



(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) 
1-0021440

(51)⁷ **B82B 3/00**

(13) **B**

(21) 1-2016-00883

(22) 10.03.2016

(45) 26.08.2019 377

(43) 25.09.2017 354

(73) VIỆN HÓA HỌC, VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM (VN)
Số 18 Hoàng Quốc Việt, quận Cầu Giấy, thành phố Hà Nội

(72) Đỗ Quang Kháng (VN), Chu Anh Vân (VN), Ngô Trịnh Tùng (VN), Đỗ Trung Sỹ (VN)

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

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình chế tạo vật liệu cao su nanocompozit và vật liệu cao su nanocompozit thu được từ quy trình này, trong đó quy trình bao gồm các bước: a) tạo huyền phù ống nano cacbon; b) phân tán huyền phù ống nano cacbon trong cao su thiên nhiên; c) phối trộn hỗn hợp cao su thiên nhiên chứa ống nano cacbon với cao su cloropren; và d) lưu hóa cao su non. Quy trình theo sáng chế đã thu được vật liệu cao su nanocompozit có sự phân tán đồng đều nano cacbon thích hợp làm vật liệu chống tĩnh điện.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế thuộc lĩnh vực vật liệu nano, cụ thể là đề cập tới quy trình chế tạo vật liệu nanocompozit trên cơ sở cao su thiên nhiên, cao su cloropren với ống nano cacbon để ứng dụng làm vật liệu chống tĩnh điện.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Cao su vốn là vật liệu có tính dẫn điện kém, khi được phối trộn với ống nano cacbon (carbon nano tube: CNT), một loại vật liệu độn có tính dẫn điện cao, sẽ trở thành vật liệu có khả năng dẫn điện. Bằng phương thức phân tán hợp lý, ngay cả với một lượng nhỏ ống nano cacbon cũng làm gia tăng đáng kể tính dẫn điện của vật liệu. Đã có nhiều nghiên cứu về sự phân tán của ống nano cacbon trong cao su thiên nhiên. Chẳng hạn, phân tán ống nano cacbon với sự tham gia của các chất hoạt động bề mặt chứa gốc phenyl: natri 1,5-dioxo-1,5-bis(3-phenylpropoxy)-3-((3-phenylpropoxy)cacbonyl) pentan-2-sunfonat. Chất hoạt động bề mặt sẽ bao quanh thành ống nano cacbon tạo ra hệ mixen tích điện cùng dấu, lúc này xuất hiện lực đẩy tĩnh điện sẽ tách các bó ống nano cacbon thành từng ống riêng biệt mà và khó bị tái kết tụ.

Cao su thiên nhiên có độ bền kéo và độ bền xé rách cao, nhưng lại không bền với ánh sáng, dầu và các loại dung môi hữu cơ. Cao su cloropren do có bản chất phân cực tự nhiên nên khá bền với dầu mỡ, có khả năng chống cháy. Hai loại vật liệu này vốn khó tương hợp với nhau, chính vì thế đòi hỏi khả năng bám dính của hạt độn để kết nối hai pha nền.

Tuy nhiên cho đến nay chưa có nghiên cứu nào được thực hiện để chế tạo vật liệu trên cơ sở cao su thiên nhiên, cao su cloropren và ống nano cacbon để khắc phục được nhược điểm của từng cấu tử, đồng thời đạt yêu cầu dẫn điện mong muốn.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là nhằm giải quyết các tồn tại nêu trên. Theo đó, sáng chế đề cập tới quy trình chế tạo vật liệu nanocompozit trên cơ sở latex cao su thiên nhiên, cao su cloropren với ống nano cacbon và vật liệu nanocompozit thu được từ quy trình này.

Theo khía cạnh thứ nhất, sáng chế đề cập đến quy trình chế tạo vật liệu cao su nanocompozit, quy trình theo sáng chế bao gồm các bước:

a) tạo huyền phù ống nano cacbon bằng cách hòa tan xetyl trimetylamonium bromua (CTAB) vào nước đến nồng độ 0,20 mol/lít ở 60°C, tiếp đó bổ sung ống nano cacbon (CNT) theo tỷ lệ CTAB/CNT là 1/5 trong điều kiện độ pH nằm trong khoảng từ 10 đến 12 và tiếp tục khuấy trộn trong 1 giờ, sau đó hỗn hợp được đem rung siêu âm ở 60°C, 3000 vòng/phút trong 2 giờ thu được huyền phù ống nano cacbon;

b) phân tán huyền phù ống nano cacbon trong cao su thiên nhiên bằng cách bổ sung huyền phù thu được từ bước a) vào cao su thiên nhiên theo tỷ lệ 50/42 (lít/lít) và khuấy trộn liên tục trong 2 giờ, sau đó bổ sung etanol (tỷ lệ thể tích 10/100) để đông tụ cao su lỏng, sau khi rửa phần cao su đông tụ bằng nước, làm khô ở điều kiện thường thu được hỗn hợp cao su thiên nhiên chứa ống nano cacbon;

c) phối trộn hỗn hợp cao su thiên nhiên chứa ống nano cacbon với cao su cloropren bằng cách bổ sung cao su cloropren theo tỷ lệ 3/7 (trọng lượng/trọng lượng), sau đó bổ sung (% trọng lượng) 1,2% chất phụ gia phòng lão 4,5 % kẽm oxit và đưa vào máy trộn kín với tốc độ 50 vòng/phút, ở 75°C trong 8 phút thu được cao su non; và

d) lưu hóa cao su non bằng cách bổ sung (% trọng lượng) 2% bột lưu huỳnh, 0,6% chất xúc tiến và cán trộn ở nhiệt độ nhỏ hơn 50°C trong thời gian 3 phút, sau đó ép lưu hóa ở điều kiện nhiệt độ 145°C trong thời gian 16 phút, áp suất 6 kg/cm² thu được vật liệu cao su nanocompozit.

Theo một phương án ưu tiên, trong đó cao su thiên nhiên được sử dụng trong quy trình nêu trên là mủ của cây cao su.

Theo một phương án ưu tiên, ống nano cacbon (CNT) được tạo huyền phù trong dung môi CTAB 0,2 mol/lít theo tỷ lệ CTAB/CNT là 1/5 trong điều kiện độ pH nằm trong khoảng từ 10 đến 12 trước khi phân tán trong cao su thiên nhiên.

Theo một khía cạnh thứ hai, sáng chế đề cập đến vật liệu nanocompozit thu được từ quy trình theo sáng chế, trong đó vật liệu này bao gồm các thành phần như sau (phần khối lượng):

Cao su thiên nhiên:	70
Cao su cloropren:	30

Ống nano cacbon:	3
Phụ gia phòng lão:	1,2
Lưu huỳnh:	2,0
Kẽm oxit:	4,5
Chất xúc tiến:	0,6

Vật liệu nanocompozit theo sáng chế có ống nano cacbon được phân tán đồng đều trong nền cao su có khả năng chống tĩnh điện với điện trở suất khối giảm xuống còn $3,58.10^6$ ($\Omega.cm$) thích hợp sử dụng làm vật liệu chống tĩnh điện.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Hình 1 là ảnh chụp trên kính hiển vi điện tử bề mặt của vật liệu nanocompozit theo sáng chế. Trong đó các ống nano cacbon được phân tán đồng đều trong vật liệu.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sau đây, sáng chế mô tả chi tiết các phương án cụ thể, tuy nhiên, các phương án này chỉ nhằm mục đích nhằm bộc lộ giải pháp hữu ích chứ không nhằm mục đích hạn chế phạm vi của giải pháp hữu ích.

Cao su thiên nhiên được sử dụng trong sáng chế là mủ cao su thiên nhiên loại có hàm lượng amoniac cao, hàm lượng phần khô là 60% có bán trên thị trường, ví dụ sản phẩm mủ cao su thiên nhiên của công ty cao su Phước Hòa. Tổng hàm lượng rắn: 61,5%, thành phần khác bao gồm: 2%, độ kiềm tổng (NH_3): 0,6%, hàm lượng đồng 8mg/kg, hàm lượng mangan 8mg/kg, hàm lượng axit béo bay hơi 0,2mg/kg. Các chỉ số đặc tính lý hóa bao gồm: chỉ số KOH :1 giây, thời gian ổn định cơ học 650 giây.

Cao su cloropren được sử dụng trong sáng chế là cao su thương mại, ví dụ sản phẩm thương mại Baypren[®] 110 MV có độ nhớt Mooney 49 ± 5 , tỷ trọng $1,23\text{ g/cm}^3$. Khối lượng phân tử 100000-300000 dalton.

Ống nano cacbon được sử dụng làm nguyên liệu phân tán trong hỗn hợp cao su là loại ống nano cacbon đa vách có bán trên thị trường, ví dụ, ống nano cacbon NC7000 hãng Nanocyl S.A. (Vương quốc Bỉ), đây là loại ống nano cacbon có đường kính từ 10 đến 12 nm.

Xetyl trimetylamonium bromua (cetyl trimetylamonium bromua: CTAB) là chất phân tán bề mặt của hãng Merk, xetyl trimetylamonium bromua có công thức chung

$C_{19}H_{42}NBr$, trọng lượng phân tử $M = 364,46$ g/mol và có độ tinh khiết $> 97\%$. Xetyl trimethylamonium bromua đóng vai trò làm chất trợ phân tán.

Các hóa chất bao gồm lưu huỳnh, oxit kẽm là các hóa chất đã biết được bán rộng rãi trên thị trường. Ví dụ, lưu huỳnh là loại có hàm lượng 99,9% của hãng Sae Kwang Chemical IND. Co. Ltd (Hàn Quốc) hoặc oxit kẽm có thể mua được của hãng Zincollied, Ấn Độ.

Các chất phụ gia như chất phòng lão, ví dụ chất phòng lão A, chất phòng lão D và các chất xúc tiến, ví dụ chất xúc tiến D, chất xúc tiến DM là các chất phụ gia được sử dụng rộng rãi trong công nghệ vật liệu nhựa và cao su, các chất này đóng vai trò làm chất phòng chống oxy hóa và xúc tiến quá trình lưu hóa cao su xảy ra nhanh chóng. Các chất phụ gia như chất phòng lão A, chất phòng lão D, chất xúc tiến D, chất xúc tiến DM là đã biết và được bán rộng rãi trên thị trường, có thể mua được các chất này từ Trung Quốc hoặc Hàn Quốc v.v..

Theo khía cạnh thứ nhất, sáng chế đề cập đến quy trình chế tạo vật liệu cao su nanocompozit, quy trình theo sáng chế bao gồm các bước: a) tạo huyền phù ống nano cacbon; b) phân tán huyền phù ống nano cacbon trong cao su thiên nhiên; c) phối trộn hỗn hợp cao su thiên nhiên chứa ống nano cacbon với cao su cloropren; và d) lưu hóa cao su non.

Trong bước tạo huyền phù ống nano cacbon, hòa tan xetyl trimethylamonium bromua (CTAB) vào nước đến khi đạt nồng độ 0,20 mol/lít ở 60°C. Tiếp đó bổ sung ống nano cacbon (CNT) theo tỷ lệ CTAB/CNT là 1/5 trong điều kiện độ pH nằm trong khoảng từ 10 đến 12 và tiếp tục khuấy trộn trong 1 giờ, sau đó hỗn hợp được đem rung siêu âm ở 60°C, 3000 vòng/phút trong 2 giờ thu được huyền phù ống nano cacbon.

Trong bước phân tán huyền phù ống nano cacbon trong cao su thiên nhiên, bổ sung huyền phù thu được từ trên vào mủ cao su thiên nhiên theo tỷ lệ 50/42 (lít/lít). Sau khi khuấy trộn liên tục trong 2 giờ, bổ sung 10% etanol (theo thể tích) để đông tụ cao su lỏng. Sau khi rửa phần cao su đông tụ bằng nước, làm khô ở điều kiện thường thu được hỗn hợp cao su thiên nhiên chứa ống nano cacbon.

Trong bước phối trộn hỗn hợp cao su thiên nhiên chứa ống nano cacbon với cao su cloropren, hỗn hợp cao su thiên nhiên thu được ở trên được bổ sung cao su cloropren theo tỷ lệ 3/7 (trọng lượng/trọng lượng). Tiếp đó bổ sung (% trọng lượng)

1,2% chất phụ gia phòng lão, 4,5 % kẽm oxit. Các thành phần được tính theo % trọng lượng của hỗn hợp cao su thiên nhiên chứa ống nano cacbon và cao su cloropen. Sau đó đưa hỗn hợp này vào máy trộn kín với tốc độ 50 vòng/phút ở 75°C trong 8 phút thu được cao su non có các thành phần được phân tán đồng nhất.

Trong bước lưu hóa cao su non, bổ sung (% trọng lượng) 2% bột lưu huỳnh, 0,6% chất xúc tiến vào cao su non thu được ở trên. Các thành phần được tính theo % trọng lượng cao su non. Sau đó tiến hành cán trộn ở nhiệt độ nhỏ hơn 50°C trong thời gian 3 phút và sau đó ép lưu hóa ở điều kiện nhiệt độ 145°C trong thời gian 16 phút, áp suất 6 kg/cm² thu được vật liệu cao su nanocompozit.

Theo một khía cạnh thứ hai, sáng chế đề cập đến vật liệu nanocompozit thu được từ quy trình theo sáng chế, trong đó vật liệu này bao gồm các thành phần như sau (phần khối lượng):

Cao su thiên nhiên:	70
Cao su cloropen:	30
Ống nano cacbon:	3
Phụ gia phòng lão:	1,2
Lưu huỳnh:	2,0
Kẽm oxit:	4,5
Chất xúc tiến:	0,6

Vật liệu nanocompozit theo sáng chế có ống nano cacbon được phân tán đồng đều trong nền cao su có khả năng chống tĩnh điện với điện trở suất khối giảm xuống còn $3,58.10^5$ ($\Omega\cdot\text{cm}$) thích hợp sử dụng làm vật liệu chống tĩnh điện.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1. Chế tạo vật liệu cao su nanocompozit

Hòa tan 0,6 gam xetyl trimethylamonium bromua (CTAB) vào 30 ml nước ở 60°C, điều chỉnh pH = 10. Tiếp đó bổ sung 3 gam ống nano cacbon và tiếp tục khuấy trộn trong 1 giờ, sau đó hỗn hợp được đem rung siêu âm ở 60°C, 3000 vòng/phút trong 2 giờ; thu được huyền phù ống nano cacbon.

Bổ sung 117 ml mủ cao su (chứa 70 g cao su thiên nhiên) vào huyền phù ống nano cacbon thu được ở trên. Tiếp tục khuấy trộn trong 2 giờ, sau đó bổ sung 16 ml etanol để đông tụ cao su lỏng. Sau khi loại bỏ dung môi, rửa phần cao su đông tụ bằng

nước ở điều kiện thường thu được 73 g hỗn hợp cao su thiên nhiên chứa ống nano cacbon.

Tiếp tục bổ sung vào hỗn hợp cao su thu được này lần lượt 30 g cao su cloropren, 1,2 g chất phụ gia phòng lão, 4,5 g kẽm oxit và đưa vào máy trộn kín với tốc độ 50 vòng/phút, ở 75°C trong 8 phút thu được 108,7 g cao su non. Sau đó đưa cao su non lên máy cán trộn có bổ sung 2 g bột lưu huỳnh, 0,6 g chất xúc tiến và cán trộn trong thời gian 3 phút trong điều kiện nhiệt độ 40°C. Hỗn hợp này được đưa vào máy ép lưu hóa trong điều kiện nhiệt độ 145°C trong thời gian 16 phút với áp suất 6 kg/cm² thu được 111,3 g vật liệu cao su nanocompozit.

Vật liệu cao su nanocompozit được đưa lên kính hiển vi điện tử kiểm tra mức độ phân tán của ống nano cacbon. Kết quả được thể hiện trên Hình 1, trong đó cho thấy các ống nano cacbon được phân tán đồng đều trên nền cao su, không bị kết tụ.

Tiến hành đo điện trở suất khối của vật liệu cao su nanocompozit thu được theo phương pháp tiêu chuẩn. Kết quả cho thấy điện trở suất khối đạt $3,58.10^5$ ($\Omega.cm$).

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Quy trình sản xuất vật liệu cao su nanocompozit theo sáng chế cho phép phân tán được ống nano cacbon trong nền phức hợp cao su thiên nhiên và cao su cloropren một cách đồng đều. Quy trình theo giải pháp có khả năng phối trộn được phức hợp cao su thiên nhiên và cao su cloropen một cách dễ dàng không cần thiết bị chuyên dụng, phức tạp.

Vật liệu cao su nanocompozit thu được theo quy trình theo sáng chế có vật liệu nano cacbon phân tán đồng đều và giá trị điện trở suất khối đạt $3,58.10^5$ ($\Omega.cm$) nên có khả năng chống tĩnh điện. Với sự có mặt của cao su cloropren, vật liệu cao su nanocompozit bền với dung môi nên có khả năng ứng dụng làm thảm chống tĩnh điện.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình chế tạo vật liệu cao su nanocompozit bao gồm các bước:

a) tạo huyền phù ống nano cacbon bằng cách hòa tan xetyl trimethylamonium bromua (CTAB) vào nước đến nồng độ 0,20 mol/lít ở 60°C, tiếp đó bổ sung ống nano cacbon (CNT) theo tỷ lệ CTAB/CNT là 1/5 trong điều kiện độ pH nằm trong khoảng từ 10 đến 12 và tiếp tục khuấy trộn trong 1 giờ, sau đó hỗn hợp được đem rung siêu âm ở 60°C, 3000 vòng/phút trong 2 giờ thu được huyền phù ống nano cacbon;

b) phân tán huyền phù ống nano cacbon trong cao su thiên nhiên bằng cách bổ sung huyền phù thu được từ bước a) vào cao su thiên nhiên theo tỷ lệ 50/42 (lít/lít) và khuấy trộn liên tục trong 2 giờ, sau đó bổ sung etanol (tỷ lệ thể tích 10/100) để đông tụ cao su lỏng, sau khi rửa phần cao su đông tụ bằng nước, làm khô ở điều kiện thường thu được hỗn hợp cao su thiên nhiên chứa ống nano cacbon;

c) phối trộn hỗn hợp cao su thiên nhiên chứa ống nano cacbon với cao su cloropren bằng cách bổ sung cao su cloropren theo tỷ lệ 3/7 (trọng lượng/trọng lượng), sau đó bổ sung (% trọng lượng) 1,2% chất phụ gia phòng lão 4,5 % kẽm oxit và đưa vào máy trộn kín với tốc độ 50 vòng/phút, ở 75°C trong 8 phút thu được cao su non; và

d) lưu hóa cao su non bằng cách bổ sung (% trọng lượng) 2% bột lưu huỳnh, 0,6% chất xúc tiến và cán trộn ở nhiệt độ nhỏ hơn 50°C trong thời gian 3 phút, sau đó ép lưu hóa ở điều kiện nhiệt độ 145°C trong thời gian 16 phút, áp suất 6 kg/cm² thu được vật liệu cao su nanocompozit.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó cao su thiên nhiên được sử dụng là mủ của cây cao su.

3. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó ống nano cacbon (CNT) được tạo huyền phù trong dung môi CTAB 0,2 mol/lít theo tỷ lệ CTAB/CNT là 1/5 trong điều kiện độ pH=11 trước khi phân tán trong cao su thiên nhiên.

HÌNH 1

