

Nghiên cứu khả năng chống bức xạ nhiệt ẩm của lớp phủ dung dịch nano đối với cao su thiên nhiên

Nguyễn Mạnh Tường, Ngô Văn Hoàn, Nguyễn Thị Hòa,
Nguyễn Văn Cảnh, Hồ Ngọc Minh*

Viện Hóa học - Vật liệu/ Viện Khoa học và Công nghệ quân sự, 17 Hoàng Sâm, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam.

*Email: minhquang8188@yahoo.com

Nhận bài: 04/7/2024; Hoàn thiện: 22/7/2024; Chấp nhận đăng: 12/8/2024; Xuất bản: 25/8/2024.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.97.2024.90-95>

TÓM TẮT

Vật liệu cao su thường bị phá hủy và giảm độ bền bởi tác động của môi trường có các tác nhân như ozon, oxy, nhiệt, tia UV,... Bài báo này đã nghiên cứu khả năng chống lão hóa của lớp phủ nano DDN-01 đối với cao su thiên nhiên dưới tác động bức xạ nhiệt ẩm trong điều kiện gia tốc. Dưới sự bảo vệ của lớp phủ, sau 20 chu kỳ gia tốc bức xạ-nhiệt ẩm độ bền kéo của cao su duy trì cao hơn 84% và giữ được cấu trúc bề mặt ổn định. Nghiên cứu này mở ra khả năng ứng dụng rộng lớn của dung dịch nano trong việc bảo vệ và nâng cao độ bền của các loại vật liệu cao su và phi kim loại.

Từ khoá: Lớp phủ nano; Cao su thiên nhiên; Lão hoá UV; Độ bền cơ học; Cấu trúc bề mặt.

1. MỞ ĐẦU

Hiện nay, máy móc, vũ khí trang bị (VKTB) kỹ thuật quân sự trên thế giới nói chung và của Việt nam nói riêng đều bị xuống cấp do tác động của môi trường. Các vật liệu phi kim loại chiếm một khối lượng lớn cấu thành các VKTB quân sự, và chịu ảnh hưởng của môi trường dẫn đến sự lão hóa diễn ra nhanh. Đặc biệt với nước ta có khí hậu nhiệt đới nóng ẩm, mưa nhiều, bức xạ nhiệt lớn, tốc độ phát triển của vi sinh vật nhanh, gió biển mang hơi muối mặn cao, cho nên vấn đề bảo quản VKTB càng cần thiết hơn bao giờ hết.

Các tác nhân gây lão hóa vật liệu phi kim loại bao gồm: oxy, nhiệt độ, ozon, ánh sáng (UV), bức xạ ion, sự tương tác các ion kim loại Me^{+x} , sự tương tác cơ học, tác động của vi sinh vật [1-2]. Trong môi trường nhiệt ẩm, bức xạ UV có thể cắt đứt các liên kết trong chuỗi polyme, tạo ra các gốc tự do khơi mào cho phản ứng phá hủy vật liệu phi kim loại. Do vậy, trong môi trường này vật liệu bị phân hủy nhiều hơn. Độ ẩm cũng là môi trường thuận lợi cho sự phát triển của vi sinh vật. Khi có sự tác động của các loại nấm mốc vật liệu bị thay đổi màu sắc và có thể trở thành trung tâm phát tán mầm bệnh.

Có ba phương pháp chính thường được sử dụng để bảo vệ vật liệu khỏi sự lão hoá là phương pháp thụ động, phương pháp cách ly và phương pháp tạo lớp phủ bảo vệ [3-5]. Đối với VKTBQS, phương pháp tạo lớp phủ bảo vệ đang là phương án có triển vọng được sử dụng nhiều nhất vì dễ sử dụng, hiệu quả bảo quản cao, và ứng dụng được trong nhiều điều kiện bảo quản thực tế. Phương pháp này tạo lớp phủ bảo vệ lên bề mặt vật liệu có tác dụng hấp thụ UV, ngăn cản vật liệu tiếp xúc với oxy, ozon, hơi nước,... ngăn ngừa và kìm hãm sự phát triển của vi sinh vật do đó nó nâng cao khả năng chống lão hóa của vật liệu.

Trong nghiên cứu trước N. M. Tường và cộng sự đã chế tạo thành công dung dịch nano ứng dụng trong bảo quản lớp cao su. Kết quả đã chỉ ra rằng lớp phủ trên cơ sở dung dịch nano có khả năng làm chậm quá trình lão hóa của vật liệu cao su [5]. Tác giả Đ. Đ. Trung và cộng sự đã nghiên cứu khả năng bảo vệ của lớp phủ của dung dịch nanoprotech super insulation do Nga sản xuất đối với các loại vật liệu cao su, nhựa PE và nhựa PVC. Kết quả là sử dụng lớp phủ có tác dụng hạn chế được sự suy giảm độ bền của vật liệu. Các kết quả nghiên cứu trước đây đã bước đầu chứng minh được khả năng bảo vệ vật liệu của dung dịch nano.

Bài báo này tập trung vào một số kết quả nghiên cứu, đánh giá làm rõ khả năng bảo vệ của dung dịch nano DDN-01 chống lại tác động lão hoá của tia UV và nhiệt ẩm đối với cao su thiên nhiên.

2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất

Dung dịch nano DDN-01, do Viện Hóa học - Vật liệu chế tạo với các thông số: Dạng lỏng, màu đen: Độ nhớt động học ở 40 °C, cP: 5,2; Hàm lượng chất không bay hơi: 11,52%. Thành phần chính gồm: Polyvinyl alcohol - PVA (~3%), Silicol biến tính (~2%), Nano Ag (~100 ppm), Nano TiO₂ (~2,5%), GO (~2,0%) và CNT (~1,5%). Tầm cao su thiên nhiên đã lưu hoá màu xanh. Etanol >99,0%, AR, Trung Quốc.

2.2. Thực nghiệm

2.2.1. Chế tạo mẫu cao su: Đơn công nghệ chế tạo mẫu cao su gồm:

Cao su thiên nhiên SVR-3L: 100 phr; ZnO: 5 phr; axit stearic: 0,5 phr; Lưu huỳnh: 2,5 phr; bột màu 1,0 phr, xúc tiến 2-mercaptobenzothiazole: 0,9 phr. Cao su và các hoá chất được hỗn luyện trong máy trộn kín, sau đó thêm lưu huỳnh, xúc tiến trên máy trộn hờ 3 trục rồi tiến hành xuất tấm. Tấm cao su mẫu được ép lưu hoá tại điều kiện nhiệt độ 150 °C, thời gian 300 giây, áp lực 15 MPa. Sau lưu hoá, cao su được để ổn định tại nhiệt độ phòng trong 48 giờ mới thực hiện các nghiên cứu tiếp theo.

2.2.2. Phủ dung dịch nano

Dung dịch nano DDN-01 được phủ lên bề mặt cao su bằng phương pháp quét, cân chính xác 1,0 g DDN-01 lên tấm cao su kích thước 200 × 100 × 3 mm dùng chổi lông mịn dàn đều lên toàn bộ bề mặt, để khô hoàn toàn trong 60 phút sau đó tiếp tục phủ lớp thứ 2 với định lượng như trên. Để tấm cao su khô hoàn toàn trong 24 giờ mới đem thử nghiệm.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

2.3.1. Phương pháp đánh giá đặc tính hóa lý

Xác định cấu trúc của mẫu cao su trước và sau khi lão hoá bằng phổ FT-IR, trên máy TENSOR II (Brucker), dải bước sóng đo từ 500 đến 4000 cm⁻¹. Bề mặt mẫu cao su trước và sau khi gia tốc được kiểm tra trên kính hiển vi điện tử quét, thực hiện trên máy JEM1010 (JEOL, Nhật Bản), điện áp 5 kV. Độ bền kéo đứt độ dẫn dài khi đứt, độ dẫn dư của mẫu được xác định theo TCVN 4509:2003, thực hiện trên máy Zwick (Đức).

2.3.2. Thử nghiệm gia tốc bức xạ-nhiệt ẩm đánh giá độ bền môi trường

Thử nghiệm bức xạ-nhiệt ẩm theo tiêu chuẩn ASTM D4587-11, với thiết bị thử bức xạ UC327-2 đèn huỳnh quang UVB-313(Mỹ), thiết bị nóng ẩm MYTRON (Tiệp Khắc) điều kiện thử nghiệm như sau:

+ Chế độ chiếu tia tử ngoại: Nhiệt độ buồng thử nghiệm: 60 ± 2 °C. Độ ẩm: 70%. Công suất đèn; 15 w/m². Thời gian chiếu: 8 giờ.

+ Chế độ nhiệt ẩm: Nhiệt độ: 50 ± 2 °C. Độ ẩm: 98 ± 2%. Thời gian để mẫu: 4 giờ.

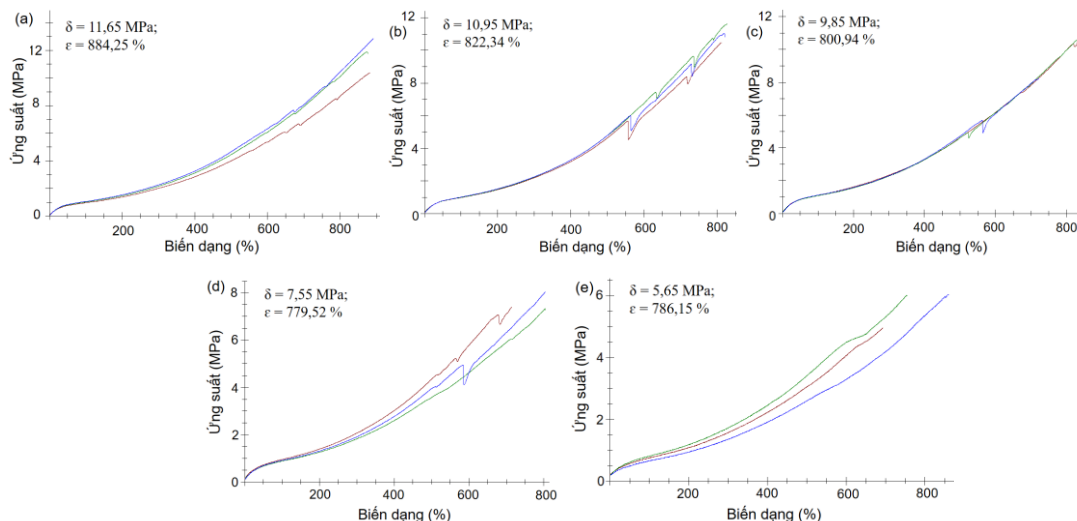
Mỗi chu kỳ thử nghiệm 12 giờ, sau đó lấy mẫu đem kiểm tra sự thay đổi bề mặt và suy giảm tính năng cơ học.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của lớp phủ nano đến độ bền cơ học của cao su

Để khảo sát ảnh hưởng của lớp phủ nano đến độ bền cơ học của cao su thiên nhiên, đã tiến hành thử nghiệm gia tốc bức xạ-nhiệt ẩm của mẫu có và không có lớp phủ nano, thời gian thử nghiệm 20 chu kỳ, sau đó đem kiểm tra lại độ bền kéo đứt. Kết quả trình bày tại hình 1. Kết quả cho thấy, ban đầu mẫu cao su có độ bền kéo và độ dẫn dài khá tốt 11,65 MPa, 884,25% với các mẫu có phủ

dung dịch nano DDN-01 sau 10 chu kỳ lão hoá độ bền kéo suy giảm còn 10,95 MPa độ dẫn dài 822,34% tương ứng với hệ số lão hoá là 0,94%; sau 20 chu kỳ độ bền kéo suy giảm còn 9,85 MPa độ dẫn dài 800,94% tương ứng với hệ số lão hoá là 0,85%. Đối với các mẫu không phủ dung dịch nano sau 10 chu kỳ lão hoá độ bền kéo suy giảm còn 7,55 MPa độ dẫn dài 779,52% tương ứng với hệ số lão hoá là 0,65%; sau 20 chu kỳ độ bền kéo suy giảm còn 5,65 MPa độ dẫn dài 786,15% tương ứng với hệ số lão hoá là 0,49%.



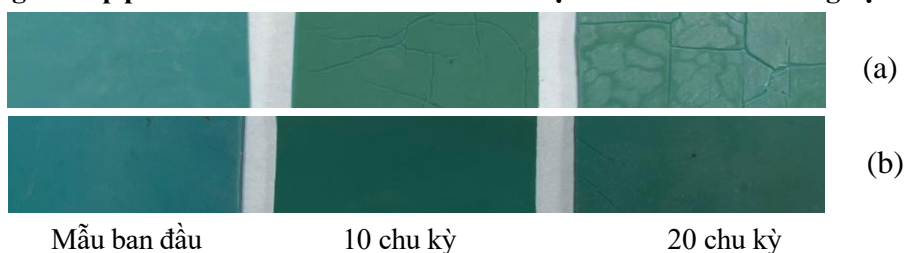
Hình 1. Giảm độ bền kéo, độ dẫn dài của các mẫu cao su có và không phủ dung dịch nano DDN-01 sau 10, 20 chu kỳ lão hoá.

(a) Mẫu đối chứng; (b) mẫu có phủ nano sau 10 chu kỳ; (c) mẫu có phủ nano sau 20 chu kỳ; (d) mẫu không phủ nano sau 10 chu kỳ; (e) mẫu không phủ nano sau 20 chu kỳ.

Như vậy, với các mẫu không phủ nano quá trình thử nghiệm lão hoá uv-con làm suy giảm nghiêm trọng độ bền kéo đứt của mẫu, sau 20 chu kỳ thử độ bền kéo còn 48,57% so với mẫu ban đầu, với các mẫu có phủ nano độ bền kéo giảm chậm hơn khá nhiều sau 10 chu kỳ độ bền kéo duy trì còn 94,05%, sau 20 chu kỳ độ bền kéo còn 84,6%. Việc sử dụng dung dịch nano có tác dụng ngăn cản sự xâm nhập của bức xạ tử ngoại và hơi ẩm có tác dụng phá huỷ cao su trên bề mặt thông qua tác dụng của nano TiO_2 , GO và CNT có khả năng hấp thụ và chuyển hoá tia UV ngăn cản việc hình thành các gốc tự do gây đứt gãy liên kết trong mạch polyisoprene [6-7], từ đó nâng cao độ bền của vật liệu.

Độ dẫn dài của mẫu có và không phủ nano suy giảm không nhiều so với mẫu ban đầu do quá trình lão hoá UV-CON phá huỷ xảy ra chủ yếu trên bề mặt cao su, độ xuyên sâu của tia UV yếu nên phần cao su phía dưới bị phá huỷ chậm còn phần cao su mặt sau không tiếp xúc với UV không bị phá huỷ nên vẫn duy trì được độ dẫn dài khá tốt cho mẫu.

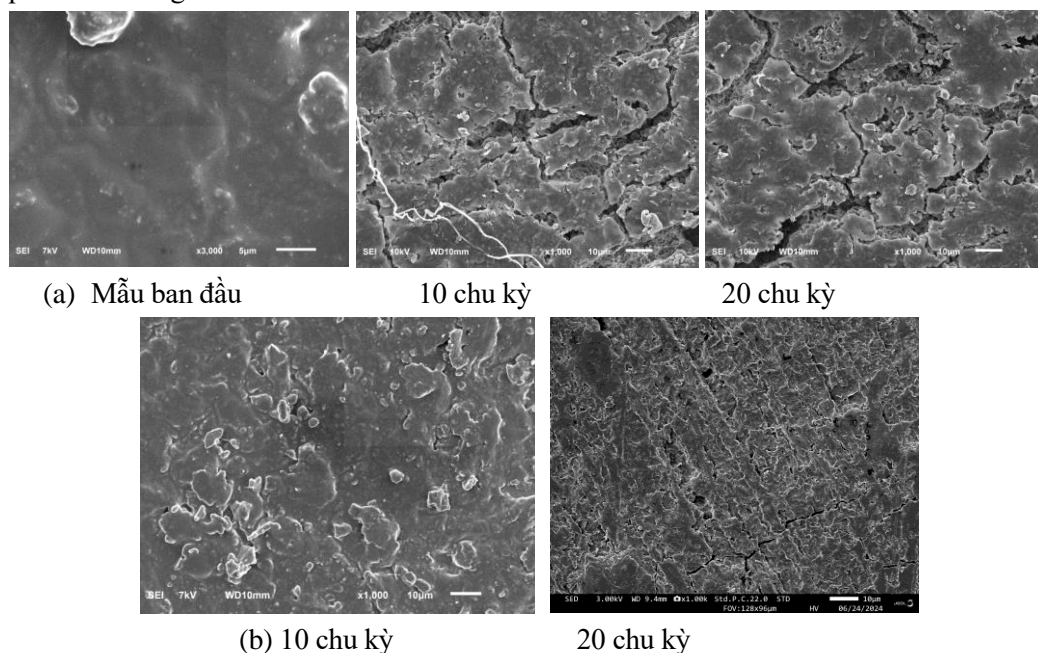
3.2. Ảnh hưởng của lớp phủ nano tới hình thái cấu trúc bề mặt mẫu cao su khi thử nghiệm lão hoá



Hình 2. Sự biến đổi hình thái bề mặt cao su không phủ (a) có phủ dung dịch nano (b) sau khi lão hoá UV.

Quan sát sự thay đổi trạng thái bề mặt của các mẫu cao su trước và sau khi thử nghiệm gia tốc UV-CON tại hình 2 cho thấy, bề mặt ban đầu của mẫu đối chứng nhẵn, bóng, phẳng đều. Với các mẫu có phủ nano, sau 10 chu kỳ lão hoá bề mặt mẫu vẫn phẳng đều, màu có đậm hơn một chút, tuy nhiên không quan sát thấy sự xuất hiện của các vết nứt.

Để nghiên cứu kỹ hơn về vi cấu trúc bề mặt đã tiến hành chụp ảnh SEM các mẫu nghiên cứu, kết quả chỉ ra trong hình 3.



Hình 3. Ảnh SEM bề mặt các mẫu cao su sau khi thử nghiệm gia tốc.

(a) Mẫu không phủ dung dịch nano; (b) Mẫu phủ dung dịch nano.

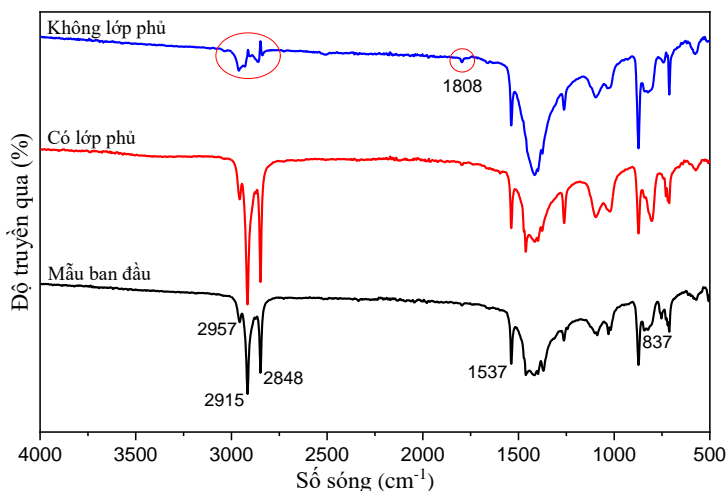
Quan sát mẫu cao su ban đầu thấy bề mặt mẫu phẳng đều, không xuất hiện các lỗ xốp hay vết nứt. Với mẫu cao su không phủ nano sau 10 chu kỳ lão hoá, ở độ phóng đại 1000 lần thấy khá nhiều vết nứt trên bề mặt, bề rộng vết nứt cỡ 1-3 μm , sau 20 chu kỳ vết nứt tăng lên cả số lượng, bề rộng và độ sâu, mặt cao su xốp và nhám hơn, hiện tượng này chủ yếu do sự đứt gãy các mạch cao su tạo thành các phân tử nhỏ thoát ra khỏi bề mặt. Đối với mẫu có phủ nano sau 10 chu kỳ bề mặt có biến đổi nhỏ, xuất hiện một số điểm bạc, đến 20 chu kỳ với độ phóng đại 1000 lần thấy xuất hiện vết nứt nhỏ với độ rộng vết nứt cỡ 0,1-0,3 μm , kết quả cho thấy hiệu quả tích cực của lớp phủ nano.

3.3. Cấu trúc sản phẩm

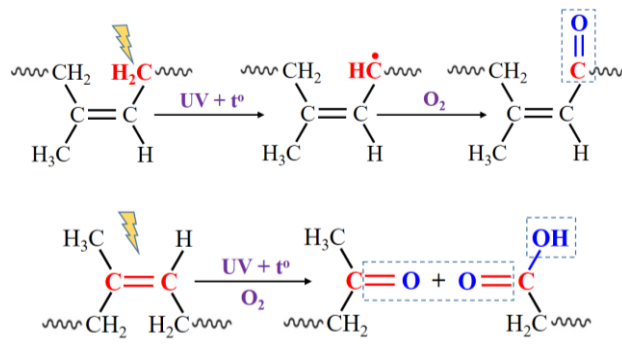
Để theo dõi sự thay đổi của các nhóm chức trên bề mặt cao su thiên nhiên sau khi chiếu tia UV, sử dụng phân tích phổ hồng ngoại (FTIR). Kết quả được chỉ ra trên hình 4.

Với cao su thiên nhiên ban đầu, xuất hiện các pic hấp thụ tại 2848 cm^{-1} ; 2915 cm^{-1} ; 2957 cm^{-1} với cường độ hấp thụ lớn đặc trưng cho dao động hoá trị của các nhóm $-\text{CH}_2$; $-\text{CH}_3$ trong cao su, pic hấp thụ tại 1537 cm^{-1} và 837 cm^{-1} là dao động biến dạng của liên kết $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ [8]. Mẫu cao su có phủ nano các nhóm chức gần như tương đồng với mẫu cao su nguyên bản ban đầu, chứng tỏ hiệu quả che chắn tia UV tốt của lớp màng nano giúp bảo vệ cao su ngăn chặn sự phá huỷ vật liệu. Đối với mẫu không phủ phổ hồng ngoại có sự biến đổi khá rõ rệt, các đỉnh hấp thụ tại 2900 cm^{-1} cường độ giảm, đồng thời xuất hiện thêm đỉnh hấp thụ tại 1808 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nhóm cacbonyl ($\text{C}=\text{O}$). Việc xuất hiện thêm đỉnh hấp thụ này và suy giảm cường độ hấp thụ tại dải 2800-3000 cm^{-1} là do quá trình phá huỷ vật liệu dưới tác động của tia UV và oxy không khí,

hoi âm làm đứt gãy liên kết đôi trong mạch polyisopren, hoặc oxy hoá trực tiếp nguyên tử cacbon trong nhóm $-CH_2$ hình thành nhóm cacbonyl mới gây đứt gãy mạch cao su làm giảm độ bền của vật liệu. Cơ chế của quá trình trên được chỉ ra trong hình 5 [9].



Hình 4. Phổ FTIR của cao su thiên nhiên trước và sau khi lão hoá UV-CON sau 20 chu kỳ.



Hình 5. Cơ chế đứt gãy mạch cao su dưới tác động của tia UV và nhiệt.

4. KẾT LUẬN

Trong bài báo này, khả năng bảo vệ của lớp phủ nano DDN-01 đối với cao su thiên nhiên khi thử nghiệm gia tốc lão hoá bức xạ nhiệt âm đã được nghiên cứu. Lớp phủ dung dịch nano với thành phần chính nano TiO_2 , nano Ag, CNT và GO có khả năng ngăn cản việc hình thành các gốc tự do gây đứt gãy liên kết trong cấu trúc mạch phân tử và sự xâm nhập của hơi ẩm, giúp nâng cao độ bền của vật liệu cao su. Khi có mặt lớp phủ độ bền cơ học của vật liệu đã được cải thiện rõ rệt, sau 10 chu kỳ thử nghiệm gia tốc, độ bền kéo của cao su duy trì 94,05% cao hơn 45% so với mẫu không phủ, đồng thời bề mặt của cao su không xuất hiện các vết nứt như mẫu không phủ. Sau 20 chu kỳ độ bền kéo của cao su còn 84,6%, cao hơn 74% so với mẫu không có lớp phủ. Bề mặt chỉ xuất hiện số ít vết nứt nhỏ với kích thước 0,1-0,3 μm , đối với mẫu không có lớp phủ xuất hiện nhiều vết nứt với bề rộng 1,0-3,0 μm . Kết quả nghiên cứu này đã làm rõ khả năng bảo vệ của lớp phủ dung dịch nano đối với cấu trúc bề mặt và độ bền của vật liệu, là cơ sở để ứng dụng dung dịch nano trên quy mô rộng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1].Zhang Zhe, et al, "Effects of thermal aging on uniaxial ratcheting behavior of vulcanised natural rubber", Polymer Testing, Vol. 70, pp. 102-110, (2018).

- [2].Wei YanChan, *et al*, “The role of non-rubber components acting as endogenous antioxidants on thermal-oxidative aging behavior of natural rubber”, *Polymer Testing*, **Vol. 111**, pp. 107614, (2022).
- [3].Tertyshnaya, *et al*, “Impact of water and UV irradiation on nonwoven polylactide/natural rubber fiber”, *Polymers*, **Vol 13**, No. 3, pp. 461, (2021).
- [4].Đỗ Đình Trung, Nguyễn Ngọc Tuệ, Nguyễn Minh Việt, Tạ Thu Trang, Tạ Kiên Cường, Hà Minh Ngọc, Nguyễn Thị Hồng Ngọc, “Một số kết quả nghiên cứu độ bền vật liệu polymer phủ dung dịch nanoprotech bằng phương pháp thử nghiệm gia tốc”, *Tạp chí Khoa học Công nghệ Hàng hải*, số **68**, pp. 49-52, (2021).
- [5].Nguyễn Mạnh Tường, Nguyễn Thị Hòa, Nguyễn Trần Hùng, Nguyễn Văn Cảnh, “Nghiên cứu chế tạo dung dịch nano ứng dụng trong bảo quản lốp”, *TC Nghiên cứu KH-CNQS*, số Đặc san 10 (2015).
- [6].Firoozeh Danafar, and Maryam Kalantari, “A Review of Natural Rubber Nanocomposites Based on Carbon Nanotubes”, *J. Rubb. Res.*, **Vol. 21**, No. 4, pp. 293-310, (2018).
- [7].A. De Falco, *et al*, “Accelerator Adsorption onto Carbon Nanotubes Surface Affects the Vulcanization Process of Styrene-Butadiene Rubber Composites”, *Journal of Applied Polymer Science*, **Vol. 113**, pp. 2851-2857, (2009).
- [8].Nguyễn Đức Mạnh, Nghiêm Thị Thương, “Nghiên cứu cấu trúc và tính chất của cao su thiên nhiên epoxy hóa lỏng”, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, Số **145**, pp. 113-117, (2020).
- [9].Zhou MengZhen, *et al*, “Synergistic effect of thermal oxygen and UV aging on natural rubber”, *e-Polymers*, **Vol. 23**, No. 1, pp. 20230016, (2023).

ABSTRACT

Studying the resistance to fluorescent UV-condensation exposures of nano coating on natural rubber

Rubber materials are often destroyed and reduced durability by the impact of environmental factors such as: ozone, oxygen, heat, UV rays,... This article has researched the anti-aging ability of nano coatings DDN-01 for natural rubber under fluorescent uv-condensation exposures. With the protection of the coating, after 20 radiation-heat-humidity acceleration cycles, the tensile strength of rubber remains higher than 84% and maintains a stable surface structure. This research opens up broad application possibilities of nano solutions to protecting and improving the durability of rubber and non-metallic materials.

Keywords: Nano coating; Natural rubber; UV aging tests; Mechanical strength; Surface structure.