



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0029366

(51)⁷ C08K 13/02; C08L 9/02; C08L 23/06

(13) B

(21) 1-2019-06467

(22) 20/11/2019

(45) 25/09/2021 402

(43) 30/01/2020 382A

(73) Trung tâm Phát triển công nghệ cao, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VN)

18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, thành phố Hà Nội

(72) Lương Như Hải (VN); Nguyễn Tuấn Hồng (VN); Nguyễn Văn Thủy (VN); Nguyễn Thị Ngoan (VN); Nguyễn Văn Thao (VN); Ngô Trịnh Tùng (VN).

(54) VẬT LIỆU CAO SU NANOCOMPOZIT VÀ QUY TRÌNH CHẾ TẠO VẬT LIỆU NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến vật liệu cao su nanocompozit tính năng cao trên cơ sở cao su tổ hợp cao su nitril/nhựa polyetylen khối lượng phân tử siêu cao (NBR/UHMWPE) có tác nhân tương hợp là cao su clopren (CR) và chất độn gia cường là than đen kết hợp với phụ gia nano biến tính là ống nano cacbon đa tường biến tính bề mặt bằng xetyl trimetylamoni bromua (CNT-CTAB) hoặc nano silic oxit biến tính bề mặt bằng bis-(3-trietoxysilylpropyl) tetrasulfua (NS-TESPT) và một số phụ gia khác, trong đó vật liệu này bao gồm các thành phần tính theo phần khối lượng như sau: cao su NBR: 85-95; nhựa UHMWPE: 5-15; cao su CR 10% khối lượng so với nhựa UHMWPE; ZnO: 5,0; axit stearic: 1,0; phòng lão D: 1,0; xúc tiến CZ: 1,5; xúc tiến DM: 0,5; lưu huỳnh: 2,0; than đen: 40; và phụ gia nano biến tính là CNT-CTAB: 0,8-1,2 hoặc NS-TESPT: 2,5-3,5.

Sáng chế cũng đề cập đến phương pháp chế tạo vật liệu cao su nanocompozit trên cơ sở tổ hợp NBR/UHMWPE như nêu trên.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến công nghệ vật liệu mới, cụ thể là sáng chế đề xuất vật liệu cao su nanocompozit tính năng cao trên cơ sở tổ hợp cao su nitril/nhựa polyetylen khối lượng phân tử siêu cao (NBR/UHMWPE) có tác nhân tương hợp là cao su clopren (CR) và chất độn gia cường là than đen kết hợp với phụ gia nano là nano silic oxit hoặc ống nano cacbon biến tính. Vật liệu cao su nanocompozit thu được có tính năng cao, đặc biệt là khả năng bền dầu mỡ và chịu mài mòn cao. Vật liệu này có khả năng ứng dụng trong việc chế tạo các sản phẩm cao su kỹ thuật cao nói chung và các chi tiết cao su chịu dầu và bền mài mòn cao nói riêng.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các sản phẩm từ cao su nitril (NBR) nói chung có tính kháng chịu tốt đối với dầu mỡ và có độ thấm khí thấp. Chúng đã được sử dụng trong nhiều mục đích công nghiệp như làm ống, gioăng đệm, sản phẩm cách nhiệt và làm vật liệu bao gói. Tuy nhiên, việc sử dụng vật liệu này trong chế tạo các chi tiết cao su làm việc trong điều kiện khắc nghiệt như vừa có khả năng bền dầu mỡ, bền nhiệt và chịu mài mòn còn hạn chế do khả năng chịu mài mòn không cao.

Trên thế giới, đã có nhiều tài liệu sáng chế được công bố về vật liệu cao su và cao su tổ hợp. Tài liệu sáng chế EP 2 610 297 A1 giới thiệu vật liệu cao su tổ hợp từ cao su NBR và PVC với thành phần PVC từ 15,7 đến 17,5% khối lượng. Vật liệu cao su tổ hợp này có đặc tính chịu dầu mỡ và bền ozon cao. Tài liệu sáng chế US 2003/0134979 A1 đề cập về polyme tổ hợp chịu dầu và nhiệt, được chế tạo từ polyamit với cao su nitril hydro hóa ở nhiệt độ cao. Vật liệu này có thể dễ dàng được tạo ra bằng phương pháp đúc hoặc ép đùn. Vật liệu thu được có các đặc tính chịu nhiệt, chịu dầu và che chắn rất tốt, phù hợp trong ứng dụng chế tạo các chi tiết trong ô tô. Tài liệu sáng chế US 2014/0323610 A1 đề cập đến phương pháp chế tạo vật liệu nanocompozit cao su/silic oxit/graphen

oxit. Vật liệu cao su nanocompozit chứa nano graphen oxit và silic oxit được phân tán cao. Vật liệu này có mô đun đàn hồi tương đối cao, khả năng chống mài mòn tốt và khả năng chống xé rách, độ bền lún tương đối thấp, đồng thời có khả năng thấm khí thấp. Tài liệu sáng chế US 9 090 756 B2 đề cập đến thành phần cao su làm lốp xe chứa silic oxit và graphen tẩm làm chất gia cường. Các chất độn silic oxit và graphen được phân tán trong cao su có kích thước nano.

Để nâng cao tính chất cơ lý, nhất là độ bền chống mài mòn và bền nhiệt của vật liệu cao su compozit, hiện nay có hai hướng giải pháp: một là phối trộn thêm với một loại polyme bền mài mòn, tự bôi trơn và bền nhiệt, phương pháp này có thể tối ưu hóa tính chất cũng như giá thành của vật liệu; hai là sử dụng các chất gia cường kích thước hạt nanomet. Các chất gia cường nano có thể cải thiện mạnh tính chất cơ học của các sản phẩm cao su do hiệu ứng nano mang lại.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất thành phần vật liệu và quy trình chế tạo vật liệu cao su nanocompozit tính năng cao vừa bền với môi trường dầu mỡ vừa chịu mài mòn cao trên cơ sở tổ hợp cao su nitril/nhựa polyetylen khối lượng phân tử siêu cao (NBR/UHMWPE) có tác nhân tương hợp là cao su clopren (CR) và chất độn gia cường là than đen kết hợp với phụ gia nano là nano silic oxit hoặc ống nano cacbon biến tính.

Vật liệu cao su tổ hợp NBR/UHMWPE có thể kết hợp được ưu điểm và hạn chế được nhược điểm của từng cấu tử riêng biệt, nhờ đó sẽ tối ưu hóa được tính chất cũng như giá thành của sản phẩm. UHMWPE là một nhựa nhiệt dẻo, có độ bền va đập cao, bền hóa chất, bền nhiệt và đặc biệt có hệ số ma sát rất thấp; tự bôi trơn và có khả năng chịu mài mòn cao. Tuy nhiên, nhựa UHMWPE lại tương hợp kém với cao su NBR. Do vậy, trong sáng chế này, cao su CR đã được dùng làm tác nhân tương hợp cho vật liệu tổ hợp NBR/UHMWPE. Khi tổ hợp NBR/UHMWPE có thêm cao su CR ở hàm lượng nhất định, tính chất cơ lý của vật liệu sẽ được cải thiện đáng kể.

Đối với các chi tiết, sản phẩm cao su thì các chất độn gia cường hiệu quả là than đen, silic oxit, v.v.. Trong những năm gần đây, vật liệu cao su nanocompozit đang được nhiều nhà nghiên cứu quan tâm do hiệu ứng nano mang lại. Tuy nhiên, vật liệu cao su nanocompozit chỉ sử dụng các chất độn nano làm chất gia cường duy nhất thực sự không có ý nghĩa trong công nghệ gia công các sản phẩm cao su. Việc phối hợp các chất phụ gia nano với than đen cho vật liệu cao su sẽ thực tế hơn. Để đạt được mục đích nêu trên, sáng chế đề xuất sự phối hợp nano silic oxit (NS) hoặc ống nano cacbon đa tường (CNT) với than đen làm chất gia cường cho cao su tổ hợp NBR/UHMWPE. Các chất phụ gia nano trước khi phân tán trong nền polyme được biến tính bề mặt, trong đó CNT được biến tính bề mặt bằng chất hoạt động bề mặt xetyl trimetylamon bromua (CTAB); và NS được biến tính bề mặt bằng hợp chất silan bis-(3-trietoxysilylpropyl) tetrasulfua (TESPT).

Cụ thể hơn, theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất:

[1]. Vật liệu cao su nanocompozit trên cơ sở tổ hợp cao su nitril/nhựa polyetylen khối lượng phân tử siêu cao (NBR/UHMWPE) có tác nhân tương hợp là cao su clopren (CR) và chất độn gia cường là than đen kết hợp với phụ gia nano biến tính, trong đó vật liệu này bao gồm các thành phần tính theo phần khối lượng như sau:

cao su NBR	85-95
nhựa UHMWPE	5-15
cao su CR	10% khối lượng so với nhựa UHMWPE
ZnO	5,0
axit stearic	1,0
phòng lão D	1,0
(phenyl β -naphtylamin - C ₁₀ H ₇ NHC ₆ H ₅)	

xúc tiến CZ (N-xyclohexyl-2- benzothiazolsunfenamit)	1,5
xúc tiến DM (dibenzo thiazyl disulfua - $C_{14}H_8N_2S_4$)	0,5
lưu huỳnh	2,0
than đen	40
phụ gia nano biến tính là:	
ống nano cacbon đa tường biến tính bề mặt bằng xetyl trimetylamoni bromua (CNT-CTAB), hoặc	0,8-1,2
nano silic oxit biến tính bề mặt bằng bis-(3- triethoxysilylpropyl) tetrasulfua (NS-TESPT)	2,5-3,5

[2]. Vật liệu cao su theo mục [1], trong đó phụ gia nano biến tính được sử dụng là CNT-CTAB với lượng bằng 1,0 phần khối lượng.

[3]. Vật liệu cao su theo mục [1], trong đó phụ gia nano biến tính được sử dụng là NS-TESPT với lượng bằng 3,0 phần khối lượng.

[4]. Vật liệu cao su theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [3], trong đó thành phần cao su NBR được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 88 đến 92 phần khối lượng.

[5]. Vật liệu cao su theo mục [4], trong đó thành phần cao su NBR được sử dụng với lượng bằng 90 phần khối lượng.

[6]. Vật liệu cao su theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [5], trong đó thành phần nhựa UHMWPE được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 8 đến 12 phần khối lượng.

[7]. Vật liệu cao su theo mục [6], trong đó thành phần nhựa UHMWPE được sử dụng với lượng bằng 10 phần khối lượng.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất:

[8]. Quy trình chế tạo vật liệu cao su nanocompozit trên cơ sở tổ hợp NBR/UHMWPE có tác nhân tương hợp là cao su CR và chất độn gia cường là than đen kết hợp với phụ gia nano biến tính có các thành phần và hàm lượng tương ứng theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [7], trong đó quy trình này bao gồm các bước:

(i) biến tính bề mặt chất phụ gia nano là ống nano cacbon đa tường (CNT) bằng xetyl trimetylmoni bromua (CTAB) hoặc là nano silic oxit (NS) bằng bis-(3-trietoxysilylpropyl) tetrasulfua (TESPT) để tương ứng thu được ống nano cacbon đa tường biến tính bề mặt bằng xetyl trimetylmoni bromua (CNT-CTAB) dạng bột nhão hoặc nano silic oxit biến tính bề mặt bằng bis-(3-trietoxysilylpropyl) tetrasulfua (NS-TESPT);

(ii) trộn nhựa UHMWPE và cao su CR trong máy trộn kín với tốc độ từ 20 đến 50 vòng/phút, tốt hơn là từ 30 đến 40 vòng/phút, tốt nhất là 30 vòng/phút, tại nhiệt độ từ 145 đến 170°C, tốt hơn là từ 155 đến 165°C, tốt nhất là 160°C, trong thời gian từ 2,0 đến 5,0 phút, tốt hơn là từ 2,5 đến 3,5 phút, tốt nhất là 3 phút;

(iii) bổ sung lần lượt cao su nitril, chất phụ gia nano biến tính là CNT-CTAB hoặc NS-TESPT và than đen vào trộn cùng UHMWPE/CR với thời gian trộn nằm trong khoảng từ 6,0 đến 15 phút, tốt hơn là từ 8,0 đến 12 phút, tốt nhất là 9 phút;

(iv) cán trộn sản phẩm thu được ở bước (iii) với các phụ gia khác lần lượt gồm axit stearic, ZnO, phòng lão D, xúc tiến CZ, xúc tiến DM và lưu huỳnh trên máy cán hai trục ở nhiệt độ phòng trong thời gian từ 15 đến 30 phút, tốt hơn là từ 18 đến 25 phút, tốt nhất là 20 phút; và

(v) tạo hình tấm sản phẩm và lưu hóa vật liệu sau khi cán trộn trong khuôn trên máy ép thủy lực, với điều kiện ép như sau: nhiệt độ từ 150 đến 170°C, tốt hơn là từ 155°C đến 165°C, tốt nhất là 160°C; thời gian từ 15 đến 30 phút, tốt hơn là từ 20 đến 25 phút, tốt nhất là 23 phút; áp suất từ 4 đến 8 kg/cm², tốt hơn là từ 5 đến 7 kg/cm², tốt nhất là 6 kg/cm².

[9]. Quy trình theo mục [8], trong đó việc biến tính chất phụ gia nano CNT được thực hiện như sau:

phân tán một lượng CNT trong cốc chứa etanol 96° và chất hoạt động bề mặt xetyl trimetylamon bromua (CTAB), trong đó tỷ lệ etanol/CNT nằm trong khoảng từ 30 đến 80 ml/g, tốt hơn là từ 45 đến 55 ml/g, tốt nhất là 50 ml/g, và lượng CTAB bằng 5% so với CNT bằng máy khuấy từ trong thời gian từ 0,5 đến 2,0 giờ, tốt hơn là từ 0,75 đến 1,5 giờ, tốt nhất là trong 1 giờ với tốc độ từ 400 đến 800 vòng/phút, tốt hơn là từ 550 đến 650 vòng/phút, tốt nhất là 600 vòng/phút; rung siêu âm từ 1,0 đến 4,0 giờ, tốt hơn là từ 1,5 đến 2,5 giờ, tốt nhất là 2 giờ; sau đó sấy hỗn hợp trên ở nhiệt độ từ 40 đến 80°C, tốt hơn là 55°C, tốt nhất là 50°C trong thời gian từ 1,0 đến 5,0 giờ, tốt hơn là 2,5 giờ, tốt nhất là 2 giờ, thu được CNT biến tính bề mặt bằng CTAB (CNT-CTAB) dạng bột nhão.

[10]. Quy trình theo mục [8], trong đó việc biến tính chất phụ gia nano NS được thực hiện như sau:

cho một lượng NS vào cối sứ, tiếp đó nhỏ từ từ dung dịch bis-(3-trietoxysilylpropyl) tetrasulfua (TESPT), trong đó tỷ lệ TESPT/NS từ 0,5 đến 2 ml/10g, tốt hơn là từ 0,75 đến 1,2 ml/10g, tốt nhất là 1 ml/10g, lên bề mặt nano silic oxit và nghiền trộn đồng đều; sau đó ủ nhiệt hỗn hợp trên trong tủ sấy ở nhiệt độ từ 60 đến 100°C, tốt hơn là từ 75 đến 85°C, tốt nhất là 80°C trong thời gian từ 3,0 đến 8,0 giờ, tốt hơn là từ 4,5 đến 5,5 giờ, tốt nhất là 5 giờ, thu được NS biến tính bề mặt bằng TESPT (NS-TESPT).

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Sáng chế sẽ được trình bày cụ thể và được hiểu rõ ràng hơn qua việc mô tả chi tiết dưới đây cùng với các hình vẽ minh họa kèm theo, trong đó:

Hình 1a-1b là các sơ đồ công nghệ biến tính chất phụ gia nano CNT hoặc NS và quy trình chế tạo vật liệu cao su nanocompozit trên cơ sở cao su tổ hợp NBR/UHMWPE, theo một ví dụ thực hiện sáng chế;

Hình 2a-2b là các ảnh kính hiển vi điện tử quét trường phát xạ (FESEM) các mẫu cao su tổ hợp NBR/UHMWPE có và không có chất tương hợp CR, theo ví dụ thực hiện sáng chế nêu trên;

Hình 3a-3b là các ảnh kính hiển vi điện tử quét trường phát xạ (FESEM) các mẫu cao su tổ hợp NBR/UHMWPE chứa than đen và chất độn nano, theo ví dụ thực hiện sáng chế nêu trên;

Hình 4 là đồ thị về độ trương của các mẫu cao su trên cơ sở cao su tổ hợp NBR/UHMWPE theo thời gian, theo ví dụ thực hiện sáng chế nêu trên; và

Hình 5a-5d là các giản đồ phân tích nhiệt (TGA) các mẫu cao su trên cơ sở cao su tổ hợp NBR/UHMWPE, theo ví dụ thực hiện sáng chế nêu trên.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sau đây, vật liệu và quy trình chế tạo vật liệu cao su nanocompozit theo sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn thông qua các phương án thực hiện để làm ví dụ.

Theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất vật liệu cao su nanocompozit trên cơ sở tổ hợp cao su nitril/nhựa polyetylen khối lượng phân tử siêu cao (NBR/UHMWPE) có tác nhân tương hợp là cao su clopren (CR) và chất độn gia cường là than đen kết hợp với phụ gia nano biến tính, trong đó vật liệu này bao gồm các thành phần:

- Cao su nitril (NBR) với hàm lượng acrylonitril: 30 ÷ 35%.
- Nhựa polyetylen khối lượng phân tử siêu cao (UHMWPE) với khối lượng phân tử: $3,6.10^6 \div 4,2.10^6$ g/mol; khối lượng riêng: $0,93 \div 0,94$ g/cm³.
- Cao su clopren (CR) có độ nhót Mooney (100°C): 45-53 và độ kết tinh trung bình.

- Nano silic oxit (NS) có các thông số sau: diện tích bề mặt BET: 220 ± 20 m²/g; kích thước hạt: 10-15 nm; độ tinh khiết SiO₂: 99,9%.

- Ống nano cacbon đa tường (CNT) có độ sạch 95%, đường kính: 10-15 nm.

- Than đen (CB-carbon black) có độ tinh khiết: 99,9%; khối lượng riêng: 380 ± 40 kg/m³.

- Chất hoạt động bề mặt xetyl trimetylamon bromua (CTAB) có khối lượng phân tử $M = 364,46$ g/mol, độ tinh khiết: 97%.

- Hợp chất silan bis-(3-trietoxysilylpropyl) tetrasulfua (TESPT), là chất lỏng trong suốt màu vàng, tan trong dung môi béo và thơm như ancol, ete, xeton. TESPT có nhiệt độ sôi: 250°C, tỷ trọng: 1,08 g/ml.

- Các chất phụ gia: lưu huỳnh, axit stearic, oxit kẽm, xúc tiến CZ (N-xyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid), xúc tiến DM (Dibenzo thiazyl disulfua - C₁₄H₈N₂S₄), phòng lão D (Phenyl β -naphtylamin - C₁₀H₇NHC₆H₅).

Thành phần và hàm lượng tương ứng của chúng (tính theo phần khối lượng - pkl) trong vật liệu cao su nanocompozit tính năng cao theo sáng chế được thể hiện trong Bảng 1 dưới đây.

Bảng 1: Thành phần và hàm lượng tương ứng trong vật liệu cao su nanocompozit

TT	Thành phần	NBR/UHMWPE/CB/CNT (pkl)	NBR/UHMWPE/CB/NS (pkl)
1	Cao su NBR	85-95, tốt hơn là từ 88 đến 92, tốt nhất là 90	85-95, tốt hơn là từ 88 đến 92, tốt nhất là 90
2	Nhựa UHMWPE	5-15, tốt hơn là từ 8 đến 12, tốt nhất là 10	5-15, tốt hơn là từ 8 đến 12, tốt nhất là 10
3	Cao su CR	10% khối lượng so với nhựa UHMWPE	10% khối lượng so với nhựa UHMWPE

4	ZnO	5,0	5,0
5	Axit stearic	1,0	1,0
6	Phòng lão D	1,0	1,0
7	Xúc tiến CZ	1,5	1,5
8	Xúc tiến DM	0,5	0,5
9	Lưu huỳnh	2,0	2,0
10	Than đen	40	40
11	Ống nano cacbon đa tường biến tính bề mặt bằng xetyl trimetylamoni bromua (CNT-CTAB)	0,5-1,5; tốt hơn là từ 0,8 đến 1,2; tốt nhất là 1,0	-
12	Nano silic oxit biến tính bề mặt bằng bis-(3-trietoxysilylpropyl) tetrasulfua (NS-TESPT)	-	2,0-5,0; tốt hơn là từ 2,5 đến 3,5; tốt nhất là 3,0

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất quy trình chế tạo vật liệu cao su nanocompozit trên cơ sở tổ hợp NBR/UHMWPE có tác nhân tương hợp là cao su CR và chất độn gia cường là than đen kết hợp với phụ gia nano biến tính theo khía cạnh nêu trên, trong đó quy trình này bao gồm các bước:

(i) Biến tính bề mặt phụ gia nano là ống nano cacbon đa tường (CNT) bằng xetyl trimetylamoni bromua hoặc là nano silic oxit (NS) bằng bis-(3-trietoxysilylpropyl) tetrasulfua để tương ứng thu được ống nano cacbon đa tường biến tính bề mặt bằng xetyl trimetylamoni bromua (CNT-CTAB) dạng bột

nhão hoặc nano silic oxit biến tính bề mặt bằng bis-(3-trietoxysilylpropyl) tetrasulfua (NS-TESPT);

(ii) Trộn nhựa UHMWPE và cao su CR trong máy trộn kín với tốc độ từ 20 đến 50 vòng/phút, tốt hơn là từ 30 đến 40 vòng/phút, tốt nhất là 30 vòng/phút, tại nhiệt độ từ 145 đến 170°C, tốt hơn là từ 155 đến 165°C, tốt nhất là 160°C, trong thời gian từ 2,0 đến 5,0 phút, tốt hơn là từ 2,5 đến 3,5 phút, tốt nhất là 3 phút;

(iii) Bổ sung lần lượt cao su NBR, chất độn nano biến tính là CNT-CTAB hoặc NS-TESPT và than đen vào trộn cùng UHMWPE/CR, thời gian trộn từ 6,0 đến 15 phút, tốt hơn là từ 8,0 đến 12 phút, tốt nhất là 9 phút;

(iv) Cán trộn sản phẩm thu được ở bước (iii) với các phụ gia khác lần lượt gồm axit stearic, ZnO, phòng lão D, xúc tiến CZ, xúc tiến DM và lưu huỳnh trong máy cán hai trục ở nhiệt độ phòng trong thời gian từ 15 đến 30 phút, tốt hơn là từ 18 đến 25 phút, tốt nhất là 20 phút; và

(v) Tạo hình tấm sản phẩm và lưu hóa trong khuôn trên máy ép thủy lực, với điều kiện ép như sau: nhiệt độ từ 150 đến 170°C, tốt hơn là từ 155°C đến 165°C, tốt nhất là 160°C; thời gian từ 15 đến 30 phút, tốt hơn là từ 20 đến 25 phút, tốt nhất là 23 phút; áp suất từ 4 đến 8 kg/cm², tốt hơn là từ 5 đến 7 kg/cm², tốt nhất là 6 kg/cm².

Trong quy trình này, hàm lượng của các thành phần được lấy theo Bảng 1.

Theo một phương án thực hiện để làm ví dụ, trong bước (i) sự biến tính phụ gia nano là CNT hoặc NS có thể được tiến hành theo cách dưới đây:

- Phân tán một lượng CNT trong cốc chứa etanol 96° và chất hoạt động bề mặt xetyl trimetylamoni bromua (CTAB), trong đó tỷ lệ etanol/CNT nằm trong khoảng từ 30 đến 80 ml/g, tốt hơn là từ 45 đến 55 ml/g, tốt nhất là 50 ml/g, và lượng CTAB bằng 5% so với CNT, bằng máy khuấy từ trong thời gian từ 0,5 đến 2,0 giờ, tốt hơn là từ 0,75 đến 1,5 giờ, tốt nhất là trong 1 giờ với tốc độ từ 400 đến 800 vòng/phút, tốt hơn là từ 550 đến 650 vòng/phút, tốt nhất là 600 vòng/phút;

rung siêu âm từ 1,0 đến 4,0 giờ, tốt hơn là từ 1,5 đến 2,5 giờ, tốt nhất là 2 giờ; sau đó sấy hỗn hợp trên ở nhiệt độ từ 40 đến 80°C, tốt hơn là 55°C, tốt nhất là 50°C trong thời gian từ 1,0 đến 5,0 giờ, tốt hơn là 2,5 giờ, tốt nhất là 2 giờ, thu được CNT biến tính bề mặt bằng CTAB (CNT-CTAB) dạng bột nhão.

- Cho một lượng NS vào cối sứ, tiếp đó nhỏ từ từ dung dịch bis-(3-trietoxysilylpropyl) tetrasulfua (TESPT), trong đó tỷ lệ TESPT/NS nằm trong khoảng từ 0,5 đến 2 ml/10g, tốt hơn là từ 0,75 đến 1,2 ml/10g, tốt nhất là 1 ml/10g, lên bề mặt nano silic oxit và nghiền trộn đồng đều; sau đó ủ nhiệt hỗn hợp trên trong tủ sấy ở nhiệt độ từ 60 đến 100°C, tốt hơn là từ 75 đến 85°C, tốt nhất là 80°C trong thời gian từ 3,0 đến 8,0 giờ, tốt hơn là từ 4,5 đến 5,5 giờ, tốt nhất là 5 giờ, thu được NS biến tính bề mặt bằng TESPT (NS-TESPT).

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sau đây, bản chất kỹ thuật của vật liệu và quy trình chế tạo vật liệu cao su nanocompozit tính năng cao theo sáng chế sẽ tiếp tục được làm rõ thông qua các ví dụ thực hiện cụ thể.

Các vật liệu được sử dụng trong ví dụ bao gồm:

- Cao su nitril (NBR) với hàm lượng acrylonitril: 30 - 35%;
- Nhựa polyetylen khối lượng phân tử siêu cao (UHMWPE) với khối lượng phân tử: $3,6 \cdot 10^6$ - $4,2 \cdot 10^6$ g/mol; khối lượng riêng: 0,93-0,94 g/cm³;
- Cao su clopren (CR) có độ nhót Mooney (100°C): 45- 53 và độ kết tinh trung bình;
- Nano silic oxit (NS) có diện tích bề mặt BET: 220 ± 20 m²/g; kích thước hạt: 10-15 nm; độ tinh khiết SiO₂: 99,9%;
- Ống nano cacbon đa tường (CNT) có đường kính: 10-15 nm và độ tinh khiết: 95%;
- Than đen (CB-carbon black) có độ tinh khiết: 99,9%; khối lượng riêng: 380 ± 40 kg/m³;

- Chất hoạt động bề mặt xetyl trimetylamon bromua (CTAB) có khối lượng phân tử $M = 364,46$ g/mol, độ tinh khiết: 97%;

- Hợp chất silan bis-(3-trietoxysilylpropyl) tetrasulfua (TESPT) là chất lỏng trong suốt màu vàng, tan trong dung môi béo và thơm như ancol, ete, xeton. TESPT có nhiệt độ sôi: 250°C , tỷ trọng: 1,08 g/ml;

- Các chất phụ gia: lưu huỳnh, axit stearic, oxit kẽm, xúc tiến CZ (N-cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid), xúc tiến DM (Dibenzo thiazyl disulfua - $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_4$), phòng lão D (Phenyl β -naphthylamin - $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHC}_6\text{H}_5$).

Bảng 2: Thành phần và hàm lượng tương ứng trong các vật liệu cao su nanocompozit

TT	Thành phần	NBR/UHMWPE/CB/CNT (pkl)	NBR/UHMWPE/CB/NS (pkl)
1	Cao su NBR	90	90
2	Nhựa UHMWPE	10	10
3	Cao su CR	10% khối lượng so với UHMWPE	10% khối lượng so với UHMWPE
4	ZnO	5,0	5,0
5	Axit stearic	1,0	1,0
6	Phòng lão D	1,0	1,0
7	Xúc tiến CZ	1,5	1,5
8	Xúc tiến DM	0,5	0,5
9	Lưu huỳnh	2,0	2,0
10	Than đen	40	40
11	CNT-CTAB	1,0	-
12	NS-TESPT	-	3,0

Như được thể hiện trên Hình 1a và 1b, quy trình chế tạo các vật liệu cao su nanocompozit tính năng cao nêu trên được thực hiện như sau:

- Biến tính phụ gia nano CNT hoặc NS theo cách tương ứng dưới đây:

+ Phân tán 1g CNT trong cốc chứa 50ml etanol 96° và 0,05g chất hoạt động bề mặt CTAB bằng máy khuấy từ trong 1 giờ với tốc độ 600 vòng/phút và rung siêu âm 2 giờ. Sau đó, sấy hỗn hợp trên ở 50°C trong 2 giờ, thu được 5g CNT biến tính bề mặt bằng CTAB (CNT-CTAB) dạng bột nhão.

+ Cho 3g NS vào cối sứ, nhỏ từ từ và đều trên bề mặt NS 0,3 ml dung dịch bis-(3-trietoxysilylpropyl) tetrasulfua (TESPT) và nghiền trộn đồng đều. Sau đó, ủ nhiệt hỗn hợp trên trong tủ sấy ở nhiệt độ 80°C trong thời gian 5 giờ, thu được 3,2g NS biến tính bề mặt bằng TESPT (NS-TESPT).

- Cho 10g nhựa UHMWPE và 1g cao su CR vào máy trộn kín với tốc độ 30 vòng/phút, nhiệt độ 160°C với thời gian 3 phút, thu được hỗn luyện 1 UHMWPE/CR. Sau đó cho lần lượt: 90g cao su NBR; 5g CNT-CTAB dạng bột nhão hoặc 3,2g NS-TESPT; và 40g than đen vào phối trộn với hỗn luyện 1 UHMWPE/CR, thời gian trộn là 9 phút, thu được hỗn luyện 2.

- Sản phẩm thu được sau khi trộn kín (hỗn luyện 2) được đem cán trộn với các phụ gia khác lần lượt: 1g axit stearic; 5g ZnO; 1g phòng lão D; 1,5g xúc tiến CZ; 0,5g xúc tiến DM và 2g lưu huỳnh trên máy cán hai trục ở nhiệt độ phòng trong thời gian 20 phút, thu được bán thành phẩm.

- Bán thành phẩm, sau khi cán trộn đồng đều, được tạo hình tấm và lưu hóa trong khuôn trên máy ép thủy lực với điều kiện ép như sau: nhiệt độ: 160°C; thời gian: 23 phút; áp suất: 6 kg/cm². Kết quả thu được 135g vật liệu cao su nanocompozit NBR/UHMWPE/CB/CNT hoặc NBR/UHMWPE/CB/NS.

Như được thể hiện trên Hình 2a, 4 và 5a, cao su NBR và nhựa UHMWPE là hai polyme ít tương hợp nhau. Với hàm lượng nhựa UHMWPE thấp (≤ 5 phần khối lượng) thì hiệu quả biến tính chưa cao, khi hàm lượng này lớn hơn (≥ 15 phần khối lượng) thì một mặt làm khả năng phân tán của nhựa trong nền cao su khó hơn, tạo sự phân pha rõ rệt, mặt khác lại làm giảm mạnh khả năng đàn hồi của cao su, do vậy các tính chất cơ lý của cao su tổ hợp bị suy giảm. Tại tỷ lệ NBR/UHMWPE bằng 90/10, các cấu tử này có khả năng hòa trộn tốt với nhau hơn cả. Cao su tổ hợp

NBR/UHMWPE có tính chất cơ học, độ bền nhiệt cao hơn cao su NBR. Đặc biệt đối với cao su tổ hợp NBR/UHMWPE (90/10), các tính năng này của vật liệu được cải thiện đáng kể. Việc biến tính cao su NBR bằng nhựa UHMWPE ngoài việc tăng cường độ bền kéo đứt, độ bền nhiệt, thì còn làm giảm độ mài mòn của vật liệu (do nhựa UHMWPE có độ mài mòn thấp và khả năng tự bôi trơn). Điều này có thể giải thích ở hàm lượng nhựa UHMWPE cao hơn 10 phần khối lượng, khả năng phân tán và bám dính của nhựa UHMWPE trong nền cao su NBR kém đi (do nhựa UHMWPE có độ kết tinh cao và tính không phân cực).

Như được thể hiện trên Hình 2b, 4 và 5b, sau khi đã xác định được tỷ lệ NBR/UHMWPE tối ưu là 90/10, để nâng cao khả năng tương tác giữa giữa cao su NBR và nhựa UHMWPE thì cần thêm tác nhân tương hợp. Các chất tương hợp được sử dụng cho hệ tổ hợp trên là cao su CR với hàm lượng từ 5 đến 25% khối lượng so với nhựa UHMWPE đã được khảo sát. Đối với mẫu cao su tổ hợp NBR/UHMWPE (90/10), trên bề mặt gãy của vật liệu có cấu trúc thô ráp, có các vết lõm sâu có kích thước lớn, khả năng bám dính giữa nhựa UHMWPE và cao su NBR còn thấp. Khi có thêm chất tương hợp, khả năng phân tán của nhựa UHMWPE trong nền cao su đồng đều hơn, khả năng bám dính giữa cao su – nhựa tốt hơn. Với hàm lượng cao su CR thấp ($\leq 5\%$) thì chưa đủ để tạo sự tương tác tốt nhất giữa cao su NBR và nhựa UHMWPE, khi hàm lượng cao su CR lớn ($\geq 20\%$) sẽ tạo pha riêng trên bề mặt tương tác, dẫn đến làm giảm khả năng tương tác của cao su và nhựa. Đối với mẫu NBR/UHMWPE có thêm 10% cao su CR thì vật liệu cao su tổ hợp có tính chất cơ lý cao nhất. Khi hàm lượng cao su CR tăng (20%), mặt gãy của vật liệu có hiện tượng kết tụ, và xuất hiện các vết lõm to hơn. Chính vì vậy, tính chất cơ học của cao su tổ hợp NBR/UHMWPE tăng ở hàm lượng cao su CR bằng 10% và có xu hướng giảm ở hàm lượng cao su CR lớn hơn.

Như được thể hiện trên Hình 3a, 4 và 5c, sự phân tán phụ gia nano biến tính CNT-CTAB vào nền polyme bằng phương pháp trộn hợp nóng chảy – ướt. Đây là phương pháp mới nhằm nâng cao hiệu quả phân tán của CNT trong nền polyme. Phương pháp này kết hợp được ưu điểm của phương pháp trộn hợp

dung dịch (CNT-CTAB đang ở trạng thái ướt với độ bóc tách cao) và phương pháp trộn hợp nóng chảy (nhựa UHMWPE và cao su đang ở trạng thái nóng chảy với độ nhớt thấp, các mạch đại phân tử đang rất linh động). Việc phối hợp CNT biến tính với chất độn gia cường than đen CB có thể sẽ cho hiệu ứng cộng hưởng. Khi hàm lượng CNT biến tính thấp ($\leq 0,5$ phần khối lượng) thì chưa đủ lấp được khoảng trống trong khối vật liệu nên hiệu quả chưa cao. Khi hàm lượng CNT biến tính cao ($\geq 1,5$ phần khối lượng) thì một mặt chúng sẽ có xu hướng kết tụ tạo pha riêng làm giảm hiệu ứng nano, dẫn đến tính chất cơ lý của vật liệu giảm, mặt khác giá thành sản phẩm cao su sẽ cao lên. Vật liệu cao su tổ hợp NBR/UHMWPE với 40 phần khối lượng than đen có độ bền kéo đứt đạt cực đại, độ mài mòn đạt cực tiểu tại hàm lượng CNT biến tính là 1 phần khối lượng. Khi hàm lượng CNT biến tính tiếp tục tăng (lớn hơn 1 phần khối lượng), các tính chất này của vật liệu lại giảm. Điều này có thể giải thích, khi hàm lượng CNT vượt quá hàm lượng tối ưu, các ống CNT biến tính kết tụ với nhau và làm giảm khả năng tương tác với nền cao su, đồng thời sẽ tạo ra các khuyết tật trong cấu trúc vật liệu dẫn đến làm giảm tính chất của vật liệu.

Như được thể hiện trên Hình 3b, 4 và 5d, sự phân tán nano silic oxit biến tính (NS-TESPT) vào nền polyme bằng phương pháp trộn hợp nóng chảy. Nano silic oxit được biến tính bề mặt bằng hợp chất silan TESPT, bề mặt của NS được bao phủ bằng hợp chất hữu cơ nên rất thuận lợi cho việc phân tán, đồng thời cũng như giảm sự kết khối. Nano silic oxit biến tính bề mặt bằng phương pháp này có ưu điểm là dễ triển khai trong công nghiệp và không tốn kém dung môi. Tương tự như phụ gia CNT biến tính, với hàm lượng NS-TESPT thấp (≤ 2 phần khối lượng) thì cũng chưa đủ để tạo ra hiệu ứng nano tốt nhất, khi hàm lượng NS-TESPT quá cao (≥ 5 phần khối lượng) thì chúng sẽ kết khối tạo thành các hạt có kích thước micromet, do vậy làm giảm hiệu ứng nano đem lại, dẫn đến tính chất cơ lý của vật liệu suy giảm. Hàm lượng nano silic oxit biến tính tối ưu khi phối hợp với than đen trong hệ cao su tổ hợp NBR/UHMWPE (90/10) là 3 phần khối lượng. Đối với mỗi loại phụ gia nano trong một hệ nhất định đều có một hàm lượng tối ưu. Khi hàm lượng nhỏ hơn thì chưa đủ để tạo ra hiệu quả tốt

nhất, còn khi hàm lượng cao hơn chúng có xu hướng kết khối làm giảm khả năng tương tác cũng như phân tán trong nền polyme.

Các vật liệu cao su nanocompozit thu được có những tính chất cơ lý như sau:

Tính chất	Mẫu	Mẫu
	NBR/UHMWPE/CB/CNT	NBR/UHMWPE/CB/NS
- Độ bền kéo khi đứt (MPa)	24,18	25,62
- Độ giãn dài khi đứt (%)	386	415
- Độ cứng (<i>Shore A</i>)	88	86
- Độ mài mòn ($\text{cm}^3/1,61 \text{ km}$)	0,182	0,178
- Độ trương trong dầu diesel (%)	5,6	5,2
- Nhiệt độ phân hủy mạnh nhất ($^{\circ}\text{C}$)	465,04	464,01
- Độ tổn hao khối lượng đến 600°C (%)	84,045	83,359

Với những tính chất cơ lý như trên, vật liệu cao su nanocompozit trên cơ sở tổ hợp NBR/UHMWPE có tác nhân tương hợp cao su CR và chất độn gia cường là than đen kết hợp với CNT-CTAB hoặc NS-TESPT có khả năng ứng dụng trong việc chế tạo các sản phẩm cao su kỹ thuật cao nói chung và các chi tiết cao su chịu dầu, bền nhiệt và bền mài mòn cao nói riêng.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Vật liệu cao su nanocompozit trên cơ sở tổ hợp cao su nitril/nhựa polyetylen khối lượng phân tử siêu cao (NBR/UHMWPE) có tác nhân tương hợp là cao su clopren (CR) và chất độn gia cường là than đen kết hợp với phụ gia nano biến tính, trong đó vật liệu này bao gồm các thành phần tính theo phần khối lượng như sau:

cao su NBR	85-95
nhựa UHMWPE	5-15
cao su CR	10% khối lượng so với nhựa UHMWPE
ZnO	5,0
axit stearic	1,0
phòng lão D	1,0
(phenyl β -naphthylamin - $C_{10}H_7NHC_6H_5$)	
xúc tiến CZ	1,5
(N-xyclohexyl-2-benzothiazolsunfenamit)	
xúc tiến DM	0,5
(Dibenzo thiazyl disulfua - $C_{14}H_8N_2S_4$)	
lưu huỳnh	2,0
than đen	40
phụ gia nano biến tính là:	
ống nano cacbon đa tường	0,8-1,2
biến tính bề mặt bằng xetyl trimetylmoni bromua	

(CNT-CTAB), hoặc

nano silic oxit biến tính bề mặt bằng bis-(3- trietoxysilylpropyl) tetrasulfua (NS-TESPT) 2,5-3,5.

mặt bằng bis-(3-

trietoxysilylpropyl)

tetrasulfua (NS-TESPT)

2. Vật liệu cao su theo điểm 1, trong đó phụ gia nano biến tính được sử dụng là CNT-CTAB với lượng bằng 1,0 phần khối lượng.

3. Vật liệu cao su theo điểm 1, trong đó phụ gia nano biến tính được sử dụng là NS-TESPT với lượng bằng 3,0 phần khối lượng.

4. Vật liệu cao su theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó thành phần cao su NBR được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 88 đến 92 phần khối lượng.

5. Vật liệu cao su theo điểm 4, trong đó thành phần cao su NBR được sử dụng với lượng bằng 90 phần khối lượng.

6. Vật liệu cao su theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó thành phần nhựa UHMWPE được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 8 đến 12 phần khối lượng.

7. Vật liệu cao su theo điểm 6, trong đó thành phần nhựa UHMWPE được sử dụng với lượng bằng 10 phần khối lượng.

8. Quy trình chế tạo vật liệu cao su nanocompozit trên cơ sở tổ hợp NBR/UHMWPE có tác nhân tương hợp là cao su CR và chất độn gia cường là than đen kết hợp với phụ gia nano biến tính có các thành phần và hàm lượng tương ứng theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, trong đó quy trình này bao gồm các bước:

(i) biến tính bề mặt chất phụ gia nano là ống nano cacbon đa tường (CNT) bằng xetyl trimetylami bromua (CTAB) hoặc là nano silic oxit (NS) bằng bis-(3-trietoxysilylpropyl) tetrasulfua (TESPT) để tương ứng thu được ống nano cacbon đa tường biến tính bề mặt bằng xetyl trimetylami bromua (CNT-

CTAB) dạng bột nhão hoặc nano silic oxit biến tính bề mặt bằng bis-(3-trietoxysilylpropyl) tetrasulfua (NS-TESPT);

(ii) trộn nhựa UHMWPE và cao su CR trong máy trộn kín với tốc độ từ 20 đến 50 vòng/phút, tốt hơn là từ 30 đến 40 vòng/phút, tốt nhất là 30 vòng/phút, tại nhiệt độ từ 145 đến 170°C, tốt hơn là từ 155 đến 165°C, tốt nhất là 160°C, trong thời gian từ 2,0 đến 5,0 phút, tốt hơn là từ 2,5 đến 3,5 phút, tốt nhất là 3 phút;

(iii) bổ sung lần lượt cao su nitril, chất phụ gia nano biến tính là CNT-CTAB hoặc NS-TESPT và than đen vào trộn cùng UHMWPE/CR với thời gian trộn nằm trong khoảng từ 6,0 đến 15 phút, tốt hơn là từ 8,0 đến 12 phút, tốt nhất là 9 phút;

(iv) cán trộn sản phẩm thu được ở bước (iii) với các phụ gia khác lần lượt gồm axit stearic, ZnO, phòng lão D, xúc tiến CZ, xúc tiến DM và lưu huỳnh trên máy cán hai trục ở nhiệt độ phòng, trong thời gian từ 15 đến 30 phút, tốt hơn là từ 18 đến 25 phút, tốt nhất là 20 phút; và

(v) tạo hình tấm sản phẩm và lưu hóa vật liệu sau khi cán trộn trong khuôn trên máy ép thủy lực, với điều kiện ép như sau: nhiệt độ từ 150 đến 170°C, tốt hơn là từ 155°C đến 165°C, tốt nhất là 160°C; thời gian từ 15 đến 30 phút, tốt hơn là từ 20 đến 25 phút, tốt nhất là 23 phút; áp suất từ 4 đến 8 kg/cm², tốt hơn là từ 5 đến 7 kg/cm², tốt nhất là 6 kg/cm².

9. Quy trình theo điểm 8, trong đó việc biến tính chất phụ gia nano CNT được thực hiện như sau:

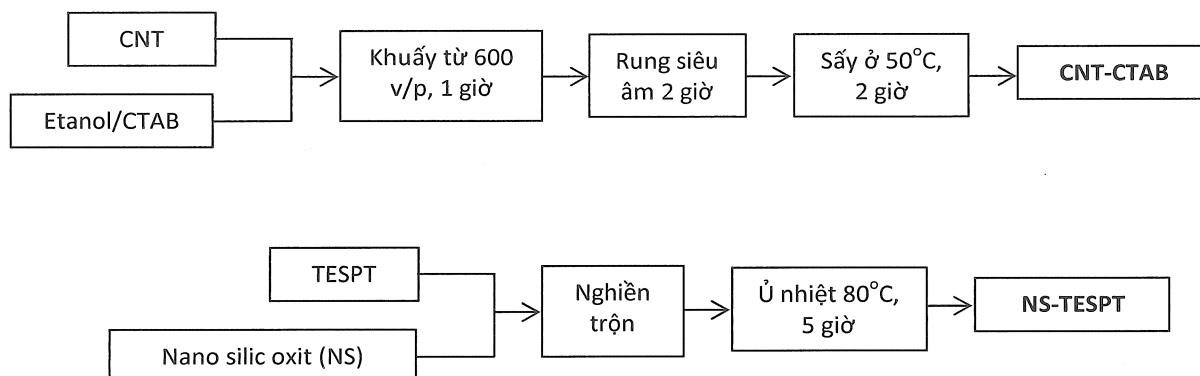
phân tán một lượng CNT trong cốc chứa etanol 96° và chất hoạt động bề mặt xetyl trimetylamoni bromua (CTAB), trong đó tỷ lệ etanol/CNT nằm trong khoảng từ 30 đến 80 ml/g, tốt hơn là từ 45 đến 55 ml/g, tốt nhất là 50 ml/g, và lượng CTAB bằng 5% so với CNT bằng máy khuấy từ trong thời gian từ 0,5 đến 2,0 giờ, tốt hơn là từ 0,75 đến 1,5 giờ, tốt nhất là trong 1 giờ với tốc độ từ 400 đến 800 vòng/phút, tốt hơn là từ 550 đến 650 vòng/phút, tốt nhất là 600 vòng/phút; rung siêu âm từ 1,0 đến 4,0 giờ, tốt hơn là từ 1,5 đến 2,5 giờ, tốt nhất là 2 giờ; sau đó sấy hỗn hợp trên ở nhiệt độ từ 40 đến 80°C, tốt hơn là 55°C, tốt nhất là 50°C

trong thời gian từ 1,0 đến 5,0 giờ, tốt hơn là 2,5 giờ, tốt nhất là 2 giờ, thu được CNT biến tính bề mặt bằng CTAB (CNT-CTAB) dạng bột nhão.

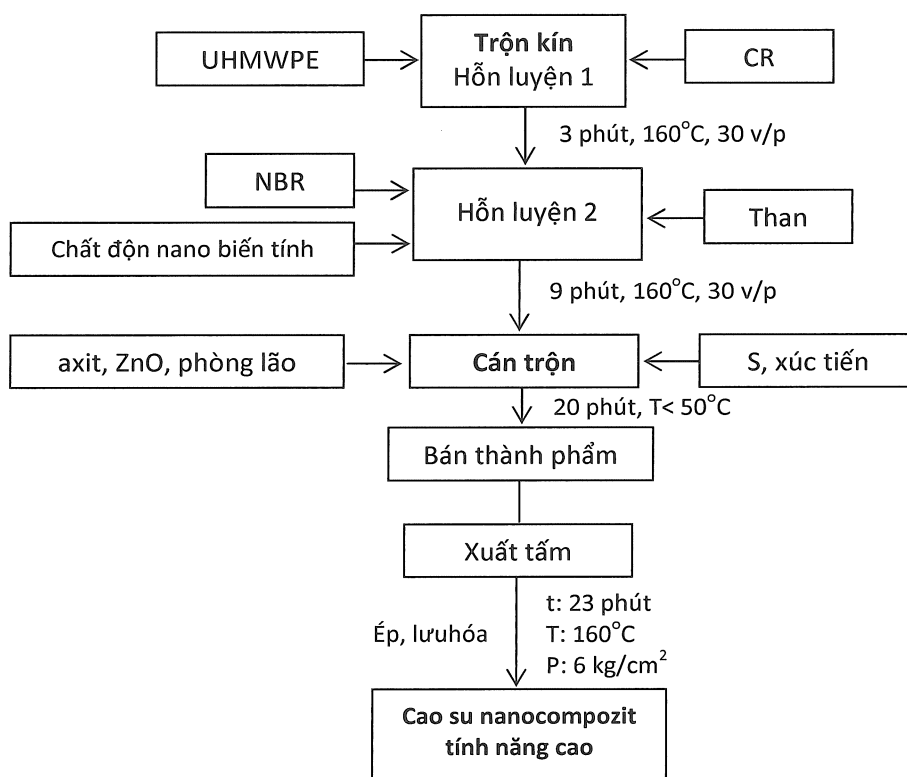
10. Quy trình theo điểm 8, trong đó việc biến tính chất phụ gia nano NS được thực hiện như sau

cho một lượng NS vào cối sứ, tiếp đó nhỏ từ từ dung dịch bis-(3-trietoxysilylpropyl) tetrasulfua (TESPT), trong đó tỷ lệ TESPT/NS từ 0,5 đến 2 ml/10g, tốt hơn là từ 0,75 đến 1,2 ml/10g, tốt nhất là 1 ml/10g, lên bề mặt nano silic oxit và nghiền trộn đồng đều; sau đó ủ nhiệt hỗn hợp trên trong tủ sấy ở nhiệt độ từ 60 đến 100°C, tốt hơn là từ 75 đến 85°C, tốt nhất là 80°C trong thời gian từ 3,0 đến 8,0 giờ, tốt hơn là từ 4,5 đến 5,5 giờ, tốt nhất là 5 giờ, thu được NS biến tính bề mặt bằng TESPT (NS-TESPT).

a) Biến tính chất phụ gia nano CNT hoặc NS

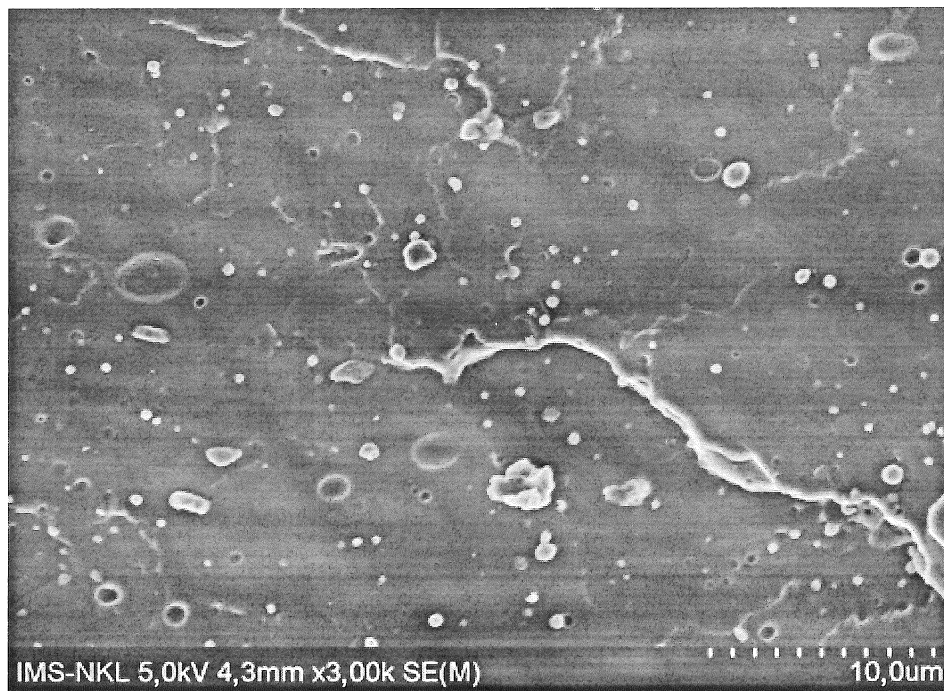


b) Quy trình chế tạo vật liệu cao su nanocompozit :

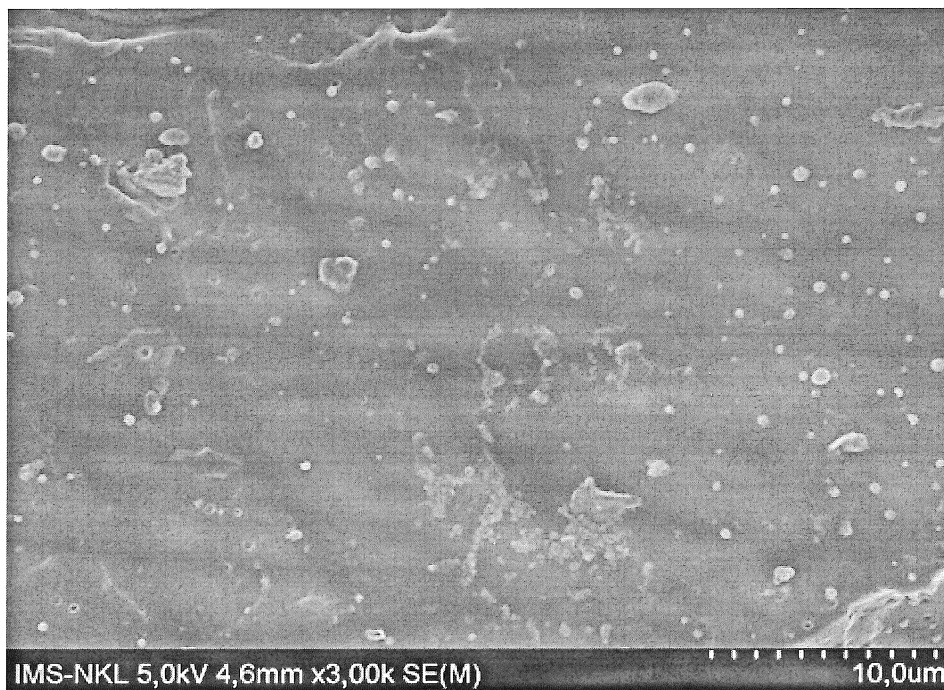


(v/p: vòng/phút)

Hình 1

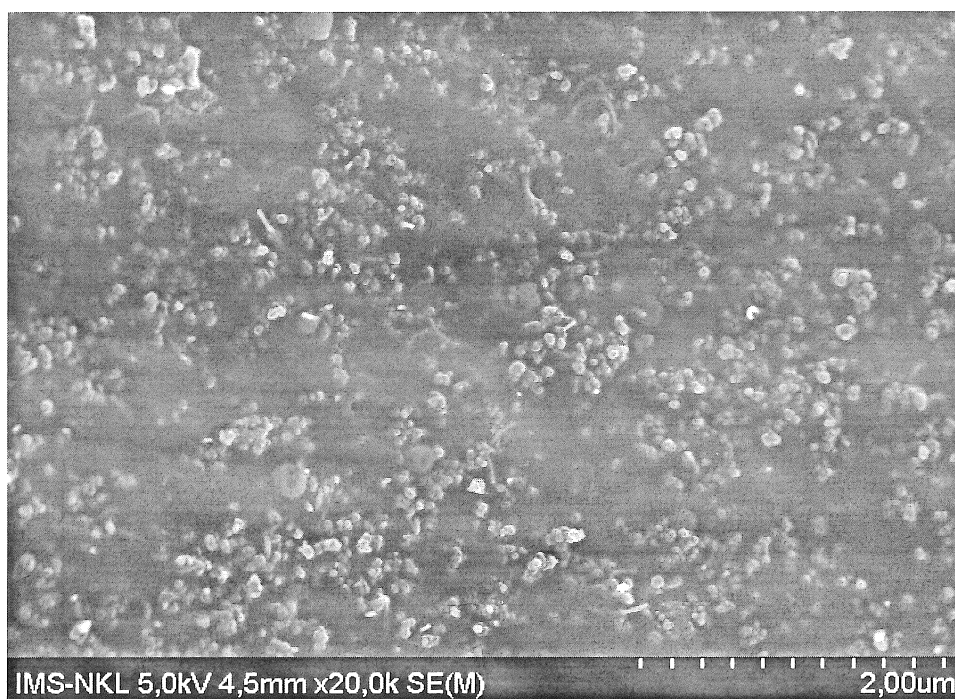


a) NBR/UHMWPE (90/10)

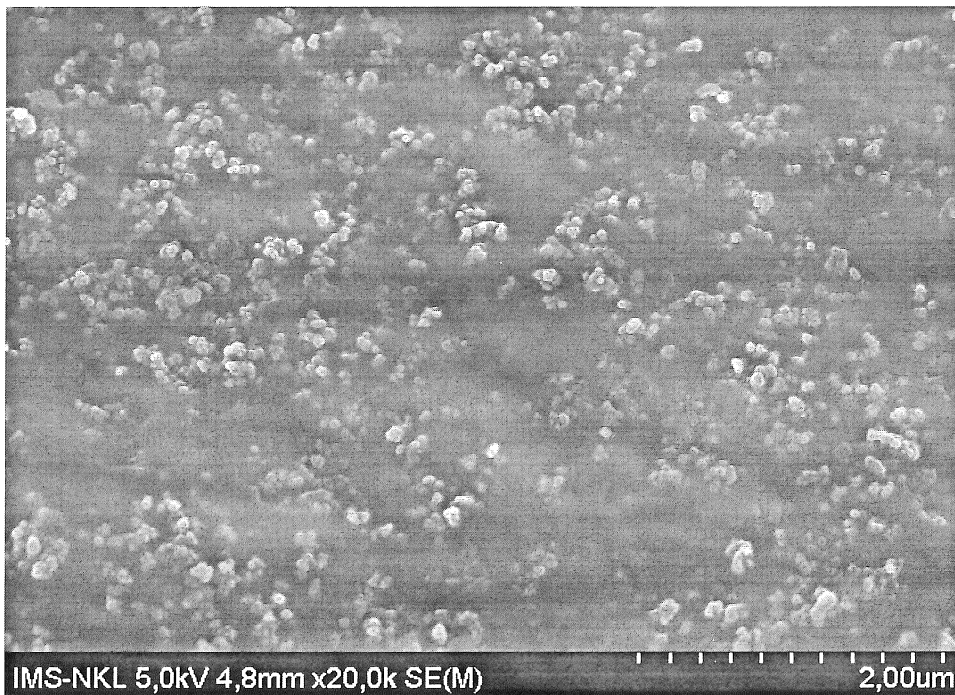


b) NBR/UHMWPE/CR (90/10/1)

Hình 2

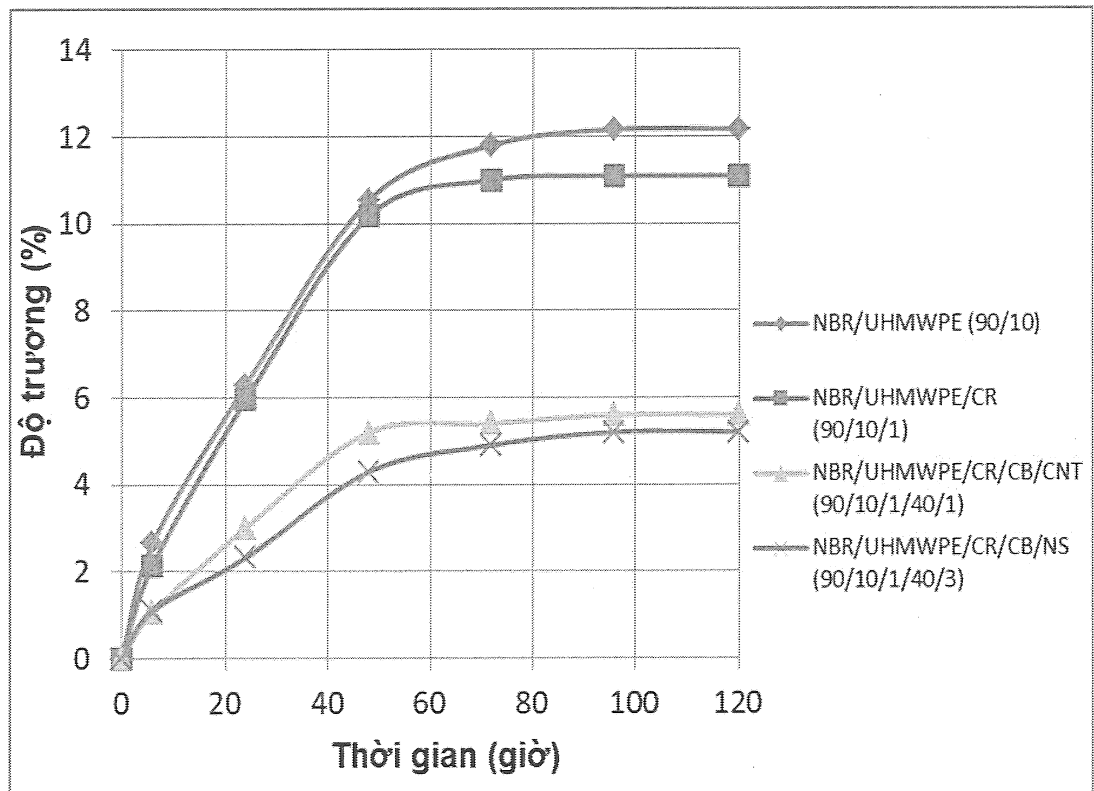


a) NBR/UHMWPE/CR/CNT/CB (90/10/1/1/40)

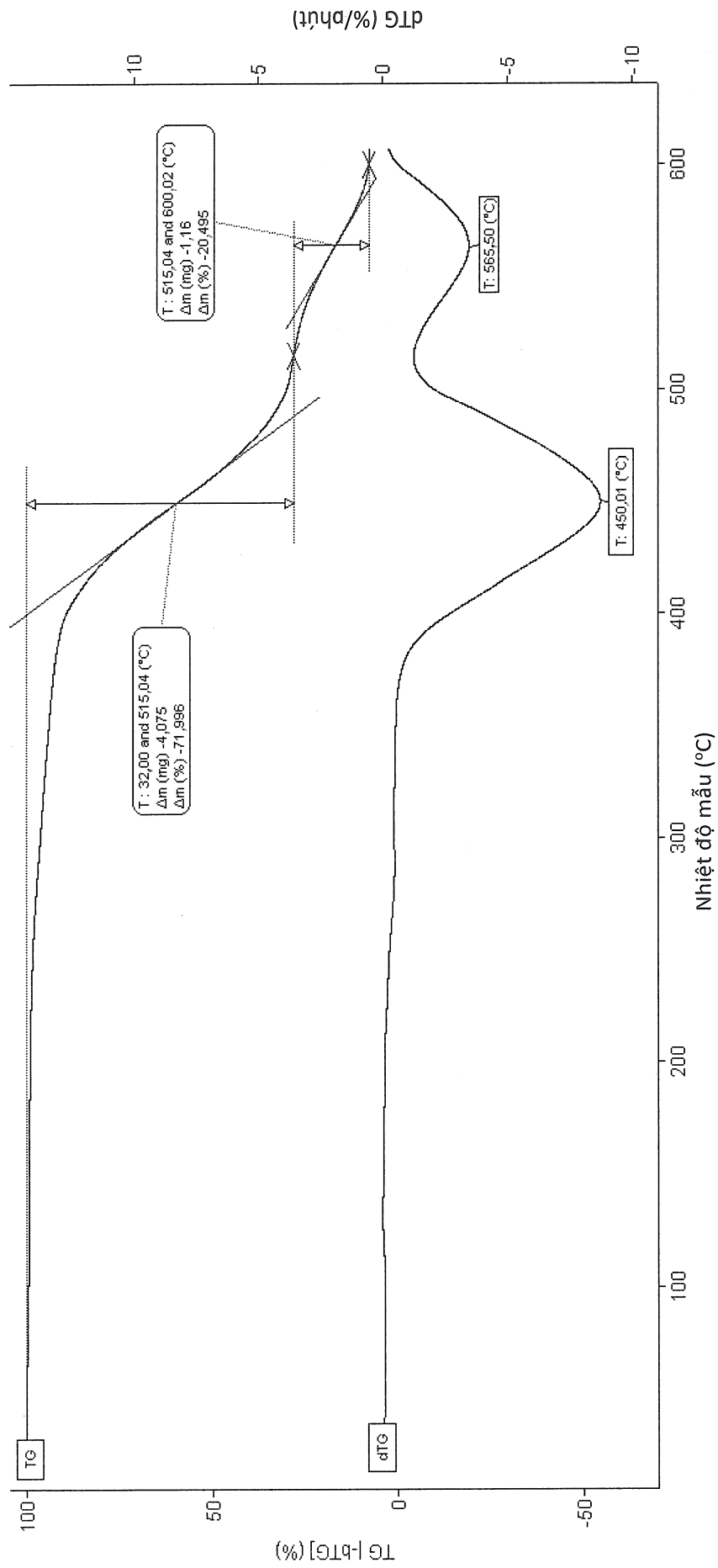


b) NBR/UHMWPE/CR/NS/CB (90/10/1/3/40)

Hình 3

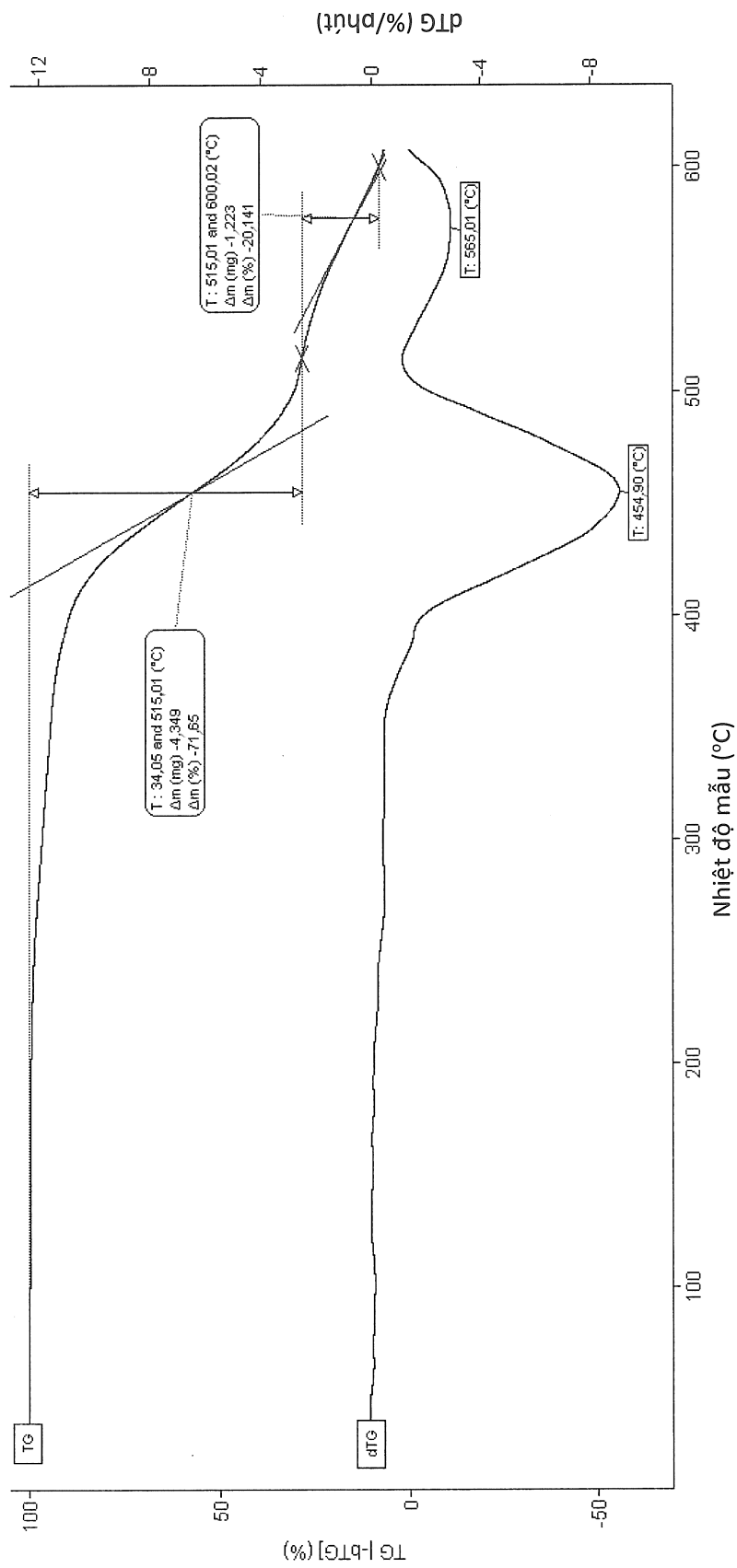


Hình 4



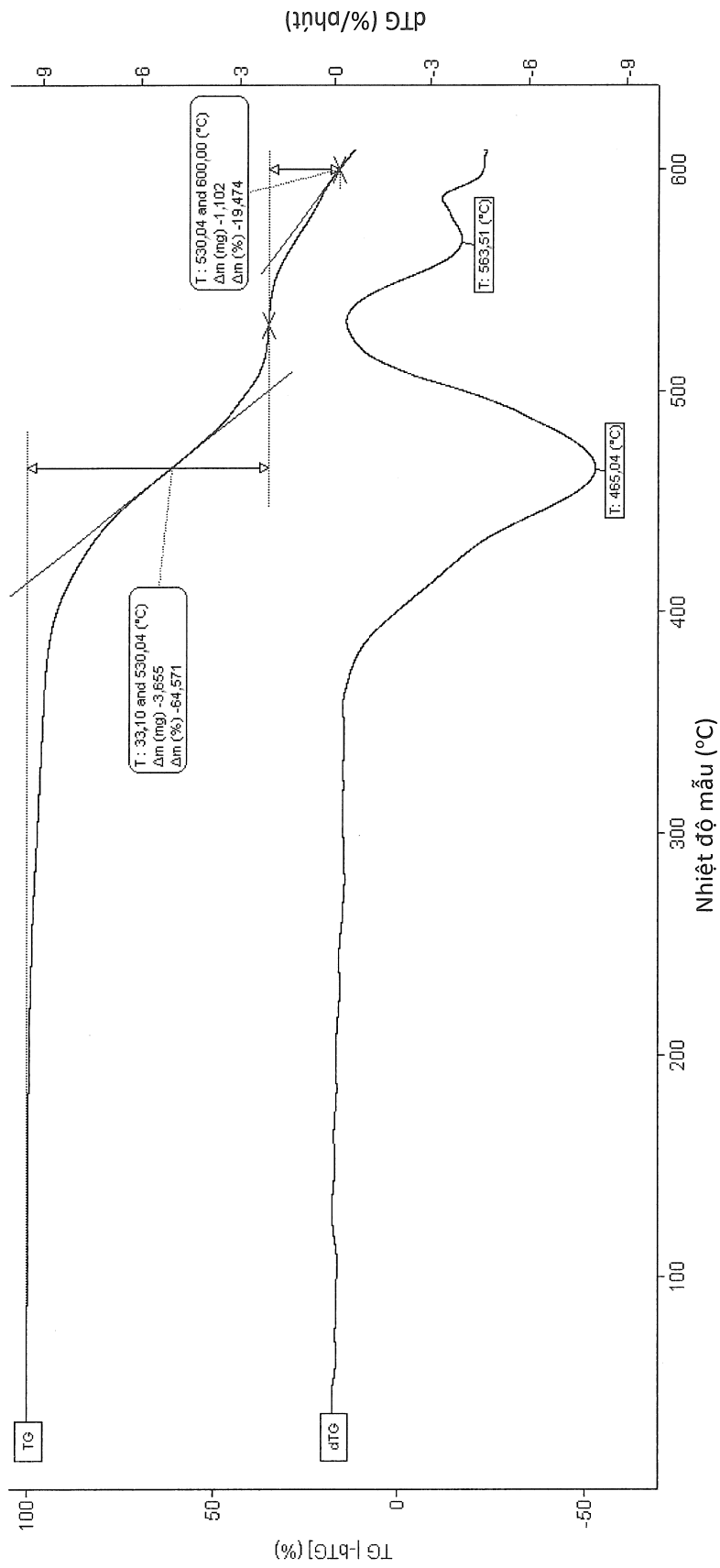
NBR/UHMWPE (90/10)

Hình 5a



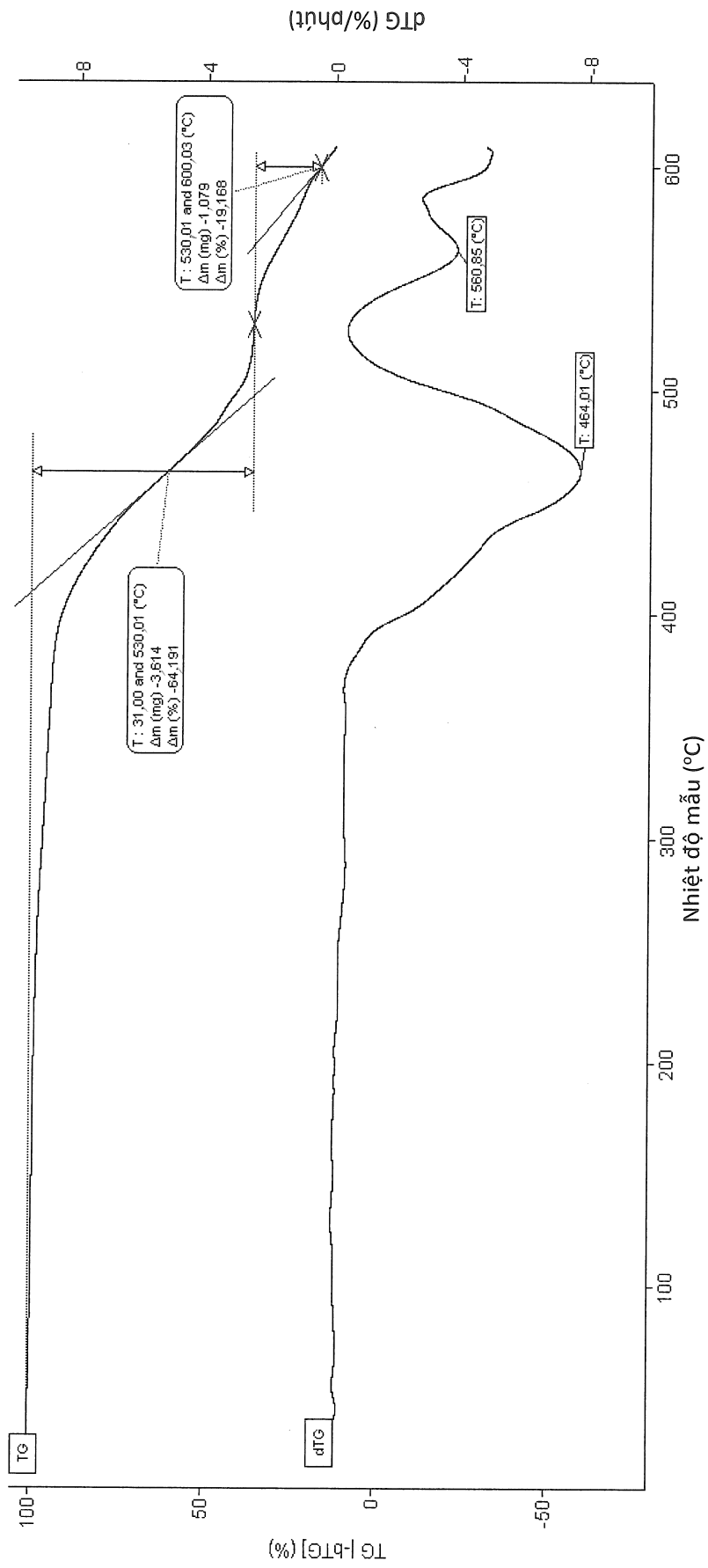
NBR/UHMWPE/CR (90/10/1)

Hình 5b



NBR/UHMWPE/CR/CB/CNT (90/10/1/40/1)

Hình 5c



NBR/UHMWPE/CR/CB/NS (90/10/1/40/3)

Hình 5d