

CHẾ TẠO BIOCOMPOSITE TRÊN CƠ SỞ CAO SU THIÊN NHIÊN/TINH BỘT SỮ DỤNG CHẤT TRỢ TƯƠNG HỢP CAO SU EPOXY HÓA

Nguyễn Đăng Mão, Trần Duy Thành, Nguyễn Thị Kim Ngân, Hà Thúc Chí Nhân, Hà Thúc Huy

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 05 tháng 04 năm 2012, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 23 tháng 10 năm 2012)

TÓM TẮT: Cao su tự nhiên (NR) chứa khoảng 60% là cis -1,4 Poly isoprene, là nguồn nguyên liệu có thể tái tạo. NR có nhiều ưu điểm nổi bật như độ đàn hồi cao, độ bền kéo giãn cao và dễ gia công. Để cải thiện các tính chất cho cao su, các chất độn tăng cường cho cao su được nghiên cứu như than đen, đất sét và silica. Hiện nay tinh bột nhiệt dẻo (TPS) là một trong những chất độn đang được quan tâm vì tính thân thiện môi trường, khối lượng dồi dào, có thể tái tạo và giá thành thấp. Vấn đề cần quan tâm khi đưa tinh bột vào cao su là khả năng tương hợp giữa các loại polyme với nhau. Do đó trong nghiên cứu này chúng tôi đã sử dụng cao su epoxy hóa (ENR) như một giải pháp để cải thiện độ tương hợp giữa NR và TPS. Cao su epoxy hóa được tổng hợp trong phòng thí nghiệm với hàm lượng epoxy hóa đạt 50% được sử dụng như một tác nhân trợ tương hợp, cải thiện tương tác bề mặt pha trong quá trình trộn NR và TPS bằng máy trộn Haake Rheomix 600 theo các tỷ lệ khối lượng nhất định. Các phương pháp phân tích hình thái cấu trúc và tính chất như XRD, SEM, TGA, đo độ trương và đo tính chất cơ lý đã được tiến hành. Kết quả cho thấy, với 15%wt ENR sử dụng trong hỗn hợp NR/TPS (70/30) tính chất của vật liệu được cải thiện rõ rệt.

Từ khóa: cao su tự nhiên, tinh bột, composit

MỞ ĐẦU

Trong nhiều thập kỷ qua, than đen đã trở thành loại chất độn có tính gia cường quan trọng, được sử dụng phổ biến trong ngành công nghiệp cao su. Tuy nhiên loại chất độn này vẫn tồn tại nhược điểm khó khắc phục, đó là tạo màu cho sản phẩm. Chính điều này đã hạn chế ứng dụng của sản phẩm cao su gia cường than đen. Để khắc phục hạn chế này và mở rộng ứng dụng các sản phẩm cao su, nhiều nghiên cứu đã tiến hành để tìm ra loại chất độn mới đóng vai trò thay thế hiệu quả cho than đen. Một vài chất độn cải thiện được nhược điểm của than đen đã được tìm ra bao gồm đất sét, cao lanh, silica và

canxi cacbonat [1-6]. Chúng được sử dụng rộng rãi gia cường cho cao su nhưng khả năng cải thiện tính chất cho cao su không bằng than đen. Tinh bột là một trong những polyme tự nhiên có khả năng phân hủy sinh học, giá thành rẻ, nguồn nguyên liệu dồi dào và có thể tái tạo, ... Điều này hứa hẹn cho các nghiên cứu về vật liệu thân thiện môi trường trên nền tinh bột với cao su [7-12]. Tuy nhiên, tinh bột rất khó gia công ở điều kiện nhiệt độ cao và việc thêm tinh bột vào cao su khó cải thiện được tính chất cao su do tách pha [13].

Trong nghiên cứu này, tinh bột sẽ được sử dụng làm chất độn cho cao su tự nhiên để tổng

hợp vật liệu composit mới với các tỷ lệ khác nhau. ENR được đưa vào composit để cải thiện sự tương hợp của hai thành phần cao su và tinh bột. ENR vừa tương hợp với tinh bột, vừa tương hợp với cao su, nên đóng vai trò quan trọng trong sự tương tác bề mặt hai pha tinh bột và cao su. Các mẫu composit đã được kiểm tra hình thái, độ kết tinh, độ trương trong nước và trong toluen, tính chất cơ lý và tính chất nhiệt.

VẬT LIỆU – PHƯƠNG PHÁP

Vật liệu

Latex cao su tự nhiên (DRC = 60; DRC là khối lượng cao su khô trong 100 g latex) mua tại công ty Vạn Thành (Việt Nam); tinh bột sắn có nguồn gốc từ nhà máy sản xuất tinh bột Tây Ninh (Việt Nam); các tác nhân dùng để lưu hóa có nguồn từ Trung Tâm Kỹ thuật Cao su Và Chất dẻo (Việt Nam); hydrogen peroxid (35%) và Axit Formic (85%) là sản phẩm của công ty Tianjin Camel Imp & Exp (Trung Quốc); CaCl_2 của công ty Tianjin Flourish Chemical (Trung Quốc).

Phương pháp

Tổng hợp cao su epoxy hóa

Latex cao su epoxy hóa (ENR) được tổng hợp từ latex cao su thiên nhiên bằng phương pháp *in situ*. Ban đầu latex cao su thiên nhiên được ổn định bởi Arkopal và chất chống tạo bọt ở 60°C để ngăn chặn quá trình gel hóa. Ammoniac được loại bỏ trong 4 giờ để đạt được giá trị pH = 7. Tiếp theo, cao su được

epoxy hóa bằng hỗn hợp axit formic và hydrogen peroxide với tỷ lệ khối lượng HCOOH/DRC là 0.2/1 và $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DRC}$ là 0,8/1. Quá trình bắt đầu bằng cách hạ nhiệt độ hệ phản ứng xuống dưới 10°C , sau đó vừa khuấy vừa nhỏ từ từ hydrogen peroxide vào hệ trong 30 phút, cũng làm tương tự như vậy với axit formic trong 30 phút tiếp theo. Sau khi đã cho hydrogen peroxide và axit formic, nâng nhiệt độ của hệ lên từ từ đạt đến giá trị 65°C . Hệ được khuấy và duy trì nhiệt độ này trong 10 giờ để phản ứng epoxy hóa xảy ra. Khi kết thúc phản ứng, dung dịch được đưa về nhiệt độ phòng và trung hòa lượng axit dư bằng dung dịch natri cacbonat 10% (pH = 7). Từ đó thu được latex ENR 50%.

Chế tạo composit TPS/NR

Tinh bột được hóa dẻo bằng cách hòa thành dung dịch 8% trong 30 phút ở 80°C . Sau đó, NR và ENR được thêm từ từ vào, hỗn hợp được khuấy trong 30 phút ở nhiệt độ phòng và đông tụ bằng dung dịch CaCl_2 10%. Chất rắn sau khi đông tụ được sấy khô trong môi trường chân không trong 24 h, ở 70°C . Sản phẩm sấy khô được trộn với các thành phần lưu hóa trên máy trộn Hakee Rheomix 600 trong 15 phút ở 50°C . Thành phần lưu hóa của hỗn hợp được cho trong Bảng 1. Sau đó, mẫu composit được ép lưu hóa ở 160°C , áp suất ép 60 bar trong 30 phút. Mẫu sau khi lưu hóa được để ổn định trong desiccators 24h rồi đem đo tính chất cơ lý.

Bảng 1. Thành phần lưu hóa của composit NR/tinh bột

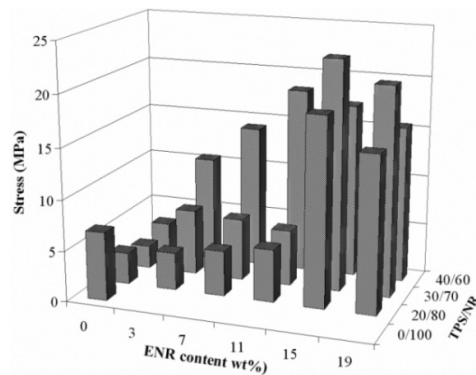
Tên chất	Thành phần (%)
NR	100
ZnO ₂	5
Lưu huỳnh	2
Axit stearic	1
Chất xúc tiến (M)	1
Chất phòng lão	1

KẾT QUẢ - THẢO LUẬN

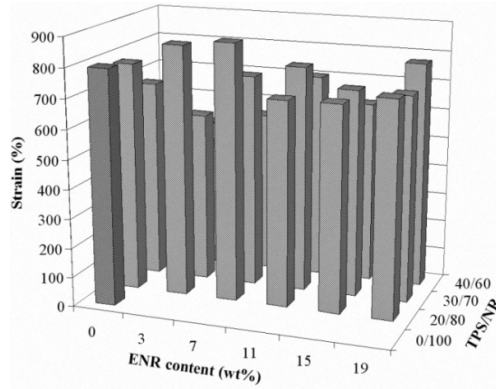
Khảo sát tính chất cơ lý của composit

Từ Hình 1 cho đến Hình 4 cho thấy ảnh hưởng của chất trợ tương hợp ENR lên độ bền kéo của các mẫu composit ở 3 tỷ lệ TPS/NR 20/80, 30/70 và 40/60. Khi hàm lượng TPS tăng, độ bền kéo, modun và độ cứng tăng, đồng thời độ giãn dài giảm. Những tính chất này đạt giá trị tương đối tốt ở tỷ lệ TPS/NR là 30/70. Khi hàm lượng chất trợ tương hợp thay đổi, độ bền kéo và modun được cải thiện và đạt giá trị tốt nhất ở 15%wt của ENR. Thông thường, tinh

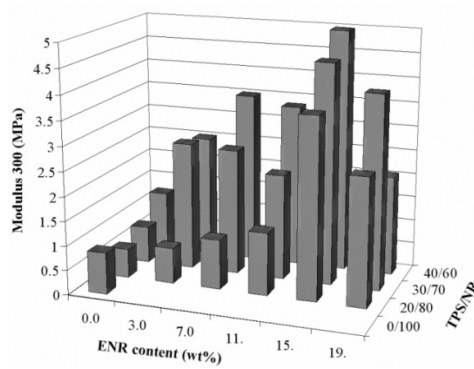
bột và cao su không tương hợp, tuy nhiên với sự có mặt của ENR đã giúp giải quyết vấn đề này. Những kết quả trên có thể giải thích dựa vào cấu trúc của ENR. ENR có chứa hai loại nhóm chức, nhóm epoxy và nối đôi còn lại. Trong quá trình trộn TPS, NR và ENR ở nhiệt độ cao thì nhóm epoxy của ENR sẽ phản ứng với nhóm hydroxyl của tinh bột, và nối đôi sẽ tham gia vào quá trình khâu mạng cùng với NR. Các kết quả đạt được chứng tỏ ENR đã đóng vai trò làm cầu nối hóa học rất tốt cho sự tương tác của cao su và tinh bột.



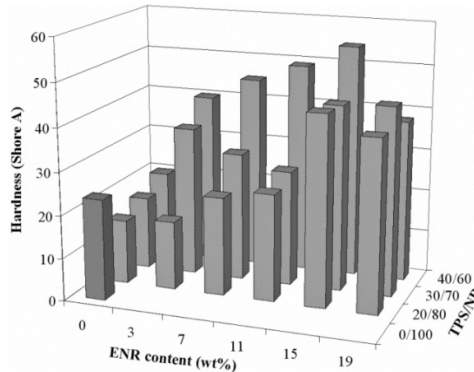
Hình 1. Ứng suất của composit TPS/NR ở các hàm lượng ENR khác nhau



Hình 2. Biến dạng của composit TPS/NR ở các hàm lượng ENR khác nhau



Hình 3. Modul 300 của composit TPS/NR ở các hàm lượng ENR khác nhau

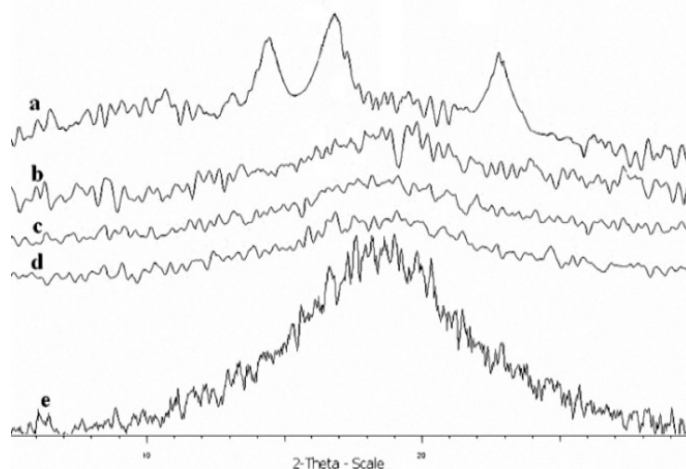


Hình 4. Độ cứng của composit TPS/NR ở các hàm lượng ENR khác nhau

Hình thái cấu trúc của vật liệu compozit (TPS/NR)

Phổ nhiễu xạ tia X của tinh bột và compozit TPS/NR được thể hiện như trong hình 5. Hình 5a cho thấy các mũi xuất hiện ở $2\theta = 15.2^\circ$, 17.3° , và 23° là đặc trưng cho cấu trúc kết tinh

của tinh bột. Trong khi đó ở Hình 5e, một mũi ở $2\theta = 18^\circ$ cho thấy cấu trúc kết tinh của cao su. Khi tinh bột được thêm vào trong NR ở các tỷ lệ lần lượt là 20/80, 30/70 và 40/60 thì các mũi đặc trưng của tinh bột và cao su hầu như biến mất như trong Hình 5b, 5c và 5d.

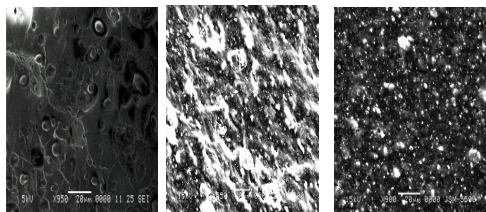


Hình 5. Đồ thị XRD của tinh bột và compozit: (a) tinh bột tự nhiên; (b) TPS/NR/ENR (40/60/15), (c) TPS/NR/ENR (30/70/15), (d) TPS/NR/ENR (20/80/15), (e) NR

Như vậy sau khi trộn nóng chảy giữa TPS và NR có sử dụng chất tương hợp ENR, cấu trúc kết tinh của TPS và NR đã bị phá vỡ làm cho các mũi nhiễu xạ đặc trưng biến mất (Hình 5b, 5c và 5d), chứng tỏ sự tồn tại của ENR như một chất trợ tương hợp đã làm tăng khả năng phân tán của TPS vào NR dẫn đến phá vỡ cấu trúc kết tinh của tinh bột và cao su trong quá trình gia công ở nhiệt độ cao. Điều này chỉ ra rằng tinh bột phân tán vào cao su ở trạng thái vô định hình. Để chắc chắn hơn, chúng tôi tiến hành khảo sát hình thái cấu trúc của compozit thông qua ảnh SEM.

Như được thể hiện trong Hình 6 với các tỷ lệ TPS/NR, tinh bột phân tán vào trong cao su ở

nhiều kích thước hạt khác nhau khoảng $1\mu\text{m} - 5\mu\text{m}$. Bề mặt mẫu không đồng nhất, có sự kết tụ của các hạt tinh bột và tạo ra cấu trúc hạt lớn hơn có dạng hình cầu hay đa giác. Điều này có thể giải thích là khi sử dụng ENR đã có hiệu quả làm tăng khả năng phân tán TPS vào nhựa nền NR, nhưng do bản chất khác nhau giữa hai loại polyme này nên vẫn có sự co cụm của thành phần tinh bột ở một mức độ nhất định trong pha nền NR.

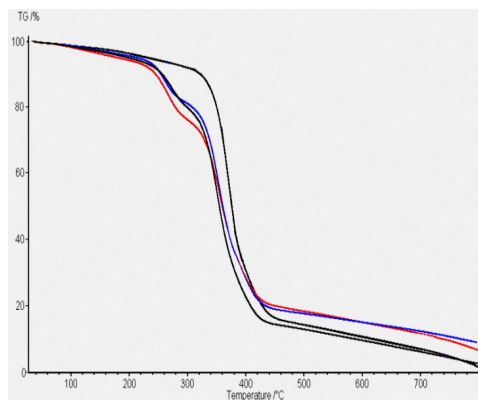


Hình 6. Ảnh SEM của các composít: (a) TPS/NR/ENR (40/60/15); (b) TPS/NR/ENR (30/70/15); (c) TPS/NR/ENR (20/80/15).

Tính chất nhiệt của composít TPS/NR

Nhiệt phân hủy của mẫu NR và các mẫu composít TPS/NR/ENR (40/60/15), TPS/NR/ENR (70/30/15) and TPS/NR/ENR (80/20/15) được thể hiện trong Hình 7. Mẫu

NR bắt đầu phân hủy ở 347°C và chỉ xảy ra ở một bước duy nhất. Trong khi đó, các mẫu composít có hai giai đoạn phân hủy rõ rệt. Sự khác nhau này là do thành phần TPS tồn tại trong các mẫu composít.



Hình 7. Giải đồ TGA của các composít: (a) TPS/NR/ENR (40/60/15), (b) TPS/NR/ENR (70/30/15), (c) TPS/NR/ENR (80/20/15).

Sự tồn tại của tinh bột làm cho nhiệt bắt đầu phân hủy của các mẫu composít xảy ra sớm hơn mẫu NR. Giai đoạn thứ nhất đặc trưng cho sự phân hủy của tinh bột và giai đoạn thứ hai đặc trưng cho sự phân hủy của NR. Tuy nhiên trước đó đã có sự giảm khối lượng mẫu xảy ra ở 80°C. Đây có thể là sự bay hơi của nước có sẵn trong tinh bột. Nhiệt phân hủy ở giai đoạn thứ hai của các mẫu composít TPS/NR/ENR (80/20/15), TPS/NR/ENR (70/30/15) và

TPS/NR/ENR (40/60/15) lần lượt là 347°C, 349°C và 350°C. Những giá trị nhiệt độ này không khác nhau đáng kể. Nên ở giai đoạn này, tinh bột hầu như không ảnh hưởng đến sự ổn định nhiệt của các composít.

Như vậy, việc thêm tinh bột vào cao su sẽ ảnh hưởng không tốt đến độ bền nhiệt của cao su. Do trong cấu trúc của tinh bột có chứa các nhóm chức khác nhau như OH, COOH và COOR, trong cấu trúc của ENR có các nhóm

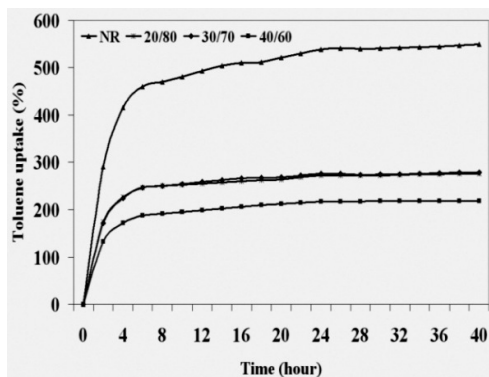
epoxy và nổi đôi. Ở nhiệt độ cao, một phần trong chúng sẽ tách ra và bay hơi. Bên cạnh đó, các gốc tự do sẽ hình thành từ những nhóm chức có sẵn và xúc tác cho sự phân hủy của mạch carbon.

Khả năng hấp thụ dung môi của các TPS/NR compozit

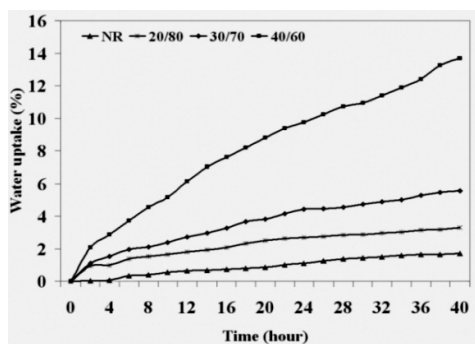
Phần trăm hấp thụ nước (%WT) và phần trăm hấp thụ toluen (%TU) được tính dựa vào công thức sau:

$$\%WT (\%TU) = \frac{(m_t - m_0) \times 100}{m_0}$$

Trong đó, m_t là khối lượng của mẫu sau thời gian (t) nhúng trong dung môi, m_0 là khối lượng ban đầu của mẫu khi chưa ngâm.



Hình 8. Khả năng hấp thụ toluen của NR và compozit TPS/NR theo thời gian



Hình 9. Khả năng hấp thụ nước của NR và compozit TPS/NR theo thời gian

Khả năng hấp thụ toluen của compozit phụ thuộc và hàm lượng của tinh bột trong vật liệu (Hình 8). Mẫu NR tăng lên 549,1% sau 40 h và giá trị này cao hơn của các mẫu compozit. Sự tồn tại của TPS trong hỗn hợp làm tăng bản chất kỵ toluen của vật liệu. Bên cạnh đó, sự có

mặt của ENR đã hỗ trợ sự phân tán của TPS trong NR làm đặc tính kỵ toluen của vật liệu cũng tăng lên đáng kể.

Trong khi đó, như được mô tả trong Hình 9 các mẫu compozit tăng khả năng hấp thụ nước khi hàm lượng tinh bột tăng. Sự tồn tại của

chất độn ưa nước như TPS với hàm lượng cao, tạo điều kiện cho vật liệu hấp thụ nước dễ dàng. Do tinh bột có chứa các nhóm chức phân cực và ưa nước. Những nhóm chức này sẽ tạo liên kết hydro với các phân tử nước và làm tăng độ trương của vật liệu.

KẾT LUẬN

Hỗn hợp của TPS/NR/ENR được chế tạo từ phương pháp trộn nóng chảy trong máy trộn

Haake Rheomix 600 đã cải thiện được sự phân tán của TPS trong nhựa nền NR để đạt được trạng thái đồng nhất. Tuy nhiên, việc thêm TPS đã bị giới hạn bởi TPS không tương hợp với cao su. Do đó, với sự có mặt của ENR đóng vai trò như một chất tạo cầu đã cải thiện độ tương hợp giữa TPS và NR trở nên tốt hơn. Tính chất của hỗn hợp TPS/NR được cải thiện tốt nhất ở tỉ lệ 30/70 với hàm lượng ENR thêm vào là 15%wt.

SYNTHESIS NEW BIOCOMPOSITGE OF STARCH/NATURAL RUBBER BY USING EPOXIDIZED RUBBER AS A COMPATIBILIZER

Nguyen Dang Mao, Tran Duy Thanh, Nguyen Thi Kim Ngan, Ha Thuc Chi Nhan, Ha Thuc Huy

University of Science, VNU-HCM

ABSTRACT: *The main component of Natural rubber (NR) is cis-1,4-poly isoprene a renewable natural elastomer produced from the latex of rubber tree. NR has many excellent properties, such as outstanding resilience, high strength, tear resistance and good process ability. Therefore, it is compounded with various chemicals and fillers like carbon black, clay, silica in suitable high concentration to achieve wide range properties having many applications in industries. However, as many synthetic polymers, NR needs a lot of time to be degraded and using carbon black as a filler could cause pollution and gives to the rubber a black color that has a significantly negative effect on products. The aim of the present work was to study the mechanical properties of bio based materials from thermoplastic starch (TPS), natural rubber and epoxidized natural rubber (ENR) used as a compatibilizer. The TPS/NR material was prepared by blending the plasticized starch with natural rubber latex and ENR in a Haake Rheomix 600 mixer. The morphology, mechanical and thermal properties of the material was investigated. The results show that the crystal structure of blend disappeared and thermal stability of material was not improved. Material had the best mechanical properties at TPS/NR ratio 30/70 with ENR content 15%wt.*

Keywords: *Rubber, starch, composite.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. F.M. Helaly, S.M. El-Sawy, M.A. Abdel-Ghaffar, Physico-Mechanical Properties of Styrene-Butadiene Rubber (SBR) Filled with Egyptian Kaolin, *Journal of Elastomers and Plastics*, 26, 335-346 (1994).
- [2]. S. D. Li, Z. Peng, L. X. Kong, J. P. Zhong, Thermal degradation kinetics and morphology of natural rubber/silicane composites, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 6, 541–546 (2006).
- [3]. B.T. Poh, C.E. Chew, Effect of Kaolin on Adhesion Property of Epoxidized Natural Rubber-based Pressure-sensitive Adhesive Using Gum Rosin as the Tackifier, *Journal of Elastomers and Plastics*, 41, 447- 456 (2009).
- [4]. L. Q. Zhang, Y. Z. Wang, Y. Q. Wang, Y. Sui, D. S. Yu, Morphology and mechanical properties of clay/styrene-butadiene rubber nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 78, 1873–1878 (2000).
- [5]. Y. Z. Wang, L. Q. Zhang, C. H. Tang, D. S. Yu, Preparation and characterization of rubber clay nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 78, 1879–1883 (2000).
- [6]. CZ. Gao, Y. Dong, H. J. Zhang, J. M. Zhang, Utilization of distiller waste and residual mother liquor to prepare precipitated calcium carbonate, *Journal of Cleaner Production*, 15, 1419–1425 (2007).
- [7]. Z.F. Wang, Z. Peng, S.D. Li, H. Lin, K.X. Zhang, X.D. She, X. Fu, The impact of esterification on the properties of starch/natural rubber composite, *Composites Science and Technology*, 69, 1797–1803 (2000).
- [8]. A.J.F. Carvalhoa, A.E. Jobb, N. Alves, A.A.S. Curveloa, A. Gandini, Thermo plastic starch/natural rubber blends, *Carbohydrate Polymers*, 53, 95–99 (2003).
- [9]. Y.P. Wu, Q. Qi, G.H. Liang, L.Q.Zhang, As strategy to prepare high performance starch/rubber composites: Insitu modification during latex compounding process, *Carbohydrate Polymers*, 65, 109–113 (2006).
- [10]. C. Liu, Y. Shao, D. Jia, Chemically modified starch reinforced natural rubber composites, *Polymer*, 49, 2176–2181 (2008).
- [11]. H. Angellier, S. M. Boisseau, A. Dufresne, Mechanical Properties of Waxy Maize Starch Nanocrystal Reinforced Natural Rubber, *Macromolecules*, 38, 9161- 9170 (2005).
- [12]. H. Angellier, S. M. Boisseau, A. Dufresne, Processing and Structural Properties of Waxy Maize Starch Nanocrystals Reinforced Natural Rubber, *Macromolecules*, 38, 3783-3792 (2005).

[13]. The Goodyear Tire & Rubber company,
Preparation of starch reinforced rubber

and use there of in tires, USP at
7156137, (2007).