

ẢNH HƯỞNG CỦA CERIUM OXIDE ĐẾN TÍNH CHẤT CƠ VÀ LÃO HÓA CỦA CAO SU THIÊN NHIÊN

● NGUYỄN ĐÌNH CHINH - CAO XUÂN VIỆT
- TRẦN TẤN ĐẠT - NGUYỄN THỊ LÊ THANH

TÓM TẮT:

Cao su thiên nhiên (NR) là nguyên liệu có giá trị sử dụng được nghiên cứu nhằm nâng cao tính chất, đặc biệt là tính lão hóa. Sự ảnh hưởng Cerium Oxide (CeO_2) đến tính chất NR được khảo sát với chất trợ phân tán MA-F50. Kết quả cho thấy MA-F50 giúp phân tán CeO_2 vào NR cho tính chất cơ lý như Modul định dãn (M100, M300), kháng đứt (USKD), kháng xé (USKX) và khả năng kháng lão hóa qua phân tích lão hóa nhiệt, môi trường Q-sun, nhiệt trọng lượng (TGA) cải thiện đáng kể.

Từ khóa: Cao su thiên nhiên, cerium oxide, đất hiếm, lão hóa.

1. Đặt vấn đề

Cao su thiên nhiên (NR) là một loại vật liệu polyme có độ bền cơ học cao và khả năng biến dạng đàn hồi lớn, tuy nhiên với thành phần chính là polyisopren có tỷ lệ các liên kết đôi lớn làm cho một số đặc tính của cao su tự nhiên bị suy giảm trong quá trình sử dụng như kém bền nhiệt, kém bền môi trường, dễ bị lão hóa...[1] làm cho lĩnh vực ứng dụng của nó bị hạn chế. Tuy nhiên cho đến hiện nay con người vẫn luôn muốn nghiên cứu và cải thiện những nhược điểm này của NR để tiếp tục mở rộng phạm vi ứng dụng của nó[2-3]. Bên cạnh đó, trong những năm qua các nhà khoa học ở các quốc gia trên thế giới đã và đang chú trọng nhiều đến việc nghiên cứu về các hợp chất đất hiếm cải thiện tính chất polymer[3], trong đó cerium oxid CeO_2 là một loại vật liệu đất hiếm quan trọng. Trong vật liệu hữu

cơ, cerium oxid cũng đã có một số nghiên cứu khả quan về ứng dụng loại vật liệu này nhằm tăng cường tính kháng nhiệt, kháng lão hóa của polymer như độ bền nhiệt của cao su silicon đã tăng lên khi sử dụng độn CeO_2 [4-5]. CeO_2 biến tính bằng silica được đưa vào NR latex nhằm cải thiện tính chất cao su cho thấy rằng sự có mặt của CeO_2 trong NR/ SiO_2 - CeO_2 nanocomposite giúp tăng liên kết giữa cao su và độn, giúp các hạt SiO_2 - CeO_2 nhỏ hơn phân bố hẹp, cải thiện mật độ nối ngang và cơ lý của NR/ SiO_2 - CeO_2 nanocomposite lưu hóa. Hơn nữa việc thêm CeO_2 làm tăng năng lượng hoạt động ít nhất 4.66%, cải thiện sự kháng lão hóa nhiệt-oxi hóa của nanocomposite NR/ SiO_2 - CeO_2 [6]. Tuy nhiên, nghiên cứu ứng dụng CeO_2 trong cao su chưa có nhiều tại Việt Nam. Vấn đề được đặt ra trong nghiên cứu này là cần cải thiện tính năng, đặc biệt là khả năng kháng lão hóa và bền nhiệt của

NR. Vì thế, các khảo sát ảnh hưởng của Cerium oxide đến các tính chất cơ lý, khả năng kháng lão hóa, tính bền nhiệt của NR được thực hiện, tạo tiền đề để phát triển cũng như hoàn thiện hơn các phương pháp xây dựng đơn pha chế gia cường tính chất cho NR Việt Nam.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu

Cao su thiên nhiên SVR-CV50 hàm lượng tro $\leq 0.4\%$, hàm lượng Nitơ $\leq 0.6\%$, hàm lượng chất bay hơi $\leq 0.8\%$ tại thị trường Việt Nam. Cerium oxide CeO₂-C103984-500g (hàm lượng 99,99%, kích thước hạt ~100 nm) được cung cấp bởi Công ty Cổ phần Công nghiệp Aladdin, Trung Quốc. MA-F50 Malaysia và một số hóa chất khác thuộc dạng công nghiệp có sẵn trên thị trường Việt Nam: hệ chất xúc tiến, ZnO, Acid stearic, RD, lưu huỳnh.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Quy trình chuẩn bị mẫu:

Cao su được cắt khối nhỏ và hóa chất theo đơn pha chế (trừ lưu huỳnh) được trộn hợp trong máy trộn kín với chế độ quay 40rpm, khoảng 7-8 phút. Hỗn hợp mẫu được lấy ra, tiếp tục tiến hành trộn hợp lưu huỳnh trên máy cán 2 trục khoảng 2 phút, xuất tấm mỏng để chuẩn bị cho quá trình ép mẫu theo tiêu chuẩn đo.

Các phương pháp thử nghiệm đánh giá:

- Xác định độ bền kéo theo tiêu chuẩn TCVN 4509:2013

- Xác định độ bền xé theo tiêu chuẩn TCVN 1597-1:2013

- Khảo sát sự giảm cấp cao su do nhiệt: Phép thử lão hóa ASTM G155, 70°C.

- Thử nghiệm lão hóa môi trường: Lão hóa trong môi trường máy Q-sun theo tiêu chuẩn ASTM G155, chu kỳ: 102 phút chiếu sáng, 18 phút chiếu sáng và phun nước; năng lượng 0,35W/m²/0,34nm; Bước sóng 0,34nm; Nhiệt độ: (63±2)°C (Black Panel); Thời gian: 48 giờ.

- Phân tích nhiệt trọng lượng TGA: Tốc độ gia nhiệt 10°C/ phút, vùng nhiệt độ khảo sát từ 25°C đến 900°C trong môi trường khí Nitơ.

Đơn pha chế sử dụng:

Bảng 1. Đơn công nghệ khảo sát

Nguyên liệu	Lượng sử dụng (phr)
NR	100
AS	2
ZnO	8
MA-F50	3
MBT	1
MBTS	1,5
TMTD	0,2
RD	0,5
S	2
*CeO ₂	x
*, x = 0, 2, 4, 6, 8	

3. Kết quả

3.1. Quá trình phân tán CeO₂ vào NR với sự hỗ trợ của chất hóa dẻo

Nhằm tìm kiếm điều kiện hỗ trợ sự phân tán CeO₂ vào NR, từ đó xem xét sự ảnh hưởng của CeO₂ đến tính chất của NR sau lưu hóa, chất hóa dẻo được lựa chọn trong nghiên cứu là MA-F50. Trong nội dung này, hàm lượng của CeO₂ được khảo sát thay đổi từ 0, 2, 4, 6, 8 phr, tương ứng có 05 mẫu MA-0, MA-2, MA-4, MA-6, MA-8, kết quả đo cơ tính của các mẫu được trình bày như Bảng 2.

Kết quả thử nghiệm cho thấy các mẫu thử có sử dụng CeO₂ có cơ tính cao hơn hẳn so với mẫu trắng không sử dụng CeO₂. Mẫu MA-4 hay MA-6 cho cơ tính tăng mạnh ở hàm lượng CeO₂ nhỏ 4phr hoặc 6phr: M100 tăng 3,15 lần, M300 tăng 4,15 lần, ứng suất kháng đứt tăng 1,33 lần ở 4phr và ứng suất kháng xé tăng 1.14 lần ở 6phr so với mẫu MA-0 không sử dụng có CeO₂. Điều này có được là do MA-F50 là một loại muối xà phòng của Zn²⁺ (hàm lượng 10.5%) với axit hữu cơ không no mạch thẳng (hydrocarbon dài kháng 12-24C) làm cho NR chưa lưu hóa có độ nhớt thấp, giảm năng lượng làm mềm, nên dễ dàng cho CeO₂ phân tán

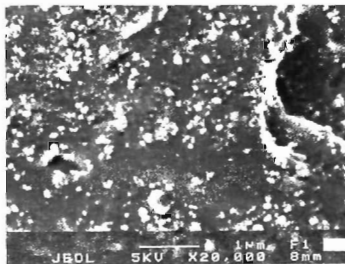
Bảng 2. Kết quả đo cơ tính mẫu có hàm lượng CeO₂ khác nhau

Mẫu	M100 (N/mm ²)	M300 (N/mm ²)	USKB (N/mm ²)	Dãn dài (%)	USIKX (N/mm)
MA-0	0,584	1,162	21,556	1.702	33,541
MA-2	1,719	3,599	26,067	894	34,565
MA-4	1,841	4,650	28,573	890	37,783
MA-6	1,732	4,821	28,451	782	38,091
MA-8	1,602	4,222	25,003	703	37,321

Hình 1: Hình thái SEM mật đứt của mẫu cao su độ phóng đại 20.000 lần



Mẫu MA-0



Mẫu MA-4

vào cao su, đồng thời các nhóm COO của MA-F50 tương tác với bề mặt CeO₂ làm giảm sự khác biệt về điện tích giữa CeO₂ với NR, tăng cường độ bền liên kết giữa đôn CeO₂ với cao su sau lưu hóa. Nghiên cứu sử dụng chất hoá dẻo nhằm tăng cường ảnh hưởng của chất gia cường đến cơ lý NR sau lưu hóa cũng đã chứng minh hiệu quả của MA-F50 trong đơn pha chế cao su [7]. Việc các ứng suất của mẫu thử tăng khi sử dụng thêm CeO₂ vào đơn pha chế chứng tỏ CeO₂ đã phân tán và có tương tác với mạch cao su, cho những hiệu quả nhất định.

Kết quả chụp SEM mẫu MA-0 và MA-4 ở độ phóng đại 20.000 lần (Hình 1) tại bề mặt đứt ngang sau khi đo cơ tính đánh giá sự phân tán của CeO₂ trong NR. Hình ảnh cho thấy mẫu không dùng CeO₂ có mật đứt mẫu khá mịn, vết gấp bề mặt đứt của cao su và một số phụ gia trong mẫu MA-0 rõ

nét, cho thấy mẫu khá mềm dẻo, độ linh động cao.

Ngược lại, ta thấy với 4phr CeO₂ mật đứt mẫu chặt chẽ hơn và có sự phân bố CeO₂ trong cao su, hình ảnh thể hiện sự sít chất, cấu trúc rắn chắc hơn. Điều này cho thấy CeO₂ đã phân tán tốt vào mạch cao su và đã có tương tác với cao su làm tăng tính chất cơ lý của mẫu có CeO₂ như số liệu cơ tính ở Bảng 1.

3.2. Ảnh hưởng của CeO₂ đến khả năng kháng lão hóa nhiệt và lão hóa trong môi trường máy Q-sun

CeO₂ được khuyến cáo có khả năng cải thiện tính kháng lão hóa nhiệt cho polymer [4-6], chính vì vậy nổi dung khảo sát khả năng kháng lão hóa của mẫu trong môi trường khác nhau cần được xem xét. Kết quả đo hệ số kháng lão hóa được thể hiện như Bảng 3, 4.

Bảng 3. Hệ số kháng lão hóa (AR) của mẫu ở các nhiệt độ 70°C với thời gian lão hóa 24h, 36h và 72h

Thời gian	MA-0	MA-2	MA-4	MA-6	MA-8
24h	-8,40	-2,76	-0,25	-4,78	-8,63
36h	-49,24	-14,62	-15,46	-16,41	-15,88
72h	-67,42	-19,82	-20,47	-27,9	-28,39

Bảng 4. Hệ số kháng lão hoá (AR) môi trường Q-sun của các mẫu thử

Thời gian (h)	MA-0	MA-2	MA-4	MA-6	MA-8
24	-50,96	-25,81	-22,99	-23,49	-26,53
48	-75,53	-33,54	-31,55	-34,45	-35,17

Khi sấy mẫu ở 70°C cơ tính đều giảm, hệ số AR âm, tuy nhiên mức độ lão hoá của mẫu có CeO₂ cải thiện rất đáng kể so với mẫu không có CeO₂. Hàm lượng CeO₂ sử dụng ở khoảng 2-6phr trong 24h sấy, cơ tính chỉ thay đổi nhỏ hơn 5%.

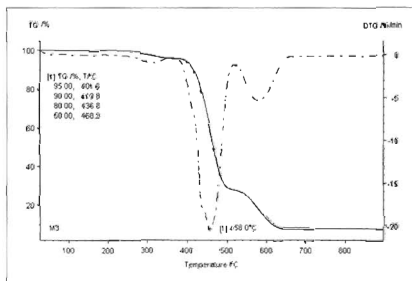
Khi đo hệ số lão hoá trong môi trường Q-sun, kết quả cũng cho thấy CeO₂ cải thiện khả năng kháng lão hoá môi trường của mẫu, giá trị tuyệt đối của AR mẫu MA-2, MA-4, MA-6 nhỏ hơn mẫu MA-0 nhiều.

Điều này có thể giải thích là do hạt CeO₂ có khả năng truyền nhiệt, hấp thụ nhiệt và hấp thụ tia sáng vùng quang phổ xanh lam hoặc tím để chuyển đổi trạng thái oxy hóa như sau: $Ce^{4+} + R^{\bullet} \rightarrow R + Ce^{3+}$ [4-5].

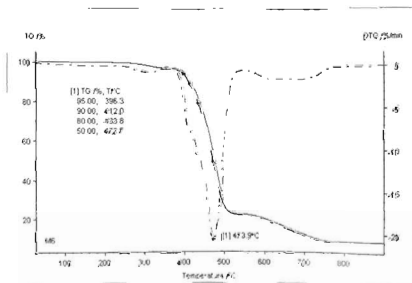
3.3. Ảnh hưởng của CeO₂ đến khả năng phân hủy nhiệt của mẫu

Để khẳng định lại ảnh hưởng của CeO₂ đến tính bền lão hóa nhiệt của mẫu, 2 mẫu được chọn phân tích TGA là MA-0 (không có CeO₂) và mẫu MA-4 (chứa 4phr CeO₂). So sánh giản đồ TGA Hình 2 và 3 ta thấy: khi có CeO₂ thì nhiệt độ phân hủy mẫu còn 50%

Hình 2: Giản đồ TGA của mẫu MA-0



Hình 3: Giản đồ TGA của mẫu MA-4



tăng từ 468,3°C lên 472,7°C; và giá trị nhiệt độ mà ở đó sự phân hủy là lớn nhất (nhiệt độ tại peak của đường vi phân nhiệt) cũng tăng và đặc biệt, khoảng nhiệt độ mà mẫu phân hủy gần như hoàn toàn tăng từ 638°C (với mẫu không sử dụng CeO₂) lên 745°C (với mẫu sử dụng 4phr CeO₂). Điều này một lần nữa chứng tỏ CeO₂ giúp mẫu bền nhiệt hơn, kết quả cũng phù hợp với phần nội dung nghiên cứu ở trên.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, sự ảnh hưởng của CeO₂ đến tính chất cơ lý và khả năng kháng lão hoá của NR đã được khảo sát. Với hàm lượng CeO₂ khác nhau (2, 4, 6, 8phr) làm tăng tính chất cơ lý

do CeO₂ được phân tán và có tương tác tạo liên kết với mạch cao su, làm cho các tính chất cơ lý của mẫu tốt hơn so với mẫu không sử dụng CeO₂. Việc khảo sát hệ số lão hoá nhiệt của mẫu ở các giá trị thời gian khác nhau, cũng như hệ số lão hoá môi trường và phân tích TGA đã chứng minh khả năng tăng cường lão hoá của CeO₂ cho cao su thiên nhiên với hàm lượng CeO₂ thích hợp sử dụng khoảng từ 2-6phr. Như vậy, ta thấy CeO₂ có tiềm năng ứng dụng trong việc cải thiện cơ tính và khả năng kháng lão hóa của NR, từ đó làm cơ sở khảo sát các đơn pha chế sản phẩm cụ thể có sử dụng CeO₂, đưa sản phẩm từ NR trở nên phong phú, chất lượng hơn ■

Lời cảm ơn:

Nghiên cứu được tài trợ bởi Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh (ĐHQG-HCM) trong khuôn khổ Đề tài mã số C2017-20-39.

TÀI LIỆU THAM KHẢO:

1. Nguyễn Hữu Trí, (2008), "Khoa học kỹ thuật công nghệ cao su thiên nhiên", NXB Trẻ.
2. Kaiqiang Luo, Guohua You, Xiuying Zhao, Ling Lu, Wencai Wang, Sizhu Wu (2019), "Synergistic effects of antioxidant and silica on enhancing thermo-oxidative resistance of natural rubber: Insights from experiments and molecular simulations", *Materials and Design*, 181, 107944, pp. 1-14.
3. Wei Zheng, Li Liu, Xiuying Zhao, Jingwei He, Ao Wang, Tung W. Chan, Sizhu Wu (2015), "Data for effects of lanthanum complex on the thermo-oxidative aging of natural rubber", *Data in Brief*, 5, pp 789-795.
4. Su Z T, Liu J, Peng Y L, Wang H R, Yin Y L (2000), "Effects of metal oxide on thermal stability of silicone rubber", *Silicone Material (in Chin.)*, 14(5), pp. 4-11.
5. Teng-fei Gan (2008), "Modification of CeO₂ and its effect on the heat-resistance of silicone rubber", *Chinese Journal of Polymer Science*, 26(4), pp. 489#494.
6. Zhang F, Lino L, Wang Yo, Wang Yu, Huang H, Li P, Peng Z, Zeng R (2016), "Reinforcement of natural rubber latex with silica modified by cerium oxide: preparation and properties", *J. Rare Earths*, 34(2), pp. 221-227.
7. Chua Wei Keong (2014), "Synthesis of Palm-Based Zinc soaps for compounding in rubber products", *Master of science, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Malaysia Kuala Lumpur*

Ngày nhận bài: 15/6/2019

Ngày phản biện đánh giá và sửa chữa: 25/6/2019

Ngày chấp nhận đăng bài: 5/7/2019