

KHẢO SÁT ẢNH HƯỞNG CỦA HÀM LƯỢNG SANTOPREN ĐẾN TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU POLYME BLEND TRÊN CƠ SỞ CAO SU TỰ NHIÊN/POLYPROPYLEN/SANTOPREN

Đến Tòa soạn 5-4-2006

LÊ THỊ MỸ HẠNH, TRẦN THỊ THANH VÂN

Phòng Vi phân tích, Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

SUMMARY

This paper presents the results relating to the influence of santopren (SAN) content to the properties of polymer blend based on natural rubber (NR) and polypropylen (PP) with the presence of peroxide initiator. The properties of polymer blend are best when the content of SAN is 10%. The initial tensile strength is 19.27 MPa, after the accelerating weather test it remained above 86%. The thermal gravimetric analysis (TGA) showed that the polymer blend with 10%SAN was resistant up to 250°C. This polymer would be degraded more slowly than that of the polymer blend without SAN.

I - MỞ ĐẦU

Việc nghiên cứu chế tạo vật liệu theo hướng vật liệu tổ hợp (polyme blend) với các tính chất tối ưu của các polyme thành phần và giá thành hợp lý ngày càng thu hút sự quan tâm của nhiều nhà chuyên môn [2]. Các sản phẩm công nghiệp từ vật liệu tổ hợp trên cơ sở Cao su tự nhiên (CSTN) và polypropylen (PP) được ứng dụng nhiều trong thực tế vì vật liệu polyme blend thu được mang đầy đủ tính chất ưu việt của CSTN và PP. Tuy nhiên, độ tương hợp pha, độ bền môi trường của CSTN và PP kém, nên việc tìm ra hợp chất làm tăng độ bền thời tiết, độ tương hợp pha giữa CSTN và PP là cần thiết. Santopren (SAN) một sản phẩm thương mại của Đức có thành phần chủ yếu là EPDM và PP được xem là phù hợp trong vai trò là tác nhân tương hợp pha cho CSTN và PP [5]. Trong bài viết này, chúng tôi trình bày những khảo sát về ảnh hưởng của hàm lượng SAN đến tính chất vật liệu polyme blend từ CSTN và PP với chất khơi mào Dicumyl peoxit (DCP) bằng phương pháp trộn chảy [3, 4].

II - PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

1. Hóa chất

- Cao su tự nhiên của Việt Nam loại SVR-5L.
- PP isotactic 7350 của Đức, chỉ số isotactic là 97%, độ tinh thể hóa 65%, nhiệt độ nóng chảy 163°C.
- Santopren (SAN) 103-40 dạng thương phẩm của Đức.
- Dicumyl peoxit (DCP) có hàm lượng oxi hoạt hóa là 5,9%, thời gian bán huỷ ở 177°C là 1 phút.

2. Thiết bị

- Máy trộn kín Haake (Đức), Viện Kỹ thuật Nhiệt đới;
- Máy ép thủy lực có gia nhiệt Toyoseiki (Nhật Bản), Viện Kỹ thuật Nhiệt đới;
- Tủ thử nghiệm khí hậu gia tốc UVcon (Mỹ), Viện Kỹ thuật Nhiệt đới;
- Thiết bị đo tính năng cơ lý đa năng Zwick (Đức), Viện Kỹ thuật Nhiệt đới;

- Thiết bị Phân tích nhiệt TGA-Shimadzu 50H (Nhật Bản), Viện Hóa học.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Chế tạo vật liệu polyme blend CSTN/PP/SAN

Vật liệu được đưa vào khoang trộn của máy Haake ở nhiệt độ 170°C với tốc độ quay của trục trộn là 70 vòng/phút, sau 2 phút thì cho tiếp DCP vào và duy trì phản ứng ở điều kiện này trong 6 phút. Do cấu tạo của thiết bị trộn mà có thể tạo ra lực xé cần thiết để kết hợp tương tác vật lý và hóa học xảy ra đồng thời ngay trong quá trình

trộn nóng chảy. Diễn biến của quá trình phản ứng được quan sát trực tiếp qua sự thay đổi độ nhớt của hỗn hợp trộn. Kết thúc quá trình trộn chảy, sản phẩm được lấy ra khỏi khoang trộn và được ép tạo tấm trên máy ép thủy lực TOYOSEIKY và tạo mẫu đo cơ lý. Nhờ tác nhân khơi mào DCP đã xảy ra phản ứng ghép mạch theo cơ chế gốc được mô tả ở sơ đồ 1 [4].

2. Kết quả khảo sát độ bền cơ lý

Mẫu được đo trên thiết bị đa năng Zwick Z2.5 theo tiêu chuẩn DIN 53505 với tốc độ kéo mẫu 100 mm/phút, lực kẹp mẫu 1kN, mỗi kết quả ghi trong bảng 1 được lấy trung bình từ 5 lần đo.

Bảng 1: Ảnh hưởng của hàm lượng SAN đến tính chất cơ lý của vật liệu polyme blend

TT	Thành phần (% khối lượng)	Kí hiệu mẫu	Độ bền kéo đứt σ , MPa	Độ dãn kéo đứt ϵ , %
1	50PP/50CSTN+0,5DCP	M1	15,79	535,92
2	45PP/50CSTN/5SAN+0,5DCP	M2	17,85	527,24
3	40PP/50CSTN/10SAN+0,5DCP	M3	19,27	520,34
4	35PP/50CSTN/15SAN+0,5DCP	M4	18,25	518,56
5	30PP/50CSTN/20SAN+0,5DCP	M5	17,24	517,51

Kết quả bảng 1 cho thấy, với sự có mặt của SAN thì độ bền kéo đứt của vật liệu tăng lên rõ rệt. Độ bền kéo đứt đạt giá trị cực đại là 19,27 MPa với hàm lượng SAN là 10%, trong khi đó độ dãn kéo đứt giảm không đáng kể từ 535% xuống còn 520%. Như vậy, sự có mặt của SAN có tác dụng làm tăng độ tương hợp pha, tăng liên kết hóa học giữa CSTN và PP dẫn đến độ bền kéo đứt của vật liệu được cải thiện [1]. Nhưng nếu tiếp tục tăng hàm lượng SAN lên trên 10% thì độ bền kéo đứt không những không tăng mà còn có xu hướng giảm đi. Điều này có thể được giải thích rằng, độ tương hợp của SAN chỉ đến một giới hạn nhất định, nếu tăng hàm lượng SAN lên quá giới hạn cho phép (trên 10%) thì khi đó độ tương hợp giảm, làm cho cấu trúc pha của vật liệu kém dẫn đến tính chất vật liệu giảm đi. Từ đó cho thấy, với hàm lượng SAN tối ưu là 10% cho tính chất vật liệu đạt kết

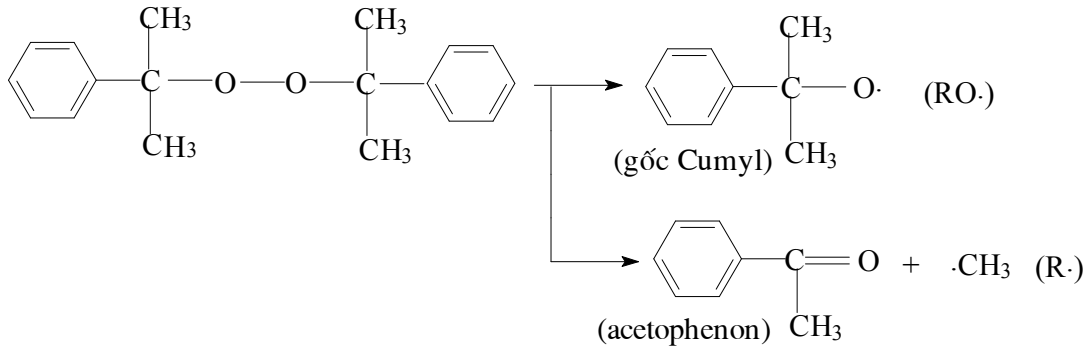
quả cao nhất.

Các mẫu thử nghiệm được đặt trong tủ thử nghiệm thời tiết gia tốc của Mỹ theo tiêu chuẩn ASTM D4587-95 với chế độ thử nghiệm theo chu kỳ, mỗi chu kỳ 12 giờ gồm 8 giờ bức xạ tử ngoại ở 70°C và 4 giờ ngưng hơi ẩm ở 50°C. Sau 2, 4 và 6 chu kỳ thử nghiệm các mẫu được đo kiểm tra các tính chất cơ lý. Bảng dưới đây tổng hợp các chỉ tiêu cơ lý (độ bền kéo đứt, độ dãn kéo đứt) của vật liệu sau thử nghiệm gia tốc được tính theo tỷ lệ % so với kết quả đo ban đầu theo công thức:

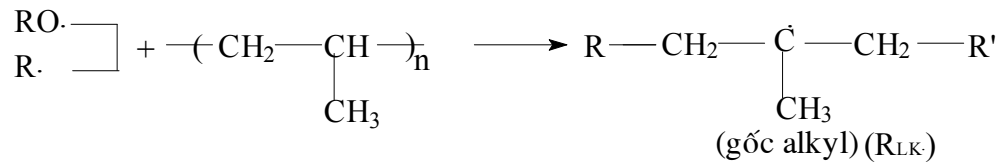
$$\%TC = \frac{TC(tn)}{TC(bđ)} \times 100\%$$

Trong đó: TC là độ bền kéo đứt, độ dãn kéo đứt; TC(tn) là độ bền kéo đứt, độ dãn kéo đứt sau thử nghiệm; TC (bđ) là độ bền kéo đứt, độ dãn kéo đứt ban đầu.

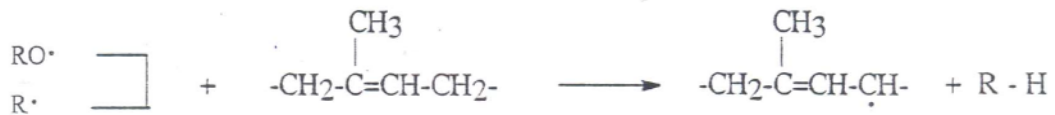
*Cơ chế tạo gốc trên phân tử DCP:



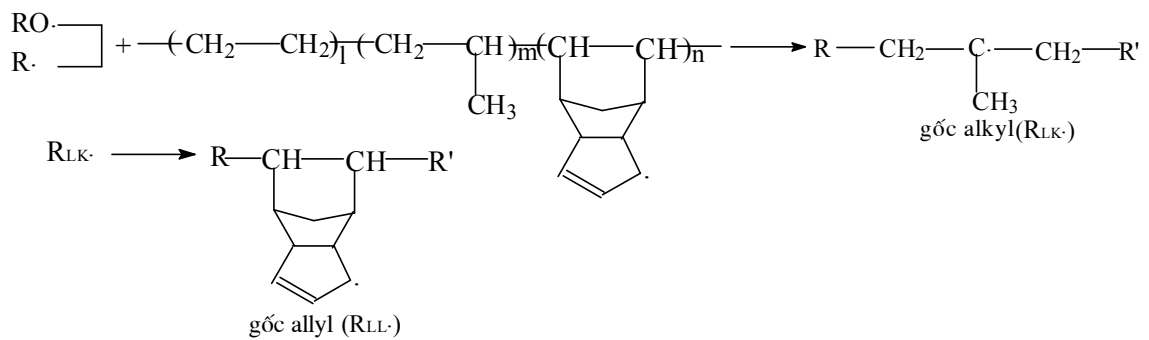
*Cơ chế tạo gốc trên phân tử PP:



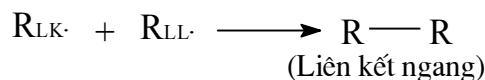
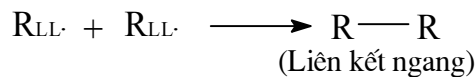
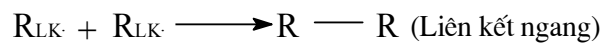
*Cơ chế tạo gốc trên phân tử CSTN:



*Cơ chế tạo gốc trên phân tử EPDM



*Cơ chế ghép mạch:



Sơ đồ 1: Cơ chế ghép mạch trên ranh giới pha

3. Kết quả thử nghiệm khí hậu gia tốc

Bảng 2: Kết quả đo tính chất cơ lý của vật liệu sau thử nghiệm gia tốc

TT	Kí hiệu mẫu	2 chu kỳ		4 chu kỳ		6 chu kỳ	
		% σ	% ϵ	% σ	% ϵ	% σ	% ϵ
1	M1	85	80,2	77	75,7	71,9	70,6
2	M2	91,24	90,6	89,5	84,2	85,12	79,4
3	M3	92,7	91,5	90,6	85,4	86,34	80,1
4	M4	89,8	81	87,01	78,2	84,4	74,7
5	M5	88,6	79,7	88,3	75,9	83,25	72,9

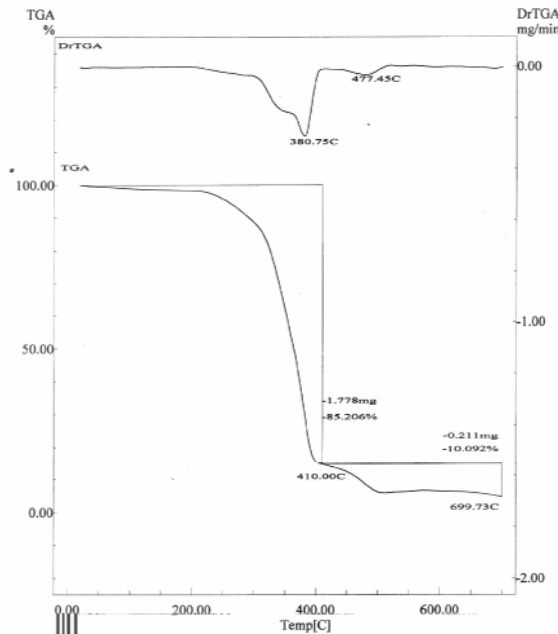
Từ kết quả ở bảng 2 cho thấy, sau 72 giờ thử nghiệm gia tốc độ bền cơ lý của vật liệu polyme blend có mặt SAN thay đổi không đáng kể. Đặc biệt mẫu có hàm lượng SAN 10% sau 72 giờ thử nghiệm độ bền kéo đứt đạt 86,34% so với ban đầu.

4. Kết quả phân tích nhiệt TGA

Phân tích sự biến đổi khối lượng theo nhiệt độ (TGA) các mẫu vật liệu được tiến hành theo điều kiện nhiệt độ từ 20 - 700°C, tốc độ tăng nhiệt độ là 10°C/phút và môi trường đo là nitơ. Kết quả đo TGA của mẫu vật liệu polyme blend

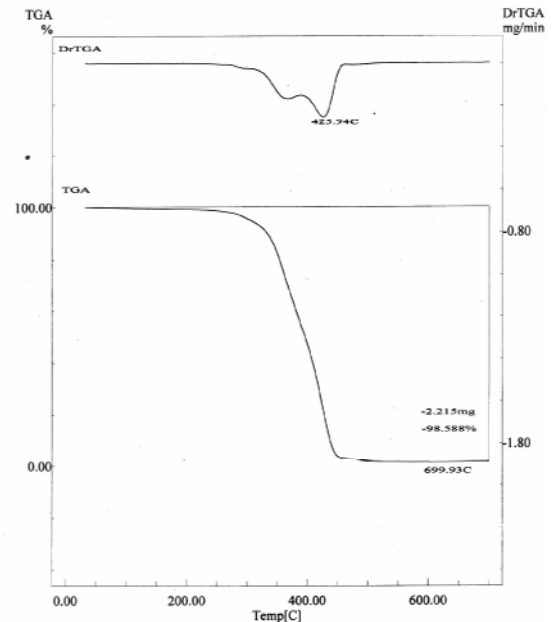
CSTN/PP/0,5%DCP không có và có 10%SAN được biểu diễn trên các hình 1 và 2. Trên hình 1 cho thấy vật liệu polyme blend không có SAN có nhiệt độ bắt đầu phân hủy (T_b) khoảng 200°C, nhiệt độ phân hủy cực đại (T_{max}) là 380,94°C và ở 410°C trọng lượng mẫu mất đi tới 85,20% . Trong khi đó với mẫu vật liệu có 10%SAN có T_b khoảng 250°C, T_{max} là ở 425°C và trọng lượng mẫu mất đi tại 410°C chỉ khoảng 50%. Điều này chứng tỏ sự có mặt của SAN có tác dụng tương hợp pha, làm tăng liên kết pha giữa CSTN và PP, làm cho độ bền nhiệt của vật liệu polyme blend tăng lên.

Thermal Analysis Data



Hình 1: Giảm đồ TGA của vật liệu polyme blend CSTN/PP/0,5%DCP

Thermal Analysis Data



Hình 2: Giảm đồ TGA polyme blend CSTN/PP/10%SAN/0,5%DCP

IV - KẾT LUẬN

Từ các kết quả thực nghiệm, chúng tôi có những nhận xét sau:

1. Đã chế tạo được vật liệu polyme blend ba thành phần gồm cao su tự nhiên, polypropylen và Santopren với chất khơi mào dicumyl peoxit.

2. Hàm lượng santopren tối ưu là 10% để thu được polyme blend ba thành phần nêu trên có độ bền kéo đứt cao nhất và đạt 19,27 MPa.

3. Các kết quả đo tính chất cơ lý trước và sau khi thử nghiệm gia tốc cho thấy vật liệu polyme blend với sự có mặt của SAN có độ bền thời tiết tốt hơn so với các mẫu không có SAN.

4. Kết quả phân tích nhiệt TGA cho thấy vật liệu polyme blend với sự có mặt của SAN có độ bền nhiệt tới 250°C và bị phân huỷ nhiệt chậm hơn so với các mẫu không có SAN.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. C. Koning, M. Van Duin, C. Pagnoulle, R. Jerome. *Prog. Polym. Sci.*, 23 (4), P. 707 - 757 (1998).
2. D'Orazio, C. Mancarella, E. Martucelli, G. Sticotti, G. Cecchin. *Journal of Applied Polymer Science*, 72, P. 701 - 719 (1999).
3. Jurgen Glockler. EPDM- based TPVs- The Ideal Materials for Automotive Weatherseals, *Advanced Elastomer Systems NV/SA*, Avenue de Bâle, 11140 Brussels, Belgium, P. 1 - 10 (2000).
4. T. Yamazaki, T. Seguchi. *J. Polym. Sci, part A*, 38, P. 3383 - 3389 (2000).
5. Halimatuddahlia, H. Ismail, and H. Md. Akil. *Polymer- Plastics Technology and Engineering*, 44, P. 1217 - 1234 (2005).