

ẢNH HƯỞNG TỶ LỆ CẤU TỬ TỚI CẤU TRÚC, TÍNH CHẤT CỦA BLEND TRÊN CƠ SỞ CAO SU NITRIL BUTADIEN VÀ CAO SU CLOPREN

Đến Tòa soạn 19-5-2009

TRẦN KIM LIÊN¹, LƯƠNG NHƯ HẢI², ĐỖ QUANG MINH², ĐỖ QUANG KHÁNG²

¹Vụ Khoa học và Công nghệ, Bộ Công thương

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

ABSTRACT

In this paper, nitrile butadiene (NBR)/chloroprene (CR) blends were prepared for improving the mechanical properties, the oil, environmental resistance and the thermal stability. The characterization of the mechanical properties were performed according to the Vietnamese Standards. The thermal stability, the morphology of the materials depending on the blend composition was investigated by the thermal gravimetry analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM). The results show that blend with the NBR/CR composition 50:50 are partly compatible and a well-dispersed and compact structure are obtained. The mechanical properties, oil and environmental resistance and the thermal stability of the materials were significantly improved.

I - MỞ ĐẦU

Từ khoảng trước những năm 70 của thế kỷ 20 trên thế giới người ta đã quan tâm nghiên cứu chế tạo, ứng dụng các loại polyme blend. Trong số những công trình nghiên cứu đã công bố, cao su blend chiếm tỷ lệ rất cao và vì vậy đã có những cuốn sách viết riêng hoặc một phần lớn nội dung về loại vật liệu này [1, 2]. Nhiều loại cao su blend đã được thương mại hoá và ứng dụng rộng rãi,... [3]. Mặc dù vậy, cho tới nay trên thế giới người ta vẫn không ngừng nghiên cứu phát triển thêm những loại polyme blend nói chung và cao su blend nói riêng và cũng chính nhờ vậy mà tốc độ phát triển của vật liệu này tới nay vẫn đạt trên 10% mỗi năm [4].

Ở Việt Nam, trong những năm qua có nhiều công trình nghiên cứu chế tạo và ứng dụng các loại cao su blend đã mang lại những hiệu quả khoa học, kinh tế và xã hội đáng kể. Tuy nhiên những nghiên cứu này chủ yếu tập trung vào cao

su thiên nhiên (loại polyme thiên nhiên sẵn có ở Việt Nam), do vậy mới tạo ra được những vật liệu có những tính năng cơ lý kỹ thuật đáp ứng những yêu cầu sử dụng chưa thật cao [5]. Riêng các sản phẩm cao su có tính năng cao, bền dầu mỡ và môi trường để ứng dụng trong công nghệ cao chưa được chú ý tới.

Công trình này trình bày một số kết quả nghiên cứu chế tạo vật liệu blend trên cơ sở cao su nitril butadien (NBR) và cao su clopren (CR) nhằm tạo ra vật liệu có tính năng cơ lý phù hợp, có khả năng bền dầu mỡ, môi trường và nhiệt độ cao, đáp ứng yêu cầu chế tạo một số sản phẩm cao su kỹ thuật cho ngành điện lực.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

a) Vật liệu nghiên cứu

Căn cứ yêu cầu về tính năng cơ lý của vật liệu cũng như về giá thành của một số sản phẩm cao su kỹ thuật, chúng tôi chọn đơn pha chế cho vật liệu nghiên cứu gồm các thành phần cơ bản

sau:

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

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

b) Phương pháp chế tạo mẫu

Trên cơ sở đơn pha chế cơ bản từ cao su NBR và các phụ gia cố định, chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng CR tới tính chất của vật liệu. Tổ hợp vật liệu được chế tạo trên máy cán trộn và máy ép (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 thử nghiệm được lưu hoá ở áp suất 6 kg/cm² trong khoảng thời gian là 25 phút và nhiệt độ là 165°C.

3. Xác định cấu trúc, tính chất của vật liệu

Tính chất cơ lý của vật liệu được xác định theo tiêu chuẩn hiện hành của Việt Nam. Cấu trúc hình thái được xác định bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) thực hiện trên máy JMS 5300 của hãng Jeol (Nhật Bản); Độ bền môi trường được đánh giá theo hệ số già hóa (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

1. Ảnh hưởng của hàm lượng CR tới tính chất cơ học của vật liệu

Để khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng CR đến các tính chất cơ học của vật liệu, chúng tôi chế tạo các mẫu NBR/CR với các tỉ lệ khác nhau. Mẫu tạo thành được đo một số tính chất cơ học trong cùng một điều kiện. Những kết quả thu được thể hiện trong bảng 1.

Bảng 1: Ảnh hưởng của hàm lượng CR tới tính chất cơ học của vật liệu

Tính chất CR, %	Độ bền kéo đứt, MPa	Độ giãn dài khi đứt, %	Độ mài mòn (cm ³ /1,61km)	Độ cứng, Shore A
0	25,81	615	0,697	67,5
10	18,53	420	0,768	68,0
20	18,69	435	0,784	68,5
30	19,20	458	0,790	69,0
40	19,49	487	0,785	69,0
50	21,56	538	0,782	69,0
60	20,62	495	0,830	71,0
70	19,48	450	0,896	71,5
80	18,10	384	0,934	72,0
90	16,28	365	0,938	72,5
100	15,39	408	0,905	73,0

Nhận thấy rằng khi biến tính NBR bằng CR, ban đầu độ bền kéo đứt, độ giãn dài khi đứt của vật liệu đều giảm mạnh, nhất là khi hàm lượng CR còn thấp (khoảng 10%). Khi hàm lượng CR

tiếp tục tăng lên, độ bền kéo đứt, độ giãn dài khi đứt lại có xu hướng tăng dần và đạt giá trị cao nhất ở khoảng 50% và sau đó lại giảm. Riêng độ mài mòn của vật liệu tăng dần song lúc đầu

chậm và khi vượt quá 50% tăng nhanh, còn độ cứng tăng dần đều.

Hiện tượng này có thể giải thích do NBR và CR không tương hợp với nhau khi hàm lượng CR nhỏ hơn 10%. Khi hàm lượng CR tăng lên, hai cao su này phần nào tương hợp nhau hơn làm tính năng cơ học của vật liệu tăng lên và đạt cực đại ở khoảng hàm lượng CR khoảng 50%. Sau đó tính chất cơ lý giảm dần do lúc này thành phần CR chiếm ưu thế mà với đơn pha chế này tính chất cơ lý của CR thấp hơn hẳn so với NBR làm tính chất cơ học của vật liệu giảm. Mặt khác khi hàm lượng CR tăng thì độ cứng và độ mài mòn của vật liệu tăng là do bản thân CR là một loại cao su tương đối cứng, còn NBR thì có tính mềm dẻo hơn CR. Hơn nữa, hàm lượng CR vượt quá 50% thì có thể khả năng tương hợp của NBR và CR giảm, do đó làm cho tính chất cơ học của blend thu được giảm mạnh. Kết quả này tương tự công bố của một số tác giả khác đã công bố [6, 7].

2. Ảnh hưởng của hàm lượng CR tới độ trương trong xăng, dầu của vật liệu

NBR là loại cao su chịu dầu rất tốt, khi biến tính NBR bằng CR sẽ ảnh hưởng tới hầu hết các tính chất cơ lý kỹ thuật của vật liệu. Mặc dù CR cũng là một loại cao su có khả năng bền trong môi trường dầu mỡ nhưng khả năng này kém NBR. Để đánh giá khả năng bền dầu mỡ của vật liệu, chúng tôi dựa vào độ trương trong xăng A92 và trong dầu biến thế của vật liệu.

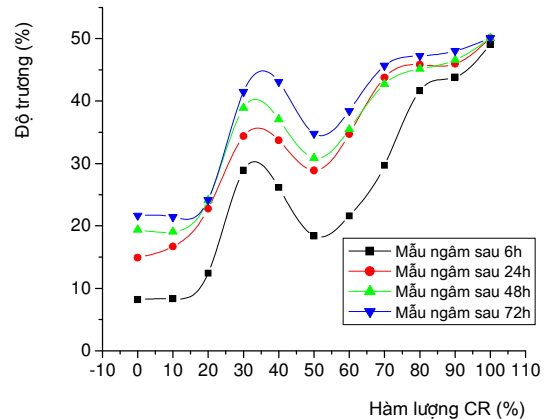
a) Độ trương trong xăng A92 của vật liệu

Những kết quả khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng CR tới độ trương trong xăng A92 của vật liệu được trình bày trên hình 1.

Nhận thấy rằng, khi hàm lượng CR tăng thì nhìn chung độ trương của vật liệu tăng. Nhưng khi hàm lượng CR đạt khoảng 30 - 40% thì độ trương của vật liệu có xu hướng giảm và đạt cực tiểu ở khoảng 50%. Khi hàm lượng này tiếp tục tăng, độ trương của vật liệu lại tiếp tục tăng.

Xu thế thay đổi độ trương khá phù hợp với xu thế thay đổi các tính năng cơ học của vật liệu. Điều này có thể giải thích ở khoảng tỷ lệ NBR/CR là 50/50 hai vật liệu này tương hợp với

nhau tốt hơn làm cho vật liệu có cấu trúc chặt chẽ hơn đã hạn chế sự xâm nhập của các phân tử xăng A92 vào vật liệu và do vậy đã làm giảm độ trương của nó.



Hình 1: Ảnh hưởng của hàm lượng CR tới độ trương của vật liệu trong xăng A92

b) Độ trương trong dầu biến thế của vật liệu

Định hướng của vật liệu nghiên cứu là sử dụng chế tạo sản phẩm tiếp xúc với dầu biến thế. Vì vậy, chúng tôi tiếp tục khảo sát ảnh hưởng của quá trình biến tính tới độ trương trong dầu biến thế của vật liệu. Những kết quả nghiên cứu được trình bày trong bảng 2.

Nhận thấy rằng, khi hàm lượng CR biến tính tới 50% vật liệu hầu như không bị trương trong dầu biến thế sau khi ngâm tới 720 giờ. Tuy nhiên, khi hàm lượng CR vượt quá 60% sau thời gian ngâm 120 giờ đã có hiện tượng trương (tuy nhiên mức độ trương không đáng kể). Hiện tượng trương tăng chút ít khi hàm lượng CR tăng tiếp tục. ở mẫu CR 100% cũng có hiện tượng trương trong dầu biến thế sau thời gian ngâm 120 giờ và khi thời gian ngâm tăng, mức độ trương cũng tăng theo nhưng không nhiều.

Từ những kết quả nghiên cứu thu được cho thấy rằng, vật liệu blend trên cơ sở NBR/CR với tỷ lệ 50/50 có khả năng bền xăng dầu rất tốt (gần bằng vật liệu 100% NBR). Từ những kết quả này, chúng tôi chọn vật liệu NBR/CR với tỷ lệ 50/50 để nghiên cứu tiếp.

Bảng 2: Ảnh hưởng của hàm lượng CR tới độ trương trong dầu biến thể của vật liệu

Độ trương CR, %	Sau 120 giờ, %	Sau 240 giờ, %	Sau 480 giờ, %	Sau 720 giờ, %
0	-	-	-	-
10	-	-	-	-
20	-	-	-	-
30	-	0,26	0,68	0,73
40	-	0,42	0,89	0,92
50	-	0,39	0,86	0,90
60	0,46	0,79	1,18	1,21
70	0,57	1,01	1,45	1,48
80	0,62	1,28	2,12	2,17
90	1,13	1,62	2,38	2,42
100	0,61	1,12	2,05	2,14

3. Độ bền nhiệt và cấu trúc hình thái của vật liệu

a) Độ bền nhiệt của vật liệu

Để đánh giá khả năng bền nhiệt của vật liệu, 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 3.

Bảng 3: 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	43,16
NBR/CR (80/20)		351,65	371,20 & 432,51	40,18
NBR/CR (50/50)		330,06	356,54	36,81
NBR/CR(20/80)		315,04	337,87 & 427,20	40,38
CR		240,16	260,03	49,28

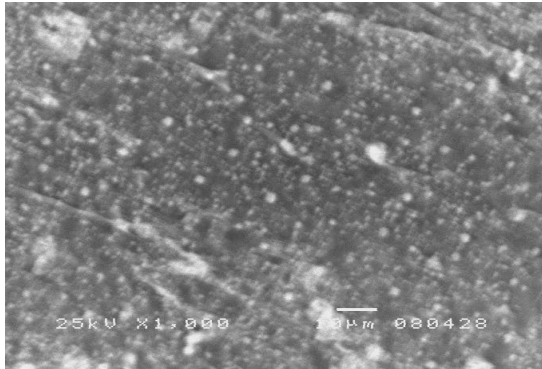
Nhận thấy rằng, NBR có nhiệt độ phân hủy cao hơn hẳn so với CR (cả nhiệt độ bắt đầu phân hủy và phân hủy mạnh nhất ở giai đoạn 1). Khi phối hợp hai vật liệu với nhau, nhiệt độ bắt đầu phân hủy và phân hủy mạnh nhất ở giai đoạn 1 của blend đều tăng lên mạnh so với CR nhưng lại giảm so với NBR. Riêng tổn hao khối lượng đến 475°C của các mẫu blend, đặc biệt mẫu có tỷ lệ NBR/CR là 50/50 thấp hơn hẳn so với hai cao su riêng rẽ. Như vậy có thể thấy rằng blend trên cơ sở NBR/CR ở tỷ lệ 50/50 có độ bền nhiệt hơn hẳn CR.

Một kết quả đáng lưu ý, ở mẫu blend NBR/CR (50/50) chỉ có một cực đại phân hủy ở giai đoạn đầu chứng tỏ hai cao su này tương hợp nhau khá tốt trong khi ở các tỷ lệ khác xuất hiện rõ điểm cực đại phân hủy thứ 2 (ở giai đoạn đầu) tương ứng với sự phân hủy của CR và NBR. Điều đó chứng tỏ ở các tỷ lệ này NBR và CR kém tương hợp hơn.

b) Cấu trúc hình thái của vật liệu

Cấu trúc hình thái của vật liệu cao su blend được nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử quét

(SEM). Trên các hình dưới đây là ảnh chụp kính hiển vi điện tử quét bề mặt cắt của một số mẫu



Hình 4: Ảnh SEM bề mặt cắt mẫu vật liệu NBR/CR (80/20)

Nhận thấy rằng, ở mẫu blend NBR/CR tỷ lệ 80/20 (hình 2) có sự phân pha rõ rệt do các cấu tử tương hợp không tốt với nhau, song ở tỷ lệ 50/50, các cấu tử cao su phân tán tốt vào nhau, hiện tượng phân pha không rõ ràng. Điều đó chứng tỏ hai cao su này tương hợp khá tốt với nhau ở tỷ lệ 50/50. Đây chính là lý do vì sao vật liệu blend NBR/CR ở tỷ lệ 50/50 có các tính năng cơ lý, kỹ thuật tốt hơn ở các tỷ lệ khác.

b) Độ bền môi trường của vật liệu

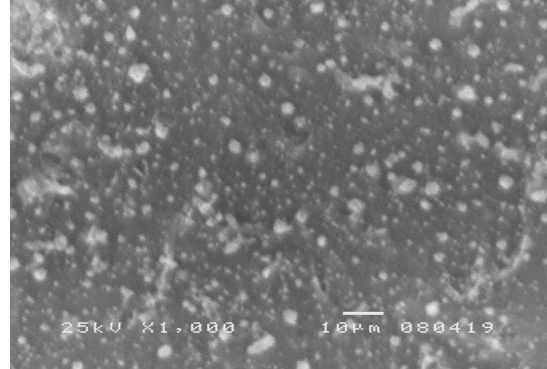
Khả năng bền môi trường của vật liệu được đánh giá theo hệ số già hóa ở 100°C sau thời gian 72 giờ của vật liệu (xác định theo TCVN 2229-77). Kết quả thu được cụ thể được trình bày trong bảng sau.

Bảng 4: Hệ số già hóa của vật liệu ở 100°C

Vật liệu	Hệ số già hóa
NBR	0,75
NBR/CR (80/20)	0,78
NBR/CR (50/50)	0,85
NBR/CR (20/80)	0,86
CR	0,90

Nhận thấy rằng, với tác động của nhiệt trong

tiêu biểu trên cơ sở NBR/CR.



Hình 5: Ảnh SEM bề mặt cắt mẫu vật liệu NBR/CR (50/50)

môi trường không khí, hệ số già hóa của vật liệu blend NBR/CR cao hơn so với vật liệu NBR do sự có mặt của clo trong CR đã ngăn cản sự thâm nhập, phá hủy vật liệu của ozon cũng như oxy trong không khí [2]. Khi hàm lượng CR càng cao, hệ số già hóa càng tăng. Tuy nhiên, ở tỷ lệ NBR/CR là 50/50 do các cấu tử tương hợp nhau tốt hơn, vật liệu có cấu trúc chặt chẽ hơn nên hạn chế hơn nữa sự phá hủy của các tác nhân xâm thực (nhiệt và oxy, □) làm cho hệ số già hóa cải thiện rõ rệt nhất. Điều đó chứng tỏ vật liệu blend có khả năng bền môi trường tốt hơn hẳn vật liệu NBR.

IV - KẾT LUẬN

Từ những kết quả nghiên cứu thu được cho thấy rằng, vật liệu cao su blend NBR/CR phân nào tương hợp với nhau ở tỷ lệ 50/50 và vì vậy cấu trúc hình thái của nó đều đặn và chặt chẽ (hầu như không thấy sự phân pha), cực đại phân hủy nhiệt giai đoạn 1 rất rõ ràng (chỉ có 1 đỉnh). Nhờ vậy tính chất cơ học, độ bền xăng dầu và môi trường vượt trội so với các tỷ lệ khác.

Vật liệu cao su blend NBR/CR ở tỷ lệ 50/50 có tính năng cơ lý, kỹ thuật đáp ứng yêu cầu chế tạo các sản phẩm cao su kỹ thuật có yêu cầu bền dầu mỡ, nhiệt và môi trường nói chung và gioăng đệm cho máy biến thế nói riêng.

Tác giả xin chân thành cảm ơn Chương trình Chương trình nghiên cứu cơ bản đã hỗ trợ kinh phí cho đề tài.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Andrew J. Tinker, Kevin P. Jones. Blends of Natural Rubber, Published by Chapman & Hall, an imprint of Thomson Science, 2-6 Boundary Row, London SE1 8HN, UK, First Edition (1998).
2. Anil K. Bhowmick, Høard L. Stephens. Handbook of Elastomers, Second Edition, Revised and Expanded, Marcel Dekker, Inc., USA - (2001).
3. Leszek A. Utracki. Polymer Alloys and Blends -Thermodynamics and Rheology, Hanser Publishers, Munich Vienna New York, 248 - 270 (1990).
4. Saechtling, Kunststoff Tashenbuch, 28, Ausgabe, S. 1-38 (2001).
5. Nguyễn Việt Bắc. Nghiên cứu chế biến và sử dụng vật liệu cao su ở Việt Nam, Tuyển tập báo cáo Hội thảo "Đánh giá tác động hội nhập sau hai năm gia nhập WTO đối với nền kinh tế Việt Nam" Chuyên mục "Phát triển bền vững Ngành cao su trong thời kỳ hội nhập kinh tế quốc tế", Hà Nội, tháng 12/(2008).
6. Harold E. Trexler. Journal of Elastomers and Plastics, Vol. 8(4), 453 - 474 (1976)
7. E. M. Abdel-Bary, W. von Soden, F. M. Helaly. Polymers for Advanced Technologies, Vol. 11(1), 11 - 8 (2000).