong xylen cũng cao hơn độ trương trong nước (xem bảng 2.2 – clay chưa biến tính) chứng tỏ độ ưa nước giảm mạnh. Điều này cho thấy Cloisite Na⁺ biến tính có khả năng tương hợp với polyme tốt hơn.

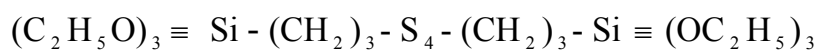
Bảng 2.7. Tính chất của organoclay thu được khi biến tính bằng các chất biến tính và hỗn hợp chất biến tính như sau:

KHM	Loại clay	Chất biến tính hữu cơ, phần mol				Tổng hàm lượng chất biến tính so với clay, % Kl	Khoảng cách cơ sở d ₁₀₀ , Å	Hàm lượng chất hữu cơ trong organoclay, % Kl	Độ trương trong dung môi (xylen), ml
		TPAB	DTAB	BTAB	CTAB				
M0	Cloisite Na ⁺	-	-	-	-	0	12,1	-	-
C1		100	-	-	-	30	14,7	16	10
C2		-	100	-	-	26,8	14,7	15,2	11
C3		-	-	100	-	23,3	14,9	16,3	12
C4		-	-	-	100	36,7	17,6	21,1	22
HH1		-	30	5	65	32,9	18,6	21,3	23
HH2		30	-	5	65	34,2	16,7	18,2	18
HH3		-	40	10	50	31,2	15,9	17,3	16
HH4		-	30	20	50	30,9	14,7	17,1	20
HH5		60	30	10	-	28,8	15,7	17,5	14
HH6		-	25	50	25	27,3	16,3	17,2	19

2.2.3. Silica (SiO₂) biến tính.

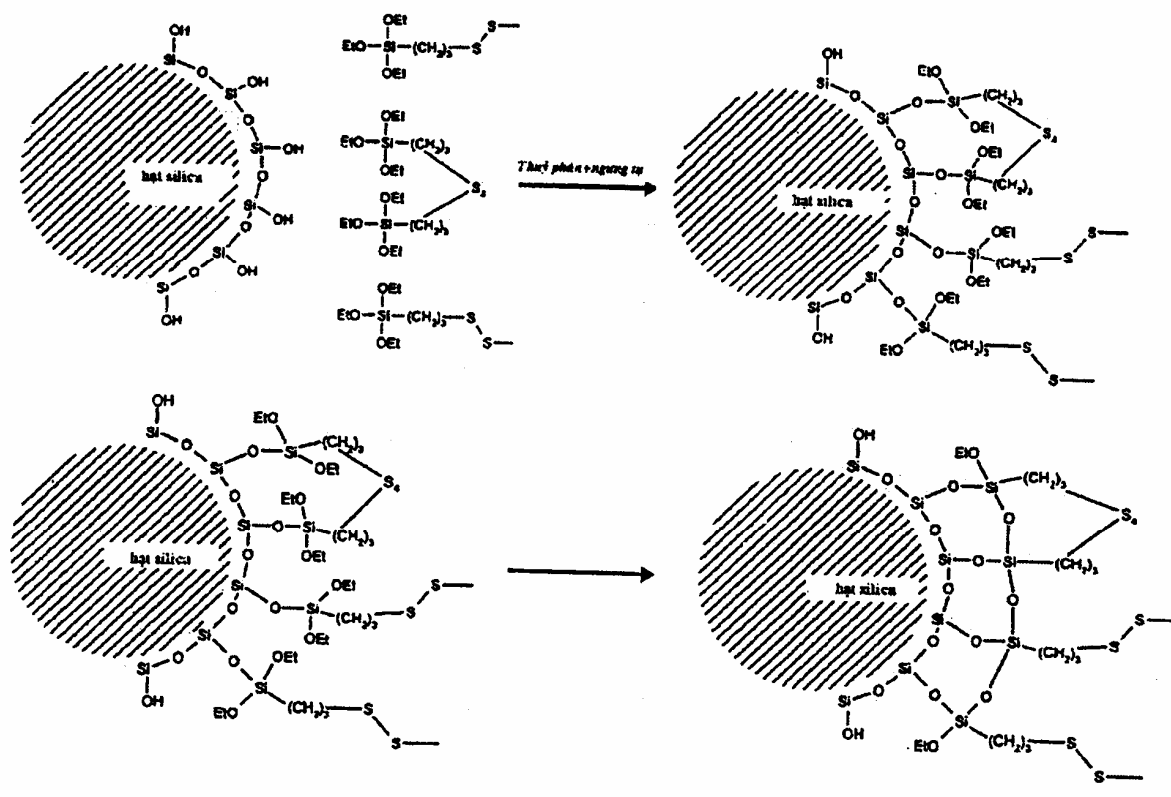
Bề mặt SiO₂ có chứa các nhóm silanol và siloxan làm chúng có tính axit và khả năng hút ẩm cao. Đặc điểm này của SiO₂ sẽ gây ảnh hưởng xấu lên tính chất của hỗn hợp cao su như làm giảm tốc độ lưu hoá, tăng thời gian lưu hoá và giảm mật độ khâu mạch của cao su khi lưu hoá. Do đó tính chất của cao su lưu hoá sẽ bị kém đi. Vì vậy, biến tính SiO₂ một cách thích hợp sẽ có tác dụng tăng khả năng gia cường cao su của loại chất độn này.

Trong nghiên cứu này đã sử dụng SiO₂ có tên là HiSil 233 do hãng PPG cung cấp. Chất biến tính là bis- trietoxysilyl-propyltetrasunphit (TESPT) có công thức:



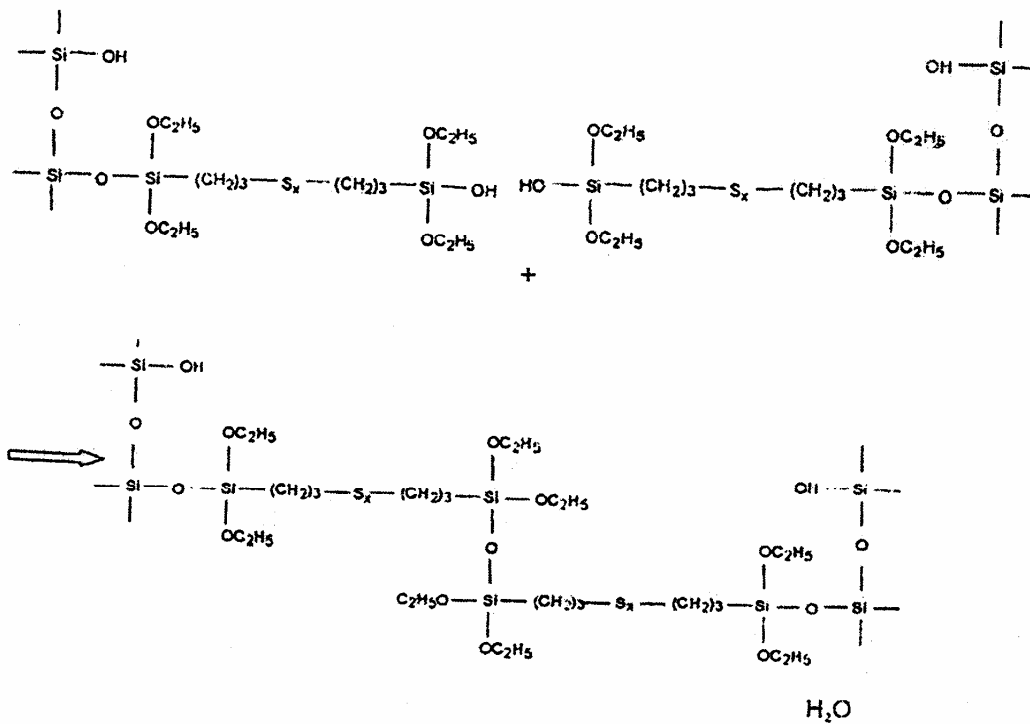
Việc sử dụng chất biến tính ngoài tác dụng thay đổi đặc trưng bề mặt của hạt SiO_2 còn có tác dụng ngăn không cho các hạt này tương tác với nhau tạo nên các tập hợp lớn, ảnh hưởng xấu đến độ bền cao su sau này.

Liên kết của TESPT với bề mặt silica được mô tả trong hình 2.7.



ình 2.7. Liên kết của TESPT với bề mặt silica[3]

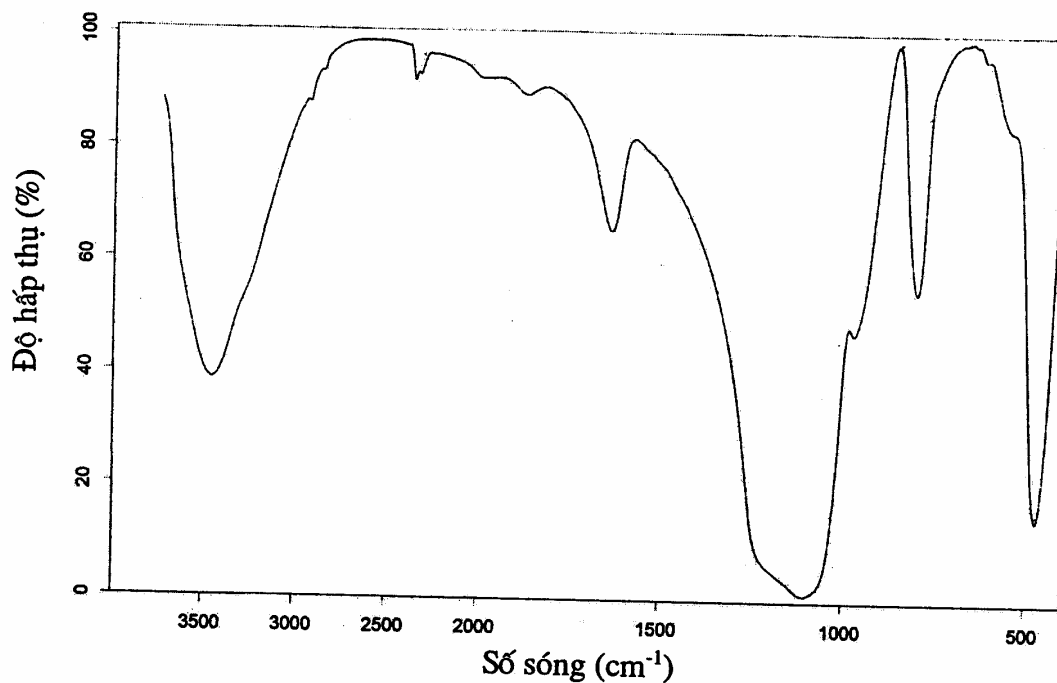
Ngoài ra TESPT còn có thể phản ứng tạo cầu silica như phản ứng sau:



Nghiên cứu một số đặc trưng của vật liệu silica được biến tính bằng TESPT bằng các phép đo phân tích ta thu được các kết quả như sau:

2.2.3.1. Phân tích phổ IR

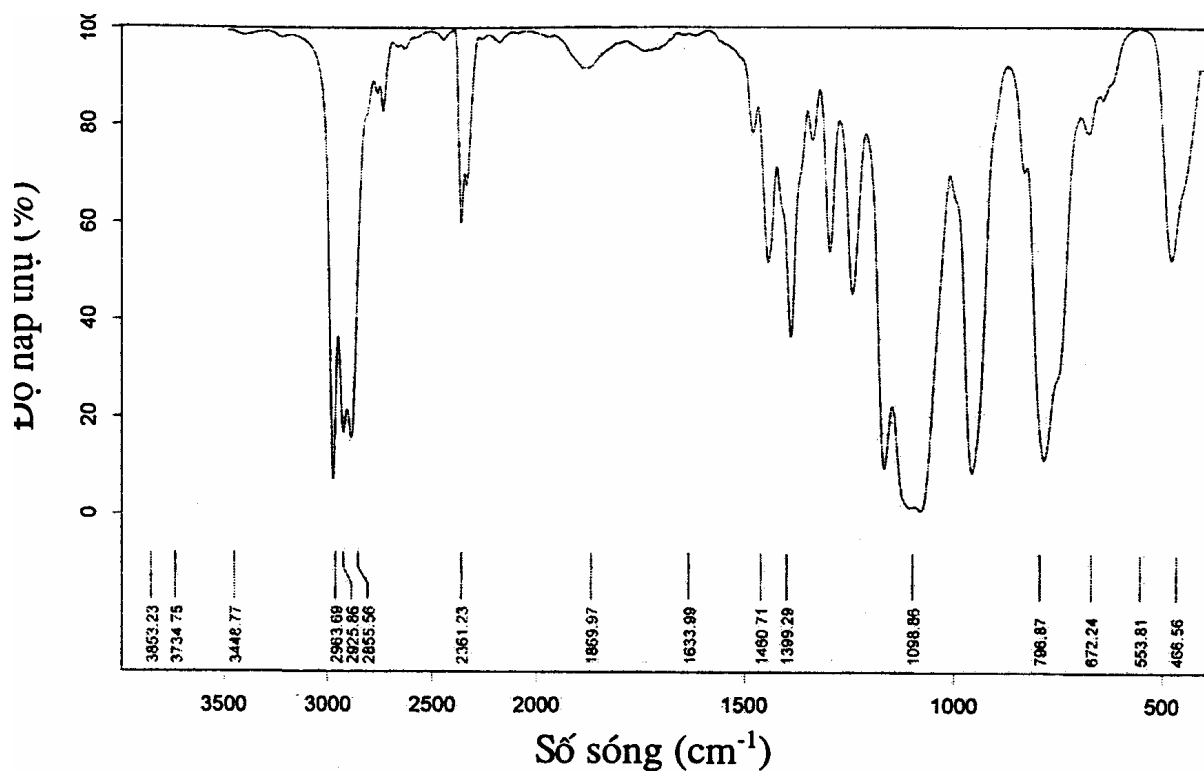
Phổ IR của mẫu silica chưa được biến tính được biểu diễn ở hình 2.8



Hình 2.8. Phổ IR của silica chưa biến tính

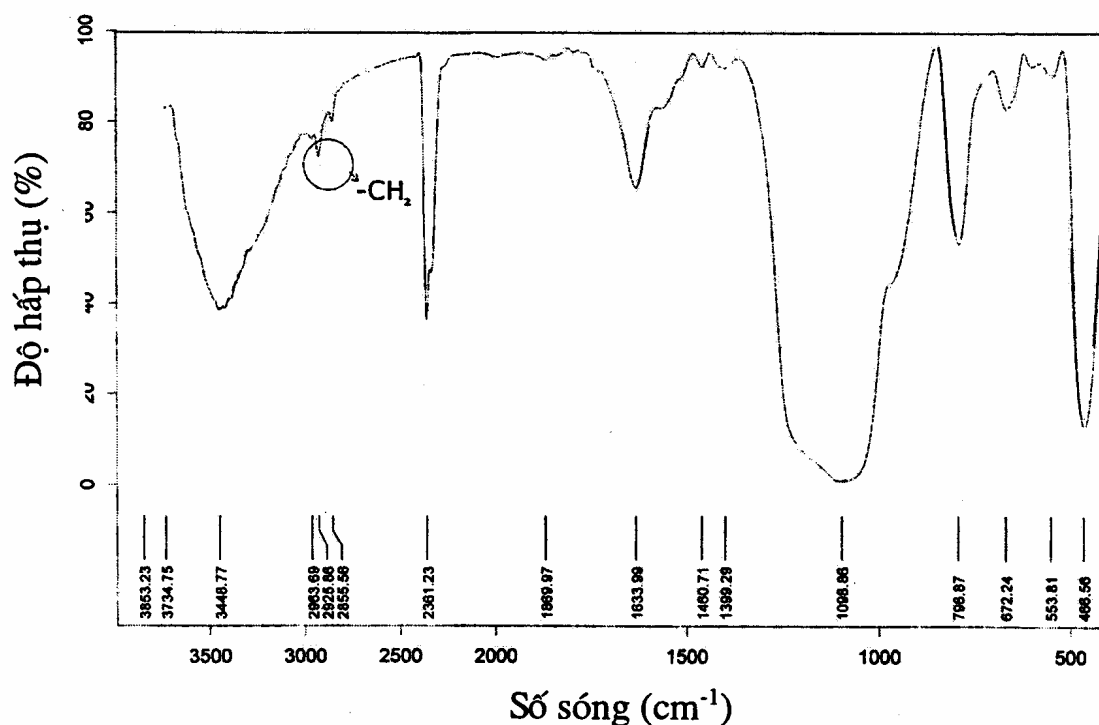
Nhận thấy phổ IR của silica chưa biến tính có pic đặc trưng của nhóm -OH và Si-O thể hiện mạnh, cho thấy trên bề mặt silica chưa biến tính có các nhóm hydroxyl. Pic đặc trưng của $\text{-CH}_2\text{-}$ không có, chứng tỏ ở silica chưa biến tính chỉ có liên kết Si-O-Si và -OH của H_2O hấp thụ trên bề mặt.

Phổ IR của mẫu TESPT được biểu diễn ở hình 2.9



Hình 2.9. Phổ IR của mẫu TESPT

Các đỉnh hấp thụ phổ IR đặc trưng của vật liệu silica biến tính TESPT được biểu diễn ở hình 2.10.



Hình 2.10. Phổ IR đặc trưng của vật liệu silica biến tính bằng TESPT

Phổ IR của TESPT trên hình 2.9 thể hiện cấu trúc của TESPT. Nhóm $-CH_3$ thể hiện ở pic ứng với số sóng 2963.69 cm^{-1} . Còn nhóm $-CH_2-$ có dao động đặc trưng ở 2925.86 cm^{-1} và 2855.56 cm^{-1} . Trong công thức cấu tạo của TESPT ngoài các nhóm $-CH_3$ và $-CH_2-$ thể hiện trên phổ hình 2.9, liên kết $Si-O$ cũng thể hiện pic với số sóng 1098.86 cm^{-1} .

Từ hình 2.10 thấy:

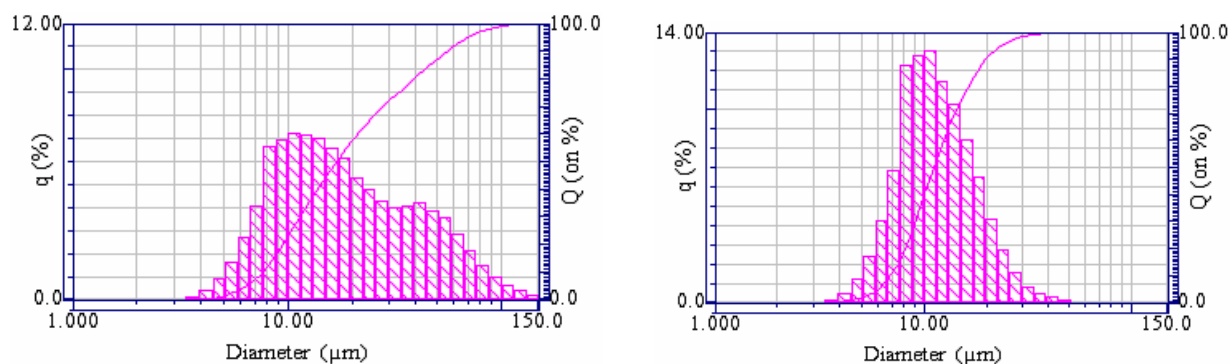
- Phổ IR của $-CH_2-$ có dao động đặc trưng tại các số sóng 2925.86 cm^{-1} .
- Phổ IR của SiO_2 cho đỉnh hấp thụ đặc trưng tại 1098.86 cm^{-1} tương ứng với dao động V_{SiO} (liên kết $Si-O$).
- Đỉnh hấp thụ tại 3448.77 cm^{-1} tương ứng với dao động V_{OH} .

Từ các hình vẽ và nhận xét ở trên ta có thể kết luận cấu trúc bề mặt silica thay đổi khi biến tính. Pic dao động của nhóm $-CH_3$ và $-CH_2-$ ở phổ của TESPT thể hiện mạnh. Trên phổ của silica biến tính xuất hiện pic đặc trưng của $-CH_2-$, điều đó chứng tỏ rằng khi biến tính silica bằng TESPT đã làm cho bề mặt silica hình thành liên kết với silan. Khi biến tính, pic đặc

trung của nhóm - CH₃ cũng xuất hiện nhưng không nhiều, do - CH₃ dư còn lại gắn trên TESPT chưa phản ứng hết.

2.2.3.2. Kích thước hạt

Trên hình 2.11 là phân bố kích thước hạt SiO₂ trước và sau khi biến tính.



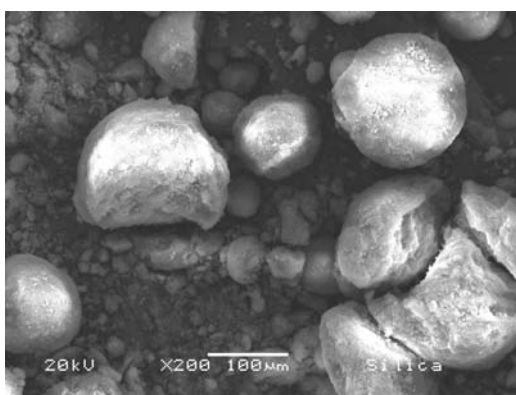
Hình 2.11. Phân bố kích thước hạt SiO₂

a- Trước khi biến tính

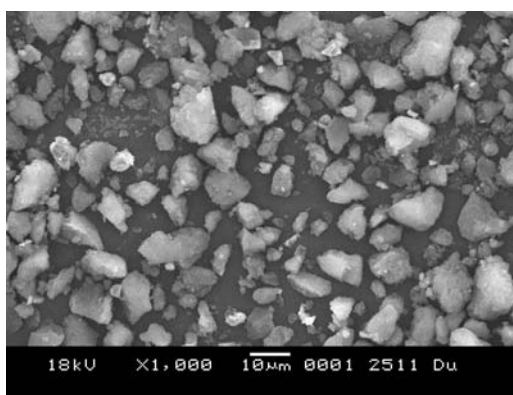
b- Sau khi biến tính bằng TESPT.

Hình 2.11 a thể hiện phân bố kích thước hạt khi chưa biến tính, thấy rằng số lượng hạt có kích thước lên tới khoảng 100μm là tương đối nhiều. Trên hình 2.11a xuất hiện hai đỉnh pic ở 10μm chiếm khoảng 7% và ở 50μm chiếm khoảng 4%. Sự phân bố kích thước hạt nằm trong dải rộng, từ 5μm đến 150μm. Silica chưa biến tính có phân bố kích thước hạt không đồng đều. Khi biến tính silica bằng TESPT làm thay đổi đáng kể sự phân bố kích thước hạt(hình 2.11.b).

Trên hình 2.11.b có thể thấy giải phân bố kích thước hạt hẹp đáng kể so với khi chưa biến tính: Các hạt tập trung chủ yếu ở vùng kích thước 5 - 50μm, trong đó nhiều nhất là kích thước cỡ 10μm. Như vậy, việc biến tính SiO₂ bằng TESPT cho phép nhận được các hạt với kích thước nhỏ hơn và đồng đều hơn so với không biến tính. Ảnh chụp SEM của các hạt SiO₂ trước và sau khi biến tính cho thấy rõ điều này(hình 2.12).



a



b

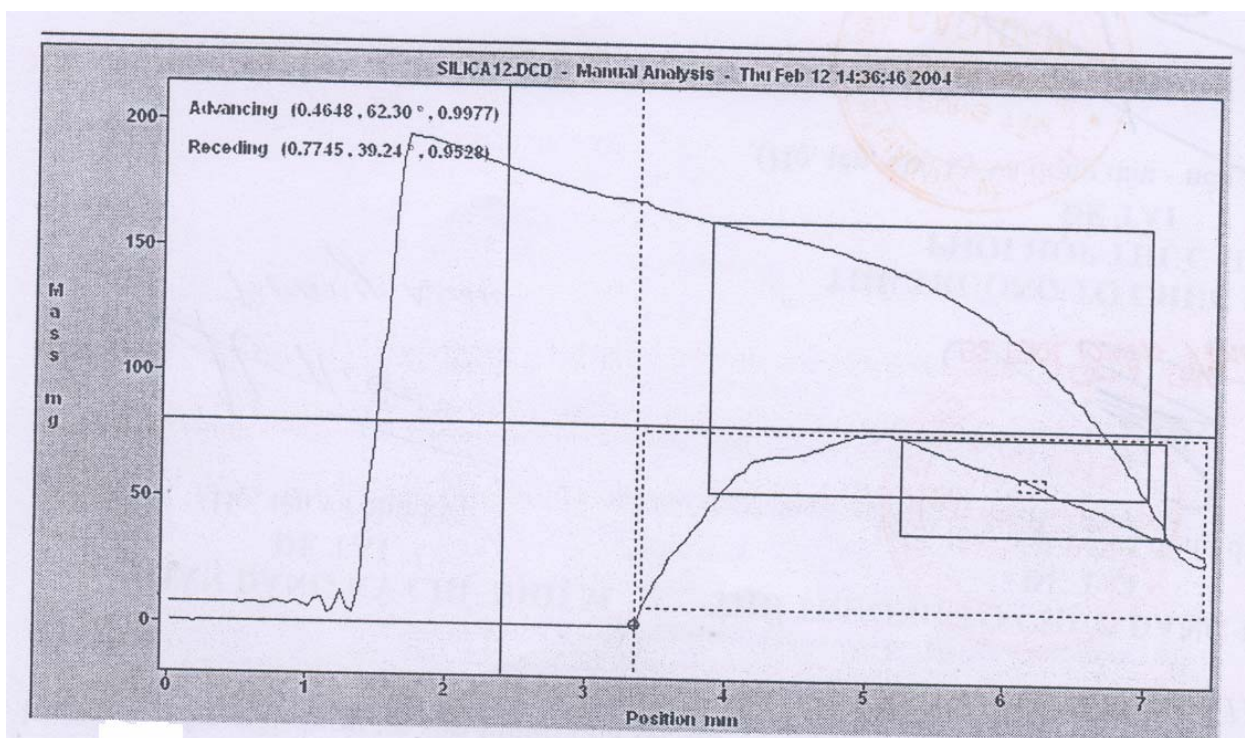
Hình 2.12. Ảnh SEM của hạt SiO_2

a- Chưa biến tính

b- Đã biến tính

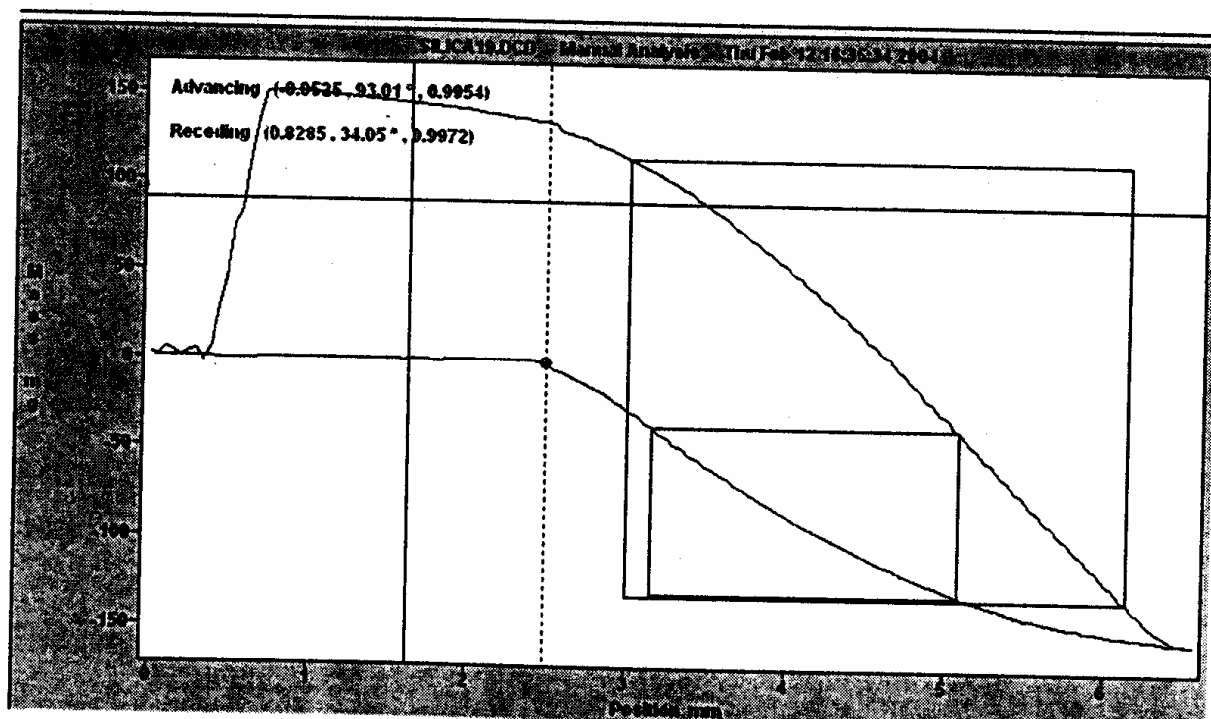
2.2.3.3. Khả năng thấm ướt của silica và silica biến tính

Góc thấm ướt của silica và silica biến tính thay đổi từ 62° sang 93° , được xác định từ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của khối lượng cân vào chiều sâu mẫu nhúng trong chất lỏng (hình 2.13 và 2.14). Thấy rằng, góc thấm ướt đã tăng từ góc tiếp xúc nhỏ đến góc tiếp xúc lớn (tăng khoảng 50%) khi biến tính silica bằng silan. Điều đó chứng tỏ rằng đặc tính bề mặt của silica đã thay đổi, từ ưa nước chuyển sang kỵ nước.



Hình 2.13. Sự thay đổi lực thấm ướt của nước với silica chưa biến tính

Sự thay đổi góc tiếp xúc có thể được giải thích dựa trên đặc tính bề mặt của silica chưa biến tính và silica đã biến tính bằng silan.



Hình 2.14. Sự thay đổi lực thấm ướt của nước với silica biến tính

Trên bề mặt silica tồn tại rất nhiều nhóm - OH, nhóm phân cực và ưa nước nên các hạt silica có tính chất ưa nước. Do đó góc thấm ướt của chúng với nước (dung môi phân cực) khá nhỏ. Như vậy, nước thấm ướt khá tốt trên bề mặt silica chưa biến tính nên góc thấm ướt nhỏ.

Tuy nhiên sau khi silan tác dụng với silica đã hình thành trên bề mặt các hạt silica các liên kết với silan, thông qua phản ứng với nhóm - OH. Các phân tử silan có tính kỵ nước nên đã làm giảm một phần tính ưa nước của silica. Hơn nữa, mật độ nhóm - OH giảm đi do một số lượng lớn các nhóm này phản ứng với silan lại càng góp phần làm giảm tính ưa nước của silica. Do vậy, quá trình biến tính silica bằng silan đã làm thay đổi đặc trưng bề mặt của silica, làm tăng góc tiếp xúc, giảm tính ưa nước của silica.

Ngoài giá trị góc tiếp xúc, việc đánh giá sự thay đổi đặc tính bề mặt còn được thể hiện trên vòng trễ (hình 2.13 và 2.14). Từ hình vẽ cho thấy, với silica ngay sau khi tiếp xúc với mặt nước thì khối lượng cân tăng nhanh và đạt giá trị khá lớn trước khi giảm tuyến tính. Điều đó cho thấy silica chưa biến tính có sự tương tác khá mạnh với môi trường nước, thể hiện ái lực

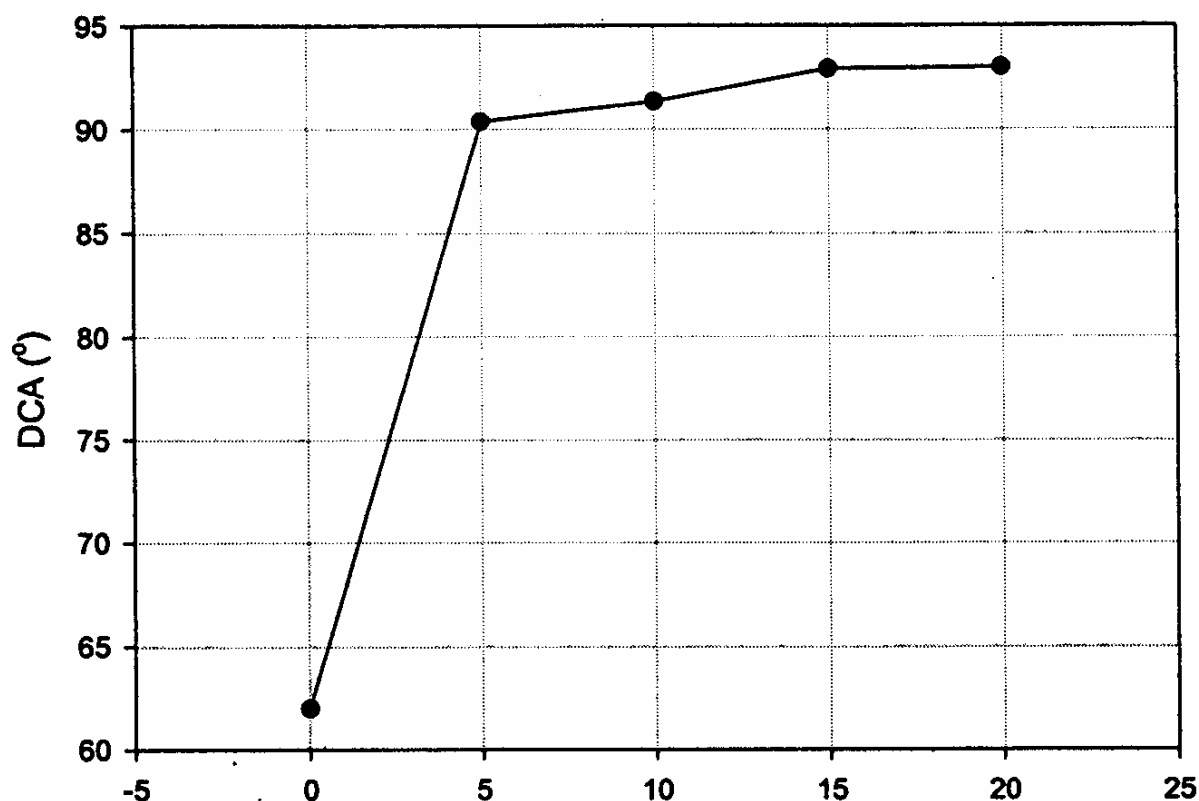
lớn với nước. Ngược lại, với silica sau khi biến tính, ngay sau khi tiếp xúc, khối lượng cân tăng lên rất nhỏ rồi giảm khá mạnh(xuống dưới 0), điều này cho thấy silica biến tính ít tương tác với môi trường nước hơn.

Khi thay đổi hàm lượng silan từ 5% đến 20%, đặc tính bề mặt của silica cũng thay đổi. Tuy nhiên sự thay đổi này chậm và không lớn mặc dù hàm lượng silan thay đổi trong khoảng khá rộng. (bảng 2.8 và hình 2.15).

Bảng 2.8. Sự thay đổi góc tiếp xúc theo hàm lượng silan.

Hàm lượng silan (%)	5	10	15	20
Góc tiếp xúc (độ)	90,39	91,34	92,94	93,01

Hiện tượng này cho thấy, với 5% khối lượng thì bề mặt silica đã được bao phủ gần như hoàn toàn. Hơn nữa với hàm lượng 20% góc tiếp xúc hầu như không tăng (hình 2.15).



Hình 2.15. Sự phụ thuộc góc tiếp xúc vào hàm lượng silan.

CHƯƠNG 3

THỰC NGHIỆM

3.1. Hóa chất

- Cao su EPDM: loại Nordel 4640 (Mỹ) với hàm lượng ENB là 4,9%
- Cao su tự nhiên: loại SVR 10 của Công ty cao su Phước hòa sản xuất, với các chỉ tiêu: độ dẻo ban đầu: 30, chỉ số duy trì độ dẻo: 50%.
- Nanoclay: I28E của hãng Nanocor (Hoa kỳ)
- Silica: loại WL 180 GR (Trung quốc)
- Các hóa chất dùng cho cao su là loại kỹ thuật có trên thị trường trong nước.

3.2. Phương pháp chế tạo vật liệu

3.2.1. Biến tính silica

Silica được nghiền trong máy nghiền hành tinh cùng với dung dịch chất biến tính (MPTS hoặc TESPT) trong cồn 96° trong 24 giờ. Sau đó hỗn hợp được sấy ở 70 °C đến khối lượng không đổi và cất vào bình kín khí để tránh hút ẩm.

3.2.2. Hỗn luyện trên máy Brabender

Cao su nanocompozit được điều chỉnh hàm lượng nanosilica trên máy Brabender như sau: cao su nanocompozit được phối trộn với SVR theo tỷ lệ đã tính toán trước nhằm dẻo hóa hóa mẫu và đạt được hàm lượng silica nhất định trong cao su. Nhiệt độ trộn 95°C, tốc độ 55 vòng/phút trong 10-13 phút. Sau đó tiếp tục cho các hóa chất khác theo đơn trong 2-3 phút nữa (trừ lưu huỳnh).

3.3. Các phương pháp thử nghiệm

3.3.1. Xác định kích thước và phân bố kích thước hạt

Kích thước hạt silica được xác định trên máy đo kích thước hạt laser HORIBA LA 920 (Hoa kỳ) với giải đo 0,2-2000 μm . Các phép đo được tiến hành tại Trung tâm nghiên cứu vật liệu polyme, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

Kích thước hạt trung bình được tính theo công thức:

$$\overline{d} = \sum q_i \cdot d_i$$

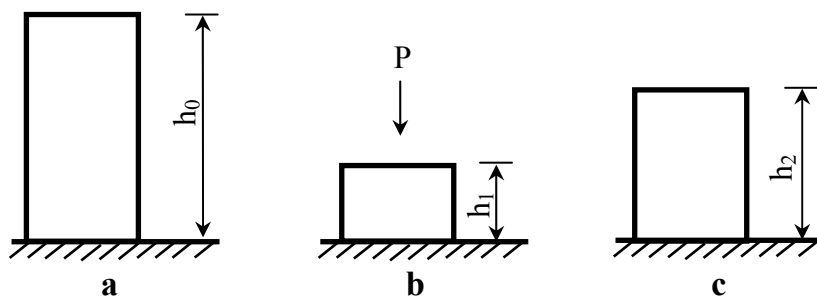
Trong đó:

q_i - phần hạt có kích thước d_i , %

d_i - kích thước hạt, μm .

3.3.2. Xác định độ dẻo của hỗn hợp cao su

Độ dẻo của cao chưa lưu hóa gồm hai thành phần: thành phần đàn hồi và thành phần dẻo.



Hình 3. Các thông số khi xác định độ dẻo

a- Trước khi nén

b- Nén 5 kg ở 70°C trong 3 phút

c- 3 phút sau khi tháo tải trọng nén.

Cách tính các thành phần:

Thành phần dẻo :

$$P = \frac{h_0 - h_1}{h_0 + h_1}$$

Thành phần đàn hồi

$$R = \frac{h_0 - h_2}{h_0 - h_1}$$

Độ dẻo được tính theo công thức:

$$K = P \cdot R = \frac{h_0 - h_2}{h_0 + h_1}$$

Các thông số h_0 , h_1 , h_2 được xác định trên máy GOTECH GT-7060-S của Hàn quốc.

3.3.3. Xác định tính chất cơ học

a. Xác định độ bền kéo

Độ bền kéo được đo trên máy INSTRON 100 KN theo tiêu chuẩn TCVN 4509-88. Tốc độ kéo 100 mm/phút. Kết quả được tính trung bình của ít nhất 5 mẫu đo.

Độ bền kéo được tính theo công thức:

$$\sigma_K = \frac{F}{b.h}, \text{ MPa}$$

trong đó:

F - lực tác dụng khi đứt, N

b,h - bề rộng và bề dày mẫu, mm.

b. Xác định độ giãn dài khi đứt

Độ giãn dài khi đứt được đo trên máy INSTRON 100 kN theo tiêu chuẩn TCVN 4509-88. Tốc độ kéo 100mm/phút. Kết quả được tính trung bình của ít nhất 5 mẫu đo.

Độ giãn dài khi đứt được tính theo công thức:

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0}, \%$$

trong đó: l, l₀ là chiều dài giữa hai điểm đánh dấu ngay trước khi đứt và trước khi kéo, mm.

c. Xác định độ cứng

Độ cứng được xác định theo TCVN 1959-88

Mẫu đo có dạng hình khối chữ nhật. Kích thước của mẫu cho phép đo được 3 điểm, mỗi điểm đến cách nhau không dưới 3 mm. Khoảng cách từ mỗi điểm đến cạnh mẫu đo không dưới 13 mm. Chiều dày mẫu thử 6 mm.

Phép đo được thực hiện trên dụng cụ Shore A của Đức. Chỉ số đo độ cứng được đọc trên thang chia độ của đồng hồ đo sau ít nhất 3 giây kể từ khi đầu đo tác dụng lên mẫu.

d. Xác định độ bền xé.

Độ bền xé được đo trên máy INSTRON 100 kN theo tiêu chuẩn TCVN 1597-87. Tốc độ kéo 100 mm/phút, kết quả đo được lấy trung bình từ 5 mẫu đo.

Độ bền xé được tính theo công thức :

$$\sigma_x = \frac{P}{d}, \text{ N/cm}$$

trong đó : P- lực xé rách mẫu, N

d- độ dày mẫu, cm.

3.3.4. Xác định độ mài mòn

Độ mài mòn được xác định trên máy A PGI (Đức) theo tiêu chuẩn DIN 35588. Hành trình mài mòn 100 vòng quay, lực tì mẫu 2 kg.

Độ mài mòn được tính theo công thức:

$$\Delta m = m_0 - m_1, \text{ g}$$

trong đó: Δm – độ mài mòn, g

m_0 - khối lượng mẫu trước khi mài, g.

m_1 - khối lượng mẫu sau khi mài, g

3.3.5. Xác định độ trương trong dung môi

Độ trương trong dung môi hữu cơ (trong đề tài sử dụng toluen) được xác định theo TCVN 2752-78. Độ trương ΔG được tính theo công thức:

$$\Delta G = \frac{G - G_0}{G_0}, \%$$

trong đó G_0 - khối lượng mẫu trước khi ngâm, g

G - khối lượng mẫu sau khi ngâm, g

3.3.6. Chụp ảnh SEM.

Ảnh hiển vi điện tử quét được chụp trên máy JEOL JSM-6360 (Nhật bản) tại Trung tâm NCVL Polyme, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

3.4. Các thiết bị công nghệ

3.4.1. Máy luyện kín

Máy luyện kín loại XM – 75/35/70E với các thông số kỹ thuật sau:

– Dung tích buồng luyện, lít:	75
– Dung tích sử dụng, lít:	50
– Tốc độ quay của trục, vòng/phút:	40, 35/70
– Tỷ tốc trục trước/trục sau:	1/1,15
– Đường kính xy lanh bộ phận nén ép nguyên liệu, mm:	280
– Áp suất khí nén, MPa:	0,6 – 0,8
– Áp suất nước làm mát, MPa:	0,2 – 0,4
– Động cơ chủ:	
+ Điện áp, V:	110/220
+ Công suất, KW:	155
+ Vòng quay, vòng/phút:	585; 490/980

3.4.2. Máy luyện hở

– Đường kính trục cán, mm:	660
– Chiều dài trục cán, mm:	1500
– Năng suất cán, lít/chu trình:	88
– Vận tốc quay của trục cán, m/phút:	34,6
– Khe hở lớn nhất giữa hai trục cán, mm:	15

- Khe hở tính tự động khi máy dừng sự cố, mm: 25
- Tải trọng tính toán theo chiều dài, kg/cm: 1500
- Áp suất nước làm mát, MPa: 0,1 – 0,3
- Công suất động cơ chủ, KW: 132
- Công suất động cơ điều khiển khe hở, KW: 3,0

3.4.3. Máy đun trực vít

❖ Các thông số chính:

- Model: E100
- Nguyên liệu đun: cao su
- Mô tơ truyền động: 4P x 45kW/ 65kW x 50Hz
- Gia nhiệt: hơi nước hoặc nước
- Làm lạnh: nước
- Áp suất nước: 1,5 kg/cm³
- Áp suất hơi: 2,5 – 3,5 kg/cm³

❖ Trực vít

- Đường kính: 100 mm
- Tỷ lệ L/D: 15:1
- Tốc độ quay: 6 – 60 vòng/phút
- Phương pháp gia nhiệt – làm lạnh: bằng hơi nước và nước

3.4.4. Băng tải gia nhiệt

Dùng để tải phôi gioăng kính từ đầu đun đi qua khối gia nhiệt và đến bộ phận cuộn thành phẩm.

- Kích thước toàn bộ: rộng 300 mm, dài 24 m
- Kết cấu: 6000 mm x 4 khối

- Giá đỡ băng tải: Ống Φ 40 x 75mm, dày 2,3mm
- Băng tải: TRV 300 mm x 60m
- Vật liệu ray: PE
- Trục truyền động: 300 x 30mm, 2 trục
- Mô tơ: 2HP x 30/1, 380 V, 60/50 Hz
- Bộ biến tần: 2HP, 380 V, 60/50 Hz
- Vòng quay: 0 - 56
- Tốc độ: 12,8 m/phút

CHƯƠNG 4

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO CAO SU NANOCOMPOZIT DÙNG CHO CÔNG NGHỆ ÉP ĐÙN

Trên cơ sở đánh giá các tính chất một số chất độn nano hiện có trên thị trường nước ta, đã nhận thấy hai loại là có khả năng ứng dụng để chế tạo sản phẩm. Đó là:

- Nanoclay biến tính: có thể nhập với số lượng lớn
- SiO₂ biến tính: Có thể nhập hoặc sản xuất trong nước SiO₂ chưa biến tính, sau đó tiến hành biến tính bằng hợp chất silan cho phù hợp với cao su.

Dưới đây sẽ trình bày cá kết quả nghiên cứu đối với hai loại chất độn nano trên. Trên cơ sở đó sẽ lựa chọn loại phù hợp với công nghệ hiện nay của Công ty Cổ phần Cao su Chất dẻo Đại Mỗ để chế tạo gioăng kính ô tô.

4.1. Lựa chọn chất độn nano phù hợp

Việc lựa chọn chất độn nano cho cao su trong nghiên cứu này dựa vào hai tiêu chí:

- Phương pháp phân tán chất độn nano trong cao su phù hợp với công nghệ gia công hiện có.
- Chất độn nano có thể nâng cao tính chất của cao su thành phẩm.

Vì vậy đã tiến hành phân tán chất độn nano theo hai cách: phân tán trong dung dịch và phân tán trong latex.

• Phương pháp dung dịch: áp dụng để phân tán nanoclay trong nền cao su. Trình tự gồm các bước:

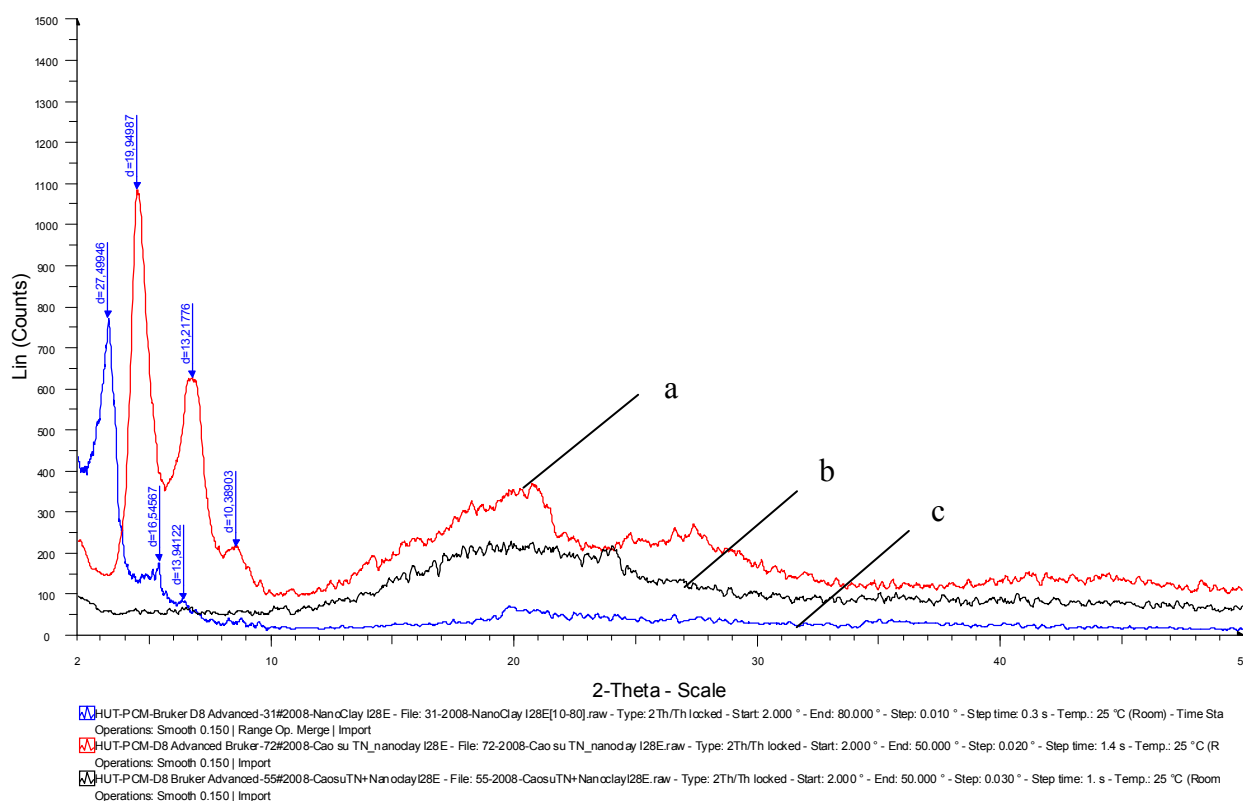
- Hòa tan CSTN trong dung môi thích hợp
- Ngâm nanoclay trong cùng dung môi trên trong 24 giờ
- Trộn hai dung dịch trên, khuấy với tốc độ cao (1500-2000 vòng/phút) trong ít nhất 1 giờ. Sau đó tiếp tục rung siêu âm trong ít nhất 3 giờ.
- Đuổi hết dung môi và sấy nhẹ đến khối lượng không đổi, ta được hỗn hợp CSTN – nanoclay.

- Phương pháp latex: áp dụng cho cả nanoclay và nanosilica. Theo phương pháp này nanoclay hoặc nanosilica được đưa vào cối nghiền bi cùng với latex CSTN nghiền liên tục trong 16-24 giờ. Sau khi nghiền, hỗn hợp được làm đông tụ bằng axit axetic 2% rửa sạch bằng nước và sấy nhẹ đến khối lượng không đổi.

Như vậy, đối với nanoclay sẽ phải so sánh ảnh hưởng của hai phương pháp trộn hợp, còn với nanosilica sẽ chỉ xét một phương pháp phân tán trong cao su.

4.1.1. Phân tán nanoclay trong CSTN

Để kiểm tra khả năng phân tán của nanoclay đã sử dụng phổ XRD. Khi tạo thành nanocompozit, khoảng cách giữa các lớp silicat tăng lên, điều này thể hiện rõ trên phổ XRD. Trong hình 4.1. là phổ XRD của mẫu CSTN –nanoclay I28E trộn hợp bằng phương pháp dung dịch.



Hình 4.1. Phổ XRD của mẫu CSTN – nanoclay I28E

Ghi chú:

a. I28E

b. CSTN + I28E /phương pháp dung dịch

c. CSTN + I28E /phương pháp dung dịch kết hợp trộn nóng chảy

Phổ XRD trên hình 4.1. cho thấy các lớp silicat đã bị tách ra do các phần tử cao su xen kẽ vào. Có nghĩa là khoảng cách d giữa hai lớp tăng lên và pic trên phổ dịch về phía trái (góc 2θ nhỏ).

Tuy nhiên, phổ XRD cũng chỉ ra rằng chỉ dùng dung dịch để đưa nanoclay vào cao su là chưa đủ để tạo ra nanocompozit tách lớp. (Hình 4.1b). Sau khi dùng dung dịch để tạo hỗn hợp CSTN – nanoclay, hỗn hợp được đưa vào máy trộn kín để trộn tiếp ở trạng thái nóng chảy. Phổ XRD của mẫu CSTN-I28E trộn hợp dung dịch kết hợp trộn nóng chảy được trình bày trên hình 4.1.c. Kết quả này cho thấy khi đó các pic đặc trưng cho I28E ở góc 2θ nhỏ bị biến mất. Có nghĩa là khi đó mới tạo ra nanocompozit tách lớp. Nếu quá trình được dừng lại sau khi trộn hợp dung dịch, ta được nanocompozit xen kẽ.

Để khảo sát ảnh hưởng của phương pháp: dung dịch và latex, các mẫu cao su được chế tạo với hàm lượng 3PKL chất độn clay theo qui trình chế tạo mẫu đã trình bày ở trên và thử nghiệm chất cơ học. Kết quả được cho ở bảng 4.1:

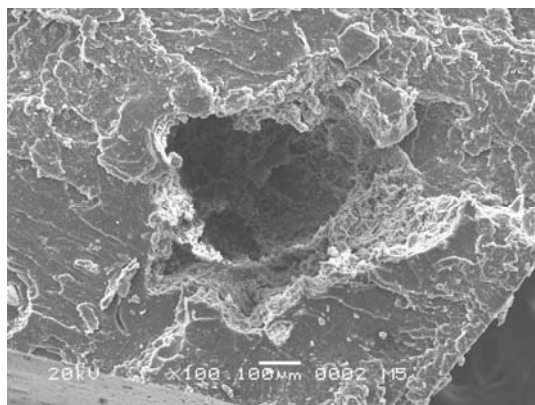
Bảng 4.1. Ảnh hưởng của phương pháp chế tạo đến tính chất cơ học của vật liệu

Tên mẫu	Độ bền kéo, MPa	Độ giãn dài tới đứt, %	Độ giãn dài dư, %	Độ bền xé, N/cm
CSTN/I28E (phương pháp dung dịch)	21.89	643	49	32.08
CSTN/I28E (phương pháp latex)	23.93	638	31	40.95

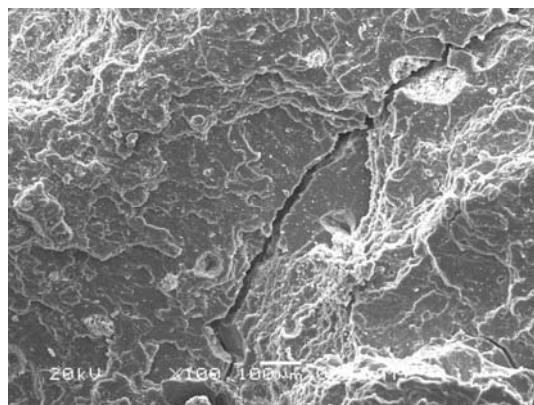
Kết quả cho thấy: vật liệu được chế tạo theo phương pháp latex có độ bền kéo cao hơn 9%, độ giãn dư nhỏ hơn 58% và độ bền xé cao hơn 28% so với vật liệu được chế tạo theo phương pháp dung dịch; Độ giãn dài tới đứt của hai loại vật liệu tương đương. Nguyên nhân có thể được giải thích khi biến tính clay bằng octadecylamin và chế tạo mẫu theo phương pháp

latex, các hạt độn được phân tán đều hơn, liên kết pha tốt hơn nên tính chất cơ lý cao hơn so với vật liệu được chế tạo bằng phương pháp dung dịch.

Kết quả này phù hợp với ảnh SEM chụp mẫu chế tạo theo hai phương pháp và được chỉ ra ở hình 4.2.



Bề mặt kéo đứt CSTN/I28E
(phương pháp dung dịch)



Bề mặt kéo đứt CSTN/I28E (phương
pháp latex)

Hình 4.2 Ảnh SEM chụp bề mặt kéo đứt CSTN/clay theo hai phương pháp chế tạo

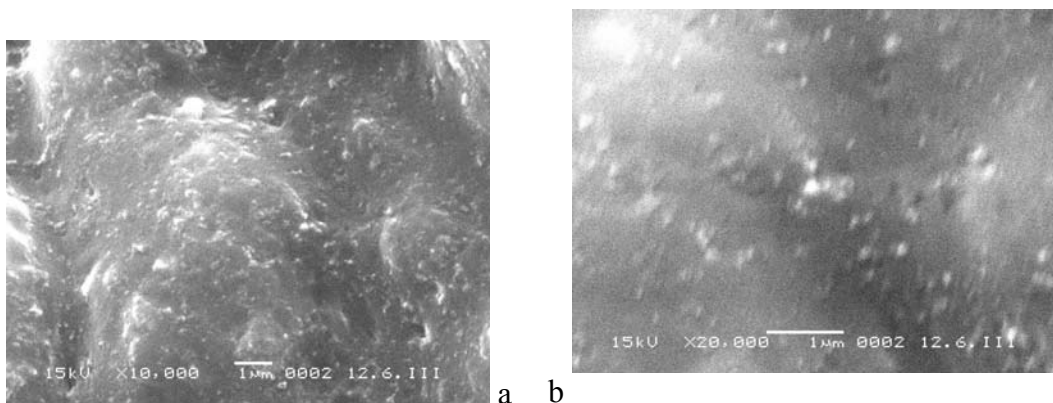
Kết quả hình 4.2 cho thấy, khi bị phá hủy ở mẫu chế tạo theo phương pháp dung dịch các hạt độn còn nguyên hoặc mất đi để lại lỗ trống, sự phá hủy xảy ra đối với biên giới phân chia pha độn – nền cho thấy tương tác cao su nền và chất độn không tốt ; còn trong mẫu chế tạo theo phương pháp latex bề mặt liên kết pha không bị phá hủy mà sự phá hủy xảy ra đối với hạt độn. Như vậy đã có sự liên kết pha tốt hơn giữa chất nền và độn trong cao su/phương pháp latex so với trong cao su/phương pháp dung dịch. Chính điều này làm cho tính chất cơ lý của cao su/phương pháp latex tốt hơn cao su/phương pháp dung dịch.

Hơn nữa tính thực tế của phương pháp dung dịch không cao bằng phương pháp latex do phải sử dụng lượng lớn dung môi. Do đó phương pháp latex được đánh giá cao hơn phương pháp dung dịch trong việc chế tạo vật liệu composit giữa CSTN và chất độn nano.

4.1.2. Phân tán nanosilica trong CSTN

Nanosilica là một tập hợp các hạt có kích cỡ từ vài chục đến vài trăm nanomet. Khi đưa silica vào cao su, các phân tử cao su sẽ tương tác với các nhóm biến tính trên bề mặt silica để tạo nên liên kết cao su – silica bền vững.

Trong phương pháp latex, nanosilica được đưa vào latex CSTN và nghiền liên tục trong cối nghiền bi. Nhờ có các nhóm biến tính trên bề mặt, các hạt silica bị phá vỡ trong quá trình nghiền khó kết tụ lại với nhau hơn, đồng thời các hạt cao su dạng lỏng (kích thước vài chục đến vài trăm nanomet) tiếp cận các hạt silica dễ dàng hơn. Vì vậy silica biến tính có thể phân tán đến kích thước rất nhỏ trong latex CSTN. Trong hình 4.3 là ảnh SEM bề mặt gãy của hỗn hợp CSTN – silica chế tạo theo phương pháp latex. Có thể thấy các hạt silica được phân tán đến kích cỡ 100-500 nm.



Hình 4.3. Ảnh SEM mặt gãy CSTN – silica

Như vậy, khác với cấu trúc xen kẽ của cao su – nano clay, cao su – nanosilica có cấu trúc là sự phân tán của các hạt nanosilica trong nền cao su.

Một số khảo sát về điều kiện để phân tán silica trong latex CSTN sẽ được trình bày ở phần sau.

4.1.3. So sánh tính chất nanocompozit CSTN – clay và CSTN – silica

Các mẫu cao su nanocompozit với các chất độn nanoclay I28E và nanosilica được so sánh về các tính chất cơ học cũng như độ mài mòn và trương trong dung môi.

4.1.3.1. Tính chất cơ học

Một số tính chất cơ học của cao su nanocompozit được trình bày trong bảng 4.2.

Bảng 4.2. Tính chất cơ học của cao su nano compozit

TT	Cao su	Độ bền kéo MPa	Độ giãn dài khi đứt, %	Độ giãn dài dư, %	Độ bền xé N/cm
1	Cao su/nanoclay	23,9	638	37	34,9
2	Cao su/silica biến tính I	24,9	625	33	40,9
3	Cao su/silica biến tính II	26,6	676	34	40,7
4	Cao su/silica KBT	21,2	615	32	39,3
5	Mẫu cao su đối chứng	27,4	697	25	33,1

Ghi chú:

- Mẫu đối chứng là mẫu cơ bản, không có cả nanoclay và nanosilica.
- Mẫu silica biến tính I là biến tính 5% 3-Metacryloxy-propyltrimetoxysilan.
- Mẫu silica biến tính II là biến tính 5% Bis(3-tri-etoxy silylpropyl)tetrasunfit.
- Mẫu silica KBT là silica không biến tính
- Hàm lượng độn trong các mẫu trên là 3pkl. Cho 100 pkl. cao su.

Các kết quả trên bảng 4.2 cho thấy đưa các chất độn nano vào chưa có tác dụng làm tăng độ bền cao su: độ bền kéo và độ giãn dài khi đứt đều giảm khoảng 10-12%. Thậm chí khi đưa silica không biến tính vào độ bền cao su giảm tới 20%. Đây có thể là do silica không biến tính có độ liên kết kém với cao su do không có lớp biến tính trên bề mặt. Trái lại, việc đưa chất độn nano vào có tác dụng tăng độ bền xé của cao su lên đáng kể: tất cả các mẫu có độn nanoclay hoặc nanosilica đều có độ bền xé cao hơn mẫu đối chứng 22-23%.

So sánh các mẫu cao su có chất độn nano silica có thể thấy chúng có ảnh hưởng gần tương đương nhau đến độ bền cơ học. Cao su độn silica biến tính II có độ bền kéo cao hơn một chút, nhưng độ giãn dư cũng cao hơn. Tuy nhiên có thể nhận xét rằng việc sử dụng chất độn nano vào cao su gioăng kính là cần thiết do chúng có tác dụng tăng độ bền xé là một chỉ tiêu rất quan trọng của sản phẩm này.

Giữa hai loại cao su độn nanoclay và nanosilica, có thể thấy độ bền kéo và độ giãn dài là tương đương nhau. Tuy nhiên, độ bền xé của cao su độn nanosilica cao hơn khoảng 15-20% so với cao su độn nanoclay.

4.1.3.2. Độ mài mòn và trương trong dung môi

Bên cạnh tính chất cơ học, độ mài mòn cũng là một chỉ tiêu quan trọng đối với gioăng kính ô tô. Vì vậy, trong nghiên cứu này đã khảo sát độ mài mòn của các mẫu cao su độn khác nhau. Bên cạnh đó đã khảo sát độ trương trong dung môi của các mẫu cao su trên vì độ trương là một chỉ tiêu gián tiếp cho biết mức độ tương tác giữa cao su và chất độn. Các kết quả được trình bày trong bảng 4.3.

Bảng 4.3. Tính chất trương nở và mài mòn của cao su nanocompozit

TT	Cao su	Độ mài mòn, g	Độ trương trong Toluene, %
1	Cao su/nanoclay	0,0756	252
2	Cao su/silica biến tính I	0,0633	225
3	Cao su/silica biến tính II	0,0679	-
4	Cao su/silica KBT	0,0696	262
5	Mẫu cao su đối chứng	-	272

Từ các kết quả ở bảng 4.3. thấy rằng cao su độn nanosilica có độ mài mòn nhỏ hơn so với cao su độn nanoclay. Tương ứng với điều này, độ trương của cao su – nanosilica trong toluen cũng nhỏ hơn. Có nghĩa là , với điều kiện chế tạo trong nghiên cứu này, silica tương tác với CSTN mạnh hơn so với nanoclay. Đối với cao su độn silica không biến tính, độ trương cao hơn có thể là do mức độ tương tác giữa bề mặt silica không biến tính với cao su chưa đủ lớn.

Trên cơ sở các kết quả nghiên cứu trên, đã đi đến một số kết luận sau :

- Có thể dùng nanosilica để làm phụ gia cho cao su gioăng kính. So với nanoclay, nanosilica cho cao su có tính chất cao hơn. Ngoài ra, có thể chủ động sản xuất trong nước nano silica biến tính trong khi nanoclay phải nhập.

- Phương pháp đưa silica vào cao su qua latex là khả thi để tạo ra hỗn hợp cao su nanocompozit. Phương pháp sử dụng dung dịch tuy cũng có thể tạo ra cao su nanocompozit nhưng tính kinh tế không cao do phải loại bỏ một lượng dung môi hữu cơ, đồng thời ảnh hưởng đến môi trường.

4.2. Chế tạo cao su – nanosilica compozit

Việc chế tạo cao su – nanosilica compozit gồm hai phần: chế tạo nanosilica và phân tán nanosilica trong cao su, đồng thời hỗn luyện hỗn hợp cao su –nanosilica.

Silica (SiO_2) là loại chất độn vô cơ được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp cao su. Việc sử dụng silica đem lại cho sản phẩm cao su kỹ thuật một loạt các tính chất quý như độ bền xé cao, độ mài mòn thấp và khả năng chịu lão hóa cao. Trong nhiều trường hợp, các tính chất này của hỗn hợp cao su có sử dụng silica còn cao hơn cả hỗn hợp cao su sử dụng cacbon kỹ thuật. Thậm chí trong lớp xe ô tô, SiO_2 còn cho phép giảm độ kháng lăn của lốp so với các bon kỹ thuật, trong khi vẫn giữ nguyên độ mài mòn và khả năng chống trượt trên đường ướt.

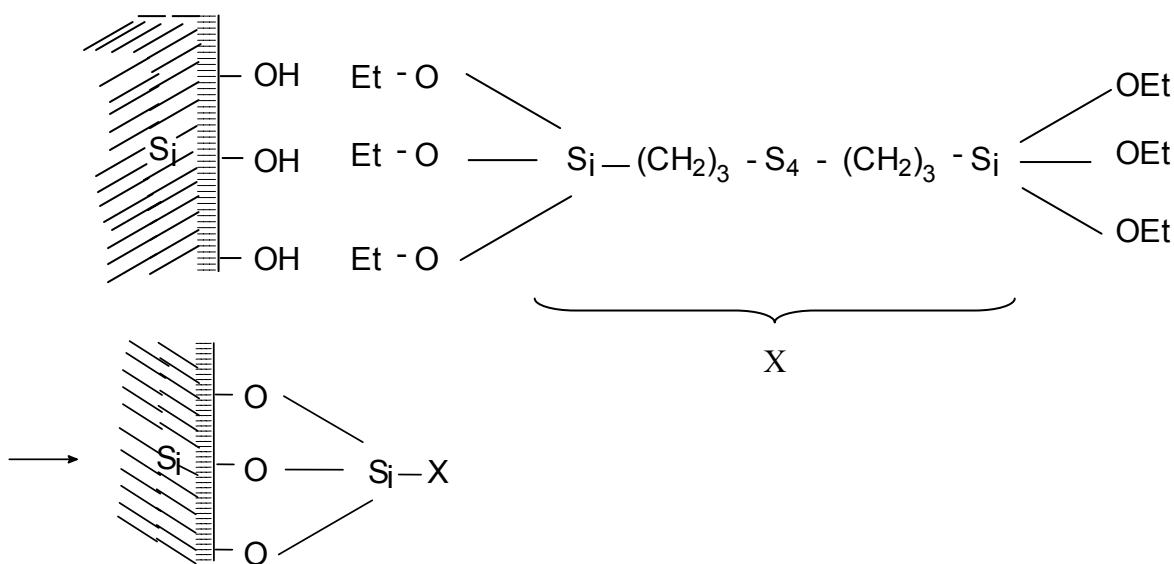
Tuy nhiên, nhược điểm của silica là có bề mặt khá trơ đối với cao su, đặc biệt là các cao su không phân cực (CSTN, EPDM). Vì vậy việc đưa silica vào cao su nếu quá một tỷ lệ nhất định sẽ không tăng cường tính chất mà ngược lại có thể làm chất lượng sản phẩm giảm đi. Nguyên nhân hiện tượng này là do bề mặt silica có nhiều nhóm hydroxyl (OH) ưa nước, tạo nên tính phân cực cao cho bề mặt hạt silica. Một vấn đề khác có ảnh hưởng đến tương tác silica-cao su là khả năng của silica tạo ra các tập hợp (agglomerate) có kích thước tương đối lớn (từ vài chục đến hàng trăm μm). Do đó trong quá trình gia công, các hạt này có thể vỡ ra thành các phần tử nhỏ hơn, tạo nên bề mặt tiếp xúc cao su - độn lớn hơn. Nếu tương tác cao su - độn không tốt (nguyên nhân do tính phân cực khác nhau đã nêu trên) thì việc tăng bề mặt tiếp xúc này không có tác dụng tăng cường lực cho sản phẩm cao su.

Trên cơ sở các nhận xét trên, nhằm tăng cường khả năng tương tác giữa cao su và silica đã sử dụng silica biến tính silan.

Các hóa chất sử dụng bao gồm:

- Silica loại QL180 của hãng, Degusa, Đức
- Bis (3-Triethoxysilylpropyl) tetrasulphit (TEST) loại kỹ thuật của Trung quốc.

Phản ứng biến tính xảy ra theo sơ đồ sau:



Do các nhóm $-\text{OH}$ trên bề mặt hạt silica được thay thế bởi gốc $\text{Si}-\text{X}$, hạt silica trở nên kỵ nước hơn, do đó dễ tương tác với các cao su không phân cực hơn.

Silica được biến tính bằng TESPT theo qui trình của Trung tâm nghiên cứu vật liệu Polyme, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội. Quá trình biến tính bao gồm các bước sau:

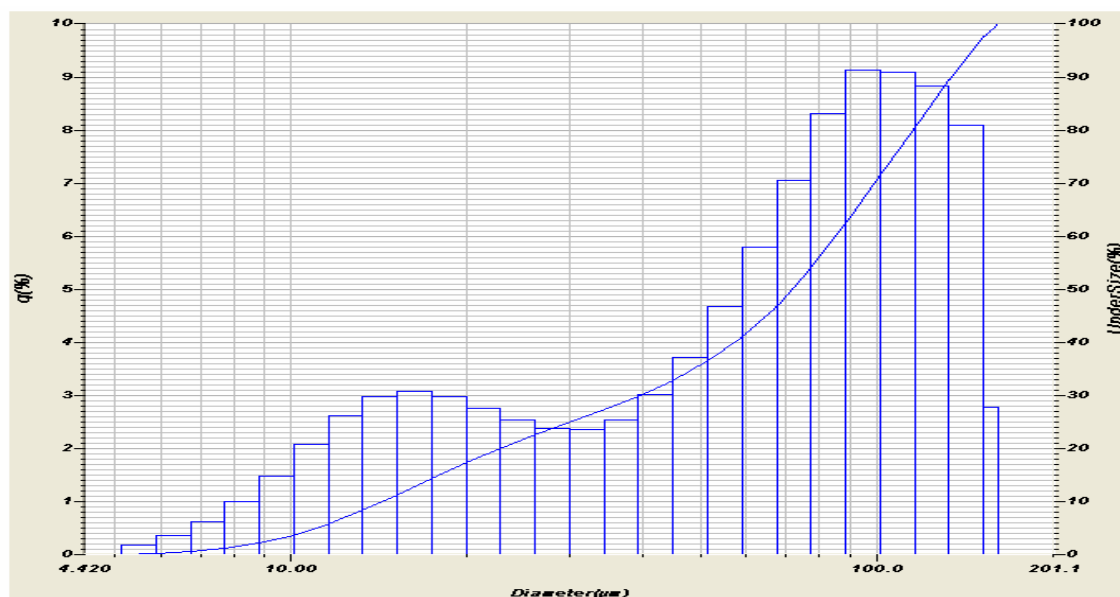
- Trộn silica với cồn etylic và TESPT theo tỷ lệ xác định.
- Nghiền hỗn hợp trên trong cối nghiền bi với tốc độ 50 vòng/phút trong các khoảng thời gian khác nhau.
- Sấy khô và nghiền nhỏ

Thời gian nghiền có ảnh hưởng lớn đến mức độ phân tán và kích thước hạt silica. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian nghiền được trình bày trong bảng 4.4.

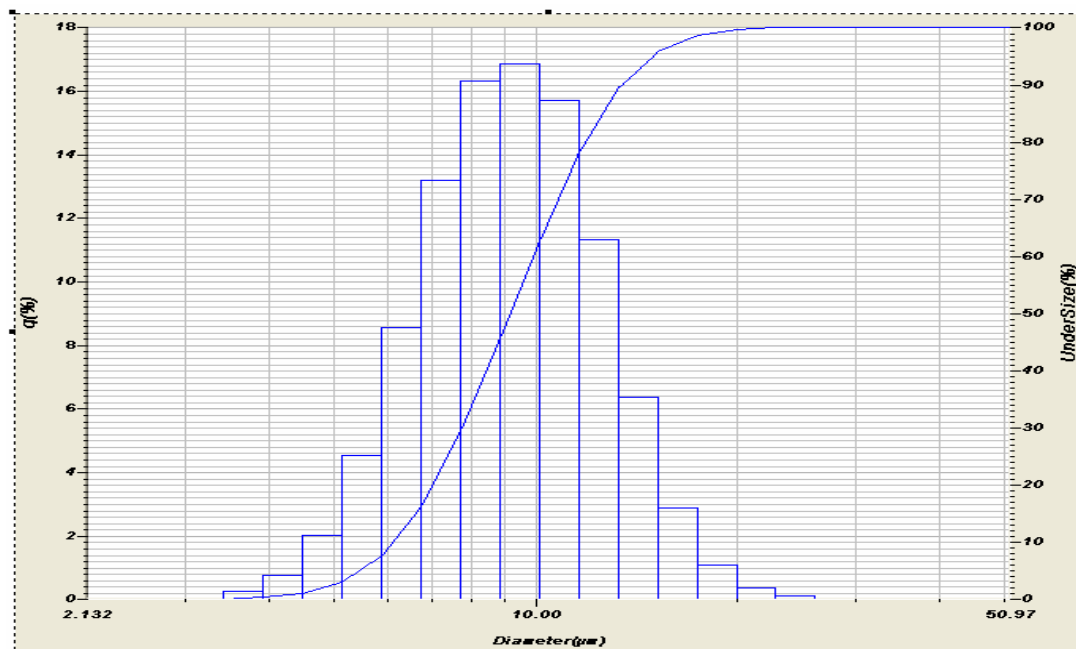
Bảng 4.4. Ảnh hưởng của thời gian nghiền đến kích thước hạt

TT	Thời gian nghiền, giờ	Kích thước chiếm 90% trong hỗn hợp, μm	Kích thước chiếm 10% trong hỗn hợp, μm	Giá trị trung bình, μm
1	0	15-135	<14,5	72,3
2	4	10-24	< 9,2	14,2
3	6	8-23	< 7,7	13,4
4	8	10-14	< 10	12,0
5	12	8-12	< 8	10,2
6	16	7-13	< 6	9,5

Mức độ phân tán kích thước hạt được trình bày trong hình 4.4 và hình 4.5.



Hình 4.4. Độ phân tán kích thước hạt silica chưa biến tính



Hình 4.5. Độ phân tán kích thước hạt silica sau khi nghiền 12 giờ.

Từ các kết quả trong bảng 4.4 và hình 4.4,4.5 có thể rút ra một số nhận xét sau:

- Việc biến tính silica bằng silan làm giảm đáng kể kích thước hạt trung bình: Từ 72,3 μm giảm xuống còn khoảng 9-10 μm. sau 12-16 giờ nghiền hỗn hợp.
- Mức độ giảm kích thước ban đầu rất nhanh từ 72,3μm xuống 14,2 μm chỉ sau 4 giờ sau đó chậm dần: từ 14,2 μm xuống 10 μm mất 8 giờ. Việc tiếp tục nghiền thêm 4 giờ không có tác dụng giảm kích thước hạt một cách rõ rệt: chỉ giảm từ 10 μm xuống 9,5 μm.
- Quá trình biến tính không những làm kích thước hạt giảm nhanh mà còn làm phân bố hạt theo kích thước hẹp lại. Có nghĩa là việc biến tính làm cho các silica trở nên đồng đều hơn. Trên hình 4.4 có thể thấy rằng tới 90% hạt có kích thước trải rộng từ khoảng 15-20 μm tới 130-140 μm, nhiều nhất là trong khoảng 75-80 μm tới 130 μm. Trái lại, sau 12 giờ nghiền với chất biến tính silan, kích thước hạt đã thu hẹp vào khoảng 5-15 μm và tập trung trong khoảng 8-12 μm.

Ảnh SEM của silica không biến tính (hình 2.12a) và biến tính (hình 2.12b) cũng cho thấy hạt silica sau khi biến tính nhỏ hơn và đồng đều hơn rõ rệt so với trước khi biến tính.

Mặc dù việc biến tính silica bằng silan làm giảm đáng kể kích thước hạt cũng như làm các hạt đồng đều hơn về kích thước, nhưng những hạt này còn khá lớn, khoảng 5-10μm. Với

kích thước như vậy có thể dự đoán rằng đây là những tập hợp các hạt sơ cấp với các mối liên kết bên trong khá bền vững. Những tập hợp này rất khó bị phá vỡ khi gia công cao su trên các máy thông thường (cán, luyện kín). Điều này cũng được thấy rõ sau đây, khi đưa trực tiếp silica biến tính vào cao su bằng máy luyện kín, tính chất hỗn hợp không được cải thiện rõ rệt so với silica thường (xem 4.2.2.).

4.2.2. Hỗn luyện EPDM trực tiếp với SiO_2 biến tính

Trong đa số trường hợp, các loại gioăng chịu thời tiết, trong đó có gioăng kính ô tô được chế tạo từ cao su EPDM. Vì vậy đã khảo sát sự hỗn luyện EPDM với silica biến tính bằng cách trộn trực tiếp trong máy luyện kín. Bên cạnh đó đã khảo sát CSTN như là một vật liệu tiềm năng.

4.2.2.1. Cơ sở khoa học của quá trình hỗn luyện cao su

Hỗn hợp cao su là một hệ thống phức tạp nhiều cấu tử trong đó các thành phần chất độn và phụ gia được phân tán đều trong thể tích cao su. Vì vậy, để có được một khối thống nhất cao su và phụ gia cần có quá trình hỗn luyện.

Các vấn đề cơ bản khi hỗn luyện cần xem xét là năng suất và chất lượng của hỗn hợp cao su. Xét về mặt năng suất, yếu tố quan trọng nhất là chế độ nạp liệu tối ưu và quãng thời gian hỗn luyện vừa đủ. Xét về chất lượng hỗn hợp thì cần quan tâm đến cả thời gian và trình tự đưa các chất độn vào hỗn hợp, phương pháp hỗn luyện cũng như nhiệt độ hỗn luyện.

Nhìn chung, các yêu cầu chủ yếu đối với chế độ hỗn luyện là:

- Các phụ gia, chất độn phải phân tán đều trong khối cao su, không được có sự đóng cục của bất kỳ chất độn nào.
- Hỗn hợp phải có độ dẻo đồng đều và vừa đủ

- Không xảy ra hiện tượng lưu hóa trước.

Dưới đây sẽ xem xét một số quá trình lý-hóa xảy ra khi hỗn luyện cao su và một số phương pháp hỗn luyện cụ thể.

b. Một số quá trình xảy ra khi hỗn luyện

Quá trình trộn hợp có thể coi là xảy ra qua các bước: nghiền nhỏ các hạt chất độn rắn, đưa các hạt độn vào cao su, phân tán các tập hợp hạt trong cao su và trộn đều.

Cơ chế trộn hợp các cấu tử có thể coi như sự biến dạng của một hệ nhiều cấu tử, cụ thể như sau: trong quá trình trộn, chiều dày các lớp vật liệu trộn nhỏ dần đi, do đó diện tích tiếp xúc giữa các lớp tăng lên. Biến dạng trượt giữa các lớp sẽ được duy trì cho chiều dày các lớp đủ nhỏ, nghĩa là có thể chỉ bằng kích thước hạt độn.

Sự trộn hợp cao su và chất độn luôn kèm theo một loạt các quá trình hóa học và hóa lý. Các quá trình này sẽ ảnh hưởng đến trạng thái của hỗn hợp và cả bản thân sự trộn hợp.

Trước hết, khi trộn hợp sẽ xảy ra quá trình khuếch tán và hòa tan một số cấu tử trong hỗn hợp. Quá trình này dẫn đến hai kết quả: các cấu tử có phân bố đều hơn, đồng thời độ nhớt giảm mạnh làm thay đổi các tính chất lưu biến của hỗn hợp. Nếu chất độn không tan trong cao su (ví dụ các bon kỹ thuật) độ nhớt có thể tăng mạnh do các hiệu ứng:

- Hình thành các cấu trúc than – cao su rất bền (gel)
- Hiệu ứng thủy động học: các hạt độn rắn cản trở chuyển động của cao su (lông)
- Hấp thụ (vật lý và hóa học) các phân tử cao su lên bề mặt các hạt chất độn.

Trong quá trình trộn hợp ở nhiệt độ cao và ứng suất trượt khá lớn, trong hỗn hợp sẽ xảy ra các phản ứng cơ hóa. Phân tử polyme bị phá vỡ, làm giảm độ nhớt, hoặc phản ứng kết hợp

polyme-chất độn. Phản ứng này được hoạt hóa bởi các ứng suất cơ học và làm độ nhớt tăng lên. Ngoài ra, nhiệt độ tăng trong khi hỗn luyện sẽ làm giảm độ nhớt, thúc đẩy phản ứng nhiệt oxy hóa cao su và làm tăng khả năng lưu hóa trước (nếu có lưu huỳnh).

Các quá trình xảy ra trong khi hỗn luyện nêu trên nhiều khi mâu thuẫn với nhau. Vì vậy, chế độ hỗn luyện cần được lựa chọn dựa trên các thiết bị cụ thể, đơn cao su cụ thể cũng như các yêu cầu cụ thể về chất lượng và chỉ tiêu kinh tế. Nhìn chung, chế độ hỗn luyện tốt cần phải bảo đảm:

- Biến dạng và ứng suất trượt đủ lớn để nghiền bột phụ gia và trộn hợp chúng với cao su, nhưng không quá lớn để hỗn hợp bị chảy dẻo.
- Có khoảng nhiệt độ trộn thích hợp đủ để giảm năng lượng trộn hợp nhưng các phản ứng phân hủy không phát triển mạnh.
- Cường độ trộn cao, làm năng suất trộn cao hơn.

c. Một số phương pháp hỗn luyện

Thông thường trong công nghiệp cao su sử dụng hai phương pháp hỗn luyện: luyện hở (trên máy cán hai trục) hoặc luyện kín (trong máy luyện kín).

- **Luyện hở**

Theo phương pháp này, cao su sau khi dẻo hóa được đưa lên máy cán hai trục và lần lượt đưa các phụ gia và chất độn vào theo một trình tự và thời gian xác định. Tuy nhiên, phương pháp này có một số nhược điểm:

- Thời gian hỗn luyện kéo dài, năng suất thấp
- Hao hụt các chất độn và phụ gia lớn

- Chất lượng trộn không đều giữa các mẻ và phụ thuộc tay nghề công nhân.

Chính vì vậy, để có hỗn hợp cao su chất lượng cao, phương pháp luyện hồ đang dần dần bị phương pháp luyện kín thay thế. Do đó trong phạm vi đề tài này không xem xét phương pháp luyện hồ.

- Luyện kín

Trong phương pháp luyện kín, cao su được đưa vào máy luyện kín để dẻo hóa, sau đó các chất độn và phụ gia được đưa vào cùng một lúc theo đơn cao su đã định (trừ lưu huỳnh). Hỗn hợp được trộn bên trong máy luyện kín nhờ chuyển động ngược chiều của hai trục Z. Do ma sát nội, nhiệt độ của buồng trộn tăng cao (120-140 °C) nên trong nhiều trường hợp phải dùng nước làm mát để giữ nhiệt độ trộn được ổn định. Các ưu điểm chính của phương pháp luyện kín là:

- Thời gian trộn ngắn, năng suất cao
- Hầu như không có hao hụt phụ gia
- Chất lượng hỗn hợp ổn định.

Do các phụ gia dạng bột có thể tích lớn, độ xốp cao nên tổng thể tích chất độn có thể lớn hơn thể tích buồng trộn. Tuy nhiên trong quá trình trộn thể tích của chúng nhỏ đi (bảng 4.5).

Bảng 4.5. Sự thay đổi thể tích của một số chất độn sau khi hỗn luyện kín (đơn cao su 100 kg SBR).

TT	Cấu tử	Thể tích cấu tử, lít	
		Trước khi trộn	Sau khi trộn
1	Than kỹ thuật	153	32
2	Oxyt kẽm	12	0,9
3	Chất phòng lão	5	1,6
4	Axit stearic	4	1,6

Ghi chú: Thể tích buồng trộn 237 lít, hệ số làm đầy trước khi trộn là 128%, sau khi trộn là 70%.

Có thể thấy sự giảm thể tích đáng kể sau khi trộn. Thông thường cần lựa chọn lượng vật chất đưa vào máy sao cho sau khi trộn thể tích làm đầy khoảng 60-80%. Nếu hệ số làm đầy lớn quá, độ đồng nhất của hỗn hợp sẽ giảm đi do một bộ phận vật liệu thường xuyên nằm ở phần trên và không tham gia vào quá trình trộn. Ngược lại, nếu nạp liệu không đủ, áp lực trên hỗn hợp giảm, một lượng nào đó vật liệu sẽ bị trượt và quá trình hỗn luyện sẽ kéo dài. Mức độ làm đầy thường phải chọn bằng thực nghiệm tùy thuộc vào thiết bị (máy luyện kín) và thành phần đơn cao su.

Một nhược điểm của luyện kín là sau khi hỗn hợp thường có dạng khối cao su méo mó. Vì vậy, sau khi qua quá trình hỗn luyện người ta phải đưa hỗn hợp qua máy cán hai trục không tỷ tốc để xuất tấm hoặc qua máy đùn tạo hạt, tùy vào mục đích sử dụng sau đó.

Một nhược điểm khác của quá trình là nhiệt độ trộn thường tăng cao, dễ gây hiện tượng lưu hóa trước. Vì vậy, các chất lưu hóa thường đưa vào cuối cùng trước khi tháo liệu ra khỏi máy. Với những loại cao su cứng và sử dụng chất độn hoạt tính cao thậm chí phải chia quá trình hỗn luyện thành 2 hoặc nhiều giai đoạn. Ví dụ, trong giai đoạn 1 chỉ đưa cao su và các

chất độn, không có các nhóm xúc tiến và lưu huỳnh. Hỗn hợp sau đó được làm nguội và các chất lưu hóa được đưa vào ở lần trộn thứ hai, có thể trên máy cán hoặc máy luyện kín.

4.2.2.2. Nghiên cứu hỗn luyện hỗn hợp cao su với nanosilica trong máy luyện kín

Như đã trình bày ở phần trên, việc hỗn luyện cao su có thể tiến hành theo phương pháp luyện kín (trong máy luyện kín) hoặc luyện hở (trên máy cán hai trục). Tuy nhiên gần đây, do có các ưu điểm vượt trội nên phương pháp luyện kín được sử dụng ngày càng rộng rãi trong công nghiệp cao su. Vì vậy, trong phạm vi đề tài này đã nghiên cứu hỗn luyện hỗn hợp cao su-chất độn nanosilica trong máy luyện kín. Để thực hiện công việc này, một số hỗn hợp cao su đã được đưa vào trong máy trộn kín thí nghiệm và xác định sự thay đổi tính chất công nghệ cũng như tính chất cơ học của sản phẩm sau khi lưu hóa.

a. Ảnh hưởng của nanosilica đến tính chất công nghệ của hỗn hợp cao su (bán thành phẩm)

Trong dây chuyền sản xuất hỗn hợp cao su, hai chỉ tiêu đánh giá chất lượng bán thành phẩm thường được sử dụng nhất là tỷ trọng và độ dẻo do khả năng thực hiện nhanh, đơn giản và cho kết quả khách quan. Tỷ trọng cho biết khá chính xác về thành phần thật sự của hỗn hợp, tỷ lệ hao hụt của các chất độn và phụ gia đưa vào cao su. Độ dẻo cho biết về khả năng gia công, mức độ lưu hóa trước của hỗn hợp cũng như ảnh hưởng của các phụ gia, chất độn đến quá trình gia công.

Tuy nhiên, do việc hỗn luyện được thực hiện trong máy trộn kín nên có thể coi mức độ hao hụt của phụ gia là không đáng kể. Vì vậy trong đề tài này không đánh giá tỷ trọng mà chỉ khảo sát ảnh hưởng của nanosilica đến độ dẻo của hỗn hợp cao su.

Thông thường, việc đưa chất độn silica vào sẽ làm tăng độ cứng, ảnh hưởng đến khả năng gia công hỗn hợp cao su. Vì vậy đã tiến hành đánh giá sự thay đổi độ dẻo của hỗn hợp khi đưa silica biến tính vào.

Hỗn hợp cao su EPDM được nghiền trộn trên máy luyện kín với nhiệt độ trộn là 90 °C. Các phụ gia được đưa vào cùng một lúc (trừ các chất xúc tiến và lưu huỳnh). Sau khi trộn kín, các chất xúc tiến và lưu huỳnh được trộn riêng trên máy cán hai trục. Hỗn hợp được để lưu ít nhất 24 giờ trước khi đưa đi xác định độ dẻo.

Trong bảng 4.6 là độ dẻo của hỗn hợp cao su với các hàm lượng silica biến tính khác nhau.

Bảng 4.6. Sự thay đổi độ dẻo của hỗn hợp cao su EPDM

Hàm lượng silica	0	10	15	20
Tốc độ trộn				
50 vòng/phút	0,435	0,185	0,097	0,045
100 vòng/phút	-	0,185	0,097	-

Có thể thấy rõ, khi đưa silica vào độ dẻo giảm đi rõ rệt. Điều này không phụ thuộc vào tốc độ hỗn luyện cao su: khi tốc độ tăng gấp đôi (đồng nghĩa với việc tăng cường độ trộn hợp bên trong máy luyện kín), độ dẻo hỗn hợp không thay đổi. Độ dẻo chỉ phụ thuộc vào hàm lượng silica được đưa vào.

Bên cạnh đơn cao su trên cơ sở EPDM, đã sử dụng một đơn khác đi từ cao su tự nhiên (CSTN). Trong đơn này đã sử dụng silica biến tính thay thế một phần chất độn than đen kỹ thuật theo thành phần sau:

Đơn I (đơn gốc) 100 pkl. cao su, 70 pkl. than đen kỹ thuật

Đơn II 100 pkl. cao su, 70 pkl. than đen kỹ thuật, 10 pkl. silica biến tính

Đơn III 100 pkl. cao su, 50 pkl. than đen kỹ thuật, 20 pkl. silica biến tính.

Có thể thấy: trong đơn II, thành phần không đổi so với đơn I (đơn gốc), chỉ bổ sung thêm 10 pkl. silica. Trái lại trong đơn III, lượng than đen giảm đi 20 pkl. và thay vào đó là 20 pkl. silica.

Cả ba đơn trên được đưa vào máy trộn kín với tốc độ 50 vòng/phút trong 30 phút ở nhiệt độ 90-100 °C. Phương pháp xác định độ dẻo tương tự như hỗn hợp EPDM. Kết quả xác định độ dẻo được trình bày trong bảng 4.7.

Bảng 4.7. Độ dẻo của hỗn hợp CSTN với lượng silica khác nhau

Đơn	I	II	III
Độ dẻo	0,20	0,292	0,223

Từ bảng 4.7. có thể thấy, trái với trường hợp cao su EPDM, hỗn hợp từ CSTN lại có độ dẻo tăng lên khi sử dụng silica biến tính. Trường hợp chỉ bổ sung silica (đơn III) độ dẻo tăng mạnh hơn, còn nếu dùng silica thay thế một phần than đen kỹ thuật, độ dẻo hỗn hợp ít tăng hơn. Tuy nhiên nếu lưu ý trong đơn III lượng silica sử dụng cao gấp đôi đơn II thì cũng có thể nhận xét rằng khi hàm lượng silica tăng lên, độ dẻo của hỗn hợp cao su sẽ giảm xuống.

Từ các kết quả thực nghiệm trên có thể rút ra một số kết luận sau:

1. Việc đưa silica biến tính vào hỗn hợp cao su sẽ làm giảm độ dẻo của cao su bán thành phẩm. Lượng silica càng nhiều thì độ dẻo càng giảm.

2. Mức độ giảm độ dẻo của hỗn hợp cao su không chỉ phụ thuộc vào hàm lượng silica biến tính được sử dụng, mà còn phụ thuộc vào bản chất cao su. Trong trường hợp EPDM, độ dẻo giảm rõ rệt, nhưng với CSTN, độ dẻo lại tăng lên so với đơn gốc.

b. Hỗn luyện hỗn hợp từ cao su EPDM

Đơn cơ bản từ EPDM được trộn thêm silica biến tính bằng cách trộn trực tiếp trên máy luyện kín. Sau khi hỗn luyện trên máy luyện kín (không có xúc tiến và lưu huỳnh), hỗn hợp được đưa thêm lưu huỳnh, xúc tiến và xuất tẩm trên máy luyện hở và lưu hóa ở 145°C trong 15 phút.

Các tính chất cơ học của hỗn hợp EPDM với các hàm lượng silica biến tính khác nhau, hỗn luyện với tốc độ quay của roto là 50 vòng/phút được trình bày trong bảng 4.8.

Bảng 4.8. Tính chất cơ học của cao su EPDM lưu hóa với tốc độ trộn 50 vòng/phút

TT	Tính chất	Đơn vị đo	Hàm lượng silica, pkl./100 pkl. cao su			
			0	10	15	20
1	Độ bền kéo	Mpa	7,34	4,51	4,71	2,82
2	Độ giãn dài khi đứt	%	376	247	228	52
3	Độ giãn dư	%	10	15	30	7,5
4	Độ bền xé	KN/m	22,9	17,8	15,2	14,3
5	Độ mài mòn	g	0,22	0,26	0,30	0,38

Kết quả trên bảng 4.8 cho thấy việc silica biến tính vào hỗn hợp cao su EPDM ở chế độ hỗn luyện 50 vòng/phút không có hiệu quả: Hàm lượng silica càng cao thì độ bền kéo càng giảm. Tuy nhiên, có thể thấy trong khoảng hàm lượng 10-15 pkl silica độ bền không có sự thay đổi đáng kể. Ở hàm lượng 20 pkl silica độ bền kéo mạnh, tới 40% so với hàm lượng 15 pkl silica và chỉ còn 38% so với đơn gốc. Độ giãn dài khi đứt cũng thay đổi với quy luật tương tự: giảm dần khi lượng silica tăng nhưng chỉ giảm mạnh khi lượng silica đạt tới 20 pkl. Trong khi

đó, độ bền xé và độ mài mòn cũng kém đi khi hàm lượng silica tăng, nhưng mức độ suy giảm nhỏ hơn và cũng giảm đều hơn.

Như vậy, có thể nhận xét rằng hỗn luyện trong máy luyện kín với tốc độ 50 vòng/phút là chưa đủ để trộn hợp silica biến tính vào cao su. Trong nghiên cứu tiếp theo đã nâng tốc độ vòng quay lên 100 vòng/phút với các đơn như cũ. Chế độ lưu hóa vẫn là 145 °C, 15 phút. Các tính chất cơ học được trình bày trong bảng 4.9.

Bảng 4.9. Tính chất cơ học của cao su EPDM lưu hóa với tốc độ trộn 100 vòng/ phút

TT	Tính chất	Đơn vị đo	Hàm lượng silica, pkl./100 pkl. cao su		
			0	10	15
1	Độ bền kéo	Mpa	7,34	6,44	6,31
2	Độ giãn dài khi đứt	%	376	405	295
3	Độ giãn dư	%	10	14	28
4	Độ bền xé	KN/m	22,9	21,3	17,4
5	Độ cứng	Shore A	58	69	74
6	Độ mài mòn	g	0,22	0,25	0,26

Từ bảng 4.9 có thể thấy rằng, khi tăng tốc độ vòng quay của roto máy luyện kín thì mức độ thay đổi tính chất cũng khác so với tốc độ quay 50 vòng/phút. Mặc dù độ bền kéo có giảm khi hàm lượng silica tăng, nhưng mức độ giảm chỉ là 16% (lượng silica 15 pkl.) và 12% (hàm lượng silica 10 pkl.) so với đơn gốc. Trong khi đó, độ giãn dài khi đứt của đơn có 10 pkl. silica thậm chí cao hơn đơn gốc. Các chỉ tiêu khác như độ bền xé, độ mài mòn tuy có giảm nhưng mức độ giảm không lớn, chỉ khoảng 10-15% so với đơn gốc (với hàm lượng silica 10 pkl.).

Các kết quả trên cho thấy, tăng tốc độ quay của roto sẽ làm tăng mức độ phân tán của silica biến tính trong cao su. Điều này làm tính chất cao su độn silica hỗn luyện ở tốc độ trộn 100 vòng/phút cao hơn so với cao su hỗn luyện ở tốc độ trộn 50 vòng/phút (xem bảng 4.10).

Bảng 4.10. So sánh tính chất cao su EPDM được hỗn luyện ở hai chế độ khác nhau (hàm lượng silica: 10pkl/100pkl. cao su)

TT	Tính chất	Đơn vị đo	Tốc độ 100 vòng/phút	Tốc độ 50 vòng/phút	Chênh lệch, %
1	Độ bền kéo	Mpa	6,44	4,51	+42,8
2	Độ giãn dài khi đứt	%	405	247	+64,0
3	Độ giãn dư	%	14	15	-7
4	Độ bền xé	KN/m	21,3	15,2	+40,1
5	Độ mài mòn	g	0,25	0,26	-3,9

Ghi chú: - Chênh lệch tính bằng sự thay đổi của đơn 100 vòng/phút so với đơn 50 vòng/phút.
- Dấu (+) là tăng, dấu (-) là giảm.

Mặc dù vậy, cần nhận xét rằng ngay cả khi tốc độ quay của roto đạt đến 100 vòng/phút tính chất cao su độn silica biến tính vẫn chưa bằng đơn cao su gốc. Điều này có nghĩa là khả năng silica được phân tán đến mức độ nano là rất ít. Để đạt đến độ phân tán nano cần tăng thêm tốc độ vòng quay. Tuy nhiên, khả năng thêm vòng quay trong điều kiện sản xuất công nghệ là không khả thi do các máy luyện kín công nghiệp khó có thể có số vòng quay lớn như vậy. Vì vậy để tạo ra vật liệu nano composít cần tìm cách đưa chất độn nano vào cao su thông qua các chất phụ trợ, sau đó dùng chế độ hỗn luyện thích hợp để phân bố đều trong hỗn hợp cao su.

4.2.3. Hỗn luyện EPDM với SiO_2 thông qua master batch (chất chủ) chứa nanosilica.

Để tạo ra mức độ phân tán các hạt silica biến tính đến mức độ nano, việc trộn hợp trực tiếp là không hiệu quả. Vì vậy đã sử dụng phương pháp masterbatch. Phương pháp này gồm hai bước.

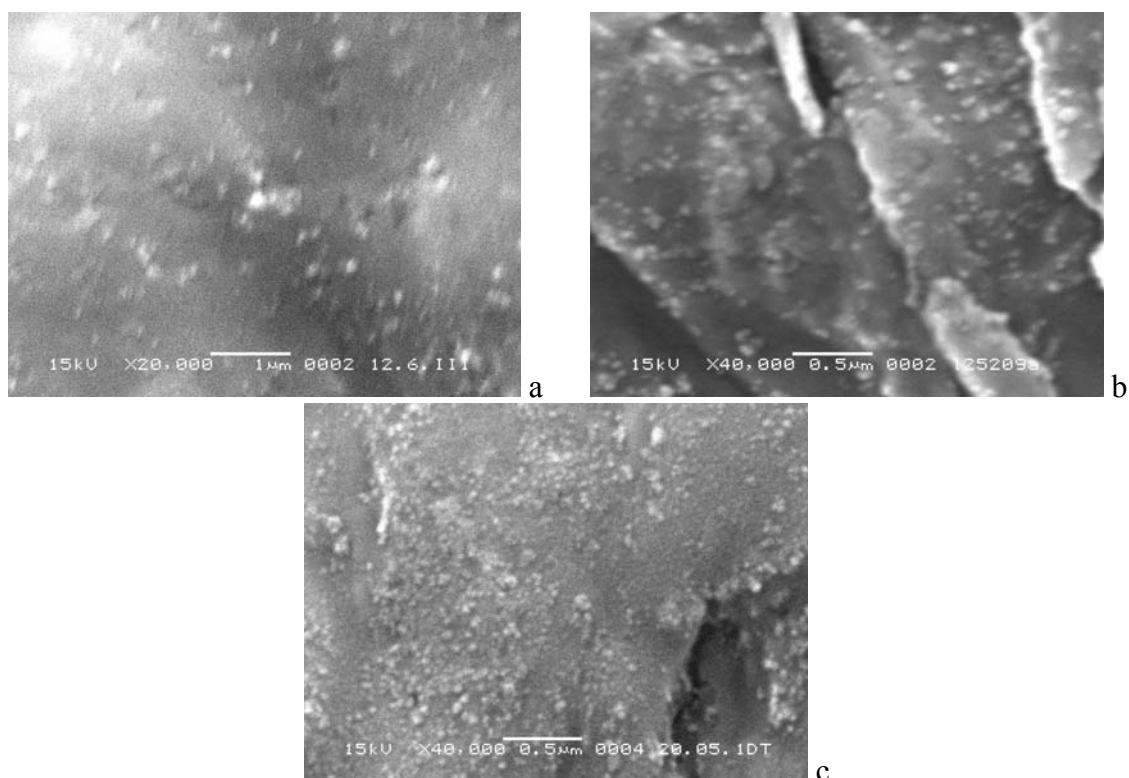
- Chế tạo masterbatch từ latex CSTN và nanosilica.
- Hỗn luyện EPDM với masterbatch để có hệ cao su nanosilica như mong muốn.

3.2.3.1. Chế tạo masterbatch từ CSTN và nanosilica.

Silica sau khi được biến tính bằng cách nghiền trong cối nghiền bi không sấy khô và nghiền nhỏ mà sử dụng trực tiếp ở dạng dung dịch để trộn với latex CSTN. Bằng cách thay đổi lượng dung dịch silica đưa vào có thể điều chỉnh lượng silica trong latex CSTN theo ý muốn. Sau khi đã trộn đều, hỗn hợp được đưa vào khuấy mạnh ở máy khuấy tốc độ cao cho tới khi đạt mức độ đồng nhất cao. Hỗn hợp latex CSTN-silica sau đó được đem đi đánh đông và rửa theo qui trình đông tụ latex CSTN thông thường rồi sấy khô.

Bằng cách này đã chế tạo được CSTN có các hạt độn silica biến tính được phân tán đến kích thước nano. Đáng chú ý là mặc dù lượng silica đưa vào khá cao (tới 40% trọng lượng cao su) nhưng các hạt silica vẫn không bị kết tụ lại tới kích thước vượt quá vài trăm nanomet. Như vậy có thể sử dụng CSTN độn silica như là một loại masterbatch (chất chủ) để đưa nanosilica vào cao su EPDM.

Trong hình 4.5 là ảnh SEM các mẫu cao su có chứa nanosilica với các hàm lượng khác nhau.



Hình 4.5. Ảnh SEM mẫu CSTN có chứa nano silica với các hàm lượng:

a) 10%; b) 25 %; c) 40%

Masterbatch CSTN với chất độn nanosilica được đưa vào hỗn hợp trong EPDM bằng cách cán luyện hỗn hợp trong máy luyện kín.

4.2.3.2. Hỗn luyện EPDM với masterbatch không sử dụng chất trợ tương hợp

Việc đưa nano silica biến tính vào cao su EPDM được thực hiện bằng cách đưa lượng masterbatch từ cao su CSTN có hàm lượng nano silica cao. Bằng cách này có thể đưa một lượng nano silica theo yêu cầu vào hỗn hợp EPDM/CSTN.

Hỗn hợp cao su được chế tạo trong máy trộn kín Brabender với chế độ sau:

- Tốc độ trộn: 50 vòng/phút
- Nhiệt độ: 55°C
- Thời gian: 07 phút.

Trước tiên cao su EPDM được trộn với các phụ gia cơ bản trong máy trộn kín, sau đó đến các chất xúc tiến CZ, EZ, TMTD và CaO. Masterbatch từ CSTN được sơ luyện để đạt độ dẻo cần thiết rồi đưa vào hỗn hợp EPDM trộn tiếp trong 5 phút. Toàn bộ quá trình tạo hỗn hợp được kết thúc trong 7 phút. Hỗn hợp sau đó được lấy ra, trộn với lưu huỳnh trên máy luyện hở, xuất tấm và đưa đi lưu hoá.

Chế độ lưu hoá:

Nhiệt độ:	145°C
Thời gian:	15 phút
Áp lực ép:	30 Kg/cm ³ .

Tính chất của hỗn hợp được trình bày trong bảng 3.11.

Bảng 4.11. Tính chất cơ học của hỗn hợp EPDM

Hỗn hợp	Độ bền kéo, MPa,	Độ giãn dài khi đứt, %	Độ cứng, Shore A
Không có silica	7,34	376	58
2% nanosilica	7,1	225	60

Có thể thấy rằng việc đưa nano silica vào hỗn hợp EPDM như trên chưa đem lại hiệu quả mong muốn: Độ bền kéo giảm không nhiều, nhưng độ cứng lại tăng lên và độ giãn dài giảm xuống. Nguyên nhân của hiện tượng này có thể do sự không tương hợp giữa cao su EPDM và

CSTN. Mặc dù theo nhiều tài liệu, việc đưa nano silica có thể làm tăng tính chất cơ học của cao su, nhưng do hai loại cao su trên không tương hợp tốt với nhau nên tổng hợp lại, độ bền của hỗn hợp không được cải thiện, thậm chí còn giảm đi. Trong khi đó, có thể thấy dù lượng nano silica đưa vào không nhiều nhưng độ cứng hỗn hợp vẫn tăng lên rõ rệt, thể hiện ở sự giảm độ giãn dài tới gần 40% so với mẫu không có nano silica.

Đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng silica đến tính chất cao su. Mặc dù độ tương hợp không tốt nhưng sự có mặt của nanosilica có thể làm tăng phần nào tính chất cơ học và bù trừ độ giảm tính chất do tương hợp kém.

Nano silica được đưa vào hỗn hợp theo các tỷ lệ 0; 2%; 4% và 6%. Ảnh hưởng của các tỷ lệ này đến tính chất cơ học được trình bày ở bảng 4.12.

Bảng 4.12. Ảnh hưởng của hàm lượng silica đến tính chất cơ học

TT	Chi tiêu	Hàm lượng silica, %			
		0	2	4	6
1	Độ bền kéo, MPa	7,34	7,1	7,21	7,7
2	Độ giãn dài, %	376	225	285	305
3	Độ cứng Shore A	58	60	60	-

Từ bảng 4.12 có một số nhận xét sau:

- Việc tăng hàm lượng nano silica có làm tăng độ bền hỗn hợp cao su nhưng không nhiều: hỗn hợp với 6% silica có độ bền kéo cao hơn khoảng 8,5% so với mẫu 2% silica và chỉ 5% so với mẫu không có silica. Ngoài ra, độ giãn dài khi đứt cũng tăng khi tăng hàm lượng silica nhưng mẫu vẫn khá cứng so với khi không có silica (305% so với 376%).

- Mặc dù độ bền kéo của hỗn hợp tăng lên nhưng so với yêu cầu (10MPa) vẫn chưa đạt. Khi đưa silica vào hỗn hợp dạng masterbatch, một phần CSTN cũng được thêm vào hỗn hợp với hàm lượng khoảng 20 - 25% so với EPDM. Với hàm lượng thấp như vậy, ở điều kiện trộn hợp thông thường (trong máy luyện kín), hạt CSTN có thể phân tán đến kích thước 0,3 μ m, nghĩa là ở mức mezo-nano. Tuy phân tán đến mức cao như vậy nhưng độ tương hợp vẫn chưa đủ để tăng độ bền đến mức cần thiết.

- Mức độ tương hợp kém cũng thể hiện ở khả năng chịu lão hoá nhiệt của hỗn hợp. Thông thường, hàm lượng CSTN trong EPDM khoảng 20 - 25% ít ảnh hưởng đến khả năng chịu lão hoá nhiệt của EPDM (EPDM là loại cao su chịu lão hoá rất tốt). Để kiểm tra điều này đã tiến hành lão hoá hỗn hợp theo các điều kiện của TCVN 2229-77 (không khí nóng 100°C, 24 giờ). Các kết quả được trình bày trong bảng 4.13.

Bảng 4.13. Hệ số lão hoá của hỗn hợp cao su EPDM

Hệ số lão hóa K	Hàm lượng silica, %			
	0	2	4	6
K- tính theo độ bền kéo	0,93	0,93	0,90	0,88
K-tính theo độ giãn dài	0,81	0,81	0,68	0,66

Đối với cao su gioăng kính ô tô, mức độ giảm tính chất sau khi lão hoá nhiệt không được vượt quá 15% (Tính theo độ bền kéo) hoặc 25% (tính theo độ giãn dài khi đứt). Đối chiếu với yêu cầu trên, có thể thấy ngay, với hàm lượng nano silica 4-6% tính chất hỗn hợp không đạt: mức độ giảm độ giãn dài khi đứt lên tới 32 -34% sau khi mẫu chịu lão hoá. Hàm lượng độn 2% cho kết quả chịu lão hoá tốt, nhưng giá trị tuyệt đối độ bền và độ giãn dài lại không đạt (xem bảng 4.12). Vì vậy đã tiến hành nghiên cứu tiếp bằng cách sử dụng chất trợ tương hợp cho hỗn hợp EPDM/CSTN.

4.2.3.3. Hỗn luyện EPDM với masterbatch có sử dụng chất trợ tương hợp

Khi trộn lẫn 2 polyme nói chung, 2 loại cao su nói riêng, trong đa số trường hợp sẽ không có sự tương hợp giữa chúng với nhau. Nguyên nhân của hiện tượng này có thể do khác biệt về cấu tạo hoá học, do khác biệt về cấu trúc (tinh thể - vô định hình), hoặc có thể do tốc độ lưu hoá khác nhau.vv..Hậu quả của sự không tương hợp là giữa 2 loại cao su có sự tách pha, dẫn đến suy giảm tính chất hỗn hợp.

Một trong những cách khắc phục sự không tương hợp giữa 2 polyme là sử dụng chất trợ tương hợp (hoặc chất tương hợp). Chất trợ tương hợp có thể tương tác với cả 2 pha polyme, nhờ đó có tác dụng xoa nhòa bề mặt phân cách giữa 2 loại cao su. Vì vậy khi đưa chất trợ tương hợp vào, có thể kỳ vọng làm tăng cường tính chất cơ học của hỗn hợp cao su.

Trong nghiên cứu này đã sử dụng chất trợ tương hợp nhằm tăng cường tính chất hỗn hợp cao su EPDM/CSTN. Hàm lượng CSTN khoảng 20% so với EPDM ứng với hàm lượng nano silica trong hỗn hợp là 2%.

Trong bảng 4.14 trình bày kết quả đo tính chất cơ học của hỗn hợp cao su EPDM/CSTN với các hàm lượng chất trợ tương hợp khác nhau.

Bảng 4.14. Ảnh hưởng của chất trợ tương hợp đến tính chất hỗn hợp CSTN/EPDM.

	Hàm lượng chất trợ tương hợp, pkl.			
	0	5	10	15
Độ bền kéo, MPa	7,1	8,25	9,21	9,56
Độ giãn dài khi đứt, %	225	285	335	385

Ghi chú: Hàm lượng chất trợ tương hợp được tính bằng phần khối lượng (pkl) tính cho 100pkl hỗn hợp cao su.

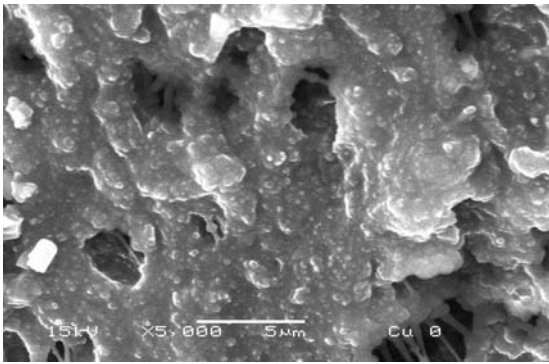
Kết quả trong bảng 6 cho thấy, việc đưa chất trợ tương hợp vào hỗn hợp đã đưa độ bền lên cao, đạt xấp xỉ yêu cầu của cao su gioăng kính ô tô: độ bền kéo là 9,56MPa, độ giãn dài là 385%.

Bên cạnh các chỉ tiêu độ bền cơ học đã khảo sát độ bền lão hoá nhiệt của hỗn hợp. Mặc dù EPDM là loại cao su có độ bền chống lão hoá rất cao nhưng như đã thấy ở trên (bảng 4.13), hệ số lão hoá tính theo độ giãn dài vẫn chưa đạt yêu cầu. Nguyên nhân có thể do độ tương hợp kém giữa 2 loại cao su. Vì vậy khi độ tương hợp được cải thiện thì độ bền chống lão hoá cũng sẽ tăng. Kết quả đo của hệ số chống lão hoá với hỗn hợp có 10pkl chất trợ tương hợp cho thấy các hệ số K đều đạt yêu cầu. (bảng 4.15)

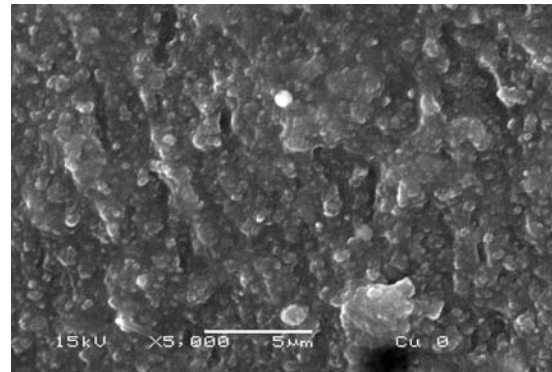
Bảng 4.15. Hệ số lão hoá của hỗn hợp

Chỉ tiêu	Trước lão hóa	Sau lão hóa	K
Độ bền kéo, MPa	9,21	9,15	0,99
Độ giãn dài, %	335	325	0,97

Trong hình 4.6 là ảnh chụp SEM của mẫu cao su hỗn hợp EPDM/CSTN có và không có chất trợ tương hợp.



a. Không có chất trợ tương hợp.



b. Có 10% chất trợ tương hợp.

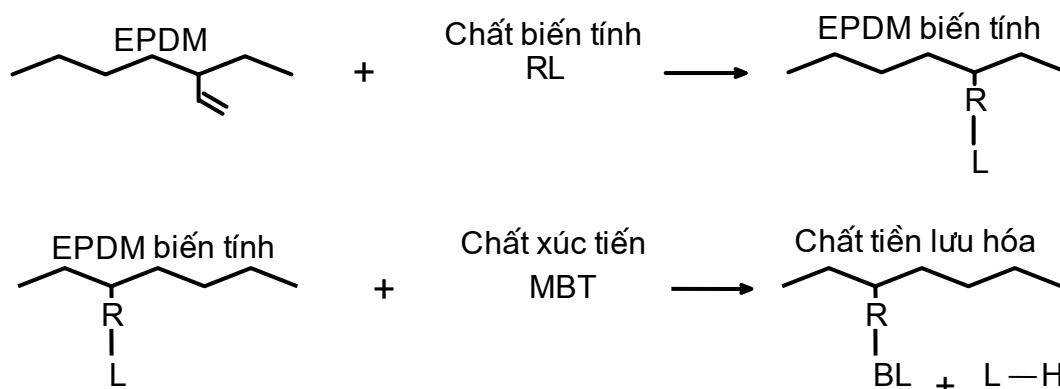
Hình 4.6. Ảnh SEM mẫu blend EPDM/CSTN

Có thể thấy khi có chất trợ tương hợp cấu trúc vật liệu chặt chẽ hơn, bề mặt phân chia pha cũng ít rõ ràng hơn.

Như vậy, việc sử dụng chất trợ tương hợp đã có tác dụng tăng độ tương hợp giữa CSTN và cao su EPDM. Nhờ vậy có thể chế tạo cao su nanocompozit từ nanosilica biến tính làm vật liệu cho ép đùn gioăng kính ô tô. Với hàm lượng chất trợ tương hợp trong khoảng 10-15 phẩy so với 100 phẩy hỗn hợp cao su, tính chất cơ học đã đạt trên 9 Mpa (độ bền kéo) và trên 380% (độ giãn dài). Đặc biệt độ bền lão hóa nhiệt đạt trên 95% mặc dù hỗn hợp có chứa 20% cao su tự nhiên.

4.2.3.4. Hỗn luyện EPDM biến tính

Một phương pháp khác để tăng độ tương hợp giữa EPDM và CSTN là biến tính EPDM. Nguyên tắc của phương pháp này là ghép được chất xúc tiến vào mạch EPDM để sau đó EPDM có khả năng cùng lưu hóa với CSTN. (Hình 4.7).



Hình 4.7. Sơ đồ biến tính EPDM

Trong đề tài này chất biến tính được chọn là hợp chất chứa lưu huỳnh (S) để tăng hiệu quả đồng lưu hóa EPDM và CSTN trong giai đoạn tiếp theo.

Cao su EPDM sau khi được biến tính với hàm lượng chất biến tính khác nhau được hỗn luyện với CSTN tương tự như các mục trên. Ảnh hưởng của việc biến tính đến tính chất cơ học của hỗn hợp cao su được trình bày trong bảng 4.16.

Bảng 4.16. Ảnh hưởng của hàm lượng chất biến tính đến tính chất cơ học cao su

TT	Vật liệu	Độ bền kéo, Mpa	Modun 300, Mpa	Độ giãn dài khi đứt, %	Độ cứng ShoreA
1	EPDM	7,24	0,52	217	58-59
2	CSTN	13,27	0,62	417	42-44
3	EPDM/CSTN/0	4,61	0,42	294	51
4	EPDM/CSTN/0,25	8,68	0,54	370	53
5	EPDM/CSTN/ 0,5	10,65	0,58	388	55
6	EPDM/CSTN/0,75	11,81	0,63	399	55
7	EPDM/CSTN/ 1,0	11,70	0,66	384	54

Ghi chú: Chữ số ở cuối tên vật liệu (Mẫu 3-7) chỉ hàm lượng chất biến tính, tính cho 100 pkl cao su EPDM.

Có thể thấy khi chưa có chất biến tính, cao su EPDM và CSTN không tương hợp với nhau dẫn đến độ bền hỗn hợp giảm mạnh: chỉ đạt hơn 60% độ bền của EPDM và 1/3 so với CSTN. Tuy nhiên khi hàm lượng chất biến tính mới chỉ tới 0,25 pkl. thì độ bền hỗn hợp đã cao hơn so với EPDM. Độ bền đạt giá trị cao nhất khi hàm lượng chất biến tính đạt 0,75-1,0 pkl. và bằng khoảng 90% so với CSTN. Tuy vậy ở hàm lượng chất biến tính 2,0, hỗn hợp có độ giãn dài khi đứt bắt đầu giảm, do đó đã lựa chọn hàm lượng 0,75 pkl để làm cơ sở cho đơn cao su gioăng kính.

Để đánh giá gián tiếp ảnh hưởng của EPDM biến tính đến hỗn hợp EPDM/CSTN, đã tiến hành xác định mức độ lão hóa thời tiết của cả hỗn hợp với hàm lượng chất biến tính khác nhau. Mẫu cao su được phơi trong máy thử gia tốc thời tiết QUV chịu tác động hỗn hợp tia UV, độ ẩm 90% và nhiệt độ 50°C trong 100 giờ. Kết quả được trình bày trong bảng 4.17.

Bảng 4.17. Sự thay đổi độ bền hỗn hợp cao su sau khi chịu lão hóa thời tiết gia tốc

TT	Vật liệu	Độ bền kéo, Mpa			Modun 300, Mpa			Độ giãn dài khi đứt, mm		
		Trước lão hóa	Sau lão hóa	K_{σ}	Trước lão hóa	Sau lão hóa	K_M	Trước lão hóa	Sau lão hóa	K_{ϵ}
1	EPDM	7,24	6,50	0,90	0,52	-	-	217	-	-
2	CSTN	13,27	9,55	0,72	0,62	-	-	417	-	-
3	EPDM/CSTN/0	4,61	4,32	0,94	0,42	0,41	0,98	294	287	0,98
4	EPDM/CSTN/0,25	8,68	8,15	0,94	0,54	0,52	0,96	370	358	0,97
5	EPDM/CSTN/0,5	10,65	10,31	0,97	0,58	0,61	1,05	388	373	0,96
6	EPDM/CSTN/0,75	11,81	11,55	0,98	0,63	0,64	1,02	399	386	0,97
7	EPDM/CSTN/1,0	11,70	10,75	0,92	0,66	0,60	0,91	384	384	1,00

Các số liệu trên bảng 4.17 cho thấy mức độ tương hợp giữa EPDM và CSTN không thể hiện rõ trong khả năng chịu lão hóa thời tiết của cao su. Ngay cả khi không có chất biến tính, nghĩa là chưa có sự cải thiện nào trong sự tương hợp EPDM/CSTN, hệ số lão hóa theo độ bền kéo (K_{σ}) vẫn đạt 0,94. Tuy nhiên khi có sự cải thiện nhất định về mức độ tương hợp (hàm

lượng chất biến tính 1,0-1,5 phr) đã có sự tăng giá trị K_σ lên 0,97-0,98. Ngoài ra modun 300 cũng tăng, cao hơn đôi chút so với trước khi lão hóa, chứng tỏ cao su có cứng lên.

Như vậy, dùng phương pháp biến tính EPDM trước khi trộn hợp với CSTN có thể tăng đáng kể mức độ tương hợp của EPDM và CSTN. Các số liệu nhận được cho thấy tính chất của hỗn hợp cao su hoàn toàn đáp ứng được yêu cầu kỹ thuật của cao su gioăng kính ô tô, cả về các tính chất bền và tính chất chịu lão hóa.

4.3. Nghiên cứu tính chất của hệ cao su nanocompozit.

4.3.1. Ảnh hưởng của hệ xúc tiến

Hỗn hợp cao su dùng cho gioăng kính ô tô là loại cao su lưu hóa bằng lưu huỳnh với các xúc tiến thông dụng. Các chất xúc tiến này có thể tác dụng (hóa học hoặc vật lý) với các hạt silica biến tính silan. Điều này có thể ảnh hưởng đến tác dụng của cả chất độn lẫn xúc tiến đối với cao su. Vì vậy, để bảo đảm hiệu quả sử dụng silica biến tính trong khi vẫn giữ được tác dụng của xúc tiến đã khảo sát ảnh hưởng của silica biến tính chất cao su với các hệ xúc tiến khác nhau.

Trong nghiên cứu này chúng tôi đã khảo sát hai hệ xúc tiến cơ bản là M/DM (họ tiazol) và hệ CZ/TMTD (sulfenamid/tiuram). Để cho đơn giản, đã sử dụng CSTN có và không có nanosilica biến tính làm matrix, ký hiệu như sau:

M₁₀ - Hệ xúc tiến M/DM, Silca không biến tính

M₁₁ - Hệ xúc tiến M/DM, Silca biến tính TESPT

M₂₀ - Hệ xúc tiến CZ/TMTD, Silca không biến tính

M₂₂ - Hệ xúc tiến CZ/TMTD, Silca biến tính TESPT

Tính chất của các hệ trên được trình bày trong bảng 4.18.

Bảng 4.18. Tính chất cao su lưu hoá với các hệ xúc tiến khác nhau:

TT	Mẫu	Độ bền kéo, MPa	Modun 300 MPa	Độ giãn dài khi đứt, mm	Độ bền xé N/cm	Độ trương trong toluen, %
1	M ₁₀	11,8	0,28	640	175,3	417
2	M ₁₁	11,9	0,30	593	198,1	400
3	M ₂₀	11,7	0,38	531	211,6	300
4	M ₂₂	16,2	0,46	532	255,5	252

Từ kết quả trong bảng 4.18 cho thấy:

- Silica biến tính có tác dụng khác nhau đối với hỗn hợp cao su với các hệ xúc tiến khác nhau. Đối với hệ xúc tiến M/DM Silica biến tính không cho thấy sự khác nhau đáng kể so với Silica không biến tính. Trái lại hỗn hợp cao su sử dụng xúc tiến CZ/TMTD Silica biến tính có tác dụng rõ rệt: độ bền kéo tăng khoảng 40%, độ bền xé tăng khoảng 20% so với cao su sử dụng Silica không biến tính.

- Đối với hỗn hợp cao su với hệ xúc tiến CZ/TMTD mặc dù độ bền và modul đàn hồi tăng lên nhưng độ giãn dài khi đứt vẫn không thay đổi khi sử dụng Silica biến tính. Như vậy có nghĩa là cao su độn silica biến tính có mật độ mạng lưu hoá tăng lên nhưng độ mềm dẻo ít thay đổi.

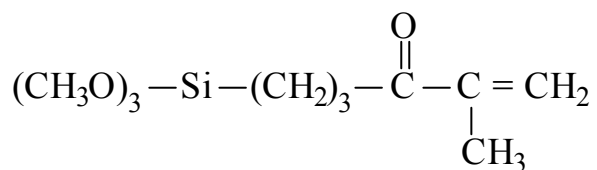
Mật độ mạng không gian trong hỗn hợp có M/DM ít thay đổi khi thay silica không biến tính bằng silica biến tính. Điều này thể hiện ở mức độ trương gần như nhau của hai loại cao su. Trong khi đó, trong hệ dùng CZ/TMTD, silica biến tính làm giảm độ trương của cao su tới 20% so với silica không biến tính. Điều này chứng tỏ mật độ mạng không gian đã tăng lên đáng kể (bảng 4.18).

Như vậy, có thể thấy rằng tác dụng của silica biến tính phụ thuộc vào hệ xúc tiến được sử dụng trong hỗn hợp cao su. Trên cơ sở đó, đã lựa chọn hệ xúc tiến CZ/TMTD để sử dụng trong các nghiên cứu tiếp theo.

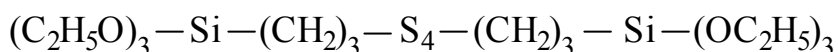
4.3.2. Ảnh hưởng của loại chất biến tính bề mặt silica

Silica được biến tính bề mặt bằng hợp chất silan nhằm tăng khả năng tương tác với cao su. Ngoài ra, chất biến tính còn có tác dụng làm cho các hạt silica khó kết tụ với nhau, kích thước hạt đồng đều hơn, do đó dễ phân tán đến kích thước nano hơn. Trong đề tài này đã sử dụng hai

loại chất biến tính: loại có lưu huỳnh (TESPT) và không có lưu huỳnh (MPTS). Công thức hóa học của hai chất biến tính này như sau:



3- Metacryloxypropyltrimetoxysilan (MPTS)



Bis (3-trietoxysilylpropyl) tetrasunfit (TEST).

Silica được biến tính bằng MPTS hoặc TESPT với các hàm lượng khác nhau, sau đó đưa vào cao su với cùng tỷ lệ 3 phl. silica biến tính cho 100 phl. cao su. Các kết quả khảo sát tính chất cơ học của cao su có độ silica với hai loại biến tính trên được trình bày trong bảng 4.19, 4.20.

Bảng 4.19. Tính chất vật liệu cao su nanocompozit từ silica biến tính MPTS với các hàm lượng khác nhau

TT	Hàm lượng MPTS, %	Độ bền kéo, MPa	Độ giãn dài khi đứt, %	Độ giãn dư, %	Độ bền xé, KN/m	Độ mài mòn, g
1	0	21,2	615	32	39,3	0,0696
2	3	22,6	642	28	35,6	0,0646
3	5	24,9	625	33	40,9	0,0646
4	10	22,6	650	26	34,6	0,0718

Bảng 4.20. Tính chất vật liệu cao su nanocompozit từ silica biến tính TESPT với các hàm lượng khác nhau

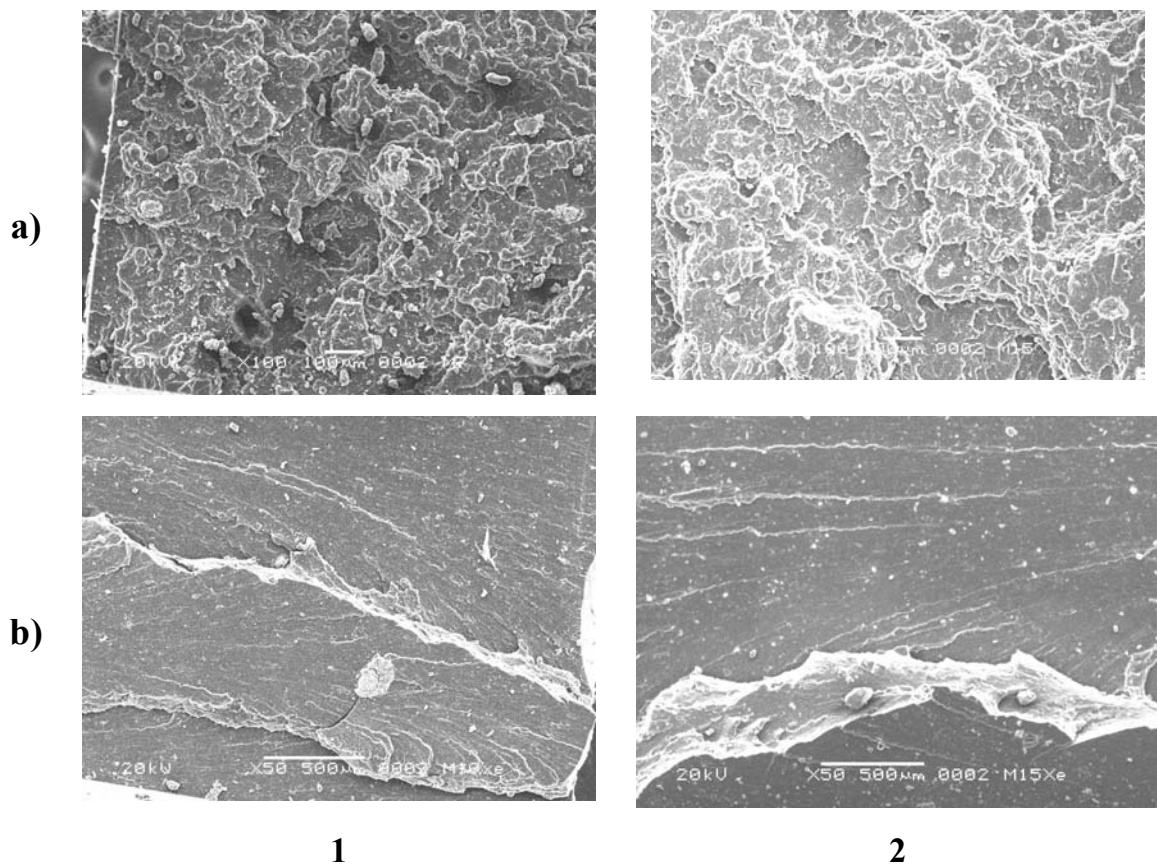
TT	Hàm lượng TESPT, %	Độ bền kéo, MPa	Độ giãn dài khi đứt, %	Độ giãn dư, %	Độ bền xé, KN/m	Độ mài mòn, g
1	0	21,2	615	32	39,3	0,0696
2	3	23,2	664	29	36,2	0,0714
3	5	26,6	676	34	40,7	0,0679
4	10	24,3	663	26	33,4	0,0728

Từ số liệu các bảng trên có thể rút ra một số nhận xét sau:

– Mặc dù sự thay đổi hàm lượng chất biến tính dẫn đến sự thay đổi tính chất không rõ ràng nhưng với cả hai loại chất biến tính hàm lượng 5% có vẻ như thích hợp hơn cả. Tại hàm lượng này các tính chất đạt được là tốt nhất. Việc tăng hàm lượng biến tính (tới 10%) hoặc giảm (tới 3%) đều làm giảm tính chất cao su. Tuy nhiên tăng hàm lượng biến tính tới 10% làm giảm tính chất mạnh hơn.

– Hai loại chất biến tính làm silica có tác dụng gia cường khác nhau. Silica biến tính TESPT có tác dụng tăng cường độ bền kéo, giãn dài hơn, còn silica biến tính MPTS làm cao su có độ mài mòn thấp hơn. Cả hai loại này có tác dụng tăng cường độ bền xé cao su tương đương nhau.

Trong hình 4.8 là ảnh SEM bề mặt phá hủy của cao su nanocompozit từ silica với hai loại chất biến tính khác nhau:



Hình 4.8. Ảnh SEM bề mặt phá hủy của cao su/silica biến tính MPTS (1) và TESPT (2)
a - bề mặt kéo đứt
b- bề mặt xé

Có thể thấy trên hình 4.8 bề mặt phá hủy cao su nanocompozit với silica biến tính MPTS và TESPT là khá giống nhau. Trái lại, bề mặt xé của cao su độn silica với hai loại chất biến tính MPTS và TESPT rất khác nhau: trong trường hợp thứ nhất, bề mặt khá nhẵn chứng tỏ vết nứt phát triển nhanh và ít bị cản trở. Trong khi đó, ở trường hợp sau (silica biến tính TESPT) vết nứt phát triển qua nhiều giai đoạn (được biểu thị qua các gờ màu trắng trên hình 4.8), chứng tỏ vết nứt bị cản trở khá nhiều.

4.3.3. Tính chất cơ học và chịu lão hóa của hệ cao su nanocompozit EPDM/CSTN

Cao su gioăng kính xe ô tô chủ yếu được chế tạo từ EPDM. Ưu điểm của loại cao su này là có khả năng chịu lão hóa thời tiết cao. Nhược điểm của nó là độ bền cơ học không cao lắm. Ngoài ra, giá thành hiện nay của cao su EPDM cũng khá cao (gần 2,5 lần so với giá CSTN).

Trái với EPDM, CSTN có độ bền cơ học tốt, đồng thời giá thành lại thấp hơn. Nhưng trên thế giới, CSTN ít khi được sử dụng làm cao su gioăng kính do khả năng chịu thời tiết kém của nó. Tuy nhiên đây là một hướng cần quan tâm do CSTN là nguyên liệu có thể mạnh ở nước ta. Vì vậy, trong các phần trước của đề tài này đã khảo sát các đặc điểm của quá trình chế tạo cao su gioăng kính từ hỗn hợp EPDM/CSTN.

Trong phần này, các chỉ tiêu cơ học của hỗn hợp EPDM/CSTN được đánh giá căn cứ vào khuyến nghị của hãng Ford đối với các loại gioăng cao su chịu thời tiết cho ô tô (bảng 4.21).

Bảng 4.21. Chỉ tiêu cơ học của gioăng chịu thời tiết

TT	Chỉ tiêu	Đơn vị đo	Loại gioăng			
			Mềm	Bán mềm	Bán cứng	Cứng
1	Độ cứng	Shore A	55-65	65-75	75-85	85-95
2	Độ bền kéo	MPa	>6,0	>6,0	>6,0	>7,0
3	Độ giãn dài khi đứt	%	<>250	>225	>150	>120
4	Modun 100	MPa	1,5-4,5	2,0-5,0	3,5-7,0	5,0-8,5

Trên thực tế sản xuất hiện nay, Công ty đang sử dụng phối EPDM của Hàn quốc (chưa có chất xúc tiến và lưu huỳnh). Trước khi sản xuất sẽ trộn các chất xúc tiến và lưu huỳnh theo đúng tỷ lệ rồi lưu hóa. Tính chất cơ học của cao su này được trình bày trong bảng 4.22. để so sánh với cao su nanocompozit EPDM/CSTN.

Bảng 4.22. Tính chất cơ học của cao su EPDM làm gioăng kính (phôi Hàn quốc)

TT	Chỉ tiêu	Đơn vị đo	Kết quả
1	Độ cứng	Shore A	58
2	Độ bền kéo	MPa	7,34
3	Modun 300	MPa	1,56
4	Độ giãn dài khi đứt	%	375
5	Độ giãn dư	%	10

Tính chất cơ học của cao su nanocompozit EPDM/CSTN được trình bày trong bảng 4.23.

Bảng 4.23. Tính chất cơ học của hỗn hợp EPDM/CSTN làm gioăng kính.

TT	Chỉ tiêu	Đơn vị đo	Kết quả
1	Độ cứng	Shore A	55
2	Độ bền kéo	MPa	11,81
3	Modun 300	MPa	0,63
4	Độ giãn dài khi đứt	%	399
5	Độ bền xé	KN/m	15

Hỗn hợp EPDM/CSTN cũng được đánh giá độ bền lão hóa thời tiết (thử gia tốc) với điều kiện có tia UV, độ ẩm 90% nhiệt độ 50⁰C trong 100 giờ. Kết quả trình bày trong bảng 4.24.

Bảng 4.24. Độ bền lão hóa thời tiết của hỗn hợp EPDM/CSTN làm gioăng kính.

TT	Chỉ tiêu	Đơn vị đo	Trước lão hóa	Sau lão hóa	Hệ số lão hóa
1	Độ bền kéo	Mpa	11,81	11,55	0,98
2	Modun 300	Mpa	0,63	0,64	-
3	Độ giãn dài khi đứt	%	399	386	0,97

Có thể thấy rằng việc chế tạo nanocompozit EPDM/CSTN đã đáp ứng được các chỉ tiêu cơ học cần thiết cho gioăng kính ô tô. Ngoài ra, mặc dù đã sử dụng một lượng CSTN đáng kể trong hỗn hợp (tới 20%), hệ số lão hóa của hỗn hợp vẫn rất cao (97-98%). Do đó, sử dụng hỗn hợp trên làm gioăng kính ô tô là phù hợp cả về mặt kỹ thuật, cả về kinh tế.

CHƯƠNG 5

XÂY DỰNG QUI TRÌNH CHẾ TẠO GIOĂNG KÍN NƯỚC XE Ô TÔ TỪ CAO SU NANOCOMPOZIT

Qui trình chế tạo gioăng kín nước ô tô từ cao su nanocompozit trên thực tế cũng là qui trình chế tạo sản phẩm cao su thông thường. Qui trình bao gồm các công đoạn:

- Hồn luyện cao su theo đơn đã định trước
- Ép đùn tạo hình sản phẩm
- Lưu hóa sản phẩm.

Sự khác biệt của qui trình chế tạo sản phẩm nanocompozit chỉ là đưa phụ gia nano vào hỗn hợp cao su, cũng như các thông số đặc trưng của qui trình.

Do tính đặc thù của dây chuyền công nghệ ép đùn có tại Công ty Cổ phần Cao su Chất dẻo Đại Mỹ, công đoạn ép đùn tạo hình sản phẩm và lưu hóa sản phẩm được nối liền với nhau trên cùng một hệ thống máy. Vì vậy trong phạm vi đề tài đã tiến hành xây dựng qui trình theo hai công đoạn:

- Qui trình hồn luyện cao su nanocompozit
- Qui trình ép đùn – lưu hóa.

5.1. Qui trình hồn luyện cao su nanocompozit

Quy trình hồn luyện cao su thông thường bao gồm những bước cơ bản sau:

- Trộn cao su đã sơ luyện với các loại phụ gia cơ bản (trừ lưu huỳnh).
- Cao su đã hồn luyện với phụ gia được xuất tằm và để yên trong khoảng ít nhất 8 – 12 tiếng nhằm tạo điều kiện cho sự phân tán đều các phụ gia.
- Sau khi đã để hồi phục, cao su đã trộn phụ gia được trộn thêm lưu huỳnh trên máy luyện hờ để chuẩn bị đưa đi lưu hóa thành sản phẩm.

Trước đây, công đoạn sơ luyện cao su được thực hiện riêng trên máy luyện hờ (máy cán hai trục có tỷ tốc). Tuy nhiên hiện nay, nhiều doanh nghiệp cao su đã có máy luyện kín nên

việc tách riêng công đoạn sơ luyện không cần thiết nữa. Một quy trình hỗn luyện trong máy luyện kín điển hình thường có những bước sau:

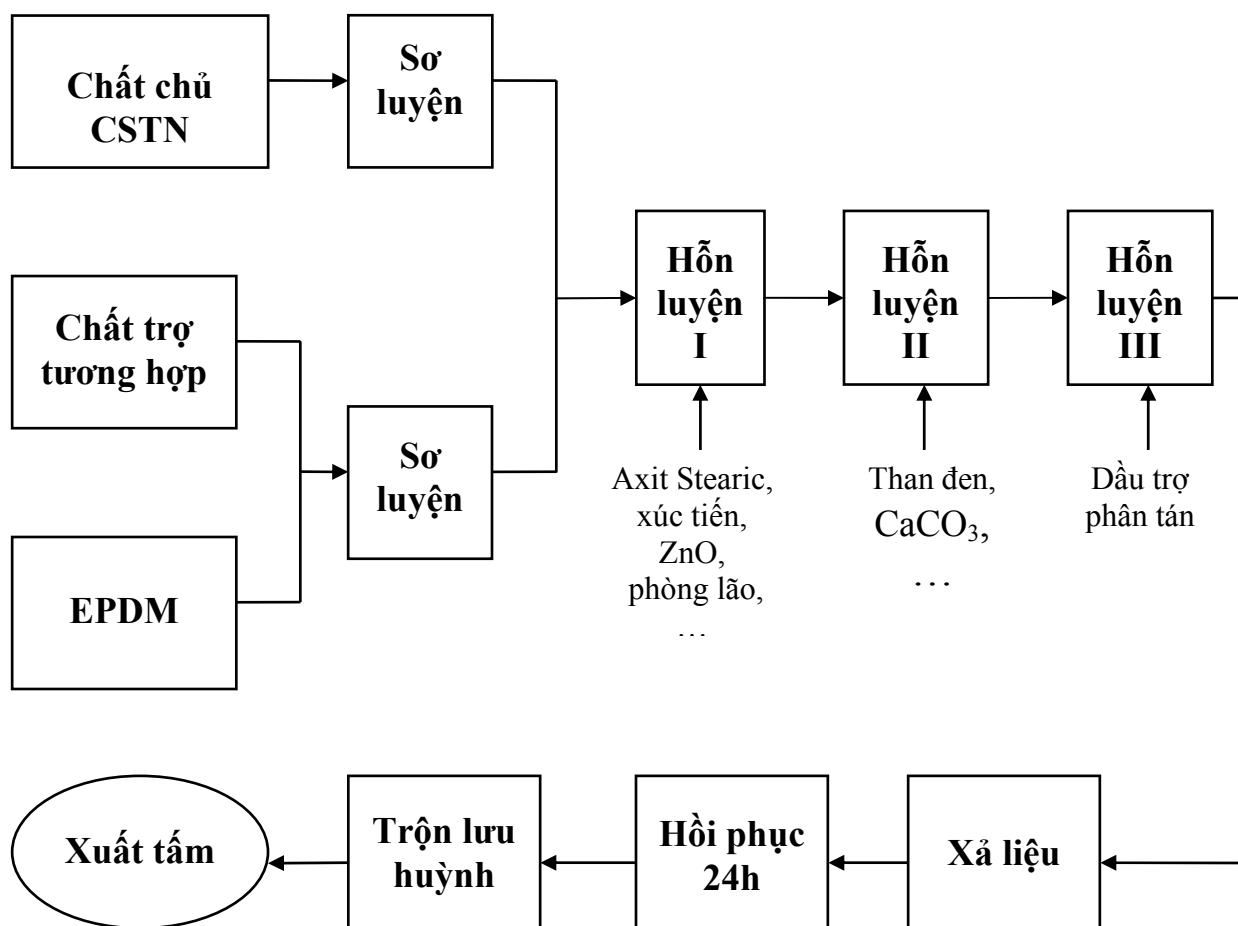
STT	Công đoạn	Thời gian, phút
1	Nạp cao su và sơ luyện	1 - 2
2	Nạp chất hóa dẻo, phòng lão, xúc tiến	1 - 2
3	Nạp các chất độn (than, CaCO_3 , ...)	2 - 3
4	Đưa các chất trợ phân tán vào hỗn hợp (dầu flexin, ...)	1 - 2
5	Tháo hỗn hợp	0,5

Như vậy tổng thời gian khoảng 6 – 9 phút.

Cho tới nay, quy trình hỗn luyện cao su gioăng kính ô tô tại Công ty cổ phần cao su chất dẻo Đại Mỹ vẫn theo trình tự thông thường nêu trên. Tuy nhiên, do đặc thù của đề tài, đã phải nghiên cứu thay đổi quy trình hỗn luyện nhằm đảm bảo cho cao su đạt các yêu cầu kỹ thuật trước khi đưa sang dây chuyền ép đùn và lưu hóa.

5.1.1. Sơ đồ quy trình hỗn luyện

So với quy trình đang sử dụng, quy trình mới có hai nhiệm vụ là đưa được chất độn nano vào hỗn hợp cao su và trộn hợp được EPDM với chất chủ từ cao su tự nhiên (CSTN) vốn không tương hợp với EPDM. Trên cơ sở đó đã xây dựng quy trình hỗn luyện cao su gioăng kính theo sơ đồ sau.



5.1.2. Thuyết minh quy trình hỗn luyện

Masterbatch (chất chủ) bao gồm cao su thiên nhiên và chất độn nanosilica với hàm lượng 30% có độ cứng lớn hơn hẳn CSTN và EPDM thông thường. Vì vậy, nếu đưa trực tiếp vào hỗn hợp sẽ không trộn đều và tạo ra những vùng cứng cục bộ. Những vùng cứng này không những ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm sau này mà còn ảnh hưởng xấu đến quá trình đùn gioăng. Do đó masterbatch phải được sơ luyện cho đến độ dẻo cần thiết trước khi đưa vào hỗn hợp với cao su EPDM.

Việc sơ luyện có thể tiến hành riêng trên máy luyện hờ, hoặc cũng có thể sơ luyện trên máy luyện kín trước khi đưa EPDM vào. Trong trường hợp sau, lượng masterbatch cần phải được tính toán chính xác theo từng mẻ để đảm bảo lượng nanosilica cần thiết trong hỗn hợp.

Cao su EPDM có độ tương hợp kém với CSTN nên cần có công đoạn trộn với chất trợ tương hợp trước khi đưa vào hỗn hợp với masterbatch CSTN. Công đoạn này tiến hành riêng trên máy luyện kín ở nhiệt độ cao ($160 - 170^{\circ}\text{C}$) để đảm bảo chất trợ tương hợp ghép nối tốt với cao su EPDM. Sau đó hạ nhiệt độ xuống khoảng $90 - 100^{\circ}\text{C}$ rồi mới đưa masterbatch đã sơ luyện vào trộn tiếp để tạo hỗn hợp cao su.

Trong giai đoạn hỗn luyện I, các phụ gia như phòng lão, xúc tiến, axit stearic, paraffin, ZnO , ... được đưa vào trộn với hỗn hợp cao su. Đặc điểm chung của các phụ gia này là được dùng với số lượng nhỏ nên thời gian hỗn luyện trong máy luyện kín không lớn lắm, chỉ khoảng trên dưới 1 phút. Nhiệt độ hỗn luyện duy trì trong khoảng 100°C .

Ở giai đoạn hỗn luyện II, các chất độn với số lượng lớn được đưa vào (CaCO_3 , than kỹ thuật). Chính vì vậy thời gian hỗn luyện trong giai đoạn này kéo dài hơn, có thể 2 – 3 phút. Tuy vậy, nhiệt độ hỗn luyện vẫn duy trì ở khoảng 100°C , không để cao hơn.

Trong giai đoạn cuối cùng (hỗn luyện III), một số loại dầu như flexin, dầu 847,... được đưa vào. Các loại dầu này có tác dụng thúc đẩy sự phân tán các chất độn và phụ gia đưa vào trước đó trong nền cao su. Ngoài ra, các loại dầu này cũng giúp cho việc điều chỉnh độ dẻo của hỗn hợp sao cho phù hợp với quá trình ép đùn sau này. Quá trình hỗn luyện III kéo dài 1 – 2 phút, sau đó kết thúc toàn bộ quá trình trong máy luyện kín, lấy hỗn hợp cao su ra. Hỗn hợp được đưa qua máy cán không tỷ tốc để xuất tấm và để hồi phục ít nhất 24 giờ trước khi thực hiện công đoạn tiếp theo.

Sau khi để hồi phục 24 giờ, hỗn hợp đã đạt độ đồng nhất cần thiết và có thể gia công tiếp. Công đoạn tiếp theo là đưa lưu huỳnh vào. Việc trộn lưu huỳnh được thực hiện trên máy luyện hở có tỷ tốc với thời gian khoảng 10 phút. Cần lưu ý trong giai đoạn này nhiệt độ trục cán giữ càng thấp càng tốt để tránh hiện tượng lưu hóa trước của hỗn hợp cao su. Sau khi trộn lưu huỳnh xong, hỗn hợp được xuất tấm với chiều dày khoảng 10 – 12 mm và chuẩn bị đưa sang dây chuyền ép đùn – lưu hóa.

5.2. Qui trình ép đùn – lưu hóa cao su gioăng kính

Ép đùn và lưu hóa cao su được thực hiện đồng thời trên hệ thống máy ép – băng chuyền với mục đích tạo ra sản phẩm có độ dài lớn như gioăng kính ô tô. Ưu điểm của phương pháp

này là loại bỏ được công đoạn bảo quản và vận chuyển sau khi ép đùn, trước khi lưu hóa. Điều này giúp cho việc giữ cho hình dạng thiết diện sản phẩm trước khi lưu hóa được dễ dàng hơn. Ngoài ra, nhờ sự liên tục ép đùn lưu hóa sẽ tiết kiệm năng lượng nhiệt trên dây chuyền, không cần dùng đến bột chống dính bề mặt bán thành phẩm. Như vậy việc sản xuất sẽ tiết kiệm hơn và điều kiện vệ sinh của xưởng tốt hơn, đồng thời bề mặt sản phẩm không có bột chống dính sẽ đẹp hơn.

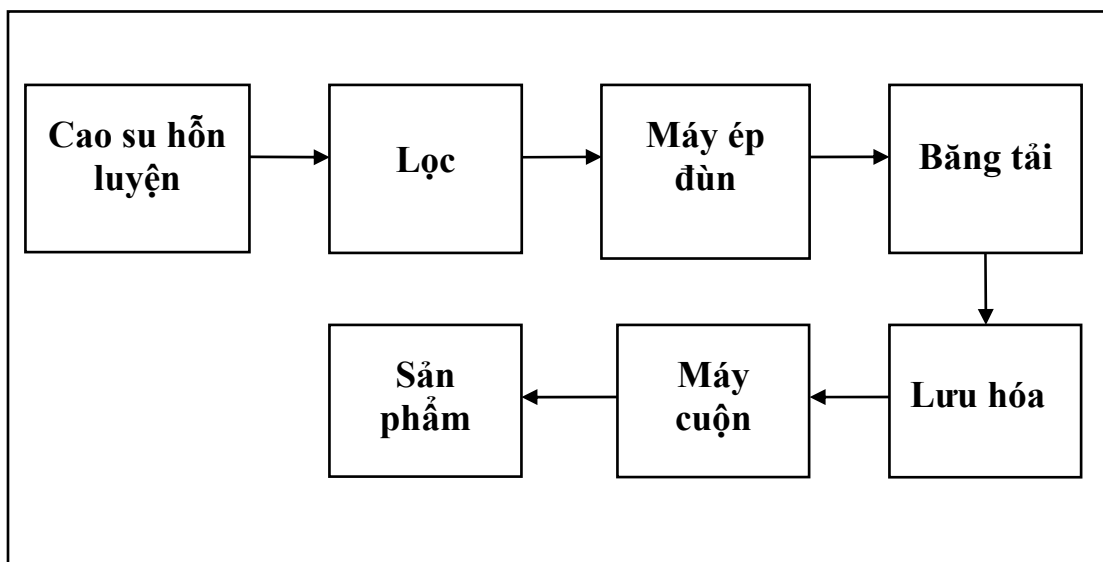
Mặt khác, việc sử dụng hệ thống ép đùn – lưu hóa liên tục cũng có những yêu cầu riêng về kỹ thuật. Trước hết, do không thể tạo áp trên cả hệ thống để lưu hóa sản phẩm nên các sản phẩm ép đùn phải lưu hóa ở áp suất thường. Để tiến hành lưu hóa liên tục trên băng chuyền cần lưu ý bảo đảm giữ nhiệt và truyền nhiệt tốt giữa nguồn nhiệt và sản phẩm. Trong một số trường hợp có thể sử dụng hỗn hợp các muối nitrat như CC-4 (53% KNO_3 + 7% NaNO_3 + 40% NaNO_2).

Tốc độ và thời gian lưu hóa có thể điều chỉnh bằng tốc độ của băng chuyền. Ngoài ra cần cho vào hỗn hợp cao su một số chất hấp thụ hơi ẩm thoát ra khi lưu hóa, tránh làm rỗ hoặc bọt trong sản phẩm.

Trên cơ sở các vấn đề chung như trên, căn cứ vào đơn cao su thực tế với các chất độn nano đã xây dựng quy trình ép đùn – lưu hóa sản phẩm gioăng kính ô tô dựa trên các thiết bị hiện có của Công ty cổ phần Cao su chất dẻo Đại Mỹ.

5.2.1. Sơ đồ quy trình ép đùn – lưu hóa

Quy trình ép đùn lưu hóa gioăng kính ô tô một cách liên tục được trình bày trong sơ đồ sau:



Thuyết minh quy trình:

Cao su hỗn luyện sau khi đã kiểm tra các thông số công nghệ (xem phần 4.3 “Quy trình kiểm tra chất lượng sản phẩm”) và để trên giá sạch ít nhất 8 giờ trước khi được đưa qua lọc. Tại máy lọc cao su hỗn luyện được đẩy qua sàng mắt lưới 40/60 nhằm loại trừ các tạp chất cơ học. Sau đó phôi được đưa qua máy ép đùn để tạo hình sản phẩm. Trong máy ép đùn, hỗn hợp cao su được làm nóng lên từ 50°C đến 70°C. Đây là nhiệt độ vừa phải tạo cho cao su có độ nhớt đủ nhỏ để được ép qua đầu đùn. Nhiệt độ cao hơn sẽ làm cho độ nhớt hỗn hợp cao su nhỏ quá, khó giữ được hình dạng thiết diện trong khi chưa lưu hóa. Mặt khác nhiệt độ quá cao cũng làm tăng nguy cơ lưu hóa sớm, làm biến dạng gioăng thành phẩm.

Sau khi ra khỏi đầu đùn, phôi gioăng kính được băng tải đưa qua hộp lưu hóa. Hộp lưu hóa gồm các khối gia nhiệt chia thành 8 vùng đốt nóng. Nhiệt độ trong các khối gia nhiệt được chọn là 180-190°C trong cả 8 vùng đốt nóng. Nhiệt độ này được chọn từ các lý do sau:

- Nếu gia nhiệt quá cao, phôi gioăng kính có thể bị chảy ra trước khi kịp lưu hóa, hoặc ít nhất cũng bị biến dạng do độ nhớt giảm mạnh. Điều đó sẽ làm sản phẩm không giữ được hình dạng ban đầu.
- Nếu nhiệt độ thấp, tốc độ lưu hóa chậm, làm tăng thời gian phôi đi qua dây chuyền lưu hóa, điều này sẽ làm giảm năng suất dây chuyền, tăng giá thành sản phẩm.

Như vậy chọn nhiệt độ lưu hóa khoảng 180-190°C là hợp lý, Với nhiệt độ này, thời gian phơi đi qua hộp lưu hóa hết khoảng 8-10 phút là đủ lưu hóa hoàn toàn. Với chiều dài hộp 24 m, tốc độ băng chuyền được chọn khoảng 2,5-3 m/phút.

Gioăng kính thành phẩm sau khi ra khỏi băng chuyền lưu hóa được đưa qua máy cuộn thành từng cuộn và nhập kho.

Đồng thời với việc đùn ra phôi, lấy mẫu cao su từ đầu máy đùn để ép lưu hóa và kiểm tra các tính chất cơ lý của vật liệu. Gioăng kính thành phẩm cũng được cắt một đoạn (dài 1 m) để đánh giá ngoại quan và định lượng. Các số liệu này được ghi chép lại và đưa vào hồ sơ của lô sản phẩm.

5.3 . Qui trình kiểm tra chất lượng sản phẩm

Để kiểm tra được chất lượng sản phẩm cuối cùng, trong quá trình sản xuất cần kiểm tra nhiều chỉ tiêu trung gian. Tuy nhiên, việc lựa chọn các chỉ tiêu cần kiểm tra cũng cần phải tối ưu để tránh phát sinh quá nhiều công đoạn, làm ảnh hưởng đến tiến độ sản xuất và tăng giá thành sản phẩm.

Để xây dựng quy trình kiểm tra chất lượng sản phẩm cần dựa vào các tiêu chí:

- Đánh giá được việc trộn đầy đủ các thành phần theo đúng đơn cao su đã lựa chọn.
- Đánh giá được mức độ trộn hợp của các thành phần đã đạt yêu cầu chưa.
- Đánh giá việc tuân thủ các bước công nghệ
- Đánh giá được tính chất sản phẩm cuối cùng.

Trên cơ sở này sẽ định ra các bước kiểm tra. Có thể chia ra các công đoạn như sau:

1. Kiểm tra trong quá trình trộn hợp các thành phần của hỗn hợp cao su.
2. Kiểm tra trong quá trình ép đùn – lưu hóa.
3. Kiểm tra sản phẩm cuối cùng.

Tổng hợp các công đoạn kiểm tra trên phải đảm bảo thỏa mãn các tiêu chí đã nêu trên.

Sau đây sẽ trình bày các công đoạn kiểm tra trong quá trình sản xuất gioăng kính ô tô.

5.3.1. Kiểm tra trong quá trình trộn hợp các thành phần của hỗn hợp cao su

Trong quá trình trộn hợp các thành phần của hỗn hợp cao su, cần kiểm soát được hai yếu tố:

- Các thành phần theo đơn đã chọn phải được trộn đầy đủ vào hỗn hợp, không rơi vãi, thất thoát.
- Các thành phần trên cần được trộn kỹ càng, theo đúng quy định nhằm đảm bảo sự trộn hợp đồng đều của chúng trong hỗn hợp cao su.

Các chỉ tiêu kiểm tra phải phản ánh được hai yếu tố này. Do đó trong công đoạn này sẽ có hai chỉ tiêu:

- Tỷ trọng của vật liệu
- Độ dẻo của vật liệu

5.3.1.1. Kiểm tra tỷ trọng của vật liệu

Tỷ trọng của vật liệu cao su sẽ cho ta biết các thành phần trong đơn có được phối trộn đầy đủ không.

Tỷ trọng được tính theo công thức:

$$d = \frac{\rho_{vl}}{\rho_{H_2O}}$$

Trong đó:

ρ_{vl} : Khối lượng riêng của vật liệu

ρ_{H_2O} : Khối lượng riêng của nước (tính bằng 1000 kg/m³ ở 4°C)

Khối lượng riêng của vật liệu được tính từ khối lượng riêng của các cấu tử trong đơn hỗn hợp cao su nhân với tỷ lệ của chúng trong đơn.

$$d_{vl} = d_{cs} \cdot a_{cs} + d_1 \cdot a_1 + d_2 \cdot a_2 + \dots (*)$$

Trong đó:

d_{cs} : khối lượng riêng của cao su

a_{cs} : phần khối lượng cao su trong hỗn hợp

d_1, d_2 : khối lượng riêng của từng cấu tử trong đơn

a_1, a_2 : phần khối lượng tương ứng của các cấu tử trong đơn

Để kiểm tra mức độ đầy đủ của các cấu tử theo đơn và thực tế trong hỗn hợp, trước hết cần tính toán khối lượng riêng theo công thức (*), sau đó lấy mẫu đã qua cán luyện và kiểm tra thực tế. Các số liệu trùng nhau sẽ cho kết luận về sự đầy đủ của hỗn hợp.

5.3.1.2. Kiểm tra độ dẻo của vật liệu

Độ dẻo của vật liệu cao su chưa lưu hóa bao gồm hai thành phần: thành phần đàn hồi và thành phần dẻo.

Nếu cao su được cán luyện chưa đủ, nó sẽ cứng và độ dẻo chung giảm đi. Điều này không tốt cho ép đùn.

Ngược lại, nếu trộn quá lâu, cao su bị nhão, khả năng hồi phục kém, độ dẻo sẽ tăng lên quá mức cần thiết. Độ dẻo cao quá hoặc thấp quá đều ảnh hưởng đến tính chất sản phẩm sau này.

Đặc biệt, khi sử dụng chất độn nano với số lượng nhỏ (5 – 7%) cần theo dõi kỹ các chỉ tiêu tỷ trọng và độ dẻo. Lý do là chỉ cần một hàm lượng nhỏ chất độn nano cũng ảnh hưởng lớn đến tính chất. Nếu không kiểm soát kỹ, tính năng của sản phẩm sẽ bị ảnh hưởng đáng kể.

5.3.2. Kiểm tra việc tuân thủ các bước công nghệ

Việc kiểm tra các chỉ tiêu định lượng như đã nêu trong phần 1 tuy rất cần thiết nhưng chưa đầy đủ. Cần phải thường xuyên theo dõi các bước công nghệ và ghi sổ để nắm được quá trình chế tạo sản phẩm. Các số liệu ghi sổ bao gồm:

- Sau khi hỗn luyện cần để 8 tiếng mới trộn lưu huỳnh.
- Sau khi trộn lưu huỳnh 8 tiếng mới đưa vào sản xuất.
- Thời gian và nhiệt độ lọc hỗn hợp.
- Thời gian và nhiệt độ quá trình lưu hóa.
- Các thông số của thiết bị trong quá trình vận hành.

Ngoài ra, mọi vấn đề xuất hiện trong quá trình sản xuất cần được ghi chép đầy đủ.

5.3.2. Kiểm tra tính chất sản phẩm

Sản phẩm gioăng kính ô tô là loại sản phẩm đặc thù, vì vậy cần kiểm tra kỹ lưỡng.

5.3.2.1. Kiểm tra ngoại quan

Sản phẩm phải có bề mặt nhẵn đạt yêu cầu, không có các khuyết tật.

Hình dạng thiết diện phải đúng thiết kế, không bị méo, vắn vẹo hoặc bị xẹp làm biến dạng thiết diện.

5.3.2.2. Các chỉ tiêu định lượng

- Cân nặng cho mỗi mét dài phải đảm bảo
- Kích thước thiết diện (đã tính độ co ngót) cần nằm trong phạm vi cho phép.

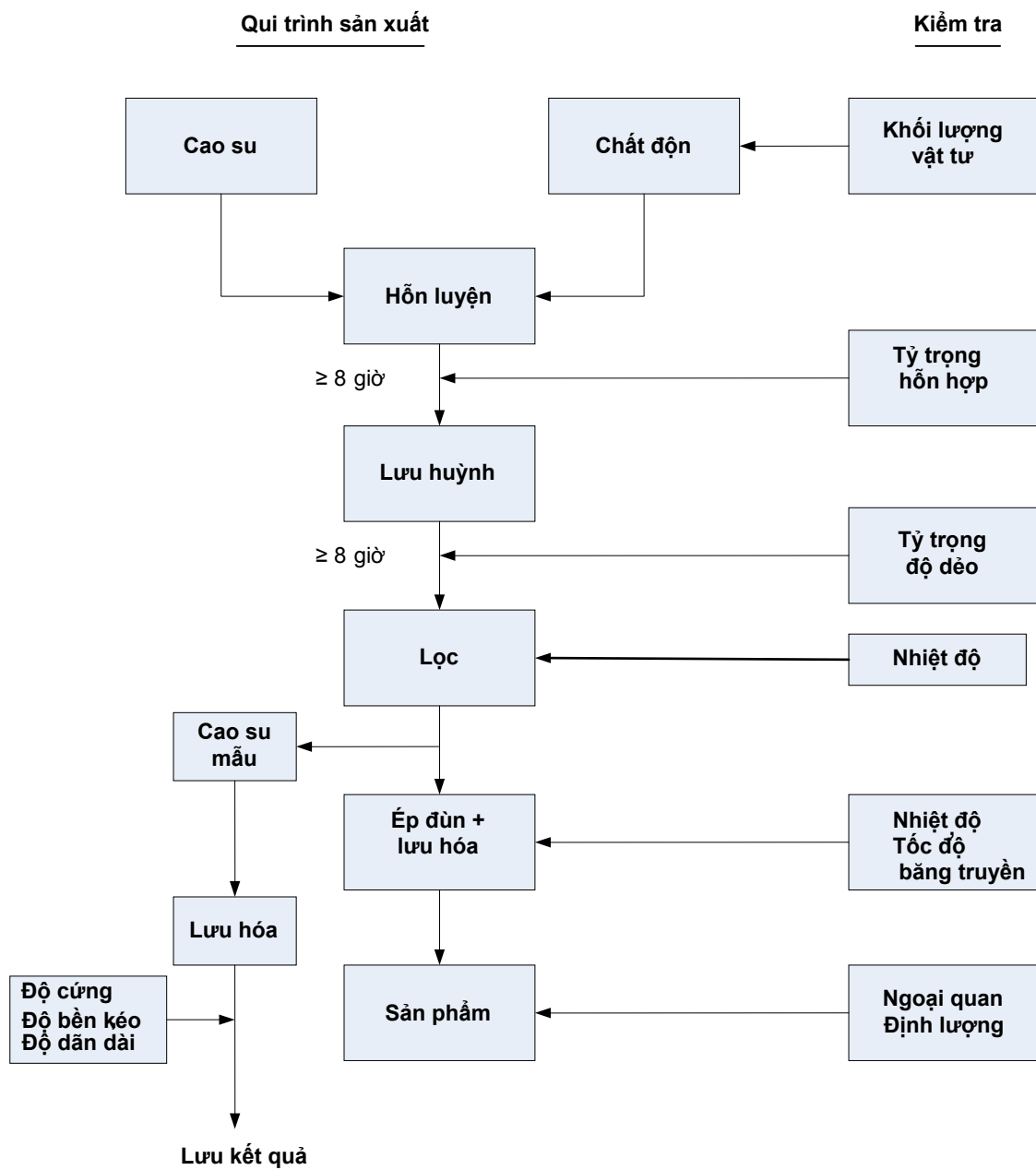
5.3.2.3. Các chỉ tiêu cơ học của cao su thành phẩm

- Độ cứng theo Shore A: khoảng 55 – 60
- Độ bền kéo, MPa: 10 ± 1
- Độ giãn dài, %: ≥ 350

Các chỉ tiêu này cần được xác định theo quá trình sản xuất.

- Các chỉ tiêu về độ chịu khí hậu: chỉ cần xác định theo lô nguyên liệu nhập về.

Sơ đồ kiểm tra chất lượng trên toàn bộ qui trình sản xuất



KẾT LUẬN

1. Trên cơ sở phân tích đánh giá một số chất độn nano dùng cho cao su có mặt trên thị trường trong nước đã lựa chọn nanosilica làm phụ gia cho hỗn hợp ép đùn cao su gioăng kính ô tô. Sự lựa chọn này dựa trên hai điểm ưu việt của nanosilica:

- Có thể sản xuất trong nước với giá hợp lý.
- Việc sử dụng nanosilica không đòi hỏi thay đổi thiết bị trên dây chuyền sản xuất.

2. Nanosilica biến tính có các đặc trưng sau:

- Chất biến tính: TESPT
- Hàm lượng chất biến tính:
- Kích thước hạt trung bình
- Góc tiếp xúc động với nước:

3. Đã chế tạo được cao su nanocompozit từ blend CSTN-EPDM dùng để ép đùn gioăng kính ô tô với các chỉ tiêu kỹ thuật cơ bản sau:

- Độ cứng: 55-60 Shore A.
- Độ bền kéo: 10-11 MPa
- Độ giãn dài: 350-390%
- Độ bền xé: > 15 KN/m
- Thay đổi tính chất khi lão hóa:
 - + thời tiết (có tia UV, độ ẩm 90%, nhiệt độ 50⁰C trong 100 giờ)
 - + Theo độ bền kéo: 0,98
 - + Theo độ giãn dài: 0,97

4. Đã xây dựng được qui trình hỗn luyện cao su nanocompozit từ EPDM và mastertch CSTN. Qui trình hỗn luyện này giúp giải quyết hai vấn đề:

- Chế tạo cao su nanocompozit trên máy luyện kín thông thường.

- Giảm giá thành sản phẩm do đưa được một lượng CSTN (tới 20% khối lượng) vào hỗn hợp thay thế cho EPDM.

5. Trên cơ sở các kết quả thu được xây dựng qui trình chế tạo gioăng kính ô tô từ nanocompozit trên cơ sở blend CSTN/EPDM/SiO₂ bao gồm các công đoạn: hỗn luyện – ép đùn/lưu hóa - kiểm tra chất lượng.

Sản phẩm thu được đạt yêu cầu kỹ thuật đối với gioăng kính ô tô.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Usilenhie elastomerov, Pod.red.G.Kraus, M, Khimia, 1968 (Tiếng Nga)
2. Gary R. Hamed, Reinforcement of rubber, Rubber Chem. Technol., 73, 524 – 533 (2000).
3. Polymer – clay nano composites, Ed. by T. J. Pinnavaia and G. W. Beall, John Wiley & Sons Ltd., Chichester – New York (2000)
4. M. Alexandre, P. Dubois, Polymer – layered silicate nano composites: preparation, properties and uses of a new class of materials, Mater. Scien. & Enginer., 28, 1 – 63 (2000)
5. A. Okada, A. Usuki, The Chemistry of polymer – clay hybrids, Mater. Scie. And Eng., 23, 109 –115 (1995)
6. S. Uhrlandt, A. Blume, Silica for “green tire” – Processes, Products, Performance, <http://www.degussa.com>
7. J. W. ten Brinke, S. C. Debuath, L. A. E. Reuvekamp, J. W. M. Noordermeer, Mechanistic aspects of the coupling agents in silica – rubber composites, composites Science and Technology, V. 63, N8, PP. 1165 – 1174 (2003)
8. John T. Byers, Filler for balancing passenger tire tread properties, Rubber Chem. Technol., V. 75, PP. 527 – 547 (2002)
9. Dale W. Schaefer, Chetan Suryawanshi and oth., Challenges and opportunities in complex materials: silica – reinforced elastomers, Physica A: statisticol Mechanics and its applications, V. 314, Issue 1 – 4 (2002) PP. 686 – 695
10. Shinzo Kohjiya, Yoko Ikeda – Reinforcement of general purpose grade rubbers by silica generated insitu. Rubber Chem. Technol., 73, 534 – 550 (2000)
11. Liliane Bokobza, Jean – Paul Chauvin, Reinforcement of natural rubber: use of insitu generated silicas and nano fibres of sepolite, Polymer, 46, 4144 – 4151 (2005)
12. Lawrence J. Murphy, Meng Jiao Wang, Khaled Mahmud, Carbon – silica dual phase filler: P. V. Nanomorphology. Rubber Chem. Technol., V. 73, 25 – 38 (2000)
13. Meng Jiao Wang, Yakov Kutsovsky, Ping Zhang and oth. New generation carbon – silica dual phase filler P.I – characterization and application to passenger tire, Rubbber Chem. Technol., V. 75, 247 – 263 (2002)
14. <http://www.kemcointernational.com/zincoxide.htm>
15. US Patent 6699316
16. Yuan Fangli, Hupeng and oth., Preparation and properties of ZnO coated with Zinc aluminate, J. Mater. Chem., 13, 634 – 637 (2003)
17. Enjun Tang, Guoxiang Cheng, Xiaolu Ma and oth., Surface modification of ZnO nanoparticles by PMMA and its dispersion in aqueous systems, Applied Surface Science, V. 252, Issue 14, 5227 – 5232 (2006)

18. Koshelev, Kornhiev, Shershnhiev Obshaia tekhnogia rezin, M. Khimia, 1978
19. <http://www.reade.com>
20. US Patent 9912269
21. Trần Đại Lâm và cs. khống chế chế độ quá bão hoà bằng chất hoạt động bề mặt trong quá trình tổng hợp nano CaCO_3 kết tủa, Tạp chí phân tích Hoá – Lý – Sinh, N3, tr. 34 – 38 (2006)
22. Wonho Kim, Sang Kwon Kim, Jong – Hyub Kang and oth., Structure and properties of the organoclay Filled NR/ BR nanocomposites, Macromol. Res., Vol. 14, N2, PP. 187 – 193 (2006)
23. F. Fiorentini, M. Cakmak, S. K. Mowfood, Influence of nanosilica particles on hysteresis and strain induced crystallization of natural rubber ..., Rubber Chem. Technol., V. 79, 55 – 71 (2006)
24. A. Ansarifar, N. Ibrahim, M. Bennett, Reinforcement of natural rubber with silanized precipitated silica, Rubber Chem. Technol., V. 78, 793 – 805 (2005)
25. Wei Ailong, Wei Ting – xian, Yang Feng – wei, Hu Qun – xu, Yuan Peng – xiang, Effect of Nano ZnO on Rubber properties, <http://www.fhmn.com/english/weiailong.htm>.
26. Hoàng Nam, Nguyễn Tuấn Anh, Ảnh hưởng của nanoclay đến tính chất cơ lý của tổ hợp cao su tự nhiên, Tạp chí Hóa học, T.41, n4, tr.58-60 (2003).
27. Đỗ Quang Kháng, Lương Như Hải, Vũ Ngọc Phan, Hồ Thị Hoài Thu, Một số kết quả nghiên cứu chế tạo vật liệu cao su thiên nhiên – clay nanocompozit, Tạp chí Hóa học, T.45, N1, tr.72-76 (2007).
28. Tran Dai Lam, Tran Vinh Hoang, Duong Tuan Quang, Jong Seung Kim, Effect of Nanosize and Surface Modified precipitated CaCO_3 on properties of CaCO_3 /polypropylene nanocomposites, Material Sci. & Eng. A (2008), doi: 10.1016/J.msea.2008.09.060.
29. Blend of Naturalrubber, Ed. By Andrew J. Tinker and Kevin P.Jones. Publish.1998 by Chapman & Hall, London.