

**NÂNG CAO ĐỘ CỨNG VÀ KHẢ NĂNG CHỊU DẦU CỦA CAO SU THIÊN NHIÊN
NHỜ PHẢN ỨNG GHEP STYREN LÊN MẠCH CAO SU THIÊN NHIÊN
ĐÃ LOẠI PROTEIN**

Đến tòa soạn 10 - 5 - 2015

**Trần Anh Dũng, Nguyễn Thị Nhân, Nguyễn Huy Tùng, Trần Hải Ninh,
Vũ Anh Tuấn, Phan Trung Nghĩa, Trần Thị Thúy**

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Kawahara Seiichi

Trường Đại học Bách khoa Nagaoka

SUMMARY

**IMPROVEMENT OF HARDNESS AND OIL RESISTANCE BY USING GRAFTING
REACTION OF STYRENE ONTO DEPROTEINIZED NATURAL RUBBER**

Styrene – deproteinized natural rubber (DPNR) grafting copolymerization using emulsion polymerization with tetraethylenepentamine (TEPA) - tert-butyl hydroperoxide (TBHPO) as a redox initiator was successful. Study on hardness and oil resistance of grafted styrene deproteinized natural rubber, we found that hardness and oil resistance of rubber increase depending on monomer concentration. With monomer concentration is 23.4 g/100g rubber, its oil resistance increases 30%; and with 24.3g monomer/ 100g rubber, its hardness increases 70% comparison with DPNR.

1. MỞ ĐẦU

Cao su thiên nhiên (NR) được biết đến với những tính chất vượt trội về độ bền kéo, độ bền xé và độ giãn dài đến đứt. Tuy nhiên, do mạch phân tử chứa hàm lượng liên kết đôi C=C cao, làm cho mạch phân tử kém ổn định và có thể bị đứt gãy dưới tác động của các yếu tố thời tiết như ánh sáng, nhiệt độ, ozon. Sự đứt gãy mạch có thể tăng nhanh khi nhiệt độ tăng trong quá trình sử dụng cao su. Một nhược điểm khác của cao

su thiên nhiên là khả năng chịu dầu kém. Do đó, biến tính cao su là cần thiết để có được những tính chất đáp ứng được yêu cầu sử dụng. Có rất nhiều phương pháp biến tính cao su chẳng hạn như epoxi hóa, hydro hóa, và ghép. Monome styren, metyl meta acrylat, copolyme metyl meta acrylat – styren, dimetyl amino etyl acrylat và dimetyl amino etyl meta acrylat thường được sử dụng trong phản ứng đồng trùng hợp ghép lên cao su thiên nhiên [1, 2].

Biến tính cao su bằng phương pháp đồng trùng ghép đã thu hút được nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học. Tuy nhiên, hàm lượng nitơ khoảng 1% trong cao su tự nhiên, có thể ảnh hưởng đến các loài gốc tự do trong phản ứng đồng trùng hợp ghép, do đó hiệu suất của phản ứng giảm [3]. Các nghiên cứu cũng đã chỉ ra rằng việc loại protein bằng phương pháp ủ urê với chất hoạt động bề mặt, tiếp theo là ly tâm có thể làm giảm hàm lượng nitơ xuống còn từ 0,35 đến 0,02% [4].

Ở bài báo trước [5], phản ứng ghép styren lên mạch cao su thiên nhiên đã loại protein sử dụng kỹ thuật trùng hợp nhũ tương, với chất khơi mào oxy hóa khử TBHPO/TEPA đã được thực hiện thành công. Trong bài báo này, chúng tôi tiếp tục nghiên cứu vai trò của styren trong việc nâng cao độ cứng và khả năng chịu dầu của cao su thiên nhiên đã loại protein.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Mủ cao su được sử dụng cho nghiên cứu là mủ cao su thương mại của Việt Nam có hàm lượng protein cao (HANR – high ammoniac natural rubber). Hàm lượng chất rắn (DRC) trong cao su là 30%. Urê được cung cấp bởi hãng Nacalai Tesque - Nhật Bản. Natri Dodecyl Sunfonat (SDS) được cung cấp bởi hãng Chameleon Reagent - Nhật Bản.

Nước cất dùng cho nghiên cứu là nước cất deion.

Các hóa chất sử dụng cho phản ứng đồng trùng hợp ghép như monome styren (S) có nồng độ là 95%, chất khơi mào oxy hóa khử gồm hai cấu tử TEPA (tetra etylen pentamin) và TBHPO (tert butyl hydro

peroxit) đều được cung cấp bởi Sigma Adrich.

Các hóa chất sử dụng cho lưu hóa cao su như axit stearic, kẽm oxit, chất phòng lão RD, hệ xúc tiến M và DM, lưu huỳnh có xuất xứ từ Trung Quốc.

Các dung môi và hóa chất khác đều là hóa chất tinh khiết được cung cấp bởi Merck.

2.2. Chuẩn bị mẫu cao su lưu hóa

Tiến hành phản ứng ghép styren lên mạch cao su thiên nhiên đã loại protein sử dụng các nồng độ styren khác nhau để chuẩn bị các mẫu sau: DPNR-g-PS 1, DPNR-g-PS 2, DPNR-g-PS 3 (với nồng độ styren sử dụng lần lượt là 11,7 g/100g cao su, 23,4 g/100g cao su, 27,3 g/ 100g cao su) [5].

Đồng thời chuẩn bị các mẫu HANR (cao su thiên nhiên chứa nồng độ amoniac cao), DPNR (cao su thiên nhiên loại protein) từ latex cao su để làm mẫu so sánh.

Tiến hành lưu hóa các mẫu cao su theo đơn lưu hóa chuẩn.

Khả năng chịu dầu của mẫu cao su được đánh giá theo tiêu chuẩn TCVN 2752:2008, sử dụng dung môi xăng A92. Hệ số trương nở được tính theo công thức sau:

$$\text{Hệ số trương nở} = \frac{m_i - m_o}{m_o} \times 100 \quad (1)$$

Với: m_o , m_i lần lượt là khối lượng của mẫu trước và sau khi ngâm.

Độ bền kéo của mẫu cao su được đánh giá theo tiêu chuẩn TCVN 4509:2006, với mẫu thử dạng má chèo.

Độ bền xé của mẫu cao su được đánh giá theo tiêu chuẩn TCVN 1597-1:2006, với mẫu thử dạng góc.

Độ bền kéo và độ bền xé được đo với máy INSTRON 5300 100KN của Mỹ.

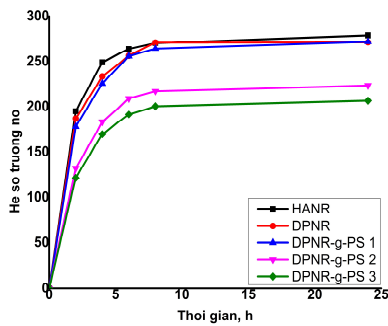
Độ cứng của mẫu được đo bằng thiết bị TFCLOCKGS 709N của Nhật.

Chuẩn bị mẫu đo DMA có đường kính 12mm, được đo với máy DMA MRC 302 của Áo.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

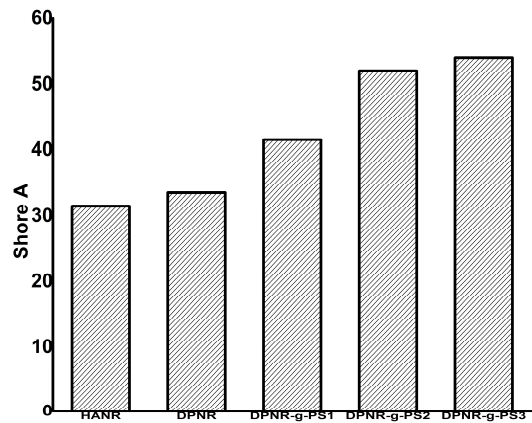
3.1. Đánh giá độ trương nở của mẫu cao su

Tiến hành ngâm các mẫu cao su trong xăng A92. Độ trương nở thay đổi theo thời gian được ghi lại như trong hình 1.

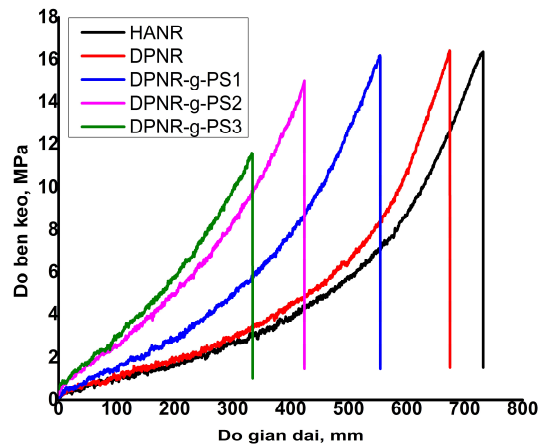


Hình 1. Hệ số trương nở của các mẫu cao su.

Nhìn vào hình 1 ta thấy, hệ số trương nở của mẫu HANR, DPNR và DPNR-g-PS 1 gần như không khác nhau. Khi tăng nồng độ styren thì hệ số trương nở giảm. Với mẫu DPNR-g-PS 3 hệ số trương nở giảm 30% so với mẫu DPNR ban đầu. Điều này có thể giải thích là do khi tăng nồng độ styren, hàm lượng styren lên mạch cao su không tăng, trong khi lượng polystyren tự do lại tăng. Các phân tử cao su đã được ghép styren đóng vai trò như là chất trợ tương hợp, làm tăng khả năng tương hợp giữa cao su và polystyren, tạo nên cấu trúc chặt chẽ hơn, ngăn cản khả năng xâm nhập của các phân tử dung môi.



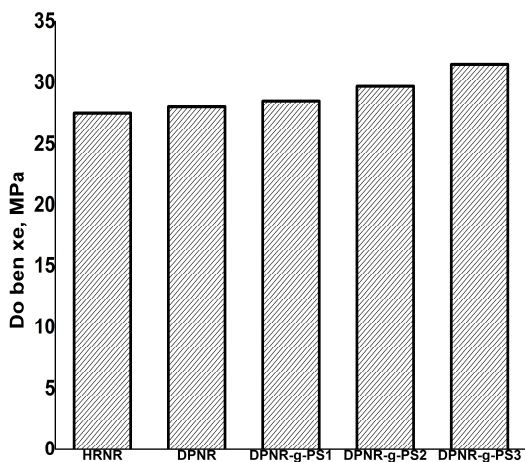
Hình 2. Độ cứng của các mẫu cao su.



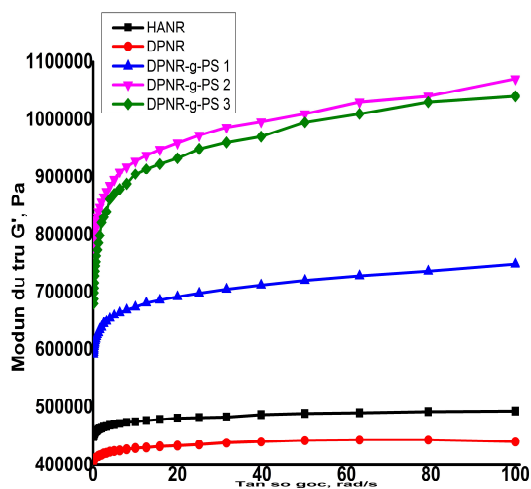
Hình 3. Đường cong ứng suất-biến dạng của các mẫu cao su.

Sự phụ thuộc độ cứng của các mẫu cao su vào hàm lượng styren được thể hiện trong hình 2.

Ta thấy độ cứng của các mẫu tăng dần khi nồng độ styren tăng. Độ cứng của mẫu HANR là 31,5 shore A. Với mẫu DPNR-g-PS 2 và DPNR-g-PS 3 độ cứng không khác biệt nhau nhiều, lần lượt là 51,5 và 54 shore A, tăng lên so với mẫu HANR khoảng 70%. Kết quả này có thể giải thích là do polystyren tự do đóng vai trò như là chất gia cường làm tăng độ cứng cho cao su.

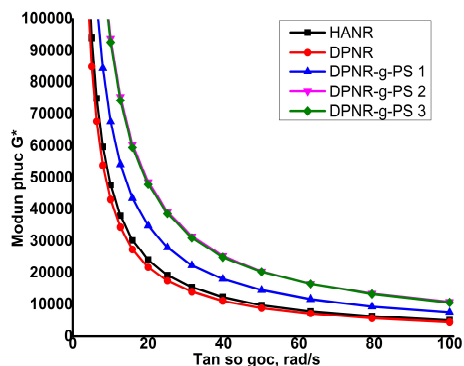


Hình 4. Độ bền xé của các mẫu cao su

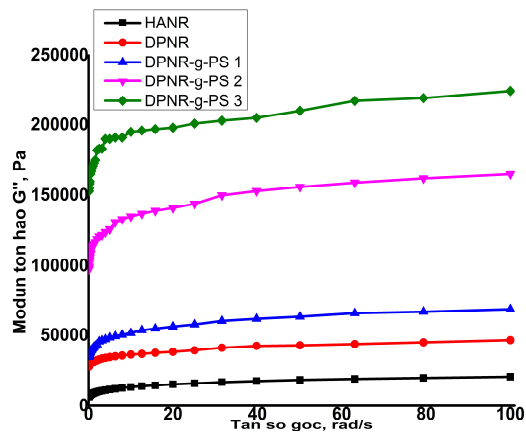


Hình 5. Modun dự trữ của các mẫu cao su.

So với mẫu không ghép, độ bền xé (hình 4) của các mẫu cao su ghép styren có tăng nhẹ. Độ bền kéo và độ giãn dài của mẫu giảm khi nồng độ styren tăng lên, ở mẫu DPNR-g-PS 1 độ bền kéo chỉ hơi thấp hơn mẫu DPNR, sự giảm đặc biệt nhanh khi chuyển từ mẫu DPNR-g-PS 1 đến DPNR-g-PS 3, với mẫu DPNR-g-PS 3 độ bền kéo giảm đi gần một phần ba và độ giãn dài giảm đi một nửa so với mẫu DPNR.



Hình 6. Modun phức của các mẫu cao su.



Hình 7. Modun tổn hao của các mẫu cao su

Từ kết quả phép đo DMA cũng cho thấy độ cứng của cao su tăng lên khi tăng nồng độ của styren ban đầu. Hình 5 cho ta thấy sự thay đổi của modun tích trữ theo nồng độ của styren, giá trị modun tích trữ tăng dần và lớn nhất với mẫu DPNR-g-PS 2, sau đó giảm khi tới mẫu DPNR-g-PS 3. Kết quả này kết hợp với sự thay đổi độ bền kéo và độ giãn dài đến đứt đưa đến một kết luận rằng với nồng độ của styren ban đầu lớn hơn 23.4 g/ 100g cao su (mẫu DPNR-g-PS 2) thì tính chất dẻo, độ bền kéo và độ giãn dài đến đứt giảm mạnh.

(xem tiếp tr. 255)