

MỘT SỐ KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU XỬ LÝ VÀ TẬN DỤNG CAO SU PHẾ THẢI

ĐỖ QUANG KHÁNG, VƯƠNG QUỐC TUẤN, LƯƠNG NHƯ HẢI, VŨ NGỌC PHAN

I. MỞ ĐẦU

Cùng với sự phát triển mạnh mẽ của các ngành công nghiệp, nhu cầu sử dụng các sản phẩm từ các hợp chất cao phân tử nói chung và cao su nói riêng ngày một tăng. Song song với việc đó là một lượng lớn phế thải từ vật liệu này được thải ra môi trường. Các sản phẩm này rất khó phân huỷ, chúng tồn tại từ năm này sang năm khác tạo ra một lượng rác thải khổng lồ nằm trong các bãi rác, đây là một nguy cơ lớn đối với môi trường. Chính vì vậy, từ lâu trên thế giới người ta đã quan tâm đến việc xử lý, tận dụng cao su phế thải (CSPT) [1, 2]. Các biện pháp xử lý CSPT tập trung vào bốn hướng chính: sử dụng trực tiếp; làm nhiên liệu; nhiệt phân hoặc chôn lấp. Trong các hướng trên, hướng tận dụng CSPT làm nguyên liệu đã được nhiều nhà khoa học trên thế giới quan tâm [3 - 6]. Ở trong nước, trong những năm qua, cũng đã có một vài tác giả đi vào nghiên cứu vấn đề này [7, 8], song những kết quả thu được cũng còn những hạn chế nhất định nên chưa triển khai được mạnh mẽ vào thực tế. Từ tình hình thực tế như vậy, chúng tôi tiếp tục nghiên cứu xử lý để tận dụng CSPT một cách hiệu quả để có thể ứng dụng vào thực tế sản xuất nhằm tiết kiệm nguyên liệu và bảo vệ môi trường.

II. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Căn cứ yêu cầu về các tính năng kỹ thuật và giá thành, chúng tôi chọn đơn pha chế cho vật liệu nghiên cứu gồm các thành phần cơ bản sau: Cao su thiên nhiên SVR - 3L của Công ty cao su Việt Trung (Quảng Bình), cao su phế thải (CSPT) lấy từ các vật phẩm phế thải của Công ty cổ phần Cao su-Nhựa Hải Phòng. Các chất phòng lão, xúc tiến, chất lưu hoá, chất độn,... là các sản phẩm của Trung Quốc, Indonêxia và Hàn Quốc có sẵn trên thị trường.

CSPT sau khi được sơ chế bằng phương pháp cơ học (thành dạng lá mỏng hoặc bột), tiếp tục được xử lý bằng nhiệt độ (180° – 220°) theo thời gian khác nhau trong môi trường không khí. Xác định nhiệt độ và thời gian tối ưu bằng cách đo độ trương của các mẫu vật liệu trong dầu diezen.

Trên cơ sở đơn pha chế cơ bản từ các thành phần trên, chúng tôi tiếp tục thay thế CSTN bằng CSPT đã qua xử lý nhiệt với tỉ lệ khác nhau. Hỗn hợp vật liệu được cán trộn trên máy cán và tạo mẫu trên máy ép thí nghiệm (của hãng TOYOSEIKI - Nhật Bản). Từ các kết quả khảo sát tính chất cơ lý, xác định được hàm lượng CSPT thích hợp sử dụng thay thế CSTN trong hợp phần vật liệu.

Để nâng cao tính năng cơ lý của vật liệu, chúng tôi sử dụng các phụ gia tương hợp bao gồm là D01 (sản phẩm từ dầu thực vật) và VL01 (CSTN cắt mạch).

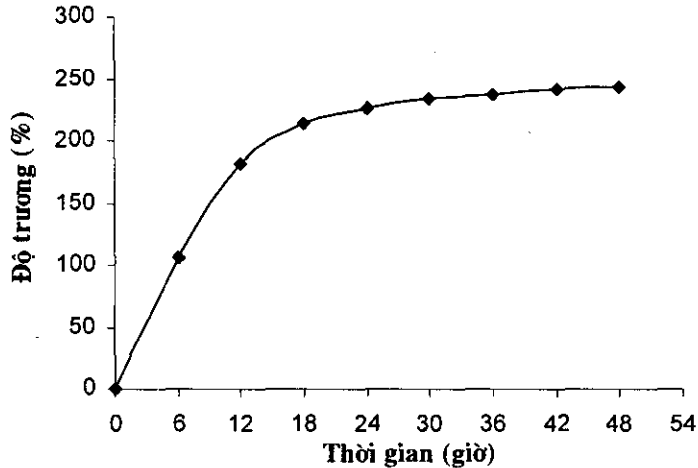
Ảnh hưởng của sự biến tính tới cấu trúc của vật liệu được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét JSM - 5300 của hãng JEOL (Nhật Bản). Độ bền nhiệt của vật liệu được xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) thực hiện trên máy TGA-TA50 của hãng Shimadzu (Nhật Bản).

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Nghiên cứu xử lý cao su phế thải bằng phương pháp xử lý nhiệt

a. Ảnh hưởng của thời gian ngâm trong dầu tới độ trương của vật liệu

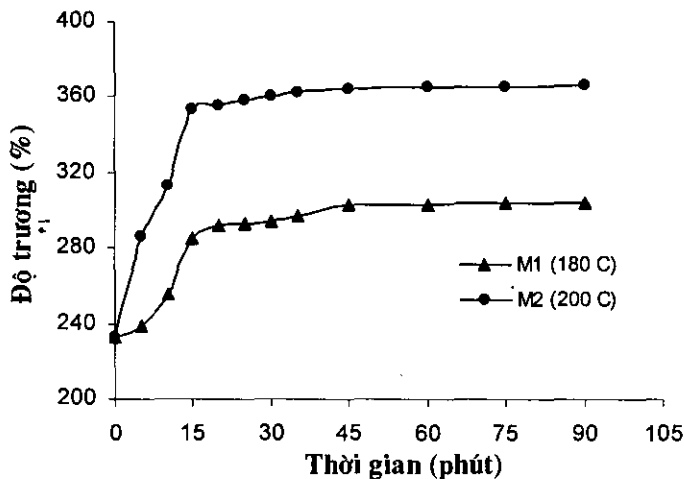
Trước khi nghiên cứu nhiệt độ và thời gian tối ưu xử lý CSPT, chúng tôi khảo sát độ trương của CSPT chưa qua xử lý nhiệt ở thời gian khác nhau. Từ đó xác định được độ trương bão hoà và thời gian ngâm mẫu. Các kết quả nghiên cứu được trình bày trên đồ thị và bảng dưới đây.



Hình 1. Ảnh hưởng của thời gian ngâm tới độ trương của vật liệu

Các kết quả trên cho thấy thời gian ngâm mẫu CSPT trong dầu diezen, trong khoảng từ 0 đến 18 giờ độ trương của CSPT tăng mạnh. Sau đó độ trương của vật liệu tăng rất chậm và đến 36 giờ thì độ trương của vật liệu đạt gần như bão hoà. Vì vậy chúng tôi chọn thời gian ngâm mẫu CSPT là 36 giờ để khảo sát độ trương của CSPT đã được xử lý nhiệt.

a. Khảo sát thời gian và nhiệt độ xử lý nhiệt CSPT thông qua độ trương của vật liệu



Hình 2. Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian xử lý nhiệt tới độ trương của vật liệu

Để hoàn thiện công nghệ sơ chế xử lý CSPT, sau khi CSPT được sơ chế bằng phương pháp cơ học được tiếp tục được xử lý bằng nhiệt nhằm phá vỡ các liên kết S-S, C-S. Để xác định điều kiện xử lý nhiệt tối ưu (nhiệt độ và thời gian), chúng tôi tiến hành xử lý CSPT ở 180°C và 200°C trong khoảng thời gian khác nhau. Mức độ cắt cầu nối không gian được đánh giá qua sự tăng độ trương của vật liệu trong dầu diesel.

Từ các kết quả trên cho thấy rằng, thời gian xử lý nhiệt càng lâu thì độ trương của CSPT càng lớn; nhiệt độ càng cao thì khả năng tăng độ trương càng lớn. Điều này được giải thích là nhiệt lượng cung cấp cho CSPT càng lớn thì khả năng làm đứt các cầu nối không gian giữa các mạch đại phân tử cao su càng cao, vì vậy làm tăng độ trương của vật liệu. Mặt khác, do năng lượng liên kết của các liên kết: $E_{C-C} = 370 \text{ kJ/mol}$, $E_{C-S} = 310 \text{ kJ/mol}$, $E_{S-S} = 270 \text{ kJ/mol}$, việc xử lý CSPT bằng nhiệt ở đây chủ yếu là cắt mạch monosunfit, disunfit và polysunfit (là các cầu nối không gian), ngoài ra một phần các liên kết $-C-C-$ trong mạch đại phân tử cũng bị gãy do đó làm giảm khối lượng phân tử của cao su dẫn đến sự giảm cơ tính của cao su tái sinh.

Từ những kết quả thu được cho thấy, nếu nhiệt độ xử lý thấp (180°C) thì khả năng cắt cầu nối không cao. Do vậy, dù thời gian xử lý nhiệt có dài hơn 60 phút thì độ trương cũng không tăng nhiều. Trong khi đó ở 200°C thì trong 15 phút đầu, tốc độ cắt cầu nối xảy ra rất mạnh (độ trương tăng nhanh) nhưng sau đó giảm dần.

Do vậy, chúng tôi chọn nhiệt độ xử lý cho CSPT ở 200°C trong thời gian 15 phút với CSPT dạng tấm mỏng $\leq 1 \text{ mm}$ và trong 10 phút với CSPT dạng bột (*chúng tôi đã khảo sát như trên nên không trình bày trong phần này*).

2. Ảnh hưởng của hàm lượng CSPT tới tính chất cơ lí của vật liệu

Do cơ tính của vật liệu CSPT được xử lý nhiệt bị giảm, khi sử dụng lại CSPT làm nguyên liệu, nhìn chung chỉ nên thay thế một phần nguyên liệu cao su nguyên sinh. Để xác định hàm lượng thích hợp của CSPT, chúng tôi tiến hành chế tạo các mẫu vật liệu có thành phần cao su và các phụ gia cố định rồi đưa tỉ lệ CSPT khác nhau trong cùng một điều kiện gia công, sau đó khảo sát các tính năng cơ lí của các mẫu vật liệu. Những kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng CSPT tới tính năng cơ lí của vật liệu được trình bày trong bảng dưới đây.

Bảng 1. Ảnh hưởng của hàm lượng CSPT tới tính chất cơ lí của vật liệu

Tính chất Hàm lượng CSPT	Độ bền kéo đứt (MPa)	Độ giãn dài khi đứt (%)	Độ mài mòn ($\text{cm}^3/1,61\text{km}$)	Độ cứng (Shore A)
0	29,44	530	0,720	55,0
10	27,86	519	0,842	58,0
15	27,53	502	0,938	59,0
20	26,98	493	1,058	59,5
25	25,98	470	1,242	60,5
30	23,28	429	1,446	62,0

Nhận thấy rằng khi thay thế CSPT vào cao su nguyên sinh thì độ bền kéo đứt, độ giãn dài khi đứt và độ bền mài mòn của vật liệu giảm xuống. Điều này có thể giải thích do tính chất cơ lí của CSPT đã qua xử lý nhiệt thấp hơn cao su nguyên sinh. Còn độ cứng của vật liệu tăng khi

hàm lượng CSPT tăng lên, do lượng lưu huỳnh bị bề gãy hoặc còn dư trong CSPT lại tiếp tục tham gia vào quá trình lưu hoá.

Căn cứ vào những kết quả trên, chúng tôi chọn hàm lượng CSPT là 20% để tiến hành các khảo sát tiếp theo. Vì ở hàm lượng này (*gần như là hàm lượng cao nhất*) mà vật liệu vẫn bảo tồn được các tính năng cơ lí cần thiết.

3. Ảnh hưởng của các phụ gia tương hợp tới tính năng cơ lí, cấu trúc hình thái và độ bền nhiệt của vật liệu

a. Tính chất cơ lí

Để làm tăng hơn nữa các tính năng cơ lí của vật liệu CSTN/CSPT, chúng tôi tiếp tục sử dụng một số phụ gia tương hợp. Các phụ gia này có thể gây ảnh hưởng tới sự định hướng, bám dính hoặc lấp đầy các khoảng trống trong vật liệu.

Các chất phụ gia tương hợp được sử dụng bao gồm D01 và VL01. Hàm lượng thích hợp các chất này là 3% phần khối lượng đối với D01 và 0,2% phần khối lượng đối với VL01 so với tổng khối lượng cao su.

Các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của phụ gia tương hợp đến tính năng cơ lí của vật liệu được trình bày trong các bảng dưới đây.

Bảng 2. Tính năng cơ lí của vật liệu CSTN/CSPT tỉ lệ 80/20

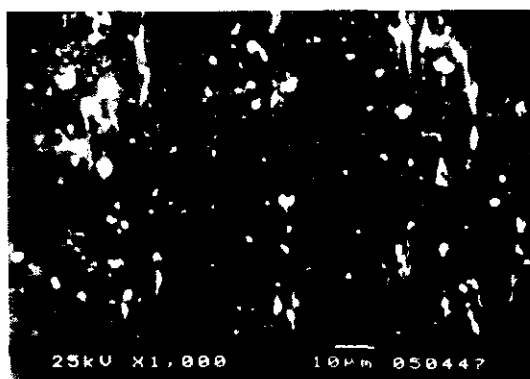
Mẫu \ Tính chất	Độ bền kéo đứt (MPa)	Độ giãn dài tương đối (%)	Độ mài mòn (cm ³ /1, 61km)	Độ cứng (ShoreA)
Không có phụ gia	26, 98	493, 2	1, 058	50
Thêm 3% D01	27, 62	558, 3	0, 852	56
Thêm 0,2% VL01	27, 94	515, 2	0, 945	58

Các kết quả trên cho thấy khi cho thêm D01 vào thì độ bền kéo đứt, độ giãn dài tương đối khi đứt, độ bền mài mòn, độ mềm dẻo đều tăng. Điều này có thể giải thích là khi cho D01 ở một hàm lượng thích hợp thì nó có tác dụng làm giảm độ nhớt của hệ, qua đó làm cho các chất phụ gia, chất độn phân tán đồng đều hơn trong khối vật liệu. Mặt khác, trong D01 có chứa các nối đôi nên có thể tham gia và thúc đẩy vào quá trình khâu mạch được thực hiện tốt hơn, các đại phân tử cao su sắp xếp chặt chẽ hơn, làm tăng các tính chất cơ lí. Ngoài ra D01 còn đóng vai trò là chất hoá dẻo, làm cho vật liệu trở nên mềm dẻo hơn, đồng thời nó còn làm giảm hệ số ma sát của vật liệu do đó làm tăng độ bền mài mòn của vật liệu.

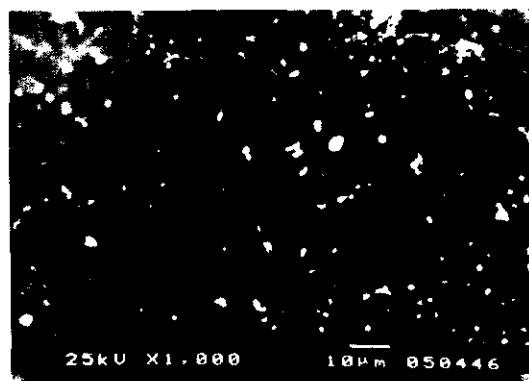
Khi cho VL01 vào vật liệu thì các tính năng cơ lí của vật liệu cũng tăng. Nguyên nhân một mặt có thể giải thích giống như D01, mặt khác còn do trong hợp phần từ CSTN/CSPT các phân tử cao su công kênh, sắp xếp không chặt chẽ tạo ra các lỗ trống giữa các đại phân tử, còn VL01 có cấu trúc gần giống với CSTN và khối lượng phân tử nhỏ nên chúng làm cho khối vật liệu trở nên linh động hơn. Mặt khác, chúng sẽ lấp đầy các khoảng trống trong vật liệu. Nhờ vậy mà vật liệu có kết cấu chặt chẽ hơn và tính năng cơ lí của nó được nâng cao hơn.

b. Cấu trúc hình thái của vật liệu

Cấu trúc hình thái của vật liệu được nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử quét. Trên các hình dưới đây là ảnh chụp bề mặt cắt của một số mẫu vật liệu tiêu biểu.



Hình 3. Ảnh SEM bề mặt cắt mẫu vật liệu CSTN/CSPT



Hình 4. Ảnh SEM bề mặt cắt mẫu vật liệu CSTN/CSPT/D01

Nhận thấy rằng, mẫu vật liệu CSTN/CSPT khi không có D01 (hình 3) các cấu tử phân tán vào nhau kém đều đặn hơn, cấu trúc của vật liệu kém chặt chẽ hơn. Còn khi thêm 3% D01 (hình 4), các cấu tử trong vật liệu phân tán vào nhau một cách đều đặn và cấu trúc chặt chẽ hơn. Điều này đã giải thích tại sao vật liệu blend trên cơ sở CSTN khi có D01 thì tính năng cơ lí (đặc biệt là độ mài mòn và độ dẫn dài khi đứt) tốt hơn hẳn so với vật liệu không biến tính.

c. Độ bền nhiệt của vật liệu

Để đánh giá ảnh hưởng của quá trình biến tính tới độ bền nhiệt của vật liệu, chúng tôi dùng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng. Những kết quả nghiên cứu thu được được trình bày trong bảng dưới đây.

Bảng 3. Ảnh hưởng của quá trình biến tính tới độ bền nhiệt của vật liệu

Mẫu \ Tính chất	Vùng nhiệt độ phân huỷ polyme mạnh nhất (°C)	Tổn hao trọng lượng đến 460 °C (%)
CSTN/CSPT	366,38 – 414,22	75,432
CSTN/CSPT/D01	362,74	72,046
CSTN/CSPT/VL01	365,94	72,093

Nhận thấy rằng, ở mẫu vật liệu blend CSTN/CSPT ở vùng phân huỷ mạnh nhất đầu tiên xuất hiện 2 pic (366,48°C và 414,22°C). Cũng vật liệu này khi thêm 3% D01 và 0,2 % VL01 chỉ xuất hiện 1 pic tại 362,74°C (mẫu có D01) và 365,94°C (mẫu có VL01). Mặt khác, tổn hao khối lượng tại nhiệt độ 460°C của các mẫu có chất tương hợp nhỏ hơn mẫu không có chất tương hợp. Điều đó có thể giải thích do trong mẫu CSTN/CSPT khi có chất tương hợp, các cấu tử tương hợp với nhau tốt hơn, tạo cho cấu trúc vật liệu chặt chẽ hơn và nhờ vậy đã làm tăng tính chất cơ lí cũng như độ bền nhiệt của vật liệu. Tuy nhiên, sự có mặt của D01 đã làm giảm nhiệt độ phân huỷ một chút, do với hàm lượng 3% ngoài vai trò làm tương hợp còn có tác dụng như chất hoá dẻo dẫn đến sự giảm này.

IV. KẾT LUẬN

Từ các kết quả nghiên cứu thu được cho thấy rằng:

- Nhiệt độ thích hợp để xử lý đối với CSPT (trong môi trường không khí) ở khoảng 200°C và thời gian là 15 phút đối với dạng tấm mỏng ≤ 1 mm, 10 phút đối với dạng bột. Nếu nhiệt độ cao hơn vật liệu dễ bị phân huỷ mà thấp hơn thì phản ứng xảy ra chậm hoặc thậm chí chưa thể xảy ra.

- Hàm lượng CSPT thay thế cao su nguyên sinh trong khoảng dưới 20%, tính chất cơ lí của vật liệu giảm chậm và giảm nhanh nếu hàm lượng CSPT lớn hơn 20%.

- Khi có thêm một lượng thích hợp phụ gia tương hợp (*D01 là 3% và VL01 là 0,2%*) đã làm cấu trúc của vật liệu đều đặn và chặt chẽ hơn, do vậy mà tính chất cơ lí và độ bền nhiệt tăng lên.

Vật liệu trên cơ sở CSTN phối hợp CSPT (đã xử lý) có giá thành hạ và tính năng cơ lí đáp ứng yêu cầu sản xuất một số sản phẩm cao su kĩ thuật và dân dụng.

Lời cảm ơn. Công trình được thực hiện và hoàn thành nhờ sự hỗ trợ kinh phí của Chương trình nghiên cứu cơ bản trong khoa học tự nhiên.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Franz Sommer - Anwendungsbeispiele zeigen Wege und Grenzen, *Plastverarbeiter*, Jahrgang, **42** (1) (1991) 98-103.
2. Abbas A. Yehia - Recycling of rubber waste, *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **43** (2004) 1735-1754.
3. B. Adhikari, D. De, S. Maiti - Reclamation and recycling of waste rubber, *Progress in Polymer Science* **25** (2000) 909-948.
4. H. Ismail, R. Nordin, A.M. Noor - Cure characteristics, tensile properties and swelling behaviour of recycled rubber powder-filled natural rubber compounds, *Polymer Testing* **21** (2002) 565-569.
5. H. Ismail, Suryadiansyah - Thermoplastic elastomers based on polypropylene/natural rubber and polypropylene/recycle rubber blends, *Polymer Testing* **21** (2002) 389-395.
6. E. Manchón-Vizuete, A. Macías-García and et. al. - Preparation of mesoporous and macroporous materials from rubber of tyre wastes, *Microporous and mesoporous materials* **67** (2004) 35-41.
7. Đỗ Quang Kháng, Lưu Đức Hùng, Nguyễn Văn Khôi - Tận dụng cao su phế thải làm nguyên liệu trong công nghiệp cao su-chất dẻo, *Tạp chí Hoá học* **35** (2 - 3) (1997) 38-40; 33-36.
8. Do Quang Khang, Luong Nhu Hai, Vu Ngoc Phan, Vuong Quoc Tuan Luu Duc Hung and Ngo Ke The - To reuse rubber and thermoplastic, International Workshop "Technology of Municipal Solid Waste Treatment Experiences and Challenges", Hanoi, March 2003, pp. 107-113, .

SUMMARY

SOME RESULTS OF TREATING AND REUSING WASTE RUBBER

Annually, hundreds of thousands of used rubber are disposed, that is a greatly environmental issue throughout the world due to the difficulty in recycling them. In this study, we focus on the thermal treatment of used rubber in order to break linkages in their structure and use in the composition with natural rubber. The result shows that the linkages were broken after treating at a condition of 200°C and 10-15 minutes (in air). The mechanical and physical properties of the blends of natural rubber and recycled rubber of 20 wt-% are not much different from those of only natural rubber. Moreover, the addition of some compatibilisers such as a liquid rubber or vegetarian oil can improve the properties and morphology of the blends. This blend was successfully applied into manufacturing some technical and civil products.

Địa chỉ:

Nhận bài ngày 29 tháng 6 năm 2006

Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.