

Đánh giá tính chất của màng cao su thiên nhiên theo phương pháp nhúng

Hoàng Thị Nhi^{1,2}, Nguyễn Đình Chinh³, Nguyễn Thị Lê Thanh^{1,2,*}



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

¹Bộ môn Vật Liệu Polymer, khoa Công nghệ Vật Liệu, Trường Đại học Bách Khoa TP.HCM, Việt Nam

²Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

³Viện Nhiệt đới môi trường

Liên hệ

Nguyễn Thị Lê Thanh, Bộ môn Vật Liệu Polymer, khoa Công nghệ Vật Liệu, Trường Đại học Bách Khoa TP.HCM, Việt Nam

Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

Email: nguyentle@hcmut.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 03-5-2022
- Ngày chấp nhận: 02-11-2022
- Ngày đăng: 31-12-2022

DOI:

<https://doi.org/10.32508/stdjet.v5iS1.999>



Bản quyền

© ĐHQG TP.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



TÓM TẮT

Các sản phẩm từ latex cao su thiên nhiên (NRL) được sử dụng phổ biến trên toàn thế giới như găng tay y tế, găng tay gia dụng, bao cao su, nệm cao su,... nhờ tính chất cơ lý ưu việt và khả năng phân hủy sinh học tốt. Ngày nay vấn đề mà toàn thế giới đang quan tâm là ứng protein và chất lượng chứa cao trong các sản phẩm từ NRL. Vì vậy việc giảm thiểu hàm lượng protein và cải thiện đặc tính của sản phẩm găng tay có tính năng đàn hồi, chịu kéo, kháng xé rách cao đang được tiếp tục nghiên cứu. Nguồn nguyên liệu cao su thiên nhiên là yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến các tính chất sản phẩm. Trong nghiên cứu này, 4 loại NRL khác nhau được chọn làm nguyên liệu chính để tiến hành khảo sát ảnh hưởng của quá trình nhúng mẫu như số ngày ủ mẫu, thời gian lưu hoá, nhiệt độ lưu hoá và hàm lượng hệ lưu hóa đến độ nhớt dung dịch, tính chất cơ lý của màng nhúng theo tiêu chuẩn ASTM D412:2004 và D624:2004. Kết quả cho thấy, ở điều kiện 6 ngày ủ, 1 lần nhúng trong 15s, lưu hóa 45 phút ở 90oC thì màng có độ dày nhỏ hơn 0,4mm, tính chất cơ tính của 4 loại mẫu đạt cao nhất, đều đạt yêu cầu tiêu chuẩn của găng tay y tế và trong đó NRL loại 3 có cơ tính (23.667 N/mm²) vượt trội hơn 3 loại còn lại khoảng 6-12%. Độ biến dạng đứt của các mẫu đạt 960-1130% cao hơn rất nhiều so với tiêu chuẩn (650%) giúp quá trình mang găng tay thuận lợi.

Từ khoá: Latex cao su thiên nhiên (NRL), màng nhúng, độ nhớt Brookfield, latex có hàm lượng protein thấp (ULPL).

GIỚI THIỆU

Cao su Việt Nam có sản lượng xuất khẩu cao trên thế giới, nhưng hầu như xuất khẩu dưới dạng nguyên liệu thô. Công nghệ chế biến còn hạn chế so với các nước trong khu vực, chưa đáp ứng được vật tư cho ngành công nghiệp trong nước¹. Theo các nhà phân tích thì nhu cầu đối với vật dụng y tế, đặc biệt là găng tay ngày càng tăng cao, đời sống con người nâng cao, sự am hiểu về vệ sinh cao hơn, sự đe dọa khủng bố về sinh học và những quy định nghiêm ngặt về chăm sóc sức khỏe (virus SARS, dịch cúm ở người và gia cầm, hiện nay là đại dịch Covid-19)². Năm 2018, Puwitoo Sornsanee và cộng sự đã nghiên cứu tính chất của màng nhúng giữa cao su thiên nhiên và cao su tổng hợp. Mủ cao su thiên nhiên là một hệ thống keo của các hạt polyisoprene cis-1, 4- phân tán trong dung dịch serum nước. Mủ cao su tổng hợp là một loại copolyme không no của 2-propenenitrile và các monome butadiene. Kết quả cho thấy, màng găng tay từ latex cao su thiên nhiên có đặc tính cơ lý tốt như độ bền kéo cao, độ giãn dài khi đứt và độ linh hoạt cao tốt hơn những loại màng găng tay cao su tổng hợp³. Nhược điểm của mủ cao su tự nhiên là nó có chứa thành phần protein ảnh hưởng đến đặc tính của các sản phẩm cuối cùng và sức khỏe của con người khi sử dụng các sản phẩm

đó. Vì vậy, Việt Nam và trên thế giới cũng đã nghiên cứu, sản xuất, xây dựng tiêu chuẩn latex có hàm lượng protein thấp (Ultra Low Protein Latex - ULPL)⁴.

Phương pháp làm giảm hàm lượng protein trong latex bằng cách sử dụng Polyethylene Glycol (PEG) và phương pháp ly tâm đã được nghiên cứu rất nhiều như là G. Abhilash và cộng sự (2009), mủ cao su tự nhiên hàm lượng protein thấp được sản xuất bằng cách sử dụng một chất hoạt động bề mặt chứa PEG. Các mẫu latex protein thấp được kiểm tra bằng cách đo độ bền kéo, phổ hồng ngoại và phân tích nhiệt. Kết quả đã cho thấy giảm 35% hàm lượng protein chiết xuất, mà không có bất kỳ sự thay đổi về tính chất cơ học của latex⁵. Tại Việt Nam, các phương pháp loại bỏ protein và một số nghiên cứu về tính chất màng được thực hiện. Trường đại học Bách khoa Hà Nội đã được dự án Escanber (Nhật Bản) hỗ trợ nghiên cứu giảm protein trong latex cao su thiên nhiên cô đặc và để tài đã hoàn tất trong năm 2016 để có cơ sở xây dựng tiêu chuẩn quốc gia về cao su ULPL. “Nghiên cứu công nghệ làm sạch triệt để protein trong latex cao su thiên nhiên dành cho các sản phẩm cao su y tế” của Vũ Thanh Loan năm 2012, hay các bài nghiên cứu thuộc trường đại học Bách khoa Hà Nội như Nghiêm Thị Thương, Nguyễn Thu Hà, Phan Trung Nghĩa và cộng sự năm 2018 đã nghiên cứu loại bỏ protein từ

Trích dẫn bài báo này: Nhi H T, Chinh N D, Thanh N T L. **Đánh giá tính chất của màng cao su thiên nhiên theo phương pháp nhúng.** *Sci. Tech. Dev. J. - Eng. Tech.*; 2022, 5(S1):91-99.

cao su tự nhiên trong quy mô thí điểm để hướng tới sản xuất găng tay cao su ít protein. Bằng cách sử dụng urê như chất biến tính cùng với dung môi phân cực, tức là etanol với sự có mặt của natri dodecyl sulfate (SDS) như một chất hoạt động bề mặt. Điều kiện để loại bỏ protein được nghiên cứu dựa trên số lần ly tâm. Protein dư, được đánh giá bằng lượng nitơ trong mẫu, được xác định bằng phương pháp Kjeldahl. Kết quả cho thấy khi có mặt của etanol, hàm lượng nitơ giảm từ 0,38% trọng lượng xuống còn khoảng 0,07% trọng lượng sau hai lần ly tâm. Găng tay cao su được làm từ cao su ULPL chứa hàm lượng nitơ thấp nhất trong số các loại găng tay cao su thương mại khác nhau⁶.

Tiếp tục nghiên cứu và phát triển phương pháp loại bỏ protein, năm 2020, I P Mahendra, Phan Trung Nghĩa và cộng sự đã nghiên cứu “Loại bỏ protein từ mù cao su thiên nhiên với hạt nano $Fe_3O_4 \cdot Al_2O_3$ ”. Cao su thiên nhiên được khử protein cao đã được xác nhận bằng phương pháp Kjeldahl, chứng minh rằng việc sử dụng $Fe_3O_4 \cdot Al_2O_3$ có thể làm giảm hàm lượng protein từ 0,38 đến 0,016% một điều kiện tối ưu (hàm lượng cao su khô 10,00%, chất hoạt động bề mặt 0,25%, $Fe_3O_4 \cdot Al_2O_3$ là 1,00% trọng lượng và ủ trong 15 phút). Kết quả này cho thấy $Fe_3O_4 \cdot Al_2O_3$ là vật liệu rất tốt để loại bỏ protein từ mù cao su thiên nhiên⁷.

Bên cạnh đó, việc nghiên cứu ứng dụng tạo màng từ sản phẩm latex ULPL được nghiên cứu từ hoá chất phụ gia sử dụng đến thông số qui trình, nhằm so sánh đánh giá tính chất cải thiện màng do việc loại bỏ protein có ảnh hưởng đến tính chất của latex cao su thiên nhiên, phương pháp loại protein cũng ảnh hưởng đến sự ổn định của latex. Năm 2008, K.C Nguyen và cộng sự đã nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ, thời gian và độ dày màng đến tính chất của màng Guayule latex (NRLG). Nhiệt độ và thời gian lưu hóa tối ưu để lưu hóa mẫu tương ứng ở 105°C và 15 phút. Màng cao su NRLG được lưu hóa thông thường ở nhiệt độ thấp là 60°C và vẫn cao hơn yêu cầu của tiêu chuẩn ASTM 3577-05 đối với găng tay phẫu thuật NRL. Độ dày găng tay phẫu thuật tiêu chuẩn (0,21-0,25 mm)⁸. Theo Hamidah Harahap và cộng sự vào năm 2018 đã nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ lưu hóa với NRL với chất độn cellulose nanocrystal (CNC). Với sự thay đổi của nhiệt độ lưu hóa là 100°C, 110°C và 120°C trong 20 phút. Kết quả cho thấy chất độn CNC của lõi ngò được phân tán tốt trong NRL ở 100°C vì NRL và các hạt chất độn được phân bố đều hơn trên bề mặt của màng nên độ bền kéo cao. Khi tăng nhiệt độ lên 110°C và 120°C cho thấy các hạt độn NCC không được phân tán tốt và có xu hướng kết tụ trong màng NRL. Điều này xảy ra vì nhiệt độ sấy cao sẽ gây ra chuyển động của các hạt chất độn

CNC nhanh hơn nên dễ xảy ra va chạm và kết tụ. Sự kết tụ CNC trong NRL là nguyên nhân làm cho giá trị của độ bền kéo trở nên thấp hơn⁹. Năm 2020, Daniele Rosendo de Lima và cộng sự đã nghiên cứu ảnh hưởng của hệ lưu hóa đến đặc tính của màng NRL với sự thay đổi hàm lượng các chất xúc tiến Zinc diethyldithiocarbamate (ZDEC), Tetramethylthiuram Disulfide (TMTD) và lưu huỳnh (S) tương ứng là S (1/1,5/2 phr), ZDEC (0,6/0,9,1,2 phr) và TMTD (0/1/2 phr). Kết quả cho thấy Moment Delta không phụ thuộc vào lượng TMTD và ZDEC sử dụng khác nhau, trong khi hàm lượng S tăng, các giá trị ΔM cao hơn là thu được. TMTD chỉ góp phần vào mật độ liên kết chéo khi lượng lưu huỳnh đã được sử dụng¹⁰.

Tuy nhiên, số lượng nghiên cứu nâng cao tính chất của màng nhúng từ NRL chưa được công bố nhiều, nó hứa hẹn sẽ là mảng nghiên cứu đầy tiềm năng. Trong nghiên cứu này, sử dụng 4 loại NRL từ các vườn cây cao su thiên nhiên, có độ nhớt nguyên liệu khác nhau, hàm lượng protein thấp do công ty găng tay Nam Long cung cấp để khảo sát tính chất của màng NRL khi thay đổi các yếu tố số ngày ủ mẫu, độ nhớt dung dịch, quá trình nhúng màng, quá trình lưu hóa và hàm lượng hệ lưu hóa đến tính chất của màng nhúng.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

Vật liệu

Mủ latex ly tâm cao su thiên nhiên có hàm lượng cao su khô DRC=60% đạt tiêu chuẩn dòng latex NR-HA và các hóa chất phụ gia hệ lưu hóa như: Zinc-2-mercaptobenzothiazole (ZMBT), Zinc diethyldithiocarbamate (ZDEC), ZnO, KOH, lưu huỳnh (S), $CaCO_3$, $CaCl_2$, chất phòng lão Aquanox, chất phá bọt, tất cả ở dạng dung dịch nghiền sẵn, được cung cấp bởi công ty TNHH Nam Long, Việt Nam.

Quy trình tạo mẫu và đơn pha chế

Đầu tiên, NRL cho vào becher 500ml, tiếp theo thêm nước, dung dịch KOH vào nhằm ổn định nồng độ và duy trì pH của mẫu. Hệ lưu hóa đã được nghiền sẵn dạng dung dịch được thêm vào hỗn hợp và tiếp tục khuấy trong 5-10 phút theo đúng tỉ lệ như Bảng 1. Thêm chất phá bọt giúp hạn chế bọt sinh ra trong quá trình khuấy mẫu. Tất hệ thống khuấy và ổn định hỗn hợp trong 1-2 giờ để chuyển sang giai đoạn ủ mẫu. Mẫu được ủ tại nhiệt độ phòng, trong bình kín tránh sự bay hơi nước và hấp thụ CO_2 không khí vào dung dịch, thời gian ủ mẫu sẽ được khảo sát từ 1, 2, 5, 6, 7 ngày. Song song với giai đoạn chuẩn bị mẫu là chuẩn bị dung dịch chất đông kết (dung dịch $CaCl_2$ 10%). Cuối cùng tiến hành nhúng màng mỏng. Màng mỏng

Bảng 1: Đơn pha chế

| Thành phần | Hàm lượng (phr) |
|--------------------------------|-----------------|
| Latex cao su thiên nhiên (60%) | 100 |
| Hệ lưu hóa (45%) | 2,5 / 3,5 / 4,5 |
| CaCO ₃ (50%) | 0,67 |
| KOH (20%) | 0,1 |

sau nhúng sẽ được tiến hành sấy lưu hoá tại nhiệt độ, thời gian khảo sát.

Phương pháp phân tích

Các giá trị đánh giá thu được bằng các thử nghiệm tiêu chuẩn sau đây và giá trị là trung bình của ba phép đo cho mỗi mẫu như sau:

Xác định độ nhớt: Sử dụng nhớt kế Brookfield theo tiêu chuẩn TCVN 4859:2013 (ISO 1652:2011).

Độ bền kéo, Module 100%, 300%: Sử dụng máy Testometric (Model M500-50CT), tiêu chuẩn ASTM D412:2004, hình dạng mẫu quả tạ với tốc độ là 500 ± 50 mm/phút.

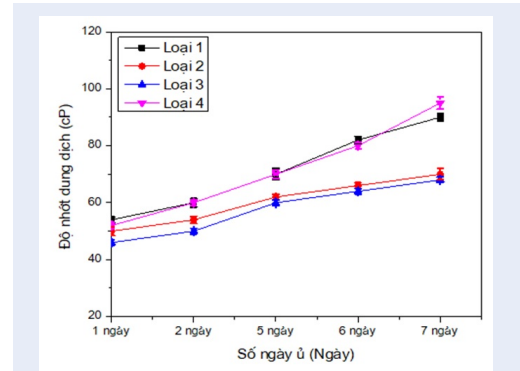
Độ bền xé: Sử dụng máy kéo cường lực Testometric (Model M500-50CT), tiêu chuẩn ASTM D624:2004, hình dạng mẫu cánh bướm.

KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

Dù đảm bảo các tiêu chuẩn chất lượng mũ NRL thương mại hiện nay, các loại mũ từ các nhà máy chế biến cũng có những tính chất khác biệt, ảnh hưởng đến tính chất màng NRL sau lưu hoá do sử dụng các phụ gia ổn định latex khác nhau cũng như nguồn mũ từ các vườn cây có độ tuổi, thổ nhưỡng khác nhau, qui trình ly tâm tách loại bản, protein khác nhau để thành mũ thương mại. Nên việc khảo sát các thông số quá trình ủ mẫu (bước tiến lưu hoá trong quá trình tạo màng nhúng) được nghiên cứu với 4 loại mũ, thành phần hệ lưu hoá và điều kiện sấy lưu hoá được chọn giống nhau là 3,5phr, 45 phút ở 90°C. Kết quả được thể hiện dưới đây:

Khảo sát sự ảnh hưởng của số ngày ủ mẫu đến độ nhớt dung dịch

Độ nhớt của dung dịch latex là một minh chứng cho sự khác nhau về thành phần của latex từ 4 loại mũ khác nhau, mà rất khó để chúng ta xác định tỉ lệ thành phần này một cách rõ ràng cũng như xác định khối lượng phân tử trung bình của phân tử cao su thiên nhiên. Sự thay đổi của độ nhớt theo số ngày ủ mẫu cho thấy sự ảnh hưởng của thành phần của latex đến khả năng tiến lưu hoá mẫu NRL.



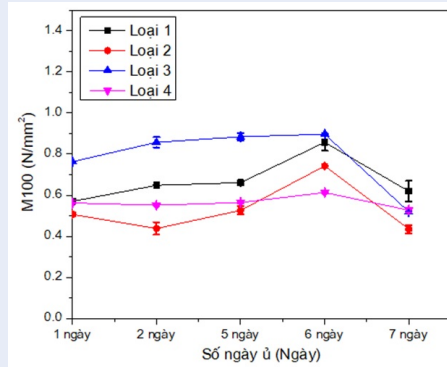
Hình 1: Kết quả đo độ nhớt dung dịch theo số ngày ủ của 4 loại latex (cP).

Qua Hình 1 cho thấy rằng độ nhớt tăng dần theo số ngày ủ, trong đó latex loại 1 và loại 4 với tốc độ tăng độ nhớt lên cao hơn so với loại 2 và loại 3. Nguyên nhân do số ngày ủ tăng lên thì hỗn hợp dung dịch có thể tự lưu một phần làm cho độ nhớt tăng lên. Thành phần latex khác nhau thì sự tương tác các chất để quá trình tiến lưu hoá này diễn ra khác nhau. Bên cạnh đó, ZnO có khả năng làm thay đổi độ nhớt và làm giảm tính ổn định cơ học (gây đông đặc lúc khuấy trộn) do có sự phóng thích ion Zn²⁺. Vì vậy cần cho KOH vào latex sao cho pH đạt từ 9-11 để độ ổn định cơ học của hỗn hợp có ZnO đạt tối đa.

Khảo sát sự ảnh hưởng của số ngày ủ mẫu đến tính chất màng

Tiến hành nhúng các mẫu màng từ 4 loại NRL trong cùng điều kiện gia công: nhúng 1 lần với thời gian nhúng là 15s, thời gian lưu hóa 45 phút và nhiệt độ lưu hóa 90°C, ở các số ngày ủ khác nhau 1, 2, 5, 6, 7 ngày. Dưới đây là kết quả đo cơ tính của 4 loại latex: Hình 2, 3 và 4 và Hình 5 cho thấy các tính chất có xu hướng tăng từ ngày 1-6 và giảm ở ngày ủ thứ 7, trong đó latex loại 3 cao hơn so với 3 loại còn lại. Khi số ngày ủ mẫu tăng thì độ nhớt tăng như trên Bảng 2 đã bàn luận nên ảnh hưởng đến khả năng bám dính cao su lên bề mặt khuôn nhúng, sự keo tụ cao su giúp cho các mạch cao su tương tác nhau tốt, các cầu nối mạng

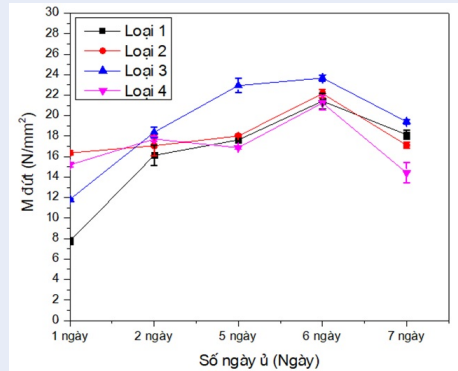
ngang lưu huỳnh hình thành nhiều hơn, cho cơ tính mẫu tăng ở biến dạng 100% cũng như khi đứt. Nhưng khi độ nhớt tăng lên cao quá ở 7 ngày ủ thì sẽ gây cản trở cho sự phân tán, bám dính khuôn bị hạn chế, cấu trúc lưu huỳnh hình thành quá nhiều trong giai đoạn tiền lưu huỳnh này làm cho mẫu bị lão hoá khi sấy mẫu nên cơ tính giảm hơn so với 6 ngày ủ mẫu. Ở Hình 2, giá trị M100 của mẫu tăng chậm từ 1 đến 5 ngày ủ và tăng nhanh vào 6 ngày ủ chứng minh cho các liên kết lưu huỳnh dần hình thành trong thời gian ủ nên M100 đạt giá trị cao nhất ở ngày ủ thứ 6, sau đó giảm vào ngày thứ 7 do bão hoà liên kết. Tương tự M100, giá trị kháng đứt (M đứt), giá trị kháng xé (M xé) cũng tăng trong 6 ngày đầu ủ mẫu và giảm vào ngày thứ 7. Tuy nhiên, có khác M100 ở điểm ngày thứ 5 (Hình 3 và Hình 4), giá trị M đứt và M xé giảm nhẹ ở một số loại cao su, có thể là do sự sắp xếp lại mật độ lưu huỳnh hoặc chiều dài mạch lưu huỳnh ngang tại thời gian 5 đến 6 ngày ủ mẫu.



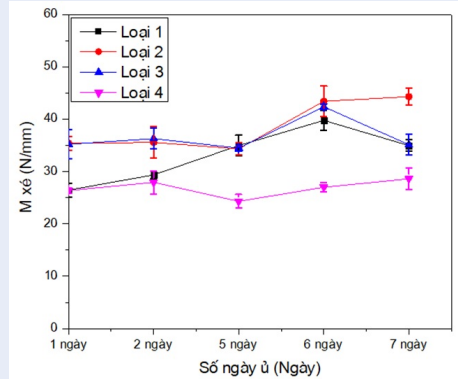
Hình 2: Kết quả đo M100 theo số ngày ủ của 4 loại latex tại cùng thời gian nhúng 15s, 1 lần nhúng, lưu hóa 45 phút ở 90°C (N/mm²).

Tính chất của màng còn khác nhau ở các loại latex cho thấy các loại latex có khối lượng phân tử khác nhau hoặc phụ gia ổn định khác nhau cũng dẫn đến quá trình khâu mạng bị ảnh hưởng bởi các yếu tố này. Giá trị độ nhớt của NRL sau ủ tiền lưu huỳnh có bằng nhau ở các thời gian ủ khác nhau nhưng kết quả cơ tính là hoàn toàn khác nhau sau khi lưu huỳnh mẫu màng thành phẩm từ 4 loại NRL. Sự kết dính giữa các mạch phân tử có thể đạt được thông qua lực tương tác giữa các phân tử, sự vướng mắc của chuỗi hoặc cả hai, nên các tương tác này ở các mẫu sau lưu huỳnh từ màng nhúng sử dụng các loại NRL khác nhau sẽ khác nhau, không chỉ phụ thuộc vào độ nhớt ban đầu của NRL¹¹.

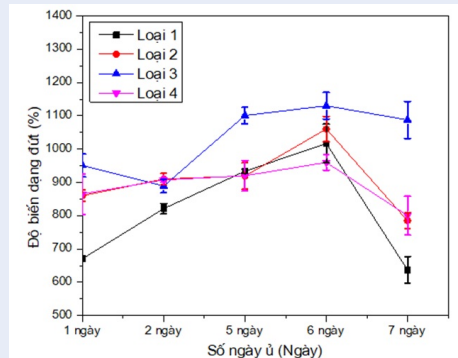
Qua đồ thị 3 và 5 cũng cho thấy bốn loại NRL được tiến hành nhúng 1 lần tạo màng trong 15s và lưu hóa 45 phút ở nhiệt độ lưu hóa 90°C, tại 6 ngày ủ các liên



Hình 3: Kết quả đo M đứt theo số ngày ủ của 4 loại latex tại cùng thời gian nhúng 15s, 1 lần nhúng, lưu hóa 45 phút ở 90°C (N/mm²).



Hình 4: Kết quả đo M xé theo số ngày ủ của 4 loại latex tại cùng thời gian nhúng 15s, 1 lần nhúng, lưu hóa 45 phút ở 90°C (N/mm²).



Hình 5: Kết quả đo độ biến dạng đứt theo số ngày ủ của 4 loại latex tại cùng thời gian nhúng 15s, 1 lần nhúng, lưu hóa 45 phút ở 90°C (%).

kết ngang đủ nhiều và ổn định, giá trị cơ tính vượt trội so với giá trị yêu cầu của cả hai bộ tiêu chuẩn về gắng y tế TCVN 6343-1 và ASTM D3578-05. Tiêu chuẩn TCVN 6343-1: 2007 (ISO 11193:2002) áp dụng cho gắng khám bệnh sử dụng một lần đối với latex cao su thiên nhiên yêu cầu lực đứt >7N, bề dày màng 0,08 – 2,03 mm, độ giãn dài tối thiểu 650%. Tiêu chuẩn ASTM D3578-05 áp dụng đối với gắng tay y tế từ latex cao su thiên nhiên yêu cầu M đứt >18 N/mm², độ giãn dài tối thiểu 650%.

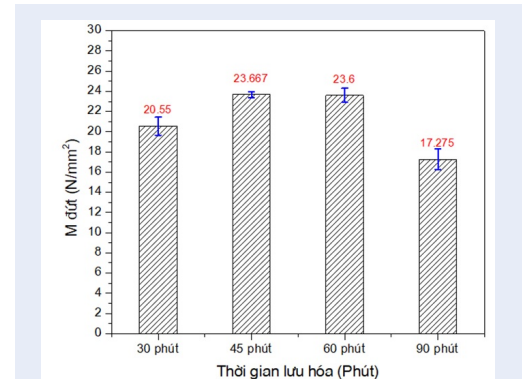
Bên cạnh đó, bề dày màng cũng được các bộ tiêu chuẩn quan tâm do bề dày màng sẽ ảnh hưởng đến xúc giác ở tay của người dùng. TCVN 6343-1: 2007 (ISO 11193) cho rằng độ dày màng trong khoảng 0,08 – 2,03 mm là phù hợp cho gắng tay y tế, hay theo TCVN 6344:2007 (ISO 10282:2002) đối với gắng tay phẫu thuật vô khuẩn sử dụng 1 lần độ dày là 0,17-0,3 mm. Các mẫu thí nghiệm được thực hiện trong 1 lần nhúng 15s, đều đáp ứng yêu cầu bề dày, độ dày màng ổn định từ 0.24mm đến 0.28mm, sai số bề dày trung bình của các mẫu đo đều nhỏ hơn 5%. Chính vì thế, điều kiện tạo mẫu trong 1 lần nhúng và 15s đã đủ thời gian cho cao su bám dính tốt dẫn đến bề dày màng phù hợp. Kết quả này được giải thích rằng khi nhúng thời gian nhỏ hơn 15s sẽ không đủ thời gian để cao su ổn định và lắng đọng trên bề mặt khuôn, nhúng lâu hơn thì nhiều NRL bị lắng đọng trên bề mặt của khuôn sẽ dẫn đến độ dày màng tăng lên, làm cản trở quá trình trao đổi nhiệt lưu hoá, hay màng dày quá làm nước sẽ khó thoát ra ngoài^{12,13}. Điều này cũng đúng với nghiên cứu của Sasidharan, độ dày màng sẽ tăng mạnh trong những thời gian 0-30 giây, và sau đó chỉ tăng nhẹ vì ban đầu khi nhúng khuôn trong dung dịch latex, một lớp cao su đồng tụ được hình thành ngay lập tức, nhưng sau đó các ion chất đồng tụ phải khuếch tán vào latex để tạo thành nhiều lớp đồng tụ là khó khăn hơn¹⁴.

Các thí nghiệm tiếp theo sẽ chọn điều kiện tạo mẫu là ủ mẫu trong 6 ngày, nhúng 1 lần trong 15s để tiếp tục khảo sát các yếu tố thời gian và nhiệt độ lưu hoá.

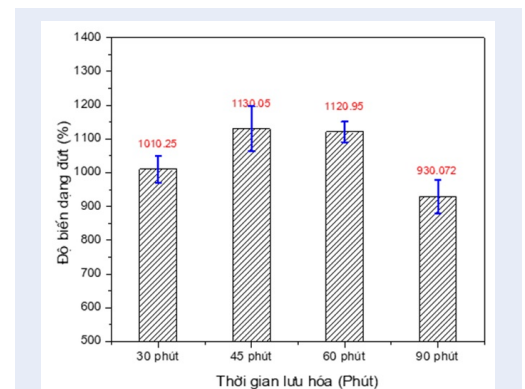
Khảo sát sự ảnh hưởng của thời gian lưu hoá đến tính chất màng

Qua các khảo sát ở trên nhận thấy rằng latex loại 3 có cơ tính vượt trội hơn 3 loại còn lại, vì vậy tiến hành nhúng trực tiếp các mẫu đối với latex cao su thiên nhiên loại 3. Các thí nghiệm khảo sát thời gian lưu hoá được thực hiện những màng NRL loại 3, thành phần hệ lưu hoá là 3,5phr ở cùng thời gian nhúng là 15s, số ngày ủ mẫu là 6 ngày, nhiệt độ lưu hoá 90°C, thời gian lưu hoá khác nhau 30 phút, 45 phút, 60 phút và 90 phút.

Giá trị M đứt (Hình 6) phụ thuộc vào mật độ liên kết ngang, trong đó giá trị được cải thiện đáng kể ở 45 phút và hầu như không thay đổi nhiều ở 60 phút. Điều này có thể do mật độ liên kết ngang được hình thành khi sấy mẫu nhằm làm khô và lưu hoá mẫu, nên 45 – 60 phút là thời gian đủ nhiều để cấu trúc của chúng sắp xếp có trật tự. Nhưng cơ tính lại giảm xuống khi tăng thời gian lưu hoá lên 90 phút, do các liên kết hình thành đến bão hoà sẽ bị phân huỷ bởi nhiệt sau đó. Điều này hoàn toàn phù hợp với các khuyến cáo của các nghiên cứu sử dụng các hệ lưu hoá khác^{10,11}.



Hình 6: Kết quả đo M đứt theo thời gian lưu hóa tại ngày ủ thứ 6, cùng thời gian nhúng 15s, 1 lần nhúng, lưu hoá ở 90°C (N/mm²).



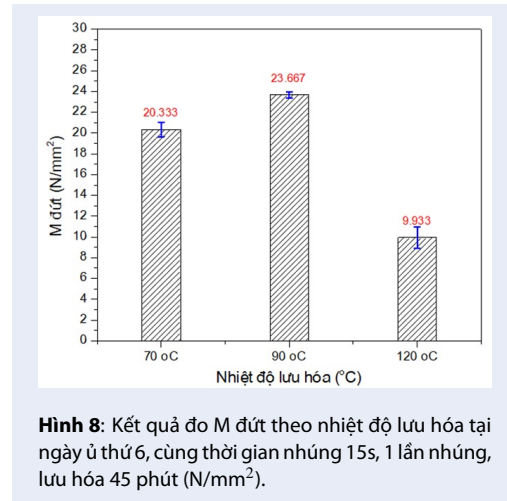
Hình 7: Kết quả đo độ biến dạng đứt theo thời gian lưu hóa tại ngày ủ thứ 6, cùng thời gian nhúng 15s, 1 lần nhúng, lưu hoá ở 90°C (%).

Mẫu lưu hoá trong 45 phút ở 90°C là hợp lý nhất trong khảo sát này, độ biến dạng đứt (Hình 7) cao hơn nhiều so với tiêu chuẩn TCVN 6343-1:2007 (ISO 11193:2002) đối với gắng tay khám bệnh sử dụng 1 lần từ NRL (650%). Ngoài ra, ứng suất kéo đứt cao hơn hẳn so với tiêu chuẩn ASTM D3578-05 đối với

găng tay y tế từ NRL (18 N/mm²), cũng như TCVN 6344:2007 đối với găng tay khám bệnh/phẫu thuật từ NRL.

Khảo sát sự ảnh hưởng của nhiệt độ lưu hóa đến tính chất màng

Tiến hành nhúng mẫu với latex loại 3, thành phần hệ lưu hóa là 3,5phr ở cùng thời gian nhúng là 15s, số ngày ủ mẫu là 6 ngày, thời gian lưu hóa 45 phút và nhiệt độ lưu hóa khác nhau 70°C, 90°C, 120°C.



Hình 8: Kết quả đo M đứt theo nhiệt độ lưu hóa tại ngày ủ thứ 6, cùng thời gian nhúng 15s, 1 lần nhúng, lưu hóa 45 phút (N/mm²).

Đồ thị Hình 8 cho thấy, khi nhiệt độ lưu hóa tăng từ 70-90°C thì hầu hết các tính chất đều tăng nhưng khi nhiệt độ lưu hóa tăng lên 120°C giá trị giảm và ở 150°C thì cao su bắt đầu chảy nhão, không có cơ tính, màng dính vào khuôn rất khó tháo khuôn.

Điều này là do nhiệt độ sấy cao sẽ gây cát mạch, sự hình thành liên kết ngang ít hơn với tốc độ lão hoá và sẽ dẫn đến cấu trúc liên kết ngang không đồng đều, lực liên kết ít dẫn đến lực cần thiết để phá vỡ màng NRL nhỏ hơn. Bên cạnh đó, nhiệt độ lưu hóa 120°C cho thấy các hạt độn không được phân tán tốt và có xu hướng kết tụ trong màng NRL. Vì nhiệt độ sấy cao sẽ gây ra chuyển động của các hạt độn nhanh hơn nên dễ xảy ra va chạm và kết tụ⁸. Sự kết tụ trong màng NRL cũng là nguyên nhân làm cho giá trị của ứng suất kéo đứt giảm xuống.

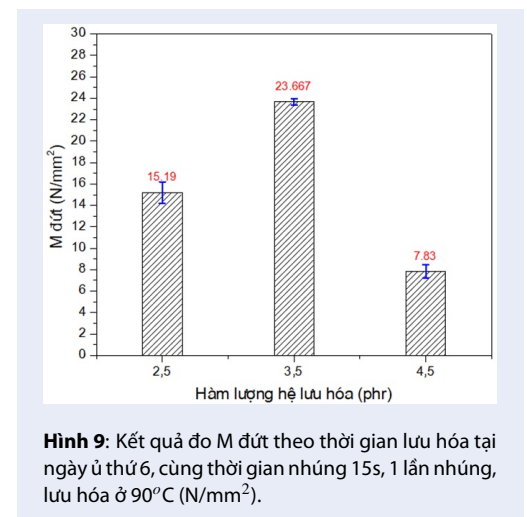
Có thể khẳng định rằng 90°C đủ để dung môi nước bay hơi mà không làm ảnh hưởng đến mật độ liên kết ngang của màng, cơ tính đạt tiêu chuẩn.

Khảo sát sự ảnh hưởng của hàm lượng hệ lưu hóa đến tính chất màng

Trong quá trình lưu hoá thì hàm lượng chất lưu hoá có ảnh hưởng rất lớn đến tính chất sản phẩm, nên hỗn

hợp NRL loại 3 có sự thay đổi về hàm lượng hệ lưu hóa từ 2,5 phr đến 3,5 phr và 4,5 phr được khảo sát, đánh giá lại hàm lượng hệ lưu hoá phù hợp. Tiến hành nhúng mẫu với điều kiện đã kết luận ở trên: thời gian ủ là 6 ngày, nhúng 1 lần trong thời gian nhúng là 15s, thời gian lưu hóa 45 phút và nhiệt độ lưu hóa 90°C.

Kết quả Hình 9 cho thấy khi hàm lượng hệ lưu hóa tăng từ 2,5 phr lên 3,5 phr thì M đứt tăng lên, nhưng khi tăng hàm lượng lên 4,5 phr thì cơ tính lại giảm xuống một cách đột ngột. Tại 4,5 phr, ZnO vừa là chất xúc tiến vừa có thể làm chất độn, cộng thêm độn CaCO₃ (0,67 phr) thì lúc này độn nhiều sẽ hình thành liên kết vật lý giữa cao su – độn nhiều hơn, đó là liên kết yếu nên rất dễ bị đứt gãy khi tác dụng lực. Bên cạnh đó ZnO có xu hướng làm dày latex, thay đổi độ nhớt và làm tính ổn định cơ học kém để đông đặc lúc khuấy trộn, nhưng màng do có sự phóng thích ion dương hóa trị 2 kết hợp với hạt latex mang điện tích âm.



Hình 9: Kết quả đo M đứt theo thời gian lưu hóa tại ngày ủ thứ 6, cùng thời gian nhúng 15s, 1 lần nhúng, lưu hóa ở 90°C (N/mm²).

Chính vì thế, mẫu sử dụng hàm lượng hệ lưu hoá 3,5phr như các khảo sát ban đầu hoàn toàn phù hợp cho tính chất cơ lý tốt. Cả 4 loại latex đều đạt tiêu chuẩn về màng găng tay y tế như Bảng 2.

Ứng suất kháng đứt của latex loại 3 là tốt nhất, cao hơn tiêu chuẩn (18N/mm²) 24,0% và latex loại 4 là thấp nhất nhưng vẫn cao hơn tiêu chuẩn là 18,0%. Chứng tỏ mẫu thí nghiệm đạt tiêu chuẩn và có thể ứng dụng vào sản xuất. Bên cạnh đó, độ biến dạng đứt của mẫu thí nghiệm đạt 960-1130% cao hơn rất nhiều so với tiêu chuẩn (650%). Độ biến dạng đứt rất cần thiết đối với găng tay, đặc biệt là găng tay y tế, nó tạo thuận lợi cho việc mang găng tay. Đây cũng là một ưu điểm rất lớn.

Bảng 2: Kết quả đo cơ tính của mẫu màng tạo bởi 4 loại mũ NRL, 6 ngày ủ, nhúng 1 lần trong thời gian nhúng 15s, lưu hóa 45 phút ở 90°C

| Mẫu | M đứt (N/mm ²) | M xé (N/mm) | Độ biến dạng đứt (%) |
|--------|----------------------------|-------------|----------------------|
| Loại 1 | 21,420 | 39,809 | 1016,72 |
| Loại 2 | 22,146 | 43,459 | 1060,25 |
| Loại 3 | 23,667 | 42,409 | 1130,05 |
| Loại 4 | 21,237 | 27,016 | 960,01 |

KẾT LUẬN

Qua các số liệu kết quả thu thập và phân tích, cho thấy mẫu được ủ trong 6 ngày thì dung dịch latex đã đủ điều kiện tạo màng nên tính chất cơ lý cao. Với mẫu găng y tế thì 1 lần nhúng trong khoảng 15s, thời gian lưu hóa 45 phút là hợp lý nhất đối với màng có độ dày < 0,4 mm. Nhiệt độ lưu hóa 90°C đủ để dung môi nước bay hơi mà không làm ảnh hưởng đến sự hình thành liên kết ngang của màng. Mặt khác, tăng nhiệt độ lưu hóa làm giảm giá trị của module và độ bền kéo nhưng làm tăng độ biến dạng đứt của màng NRL. Hàm lượng hệ lưu hóa 3,5 phr cho tính chất cơ lý của cả 4 mẫu latex cao su thiên nhiên đều đạt yêu cầu tiêu chuẩn và cao hơn so với mẫu găng tay ở một số công ty khác về module, độ bền kéo, độ bền xé, độ biến dạng đứt. Trong đó latex loại 3 có giá trị vượt trội hơn 3 loại còn lại.

LỜI CẢM ƠN

Chúng tôi xin cảm ơn Trường Đại học Bách Khoa, ĐHQG-HCM đã hỗ trợ thời gian và phương tiện vật chất cho nghiên cứu này. Chúng tôi cũng xin cảm ơn công ty TNHH Nam Long đã hỗ trợ nguyên liệu cho nghiên cứu này.

DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

NRL: latex cao su thiên nhiên
 ULPL: latex có hàm lượng protein thấp
 PEG: polyethylene glycol
 SDS: natri dodecyl sulfate
 NRLG: màng Guayule latex
 CNC: cellulose nanocrystal
 ZDEC: Zinc diethyldithiocarbamate
 TMTD: Tetramethylthiuram Disulfide
 S: lưu huỳnh
 DRC: hàm lượng cao su khô
 ZMBT: Zinc-2-mercaptobenzothiazole
 M100: ứng suất tại biến dạng 100%
 M đứt: giá trị kháng đứt
 M xé: giá trị kháng xé

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Nhóm tác giả không có xung đột về lợi ích.

ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Nguyễn Thị Lê Thanh: phát thảo ý tưởng, viết bản thảo, phân tích và kiểm tra hoàn thiện bài báo;
 Hoàng Thị Nhi: thực nghiệm, phân tích kết quả, viết bản luận;
 Nguyễn Đình Chinh: thực nghiệm, phân tích kết quả.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- VnEconomy. Xuất khẩu năm 2021 đạt trên 3 tỷ USD, ngành cao su trở lại thời "hoàng kim", 2022,.
- World Health Organization. Mười mối đe dọa sức khỏe toàn cầu năm 2019; 2019;.
- Sornsanee P, Jitprarop V, Tangboriboon N. Preparation polyisoprene (NR) and polyacrylonitrile rubber latex glove films by dipping ceramic hand molds process and their properties. Defect Diffus Forum. 2018;382:21-5; Available from: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.382.21>.
- TCVN. Tiêu chuẩn về sản phẩm Latex cao su thiên nhiên có đặc có hàm lượng protein thấp; 1527. 2016;.
- Abhilash G, Sabharwal S, Dubey A, Paul J, John H, Joseph R. Preparation of low-protein natural rubber latex: effect of polyethylene glycol. J Appl Polym Sci. 2009;114(2):806-10; Available from: <https://doi.org/10.1002/app.30491>.
- Thi TN, Dung TA, Nghĩa PT. Removal of protein from natural rubber in pilot scale toward production of low protein rubber gloves. J Sci Technol, Vietnam. 2018;126:001-4;.
- Mahendra IP, Linh MK, Thang N, Thuy V, Trang L, Thinh L et al. Protein removal from natural rubber latex with Fe₃O₄.Al₂O₃ nanoparticle. J Braz Chem Soc. 2020;00(00):1-9; Available from: <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200182>.
- Nguyen KC et al. Effect of the cure temperature, time and film thickness on Yulex Latex. In: Proceedings of the 11th international latex conference, Independence, OH; July 22-23, 2008;.
- Harahap H, Agustini HE, Taslim, Iriany, Halimatuddahlia, Lubis YA. The effect of drying temperature on natural rubber latex (NRL) films with modification of nanocrystal cellulose (NCC) filler. J Phys Conf S. 2018;1028:012061; Available from: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1028/1/012061>.
- Lima DR. Effect of vulcanization systems on the properties of natural rubber latexfilms. 2020; Available from: <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03291-4>.
- Lima DR. Effect of vulcanization systems on the properties of natural rubber latexfilms. 2020; Available from: <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03291-4>.
- Md Sidek M, Rashid AA, Azahari B. Effect of Different Thickness of Core Layer on Tensile Properties of Laminated Natural Rubber Latex Film. Adv Mater Res. 2014;1024(259-262):259-62. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1024.259; Available from: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1024.259>.

13. Rahman MFAb, Rusli A, Kuwn MT, Azura AR. Effect of latex compound dwell time for the production of prototyped biodegradable natural rubber latex gloves. IOP Conf Ser.: Mater Sci Eng. 2019;548(1);Available from: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/548/1/012017>.
14. Sasidharan KK, Joseph R, Rajammal G, Pillai PV, Gopalakrishnan KS. Studies on the dipping characteristics of RVNRL and NR latex compounds. J Appl Polym Sci. 2001;81(13):3141-8;Available from: <https://doi.org/10.1002/app.1766>.

Evaluation of natural rubber latex film properties by dipping process

Nhi Hoang Thi^{1,2}, Nguyen Dinh Chinh³, Nguyen Thi Le Thanh^{1,2,*}



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

¹Department of Polymer Materials, Polymer Research Center, Faculty of Materials Technology, Ho Chi Minh City University of Technology, Vietnam

²Vietnam National University Ho Chi Minh City, Vietnam

³Institute for Tropical Technology and Environmental, Vietnam

Correspondence

Nguyen Thi Le Thanh, Department of Polymer Materials, Polymer Research Center, Faculty of Materials Technology, Ho Chi Minh City University of Technology, Vietnam

Vietnam National University Ho Chi Minh City, Vietnam

Email: nguyenle@hcmut.edu.vn

History

- Received: 03-5-2022
- Accepted: 02-11-2022
- Published: 31-12-2022

DOI : <https://doi.org/10.32508/stdjet.v5iS11.999>



Copyright

© VNUHCM Press. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



ABSTRACT

Products dipped from natural rubber latex (NRL) are commonly used worldwide such as medical gloves, household gloves, condoms, mattress, etc. thanks to their mechanical properties and good biodegradability. In medical glove products, protein allergy and low quality are concerned problems. Therefore, the reduction of protein content and improvement of the characteristics of gloves with high elasticity, tensile and tear resistant properties are being studied further. NRL is an important factor affecting the product properties. In this study, four different types of NRLs with low protein content were chosen to investigate the influence of film dipping process such as the sample incubation days, vulcanization time, vulcanization temperature and curing system content to the solution viscosity, the properties of the film following ASTM D412:2004 and D624:2004 standards. The results show that the films with a thickness of less than 0.4mm and highest mechanical properties were achieved after 6 days of incubation, one time of 15-second dipping, 45 minutes of curing at 90°C, in which, NRL type 3 (23,667 N/mm²) had 6-12% higher mechanical properties than the others. The strain of the samples reached 960-1130% which was much higher than the standard (650%) making it convenient to use gloves.

Key words: Natural rubber latex (NRL), Latex dipping, Brookfield viscosity, ultra low protein latex (ULPL)

Cite this article : Thi N H, Chinh N D, Thanh N T L. Evaluation of natural rubber latex film properties by dipping process. *Sci. Tech. Dev. J. – Engineering and Technology*; 2022, 5(S1):91-99.