

Nghiên cứu sử dụng carbon nanotube tăng cường tính chất cơ lý cho cao su mặt lốp xe máy trong hệ cao su thiên nhiên và cao su tổng hợp styrene-butadien

Nguyễn Trần Hà¹, Nguyễn Thị Minh Nguyệt¹,
Vương Vĩnh Đạt^{1,2}, Lê Văn Thăng^{1*}

¹Phòng thí nghiệm trọng điểm Đại học Quốc gia về công nghệ vật liệu, Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

²Học viện KH&CN, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

Ngày nhận bài 10/7/2017; ngày chuyển phản biện 12/7/2017; ngày nhận phản biện 8/8/2017; ngày chấp nhận đăng 18/8/2017

Tóm tắt:

Nghiên cứu này khảo sát hàm lượng độn tăng cường carbon nanotubes (CNTs) từ 0 đến 5% khối lượng vào hỗn hợp cao su thiên nhiên và tổng hợp styrene-butadien được làm cao su mặt lốp xe máy đến tính chất cơ lý của vật liệu cao su. Kết quả nghiên cứu đã chỉ ra rằng, khi thêm chất độn CNTs thì thời gian lưu hóa tối ưu T_{90} giảm, tốc độ lưu hóa tăng và các tính chất cơ lý như độ cứng, độ bền kéo đứt, độ bền xé, độ bền uốn gập, khả năng kháng mài mòn tăng hiệu quả. Ngoài ra, hình thái học của vật liệu nanocomposite trên cơ sở cao su/CNTs đã được quan sát hình thái học qua phương pháp SEM và TEM. Các tính chất nhiệt của vật liệu nanocomposite cũng được khảo sát bằng giản đồ phân tích nhiệt khối lượng (TGA). Các kết quả thu được cho thấy, vật liệu nanocomposite cao su/CNTs với khả năng phân tán tốt CNTs sẽ là vật liệu tiềm năng cho việc ứng dụng trong công nghiệp sản xuất các sản phẩm lốp xe có tuổi thọ cao.

Từ khóa: Cao su styrene-butadien, cao su thiên nhiên, nano composite, NR/SBR blends, ống cacbon nano.

Chỉ số phân loại: 2.5

Đặt vấn đề

Việc pha trộn cao su tự nhiên với cao su tổng hợp có tầm quan trọng về mặt thương mại và kỹ thuật vì có nhiều ưu điểm, tạo khả năng phối hợp các tính chất mà một loại cao su không thể đạt được [1-7]. Trong các loại hỗn hợp cao su, cao su tự nhiên (NR) và cao su tổng hợp styrene-butadien (SBR) được sử dụng nhiều trong công nghiệp sản xuất lốp xe do có độ bền kéo, độ bền xé, tính bền nhiệt và khả năng chống mài mòn cao [5]. Bên cạnh đó, các tính chất cơ lý của hỗn hợp cao su được tăng cường bằng cách sử dụng chất độn khác nhau. Than đen được sử dụng nhiều trong công thức phối trộn cao su vì giá thành thấp, tính chất cơ lý tốt. Hiện nay xu hướng nghiên cứu sử dụng chất độn nano với hàm lượng thấp trong cao su nhằm tăng cường tính chất cơ lý của sản phẩm đang được quan tâm [8-10]. Trong các chất độn nano hiện nay, carbon nanotubes (CNTs) đang được quan tâm nhiều bởi có nhiều tính chất vượt trội khi được đưa vào cao su chỉ với hàm lượng thấp.

Trên thế giới, nhiều nghiên cứu nhằm tìm ra phương pháp tăng cường khả năng phân tán CNTs vào hỗn hợp cao su đã được thực hiện. X. Zhou và các cộng sự nghiên cứu việc đưa CNTs vào hỗn hợp SBR (SBR/CNTs) bằng phương pháp ép nóng để so sánh với mẫu latex SBR/than

đen, kết quả cho thấy SBR/CNTs có tính chất cơ lý cao hơn và cải thiện đáng kể tính chất gia công của SBR [11]. Năm 2008, A. Das cũng đã công bố ảnh hưởng của hàm lượng CNTs từ 0-10% trong hỗn hợp 50:50 SBR và cao su butadiene (BR) đến tính chất điện, nhiệt của nó. Kết quả cho thấy CNTs với hàm lượng 3-5% trong hỗn hợp SBR/BR cho sản phẩm có tính chất cơ lý tốt, đặc biệt ở hàm lượng 5% có tính chất cơ lý tốt nhất và đáp ứng được yêu cầu gia công [12]. Năm 2006, K. Kueseng cùng cộng sự đã công bố phương pháp đưa CNTs vào hỗn hợp cao su nitrile để tăng cường cơ tính của sản phẩm và tính kháng trương trong dung môi của cao su [10].

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của hàm lượng chất độn CNTs trong hỗn hợp NR/SBR (w/w: 70/30) đến khả năng kháng mài mòn và các tính chất cơ lý hướng tới ứng dụng vào các sản phẩm cao su kỹ thuật lốp ô tô, xe máy.

Vật liệu và phương pháp

Vật liệu

Cao su thiên nhiên (SVR3L), SBR 1502 với hàm lượng 25% styrene, được cung cấp lần lượt bởi Công ty Cao su Việt Nam, Kumho Petrochemical (Hàn Quốc). CNTs (NanocylTM NC7000) được cung cấp từ Nanocyl

*Tác giả liên hệ: Email: vanthang@hcmut.edu.vn

Investigation of carbon nanotubes as fillers to enhance the mechanical properties of motorbike tire rubber based on natural rubber and synthetic styrene-butadiene rubber

Tran Ha Nguyen¹, Thi Minh Nguyet Nguyen¹,
Vinh Dat Vuong^{1,2}, Van Thang Le^{1*}

¹Material Technologies Laboratory, Ho Chi Minh City University of Technology

²Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology

Received 10 July 2017; accepted 18 August 2017

Abstract:

In this research, we investigated the carbon nanotubes (CNTs) as reinforced fillers with the concentration of 0-5% into the mixture of natural rubber (NR) and synthetic styrene-butadiene rubber (SBR) for motorbike tires. The research exhibited that when we increase the CNTs content in the rubber mixture, the optimal rubber vulcanization time (T_{c90}) has been decreased from 4.28 min to 2.83 min, which increases the rate of vulcanization about 28-34%. The physical properties of the rubber mixture after vulcanization including shore A, tear load, and tensile strength have been improved, especially abrasion resistance testing increased by 31%. Besides, the morphologies of the resulting rubber nanocomposites were determined via SEM and TEM. The thermal properties of the resulting rubber nanocomposites were investigated via thermal gravimetric analysis (TGA). Based on our results, the nanocomposites based on rubber/CNTs with the well-dispersed CNTs in the matrix will be potential materials for long-life rubber tires.

Keywords: Carbon nanotubes, nanocomposite, natural rubber, NR/SBR blends, styrene-butadiene rubber.

Classification number: 2.5

S.A. In. có hàm lượng carbon 90%, đường kính CNTs ~ 9,5 nm, chiều dài sợi CNTs ~ 1,5 μ m và diện tích bề mặt riêng (BET) 250-300 m²/g. Than đen N330 được cung cấp từ OCI Company Ltd, kích thước hạt khoảng 26-30 nm, diện tích bề mặt riêng (BET) là 75-105 m²/g. Chất trợ xúc tiến ZnO, axit stearic, chất chống lão hóa 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline (RD-TMQ), chất hóa dẻo dioctyl phthalat (DOP) và parafin, chất trợ phân tán polyethylene glycol 4000 (PEG 4000), chất xúc tiến

diphenyl guanidine (DPG), xúc tiến n-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide (CBS), xúc tiến tetramethyl thiuram disulphide (TMTD) và lưu huỳnh S8, các dung môi hữu cơ được cung cấp từ hãng Rubber Malaysia.

Phương pháp

Chuẩn bị hỗn hợp CNTs/NR: Cho PEG vào ethanol khuấy trộn trong 30 phút, tốc độ 1.000 vòng/phút, tiếp đó CNTs được phân tán vào trong PEG và ethanol theo tỷ lệ khối lượng 1:10. Tiếp theo hỗn hợp CNTs/PEG được cho vào máy siêu âm trong 2,5 giờ ở nhiệt độ phòng. Tiếp đó, hỗn hợp được cán trộn với NR trên máy cán hai trục ở nhiệt độ 80°C trong 10 phút.

Chuẩn bị hỗn hợp cao su thử nghiệm: Hỗn hợp CNTs/NR tiếp tục được cán luyện trên máy cán hai trục với SBR và các hóa chất theo thứ tự ZnO, acid stearic, chất chống lão hóa nhiệt RD, chất độn than đen N330, dầu parafin, dầu DOP và hệ lưu hóa CBS, DPG, TMTD, lưu huỳnh theo tỷ lệ như đơn pha chế ở bảng 1, thời gian cán luyện là 20 phút, ở nhiệt độ 80°C. Sau đó hỗn hợp được giữ ổn định trong 12 giờ ở nhiệt độ phòng. Đường cong lưu hóa của hỗn hợp cao su được xác định ở nhiệt độ 150°C dựa trên tiêu chuẩn ASTM D2084:2004. Các mẫu thử nghiệm được lưu hóa ở nhiệt độ 150°C theo thời gian tối ưu T_{c90} và mẫu được lưu trữ ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ trước khi kiểm tra các tính chất cơ lý.

Bảng 1. Thành phần đơn pha chế của CNTs/NR/SBR.

Thành phần đơn pha chế	1	2	3
SVR 3L	70	70	70
SBR 1502	30	30	30
CNTs	—	3	5
Acid stearic	2	2	2
Phòng lão RD	1,5	1,5	1,5
ZnO	5	5	5
Chất độn than đen N330	40-45	40	40
Chất trợ phân tán PEG 4000	0,75	0,75	0,75
Dầu hóa dẻo parafin	5	5	5
Dầu hóa dẻo DOP	1,6	1,6	1,6
Chất xúc tiến CBS	0,5	0,5	0,5
Chất xúc tiến DPG	0,25	0,25	0,25
Chất xúc tiến TMTD	0,25	0,25	0,25
Lưu huỳnh S8	2	2	2

Phương pháp kiểm tra các tính chất cơ lý của hỗn hợp nanocomposite cao su/CNTs

Đường cong lưu hóa cao su dựa trên tiêu chuẩn ASTM D2084:2004 được xác định bằng máy lưu biến kế đĩa nón

Rheometer. Độ cứng Shore A được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D2240:2004, độ bền kéo đứt và độ bền xé của sản phẩm cao su được xác định lần lượt theo tiêu chuẩn ASTM D412:2004 mẫu loại C và ASTM D624:2004 với tốc độ kéo 500 mm/phút. Độ kháng nứt và sự phát triển vết nứt của mẫu cao su được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D430:2004 với vận tốc 300 chu kỳ/phút. Tỷ trọng và độ mài mòn của hỗn hợp cao su được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D297:2004 và ASTM D5963:2004.

Kết quả và bàn luận

Xác định thông số quá trình lưu hóa

Các thông số đặc trưng của quá trình lưu hóa cao su như thời gian bắt đầu lưu hóa T_{s2} (scorch time), thời gian lưu hóa tối ưu T_{c90} (optimum cure time), lực xoắn cực đại M_H (maximum torque), lực xoắn cực tiểu M_L (minimum torque) và tốc độ lưu hóa CRI (cure rate index: $100/(T_{c90} - T_{s2})$) với hàm lượng CNTs khác nhau trong hỗn hợp NR/SBR được xác định bởi máy Rheometer ở 150°C (bảng 2).

Bảng 2. Ảnh hưởng hàm lượng CNTs đến tính chất lưu hóa hỗn hợp NR/SBR.

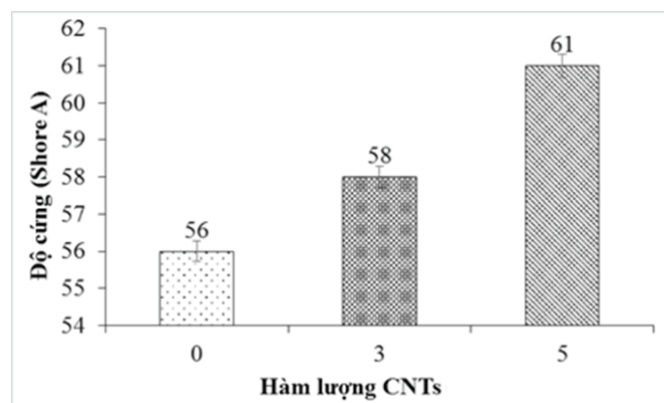
Hàm lượng CNTs (%)	0	3	5
T_{s2} (phút)	2,12	1,65	1,47
T_{c90} (phút)	4,28	3,08	2,83
M_H (Nm)	25,05	26,66	27,62
M_L (Nm)	1,78	2,22	1,51
$M_H - M_L$ (Nm)	23,27	24,44	26,11
CRI	46,30	69,93	73,53

Kết quả cho thấy thời gian bắt đầu lưu hóa T_{s2} và thời gian lưu hóa tối ưu T_{c90} giảm dần khi lượng CNTs tăng dần từ 0-5% khối lượng. Bên cạnh đó, lực xoắn cực đại M_H , hiệu số $M_H - M_L$ và tốc độ lưu hóa của hỗn hợp cao su cùng tăng khi lượng CNTs tăng dần. Điều này có thể giải thích bởi sự gia tăng hàm lượng CNTs, được xử lý với ethanol bằng rung siêu âm, làm tăng sự phân bố và phân tán của CNTs vào các mạch cao su, kết quả là hỗ trợ tăng cường tính chất cơ lý của cao su. Hơn nữa, trong cấu trúc sợi và bề mặt của CNTs luôn tồn tại các liên kết đôi không bão hòa và các nhóm chức hóa học ($-\text{COOH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$...), vì vậy trong quá trình lưu hóa các liên kết đôi này và các nhóm cùng tham gia vào phản ứng tạo liên kết nối mạng làm tăng cường mật độ nối mạng trong hỗn hợp cao su. Dựa vào các kết quả trên, chúng tôi sử dụng các thông số gia công với thời gian lưu hóa là 2,83 phút cho mẫu chứa 5% CNTs và 3,08 phút cho mẫu 3% CNTs, cho

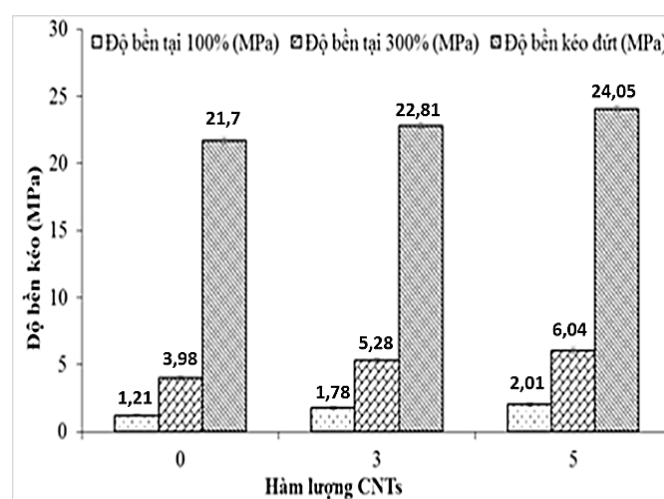
việc chuẩn bị mẫu đánh giá các bước khảo sát tiếp theo.

Các tính chất cơ lý

Kết quả đạt được về độ cứng, độ bền dãn dài tại 100%, 300% và độ bền kéo đứt được trình bày ở hình 1 và hình 2. Kết quả cho thấy các tính chất trên đều tăng dần khi tăng hàm lượng CNTs từ 0% lên 5%.

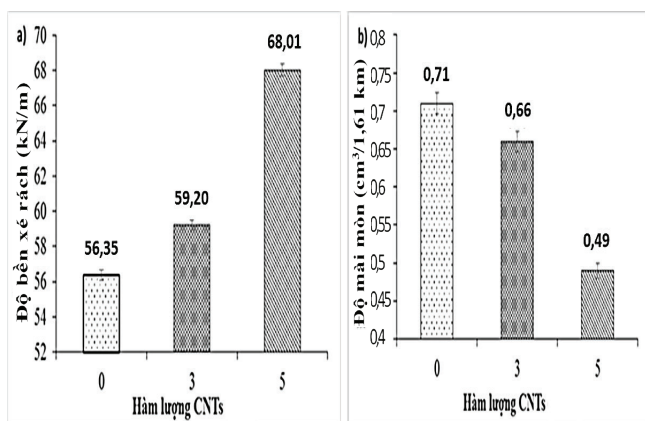


Hình 1. Ảnh hưởng hàm lượng CNTs đến độ cứng.



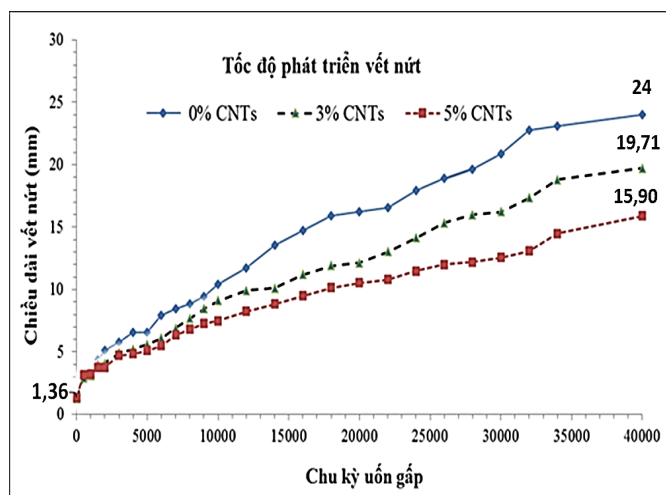
Hình 2. Ảnh hưởng hàm lượng CNTs đến độ bền kéo 100%, 300% và độ bền kéo đứt.

Bên cạnh đó, độ bền xé cũng tăng đáng kể (tăng 20,7%) khi tăng hàm lượng CNTs lên 5%, được trình bày trên hình 3(a). Ảnh hưởng của hàm lượng CNTs đến khả năng kháng mài mòn được thể hiện ở hình 3(b), kết quả cho thấy độ mài mòn giảm nhiều (31%) khi tăng hàm lượng CNTs lên 5%, cụ thể là ở hàm lượng 5% CNTs thì độ mài mòn chỉ mất 0,49 cm^3 khi thử nghiệm 1,61 km. Kết quả này được giải thích là khi tăng lượng CNTs trong hỗn hợp NR/SBR tạo ra hỗn hợp nanocomposite có mật độ lưu hóa cao, gia tăng sự liên kết giữa mạch cao su và chất độn tăng cường (CNTs và than đen), điều này làm tăng khả năng kháng mài mòn của hỗn hợp cao su nanocomposite.



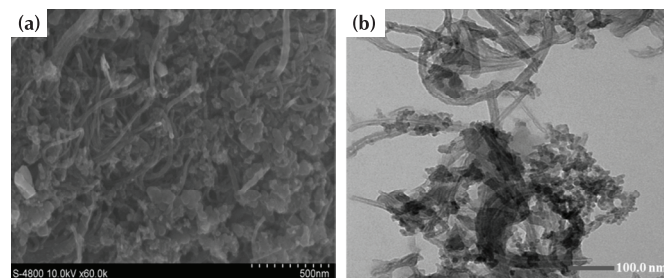
Hình 3. Ảnh hưởng hàm lượng CNTs đến độ bền xé rách (a), độ mài mòn (b).

Thông số độ bền uốn gấp bao gồm vết nứt xuất hiện đầu tiên và tốc độ phát triển vết nứt là các thông số cơ tính quan trọng đối với sản phẩm cao su. Các mẫu được thực hiện trong cùng 40.000 chu kỳ uốn gấp theo tiêu chuẩn ASTM được trình bày ở hình 4. Kết quả cho thấy vết nứt đầu tiên xuất hiện ở 10.000 chu kỳ uốn gấp trong mẫu chứa 3% CNTs, trong khi mẫu không có CNTs vết nứt xuất hiện ở 8.000 chu kỳ uốn gấp, và khi tăng hàm lượng CNTs lên 5% thì vết nứt đầu tiên xuất hiện ở 16.000 chu kỳ. Bên cạnh đó, tốc độ phát triển vết nứt giảm dần khi tăng hàm lượng CNTs. Với mẫu không có CNTs thì vết nứt tăng nhanh từ 1,36 lên 24 mm (chiều rộng tối đa của mẫu uốn gấp), còn mẫu với 3% CNTs thì tốc độ phát triển chậm hơn, từ 1,36 lên 19,71 mm, trong khi đó với mẫu 5% CNTs thì tốc độ phát triển vết nứt chỉ tăng từ 1,36 lên 15,9 mm. Như vậy, khi sử dụng CNTs trong hỗn hợp NR/SBR giúp tăng cường đáng kể tính chất cơ lý của vật liệu.



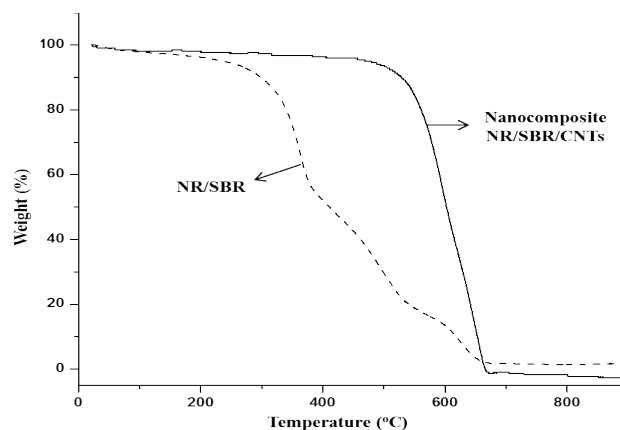
Hình 4. Ảnh hưởng hàm lượng CNTs đến tốc độ phát triển vết nứt.

Hình thái học của hỗn hợp nanocomposite NR/SBR/CNTs được khảo sát bằng phương pháp chụp SEM và TEM. Kết quả quan sát bằng SEM của mẫu nanocomposite NR/SBR/CNTs cho thấy mức độ phân tán đồng đều của CNTs và than đen trong hỗn hợp cao su. Bên cạnh đó, hình ảnh TEM (hình 5b) của mẫu nanocomposite cũng thể hiện rõ sự phân tán của CNTs trong hỗn hợp và cấu trúc của CNTs vẫn duy trì dạng sợi, không bị phá hủy trong quá trình chế tạo mẫu cao su.



Hình 5. Hình ảnh SEM (a) và TEM (b) của nanocomposite NR/SBR/CNTs.

Khả năng bền nhiệt của vật liệu nanocomposite NR/SBR/CNTs được đánh giá qua phương pháp nhiệt khối lượng (TGA) trong môi trường khí N₂ với bước nhiệt 10°C/phút (xem hình 6). Kết quả phân tích nhiệt cho thấy: Mẫu NR/SBR không sử dụng CNTs bắt đầu phân hủy ở 250°C, đạt đến hàm lượng phân hủy 40% khối lượng ở 400°C, phân hủy 80% khối lượng ở 520°C và phân hủy hoàn toàn ở 650°C. Trong khi đó, đối với mẫu nanocomposite NR/SBR/CNTs sử dụng 5% CNTs thì nhiệt độ bắt đầu phân hủy của hỗn hợp đạt đến 400°C và khi nhiệt độ lên đến 650°C thì nanocomposite NR/SBR/CNTs phân hủy hoàn toàn. Như vậy, chất độn CNTs giúp tăng đáng kể tính bền nhiệt của vật liệu cao su. Điều này có thể lý giải bởi mật độ liên kết ngang cao trong hỗn hợp nanocomposite cao su.



Hình 6. Giảm đồ TGA của hỗn hợp cao su NR/SBR và nanocomposite NR/SBR/CNTs.

Kết luận

Khi đưa chất độn CNTs với hàm lượng nhỏ (khoảng 5%) vào hỗn hợp NR/SBR thì tính chất cơ lý được cải thiện đáng kể. Thời gian lưu hóa tối ưu giảm từ 4,28 phút xuống 2,83 phút, tốc độ lưu hóa tăng từ 28-34%. Các tính chất cơ lý như độ cứng, độ bền kéo đứt, độ bền xé và độ bền uốn gấp tăng đáng kể (từ 20-30%) khi tăng hàm lượng CNTs. Về khả năng kháng mài mòn, khi đưa CNTs với hàm lượng 5% vào NR/SBR thì độ mài mòn đạt giá trị 0,49 cm³ trên 1,61 km. Khả năng bền nhiệt của vật liệu nanocomposite NR/SBR/CNTs cải thiện đáng kể so với hỗn hợp cao su không sử dụng CNTs.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được hỗ trợ kinh phí từ nhiệm vụ thường xuyên theo chức năng số TX2017-20-03 và được hỗ trợ phân tích kết quả bởi Phòng thí nghiệm trọng điểm quốc gia vật liệu Polyme & Composit - Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] I. Franta (1989), *Elastomers and Rubber Compounding Materials*, SNTL-Publishers of Technical Literature.
- [2] Anil K. Bhowmick, Howard L. Stephens (2001), *Handbook of Elastomers*, USA.
- [3] Robert C. Klingender (2008), *Handbook of Specialty Elastomers*, CRC Press.

[4] Andrew J. Tinker, Kevin P. Jones (1998), *Blends of Natural Rubber: Novel Techniques for Blending with Specialty Polymers*, Springer.

[5] Soney C. George, K.N. Ninan, Gabriel Groeninckx, Sabu Thomas (2000), "Styrene butadiene rubber/natural rubber blends: Morphology, transport behavior, and dynamic mechanical and mechanical properties", *J. Appl. Polym. Sci.*, **78(6)**, pp.1280-1303.

[6] R. Rajasekar, K. Pal, G. Heinrich, A. Das, C.K. Das (2009), "Development of nitrile butadiene rubber-nanoclay composites with epoxidized natural rubber as compatibilizer", *Mater. Des.*, **30(9)**, pp.3839-3845.

[7] A. Zulfiqar, H.L. Hai, I. Sybill, T.A. Thomas, R. Hans-Joachim (2010), "Morphology development and compatibilization effect in nanoclay filled rubber blends", *Polymer*, **51(20)**, pp.4580-4588.

[8] X.L. Xie, Y.W. Mai, X. Ping (2005), "Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: a review", *Mater. Sci. Eng.*, **49(4)**, pp.89-112.

[9] A.M. Shanmugharaj, J.H. Bae, K.Y. Lee, W.H. Noh, S.H. Lee, S.H. Ryu (2007), "Physical and chemical characteristics of multiwalled carbon nanotubes functionalized with aminosilane and its influence on the properties of natural rubber composites", *Compos. Sci. Technol.*, **67(9)**, pp.1813-1822.

[10] K. Kueseng, K.I. Jacob (2006), "Natural rubber nanocomposites with SiC nanoparticles and carbon nanotubes", *Eur. Polym. J.*, **42(1)**, pp.220-227.

[11] X.W. Zhou, Y.F. Zhu, J. Liang (2007), "Preparation and properties of styrene-butadiene rubber of powder composites filled with carbon black and carbon nanotubes", *Materials Research Bulletin*, **42(3)**, pp.456-464.

[12] A. Das, et al. (2008), "Modified and unmodified multiwalled carbon nanotubes in high performance solution-styrene-butadiene and butadiene rubber blends", *Polymer*, **49(24)**, pp.5276-5283.