

Ảnh hưởng của tác nhân tăng dính tới tính chất của keo dán nền cao su thiên nhiên dùng để liên kết vải canvas và cao su viền giày

Đoàn Anh Vũ^{1*}, Nguyễn Thị Trang¹, Bạch Trọng Phúc¹, Trần Hữu Quang², Trần Hữu Huy², Đỗ Quốc Việt³, Nguyễn Thanh Liêm¹

¹Viện Kỹ thuật Hóa học, Đại học Bách khoa Hà Nội, 1 Đại Cồ Việt, phường Bách Khoa, quận Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam

²Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

³Viện Tiên tiến về Khoa học và Công nghệ Nhật Bản, JAIST, 1-1 Asahidai, TP Nomi, tỉnh Ishikawa, Nhật Bản

Ngày nhận bài 4/11/2022; ngày chuyển phản biện 8/11/2022; ngày nhận phản biện 23/11/2022; ngày chấp nhận đăng 28/11/2022

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, ảnh hưởng của một số loại tác nhân tăng dính như nhựa hydro carbon C₉ (PR), nhựa gốc phenon (P803L và P2402) và nhựa cumaron tới các tính chất cơ bản của keo dán nền cao su thiên nhiên (CSTN) đã được nghiên cứu. Vật liệu ứng dụng thử nghiệm để đánh giá hiệu suất và đặc tính của keo dán là vải canvas và cao su viền giày được sử dụng để sản xuất các loại giày vải xuất khẩu cao cấp tại doanh nghiệp ở Việt Nam. Kết quả nghiên cứu cho thấy, độ bền bắt dính và độ bền kéo bóc tăng dần khi tăng hàm lượng tác nhân tăng dính, sau đó giảm đến khi hàm lượng này vượt quá giá trị tối ưu. Khả năng chịu lão hóa nhiệt bị ảnh hưởng chủ yếu bởi bản chất của tác nhân tăng dính. Keo dán sử dụng PR ở hàm lượng 7 phần khối lượng so với cao su cho giá trị độ bền kéo bóc là 4,158 N/mm và hệ số già hóa tốt nhất đạt 0,81. Ngoài ra, cơ chế phá hủy mối liên kết dán cũng được xác định là cơ chế phá hủy hỗn hợp. Kết quả này có ý nghĩa trong việc xây dựng đơn phối liệu và chế tạo keo dán nền CSTN ứng dụng trong sản xuất giày cao cấp.

Từ khóa: giày vải, keo dán nền cao su thiên nhiên, tác nhân tăng dính.

Chỉ số phân loại: 1.4, 2.4

Effect of tackifiers on the properties of natural rubber-based adhesive used to bind canvas fabric and rubber shoe sole

Anh Vu Doan^{1*}, Thi Trang Nguyen¹, Trong Phuc Bach¹, Huu Quang Tran², Huu Huy Tran², Quoc Viet Do³, Thanh Liem Nguyen¹

¹School of Chemical Engineering, Hanoi University of Science and Technology, 1 Dai Co Viet Street, Bach Khoa Ward, Hai Ba Trung District, Hanoi, Vietnam

²Institute of Chemistry, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

³Japan Advanced Institutes of Science and Technology, JAIST, 1-1 Asahidai, Nomi City, Ishikawa Province, Japan

Received 4 November 2022; revised 23 November 2022; accepted 28 November 2022

Abstract:

In this study, the influence of various tackifiers, including C₉ hydrocarbon resin (PR), phenolic resins (P803L and P2402), and cumaron, on the basic properties of natural rubber-based adhesives was thoroughly investigated. The test application materials used to evaluate the performance and properties of the adhesive are canvas and shoelace rubber, which are used to produce high-end export canvas shoes at enterprises in Vietnam. The study results reveal that tack and peel strength progressively increase with a rise in tackifier content until reaching an optimal threshold, beyond which these properties begin to decline when this content exceeds the optimal value. Thermal-ageing resistance was mainly affected by the chemical nature of the tackifiers. An adhesive formulation containing 7 phr of PR exhibited the highest peel tensile strength at 4.158 N/mm and the best ageing coefficient of 0.81. Furthermore, the bonding failure mechanism was identified as a mixed-mode failure mechanism. This result is significant for the development of the material combination and the manufacturing of natural rubber-based adhesive used in the production of high-end footwear.

Keywords: canvas shoes, natural rubber adhesives, tackifiers.

Classification numbers: 1.4, 2.4

*Tác giả liên hệ: Email: vu.doananh@hust.edu.vn

1. Đặt vấn đề

Một trong những ứng dụng quan trọng nhất của keo dán có nguồn gốc từ cao su là sử dụng để liên kết các chi tiết của sản phẩm giày, đặc biệt là giày lưu hóa (nổi bật là giày canvas) [1]. Trong ngành công nghiệp giày dép, việc lựa chọn chất kết dính thích hợp là rất quan trọng để đảm bảo được độ bền liên kết theo tiêu chuẩn. Hai đặc tính quan trọng được quan tâm là độ bền kéo bóc và độ rão [2]. Các đặc tính này được xác định theo các tiêu chuẩn châu Âu (EN) như EN 1392:2006 và EN 17708:2018, và các yêu cầu kỹ thuật đối với các loại giày dép khác nhau liên quan đến độ dính của đế - mũi giày được định nghĩa trong EN 15307:2005.

Một trong những thành phần quan trọng nhất được sử dụng trong công thức của chất kết dính làm từ cao su là tác nhân tăng dính [3]. Tác nhân tăng dính được đưa vào keo để cải thiện các đặc tính về độ bắt dính, độ bám dính, tính chất cơ học và độ nhớt. Sự cân bằng giữa các đặc tính đàn hồi và độ nhớt là một trong những đặc điểm quan trọng nhất của keo dán và chất kết dính [4, 5].

Việc nghiên cứu làm rõ ảnh hưởng của tác nhân tăng dính tới đặc tính của keo dán, đặc biệt là keo dán từ cao su là rất cần thiết và đã thu hút được sự quan tâm nghiên cứu của rất nhiều các nhà khoa học và các tổ chức nghiên cứu trên thế giới như:

D.W. Aubrey (1987) [6] - Hiệp hội Hóa học Mỹ, là một trong những nhà khoa học đầu tiên chỉ ra bản chất và vai trò của tác nhân tăng dính trong keo dán nền cao su.

A.R. Azura và cs (2014) [7] đã tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của các tác nhân tăng dính tự nhiên và tổng hợp tới độ nhớt và đặc tính dính của keo từ nền CSTN đã loại protein và cao su tự nhiên lai ghép styren.

L. Musa và cs (2015) [8] đã chỉ ra rằng, độ nhớt, độ bền kéo trượt và độ bền kéo bóc của keo nhạy áp nền cao su tự nhiên và cao su tự nhiên epoxy hóa sẽ thay đổi phụ thuộc vào hàm lượng và loại tác nhân tăng dính được sử dụng.

Tại Việt Nam hiện nay, nhu cầu sử dụng keo dán nền cao su trong sản xuất giày xuất khẩu là rất lớn, đặc biệt là với các loại giày vải có đế và viền đế giày làm từ cao su lưu hóa. Mặc dù Việt Nam là một nước có sản lượng CSTN hàng đầu trên thế giới, tuy nhiên keo dán phục vụ cho sản xuất trong nước hầu hết đều phải nhập khẩu. Việc nghiên cứu làm rõ ảnh hưởng của tác nhân tăng dính tới keo dán CSTN dùng cho sản xuất giày vải sẽ góp phần từng bước làm chủ công nghệ chế tạo keo dán phục vụ nhu cầu sản xuất. Các loại tác nhân tăng dính được sử dụng trong nghiên cứu này là PR, nhựa cumaron và hai loại nhựa phenolic (803L và 2402). Ảnh hưởng của loại và hàm lượng tác nhân tăng dính tới đặc trưng lưu hóa, độ bền bắt dính, độ bền kéo bóc và hình thái học bề mặt phá hủy của liên kết cũng được làm rõ.

2. Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên liệu

Cao su tự nhiên được dùng là loại cao su SVR-3L cung cấp bởi Công ty Cao su Đồng Nai. Các hóa chất trong hệ lưu hóa là các chất thông dụng thường dùng trong ngành công nghiệp cao su như: zinc oxide (ZnO), stearic acid, sunfur (S), benzothiazyl disulfide (MBTS), zinc dibutyl dithiocarbamate (BZ), butylated hydroxytoluene (BHT). Các loại tác nhân tăng dính petro resin C₉ (PR); coumarone (CMR), phenolic (P803L và P2402) được nhập khẩu từ Đài Loan (Trung Quốc). Dung môi pha chế keo được cung cấp bởi Công ty TNHH Công nghiệp YESTAR (TP Hồ Chí Minh).

Vật liệu dùng làm nền liên kết để thử nghiệm keo dán là vải canvas và cao su viền đế giày vải dùng trong sản xuất giày xuất khẩu được cung cấp bởi Công ty THNN Hóa dệt Hà Tây (Hà Nội).

2.2. Phương pháp tạo mẫu

Hỗn hợp chất kết dính nền CSTN được phối trộn theo tỷ lệ hóa chất trình bày trong bảng 1. Hàm lượng của tác nhân tăng dính trong các mẫu thay đổi lần lượt là 5, 7, 10, 15 phần khối lượng so với 100 phần khối lượng cao su nguyên chất.

Bảng 1. Đơn phối liệu hỗn hợp kết dính.

Hóa chất	Hàm lượng (phần khối lượng)
SVR-3L	100
ZnO	5
Axit stearic	1
BHT	0,5
MBTS	0,5
BZ	1,5
S	1
Tác nhân tăng dính	5, 7, 10, 15

Hỗn hợp gồm các hóa chất trong đơn phối liệu trừ hệ xúc tiến, lưu hóa và tác nhân tăng dính được sơ luyện ở 80°C bằng máy trộn kín trong khoảng 15 phút với tốc độ 50 vòng/phút. Tiếp theo, lưu huỳnh, các chất xúc tiến và tác nhân tăng dính được bổ sung và hỗn hợp ở 50°C trong thời gian 10 phút. Trước khi sử dụng để pha chế keo thì hỗn hợp được cán trên máy cán xuất tấm hai trục.

Hỗn hợp chất kết dính thu được sẽ được khuấy trộn cùng xăng công nghiệp với tỷ lệ 12:88 trong máy khuấy kín, ở tốc độ 800 vòng/phút, trong khoảng thời gian 2,5 giờ. Dung dịch keo thu được sẽ được lưu ổn định ở nhiệt độ phòng trong 6 giờ trước khi sử dụng để dán mẫu.

Mẫu vải canvas và cao su viền đế giày sau khi được dán sẽ được ép lưu hóa ở các nhiệt độ nghiên cứu trong 90 phút dưới áp lực 4 kgf/cm².

2.3. Các phương pháp phân tích và đánh giá

Nhiệt vi sai (DTA) và nhiệt trọng lượng (TGA) của các tác nhân tăng dính được đo bằng thiết bị TG 8121, Thermo plus EVO2 của hãng Rigaku, Nhật Bản. Đặc trưng lưu hóa của vật liệu được khảo sát trên thiết bị Rheometer MDR 2020 (Hàn Quốc).

Độ bền kéo bóc và độ bền bắt dính xác định theo phương pháp Peel 180° theo tiêu chuẩn EN 1392:2006 và EN 17708:2018 trên thiết bị kéo đứt Lloyd LRX 500N (Mỹ), với tốc độ kéo cố định là 100 mm/phút. Độ bền kéo bóc được xác định theo công thức:

$$\delta = \frac{P}{b} \quad [\text{N/mm}]$$

trong đó; δ : độ bền kéo bóc (N/mm); P: lực tác dụng (N); b: chiều rộng mẫu (mm).

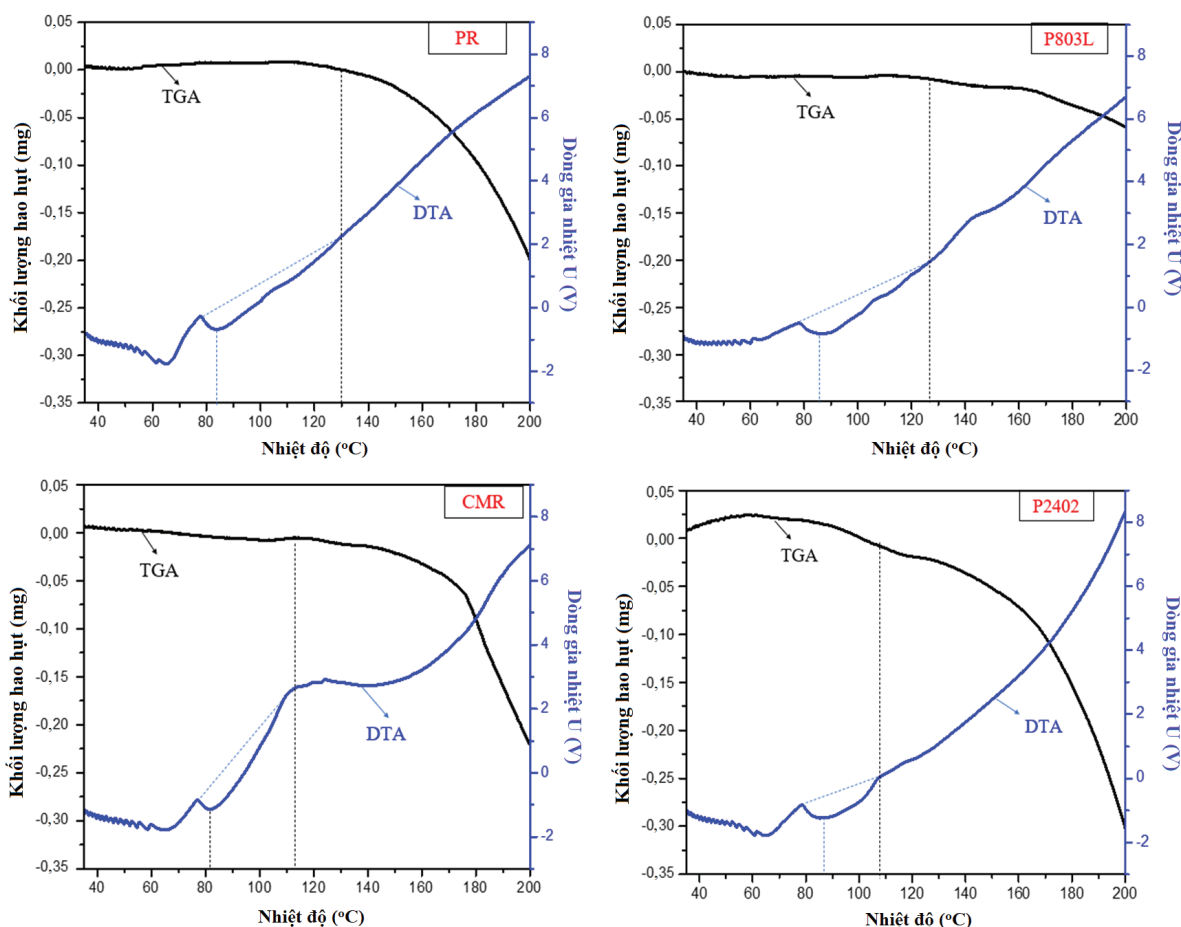
Sự suy giảm của các liên kết dính do lão hóa nhiệt được tiến hành thực nghiệm đánh giá theo tiêu chuẩn EN 15062:2006. Bề mặt phá hủy mỗi lần được chụp bằng hệ kính hiển vi điện tử quang học với độ phóng đại x35 thông qua phần mềm NeptuneViewer.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Phân tích một số đặc trưng tính chất nhiệt của các tác nhân tăng dính

Hình 1 thể hiện biểu đồ phân tích DTA và TGA của các tác nhân tăng dính sử dụng trong nghiên cứu. Từ đồ thị có thể thấy, đối với PR, ban đầu dòng nhiệt tăng, sau đó giảm một cách đột ngột ở khoảng 83°C, tại nhiệt độ này nhựa chuyển từ trạng thái cứng giòn sang trạng thái mềm dẻo, đây là nhiệt độ chuyển trạng thái của tác nhân tăng dính PR. Còn ở khoảng 130°C thì đường TGA bắt đầu giảm, có thể là do PR đã bắt đầu có sự phân hủy nhiệt.

Tương tự như vậy, từ biểu đồ nhiệt cũng xác định được nhiệt độ chuyển trạng thái của các tác nhân tăng dính P803L, CMR, P2402 lần lượt là 86, 81 và 87°C. Kết quả cho thấy, nhiệt độ chuyển pha của các chất bắt dính chênh lệch không nhiều, hay nói cách khác nhiệt độ chảy mềm của các hợp chất hữu cơ thấp phân tử sử dụng làm tác nhân tăng dính trong nghiên cứu này là gần tương tự nhau.

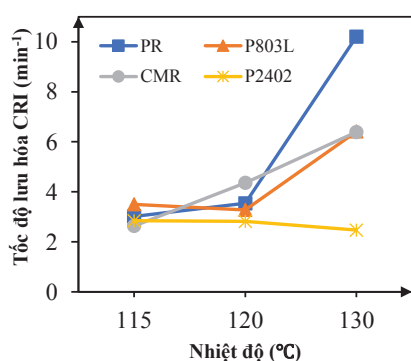


Hình 1. Biểu đồ phân tích nhiệt vi sai (DTA) và nhiệt trọng lượng (TGA) của các tác nhân tăng dính.

Nhiệt độ phân hủy của P803L, CMR và PR không có sự khác biệt quá lớn, đều nằm trong khoảng 150-160°C. Đặc biệt, đối với P2402 trong khoảng nhiệt độ từ 30-90°C nhận thấy có sự gia tăng về khối lượng, điều này có thể giải thích là do P2402 có khả năng đã phản ứng với oxy trong không khí.

3.2. Ảnh hưởng của tác nhân tăng dính tới đặc trưng lưu hóa của hỗn hợp chất kết dính nền cao su tự nhiên

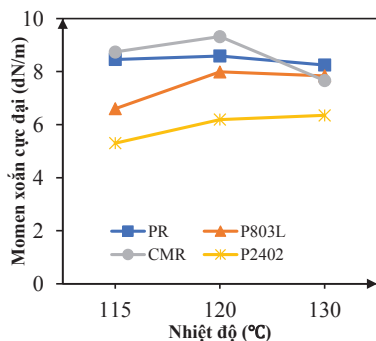
Để đánh giá ảnh hưởng của loại tác nhân tăng dính tới khả năng lưu hóa của hỗn hợp chất kết dính nền CSTN thì các mẫu có chứa 10 phần khối lượng từng tác nhân tăng dính được tiến hành lưu hóa ở các nhiệt độ 115, 120 và 130°C.



PR: nhựa hydro carbon C_9 ; CMR: coumarone.

Hình 2. Ảnh hưởng của các tác nhân tăng dính tới khả năng lưu hóa của hỗn hợp chất kết dính từ cao su tự nhiên ở các nhiệt độ khác nhau.

Từ kết quả ở hình 2, có thể nhận thấy tốc độ lưu hóa của các mẫu ở 115 và 120°C là không khác nhau nhiều, nhưng ở 130°C thì đã có sự phân hóa. Tại 130°C, tốc độ lưu hóa của mẫu chứa PR cao hơn hẳn so với mẫu chứa P803L và CMR. Đặc biệt, với mẫu chứa P2402 tốc độ lưu hóa còn có xu hướng hơi giảm xuống. Kết hợp với kết quả TGA có thể đưa ra nhận xét là do P2402 kém bền nhiệt, ngay ở khoảng 30-90°C đã bắt đầu xảy ra phản ứng với oxy trong không khí gây ảnh hưởng tới hệ lưu hóa.



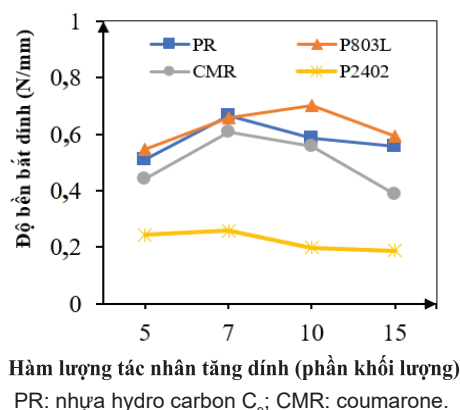
PR: nhựa hydro carbon C_9 ; CMR: coumarone.

Hình 3. Ảnh hưởng của tác nhân tăng dính tới momen xoắn cực đại của hỗn hợp chất kết dính từ cao su tự nhiên khi lưu hóa ở các nhiệt độ khác nhau.

Hình 3 thể hiện ảnh hưởng của tác nhân tăng dính tới momen xoắn cực đại khi lưu hóa ở các nhiệt độ khác nhau của hỗn hợp chất kết dính. Có thể thấy, với tất cả các mẫu, khi nhiệt độ lưu hóa tăng từ 115 đến 120°C, momen xoắn cực đại tăng lên đáng kể, tuy nhiên khi tiếp tục tăng nhiệt độ lưu hóa từ 120 lên 130°C thì momen xoắn cực đại thay đổi không đáng kể và có xu hướng đi ngang. Kết quả này cho thấy, nhiệt độ 120°C là phù hợp để vừa đạt được mật độ lưu hóa tốt, vừa tiết kiệm được năng lượng gia nhiệt cho mẫu khi lưu hóa.

3.3. Ảnh hưởng của loại và hàm lượng tác nhân tăng dính tới khả năng bắt dính của keo dán

Độ bắt dính là khả năng hai bề mặt vật liệu được kết dính lại với nhau, ngay tại thời điểm tiếp xúc, khi chất kết dính chưa tạo các liên kết ngang hình thành các đặc tính liên kết cuối cùng khi đông rắn hoàn toàn. Nói cách khác, độ bền bắt dính là khả năng nội tại của chất kết dính để bám vào bề mặt ngay sau khi tiếp xúc. Độ bền bắt dính của các mẫu keo có chứa các tác nhân tăng dính với hàm lượng thay đổi được tổng hợp và trình bày tại đồ thị ở hình 4.



PR: nhựa hydro carbon C_9 ; CMR: coumarone.

Hình 4. Ảnh hưởng của tác nhân tăng dính tới độ bền bắt dính.

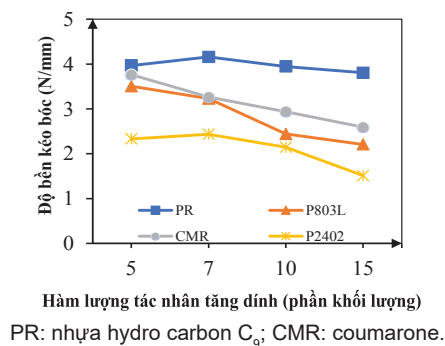
Kết quả cho thấy, độ bắt dính của các mẫu PR nằm trong khoảng từ 0,509 đến 0,664 N/mm. Độ bắt dính tăng sau đó đạt giá trị cực đại ở hàm lượng 7 phần khối lượng PR rồi giảm dần ở các hàm lượng 10 và 15 phần khối lượng. Đối với các mẫu sử dụng P803L, độ bắt dính của mẫu chứa 7 phần khối lượng tăng 20,47% so với mẫu 5 phần khối lượng. Khi tăng hàm lượng P803L từ 7 lên 10 phần khối lượng thì độ bền bắt dính tăng 6,67%, sau đó khi tiếp tục tăng hàm lượng P803L lên 15 phần khối lượng thì độ bắt dính lại giảm 15,51% so với mẫu 10 phần khối lượng.

Kết quả trên cho thấy, khi tăng hàm lượng tác nhân tăng dính thì độ bắt dính của keo cũng tăng dần đến một giá trị cực đại, sau đó giảm dần. Điều này là hợp lý vì tác nhân tăng dính là những hợp chất hữu cơ thấp phân tử, khi được đưa vào hệ cao su chúng sẽ xen kẽ vào phần thể tích tự do, khiến các phân tử cao su duỗi ra, làm tăng diện tích tiếp xúc và khả năng thấm ướt của phân tử cao su với bề mặt nền. Do đó, khả năng chống lại sự phân tách của keo sau thời gian tiếp xúc ngắn là cao hơn khi hàm lượng tác nhân tăng dính tăng lên. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng hàm lượng

chất tăng dính thì độ bắt dính lại giảm dần, có thể là do khi hàm lượng tác nhân tăng dính ngày càng nhiều thì độ nhớt của keo càng tăng lên, dẫn đến làm giảm khả năng thấm ướt của keo vào bề mặt nền nên độ bền bắt dính cũng theo đó giảm dần.

3.4. Ảnh hưởng của loại và hàm lượng tác nhân tăng dính tới độ bền kéo bóc của keo dán

Độ bền kéo bóc của liên kết dán là một trong những tính chất quan trọng nhất đối với chất kết dính nói chung và chất kết dính dùng cho sản phẩm giày nói riêng. Ảnh hưởng của các loại và hàm lượng tác nhân tăng dính tới độ bền kéo bóc của mỗi liên kết dán giữa cao su viên đế và vải canvas dùng làm mũi giày được mô tả trong đồ thị ở hình 5.

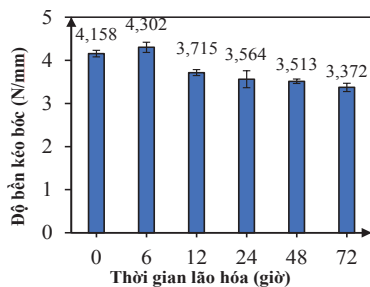


Hình 5. Ảnh hưởng của tác nhân tăng dính tới độ bền kéo bóc của mỗi liên kết dán.

Có thể thấy, độ bền kéo bóc của mẫu keo chứa tác nhân tăng dính PR tăng khi hàm lượng tác nhân tăng dính tăng từ 5 đến 7 phần khối lượng, sau đó giảm dần ở các hàm lượng 10 và 15 phần khối lượng. Xu hướng tương tự cũng được xác nhận đối với các mẫu có chứa chất tăng dính P2402.

Đối với các mẫu keo chứa chất tăng dính CMR, độ bền kéo bóc lại giảm dần khi tăng hàm lượng từ 5 đến 15 phần khối lượng. Độ bền kéo bóc giảm 13,26% ở 7 phần khối lượng, giảm 21,96% ở 10 phần khối lượng và giảm đến 31,1% ở 15 phần khối lượng so với độ bền kéo bóc ban đầu ở 5 phần khối lượng. Điều này cũng được nhận thấy với các mẫu keo dán có chứa P803L.

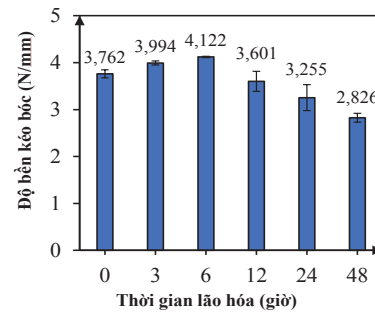
Trong các loại tác nhân tăng dính đã được sử dụng, có thể thấy PR ở 7 phần khối lượng và CMR ở 5 phần khối lượng cho giá trị độ bền kéo bóc cao nhất.



Hình 6. Độ bền kéo bóc của mẫu chứa 7 phần khối lượng PR ở 70°C theo thời gian.

3.5. Ảnh hưởng của tác nhân tăng dính tới độ chịu lão hóa nhiệt của mẫu liên kết dán

Một trong những tiêu chí để đánh giá chất lượng của keo dán là độ chịu nhiệt trong khoảng thời gian dài. Nhằm làm rõ sự ảnh hưởng của tác nhân tăng dính đến độ chịu lão hóa nhiệt của mẫu liên kết dán, mẫu chứa 7 phần khối lượng PR và mẫu chứa 5 phần khối lượng CMR sẽ được xử lý nhiệt ở các khoảng thời gian khác nhau. Mẫu dán sau khi hoàn thành quá trình ép định hình liên kết sẽ được xử lý nhiệt ở 70°C. Sự biến đổi về độ bền kéo bóc theo thời gian được thể hiện ở hình 6 và hình 7.



Hình 7. Độ bền kéo bóc của mẫu chứa 5 phần khối lượng CMR ở 70°C theo thời gian.

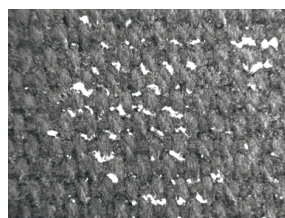
Với cả 2 mẫu, quá trình xử lý nhiệt ban đầu làm tăng độ bền kéo bóc sau đó mới bắt đầu có hiện tượng giảm độ bền. Mẫu chứa 7 phần khối lượng PR có độ bền kéo bóc trước khi xử lý nhiệt là 4,158 N/mm, sau khi xử lý nhiệt 6 giờ thì độ bền của mẫu tăng lên 4,302 N/mm, sau đó giảm dần. Khi tiếp tục xử lý nhiệt ở 12, 24, 48 và 72 giờ thì độ bền kéo bóc giảm xuống còn 81,1% so với trước khi lão hóa (hình 6). Với mẫu chứa 5 phần khối lượng CMR, độ bền tăng dần theo thời gian xử lý nhiệt từ 3,762 N/mm đến giá trị cực đại là 4,122 N/mm sau 6 giờ, sau đó giảm dần khi tiếp tục tăng thời gian xử lý nhiệt lên 12, 24 và 48 giờ, độ bền kéo bóc còn lại 75,12% so với ban đầu. Đối với mẫu keo dán bị lão hóa nhiệt thì có một giới hạn giảm bền quan trọng là độ bền sau lão hóa không được nhỏ hơn 80% giá trị độ bền ban đầu. Vì vậy, đối với mẫu chứa 5 phần khối lượng CMR lão hóa nhiệt trong 48 giờ là không thỏa mãn điều kiện (hình 7).

Hiện tượng tăng độ bền ở giai đoạn đầu của quá trình xử lý nhiệt có thể giải thích là do khi lưu hóa hình thành liên kết dán, lớp keo chưa được lưu hóa hoàn toàn, vì vậy khi ở trong môi trường lão hóa nhiệt, dưới sự tác động của nhiệt độ thì lớp keo chưa lưu hóa hoàn toàn này ưu tiên hình thành các liên kết ngang bổ sung thay vì phá hủy các liên kết ngang đã được hình thành trước đó. Còn thành phần kết dính ngoại là liên kết giữa keo và vải không phải là liên kết hóa học, nên chúng không ảnh hưởng đến việc độ bền kéo bóc tăng trong giai đoạn đầu xử lý nhiệt. Sau khi các liên kết ngang bổ sung được hình thành hết, mẫu bắt đầu bị lão hóa và các liên kết bị phá hủy, dần dần đến độ bền kéo bóc cũng giảm dần. Hiện tượng tương tự cũng đã được H. Zhang và cs (2015) [9] chỉ ra trong một nghiên cứu về lão hóa nhiệt của NR.

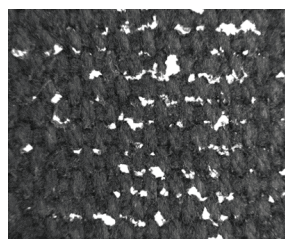
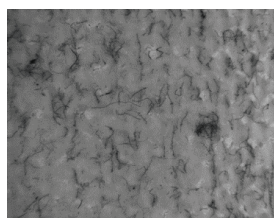
Độ bền ban đầu của mẫu chứa 7 phần khối lượng PR là 4,158 N/mm, sau khi lão hóa nhiệt 48 giờ độ bền là 3,512 N/mm, độ bền đã giảm 15,54%. Mẫu chứa 5 phần khối lượng CMR có độ bền ban đầu là 3,762 N/mm, độ bền là 2,826 N/mm sau 48 giờ lão hóa nhiệt, giảm 24,88%. Như vậy, ở cùng một thời gian xử lý nhiệt, mức độ giảm bền của mỗi liên kết dán có chứa tác nhân tăng dính PR sẽ nhỏ hơn tác nhân tăng dính CMR. Mặc dù cả hai loại tác nhân tăng dính có nhiệt độ phân hủy nhiệt không quá khác biệt và đều cao hơn nhiều so với nhiệt độ lão hóa, tuy nhiên do CMR có chứa các nhóm ($=C=O$) và ($C-O-C$) phân cực nên khả năng tương hợp với NR thấp hơn PR [7]. Đây có thể là nguyên nhân dẫn đến khả năng chịu lão hóa nhiệt của keo chứa CMR không bằng keo có chứa PR. Điều này cho thấy, ảnh hưởng của loại tác nhân tăng dính khác nhau trong việc ổn định mỗi liên kết dán trong quá trình sử dụng lâu dài.

3.6. Đặc điểm phá hủy liên kết dán

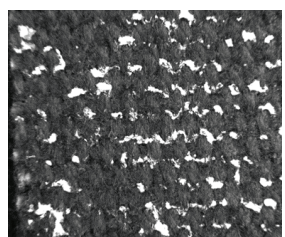
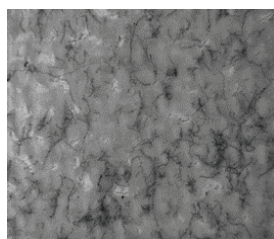
Ảnh chụp bề mặt vải và bề mặt viên đế cao su của mẫu chứa 7 phần khối lượng PR sau khi phá hủy liên kết dán trên được thể hiện ở hình 8.



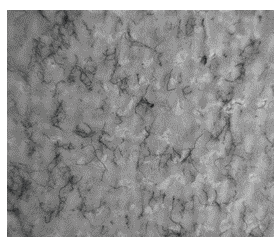
Mẫu trước lão hóa



Mẫu sau lão hóa 6 giờ



Mẫu sau lão hóa 48 giờ



Hình 8. Ảnh chụp bề mặt vải (trái) và cao su viên đế (phải) sau khi phá hủy mỗi dán.

Nhận xét chung về đặc điểm phá hủy mỗi dán là dạng phá hủy hỗn hợp. Trên bề mặt vải (hình phía trái) xuất hiện các vụn viên đế cao su đã bị phá hủy và hầu như lớp keo ban đầu

đã không còn trên vải, còn trên bề mặt viên cao su có lớp keo bên trên dính theo các xơ vải bị phá hủy (hình phía phải). Đây là cơ chế phá hủy hỗn hợp, một cơ chế mong muốn nếu có sự phá hủy liên kết dán xảy ra. Khi lão hóa nhiệt, sự phá hủy bề mặt cũng của các mẫu cũng thay đổi. Từ các hình ảnh bề mặt phá hủy liên kết dán trước và sau khi lão hóa cho thấy, cao su bị phá hủy nhiều hơn do độ bền kéo bóc tăng khi xử lý nhiệt trong 6 giờ và do sự lão hóa của viên đế cao su sau thời gian dài xử lý nhiệt đối với mẫu lão hóa 48 giờ.

4. Kết luận

Kết quả nghiên cứu cho thấy, hàm lượng và loại tác nhân tăng dính có ảnh hưởng trực tiếp tới các tính chất lưu hóa của keo, đặc trưng bắt dính, độ bền kéo bóc và mức độ chịu lão hóa nhiệt. Trong số các loại tác nhân tăng dính đã sử dụng thì PR ở hàm lượng 7 phần khối lượng cho chất lượng keo tốt nhất khi dùng để liên kết vải canvas và cao su viên giày. Kết quả này là một cơ sở để xây dựng đơn phối liệu và chế tạo keo dán nền CSTN dùng cho sản xuất giày.

LỜI CẢM ƠN

Các tác giả xin trân trọng cảm ơn đề tài ĐT.BO.016/21 đã tài trợ kinh phí để thực hiện nghiên cứu này. Các tác giả cũng xin cảm ơn Trung tâm Công nghệ Vật liệu, Đại học Quốc gia Hà Nội đã hỗ trợ việc đo đạc các tính chất nhiệt trọng lượng và nhiệt vi sai.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A. Pizzi, K.L. Mittal (2018), *Handbook of Adhesive Technology Third Edition*, CRC Press, 658pp.
- [2] J.M.M. Martínez (2011), "Shoe industry", *Handbook of Adhesion Technology*, Springer, DOI: 10.1007/978-3-319-55411-2_51.
- [3] G. Wypych (2018), *Handbook of Surface Improvement and Modification*, ChemTec Publishing, 226pp.
- [4] J.M.M. Martínez (2002), "Chapter 13 - Rubber base adhesives", *Adhesion Science and Engineering*, Elsevier, 2, pp.573-675.
- [5] D. Zheleva (2013), "Mechanisms of interaction between the components in adhesive compositions based on chloroprene rubber", *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 48(5), pp.535-542.
- [6] D.W. Aubrey (1987), "The nature and action of tackifier resin", *Rubber Chemistry and Technology*, 61(3), pp.448-469, DOI: 10.5254/1.3536196.
- [7] A.R. Azura, X.M. Lee, M.A. Misman (2014), "Effect of natural and synthetic tackifiers on viscosities, adhesion properties and thermal stability of SNR and DPNR solution adhesives", *Journal of Adhesion Science and Technology*, 28(7), pp.637-652, DOI: 10.1080/01694243.2013.858590.
- [8] L. Musa, S.Z. Firdaus, H. Kamarudin, et al. (2015), "Effect of hybrid tackifiers on viscosity, peel strength and shear resistance of natural rubber and epoxidized natural rubber-based pressure sensitive adhesives", *Applied Mechanics and Materials*, 754-755, pp.49-53, DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.754-755.49.
- [9] H. Zhang, Y. Li, J.Q. Shou, et al. (2015), "Effect of curing temperature on properties of semi-efficient vulcanized natural rubber", *Journal of Elastomers and Plastics*, 48(4), DOI: 10.1177/0095244315576243.