

NGHIÊN CỨU VAI TRÒ CỦA NANOCAY NHƯ MỘT CHẤT TRỢ TƯƠNG HỢP TRONG BLEND CSTN/EPDM

Lê Như Đa, Đặng Việt Hưng, Uông Đình Long, Nguyễn Vĩnh Đạt, Hoàng Nam, Bùi Chương*

Trung tâm Nghiên cứu vật liệu polyme, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Đền Tòa soạn 26-3-2015; Chấp nhận đăng 26-8-2015

Abstract

Nanoclay I28E was introduced in NR/EPDM blends by melt mixing and through masterbatches. Its compatibilization effect was evaluated at high deformation (ultimate tensile testing, saturated swell) and low deformation properties (stretching – unloading cycles) of filled blends in comparison with that of unfilled one. Results showed that there is almost no effect of nanoclay at high deformation degree of rubber blends. In contrary, at low deformation, nanoclay has strong effect on blend properties: the tensile stress of filled blends is higher about 30-60 % than that of unfilled blend. It is assumed that nanoclay being dispersed in rubber matrix at “rough” level – aggregate of 50-100 nm size, has compatibilization effect mainly at low deformation degree of rubber blends.

Keywords. Rubber blends, NR/EPDM blends, nanoclay I28E, deformation.

1. MỞ ĐẦU

Cao su tự nhiên (CSTN) là một trong những polyme tự nhiên phổ biến rộng rãi nhất hiện nay. Nhờ có các tính chất cơ học ưu việt như độ bền cơ học cao, khả năng chịu biến dạng chu kỳ tốt v.v... CSTN được ứng dụng trong nhiều ngành kinh tế - kỹ thuật [1]. Tuy nhiên, những nhược điểm như chịu lão hóa nhiệt, lão hóa thời tiết kém đã hạn chế phần nào ứng dụng của CSTN.

Nguyên nhân cơ bản của khả năng chịu lão hóa kém của CSTN là do các liên kết đôi có hoạt tính hóa học cao trong phân tử của nó. Để khắc phục nhược điểm này, nhiều phương pháp đã được áp dụng để biến tính CSTN, trong đó có việc chế tạo blend CSTN với polyme khác, chẳng hạn polyetylen [2], PVC và một số copolyme [3], cao su clopren [4]. Đặc biệt, blend của CSTN và cao su EPDM (CSTN/EPDM blend) rất được chú ý trong việc chế tạo các sản phẩm cao su kỹ thuật có độ bền cơ học đạt yêu cầu sử dụng và khả năng chịu lão hóa cao [5].

Tuy nhiên, do có độ khác biệt rất lớn về mức độ không no trong phân tử, hai loại cao su CSTN và EPDM có khả năng và tốc độ lưu hóa khác nhau rất xa [5]. Chính vì vậy, CSTN và EPDM khó tương hợp với nhau để tạo thành blend với độ bền cơ học chấp nhận được. Đã có nhiều nghiên cứu nhằm tăng cường độ tương hợp của blend CSTN/EPDM. Chẳng hạn đã thay đổi các hệ xúc tiến khác nhau nhằm thay đổi tốc độ lưu hóa trong các pha CSTN và EPDM

dẫn đến sự đồng đều lưu hóa trong các pha [6-8] biến tính EPDM hoặc CSTN [9, 10]. Sử dụng các chất trợ tương hợp khác nhau để tạo liên kết hai pha cao su trong blend [11, 12]. Trong [13] đã đưa ra nhận xét về sự dịch chuyển xúc tiến giữa các pha cao su trong quá trình tạo blend đã làm thay đổi đáng kể tốc độ lưu hóa của các cao su trong blend CSTN/EPDM.

Một xu hướng đáng quan tâm là sử dụng một số chất độn vô cơ để tăng mức độ tương hợp giữa hai polyme trong blend. Trong [14] đã chỉ ra rằng nếu có sự cân bằng về tương tác giữa chất độn với hai polyme, chất độn sẽ định vị trên bề mặt tiếp xúc hai pha và tạo nên sự cân bằng của hệ thống. Trong [15] đã chỉ ra vai trò của chất độn nano đến hiệu quả tương hợp trong polyme blend. Chẳng hạn, các tác giả [16] đã đánh giá vai trò của nanoclay Cloisite 15A đến một số tính chất cơ học của blend CSTN/EPDM. Đã xác định được sự tăng cường tính chất cơ học của blend và các kết quả tính toán mô phỏng tương hợp khá tốt với thực nghiệm.

Trong nghiên cứu này, tác dụng tương hợp của nanoclay được đánh giá qua mức độ ảnh hưởng của nó đến các tính chất của blend có nanoclay so với blend CSTN/EPDM đối chứng không có nanoclay.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu

Cao su tự nhiên: loại SVR 3L (Việt Nam) do

Công ty cổ phần cao su chất dẻo Đại Mỹ cung cấp.

Cao su EPDM: loại V3666 (Hoa Kỳ)

Các hóa chất khác: ZnO, S, axit stearic, phòng lão, xúc tiến DM, TMTD, EZ loại kỹ thuật (Trung Quốc).

Nanoclay: loại I28E của hãng Nanocor (Hoa kỳ)

Chất chủ masterbatch (MB) I28E: chế tạo tại Trung tâm NCVL Polyme – Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội.

2.2. Chế tạo vật liệu

Vật liệu cao su có đơn phối liệu sau:

Cao su tự nhiên (CSTN)	60
Cao su EPDM	40
Nanoclay I28E	3
ZnO	5
Axit stearic	1
Xúc tiến DM	1,5
Xúc tiến TMTD	0,7
Phòng lão RD	2

Blend CSTN/EPDM được hỗn luyện trong máy trộn kín BRABENDER D 47055 (Đức) theo đơn phối liệu như trên nhưng không có nanoclay I28E, được gọi là blend I.

Nanoclay được đưa vào blend CSTN/EPDM theo hai cách:

- Đưa trực tiếp vào hỗn hợp cao su ở trạng thái nóng chảy, được gọi là blend II.

- Đưa vào hỗn hợp cao su qua chất chủ (MB) với tính toán sao cho hàm lượng nanoclay đúng theo đơn phối liệu như trên, được gọi là blend III.

Cả 3 blend đều được hỗn luyện ở nhiệt độ 110 °C, thời gian 9 phút, tốc độ trục quay 65 vòng/phút. Lưu hóa ở nhiệt độ 155 °C trong 6 phút.

2.3. Phương pháp thử nghiệm

- Độ bền kéo xác định theo tiêu chuẩn TCVN 4509–2006 trên máy INSTRON 5582 (Hoa Kỳ). Tốc độ kéo 300 mm/phút.

- Xác định vòng trễ: được thực hiện với mẫu tương tự tiêu chuẩn TCVN 4509–2006. Mẫu được kéo tới độ giãn dài 300 % sau đó tháo tải cho trở về

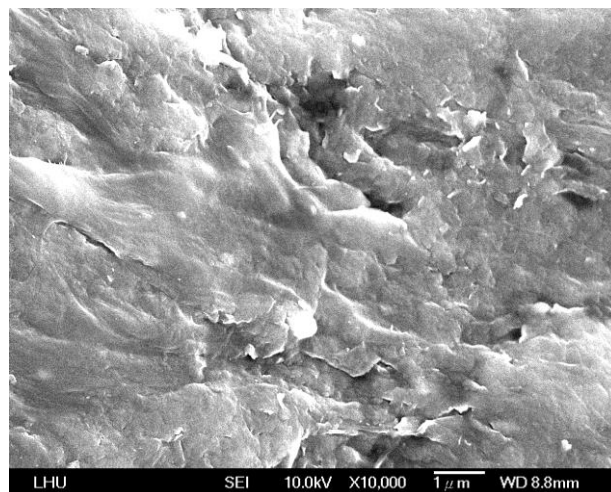
vị trí ban đầu, rồi tiếp tục kéo tương tự với tổng cộng 3 chu kỳ trên máy INSTRON 5582 (Hoa Kỳ).

- Xác định độ trương: theo tiêu chuẩn TCVN 2572 – 2008 trong toluen.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Trong công bố trước đây [17] chúng tôi đã thông báo rằng nanoclay I28E phân bố trong nền CSTN có thể xem như một chất độn nano ở hai mức: “mức thô” – các hạt nanoclay với kích thước khoảng 50-100 nm và mức “tinh” hơn – sự phân tán của silicat xếp lớp dạng xen kẽ hoặc tróc lớp. Tỷ lệ của hai dạng phân tán này còn chưa được xác định, nhưng có thể thấy ảnh hưởng của chúng tới tính chất vật liệu là khác nhau.

Trong công trình này, nanoclay được đưa vào blend CSTN/EPDM theo hai cách để tạo ra blend II và blend III. Hiển nhiên là trong các blend này có thể có sự phân tán nanoclay khác nhau theo hai mức độ phân tán nói trên. Trong hình 1 là ảnh SEM của CSTN với nanoclay phân tán tới mức các aggregate.



Hình 1: Ảnh SEM bề mặt cắt của CSTN với 3 phr nanoclay I28E

3.1. Ảnh hưởng của nanoclay I28E đến độ trương hợp của blend CSTN/EPDM trong toluen

Trong bảng 1 là độ trương của các blend II và III trong toluen. Để so sánh, độ trương của blend không có nanoclay (blend I) cũng được đưa vào bảng 1.

Bảng 1: Độ trương bão hòa trong toluen của blend CSTN/EPDM có và không có nanoclay, %

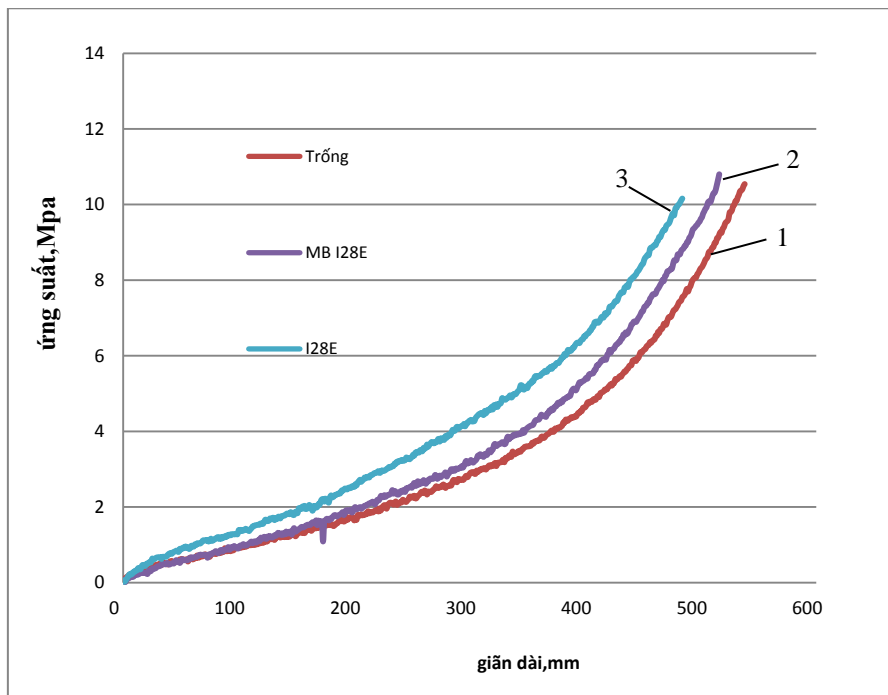
Độ trương bão hòa	Blend I	Blend II	Blend III
Theo khối lượng, %	364	337	341
Theo thể tích, %	367	324	333

Số liệu bảng 1 cho thấy, việc đưa nanoclay vào đã làm giảm độ trương của blend CSTN/EPDM mặc dù không nhiều: khoảng 6-7 % (khối lượng) hoặc 10-12 % (thể tích) so với blend không có nanoclay (blend I). Có thể coi mức độ giảm độ trương bão hòa này là do xuất hiện các liên kết của nanoclay trong nền cao su, bao gồm liên kết nanoclay – cao su và liên kết clay – clay trong các tập hợp hạt (aggregate) trong nền cao su. Mức độ trương bão hòa cũng cho

thấy mật độ mạng của các blend II và III xấp xỉ nhau và chỉ cao hơn blend I không nhiều.

3.2. Ảnh hưởng của nanoclay đến tính chất cơ học của blend CSTN/EPDM

Tính chất cơ học của các blend CSTN/EPDM có và không có nanoclay được đánh giá qua các đường cong biến dạng – ứng suất (hình 2).



Hình 2: Đồ thị biến dạng – ứng suất của blend CSTN/EPDM có và không có nanoclay I28E
1. Blend I; 2. Blend II; 3. Blend III

Có thể thấy nanoclay không ảnh hưởng đáng kể đến giá trị độ bền kéo của các blend, vào khoảng 10,3-10,8 MPa. Tuy nhiên, độ cứng (thể hiện qua modun và độ dẫn dài khi đứt) của blend có nanoclay cao hơn. Điều này cho thấy các liên kết của nanoclay có ảnh hưởng trực tiếp đến độ cứng nhưng ít ảnh hưởng đến độ bền trong blend. Ngoài ra, dạng liên kết của nanoclay có thể có ảnh hưởng khác nhau.

Đã biết rằng khi đưa nanoclay vào nền cao su theo phương pháp trộn hợp nóng chảy, một số hạt nanoclay có thể tồn tại ở dạng tập hợp agregat

(aggregate); trong khi đó việc sử dụng chất chủ làm khả năng tạo agregat trong blend giảm mạnh. Nếu so sánh tương đối các blend II và blend III, có thể coi trong blend II có hai loại liên kết của nanoclay: liên kết nanoclay – cao su và liên kết clay – clay trong agregat. Trong khi đó, blend III chỉ có liên kết nanoclay – cao su. Tương quan của hai loại liên kết này trong blend có thể đánh giá định tính thông qua khảo sát vòng trễ của chúng trong chu kỳ kéo – tháo tải đầu tiên (hình 3).

Từ đồ thị trên đã xác định một số thông số của vòng trễ như sau (bảng 2).

Bảng 2: Các thông số của vòng trễ thứ nhất của các blend CSTN/EPDM

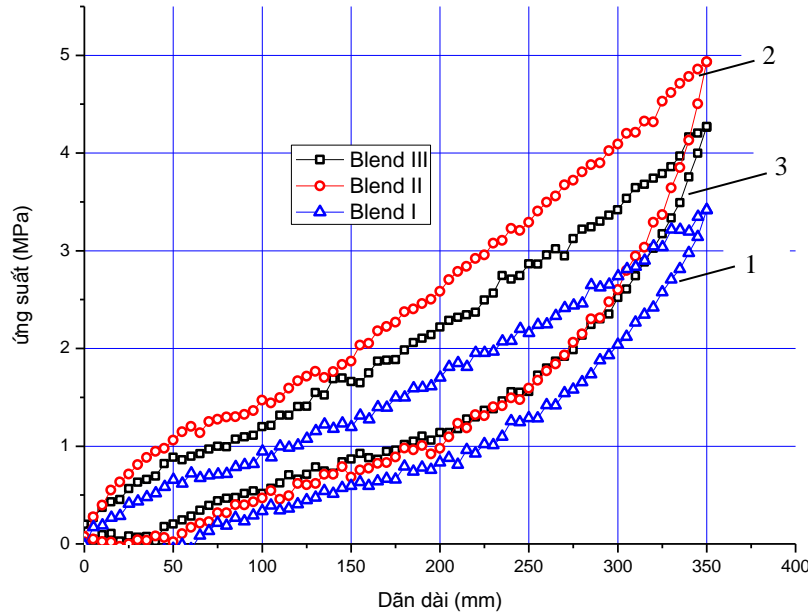
Thông số	Đơn vị tính	Blend I	Blend II	Blend III
Ứng suất kéo	MPa	3,42	4,93	4,27
Diện tích vòng trễ	Đơn vị diện tích	1320	2830	1860

Số liệu trong bảng 2 cho thấy, diện tích vòng trễ của blend II cao hơn 2 lần, còn của blend III – 1,4

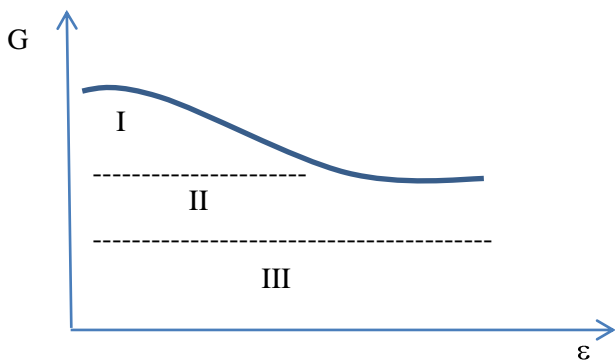
lần so với blend I, đồng nghĩa với năng lượng mất mát trong chu kỳ kéo thứ nhất của blend II là lớn

nhất. Nếu lấy năng lượng mất mát của blend I làm chuẩn, thì sự chênh lệch năng lượng của các blend II và III so với blend I có thể coi là do phá hủy các liên kết của nanoclay trong blend.

Trong hệ thống cao su – chất độn, năng lượng phá hủy các liên kết của hệ thống được phân bố cho từng loại liên kết theo sơ đồ sau (hiệu ứng Payne) [18] (hình 4).



Hình 3: Vòng trễ của các blend CSTN/EPDM
1. Blend I, 2. Blend II, 3. Blend III



Hình 4: Sơ đồ sự phụ thuộc của modun trượt G vào biên độ dãn dài của cao su

Trong vùng I, sự giảm nhanh modun G xảy ra do phá hủy các liên kết bên trong tập hợp hạt chất độn (liên kết chất độn – chất độn). Vùng II đặc trưng cho các liên kết của chất độn với cao su, bao gồm cả liên kết trực tiếp chất độn – cao su và hiệu ứng thủy động. Vùng III là các liên kết của cao su không độn.

Như vậy, sự tăng độ cứng của các blend có nanoclay (hình 1) là do sự xuất hiện các liên kết của nanoclay (Vùng I, II – hình 4). Khi bị kéo dãn, các liên kết này bị phá hủy và tỏa ra năng lượng tương ứng vòng trễ. Diện tích vòng trễ của blend II lớn hơn so với blend III chứng tỏ trong blend CSTN/EPDM, tổng năng lượng liên kết clay – clay và clay – cao su của blend II lớn hơn năng lượng liên kết clay – cao

su của blend III. Nói cách khác, phương pháp đưa nanoclay vào blend có ảnh hưởng đến tương quan giữa hai loại liên kết của nanoclay trong nền cao su.

Nhận xét trên cũng phù hợp với giá trị ứng suất kéo của các blend ở chu kỳ kéo thứ nhất (bảng 2). Sau chu kỳ kéo thứ nhất, một phần lớn các liên kết này bị phá vỡ, do đó ứng suất kéo ở chu kỳ kéo thứ hai của các blend II và III giảm mạnh so với blend I; ngoài ra blend II giảm mạnh hơn blend III, tương ứng với các giá trị diện tích vòng trễ nói trên (bảng 3).

Mức độ giảm ứng suất kéo của blend I là do hiệu ứng làm mềm thông thường của cao su, khi các liên kết cao su – cao su bị phá vỡ trong quá trình kéo (hiệu ứng Patrikeev – Mullins), do đó ở độ biến dạng thấp, giá trị này không cao (dưới 10%). Trong các blend II và III, do có thêm sự phá hủy các liên kết của nanoclay (hiệu ứng Payne), ứng suất kéo giảm mạnh hơn ở chu kỳ thứ nhất khoảng 15-20 %. Ngoài ra, số liệu trong bảng 3 còn cho thấy ảnh hưởng đáng kể của liên kết clay – clay trong blend II đến ứng suất kéo so với blend III: ứng suất kéo ở chu kỳ kéo thứ hai của blend II giảm tới 20 % so với chu kỳ 1, trong khi ở blend III độ giảm này chỉ khoảng 13 %.

Tại chu kỳ kéo thứ ba, sự giảm ứng suất kéo của cả ba loại blend CSTN/EPDM đều xấp xỉ nhau, khoảng 4 %. Điều này chứng tỏ tại biến dạng kéo đã

cho, các liên kết của nanoclay đã ổn định và sự đóng góp của các liên kết này vào việc tăng ứng suất kéo của các blend II, III là rõ rệt – khoảng 20-30 % so với blend I.

Lưu ý rằng, độ bền kéo của các blend có và không có nanoclay xấp xỉ như nhau (hình 1) do đó có thể thấy tác động tăng cường của nanoclay xảy ra

rõ rệt hơn ở độ biến dạng thấp. Từ đó có thể suy đoán rằng mặc dù nanoclay đã được phân tán trong nền cao su đến cấp độ nano, nhưng mới chỉ ở mức độ “thô” – các tập hợp hạt có kích thước 50-100 nm. Các cấu trúc xen kẽ hoặc tách lớp của nanoclay trong nền cao su tuy vẫn có tác dụng gia cường, nhưng phần đóng góp của chúng nhỏ hơn.

Bảng 3: Mức độ giảm ứng suất kéo của các blend CSTN/EPDM theo các chu kỳ kéo

Blend CSTN/EPDM	Ứng suất kéo tại các chu kỳ kéo					
	Chu kỳ 1		Chu kỳ 2		Chu kỳ 3	
	MPa	%	MPa	%	MPa	%
Blend I	3,42	100	3,13	91,5	2,98	87,1
Blend II	4,93	100	4,02	81,5	3,87	78,5
Blend III	4,27	100	3,74	87,5	3,58	83,8

4. KẾT LUẬN

Việc đưa nanoclay vào blend CSTN/EPDM có khả năng tăng cường độ tương hợp giữa hai pha cao su nhờ sự xuất hiện các liên kết của nanoclay. Tuy nhiên, ở mức độ kéo dãn lớn (biến dạng khi đứt hoặc trương bão hòa) ảnh hưởng của các liên kết này không thể hiện rõ.

Vai trò các liên kết có nanoclay thể hiện khá rõ ở mức độ kéo dãn không lớn (khoảng 50 % biến dạng khi đứt). Nguyên nhân của hiện tượng này là do mức độ phân tán của nanoclay trong cao su chủ yếu mới ở mức độ thô – các tập hợp hạt kích thước 50-100 nm, do đó các liên kết của tập hợp hạt với cao su dễ bị phá hủy ở biến dạng lớn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. S. Kohjiya, Y. Ikeda. Introduction, In the book *Chemistry, Manufacture and Application of Nature Rubber*, Woodhead Publishing Ltd. (2014).
2. Nguyễn Quang, Đỗ Quang Kháng, Nguyễn Văn Khôi, Phạm Anh Dũng, Lê Thị Mỹ Hạnh. *Nghiên cứu ảnh hưởng của công nghệ trộn hợp đến tính chất vật liệu CSTN tổ hợp với LDPE ứng dụng làm vật liệu chống va đập tàu biển*, Tạp chí Hóa học, **39(4B)**, 46-52 (2001).
3. Nguyễn Phi Trung, Thái Hoàng, Vũ Minh Đức, Trần Thanh Sơn. *Chế tạo và nghiên cứu tính chất vật liệu blend trên cơ sở CSTN, PVC và butadien acrylonitril copolyme*, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, **35(5)** 34-37 (1997).
4. Hoàng Nam, Trần Vĩnh Diệu, Phạm Anh Tuấn, Hà Thu Hương, Lê Như Đa. *Nghiên cứu chế tạo vật liệu blend trên cơ sở CSTN và cao su clopren*, Tạp chí Hóa học, **45(5A)**, 165-169 (2007).
5. Stuart Cook. *Solution to the basic problems of poor physical properties of NR/EPDM blends*, In book *Blends of Natural Rubber*, Ed. by Andrew J. Tinker and Kevin P. Jones. Chapman&Hall Publisher, London, 169-183 (1998).
6. Ponghorn Sae-oui, Chakrit Sirisinha, Uthai Thepsuvan, Phuchong Thapthong. *Influence of accelerator type on properties of NR/EPDM blends*, Polymer Testing, **26**, 1062-1067 (2007).
7. Arup Kumar Ghosh, Subhas Chandra Debrath, Nityananda Naskar, Dipak Kumar Basu. *NR-EPDM covulcanization: A new approach*, J. Applied Polym. Sci., **81**, 800-808 (2001).
8. Arup Kumar Ghosh, Dipak Kumar Basu. *Effect of diisopropyl thiophosphoryl-N-oxyl diethylene sunphenamide and some disulphide compounds in covulcanization of NR/EPDM blends*, Polymer Internat, **52**, 1370-1381 (2003).
9. A. Mounir El Sayed, H. Afifi. *Improvement of Compatibility of NR/EPDM rubber blends via Natural rubber Epoxydation*, J. Appl. Polym. Sci., **86**, 2816-2819 (2002).
10. Alex. S. Sirqueira, Bluma G. Soares. *Compatibility of NR/EPDM blends by Anhydride – and mercapto – functionalized copolymers*, J. Macromol. Sci., Part B: Physic, **46**, 639-650 (2007).
11. S. H. El – Sabbagh. *Compatibility Study of NR-EPDM rubber blends*, Polymer Testing, **22**, 93-100 (2003).
12. M. O. Abou – Helal. *A Study on Compatibility of NR/EPDM blends using electrical and mechanical techniques*, J. Elastomers and Plastics, **37**, 319-346 (2005).
13. Le Nhu Da, Dang Viet Hung, Uong Dinh Long, Nguyen Pham Duy Linh, Bui Chuong. *Preparation and Characterization of NR/EPDM blends. P.I. Effect of mixing Procedures on curative distribution and migration*, Vietnam J. Chemistry, **52(5)**, 596-601 (2014).
14. Cor Koning, Martin Van Duin, Christophe Pagnoulle, Robert Jerome. *Strategies for*

- Compatibility of Polymer Blends*, Progress in Polym. Sci., **23**, 707-757 (1998).
15. A. Taguet, P. Cassagnau, J. M. Lopez – Cuesta. *Structuration, selective dispersion and compatibilizing effect of (nano) fillers in polymer blends*, Progress in Polymer. Sci., **39(8)**, 1526-1563 (2014).
 16. Abdolmajid Alipour, Ghasem Naderi, Mir Hamid Reza Ghoreishy. *Effect of nanoclay content and Matrix composition on properties and Stress – strain behavior of NR/EPDM nanocomposites*, J. Appl. Polym. Sci., DOI: 10.1002/app. 37752, online 19-5-2012.
 17. Bui Chuong, Dang Viet Hung, Trinh Thi Thu Huong, Doan Yen Oanh, Ta Thi Phuong Hoa. *Study on Dispersion of Nanoclay in Natural Rubber (NR) Latex and Its effect on NR vulcanization*, Kautschuk – Gummi – Kunststoffe, 7-8, 30-33 (2012).
 18. Uxilenhie Elastomerov, Ed. by G. Kraus (tiếng Nga), Nxb. Khimia, Moskova, 1968 – Dịch từ tiếng Anh: Reinforcement of Elastomers, Ed. by G. Kraus, Interscience Publisher.

Liên hệ: Bùi Chương

Trung tâm Nghiên cứu vật liệu polyme

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

E-mail: buichuong1953@gmail.com; Điện thoại: 0903446055.