Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption
Tạp chí xúc tác và hấp phụ Việt Nam

http://chemeng.hust.edu.vn/jca/

Tổng hợp hạt nano ZnO ứng dụng làm chất xúc tiến cho quá trình lưu hóa cao su
Synthesis of nano ZnO particle as an effective activator for rubber vulcanization process

Phạm Hồ Anh Tú[1], Nguyễn Anh Vũ[1], Tô Lệ Thu[2], Nguyễn Hàn Long[1,*]

[1]*Viện Kỹ thuật Hóa học, Đại học Bách Khoa Hà Nội, Việt Nam*
[2]*Viện KH&CN Môi trường, Đại học Bách Khoa Hà Nội, Việt Nam*
**Email: long.nguyenhan@hust.edu.vn*

ARTICLE INFO

Received: 10/5/2020
Accepted: 30/6/2020

Keywords:
Nano ZnO, natural rubber, vulcanization dynamic, cross-linking density

ABSTRACT

Nano ZnO particle was synthesized by precipitation method using Zinc sulfate ($ZnSO_4.0.5H_2O$) as a precursor, and sodium hydroxide solution was used as a medium with and without the dispersant polyacrylamide. Various factors affecting the preparation such as pH, temperature, and crystallization time, were investigated. The nano ZnO particles were characterized by X-ray diffraction and SEM. It was found that nano ZnO particles with the size about 15 nm was successfully produced with high crystallinity and purity. The optimum conditions for nano ZnO preparation were pH 9, the temperature at 40°C, and crystallization time of 1 hour. The synthesized nano ZnO particle as an activator for sulfur vulcanization of rubber was studied. It showed that the synthesized nano ZnO has activated rubber vulcanization process faster and created more cross-linking.

Giới thiệu chung

Kẽm oxit là một trong các vật liệu có các ứng dụng khoa học và công nghệ quan trọng trong rất nhiều lĩnh vực[1-4]. Vật liệu nano có những tính năng ưu việt như độ bền cơ học cao, tính siêu thuận từ, các tính chất quang học nổi trội, có hoạt tính xúc tác và tạo ra các vùng có hoạt tính mạnh trên bề mặt, việc giảm kích thước hạt của ZnO làm diện tích bề mặt tăng và giảm năng lượng lượng tử [5-7]. Việc ứng dụng ZnO làm chất xúc tiến cho quá trình lưu hóa cao su cũng đã từ lâu và rất rộng rãi.

Có nhiều phương pháp được dùng để tổng hợp nano ZnO: phương pháp kết tủa [5, 6, 7, 8], phương pháp sol – gel [10,11], phương pháp thủy phân [12,13], phương pháp phún xạ [15, 16], phương pháp lắng đọng pha hơi [16, 17, 18]. Với mục tiêu là tổng hợp được ZnO dạng bột có kích thước hạt cỡ nano với các tính chất phù hợp để ứng dụng làm tác nhân trợ xúc tiến cho trình lưu hóa cao su, trong nội dung nghiên cứu của bài báo này chúng tôi đã lựa chọn sử dụng phương pháp kết tủa cùng với việc sử dụng chế phẩm polyacrylamide N101 như một phụ gia phân tán và trợ keo tụ nhằm làm tăng hiệu quả của quá trình tổng hợp. Để nghiên cứu hoạt tính của nano ZnO đối với phản ứng lưu hóa, nano ZnO tạo thành từ nghiên cứu này tiếp tục được thử nghiệm với vai trò là chất xúc tiến cho quá trình lưu hóa cao su. Các đơn phối trộn cao su được thiết lập chỉ bao gồm: cao su thiên nhiên, lưu huỳnh (S), TBBS, axit stearic, ZnO/nanoZnO mà không thêm vào các phụ gia hay chất độn khác như các đơn thông thường là nhằm mục đích làm nổi bật vai trò của nano ZnO đến động học phản ứng lưu hóa cao su, cũng như các đặc tính chất cơ lý của sản phẩm. Trong bài báo này chúng tôi trình bày kết quả khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp nano

ZnO cũng như ảnh hưởng của nano ZnO đến động học của quá trình lưu hóa cao su (đường cong lưu hóa, hằng số tốc độ lưu hóa k, chỉ số tốc độ lưu hóa, năng lượng hoạt hóa, khả năng chống lão hóa của cao su ở nhiệt độ cao). Mẫu so sánh sử dụng đơn với 6 phần khối lượng do đây là tỉ lệ ZnO tối ưu thường dùng để lưu hóa cao su.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Dung dịch $Na_2Zn(OH)_4$ 0,5M được chuẩn bị từ dung dịch $ZnSO_4$ 0,5M và NaOH 1M. Các dung dịch $ZnSO_4$ 0,5M và dung dịch NaOH 1M được chuẩn bị từ muối kẽm $ZnSO_4.7H_2O$ (99,5%) và NaOH (98%) của Trung Quốc. Dung dịch polyacrylamide N101 (Nhật Bản) được pha với tỷ lệ 1/1000.

Cho máy khuấy từ hoạt động, cấp đồng thời hai dòng dung dịch Zn^{2+} và Zincat vào bình phản ứng để tạo ra các kết tủa $Zn(OH)_2$ màu trắng. Liên tục đo và điều chỉnh để pH ổn định ở giá trị mong muốn. Đồng thời phụ gia phân tán cũng được cấp liên tục trong quá trình nạp liệu. Thời gian phản ứng được tiến hành trong khoảng 5 phút (thời gian tối ưu của phản ứng). Kết tủa sau phản ứng được già hóa và đưa đi ly tâm với tốc độ 2500 vòng/phút để phân tách sản phẩm. $Zn(OH)_2$ được làm sạch bằng nước cất và thiết bị siêu âm trong khoảng 15 ÷ 20 phút, quá trình được lặp lại nhiều lần cho tới khi hết ion SO_4^{2-} (dùng thuốc thử $BaCl_2$). Kết tủa sau khi đã rửa sạch tiến hành sấy ở 80°C (4h) -120°C(5h) , nung 600°C (5h) để thu được sản phẩm cuối cùng là nano ZnO dạng bột.

Phương pháp nghiên cứu đặc trưng vật liệu

Phổ nhiễu xạ tia X dung để xác định cấu trúc tinh thể của ZnO sau khi tổng hợp được tiến hành trên máy Bruker D8 Advance (Đức), ống phát tia X bằng Cu, bước sóng λ = 1.540 Å, góc quét thay đổi từ 5° đến 70°, bước quét 0.05° và tốc độ quét 0.5 giây. Kích thước vi tinh thể được tính toán dựa theo công thức Scherrer dưới đây [20]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta}$$

Trong đó:

β là độ rộng toàn phần một nửa cực đại (FWHM),

θ là góc nhiễu xạ Bragg,

λ là bước sóng nhiễu xạ tia X, λ = 1.54 Å,

D là kích thước vi tinh thể,

K là hằng số Scherrer, phụ thuộc vào dạng hình học của hạt (K= 0.89),

Hình thái vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường FE-SEM trên thiết bị Hitachi S-4800 (Nhật Bản).

Đánh giá hoạt tính của nano ZnO trong quá trình lưu hóa cao su

Quá trình lưu hóa cao su với các đơn phối trộn trước khi lưu hóa có thành phần như trong bảng 1.

Bảng 1: Thành phần các đơn cao su

Thành phần (phần khối lượng)	Tên mẫu	
	M6	NH2
NR	100.0	100.0
Lưu huỳnh (S)	3.5	3.5
TBBS	0.7	0.7
Axit stearic	0.5	0.5
ZnO	6.0	.
Nano ZnO tổng hợp	-	2.0

Cao su thiên nhiên trước tiên được sơ luyện trên máy cán để làm mềm. Hỗn hợp đơn cao su (thành phần đơn theo bảng 1) được hỗn luyện trên máy trộn kín Baopin 8421, tiến hành ở nhiệt độ 70°C, tốc độ trục 30 vòng/phút; với cao su sử dụng trợ xúc tiến ZnO quá trình hỗn luyện diễn ra trong 8 phút, còn với nano ZnO hỗn luyện trong 20 phút. Hỗn hợp cao su sau khi hỗn luyện để ổn định cấu trúc trong 24 giờ, sau đó cán thành tấm trước khi tến hành lưu hóa. Cao su sau khi cán thành tấm sẽ chạy trên máy MDR Rheometer 2020 (máy đo đặc trưng lưu hóa cao su) theo tiêu chuẩn ASTM D5289, để xác định đường cong lưu hóa của mẫu cao su Kết quả đo thu được các giá trị ts_1, tc_{90}, M_H, M_L

Trong đó:

ts_1 : thời gian cảm ứng lưu hóa, phút-giây,

tc^{90} : thời gian lưu hóa tối ưu, phút-giây,

M_H : giá trị momen xoắn cực đại, ib-in,

M_L : giá trị momen xoắn cực tiểu, ib-in,

Chỉ số tốc độ lưu hóa (CRI)

Để xác định tốc độ lưu hóa của quá trình lưu hóa cao su người ta sử dụng chỉ số tốc độ lưu hóa (CRI), tính theo công thức [21, 25]:

$$CRI = \frac{100}{t_c^{90} - t_2}$$

Trong đó: $t_2 = ts_1$

Hằng số tốc độ lưu hóa (-k)

Với đặc điểm của hệ lưu hóa cao su là chứa rất nhiều cấu tử nên việc sử dụng các mô hình thực nghiệm

được coi là khả thi. Theo Arrillaga và cộng sự, để nghiên cứu động học của quá trình lưu hóa [21] thì phương trình tổng quát về động học của phản ứng hóa học giả bậc nhất có thể được viết dưới dạng:

$$\ln(\alpha - x) = -kt + \ln\alpha \quad (1)$$

Trong đó α là nồng độ chất phản ứng ban đầu, x là lượng chất phản ứng đã phản ứng tại thời điểm t và k là hằng số tốc độ bậc một. Các giá trị mômen xoắn thu được từ các phép lưu biến tỷ lệ với môđun của cao su. Vì môđun và mômen xoắn là tương tự, chúng ta có thể thay thế giá trị mômen xoắn cho mô-đun:

$$(\alpha - x) = M_H - M_t \quad (2)$$

Thay vào (1), có:

$$\ln(M_H - M_t) = -kt + \ln\alpha \quad (3)$$

Từ đường cong lưu hóa có thể nhận được giá trị M_H và các giá trị t-M_t tương ứng, tính được các giá trị y = ln(M_H - M_t), và với x = t sẽ nhận được đồ thị y = -kx+b. Với k chính là hằng số tốc độ cần tìm.

Năng lượng hoạt hóa

Sử dụng phương trình Arrhenius để tính toán năng lượng hoạt hóa E của hỗn hợp [22]:

$$k = k_0 . e^{-E/RT}$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}$$

Sau khi tính được hằng số k có thể tính được các giá trị y = ln(k), và với x = 1/T sẽ nhận được đồ thị y = ax+b. Khi đó a = -E/R, từ đây ta tính được năng lượng hoạt hóa E với R = 8.314 $Jmol^{-1}K^{-1}$

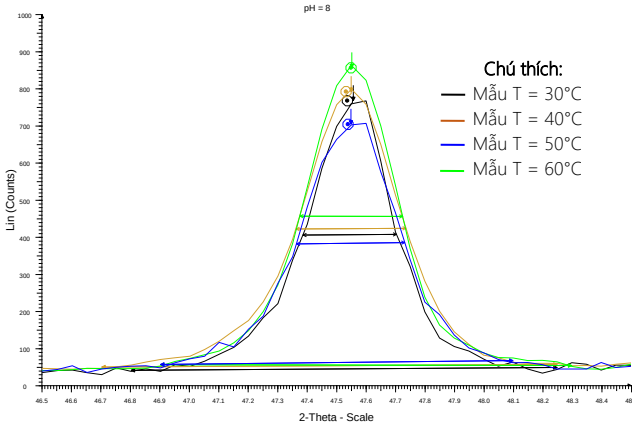
Kết quả và thảo luận

Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp nano ZnO

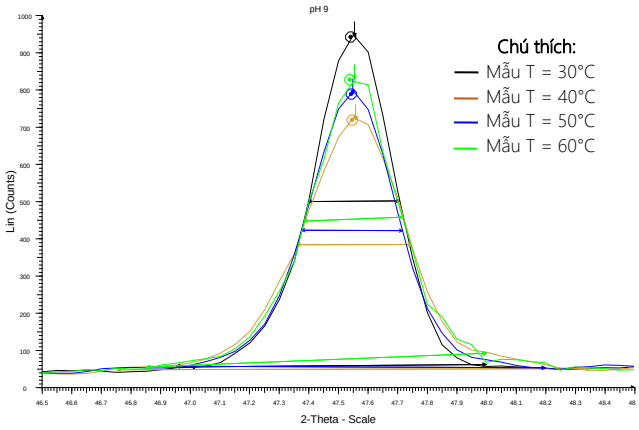
Ảnh hưởng của nhiệt độ và pH của môi trường phản ứng đến kích thước vi tinh thể ZnO

Đã tiến hành tổng hợp các mẫu với sự thay đổi của pH (8÷10) và nhiệt độ phản ứng từ 30÷60°C nhằm xác định điều kiện nhiệt độ, pH tối ưu cho quá trình tổng hợp. Các mẫu $Zn(OH)_2$ tổng hợp được sau khi sấy nung đã tiến hành phân tích XRD để xác định cấu trúc pha tinh thể và tính kích thước hạt vi tinh thể; kết quả thu được có thể quan sát trên các hình 1,2,3 và bảng 2.

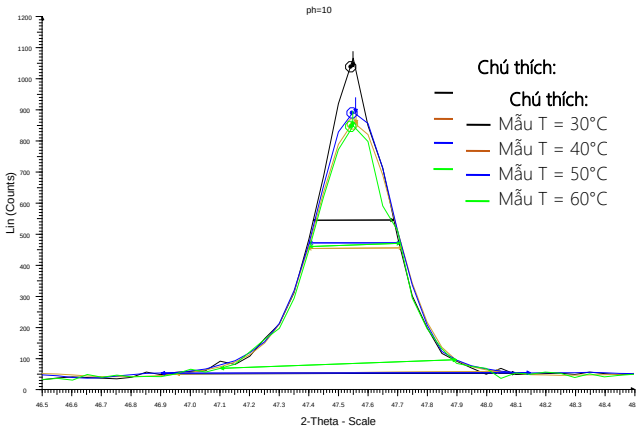
Từ kết quả phân tích XRD trong các phổ phối hợp (Hình 1, 2, 3) và bảng 2 có thể thấy rằng, kích thước vi tinh thể của ZnO tăng lên khi pH của phản ứng tăng.



Hình 1: Phổ XRD của mẫu tổng hợp ở pH=8



Hình 2: Phổ XRD của mẫu tổng hợp ở pH=9



Hình 3: Phổ XRD của mẫu tổng hợp ở pH=10

Tuy nhiên, khi tiến hành phản ứng ở các nhiệt độ khác nhau thì cho thấy có 2 chiều hướng trái ngược nhau. Trong khoảng nhiệt độ phản ứng từ 40÷60°C thì kích thước hạt tăng lên khi tăng nhiệt độ nhưng khi tiến hành phản ứng ở nhiệt độ thấp hơn 40°C thì kích thước vi tinh thể lại tăng, thậm chí kích thước hạt tại

điều kiện phản ứng ở 30°C còn lớn hơn so với mẫu tiến hành ở 60°C. Sản phẩm thu được có kích thước vi tinh thể nhỏ nhất là 22,23 nm.

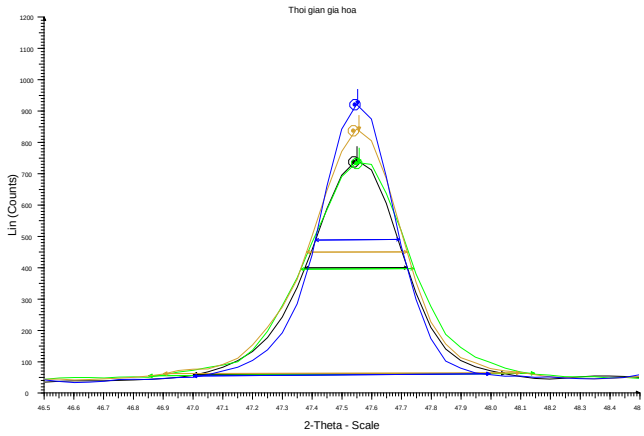
Bảng 2: Kích thước vi tinh thể của các mẫu tổng hợp ở nhiệt độ 30 ÷ 60°C, và pH 8 ÷ 10

Nhiệt độ	pH = 8		pH = 9		pH = 10	
	ß(°)[a]	D(nm)[b]	ß(°)	D(nm)	ß(°)	D(nm)
30°C	0.339	25.31	0.309	27.78	0.272	31.55
40°C	0.386	22.23	0.385	22.59	0.319	26.90
50°C	0.368	23.32	0.342	25.09	0.310	27.69
60°C	0.350	24.52	0.332	25.85	0.306	28.05

[a] xác định bằng kết quả chụp XRD chọn góc nhiễu xạ Bragg θ=45.7° [b] Kích thước vi tinh thể được tính bằng công thức Scherrer

Ảnh hưởng của thời gian già hóa

Thời gian già hoá là một trong những yếu tố cần thiết để ổn định cấu trúc tinh thể của sản phẩm, tuy nhiên thời gian già hóa kéo dài cũng là điều kiện để phát triển tinh thể làm cho kích thước tinh thể ngày càng tăng dẫn đến làm tăng kích thước hạt cả sơ cấp lẫn thứ cấp. Trong nghiên cứu này đã tiến hành khảo sát thời gian già hoá từ 0,5÷3 giờ.



Hình 4: Phổ XRD của mẫu với thời gian già hóa thay đổi từ 0.5÷3.0 giờ

Kết quả phân tích XRD của các mẫu có thể quan sát trên phổ phối hợp hình 4, kích thước vi tinh thể các mẫu được tính toán và đưa ra trong bảng 3.

Bảng 3: Kích thước vi tinh thể của các mẫu với thời gian già hóa 0.5÷3.0 giờ

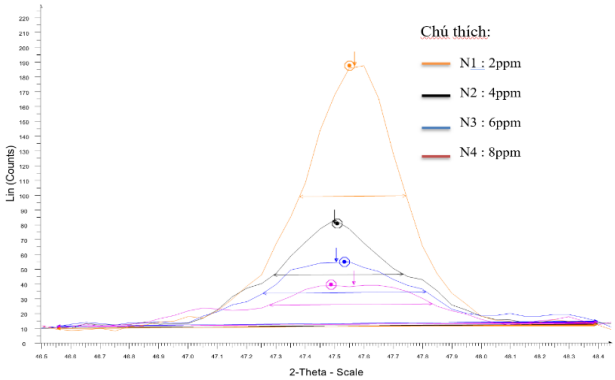
Thời gian già hóa (giờ)	0.5	1.0	2.0	3.0
ß (°)	0.345	0.381	0.338	0.284
D (nm)	24.87	22.53	25.39	30.22

Từ kết quả nhận được có thể thấy rằng khi tăng thời gian già hoá từ 0.5 giờ lên 1 giờ thì mẫu có kích thước hạt tinh thể giảm từ 24.48nm xuống 22.53nm, nhưng sau đó thời gian già hóa tiếp tục tăng đến 3 giờ thì kích thước vi tinh thể của mẫu tăng từ 22.53 nm đến 30.22 nm.

Thời gian già hoá làm cho tinh thể ổn định về cấu trúc, làm tăng hàm lượng pha tinh thể. Mặt khác, khi thời gian già hóa kết tinh tăng lên thì cũng có thể xảy ra hiện tượng các tinh thể bé tan ra hoặc kết tụ với nhau để tạo thành các hạt tinh thể có kích thước lớn hơn [9].

Ảnh hưởng của hàm lượng phụ gia phân tán, trợ keo

Thực nghiệm quá trình tổng hợp đã cho thấy sản phẩm phản ứng tạo thành bông nano $Zn(OH)_2$ nổi lên trên bề mặt dung dịch rất khó phân tách, thậm chí có khi kéo dài đến cả tuần mà không thể kết lắng hết. Do đó ảnh hưởng đến tốc độ phân tách và thu hồi sản phẩm. Vì vậy, trong nghiên cứu này chúng tôi đã nghiên cứu sử dụng chế phẩm polyacrylamide N101 của Aronfloc như một tác nhân trợ keo tụ đồng thời phân tán các hạt $Zn(OH)_2$ tránh cho chúng kết tụ và kết tinh lại làm tăng kích thước hạt. Điều này có thể thực hiện bởi trong phân tử của N101 có các nhóm chức với nguyên tử N_2 chứa cặp điện tử không chia giàu điện tử có ái lực rất lớn đối với các cation Zn^{2+}.



Hình 5: Phổ XRD của mẫu với lượng polyarylamide sử dụng thay đổi từ 2÷8 ppm

Đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng của N101 đến quá trình tổng hợp với sự thay đổi về lượng phụ gia phân tán trong khoảng từ 2÷8ppm. Kết quả phân tích phổ nhiễu xạ tia X được chỉ ra trên hình 5 và bảng 4.

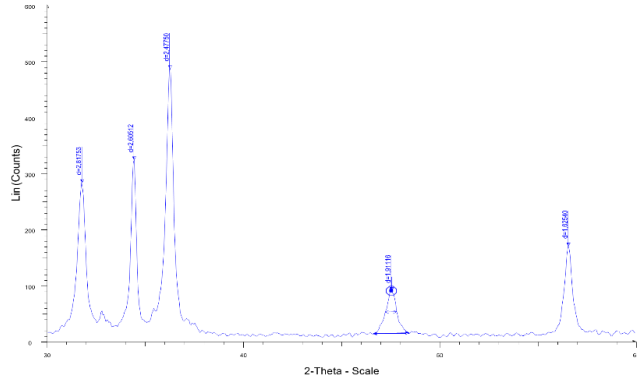
Từ phổ nhiễu xạ XRD (hình 5) và kết quả tính toán kích thước vi tinh thể (bảng 4) cho thấy, khi sử dụng phụ gia phân tán với hàm lượng từ 2÷6 ppm thì kết quả thu được có kích thước hạt giảm dần từ 26.62 nm xuống còn 15.43 nm, nhưng khi tiếp tục tăng lượng chất phân tán lên 8 ppm thì kích thước hạt vi tinh thể

cũng có xu hướng tăng lên nhưng không đáng kể. Như vậy, xét về hiệu quả kinh tế - kỹ thuật thì có thể nói rằng lượng phụ gia N101 sử dụng hiệu quả nhất là 6 ppm.

Bảng 4: Kích thước vi tinh thể của các mẫu khi lượng polyarylamide sử dụng thay đổi từ 2÷8 ppm

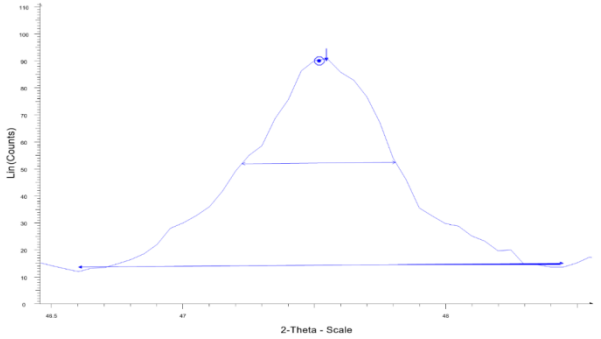
Hàm lượng phụ gia phân tán (ppm)	N1	N2	N3	N4
	2	4	6	8
ß (°)	0.364	0.443	0.557	0.551
D (nm)	23.62	19.40	15.43	15.58

Dựa vào các khảo sát ở trên đã xác định được điều kiện tối ưu để tổng hợp nano ZnO tương ứng là T=40ºC, pH=8, thời gian già hóa 1 giờ, lượng polyacrylamide N101 = 6ppm và tiến hành tổng hợp nano ZnO theo điều kiện này để sử dụng làm tác nhân trợ xúc tiến. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X và ảnh SEM của mẫu tổng hợp ở điều kiện tối ưu được đưa ra trên các hình 7, 8.



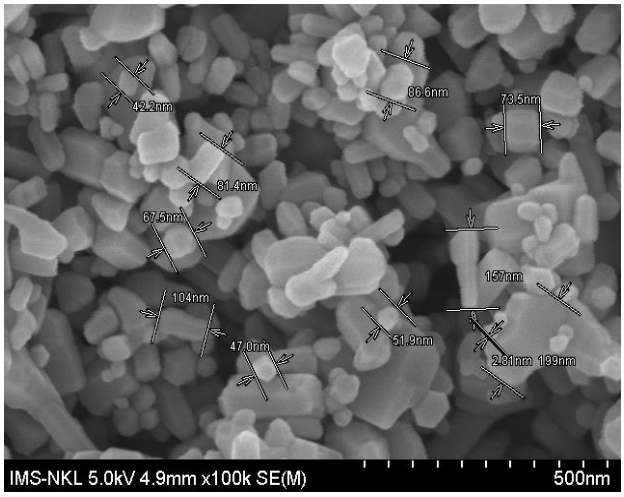
Hình 6: Phổ XRD của mẫu nano ZnO

Quan sát kết quả phổ XRD trên hình 6 cho thấy xuất hiện các peak đặc trưng ở các vị trí (2θ=31.7°, 34.5, 36.2°, 47.5°, 56.6°..) trùng với các paek đặc trưng của phổ chuẩn ZnO; các peak đặc trưng rõ ràng, cường độ peak lớn, sắc nhọn, đường nền phẳng chứng tỏ sản phẩm tạo ra là ZnO có độ tinh thể và độ tinh khiết cao.



Hình 7: Peak đặc trưng của ZnO sử dụng để tính toán kích thước vi tinh thể nano ZnO

Đã sử dụng công thức Sherrer để tính toán với peak đặc trưng của nano ZnO trên phổ XRD (hình 7) và xác định được kích thước vi tinh thể D =14,3 nm.



Hình 8: Ảnh SEM của mẫu nano ZnO

Ngoài ra, ảnh SEM của sản phẩm trên hình 8 cho thấy các tinh thể có dạng hình lục lăng, kích thước tương đối đồng đều nằm trong khoảng từ 50÷100nm.

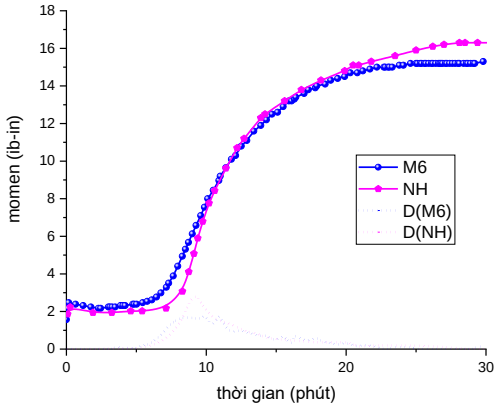
Khảo sát hoạt tính của nano ZnO tổng hợp đối với lưu hóa cao su

Các thông số của quá trình lưu hóa của các mẫu M6 và NH2 được xác định trên máy rheometer đối với các mẫu M6 và NH2 trong khoảng nhiệt độ từ 135÷160°C để so sánh đánh giá hoạt tính của nano ZnO với ZnO thường sử dụng cho quá trình lưu hóa cao su. Các thông số đặc trưng của quá trình lưu hóa được đưa ra trong bảng 5.

Bảng 5: Các thông số đặc trưng của quá trình lưu hóa

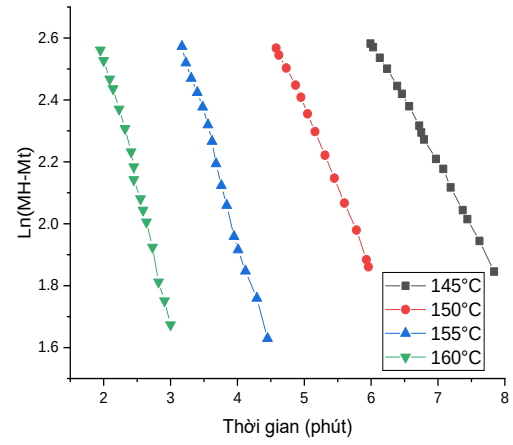
Mẫu	Nhiệt độ (°C)	ML (ib-in)	MH (ib-in)	MH - ML (ib-in)
M6 [c]	135	1.94	15.81	13.87
NH [d]		1.91	16.47	14.56
M6	140	2.27	15.63	13.36
NH		1.89	16.23	14.37
M6	145	2.27	15.57	13.3
NH		1.84	15.69	13.85
M6	150	2.19	15.18	12.99
NH		1.85	15.67	13.82
M6	155	2.12	14.81	12.69
NH		1.87	15.66	13.79
M6	160	2.26	15.03	12.77
NH		1.86	15.63	13.77

[c] mẫu cao su sử dụng 6pkl ZnO kích thước micromet làm chất trợ xúc tiến; [d] mẫu cao su sử dụng 2pkl nano ZnO làm chất trợ xúc tiến;



Hình 9: Đường cong lưu hóa và đường vi phân của các mẫu cao su lưu hóa ở 140°C

Bên cạnh đó, các số liệu thực nghiệm cũng được thu thập để xây dựng đường cong lưu hóa của các mẫu này ở 140°C, kết quả thu được có thể quan sát trên hình 9. Từ kết quả chỉ ra trong bảng 5 và hình 9 có thể thấy rằng, chỉ cần sử dụng một lượng nano ZnO (mẫu NH) bằng 1/3 so với ZnO hoạt tính thông thường (mẫu M6) thì đã có thể tạo ra sản phẩm có momen xoắn cực đại (M_H) lớn hơn 5% và monen xoắn cực tiểu (M_L) nhỏ hơn 17% hay (M_H - M_L) tăng 8%. Theo như các kết quả mà Suchismita Sahoo và cộng sự đã công bố [21] thì sự cải thiện về mudun khi sử dụng nano ZnO thay cho ZnO thông thường là do có sự gia tăng mật độ liên kết ngang trong các mẫu cao su lưu hóa. Khi sử dụng hạt ZnO có kích thước nanomet sẽ làm cho diện tích bề mặt tiếp xúc pha tăng lên, phân bố đồng đều hơn dẫn đến các tâm hoạt tính của ZnO tương tác tốt hơn với các tác nhân lưu hóa làm cho quá trình thực hiện phản ứng lưu hóa đạt hiệu quả cao hơn.



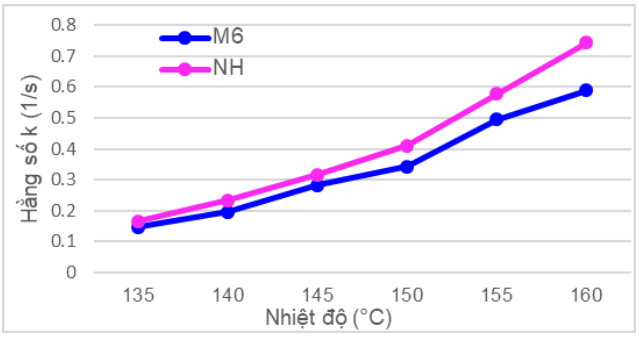
Hình 10: Đồ thị ln(M_H – M_t) theo thời gian lưu hóa của mẫu NH

Từ độ tuyến tính thể hiện trên hình 10 có thể thấy rằng phản ứng lưu hóa của các mẫu cao su tuân theo động học phản ứng bậc nhất. Sự thay đổi nhiệt độ không ảnh hưởng đến bậc động học của phản ứng lưu hóa [22].

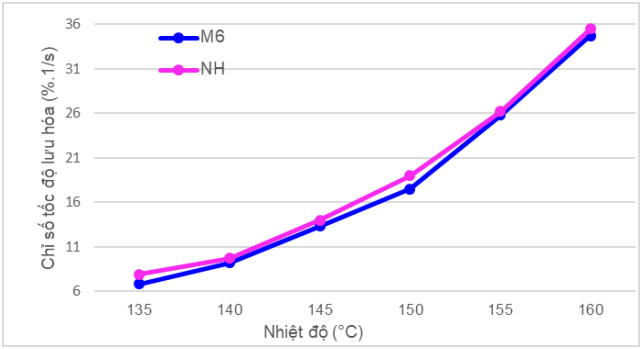
Bảng 6: Bảng hằng số k, chỉ số tốc độ lưu hóa (CRI) và năng lượng hoạt hóa (E) của các mẫu cao su

Nhiệt độ (°C)	Hằng số k (s^{-1})		Chỉ số tốc độ lưu hóa ($\%s^{-1}$)		Năng lượng hoạt hóa (kJ/mol)	
	M6	NH	M6	NH	M6	NH
135	0.148	0.1663	6.8	7.9	92.5	91.4
140	0.1964	0.2332	9.2	9.7		
145	0.283	0.3168	13.3	14.0		
150	0.3427	0.4101	17.5	19.0		
155	0.4959	0.5779	25.8	26.2		
160	0.5892	0.7432	34.7	35.5		

Qua kết quả tính toán thu được trong bảng 7 và đồ thị hình 11, 12 có thể thấy rằng, mẫu NH mặc dù chỉ dùng một lượng nano ZnO nhỏ hơn 3 lần nhưng hằng số k của phản ứng lưu hóa tăng từ 13 ÷ 26% và chỉ số tốc độ lưu hóa tăng 5 ÷ 16% so với mẫu M6. Bên cạnh đó, năng lượng hoạt hóa thu được (bảng 7) lại tiêu tốn ít năng lượng hơn 1,2% so với mẫu M6.



Hình 11: Đồ thị hằng số k của các mẫu cao su khi lưu hóa ở các nhiệt độ khác nhau



Hình 12: Đồ thị chỉ số tốc độ lưu hóa của các mẫu cao su khi lưu hóa ở các nhiệt độ khác nhau

Như vậy, khi sử dụng vật liệu ZnO kích thước nanomet sẽ làm tăng khả năng phân bố của ZnO trong cao su.

Ngoài ra, với kích thước hạt nhỏ và diện tích bề lớn hơn cũng sẽ tăng khả năng tiếp xúc giữa các tâm hoạt tính với chất lưu hóa và nền cao su dẫn đến tốc độ lưu hóa và hiệu suất lưu hóa tăng lên [20].

Kết luận

Qua khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp cho thấy có thể tổng hợp được nano Zn(OH)2 với các điều kiện nhiệt độ phản ứng 40°C, pH = 8, thời gian già hóa 1 giờ và lượng polyacrylamide N101 là 6ppm. Sản phẩm Zn(OH)2 được sấy ở 80°C (4h), 120°C (5h) và cuối cùng nung 600°C (5h) để thu được nano ZnO dạng bột có kích thước nanomet (50 ÷ 100nm), cấu trúc tinh thể thuộc hệ hexagonal của Wurtzite. Quá trình đưa vật liệu ZnO kích thước nanomet vào quá trình lưu hóa cao su cho rằng mặc dù lượng ZnO tiêu tốn chỉ bằng 1/3 nhưng mật độ lưu hóa tăng (8%), tốc độ lưu hóa tăng (5 ÷26%), năng lượng hoạt hóa thấp hơn (1,2%).

Tài liệu tham khảo

1. S. J. Pearton, D.P.Norton, K.Ip, Y.W. Heo, T. Steiner, Progress in Materials Science 50 issue 3, (2004) 293-340. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2004.04.001
2. Zu P, Tang ZK, Wong GKL, Kawasaki M, Ohtomo A, Koinuma K, Solid State Communications 103 issue 8, (1997) 459-463. https://doi.org/10.1016/S0038-1098(97)00216-0
3. S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, T. Steiner, Superlattices and Microstructures 34 issues 1-2, (2003) 03-32. https://doi.org/10.1016/S0749-6036(03)00093-4
4. P. F. Carcia, R. S. McLean, M. H. Reilly, G. Nunes Jr, Applied Physics Letters 82 Issue 7, (2003) 1117. https://doi.org/10.1063/1.1553997
5. Masuo Hosokawa, Makio Naito, Kiyoshi Noghi, Toyokazu Yokoyama, Nanoparticle technolory Handbook, (2007)
6. Yury Gogotsi, Nanomaterials Handbook, 2006.
7. M. J. Pitkethly, Materials Today 7 issue 12, (2004) 20-29. https://doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00627-3
8. S. Y. Purwaningsih, S. Pratapa, Triwikantoro, Darminto, AIP Conference Proceedings 1725 issue 1, (2016) 0200631-7. https://doi.org/10.1063/1.4945517.
9. A.N.El-Shazly, M.M.Rashad, E.A.Abdel-Aal, I.A.Ibrahim, M.F.El-Shahat, Ahmed E.Shalan, Journal of Environmental Chemical Engineering 4 Issue 3, (2016) 3177-3184. https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.06.018
10. SY Purwaningsih, S. Pratapa, Triwikantoro, Darminto, AIP Conference Proceedings, 1710 issue 1, (2016) 03040. https://doi.org/10.1063/1.4941506
11. M. F. Khan, A. H. Ansari, M. Hameedullah, Scientific Reports 06, Sol-gel synthesis of thorn-like ZnO nanoparticles endorsing mechanical stirring effect and their antimicrobial activities: Potential role as nano-antibiotics (2016), 1-12.
12. Dong Qian, Leif Gerward, J. Z. Jiang, The journal of physical chemistry 108 issue 39, (2004) 14434-15435. https://doi.org/10.1021/jp037796j
13. Oleg Lupan, Lee Chow, Guangyu Chai, Sensors and Actuators B: Chemical 141 Issue 2, (2009) 511-517. https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.07.011.
14. W. Zeng, F. Gou, Y. Qian, Advanced Functional Materials 15 issue 2, (2005) 331-335. https://doi.org/10.1002/adfm.200400080
15. L. Vayssieres, Advandced Materials 15 issue 5, (2003) 464-466. https://doi.org/10.1002/adma.200390108
16. Xiulan Hu, Yoshitake Masuda, Tatsuki Ohji, Kazumi Kato, Materials Science Forum 620-622, (2009) 477- 80. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.620-622.477
17. F. S.-S. Chien, C. R. Wang, Y.-L. Chan, H. L. Lin, M. H. Chen, R.J. Wu, Sensors and Actuators B: Chemical 144 issue 1, (2010) 120-125. https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.10.043
18. Y. R. Uhm, B. S. Han, M. K. Lee, S. J. Hong, C. K. Rhee, Materials Science and Engineering A 448-451, (2007) 813-816. https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.02.427
19. O. Tigli and J. Juhala, A single ZnO tetrapod-based sensor, Proceedings of the 11th IEEE International Conference on Nanotechnology (NANO '11), (2011) 608-611.
20. ABI SANTHOSH APREM, KURUVILLA JOSEPH, (2001) 26-33. https://doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00286-X2.
21. Suchismita Sahoo, Madhuchhanda Maiti, Anirban Ganguly, Jinu Jacob George, Anil K. Bhowmick, Journal of Applied Polymer Science 105 Issue 4, (2007). https://doi.org/10.1002/app.26296
22. J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin,L. Sawyer, J. Michael, Geological Magazine 140 issue 6, (2003) 728-729. https://doi.org/10.1017/S0016756803238838