

VAI TRÒ TRỢ TƯƠNG HỢP CỦA TH1 CÓ KHỐI LƯỢNG PHÂN TỬ PHÙ HỢP ĐỐI VỚI MỘT SỐ HỆ BLEND TRÊN CƠ SỞ CAO SU THIÊN NHIÊN

Đến Tòa soạn 2-2-2007

NGÔ KẾ THẾ¹, ĐỖ QUANG KHÁNG², TRẦN VĨNH ĐIỀU³

¹Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

³Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

SUMMARY

Thanks to the structure properties, liquid natural rubber (LNR) was used by several authors as compatibilizer for polymer blends based on the natural rubber. This paper gave an overview about the influence of the compatibilizer TH1 - LNR with the end OH-groups on the morphology and properties of the research blend systems. The research results showed that TH1 with the molecular weight of 8.500 had the best compatible effect for the blends NR/PE, NR/SBR and NR/NBR. This compatibilizer TH1 was good for the blends the components of which had the little polarity difference like NR/SBR. The phase morphology showed a good component dispersion. The mechanical and technical properties of the polymer blends were significantly improved by using this compatibilizer.

I - MỞ ĐẦU

Do đặc điểm cấu tạo phân tử giống cao su thiên nhiên (NR), độ dài mạch ngắn lại, có thể gắn nhóm chức ở cuối mạch nên cao su thiên nhiên lỏng (LNR) đã được nhiều tác giả trong và ngoài nước sử dụng làm chất tương hợp cho các blend trên cơ sở NR với một số nhựa nhiệt dẻo cũng như một số cao su tổng hợp [1 - 3]. Các phân tử cao su thiên nhiên lỏng như cầu nối giữa pha nền với pha phân tán [4, 5] đã làm tăng tương tác trên bề mặt phân chia pha, tạo điều kiện cho các pha phân tán vào nhau tốt hơn và như vậy cải thiện các tính năng cơ lý, kỹ thuật của vật liệu blend. Công trình này trình bày một số kết quả nghiên cứu vai trò trợ tương hợp của TH1 (được chế tạo từ NR cắt mạch có nhóm OH ở cuối mạch) đối với một số blend trên cơ sở NR với polyetilen tỷ trọng thấp (PE), cao su

nitril butadien (NBR) và cao su stiren butadien (SBR).

II - VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

1. Vật liệu nghiên cứu

Để tiến hành nghiên cứu, căn cứ yêu cầu về các tính năng kỹ thuật và giá thành, đã 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 nitril-butadien có ký hiệu KOSYN-KNB35L của Hàn Quốc, polyetilen tỷ trọng thấp của hãng LG Chemical Ltd, Hàn Quốc, cao su stiren-butadien sử dụng loại Nipol SBR 1502 của Nhật Bản.

- Các chất phòng lão, xúc tiến, chất lưu hóa,

chất độn gia cường... là các sản phẩm của Trung Quốc, Indonesia và Hàn Quốc có sẵn trên thị trường. Chất tương hợp được chế tạo từ NR cắt mạch có nhóm hydroxyl ở cuối mạch (TH1) - sản phẩm tự chế tạo tại Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2. Phương pháp nghiên cứu

Trên cơ sở đơn pha chế cơ bản từ các thành phần trên, hỗn hợp vật liệu được cán trộn trên máy cán (hoặc hệ thống trộn kín Haake PolyLab System Rheomix của hãng Haake CHLB Đức) và tạo mẫu trên máy ép thí nghiệm của hãng TOYOSEIKI (Nhật Bản). Dựa vào các kết quả nghiên cứu đã thu được ở [6], chúng tôi chọn ra tỷ lệ NR/cao su tổng hợp (hoặc PE) là 80/20. Trên cơ sở đó cho thêm chất tương hợp TH1 có khối lượng phân tử (KLPT) khác nhau (KLPT của TH1 được xác định bằng phương pháp sắc ký gel thẩm qua-GPC thực hiện trên máy Waters 515 TUMP của Mỹ) vào tổ hợp trên.

Nghiên cứu tính chất cơ lý của vật liệu theo tiêu chuẩn Việt Nam. Nghiên cứu ảnh hưởng của quá trình biến tính tới cấu trúc hình thái của vật liệu được thực hiện bằng kính hiển vi điện tử quét JSM-5300 của hãng JEOL (Nhật Bản). Khả năng ổn định nhiệt của vật liệu được nghiên cứu

bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng trên máy TGA-TA50 của hãng SHIMADZU-Nhật Bản. Những kết quả khảo sát ảnh hưởng khối lượng phân tử chất tương hợp TH1 tới cấu trúc, tính chất của vật liệu được trình bày trong các mục dưới đây.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Ảnh hưởng của khối lượng phân tử chất tương hợp đến tính chất cơ lý của các hệ blend trên cơ sở cao su thiên nhiên

Khối lượng phân tử của chất tương hợp có ảnh hưởng rất lớn đến tác dụng của nó trong các hệ blend. Tùy thuộc cấu trúc và đặc tính của các polyme thành phần, chất tương hợp sẽ có tác dụng tốt nhất với một khối lượng phân tử và hàm lượng nhất định. Trong hệ blend trên cơ sở NR/NBR với hàm lượng 1% chất tương hợp TH1 thì khối lượng phân tử 8.500 là phù hợp hơn cả (cho kết quả tốt nhất) [6]. Để đánh giá tác dụng của chất tương hợp trên tới hệ blend NR/PE và NR/SBR, chúng tôi tiếp tục khảo sát ảnh hưởng khối lượng phân tử của TH1 ở cùng hàm lượng sử dụng là 1% tới tính chất cơ lý của vật liệu. Những kết quả nghiên cứu thu được trình bày trong các bảng 1 và 2.

Bảng 1: Ảnh hưởng của KLPT chất tương hợp TH1 tới tính chất cơ lý của blend NR/PE

Blend	Chất tương hợp	Tính chất cơ lý của blend			
		Độ bền kéo (σ_k), MPa	Độ giãn dài (ϵ), %	Độ mài mòn (V), $\text{cm}^3/1,61 \text{ km}$	Độ cứng, Shore A
NR/PE-0	-	21,7	548	0,99	55
NR/PE-1	TH1-1	22,4	563	0,96	56
NR/PE-2	TH1-2	23,2	567	0,96	56
NR/PE-3	TH1-3	23,6	602	0,95	57
NR/PE-4	TH1-4	23,4	585	0,96	56
NR/PE-5	TH1-5	22,7	565	0,97	56

Ghi chú: NR/PE-0: hệ blend NR với PE không có chất tương hợp
TH1-1 có khối lượng phân tử là 5.100, TH1-2 có khối lượng phân tử là 6.200, TH1-3 có khối lượng phân tử là 8.500, TH1-4 có khối lượng phân tử là 18.300 và TH1-5 có khối lượng phân tử là 22.700

Từ bảng 1 và 2 cho thấy, TH1-3 có hiệu ứng tương hợp tốt nhất trong các loại TH1 có khối lượng phân tử khác nhau đối với blend NR/PE cũng như NR/SBR. Kết quả này cũng tương tự

như đối với hệ blend NR/NBR [6]. Điều này đã khẳng định một lần nữa là NR cắt mạch quang hóa có nhóm OH cuối mạch với KLPT là 8.500 có khả năng tốt nhất làm tăng tính tương hợp của

các blend trên cơ sở NR. Tuy nhiên, mức độ gia tăng độ bền kéo đứt, độ giãn dài và độ mài mòn của 3 tổ hợp NR/PE, NR/SBR và NR/NBR có khác nhau. Nếu so sánh độ gia tăng tính chất (Δ_x) của các blend có cùng một lượng TH1-3 với các

blend không có chất tương hợp sẽ cho ta biết được vai trò của TH1 đối với các blend khác nhau. Bảng 3 trình bày những kết quả so sánh một số tính chất cơ học của các vật liệu blend tương ứng có và không có chất tương hợp TH1-3.

Bảng 2: Ảnh hưởng của KLPT chất tương hợp TH1 tới tính chất cơ lý của blend NR/SBR

Blend	Chất tương hợp	Tính chất cơ lý của blend			
		Độ bền kéo (σ_k), MPa	Độ giãn dài (ϵ), %	Độ mài mòn (V), $\text{cm}^3/1,61 \text{ km}$	Độ cứng, Shore A
NR/SBR-0	---	21,1	515	0,87	51
NR/SBR-1	TH1-1	24,8	592	0,83	52
NR/SBR-2	TH1-2	26,2	600	0,82	57
NR/SBR-3	TH1-3	27,5	610	0,81	53,5
NR/SBR-4	TH1-4	26,1	581	0,83	53
NR/SBR-5	TH1-5	25,2	560	0,84	52

Ghi chú: Các ký hiệu tương tự như bảng 1.

Bảng 3: So sánh độ gia tăng tính chất cơ lý của 3 hệ blend có và không có sử dụng TH1-3

Mẫu blend	TH1-3	Tính chất cơ lý của blend					
		σ_k , MPa	$\Delta_\sigma = \sigma_k - \sigma_{k0}$	ϵ , %	$\Delta_\epsilon = \epsilon_x - \epsilon_0$	V, $\text{cm}^3/1,61 \text{ km}$	$\Delta_v = V_x - V_0$
NR/PE-0	0	21,7	1,9	548	54	0,99	-0,04
NR/PE-3	x	23,6		602		0,95	
NR/SBR-0	0	21,7	5,8	515	95	0,87	-0,06
NR/SBR-3	x	27,5		610		0,81	
NR/NBR-0	0	25,45	1,73	500	30	0,92	-0,05
NR/NBR-3	x	27,18		530		0,87	

Từ bảng 3 cho thấy, độ gia tăng các tính chất cơ lý của blend NR/SBR là cao nhất trong 3 loại blend khảo sát. Như vậy, có thể nói TH1-3 là chất tương hợp có tác dụng tốt nhất đối với blend NR/SBR (hơn cả với các blend NR/PE và NR/NBR). Điều này có thể giải thích cao su SBR có độ phân cực thấp hơn hẳn so với cao su NBR song lại cao hơn so với PE. Vì vậy, mà có thể nói rằng TH1-3 là chất tương hợp có hiệu dụng cho các hệ blend từ NR với các nhựa nhiệt dẻo và cao su tổng hợp khác có độ phân cực cao hơn NR không nhiều.

2. Ảnh hưởng của khối lượng phân tử chất tương hợp đến độ bền nhiệt của vật liệu

Độ bền nhiệt của vật liệu cao su blend được đánh giá bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng. Trong bảng 4 là kết quả phân tích nhiệt trọng lượng của một số mẫu vật liệu blend trên cơ sở NR/PE không có và có chất tương hợp TH1 với khối lượng phân tử khác nhau.

Trong vật liệu blend không tương hợp, các pha tồn tại độc lập hay phân tán đều vào nhau là nhờ có chất tương hợp. Nếu 2 pha không tương hợp với nhau thì trên giản đồ phân tích nhiệt thế

hiện 2 nhiệt độ phân huỷ mạnh ban đầu tương ứng với nhiệt độ phân huỷ của mỗi vật liệu riêng rẽ. Nếu vật liệu tương hợp một phần thì hai điểm phân huỷ này sẽ dịch chuyển gần lại với nhau. Còn vật liệu tương hợp hoàn toàn thì hai điểm

phân huỷ này sẽ trùng vào một. Ở blend NR/PE và NR/SBR, khi độ tương hợp của 2 pha thành phần tăng lên do sự có mặt của TH1 thì khoảng cách giữa 2 nhiệt độ thu hẹp dần lại và có thể tiến đến trùng nhau như ở hệ blend NR/NBR-3 [6].

Bảng 4: Vùng nhiệt độ phân huỷ mạnh của một số mẫu vật liệu blend trên cơ sở NR/PE

Mẫu vật liệu	Điểm phân huỷ mạnh 1	Điểm phân huỷ mạnh 2	Khoảng cách giữa 2 điểm phân huỷ mạnh
NR/PE-0	362,61	466,26	103,65
NR/PE-1	363,82	461,42	97,6
NR/PE-3	365,60	452,86	87,26
NR-PE-5	364,65	453,16	88,51

Từ những kết quả phân tích TGA của các blend trên cơ sở NR/PE ở bảng 4, nhận thấy rằng, đối với mẫu blend không có TH1, hai cực đại phân huỷ đầu tiên (tương ứng của hai cấu tử NR và PE) ở cách nhau khá xa (103,65°C). Ở mẫu có thêm TH1 với khối lượng phân tử 22.700 hai cực đại phân huỷ này tiến gần nhau hơn và khoảng cách này chỉ còn 97,6°C. Khi sử dụng TH1 có khối lượng phân tử 8.500 hai cực đại phân huỷ này tiếp tục tiến gần nhau hơn nữa và khoảng cách chỉ còn 87,26°C. Tuy nhiên, khi dùng mẫu có khối lượng phân tử thấp hơn nữa là

5.100 thì hai cực đại này lại giãn ra xa hơn (với 88,51°C).

Các kết quả tương tự cũng thấy ở blend NR/NBR [6] và blend NR/SBR. Như vậy có thể thấy rằng, TH1 và đặc biệt là TH1-3 với khối lượng phân tử 8.500 đã làm tăng mạnh khả năng tương hợp của các hệ blend trên. Tuy nhiên, ở mỗi loại blend sự dịch chuyển này cũng khác nhau.

Bảng 5 trình bày khoảng cách giữa 2 điểm phân huỷ mạnh nhất của một số mẫu blend không có và có chất tương hợp TH1-3.

Bảng 5: So sánh độ giảm khoảng cách giữa 2 điểm phân huỷ mạnh nhất trên giản đồ phân tích nhiệt của 3 hệ blend không và có sử dụng TH1-3

Mẫu blend	TH1-3	Khoảng cách giữa 2 điểm phân huỷ mạnh nhất (ΔT)/[°C]	$\Delta_{cl} = \Delta T_c - \Delta T_0$ [°C]
NR/PE-0	0	103,65	16,39
NR/PE-3	c	87,26	
NR/SBR-0	0	77,41	27,25
NR/SBR-3	c	44,16	
NR/NBR-0	0	70,6	70,6
NR/NBR-3	c	0,0	

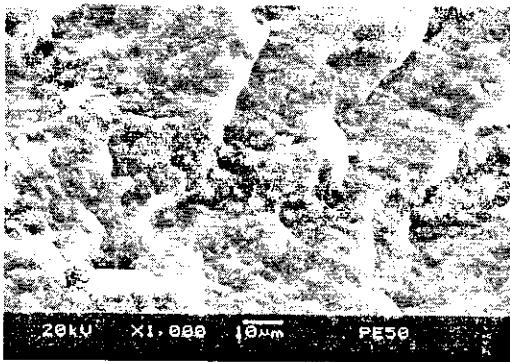
Từ bảng 5 cho thấy, mức độ giảm khoảng cách giữa hai điểm nhiệt độ phân huỷ ban đầu mạnh nhất của 3 hệ blend khảo sát khi không dùng và có dùng chất tương hợp TH1-3 là khác nhau. Giá trị giảm này gọi là $\Delta_{cl} = \Delta T_c - \Delta T_0$. Giá trị Δ_{cl} của NR/SBR là 27,25°C cao hơn của

NR/PE, phù hợp với nhận định đã nêu ở trên là TH1-3 đã giúp cho hệ NR/SBR tương hợp tốt hơn hệ NR/PE. Ở 2 hệ này, khi dùng TH1-3 các tính chất cơ lý đều được cải thiện rõ rệt song vẫn tồn tại 2 nhiệt độ phân huỷ ban đầu mạnh nhất. Trong hệ NR/NBR-3 hai nhiệt độ này đã trùng

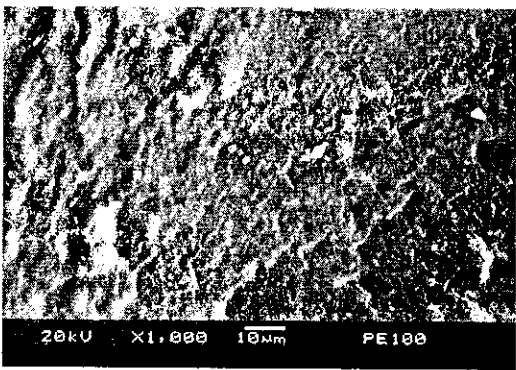
nhau và giá trị ΔG là cao nhất (70,6°C). Điều này chứng tỏ hệ NR/NBR-3 có các pha tương hợp tốt nhất, trái với các nhận định từ các tính chất cơ lý ở phần trên. Tuy nhiên có thể giải thích là do hàm lượng 1% chất tương hợp THH-3 trong blend NR/NBR-3 là tối ưu, giúp cho các pha phân tán đồng nhất với nhau. Song cũng với hàm lượng này của THH trong các hệ NR/PE và NR/SBR có thể chưa phù hợp hoàn toàn.

3. Ảnh hưởng của chất tương hợp đến cấu trúc hình thái của vật liệu

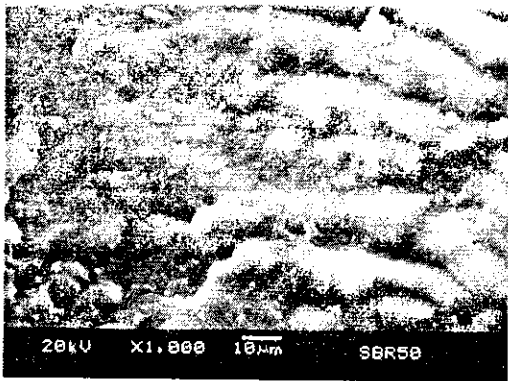
Cấu trúc hình thái của vật liệu được phân tích bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM). Trên các hình dưới đây là ảnh chụp SEM của một số mẫu vật liệu blend trên cơ sở NR/PE, NR/SBR không có và có chất tương hợp THH-3.



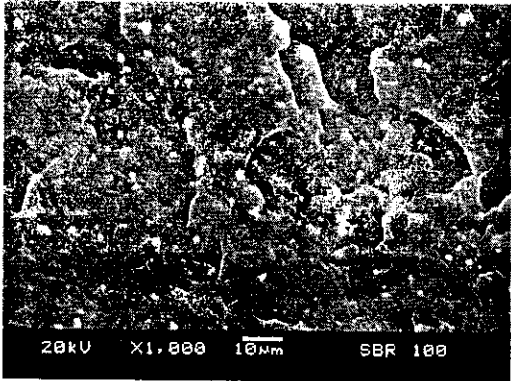
Hình 1a: Ảnh (SEM) bề mặt gãy của vật liệu tổ hợp NR/PE-0



Hình 1b: Ảnh (SEM) bề mặt gãy của vật liệu tổ hợp NR/PE/THH-3



Hình 2a: Ảnh (SEM) bề mặt gãy của vật liệu tổ hợp NR/SBR-0



Hình 2b: Ảnh (SEM) bề mặt gãy của vật liệu tổ hợp NR/SBR/THH-3

Nhận thấy rằng, ở các mẫu blend không có chất tương hợp (cả bend NR/PE và NR/SBR) các cấu tử phân tán vào nhau chưa được đều đặn và chặt chẽ (hình 1a, 2a), khi có chất tương hợp THH-3 các cấu tử phân tán vào nhau đều đặn và chặt chẽ hơn (hình 1b, 2b) và thông qua đó đã

làm tăng tính năng cơ lý của vật liệu như phần trên đã chỉ rõ. Mặt khác, những kết quả này một lần nữa đã chứng minh vai trò tương hợp của THH-3 có KLPT phù hợp đối với các hệ blend NR/PE và NR/SBR cũng như đối với NR/NBR [6].

IV - KẾT LUẬN

1. TH1 được chế tạo từ NR cắt mạch có gắn nhóm chức OH ở cuối mạch không chỉ thuộc loại chất tương hợp polyme dạng A-B mà một block còn có cấu trúc mạch NR. Chất tương hợp TH1 có tác dụng làm tăng tương hợp cho các polyme thành phần của hệ blend trên cơ sở NR, phù hợp với các hệ blend của NR với cao su tổng hợp hay nhựa nhiệt dẻo có độ phân cực không quá cao, như hệ NR/SBR.

2. Khối lượng phân tử của TH1 có ảnh hưởng nhiều tới hiệu ứng tương hợp của các hệ blend đã nghiên cứu. Khi KLPT của TH1 giảm đi, độ bền của vật liệu tăng nhưng không tuyến tính, đạt giá trị cực đại ở vật liệu có sử dụng TH1-3 (KLPT 8.500). Với khối lượng phân tử vào khoảng 8.500, chất tương hợp TH1 có hiệu ứng tương hợp tốt nhất cho các hệ blend NR/PE, NR/SBR và NR/NBR.

Tác giả xin chân thành cảm ơn Chương

trình Nghiên cứu cơ bản trong lĩnh vực Khoa học tự nhiên (KHCB) đã hỗ trợ kinh phí cho công trình này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. Ibrahim and M. Dahlan. Prog. Polymer Science, Vol. 23, No. 4, P. 665 - 706 (1998).
2. N. M. Mathew and A. J. Tinker. J. Nat. Rubber. Res., Vol. 1, No. 4, P. 240 (1986).
3. A. Sahrim, A. Ibrahim, S. Che Som, S. Kohjiya and J. R. Yoon. J. Appl. Polym. Sci., Vol. 51, No. 8, P. 1357 - 1367 (1994).
4. M. Xanthos. Polym. Eng. Science, Vol. 28, No. 21, P. 1392 (1988).
5. M. Xanthos and S. S. Dagli. Polym. Eng. Science, Vol. 31, No. 13, P. 929 - 935 (1991).
6. Đỗ Quang Kháng, Ngô Kế Thế. Tạp chí Hóa học, T. 40, số ĐB, Tr. 245 - 250 (2005).