

## ẢNH HƯỞNG CỦA CHẤT BIẾN ĐỔI CẤU TRÚC TỚI TÍNH CHẤT CƠ LÝ CỦA BLEND TRÊN CƠ SỞ CAO SU NITRIL BUTADIEN VÀ CAO SU CLOPREN

Đến Tòa soạn 19-5-2009

TRẦN KIM LIÊN<sup>1</sup>, LƯƠNG NHƯ HẢI<sup>2</sup>, PHẠM THẾ TRINH<sup>3</sup>,  
NGUYỄN QUANG KHẢI<sup>2</sup>, ĐỖ QUANG KHÁNG<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Vụ Khọc học và Công nghệ, Bộ Công thương

<sup>2</sup>Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

<sup>3</sup>Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam, Bộ Công thương

### ABSTRACT

*In this paper, nitrile butadiene (NBR)/chloroprene (CR) blends added compatibilizers (made from Cashew nut shell liquid - DLH order tung oil-D01) were prepared for improving the mechanical properties, environmental resistance and the thermal stability of material. The characterization of the mechanical properties was performed according to the Vietnamese Standards. The thermal stability, the morphology of the materials depending on the blend composition were investigated by the thermal gravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM). The results show that blend NBR/CR (50/50) added 1% compatibilizers (specially DLH) are better compatible, well-dispersed and compact structure are obtained. The mechanical properties, environmental resistance and the thermal stability of the materials were considerably improved.*

### I - MỞ ĐẦU

Vật liệu cao su blend trên cơ sở cao su nitrilbutadien (NBR) với cao su clopren (CR) có tính năng cơ lý kỹ thuật khá cao bởi nó khắc phục được những yếu điểm và phối hợp được ưu điểm của hai cao su thành phần [1, 2]. Từ những nghiên cứu của một số tác giả cho thấy rằng, blend trên cơ sở NBR/CR với tỷ lệ khoảng 50/50 có tính năng cơ lý, kỹ thuật cao [3]. Mặt khác, qua thực tế nghiên cứu đã chứng minh được rằng ở tỷ lệ này, blend NBR/CR có khả năng tương hợp với nhau tốt hơn ở các tỷ lệ khác [4]. Để nâng cao hơn nữa các tính năng cơ lý, kỹ thuật cho vật liệu này, chúng tôi tiếp tục sử dụng một số chất biến đổi cấu trúc, làm tương hợp để biến tính vật liệu này.

### II - VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

#### 1. Vật liệu nghiên cứu

Để thực hiện nghiên cứu này, đơn pha chế cho vật liệu gồm các thành phần cơ bản sau:

- NBR loại Kosyl — KNB35L của Hàn Quốc; CR là loại Skypren B5 của hãng Toson (Nhật Bản).

- Các chất độn và phụ gia gồm: chất độn than các chất độn than đen N330 HAF; phòng lão A, phòng lão D của Trung Quốc; dioxit silic ZEOSIL 155, lưu huỳnh của hãng Sae Kwang Chemical IND. Co. Ltd (Hàn Quốc); oxit kẽm Zincollid; xúc tiến DM, xúc tiến D, axit stearic

của PT. Orindo Fine Chemical (Indonesia).

- Chất biến đổi cấu trúc làm tương hợp gồm DLH (dầu vỏ hạt điều biến tính phenol fomandehit), D01 (từ dầu trẩu) được tổng hợp tại Phòng Công nghệ Vật liệu Polyme, Viện Hoá học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

## 2. Phương pháp nghiên cứu

Trên cơ sở đơn pha chế cơ bản từ cao su NBR/CR với tỷ lệ 50/50 và các phụ gia khác cố định, chúng tôi cho thêm 1% chất biến đổi cấu trúc làm tương hợp. Tổ hợp vật liệu được chế tạo trên máy cán trộn và tạo mẫu trên máy ép lưu hóa (cả hai máy thí nghiệm này đều của hãng TOYOSEIKI- Nhật Bản). Máy cán có đường kính trục 7,5 cm, chiều dài trục là 16 cm, tốc độ trục chậm là 7,5 vòng/phút và tỷ tốc là 1,2. Các mẫu vật liệu thử nghiệm được lưu hoá ở áp suất 6 kg/cm<sup>2</sup> trong khoảng thời gian là 25 phút và nhiệt độ là 165°C.

Tính chất cơ học của vật liệu được xác định theo tiêu chuẩn hiện hành của Việt Nam. Độ bền bức xạ nhiệt ẩm được đánh giá theo tiêu chuẩn ASTM D4587-91 thực hiện trong thiết bị thử nghiệm UVCON của hãng ATLAS (Mỹ). Biến đổi cấu trúc bề mặt vật liệu được xác định bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM)

thực hiện trên máy JMS 5300 của hãng Jeol (Nhật Bản); Hệ số già hóa được xác định theo tiêu chuẩn TCVN 2229-77 trong tủ sấy Memmert (Đức) ở 100°C trong thời gian 72 giờ; Độ bền nhiệt được xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) thực hiện trên máy phân tích TGA-TA50 của hãng Shimadzu (Nhật Bản).

## III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Vật liệu cao su blend NBR/CR (tỷ lệ 50/50) có tính năng cơ lý, kỹ thuật khá cao, song để có thể cải thiện hơn nữa các tính năng này, một số chất tương hợp DLH (từ dầu vỏ hạt điều) hoặc D01 (từ dầu trẩu) được sử dụng với hàm lượng 1% cho vào hợp phần vật liệu. Những kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của các chất tương hợp tới tính chất cơ lý, độ bền thời tiết của vật liệu được trình bày trong các mục dưới đây.

### 1. Ảnh hưởng của của chất biến đổi cấu trúc tới tính chất cơ học của vật liệu

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của chất biến đổi cấu trúc, làm tương hợp tới tính chất cơ học của vật liệu cao su blend NBR/CR (50/50) được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1: Ảnh hưởng của quá trình biến tính tới tính chất cơ học của vật liệu

Mẫu vật liệu \ Tính chất	Độ bền kéo đứt, MPa	Độ giãn dài khi đứt, %	Độ mài mòn, cm <sup>3</sup> /1,61 km	Độ cứng, Shore A
NBR/CR	21,56	538	0,782	69,0
NBR/CR/D01	23,83	580	0,727	68,0
NBR/CR/DLH	24,22	598	0,685	69,0

Nhận thấy rằng, khi có mặt của chất biến đổi cấu trúc các tính chất cơ học của vật liệu được cải thiện, song với cùng hàm lượng (1%) các chất biến đổi cấu trúc khác nhau có mức độ cải thiện tính chất cơ học cho vật liệu khác nhau. Với sự có mặt của chất tương hợp là D01 làm độ bền kéo đứt, độ giãn dài khi đứt, của vật liệu tăng lên, độ cứng và độ mài mòn giảm, song sự cải thiện này không cao bằng vật liệu có DLH. Như vậy, đối với hệ blend NBR/CR cả hai chất biến đổi cấu

trúc, làm tương hợp (đã sử dụng) đều có tác dụng tích cực đến tính chất cơ học của vật liệu, trong đó DLH có tác dụng tốt hơn. Điều này có thể giải thích do DLH là sản phẩm đồng trùng ngưng của caedanol, phenol với fomandehit, khi có mặt trong tổ hợp, ngoài tác dụng làm tăng tương hợp cho các cấu tử, DLH còn tham gia quá trình khâu mạch với các cấu tử cao su [5]. Chính vì vậy đã làm tăng tính năng cơ học cho vật liệu mạnh hơn là D01.

## 2. Ảnh hưởng của của chất biến đổi cấu trúc tới độ bền nhiệt của vật liệu

Để đánh giá khả năng bền nhiệt của vật liệu

trong quá trình biến tính, chúng tôi tiến hành phân tích mẫu vật liệu trên máy phân tích nhiệt TGA — TA50. Những kết quả nghiên cứu, được trình bày trong bảng dưới đây.

Bảng 2: Kết quả phân tích nhiệt trọng lượng một số mẫu vật liệu

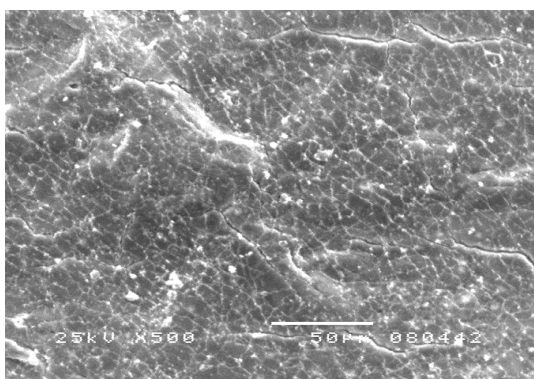
Mẫu	Chỉ tiêu	Nhiệt độ bắt đầu phân hủy, °C	Nhiệt độ phân hủy mạnh nhất 1, °C	Tổn hao khối lượng đến 475°C, %
NBR		377,62	434,03	43,164
CR		240,16	260,03	49,281
NBR/CR (50/50)		330,06	356,54	36,80
NBR/CR/DHL		331,93	356,72	37,49
NBR/CR/D01		332,86	356,15	38,92

Nhận thấy rằng, NBR có nhiệt độ phân hủy cao hơn hẳn so với CR (cả nhiệt độ bắt đầu phân hủy và phân hủy mạnh nhất ở giai đoạn 1. Khi phối hợp hai vật liệu với nhau, nhiệt độ bắt đầu phân hủy và phân hủy mạnh nhất ở giai đoạn 1 của blend đều tăng lên mạnh (so với CR nhưng lại giảm so với NBR). Khi có thêm chất biến đổi cấu trúc, nhiệt độ bắt đầu phân hủy của vật liệu tiếp tục tăng thêm một chút do vật liệu có cấu trúc đều đặn và chặt chẽ hơn (điều này đã được chứng minh qua kết quả nghiên cứu cấu trúc hình thái bằng kính hiển vi điện tử quét) [4]. Một kết quả đáng lưu ý, ở các mẫu blend trên, chỉ có một cực đại phân hủy ở giai đoạn đầu chứng tỏ hai cao su này tương hợp nhau khá

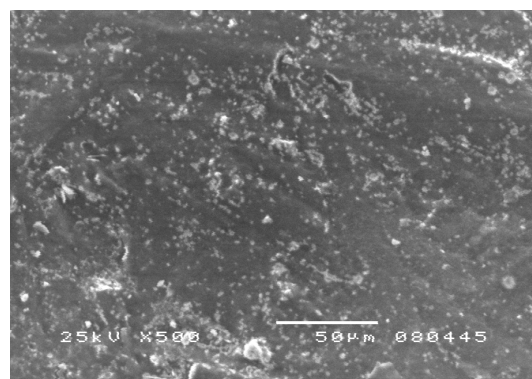
tốt ở tỷ lệ phối hợp 50/50 (kể cả có và không có chất biến đổi cấu trúc, làm tương hợp), chính vì vậy mà độ bền nhiệt của vật liệu tăng không nhiều khi có thêm chất biến đổi cấu trúc, làm tương hợp.

## 3. Ảnh hưởng của của chất biến đổi cấu trúc tới độ bền môi trường của vật liệu

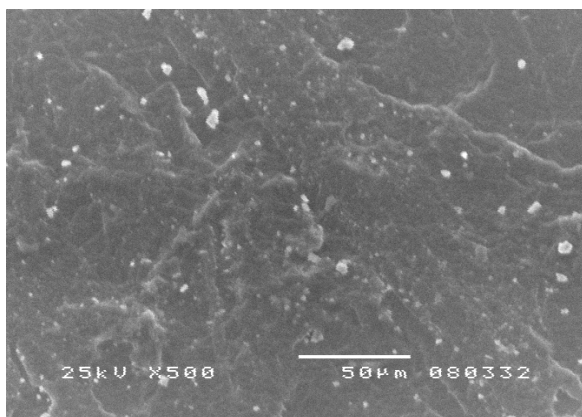
Độ bền môi trường (thời tiết) của vật liệu được đánh giá thông qua thử nghiệm gia tốc bức xạ nhiệt, ẩm. Kết quả được đánh giá thông qua sự biến đổi cấu trúc bề mặt và tính chất cơ học của vật liệu sau khi thử nghiệm. Trên các hình dưới đây là ảnh chụp bề mặt của một số mẫu vật liệu trước và sau 10 chu kỳ thử nghiệm.



Hình 1: Ảnh SEM bề mặt mẫu vật liệu NBR sau khi thử nghiệm



Hình 2: Ảnh SEM bề mặt mẫu vật liệu NBR/CR (50/50) sau khi thử nghiệm



Hình 3: Ảnh SEM bề mặt mẫu vật liệu NBR/CR/DLH sau khi thử nghiệm

Nhận thấy rằng, sau khi thử nghiệm bức xạ nhiệt ẩm 120 giờ (10 chu kỳ) mẫu vật liệu NBR đã bị rạn nứt (hình 1) trong khi đó ở mẫu NBR/CR (50/50) và đặc biệt là mẫu blend NBR/CR có thêm chất biến đổi cấu trúc DLH chưa thấy có hiện tượng bị phá hủy trên bề mặt

(hình 2 và 3).

Để khẳng định thêm về khả năng bền môi trường của vật liệu, hệ số già hóa ở 100°C sau thời gian 72 giờ của vật liệu được xác định theo TCVN 2229-77. Kết quả thu được cụ thể được trình bày trong bảng sau.

Bảng 3: Hệ số già hóa của vật liệu sau 10 chu kỳ thử nghiệm bức xạ nhiệt, ẩm và ở 100°C sau 72 giờ của vật liệu

Vật liệu	Hệ số già hóa (bức xạ, nhiệt, ẩm) sau 10 chu kỳ	Hệ số già hóa ở 100°C sau 72 giờ
NBR	0,85	0,75
NBR/CR (50/50)	0,93	0,85
NBR/CR/DLH (50/50/1)	0,95	0,88

Từ những kết quả trên cho thấy rằng, với tác động của bức xạ, nhiệt, ẩm cũng như của nhiệt độ (trong môi trường không khí) hệ số già hóa của vật liệu blend NBR/CR (50/50), nhất là khi có thêm 1% chất biến đổi cấu trúc, làm tương hợp cao hơn hẳn so với vật liệu NBR. Điều này có thể giải thích do sự che chắn của cấu tử CR ngăn chặn các tác động của môi trường vào vật liệu. Mặt khác, sự có mặt của nhóm phenyl cũng như ankyphenol trong thành phần của DLH còn có khả năng làm ổn định quang, ổn định nhiệt cho vật liệu cho vật liệu [6].

thấy rằng vật liệu cao su blend NBR/CR phần nào tương hợp với nhau ở tỷ lệ 50/50 có cấu trúc khá đều đặn và chặt chẽ, có các tính năng cơ lý, kỹ thuật khá tốt.

Khi có thêm tác nhân biến đổi cấu trúc, làm tương hợp, đặc biệt là chất tương hợp được chế tạo từ dầu vỏ hạt điều (DLH) đã làm cho các cấu tử phân tán vào nhau tốt hơn, vật liệu có cấu trúc chặt chẽ hơn và do vậy các tính năng cơ lý, đặc biệt là độ bền môi trường, thời tiết tăng lên đáng kể.

Vật liệu cao su blend NBR/CR tỷ lệ 50/50 có thêm 1% chất biến đổi cấu trúc, làm tương hợp có tính năng cơ lý, kỹ thuật đáp ứng yêu cầu chế tạo gioăng đệm cho máy biến thế cũng như

#### IV - KẾT LUẬN

Từ những kết quả nghiên cứu thu được cho

các sản phẩm cao su kỹ thuật có yêu cầu bền dầu mỡ và thời tiết khác.

*Công trình hoàn thành với sự hỗ trợ về tài chính của Chương trình nghiên cứu cơ bản trong khoa học tự nhiên và UBND Thành phố Hà Nội, xin chân thành cảm ơn.*

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Chang Kee Kang and Byung Kyu Kim. Polymer (Korea), Vol. 15 (4), 459 - 464 (1991).
2. H. Botros Samir, F. Younan Adel, M. Essa Mohamed. Molecular crystals and liquid crystals science and technology, Section A, Molecular crystals and liquid crystals, Vol. 354, 409 - 420 (2000).
3. E. M. Abdel-Bary, W. Von Soden, F. M. Helaly. Polymers for Advanced Technologies, Vol. 11(1), 1 - 8 (2000).
4. Đỗ Quang Kháng và các đồng tác giả. Báo cáo tổng kết đề tài cấp thành phố Hà Nội "Nghiên cứu chế tạo và ứng dụng vật liệu cao su blend trong lĩnh vực kỹ thuật cao thay thế hàng nhập ngoại"; 14 - 29, Hà Nội, tháng 10-2008.
5. Nguyễn Việt Bắc. Keo dán kỹ thuật; Nxb. Quân đội nhân dân; trang 14-21, Hà Nội (2003).
6. R. Gaechter, H. Mueller. Kunststoff-Additive; 3. Ausgabe; S. 180-340; Carl Hanser Verlag Muenchen Wien (1989).
7. Đỗ Quang Kháng, Trần Kim Liên, Lương Như Hải, Đỗ Quang Minh. VAST - Proceedings International Scientific Conference on Chemistry for Development and Integration, 960-968, Hanoi (2008).

*Liên hệ: Đỗ Quang Kháng*

Viện Hóa học,  
Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam  
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội.