

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

PHẦN I - SỰ HÌNH THÀNH NANOCOMPOZIT

Đến Tòa soạn 5-3-2009

ĐẶNG VIỆT HUNG, BÙI CHƯỜNG, PHAN THỊ MINH NGỌC, HOÀNG NAM

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

ABSTRACT

Natural rubber/silica nanocomposites were prepared by mixing aqueous suspension of bis(3-triethoxysilylpropyl) tetrasulfate silane (TESPT) modified silica with Hevea Brasiliensis latex using a pulverisette type mixer. Dispersion of the modified silica was characterized by laser scattering particle size distribution analyzer and SEM. The results showed that silica in suspension with statistical parameters: median 3.5 (μm); mean 3.8 (μm); variance 4 (μm^2); standard deviation 2 (μm) is necessary to make nanocomposite with size distribution in range of 30 - 100 nm.

I - GIỚI THIỆU

Thông thường cao su gia cường bằng silica được chế tạo bằng các phương pháp trộn hợp cơ học nên sự phân tán silica ở kích thước nanomet rất khó đạt được, ngay cả khi đã biến tính [1]. Để đạt được mức độ phân tán cỡ nanomet, người ta sử dụng phương pháp tổng hợp silica ngay trong nền cao su bằng phương pháp sol-gel [2, 3]. Trong phương pháp này, phản ứng tổng hợp silica được tiến hành theo hai bước: thủy phân và ngưng tụ hợp chất silan. Quan sát bằng ảnh TEM đã phát hiện được silica phân tán đồng nhất trong nền cao su, có kích thước từ 33 nm đến 500 nm [2, 4]. Theo phương pháp sol-gel, các tấm cao su chưa lưu hoá hoặc đã lưu hoá được ngâm trong dung dịch silan sau đó để gel hoá trong thời gian tối thiểu 5 ngày ở nhiệt độ 50°C [2, 3]. Ngoài ra, người ta còn chế tạo nano compozit bằng cách hoà tan cao su trong dung môi như tetrahydrofuran [5] hay dùng trực tiếp latex [4].

Tuy nhiên, phương pháp sol-gel có một số

nhược điểm như: kích thước của tấm cao su phải mỏng để silan có thể thấm thấu, năng suất không cao, thời gian phản ứng dài. Hơn nữa, phương pháp này đòi hỏi dung môi hữu cơ. Dùng latex cao su tự nhiên (CSTN) có thể hạn chế được nhược điểm trên nhưng silan rất dễ bị thủy phân và ngưng tụ tạo polysiloxan bởi môi trường phân tán là nước.

Trong nghiên cứu này chúng tôi đề xuất phương pháp chế tạo nanocompozit từ latex CSTN và silica đã biến tính silan TESPT ở dạng huyền phù trong nước.

II - THỰC NGHIỆM

1. Nguyên liệu

- Silica biến tính TESPT [6].
- Latex CSTN, loại hàm lượng amôniac cao (HA-latex), hàm lượng phần khô DRC = 60% của công ty cao su Phước Hoà, Việt Nam.
- Các hoá chất khác: chất hoạt động bề mặt (HĐBM) X-100 (Union Carbide), và chất khử

bột Foamaster và axit axetic (Trung Quốc)

2. Phương pháp thực nghiệm

- Chế tạo huyền phù silica: silica biến tính TESPT được phân tán trong nước cùng với chất hoạt động bề mặt và chất khử bọt trong máy nghiền hành tinh (Fritz-Pulverisette 6) để tạo được huyền phù ổn định ít nhất 3 tháng.

- Chế tạo nanocompozit: Sau khi đã chế tạo được huyền phù silica, latex CSTN được đưa vào và khuấy trộn cho đến khi được hỗn hợp đồng nhất. Hỗn hợp trên được đông tụ bằng axit axetic 2% với tỷ lệ axit/cao su = 1/10. Cao su sau khi đông tụ được ép, rửa sạch bằng nước đến trung tính rồi cắt nhỏ và sấy ở nhiệt độ 65°C đến khô.

- Phân bố kích thước hạt được xác định trên máy đo phân bố kích thước hạt laze Horiba LA

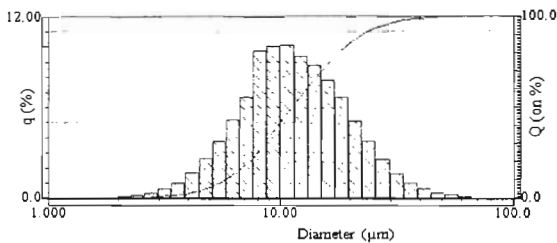
920 (Nhật Bản) với dải đo từ 0,02 - 2000 μm .

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

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

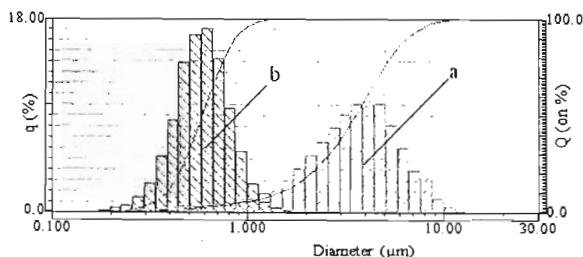
1. Ảnh hưởng của chất hoạt động bề mặt đến phân bố kích thước hạt silica

Trong hệ dị thể với pha phân tán là hạt rắn, sự khác biệt về bản chất hoá học của bề mặt hạt và pha liên tục (pha nền) sẽ xác định khả năng phân tán của các hạt rắn cũng như độ ổn định của hệ. Silica sau khi biến tính bằng hợp chất silan có góc tiếp xúc tăng từ 62° lên 93°, thể hiện tính kỵ nước tăng lên [6]. Điều này có thể làm tăng khả năng tạo tập hợp của các hạt silica trong môi trường nước.



Hình 1: Phân bố kích thước của silica khi chưa có chất HDBM

Vì vậy, việc sử dụng chất HDBM thích hợp làm quá trình thấm ướt dễ dàng, kích thước hạt giảm, hệ ổn định hơn và ngăn chặn quá trình tạo tập hợp hạt (hình 2a) so với hệ không sử dụng chất HDBM (hình 1).



Hình 2: Phân bố kích thước hạt của a) huyền phù silica có HDBM và b) latex CSTN

Có thể thấy trên hình 2, hệ có sử dụng chất HĐBM có dải phân bố kích thước hạt được thu hẹp hơn và kích thước hạt trung bình nhỏ hơn so với hệ không sử dụng chất HĐBM. Phân bố kích thước hạt không còn đối xứng quanh giá trị trung bình, các giá trị thống kê trong bảng 1.

Bảng 1: Các thông số thống kê phân bố kích thước của huyền phù silica có và không có chất hoạt động bề mặt và latex CSTN

Mẫu	Dải kích thước, μm	Trung vị, μm	Trung bình số, μm
Không HĐBM	2 - 70	13,5	13,8
Có HĐBM	0,3-12	3,5	3,8
Latex CSTN	0,2 -1,8	0,6	0,6

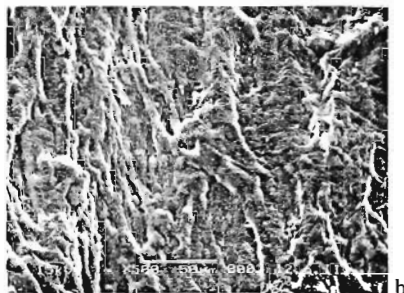
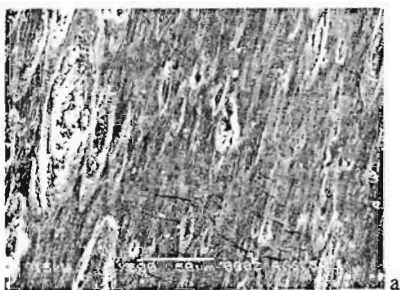
2. Nanocompozit trên cơ sở CSTN và silica

Khi phối trộn huyền phù silica với latex CSTN, yếu tố quyết định đến khả năng phân tán của silica trong nền cao su đồng tụ là tương quan kích thước silica trong huyền phù và kích thước hạt latex CSTN. Tính chất keo tụ dị thể của các hạt latex polyme có kích thước 250 nm trên hạt silica có kích thước từ 240 - 1590 nm đã được nghiên cứu bởi Furusawa [7].

Trong hệ chứa các hạt với kích thước rất khác nhau, sự kết dính của các hạt nhỏ lên các hạt lớn sẽ xảy ra. Khi tỷ lệ kích thước hạt

$r = D_{\text{silica}}/D_{\text{latex}}$ (D_{silica} là đường kính trung bình hạt silica và D_{latex} là đường kính trung bình hạt latex) lớn hơn 3, hệ huyền phù gồm chủ yếu các hạt silica mà trên bề mặt có các hạt latex gắn kết. Các hạt dị thể có dạng quả dầu tây, với một hạt silica ở nhân [7].

Các số liệu trên bảng 1 và hình 2 cho thấy kích thước silica trong huyền phù lớn hơn kích thước latex CSTN khoảng 6 lần, còn hệ không có chất HĐBM-tối hơn 20 lần. Như vậy, các hạt latex sẽ kết tụ lên trên các hạt silica. Tuy nhiên hình thái cấu trúc của hệ đồng tụ trong hai trường hợp khác nhau (hình 3).



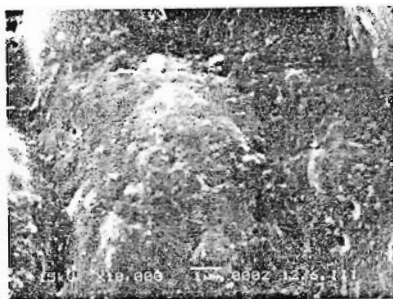
Hình 3: a) không có chất hoạt động bề mặt; b) có chất hoạt động bề mặt

Khi không có chất HĐBM, các hạt silica kết tụ thành các tập hợp lớn có kích thước tới 40 - 50 μm . Sự phân chia pha cao su khá rõ nét (hình 3a). Ngược lại, khi có chất HĐBM (hình 3b), các hạt silica phân tán tốt hơn trong nền cao su, không thấy tập hợp hạt và bề mặt phân chia pha. Độ phóng đại lớn hơn cho thấy, silica phân bố khá đồng đều trong nền cao su và có kích thước

từ 30 - 100 nm (hình 4).

Do kích thước hạt sơ cấp khoảng 10 - 30 nm [10] nên silica phân tán trong nền cao su dưới dạng các đám hoặc chuỗi của 3 - 10 hạt sơ cấp. Lưu ý rằng, sau khi biến tính, phân bố kích thước hạt silica trong khoảng 4 - 40 μm [1] và ở dạng huyền phù silica có kích thước từ 0,3 - 12 μm . Như vậy, sau khi đồng tụ kích thước hạt

silica lại giảm một bậc.



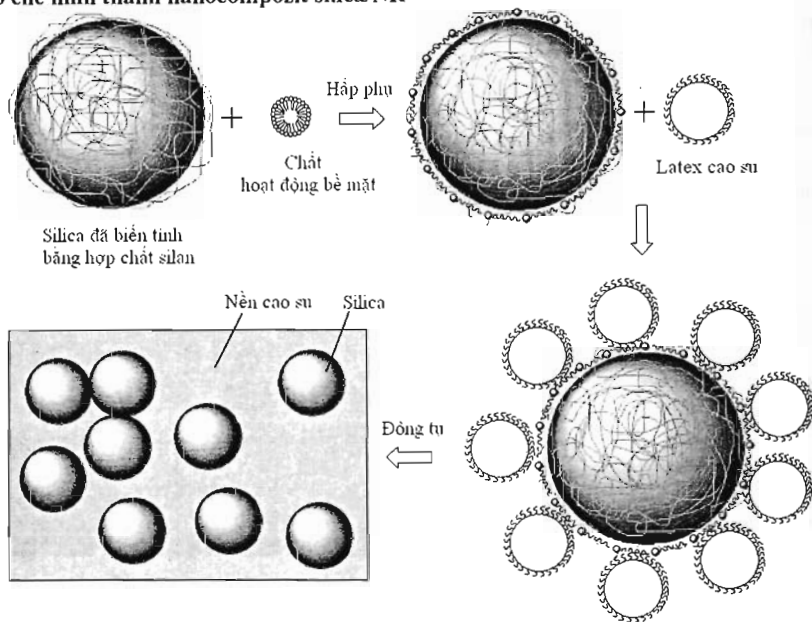
a



b

Hình 4: Silica phân tán trong nền cao su (a) độ phóng đại X1000 và (b) X20.000

3. Cơ chế hình thành nanocompozit silica/NR



Hình 5: Cơ chế hình thành nanocompozit silica/CSTN

Cơ chế hình thành nanocompozit đã được đề xuất như hình 5. Trong giai đoạn đầu, chất HDBM không ion được hấp phụ lên bề mặt silica đã biến tính TESPT. Đây là hấp phụ vật lý, không phải tĩnh điện hay hấp phụ hóa học và có

dạng như hình 5 [8]. Chất HDBM có tác dụng làm silica phân tán đồng đều trong môi trường nước, chống tạo tập hợp, do đó hạt silica có khả năng tiếp xúc tốt hơn với các hạt latex. Khi huyền phù và latex CSTN được phối trộn, phân

không phân cực của chất HDBM lại tương tác tốt với mạch alkyl của các axit béo trên lớp màng latex (do HA latex được ổn định bởi các axit béo mạch dài, sản phẩm thủy phân của photpho lipit [9]). Nhờ đó các hạt latex dễ dàng bám dính lên bề mặt silica. Khi đông tụ trong môi trường axit, các hạt latex CSTN kết tụ lại, phá vỡ cấu trúc tập hợp của silica vì vậy kích thước hạt silica giảm xuống tới 1 bậc (hình 4). Ngoài ra, do thành phần không phân cực của chất hoạt động bề mặt cũng tương hợp tốt với nhân latex, là các hydrocacbon CSTN, nên không quan sát thấy bề mặt phân chia pha trong cao su đông tụ (hình 3b). Các hiện tượng trên sẽ không xảy ra nếu không dùng chất HDBM. Kích thước tập hợp silica khá lớn, bề mặt phân chia pha rõ nét trong cao su đông tụ (hình 3a).

IV - KẾT LUẬN

- Với sự có mặt chất HDBM không ion đã tạo ra huyền phù với các thông số thống kê: trung vị 3,5 (μm); trung bình số 3,8 (μm); phương sai 4 (μm^2); độ lệch chuẩn 2 (μm).

- Huyền phù này đã được sử dụng để chế tạo nanocompozit có phân bố kích thước hạt trong khoảng từ 30 đến 100 nm.

- Trên cơ sở các dữ liệu thực nghiệm đã đề xuất cơ chế hình thành nanocompozit từ latex CSTN và huyền phù silica trong nước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bùi Chương, Đặng Việt Hưng, Phạm Thương Giang. Tạp chí Hoá học, T. 45 (5A), 72 - 76 (2007).
2. Yuko Ikeda, Shinzo Kohjiya. Polymer, Vol. 38(17) 4417 - 4423 (1997).
3. S Kohjiya, K Murakami, S Iio, T Tanahashi, Y Ikeda. Rubber Chemistry and Technology, Vol 74(1) 16 - 28 (2001).
4. V. Tangpasuthadol, A. Intasiri, N. Niyompanich, S. Kiatkamjornwong. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 109, 424-433 (2008).
5. Bandyopadhyay, M. De Sarkar, A. K. Bhowmick. Journal of Materials Science, 40, 53 - 62 (2005).
6. Bùi Chương, Đặng Việt Hưng, Phạm Thương Giang. Tạp chí Hoá học, T. 45 (5A), 67 - 71 (2007).
7. K. Furusawa, Chikai Anzai. Colloids and Surfaces, 63, 103 - 111 (1992).
8. S Paria, Kartic C. Khilar. Advances in Colloid & Interface Science, 110, 75 - 95 (2004).
9. C. C. Ho, T. Kondo, N. Muramatsu, H. Ohshima. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 178, 442 - 445 (1996).
10. Horacio E Bergna. Colloidal silica, Fundamentals and Applications, Taylor & Francis (2006).

Tác giả liên hệ: **Bùi Chương**

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