

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT VẬT LIỆU BLEND NR/NBR/CSE-20

Trần Hải Ninh⁽¹⁾, Hoàng Hải Hiền⁽²⁾,
Lê Duy Hùng⁽¹⁾, Hà Tuấn Anh⁽³⁾

(1) Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, (2) Trường Cao đẳng Công nghiệp Cao su,

(3) Trường Đại học Thủ Dầu Một

TÓM TẮT

Khả năng tương hợp của blend NR/NBR/CSE-20 có sự thay đổi mạnh khi thay đổi hàm lượng CSE-20. Thể hiện ở khả năng chịu xăng dầu của blend, khi kết hợp với chất tương hợp DCP độ trương càng giảm, cụ thể độ trương bão hoà trong dầu giảm đến 32,4 % so với mẫu so sánh. CSE-20 làm giảm thời gian hồi phục τ_1 và tăng thời gian τ_2 . Khả năng hồi phục ứng suất của blend NR/NBR/CSE cũng được cải thiện đáng kể khi kết hợp 1,5 phl DCP. Ngoài ra CSE-20 cũng làm giảm đến 79,3% năng lượng thoát ra khi cao su blend chịu tải – tháo tải.

Từ khoá: NR/NBR/CSE-20, cao su blend

1. MỞ ĐẦU

Cao su thiên nhiên (NR) là một trong những sản phẩm quan trọng của Việt Nam. Tuy nhiên lượng NR thu hoạch chủ yếu xuất khẩu thô (sản phẩm sơ chế) do công nghiệp sản xuất các sản phẩm tiêu dùng từ cao su trong nước còn non trẻ. Mặc dù NR cân bằng rất tốt các tính chất vật lý như độ bền cơ học, bền mỏi và giảm rung [1], đa số ứng dụng của NR bị giới hạn do tính ổn định thấp đối với nhiệt, khí oxy, ánh sáng và có khả năng hòa tan cao trong đa số các loại dung môi ưa nước, kỵ nước. Biến tính hóa học NR nhằm mở rộng khả năng, phạm vi ứng dụng và nâng cao giá trị sử dụng của các sản phẩm cao su thiên nhiên. Trong số đó, biến đổi hóa học thành công nhất là epoxy hoá cao su thiên nhiên, bằng cách gắn nguyên tử oxy vào liên kết C=C. Cao su thiên nhiên epoxy hoá (CSE) có tính chất kháng dầu, chống thấm khí và đặc tính giảm rung tương tự như một số loại cao su đặc

biệt. Ví dụ CSE-50, CSE có chứa 50 % mol nhóm epoxy, có tính kháng dầu có thể so sánh với cao su nitril với hàm lượng nitril trung bình và tính chất chống thấm khí tương tự như cao su butyl [2]. Ứng dụng của CSE là các sản phẩm cao su kỹ thuật, gioăng phốt chịu dầu, ta lông lốp xe. CSE có tính chất kết dính tốt và có thể trộn hợp với các vật liệu polyme khác để tạo ra hệ vật liệu NR blend với những tính năng vượt trội [3, 4]. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng NR epoxy hoá CSE-20 đến một số tính chất của blend NR/NBR/CSE-20.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu

Cao su tự nhiên SVR 3L được cung cấp bởi công ty cao su Phú Riềng (Việt Nam). Cao su nitril loại KNB 35 của Kumho - Hàn Quốc. Cao su thiên nhiên epoxy hóa được chế tạo từ latex cao su thiên nhiên Việt Nam tại Trung tâm Nghiên cứu vật

liệu Polyme – Compozit – Trường Đại học Bách khoa Hà Nội. Các hoá chất: ZnO, DM, TMTD, RD, lưu huỳnh, axit stearic (Trung Quốc).

2.2. Chế tạo vật liệu blend

Đơn phối liệu: cao su NR (80 pkl), cao su NBR (20 pkl) và các loại hóa chất ZnO (5 pkl), TMTD (0,8 pkl), DM (1,2 pkl), lưu huỳnh (2,5 pkl), phòng lão RD (1 pkl), axit stearic (2 pkl).

2.3. Phương pháp nghiên cứu

Các blend được chế tạo trong cùng điều kiện: tốc độ trộn 50 vòng/phút, nhiệt độ 110°C theo các qui trình hỗn luyện khác nhau, sau đó để nguội và trộn với lưu huỳnh. Lưu hóa mẫu trên máy ép thủy lực Gotech - Đài Loan với các điều kiện: thời gian 7 phút, áp lực 40 kgf/cm², nhiệt độ: 150°C.

Độ bền kéo đứt, bền xé, độ dẫn dài, modul 300% và các tính chất hồi phục ứng suất (thời gian hồi phục ứng suất và đường cong trễ) được đo trên máy thử cơ lý vạn năng INSTRON 5582 của Mỹ, theo tiêu chuẩn TCVN 4509-88. Tốc độ kéo mẫu 100 mm/phút. Kết quả được tính trung bình của ít nhất 5 mẫu đo.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của hàm lượng CSE-20 đến tính chất cơ học của cao su blend

Hàm lượng CSE-20 được khảo sát đưa vào cao su blend NR/NBR/CSE-20 theo hàm lượng là 0, 2, 4, 5, 6, 8, 10 phần khối lượng so với tổng khối lượng 100 pkl hỗn hợp cao su. Bảng 3.1 thể hiện kết quả khảo sát độ bền kéo đứt, độ bền xé, modul 300% và độ dẫn dài khi đứt của blend nghiên cứu.

Từ các số liệu có được ở bảng 3.1, nhận thấy độ bền kéo đứt và độ dẫn dài khi đứt của các mẫu có hàm lượng CSE-20 từ 5

đến 10 pkl chênh lệch nhau không đáng kể. Đã tiến hành đưa thêm 1,5 pkl DCP vào mẫu cao su blend NR/NBR/5 pkl CSE để khảo sát, khi đưa DCP vào mẫu NR/NBR/5 pkl CSE-20 đã làm độ bền kéo đứt tăng lên 12% so với mẫu không có DCP, tuy nhiên độ dẫn dài khi đứt giảm xuống. Như vậy chất tương hợp CSE-20 có tác dụng làm tăng nhẹ độ bền kéo đứt của cao su blend nghiên cứu với hàm lượng sử dụng là 5 pkl. Khi kết hợp 1,5 pkl DCP cho kết quả tích cực, cải thiện độ bền kéo đứt 12% so với không có DCP.

Bảng 3.1: Tính chất cơ học của cao su blend NR/NBR/CSE-20

Hàm lượng CSE-20 (pkl)	Tính chất cơ học cao su blend NR/NBR/CSE-20			
	Độ bền kéo đứt MPa	Độ bền xé N/mm	Độ dẫn dài khi đứt %	Modul 300% MPa
0	16,6	39,5	864	0,43
2	13,2	28,7	458	0,53
4	14,3	33,9	523	0,49
5	17,9	32,5	613	0,46
6	16,8	36,6	541	0,49
8	18,1	35,8	544	0,53
10	17,8	33,7	549	0,53
5pkl CSE-20 + 1,5 pkl DCP	20,1	32,1	517	0,59

3.2. Ảnh hưởng của CSE-20 và DCP đến độ trương của cao su blend trong xăng A92 và dầu nhớt

Để nghiên cứu thêm về khả năng kháng xăng dầu của cao su blend, đã tiến hành thí nghiệm xác định độ trương của các mẫu cao su blend trong xăng A92 và độ trương trong dầu nhớt (bảng 3.2, bảng 3.3).

Từ kết quả bảng 3.2 nhận thấy rằng, khi hàm lượng CSE-20 đạt 5pkl độ trương bão hoà của cao su blend NR/NBR/CSE-20 giảm gần 4% và khi kết hợp CSE-20 5pkl và 1,5 pkl DCP độ trương giảm 13,2% so với cao su blend ban đầu. Để khẳng định

thêm khả năng chịu xăng dầu, đã khảo sát khả năng trương trong dầu nhờn, kết quả độ

trương trong dầu nhờn được thể hiện trong bảng 3.3.

Bảng 3.2: Độ trương cao su blend trong xăng A92

Mẫu và thành phần	Độ trương %					
	1 giờ	2 giờ	6 giờ	24 giờ	48 giờ	72 giờ
NR/NBR/0pkl CSE	93,20	117,21	157,64	156,86	158,82	160,66
NR/NBR/5pkl CSE	94,56	129,83	145,88	153,14	154,18	154,57
NR/NBR/ pkl CSE/1,5 pkl DCP	89,25	119,23	133,22	136,91	137,54	139,40

Tương tự như độ trương trong xăng, từ kết quả bảng 3.3 nhận thấy khi thay đổi hàm lượng CSE-20 có làm thay đổi độ trương của cao su blend NR/NBR/CSE-20 trong dầu. Trong trường hợp kết hợp với DCP độ trương càng giảm, cụ thể độ trương bão hoà trong dầu lần lượt giảm 27,4 % và 32,4 % so với ban đầu.

Bảng 3.3: Độ trương cao su blend trong dầu nhờn

Mẫu và thành phần	Độ trương %			
	120 giờ	240 giờ	480 giờ	720 giờ
NR/NBR/0pkl CSE	36,57	51,74	70,42	72,91
NR/NBR/5pkl CSE	20,14	37,17	46,83	52,96
NR/NBR/pkl CSE/1,5 pkl DCP	20,19	35,65	43,95	49,29

Kết quả thu được về độ trương của cao su blend NR/NBR/CSE-20 trong xăng và dầu nhờn cho thấy khi sử dụng CSE-20 đã cải thiện đáng kể độ trương trong xăng dầu, ngoài ra nếu sử dụng thêm DCP kết hợp với CSE-20 thì khả năng kháng xăng dầu cũng được cải thiện đáng kể. Từ đó góp phần khẳng định thêm về tác dụng tăng trương hợp pha của CSE-20 và CSE-20 kết hợp DCP làm tăng tính chất của cao su blend.

3.3. Ảnh hưởng của hàm lượng CSE-20 đến khả năng hồi phục ứng suất và đường cong trễ của cao su blend

Để khẳng định thêm về khả năng làm tăng trương hợp pha của của CSE-20 và kết hợp CSE-20 với DCP, đã tiến hành khảo

sát khả năng hồi phục ứng suất và đường cong trễ của cao su blend NR/ NBR/CSE-20. Bảng 3.4 là thời gian hồi phục của các mẫu cao su blend.

Bảng 3.4: Thời gian hồi phục ứng suất của cao su blend

Mẫu	NR/NBR/0CSE-20	NR/NBR/5CSE-20	NR/NBR/5CSE-20/1,5DCP
τ_1 (s)	19,4	12,2	8,8
τ_2 (s)	154,3	147,9	203,8

Từ bảng 3.4, nhận thấy có sự thay đổi về thời gian hồi phục τ_1 khi thay đổi hàm lượng CSE-20 trong cao su blend NR/NBR/CSE-20. Thời gian hồi phục τ_1 giảm từ 19,4 giây xuống còn 12,2 giây, nếu kết hợp thêm 1,5 pkl DCP thì τ_1 giảm xuống 8,8 giây. Chứng tỏ chất trương hợp CSE-20 và DCP phát huy tác dụng tích cực làm giảm thời gian biến dạng đàn hồi τ_1 của cao su blend NR/NBR/CSE-20.

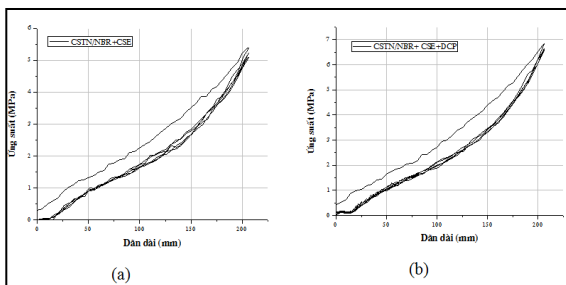
Với thời gian hồi phục τ_2 , khi thay đổi hàm lượng CSE-20 có sự giảm nhẹ thời gian hồi phục τ_2 , tuy nhiên chỉ 6,4 giây. Khi kết hợp 5 pkl CSE-20 và 1,5 pkl DCP cho thời gian hồi phục tăng lên 203,8 giây (32,1%). Thời gian hồi phục τ_2 tăng chứng tỏ thời gian trượt của các mạch phân tử polyme được kéo dài hơn so với mẫu ban đầu, hay nói cách khác, khả năng duy trì ứng suất của mẫu có sử dụng kết hợp CSE-20 và DCP tốt hơn cao su blend ban đầu rất nhiều.

Để nghiên cứu ảnh hưởng của DCP và hàm lượng CSE-20 đến hiện tượng trễ

(hiệu ứng Patrikeev – Mulins), tiến hành xác định diện tích vòng trễ thứ nhất của các mẫu cao su blend này và cho kết quả được thể hiện trên bảng 3.5:

Bảng 3.5: Diện tích vòng trễ thứ nhất của các mẫu cao su blend

Thành phần mẫu	NR/NBR/0CS E-20	NR/NBR/5CS E-20	NR/NBR/5 CSE20/DCP
Diện tích vòng trễ (đvdt)	536	111	143



Hình 3.1: Đường cong trễ của mẫu cao su blend NR/NBR/CSE-20 (a) CSE-20 5phl và (b) 5phl CSE-20+1,5phl DCP

Từ bảng 3.5, kết hợp với so sánh hình 3.1, nhận thấy diện tích vòng trễ ở chu kỳ thứ nhất của các mẫu có sử dụng chất tương hợp giảm đáng kể so với mẫu cao su blend không sử dụng chất tương hợp. Khi sử dụng CSE-20 diện tích vòng trễ giảm 79,3% và khi sử dụng kết hợp chất tương hợp CSE-20 và DCP thì diện tích vòng trễ có tăng lên 6% so với trường hợp chỉ sử dụng CSE-20. Kết quả này cho thấy năng lượng thất thoát trong quá trình chịu tải – tháo tải (hiệu ứng Patrikeev – Mulins) của

mẫu cao su blend được hạn chế đáng kể khi hàm lượng CSE-20 đạt 5phl. Nếu kết hợp sử dụng 5phl CSE-20 và DCP thì năng lượng thất thoát so với ban đầu không sử dụng chất tương hợp là 73,3%.

4. KẾT LUẬN

– Thay đổi hàm lượng CSE-20 làm thay đổi các tính chất cơ học của cao su blend NR/NBR/CSE-20, độ bền kéo đứt của cao su blend tăng lên khi hàm lượng CSE-20 đạt 5 phl.

– Khả năng chịu xăng dầu của cao su blend NR/NBR/CSE-20 được cải thiện đáng kể khi tăng hàm lượng CSE-20 trong blend. Khi kết hợp sử dụng với chất tương hợp DCP độ trương càng giảm, cụ thể độ trương bão hoà trong dầu lần lượt giảm 27,4 % và 32,4 % so với ban đầu.

– Với hàm lượng 5phl CSE-20 cũng làm giảm thời gian hồi phục τ_1 đặc trưng cho biến dạng đàn hồi và tăng thời gian τ_2 đặc trưng cho biến dạng dẻo. Các chỉ số τ_1 và τ_2 đặc trưng cho khả năng hồi phục ứng suất của cao su blend NR/NBR/CSE-20 cũng được cải thiện khi sử dụng thêm 1,5 phl DCP. Khi đưa 5phl CSE-20 vào cao su blend cũng đã giảm năng lượng mất mát đi 79,3% khi cao su blend chịu tải – tháo tải (hiệu ứng Patrikeev – Mulins), năng lượng thất thoát có tăng chút ít khi sử dụng kết hợp 5phl CSE-20 và DCP.

FABRICATION AND STUDY MATERIAL PROPERTIES RUBBER BLENDS NR/NBR/CSE-20

Tran Hai Ninh⁽¹⁾, Hoàng Hai Hien⁽²⁾, Le Duy Hung⁽²⁾, Ha Tuan Anh⁽³⁾

(1)Ha Noi University Of Science and Technology,
(2) Rubber Industrial College, (3) Thu Dau Mot University,

ABSTRACT

Compatibility of blends of NR/NBR/ENR-20 is changing drastically change the content of CSE-20. Shown in resistant blends of gasoline, when combined with high quality

compatible DCP decreasing accounts, the specific policy in the oil saturation decreased to 32.4% compared to the comparative sample. CSE-20 reduces recovery time τ_1 and increase time τ_2 . Stress relaxation of blends of NR/NBR/ENR also be significantly improved when combined 1.5 phr DCP. CSE-20 also reduced to 79.3% of the energy released as the rubber blend load - unloading.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A. D. Roberts, ed, *Natural Rubber Science and Engineering*, Oxford University Press, Oxford (1988).
- [2] I. R. Gelling, *Modification of Natural Rubber Latex with Peracetic Acid*, Rubber Chemistry and Technology, 58, 86-96 (1985).
- [3] P. L. The, Z. A. Mohd Ishak, A. S. Hashin, J. Karger-Kocsis, U. S. Ishiaku, *Effects of epoxidized natural rubber as a compatibilizer in melt compounded natural rubber-organoclay nanocomposites*, European Polymer Journal, 40, 2513-2521 (2004).
- [4] M. Arroyo, M. A. Lopez-Manchado, L. Valetin, J. Carretero, *Morphology/behavior relationship of nanocomposites based on natural rubber/epoxidized natural rubber blends*, Composites Science and Technology, 67, 1330-1339 (2007).