

# NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU BLEND BA CẤU TỬ TRÊN CƠ SỞ CAO SU NITRIL BUTADIEN, CAO SU CLOPREN VÀ POLYVINYLCLORUA

Trần Kim Liên<sup>1</sup>, Đỗ Thị Tố Uyên<sup>2</sup>, Lương Như Hải<sup>2</sup>, Nguyễn Quang Khải<sup>2</sup>, Đỗ Quang Kháng<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Cục Hóa chất, Bộ Công thương

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

Đến Tòa soạn 18.3.2011

## Abstract

Ternary blend material based on nitrile butadiene rubber (NBR), chloroprene rubber (NR) and polyvinyl chloride (PVC) was prepared by means of internal mixing method at 170°C with various ratios. The results showed that the optimal compatible ratio of blend (NBR/CR)/PVC is 80/20. At this ratio, blend material shows better smooth structure, physico-mechanical properties and thermal resistance than these of blend at other ratios.

## 1. MỞ ĐẦU

Do những ưu thế phối hợp được các tính năng cơ lý, kỹ thuật của hai hay nhiều cấu tử thành phần, giá thành hạ và công nghệ gia công đơn giản, vật liệu polyme blend nói chung và cao su blend nói riêng đã được nghiên cứu chế tạo và ứng dụng rộng rãi trong khắp các lĩnh vực kinh tế, kỹ thuật [1 - 3]. Ở Việt Nam, trong những năm qua nhiều loại cao su blend được nghiên cứu và triển khai ứng dụng vào thực tế sản xuất như blend của cao su thiên nhiên (CSTN) với polyetylen tỷ trọng thấp (LDPE) ứng dụng trong việc chế tạo các sản phẩm cao su kỹ thuật cho ngành hàng hải, làm đế giày xuất khẩu; blend của CSTN epoxy hóa (ENR) với PVC ứng dụng trong chế tạo các loại doăng phốt chịu dầu, giấy ủng cứu hỏa; blend của cao su etylen-propylen-dien đồng trùng hợp với CSTN ứng dụng làm doăng cửa kính nhà cao tầng và các phương tiện giao thông;... Những kết quả nghiên cứu triển khai này đã mang lại hiệu quả kinh tế, xã hội cao [4 - 6]. Để chế tạo các sản phẩm cao su kỹ thuật cao, có khả năng bền dầu mỡ, môi trường (nhiệt độ cao và thời tiết), chúng tôi đã sử dụng blend của cao su nitril butadien (NBR) với cao su clopren (CR) [7]. Tuy nhiên loại vật liệu này có giá thành khá cao. Vì vậy, với mục tiêu tạo ra vật liệu cao su blend vẫn đảm bảo được ưu thế về bền dầu, mỡ, bền nhiệt và thời tiết, giá thành hạ, công trình này nghiên cứu chế tạo vật liệu cao su blend 3 cấu tử trên cơ sở NBR, CR và nhựa polyvinyl clorua (PVC).

## 2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Vật liệu nghiên cứu

+ Cao su NBR sử dụng là KOSYN - KNB (Hàn Quốc), Cao su CR sử dụng là loại Skypren - B5 của hãng Toson (Nhật Bản), PVC sử dụng là loại PVC-S có ký hiệu SG 710 sản xuất tại Việt Nam.

+ Chất độn và các phụ gia: axit stearic, oxit kẽm, than đen, xúc tiến lưu hóa D và DM, lưu huỳnh của Trung Quốc. Silic dioxit loại ZEOSIL 155 của Hàn Quốc.

+ Chất hoá dẻo DOP (dioctyl phtalat) của Trung Quốc, các chất ổn định Cadimi stearat và Bari stearat sản phẩm của Viện Công nghệ Xạ Hiếm.

+ Xăng A92, dầu biến thể sản phẩm của Singapore.

- *Phương pháp chế tạo mẫu*: Bước đầu trộn riêng PVC với các chất ổn định Cd-stearat, Ba-stearat và chất hóa dẻo DOP, sau đó đem ủ ở nhiệt độ 70°C trong 6 giờ. Tiếp theo trộn PVC đã được trộn hóa dẻo với hai cao su CR, NBR và các phụ gia trên máy trộn kín Haake ở 170°C, thời gian 7 phút và tốc độ 50 vòng/phút. Tiếp đó phối trộn blend PVC/NBR/CR với các chất xúc tiến trên máy cán hai trục thí nghiệm của hãng Toyoseiki (Nhật Bản). Đè nguội xuống dưới 50°C cho lưu huỳnh vào trộn tiếp cho đều. Mẫu vật liệu được ép trên máy ép thủy lực có gia nhiệt ở nhiệt độ lưu hoá 170°C, với áp suất 6 kg/cm<sup>2</sup> trong thời gian 25 phút.

- *Nghiên cứu cấu trúc, tính chất của vật liệu*: Tính chất cơ lý, độ bền xăng dầu được xác định theo tiêu chuẩn hiện hành của Việt Nam, cấu trúc hình thái của vật liệu được khảo sát bằng kính hiển vi

điện tử quét (SEM) JSM-6490 của hãng Jeol (Nhật Bản), độ bền nhiệt được xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng trên máy phân tích nhiệt Labsys TGA của hãng SETARAM (Pháp) với tốc độ nâng nhiệt là 10°C/phút trong môi trường không khí.

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Ảnh hưởng của hàm lượng PVC tới tính chất cơ học của vật liệu

Để khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng PVC đến các tính chất cơ học của vật liệu, chúng tôi chế tạo các mẫu NBR/CR với tỷ lệ cố định 50/50 (đây là tỷ lệ hợp lý cho blend hai cấu tử này [7, 8]) và thành phần các phụ gia khác, chỉ thay đổi hàm lượng PVC. Mẫu vật liệu được đo các tính chất cơ học trong cùng điều kiện. Kết quả thu được thể hiện trong bảng 1.

Kết quả trên cho thấy, khi biến tính blend

NBR/CR (50/50) bằng PVC thì ban đầu độ bền kéo đứt của vật liệu hầu như không tăng. Đến khi hàm lượng PVC đạt khoảng 10% thì độ bền kéo đứt tăng dần và đạt giá trị lớn nhất ở hàm lượng PVC là 20%. Khi hàm lượng PVC tiếp tục tăng (lớn hơn 20%) thì độ bền kéo đứt của vật liệu lại giảm. Sự biến đổi độ bền kéo đứt có thể được giải thích là do PVC là cấu tử có khả năng tương tác với NBR và một phần với CR. Do vậy, khi có mặt PVC, các phân tử PVC có thể xen vào giữa hai pha NBR và CR tạo sự kết dính tốt giữa hai pha cao su nhờ vậy làm cho vật liệu có cấu trúc chặt chẽ hơn, dẫn đến độ bền kéo khi đứt của vật liệu tăng lên. Giá trị hàm lượng PVC khoảng 20% có thể là hàm lượng tối ưu, bởi tại đây hàm lượng PVC đủ để tạo lớp trung gian giữa hai pha, nhờ vậy sự tương tác giữa các pha là tốt nhất, độ bền kéo của vật liệu đạt giá trị cực đại. Khi hàm lượng PVC cao hơn, pha trung gian PVC sẽ tập trung thành pha riêng, lúc này tương tác giữa các pha sẽ giảm và do vậy làm cho độ bền của vật liệu lại có chiều hướng giảm dần.

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

Tính chất PVC, %	Độ bền kéo đứt, MPa	Độ giãn dài khi đứt, %	Độ giãn dài dư, %	Độ cứng, Shore A
0	21,55	535	8,55	69,0
5	21,59	505	9,02	69,5
10	22,13	476	9,60	70,2
15	22,54	455	10,15	71,0
20	23,23	436	10,50	71,5
25	21,18	382	11,20	72,5
30	20,35	315	12,50	73,5

Khác với xu thế biến đổi của độ bền kéo đứt, khi hàm lượng PVC tăng lên, độ giãn dài khi đứt của vật liệu giảm dần, còn độ giãn dư và độ cứng tăng dần. Điều đó có thể giải thích là do bản thân PVC là nhựa nhiệt dẻo (với hàm lượng hóa dẻo DOP sử dụng là 20%) ở nhiệt độ thường có độ cứng lớn hơn cao su và khả năng đàn hồi của PVC kém hơn so với cao su. Do vậy, khi tăng hàm lượng PVC đồng nghĩa với việc hàm lượng nhựa trong vật liệu blend cũng tăng lên do đó làm tăng độ cứng và giảm khả năng đàn hồi của vật liệu dẫn đến kết quả trên. Tuy nhiên xu thế tăng, giảm lúc đầu chậm và qua hàm lượng 20% PVC thì sự tăng, giảm này nhanh hơn. Điều này cũng có thể được giải thích như ở trên.

#### 3.2. Nghiên cứu khả năng bền dầu mỡ của vật liệu

Vì mục tiêu nghiên cứu vật liệu là để chế tạo một số sản phẩm cao su kỹ thuật làm việc trong môi trường dầu biến thế, vì vậy khả năng bền dầu mỡ của

vật liệu được đánh giá thông qua độ trương trong xăng A92 và dầu biến thế của vật liệu. Dưới đây là những kết quả khảo sát độ trương trong xăng A92 và dầu biến thế của vật liệu.

##### 3.2.1. Độ trương trong xăng A92

Những kết quả khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng PVC đến độ trương trong xăng A92 của vật liệu được thể hiện trên hình 1.

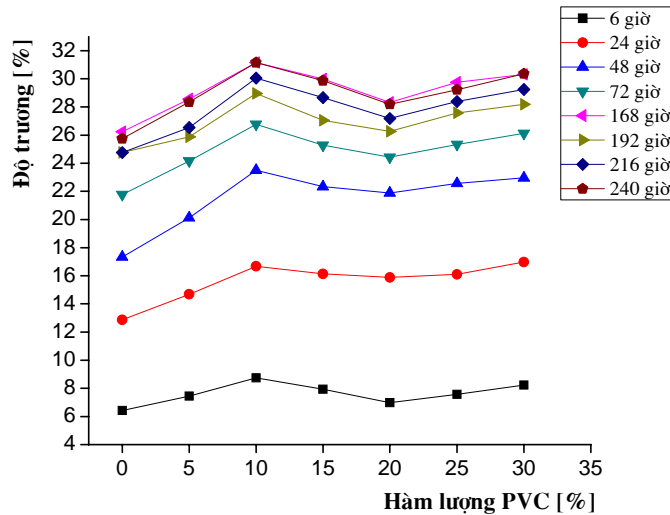
Nhận thấy rằng, khi hàm lượng PVC tăng thì nhìn chung độ trương của vật liệu có tăng. Khi hàm lượng PVC tới khoảng 10% thì độ trương có xu thế giảm và đạt cực tiểu tại hàm lượng PVC khoảng 20%. Tuy nhiên, khi hàm lượng này tiếp tục tăng, độ trương của vật liệu lại tiếp tục tăng. Xu thế thay đổi độ trương 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)/PVC là 80/20 có khả năng tương hợp tốt giữa 3 cấu tử 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 vật liệu.

3.2.2. Độ trương trong dầu biển thế

Với định hướng ứng dụng vật liệu nghiên cứu

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



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

Bảng 2: Ảnh hưởng của hàm lượng PVC tới độ trương của vật liệu trong dầu biển thế

PVC [%] \ Độ trương	Sau 120 giờ, %	Sau 240 giờ, %	Sau 480 giờ, %	Sau 720 giờ, %
0	-	0,39	0,86	0,90
5	0,33	0,48	0,89	0,92
10	0,42	0,60	0,91	0,95
15	0,44	0,63	0,95	0,98
20	0,40	0,59	0,87	0,92
25	0,44	0,63	0,93	0,97
30	0,48	0,69	0,96	1,00

Từ bảng 2 nhận thấy, khi hàm lượng PVC tăng (từ 5% đến 15%) thì độ trương của vật liệu có xu hướng tăng dần. Tuy nhiên ở hàm lượng PVC là 20 % thì độ trương của vật liệu lại giảm ở mọi thời gian ngâm. Khi hàm lượng PVC tiếp tục tăng (lớn hơn 20%) thì độ trương của vật liệu lại tăng. Điều này chứng tỏ PVC tương hợp tốt với hệ blend NBR/CR ở hàm lượng 20%. Kết quả này cũng phù hợp với sự thay đổi các tính năng cơ học ở trên. Cũng từ những kết quả trên cho thấy rằng, sau thời gian ngâm 480 giờ, độ trương của vật liệu trong dầu biển thế gần như đạt cân bằng.

Từ những kết quả nghiên cứu thu được cho thấy rằng, vật liệu blend trên cơ sở (NBR/CR)/PVC với tỷ lệ 80/20 có khả năng bền xăng dầu rất tốt.

3.3. Ảnh hưởng của quá trình biến tính tới cấu trúc hình thái và khả năng bền nhiệt của vật liệu

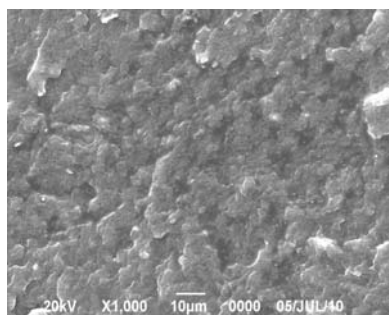
3.3.1. Ảnh hưởng của quá trình biến tính tới cấu trúc hình thái của vật liệu

Để khảo sát ảnh hưởng của quá trình biến tính tới cấu trúc hình thái của vật liệu, chúng tôi đã tiến hành chụp ảnh bề mặt gãy của vật liệu NBR/CR/PVC bằng kính hiển vi điện tử quét SEM. Dưới đây là ảnh SEM bề mặt gãy của một số mẫu vật liệu tiêu biểu.

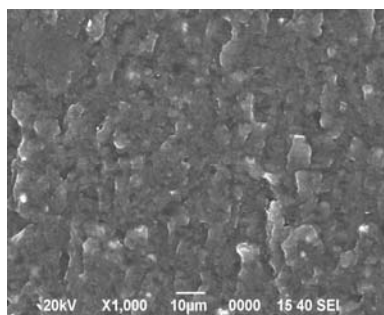
Từ hình 2 cho thấy, ở mẫu vật liệu blend (NBR/CR)/PVC ở hàm lượng PVC nhỏ hơn 20% các cấu tử phân tán vào nhau tốt hơn, đặc biệt ở mẫu

có tỷ lệ (NBR/CR)/PVC là 80/20 các pha phân tán tương đối đều, hiện tượng phân chia pha không rõ rệt. Điều này chứng tỏ các pha tương hợp tốt với nhau. Còn ở mẫu vật liệu (NBR/CR)/PVC tỷ lệ

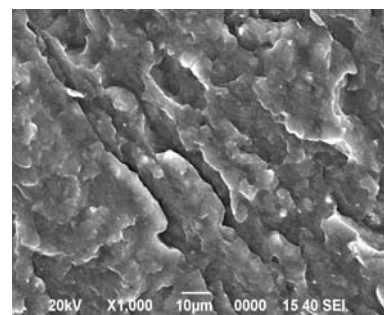
70/30 thì có thể thấy các pha phân tán không tốt với nhau, bề mặt phân cách pha xuất hiện rõ hơn. Vì vậy, vật liệu blend (NBR/CR)/PVC tỷ lệ 80/20 có các tính năng cơ lý, kỹ thuật tốt hơn ở các tỷ lệ khác.



(NBR/CR)/PVC:90/10



(NBR/CR)/PVC:80/20



(NBR/CR)/PVC:70/30

Hình 2: Ảnh SEM bề mặt gãy các mẫu vật liệu blend (NBR/CR)/PVC ở các tỷ lệ

### 3.3.2. Ảnh hưởng của quá trình biến tính tới khả năng bền nhiệt của vật liệu

Để khảo sát ảnh hưởng của quá trình biến tính tới khả năng bền nhiệt của vật liệu, chúng tôi nghiên cứu độ bền nhiệt của vật liệu bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội. Kết quả được trình bày trong bảng 3.

Bảng 3: Kết quả phân tích TGA của một số mẫu vật liệu tiêu biểu

Mẫu vật liệu có tỷ lệ (NBR/CR)/PVC	Nhiệt độ bắt đầu phân hủy, °C	Nhiệt độ phân hủy mạnh nhất, °C	Tốc độ tổn hao khối lượng cực đại, mg/phút	Tổn hao khối lượng đến 520°C, %
100/0	268,01	462,60	0,73	35,26
90/10	260,08	462,48	0,80	36,55
80/20	284,00	464,84	0,69	34,58

Thông qua kết quả phân tích TGA có thể thấy rằng mẫu vật liệu (NBR/CR)/PVC tỷ lệ 80/20 có nhiệt độ bắt đầu phân hủy cao hơn hẳn (284,00°C) so với các mẫu (NBR/CR)/PVC tỷ lệ 100/0 (268,01°C) và (NBR/CR)/PVC tỷ lệ 90/10 (260,08°C), đồng thời nhiệt độ phân hủy mạnh nhất của mẫu (NBR/CR)/PVC tỷ lệ 80/20 cũng cao hơn so với mẫu (NBR/CR)/PVC tỷ lệ 100/0 và 100/10. Điều này chứng tỏ mẫu vật liệu (NBR/CR)/PVC tỷ lệ 80/20 có độ bền nhiệt tốt hơn so với các mẫu vật liệu còn lại.

## 4. KẾT LUẬN

- Hàm lượng PVC thích hợp nhất để biến tính blend NBR/CR (50/50) là 20% khối lượng so với blend. Tại tỷ lệ này, các cấu tử tương hợp với nhau tốt hơn, vật liệu hầu như không bị trương trong xăng A92 sau 240 giờ ngâm và trong dầu biến thế sau 720 giờ ngâm. Như vậy, có thể nói vật liệu cao su blend 3 cấu tử trên cơ sở (NBR/CR)/PVC với tỷ lệ 80/20

có khả năng bền trong môi trường xăng dầu.

- Vật liệu cao su blend trên cơ sở (NBR/CR)/PVC tỷ lệ 80/20 có cấu trúc chặt chẽ và các tính chất cơ lý kỹ thuật tốt hơn ở các tỷ lệ khác. Vật liệu này đáp ứng được các yêu cầu chế tạo các loại gioăng đệm cho máy biến thế cũng như để chế tạo một số sản phẩm cao su có yêu cầu bền dầu mỡ và môi trường khác.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Peter-Rolf Mueller. Vorteile der Basispolymere gezielt addieren, *Plastverarbeiter* 41 Jargang, Nr. 6, Seite 34-37 und Nr. 7, Seite 26-29 (1990).
2. 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).
3. Đỗ Quang Kháng, Đỗ Trường Thiện, Nguyễn Văn Khôi. *Tạp chí hoạt động khoa học*, số 10, 37 - 41 (1995).

4. Chu Chiền Hữu. Nghiên cứu chế tạo vật liệu blend trên cơ sở cao su thiên nhiên epoxy hóa bởi nhựa polyvinyl clorua và cao su clooren, Luận án tiến sĩ hóa học, Hà Nội-2005.
5. Đỗ Quang Kháng, Lương Như Hải, Phạm Anh Dũng, Nguyễn Mạnh cường, Phạm Quang Huy, Trần Thị Kim Thanh. Chế tạo vật liệu cao su blend-hướng nghiên cứu có hiệu quả cao để nâng cao tính năng cơ lý, kỹ thuật, mở rộng phạm vi ứng dụng cho vật liệu cao su thiên nhiên, Tuyển tập báo cáo tại hội thảo đánh giá tác động hội nhập sau hai năm gia nhập WTO đối với nền kinh tế Việt Nam, Hà Nội 23/12/2008.
6. Hoàng Nam. Hoàn thiện công nghệ chế tạo một số sản phẩm cao su kỹ thuật (khe co giãn cao su cốt bản thép cho cầu đường bộ và gioăng kính nhà cao tầng), Chương trình KHCN cấp Nhà nước KC.02/06-10, Hà Nội 2010.
7. Trần Kim Liên, Lương Như Hải, Đỗ Quang Minh, Đỗ Quang Kháng. Tạp chí Hóa học, T. 48(2), 222 - 227 (2010).
8. Harold E. Trexler. Journal of Elastomers and Plastics, Vol. 8(4), 453 - 474 (1976).

**Liên hệ: Đỗ Quang Kháng**

Viện Hóa học

Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội.