

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA SỰ DỊCH CHUYỂN CÁC CHẤT LƯU HÓA ĐẾN QUÁ TRÌNH LƯU HÓA BLEND CAO SU TỰ NHIÊN-CAO SU EPDM (CSTN/EPDM) PHẦN 2. ẢNH HƯỞNG CỦA QUÁ TRÌNH HỖN LUYỆN ĐẾN SỰ PHÂN BỐ LẠI CÁC CHẤT XÚC TIẾN

Lê Như Đa, Đặng Việt Hưng, Ưông Đình Long, Nguyễn Phạm Duy Linh, Bùi Chương*

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

Đến Toà soạn 3-9-2015; Chấp nhận đăng 17-02-2016

Abstract

The migration and redistribution of accelerators in blends NR/EPDM were studied in two blending processes: cross-blending and simultaneous blending. In both blending process the curative migration obviously depend on their solution parameters and the speed of network formation in rubber phases. It was shown that examination of vulcanization curves and parameters may be successfully used for determination of curative redistribution in blends NR/EPDM.

Keywords. Blend NR/EPDM, vulcanization curves, natural rubber, EPDM rubber, blending processes.

1. MỞ ĐẦU

Trong quá trình chế tạo blend cao su, việc phân bố lại các chất giữa các pha cao su dẫn đến một số thay đổi tính chất của blend so với dự đoán. Chính vì vậy, đã có nhiều nghiên cứu về quá trình dịch chuyển này. Trong [1] các tác giả đã nghiên cứu sự phân bố lại silica trong các blend 2 hoặc 3 cấu tử (SBR, BR và NR) dựa vào lý thuyết thẩm ướt chọn lọc. Sự phân bố của than kỹ thuật, và một số hóa chất khác trong các blend của cao su cũng được nghiên cứu chi tiết [2, 3]. Trong [4] đã đề cập các lý thuyết về sự phân bố các chất độn trong polyme blend, trong đó tính đến cả các vấn đề nhiệt động cũng như tác động của các yếu tố gia công như quá trình trộn hợp. Đáng chú ý là các chất độn nano có thể dịch chuyển đến bề mặt phân chia pha trong blend và tạo nên hiệu quả tương hợp giữa các pha.

Tuy nhiên do các chất độn nói trên chủ yếu là các chất vô cơ, sự hòa tan và phản ứng hóa học của chúng với nền cao su hầu như không được đề cập. Trái lại, các chất xúc tiến là những chất hữu cơ nên sự dịch chuyển của chúng trong các pha cao su của blend có sự khác biệt. Trước hết, các chất xúc tiến có khả năng hòa tan trong cao su. Thứ hai là chúng tham gia vào phản ứng hóa học với các phân tử cao su để tạo mạng không gian. Do đó có thể có hai yếu tố ảnh hưởng đến sự dịch chuyển xúc tiến trong cao su blend.

- Yếu tố nhiệt động – xúc tiến sẽ ưu tiên dịch chuyển từ pha cao su có thông số hòa tan δ xa với chúng sang pha cao su có δ gần với chúng.

- Yếu tố động học – xúc tiến sẽ dễ dịch chuyển trong pha cao su có mật độ mạng không gian thấp hơn là trong pha cao su có mật độ mạng không gian cao. Ngoài ra, bề mặt tiếp xúc giữa hai pha cũng có ảnh hưởng đến mức độ dịch chuyển các chất xúc tiến.

Trong phần này sẽ xem xét ảnh hưởng của các yếu tố trên đến sự dịch chuyển các chất xúc tiến trong blend CSTN/EPDM thông qua sự thay đổi các thông số lưu hóa của chúng.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Cao su tự nhiên: loại SVR 3L (Việt Nam). 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. Phương pháp chế tạo blend

Blend CSTN/EPDM được chế tạo theo đơn phối

liệu cơ bản sau: CSTN 60 pkl; EPDM 40 pkl; ZnO 5,0 pkl; axit stearic 1,0 pkl; xúc tiến TMTD 1,5 pkl; xúc tiến DM 1,5 pkl; lưu huỳnh 0,5 pkl.

Phương pháp hỗn luyện chéo.

Cao su tự nhiên và EPDM được hỗn luyện riêng với các hóa chất theo tỷ lệ nêu trong bảng 1.

Bảng 1: Thành phần các hỗn hợp CSTN và EPDM với các chất xúc tiến riêng biệt

Ký hiệu mẫu	CSTN		EPDM		ZnO + Axit Stearic	
	g	phr	g	phr	g	phr
N ₁ DM	60	100	-	-	1,8	3,0
N ₂ DM	60	100	-	-	2,4	4,0
N ₃ DM	60	100	-	-	3,0	5,0
N ₄ DM	60	100	-	-	3,6	6,0
N ₅ DM	60	100	-	-	4,2	7,0
E ₁ TM	-	-	40	100	1,8	4,5
E ₂ TM	-	-	40	100	2,4	6,0
E ₃ TM	-	-	40	100	3,0	7,5
E ₄ TM	-	-	40	100	3,6	9,0
E ₅ TM	-	-	40	100	4,2	10,4

Ghi chú: -Lượng xúc tiến DM trong các đơn N₁DM-N₅DM là 1,5 g (2,5 phr CSTN).

-Lượng xúc tiến TMTD trong các đơn E₁TM-E₅TM là 1,5g (3,75phr EPDM).

Các đơn N_iDM và E_iTM được hỗn luyện với nhau theo từng cặp để tạo thành blend có cùng đơn phối liệu cơ bản như trên và kí hiệu là B_i. Cụ thể là:

$$B_1 = E_1TM + N_5DM$$

$$B_2 = E_2TM + N_4DM$$

$$B_3 = E_3TM + N_3DM$$

$$B_4 = E_4TM + N_2DM$$

$$B_5 = E_5TM + N_1DM$$

Phương pháp hỗn luyện đồng thời

CSTN và EPDM tỉ lệ 60:40 (khối lượng) được trộn với nhau trước, sau đó các hóa chất còn lại được đưa vào cùng lúc. Trong cả hai phương pháp các blend được lưu hóa ở 155 °C trong 15 phút.

2.3. Xác định các đặc trưng lưu hóa

Đường cong lưu hóa được ghi trên máy EKTRON EKT 2000P (Đài Loan) tại nhiệt độ 155 °C. Từ đường cong này xác định các thông số: τ_s – thời gian cảm lưu; τ_{c90} – thời gian lưu hóa tối ưu; $\Delta\tau = \tau_{c90} - \tau_s$ - khoảng thời gian lưu hóa; M – momen xoắn của hỗn hợp.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Sự phân bố lại xúc tiến trong quá trình hỗn luyện chéo

Để thấy được xu hướng dịch chuyển của các chất xúc tiến, đã tính toán thông số hòa tan δ của cao su và các chất phụ gia, xúc tiến theo công thức trình bày trong [5]. Kết quả trình bày trong bảng 1.

Bảng 1: Thông số hòa tan của cao su và nhóm xúc tiến

Hóa chất	CSTN	EPDM	Xúc tiến M	Xúc tiến TMTD	ZnO	Axit stearic
$\delta, (J/cm^2)^{1/2}$	18,01	16,8	22,65	20,79	21,42	17,61

Những kết quả tính toán trong bảng 1 cho thấy, khi trộn hợp các hỗn hợp N_iDM (CSTN với xúc tiến DM) và E_iTM (cao su EPDM với xúc tiến TMTD) xu hướng dịch chuyển của xúc tiến sẽ chủ yếu là từ

pha EPDM sang CSTN. Điều này sẽ ảnh hưởng trực tiếp đến đường cong lưu hóa và các thông số lưu hóa chính của các blend B_i (bảng 2).

Bảng 2: Các thông số lưu hóa chính của blend CSTN/EPDM chế tạo theo phương pháp hỗn luyện chéo

Mẫu	τ_s , s	τ_{c90} , s	$\Delta\tau = \tau_{c90} - \tau_s$, s	M, lbf.in
B ₁	152	218	66	8,17
B ₂	134	197	63	9,06
B ₃	130	188	58	9,54
B ₄	140	199	59	9,28
B ₅	130	184	54	9,31

Các số liệu trong bảng 2 cho thấy, các đặc trưng lưu hóa của hỗn hợp B_i khá gần với các hỗn hợp N_i, chúng tỏ có sự dịch chuyển rõ ràng xúc tiến TMTD từ pha EPDM sang pha CSTN. Các số liệu này cũng chứng tỏ lượng xúc tiến TMTD và trợ xúc tiến trong pha NR của blend B_i ít nhất phải ngang bằng với hỗn hợp N₃ [6]. Ngoài ra, từ hình dạng đường cong lưu hóa có thể nhận xét rằng tốc độ lưu hóa của các blend B_i chủ yếu do pha CSTN quyết định vì pha EPDM vốn có tốc độ lưu hóa khá thấp sẽ còn lưu hóa chậm hơn nữa khi một phần TMTD và trợ xúc tiến đã dịch chuyển sang pha CSTN.

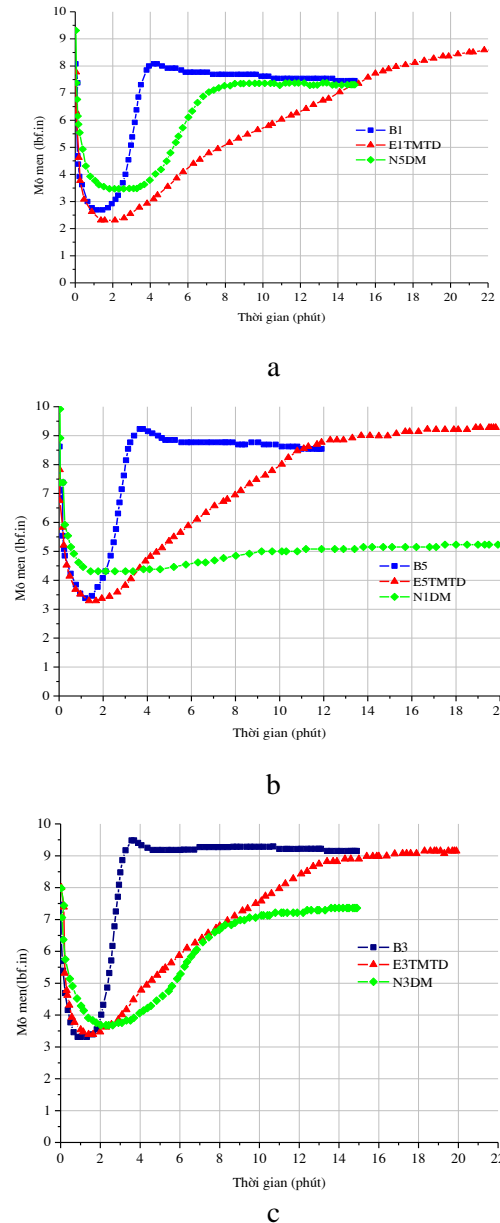
Để giải thích rõ hơn hiện tượng này, xét các đường cong lưu hóa của các blend B₁, B₃, B₅ và các hỗn hợp cao su thành phần của chúng (hình 1).

Trong cả ba trường hợp trên, sự dịch chuyển của các xúc tiến từ pha EPDM sang pha CSTN do tác động của yếu tố nhiệt động có thể coi là như nhau. Tuy nhiên, sự dịch chuyển này còn chịu tác động của yếu tố động học là tốc độ hình thành mạng không gian trong pha CSTN. Trong blend B₁, thành phần CSTN trong N₅DM có tốc độ lưu hóa cao hơn hẳn so với thành phần EPDM. Do đó, mặc dù xúc tiến có xu hướng dịch chuyển từ EPDM sang CSTN nhưng bị cản trở một phần do mạng không gian đã hình thành trong pha CSTN. Điều này làm mức độ lưu hóa (thể hiện qua M) của blend B₁ không cao lắm và chỉ cao hơn N₅DM một chút (8,17 lbf.in so với 7,42 lbf.in).

Ngược lại, blend B₅ có thành phần CSTN (N₁DM) gần như không lưu hóa khi không có TMTD. Trong khi đó thành phần EPDM (E₅TM) có tốc độ lưu hóa cao nhất trong các hỗn hợp E_iTM được xét. Tuy vậy, tốc độ lưu hóa của hỗn hợp EPDM vẫn nhỏ hơn nhiều so với hỗn hợp CSTN, do đó lượng xúc tiến TMTD chuyển dịch từ pha EPDM sang pha CSTN vẫn cao hơn trong trường hợp B₁. Vì vậy, blend B₅ có cả tốc độ lưu hóa lẫn mức độ khâu mạch đều cao hơn blend B₁.

Blend B₃ là trường hợp trung gian, khi tốc độ lưu hóa của các cao su thành phần (N₃DM và E₃TM)

gần tương đương nhau, nhưng thành phần CSTN bắt đầu lưu hóa chậm hơn (thời gian τ_s lớn hơn). Vì vậy, trong blend B₃ có sự cân bằng tốt nhất giữa sự hình thành mạng không gian trong hai pha CSTN và EPDM và sự dịch chuyển xúc tiến từ pha EPDM sang pha CSTN. Kết quả là mật độ mạng không gian (thể hiện mức độ lưu hóa) của B₃ là cao nhất (M = 9,54 lbf.in) trong các blend được xét.



Hình 1: Đường cong lưu hóa của các blend CSTN/EPDM và các cao su thành phần
a. B₁ và E₁TM, N₅DM; b. B₅ và E₅TM, N₁DM;
c. B₃ và E₃TM, N₃DM

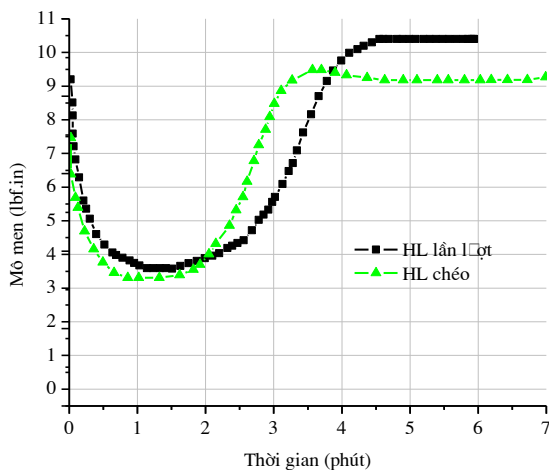
Như vậy, với việc lựa chọn các hỗn hợp thành phần phù hợp, phương pháp hỗn luyện chéo có thể điều chỉnh sự dịch chuyển xúc tiến trong blend NR/EPDM theo hướng mong muốn.

3.2. Sự phân bố chất xúc tiến trong quá trình hỗn luyện đồng thời

Trong phương pháp hỗn luyện chéo, chất xúc tiến dịch chuyển từ pha cao su này sang pha cao su kia. Trái lại, trong hỗn luyện đồng thời, chất xúc tiến được đưa từ ngoài vào hệ thống đã tồn tại hai pha cao su. Như vậy, có thể coi lượng chất xúc tiến được đưa vào từng pha trong hỗn luyện đồng thời được quyết định bởi yếu tố nhiệt động, nghĩa là phụ thuộc vào tương quan thông số hòa tan của cao su và chất xúc tiến.

Tuy nhiên, trên thực tế rất khó xảy ra việc chất xúc tiến phân bố vào hai pha cao su theo đúng tương quan thông số hòa tan. Cũng vì vậy, mặc dù xúc tiến TMTD trong chế độ hỗn luyện đồng thời sẽ ưu tiên phân tán vào pha CSTN, nhưng vẫn có một lượng TMTD phân tán vào EPDM, và lượng TMTD này sẽ tiếp tục dịch chuyển từ pha EPDM sang pha CSTN trong quá trình lưu hóa.

Đã so sánh chế độ lưu hóa của blend hỗn luyện chéo B3 với blend hỗn luyện đồng thời theo đơn cơ bản. Các kết quả trình bày trong hình 2.



Hình 2: Đường cong lưu hóa của các blend NR/EPDM

1. Hỗn luyện chéo (B3); 2. Hỗn luyện đồng thời

Có thể thấy trong cả hai phương pháp, lượng xúc tiến TMTD đi vào pha CSTN ban đầu gần tương đương, thể hiện ở thời điểm bắt đầu lưu hóa (τ_s) xấp xỉ nhau, dù là từ pha EPDM chuyển dịch sang hay từ ngoài vào hệ blend. Tuy nhiên, trong quá trình lưu hóa, lượng xúc tiến đi vào CSTN từ pha EPDM nhiều hơn là từ ngoài vào, do đó tốc độ lưu hóa của blend chế tạo theo phương pháp hỗn luyện chéo cao hơn hẳn so với phương pháp hỗn luyện đồng thời (giá trị $\Delta\tau$, bảng 3.3). Đây có thể do bề mặt tiếp xúc hai pha cao su trong hỗn luyện chéo lớn hơn.

Ngược lại, hàm lượng xúc tiến TMTD còn lại trong pha EPDM hỗn luyện đồng thời cao hơn so với hỗn luyện chéo sẽ làm cho pha EPDM hỗn

luyện đồng thời được lưu hóa tốt hơn, nghĩa là mật độ mạng không gian cao hơn so với phương pháp hỗn luyện chéo. Nếu lưu ý rằng mật độ mạng không gian của CSTN khá ổn định khi lượng xúc tiến TMTD đủ lớn [6] thì việc tăng mật độ mạng không gian trong pha EPDM sẽ làm mật độ mạng chung của blend hỗn luyện đồng thời cao hơn so với hỗn luyện chéo. Trên thực tế, điều này đã được quan sát thấy khi xem xét đường cong lưu hóa của hai blend hỗn luyện chéo và hỗn luyện đồng thời (hình 2).

4. KẾT LUẬN

1. Trong phương pháp chế tạo blend CSTN/EPDM bằng cách hỗn luyện chéo, các chất xúc tiến sẽ ưu tiên chuyển dịch từ pha EPDM sang pha CSTN do tác động của yếu tố nhiệt động. Tuy vậy tương quan tốc độ phản ứng khâu mạch của các pha cao su cũng có ảnh hưởng lớn đến sự chuyển dịch này: khi tốc độ khâu mạch của pha CSTN lớn, sự chuyển dịch xúc tiến từ pha EPDM sang sẽ khó khăn hơn do sự hình thành mạng không gian trong pha CSTN có thể cản trở quá trình dịch chuyển này.

2. Trong phương pháp hỗn luyện đồng thời, sự dịch chuyển xúc tiến giữa các pha cũng theo qui luật trên. Tuy nhiên so sánh tốc độ lưu hóa cho thấy lượng xúc tiến TMTD đi vào pha CSTN từ pha EPDM (hỗn luyện chéo) lớn hơn là từ ngoài vào (hỗn luyện đồng thời). Trái lại, mức độ khâu mạch của blend hỗn luyện đồng thời cao hơn so với blend hỗn luyện chéo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Hong Hai Le, Melanie Keller, Martin Hristov et al. *Selective wetting and localization of Silica in Binary and Ternary blends based on SBR, BR and NR*, *Macromol. Mater. Eng.*, **298**, 1085-1099 (2013).
- Kanika Sahakaro, Chararat Pongpaibon, Charoen Nakason. *Improve mechanical properties of NR/EPDM blends by controlling the migration of curative and fillers via reactive processing technique*, *J. App. Polym. Sci.*, **111**, 2035-2043 (2009).
- Gubbels F., Jerome R., Vanlathem E. et al. *Kinetic and Thermodynamic control of the selective localization of carbon black at interface of immiscible polymer blends*, *Chem. Mater.*, **10**, 1227-1235 (1998).
- A. Taguet, P. Cassagnau, J. -M Lopez-Cuesta. *Structuration, selective dispersion and compatibilizing effect of (nano)fillers in polymer blends*, *Progress in Polym. Sci.*, **39**, 1526-1563 (2014).
- D. W. Van Krevelen. *Properties of Polymers*, Elsevier (2012).

TCHH, 54(1), 2016

Nghiên cứu ảnh hưởng của... Phần 2.

6. Lê Như Đa, Đặng Việt Hưng, Uông Đình Long, Nguyễn Phạm Duy Linh, Bùi Chương. *Nghiên cứu ảnh hưởng của sự dịch chuyển các chất lưu hóa đến quá trình lưu hóa blend cao su tự nhiên-cao su*

EPDM (CSTN/EPDM). Phần 1. Ảnh hưởng của chất xúc tiến đến quá trình lưu hóa, Tạp chí Hóa học, 53(6) (2015).

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.