

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO ĐẾN TÍNH CHẤT VẬT LIỆU CAO SU BLEND CSTN/NBR/CSE-50

Tán Văn Hậu

Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm TP.HCM

Email: *hautv@hufi.edu.vn*

Ngày nhận bài: 08/6/2020; Ngày chấp nhận đăng: 06/01/2021

TÓM TẮT

Cao su blend CSTN/NBR/CSE-50 đã được chế tạo thành công bằng các phương pháp khác nhau. Các đặc tính cơ lý của các hệ vật liệu đã được khảo sát. Kết quả đạt được cho thấy quy trình hỗn luyện chế tạo cao su ảnh hưởng tới sự tương tác vật lý giữa các pha nguyên liệu, dẫn tới sự khác nhau về giá trị mô men cực đại và tổng năng lượng trộn hợp. Hơn nữa, phương pháp chế tạo khác nhau dẫn tới sự khác nhau về các tính chất như độ bền kéo và độ trương của hệ vật liệu cao su. Việc sử dụng các phương pháp chế tạo khác nhau đem lại các tính chất mới cho các hệ vật liệu cao su tổng hợp, qua đó cho phép tính đa dạng trong ứng dụng thực tế của vật liệu cao su blend.

Từ khóa: Cao su, blend, nitril, cao su thiên nhiên, epoxy hóa.

1. MỞ ĐẦU

Cao su thiên nhiên (CSTN) là một trong những sản phẩm kinh tế quan trọng của Việt Nam, nhưng lượng CSTN thu hoạch được lại chủ yếu là xuất khẩu thô vì công nghiệp chế biến cao su trong nước còn nhiều hạn chế. Mặc dù CSTN cân bằng rất tốt các tính chất vật lý như độ bền cơ học, bền môi và giảm rung, nhưng đa số ứng dụng của CSTN bị giới hạn do tính ổn định thấp đối với nhiệt, khí oxy, ánh sáng và có khả năng hòa tan cao trong đa số các loại dung môi ưa nước và kỵ nước. Người ta đã dùng các biện pháp biến tính hóa học CSTN nhằm mở rộng khả năng, phạm vi ứng dụng và nâng cao giá trị sử dụng của các sản phẩm cao su thiên nhiên. Trong số đó, biến đổi hóa học thành công nhất là epoxy hoá cao su thiên nhiên, bằng cách gắn nguyên tử oxy vào liên kết C=C. Cao su thiên nhiên epoxy hoá (CSE) có tính chất kháng dầu, chống thấm khí và đặc tính giảm rung tương tự như một số loại cao su đặc biệt. Ví dụ CSE-50, CSE có chứa 50% mol nhóm epoxy, có tính kháng dầu có thể so sánh với cao su nitril với hàm lượng nitril trung bình và tính chất chống thấm khí tương tự như cao su butyl. Ứng dụng của CSE là các sản phẩm cao su kỹ thuật, gioăng phốt chịu dầu, ta lông lốp xe. CSE có tính chất kết dính tốt và có thể trộn hợp với các vật liệu polyme khác để tạo ra hệ vật liệu CSTN blend với những tính năng vượt trội [1-4].

Cao su nitrile hay cao su NBR, tên gốc: nitrile-butadiene rubber, hay cao su tổng hợp chịu dầu, được sản xuất từ một chất đồng đẳng của acrylonitrile và butadien. Dùng trong ống dẫn nhiên liệu, sản xuất các loại gioăng, trục cao su và các sản phẩm khác mà tính chịu dầu là yêu cầu cần thiết đối với vật liệu. Ngoài khả năng kháng dầu, dầu mỏ và hydrocarbon thơm, NBR còn có khả năng chống dầu thực vật và nhiều loại axit. Nó cũng có tính kéo giãn tốt, cũng như khả năng đàn hồi đối với lực căng và lực nén [5-6].

Thực tế ở nước ta, vấn đề nghiên cứu cao su blend mới chỉ được quan tâm từ đầu những năm 90 của thế kỷ trước, nhưng lĩnh vực này đang có cơ hội phát triển. Theo các chuyên gia

trong ngành, việc phát triển nghiên cứu chế tạo và ứng dụng cao su blend là nhằm vào mục tiêu sản xuất các sản phẩm cao su kỹ thuật từ loại vật liệu này trên cơ sở sử dụng CSTN theo hướng cải thiện các tính năng cơ lý, kỹ thuật của vật liệu và áp dụng công nghệ chế tạo các sản phẩm cao su kỹ thuật với giá thành hợp lý để mở rộng phạm vi ứng dụng nguồn CSTN sẵn có trong nước [7-12].

Trong nghiên cứu này, các phương pháp chế tạo CSTN khác nhau được sử dụng để tổng hợp hệ cao su blend CSTN/NBR/CSE-50. Các tính chất cơ lý của các hệ vật liệu cao su blend cũng được khảo sát và đánh giá.

2. NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu

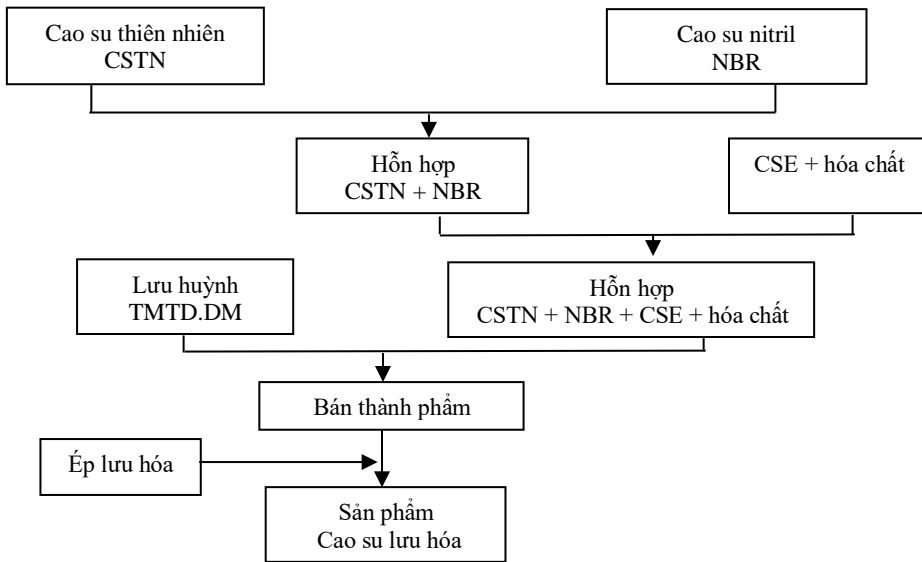
CSTN loại SVR 3L (Công ty TNHH MTV Cao su Phú Riềng - Bình Phước - Việt Nam); NBR loại KNB 35L với hàm lượng nhóm acrylonitril 34% (hãng Kumho - Hàn Quốc); CSE-50 (Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự - Bộ Quốc phòng, Việt Nam) là loại cao su có tính chất kháng dầu, chống thấm khí và đặc tính giảm rung tương tự như một số loại cao su đặc biệt. Các chất độn, hoá chất phụ gia và dung môi cần thiết. Dầu nhớt động cơ loại SAE 30 của hãng Caltex Delo Silver với thành phần 87% dầu gốc, chất tẩy rửa 2%, chất phân tán không tro 5%, kẽm diantyl dithiophotphat 2%, phụ gia chống oxy hóa và chống mài mòn 1%, chất biến tính ma sát 2%, chất hạ điểm đông đặc 1%, chất ức chế tạo bọt 5 ppm.

2.2. Phương pháp thực nghiệm

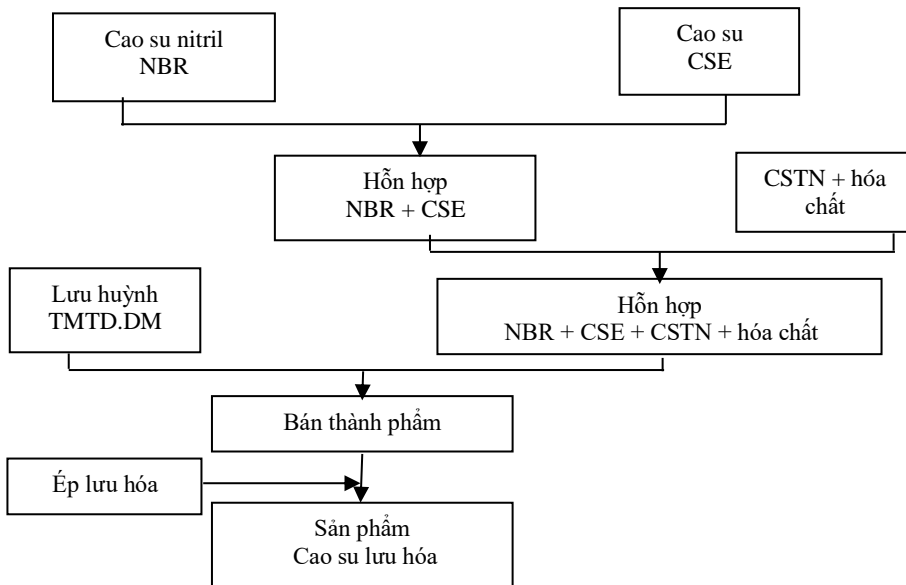
Vật liệu cao su blend CSTN/NBR/CSE-50 với thành phần được mô tả trong Bảng 1 và được nghiên cứu chế tạo theo 3 quy trình khác nhau (Hình 1, 2 và 3). Các máy cán, ép, cắt mẫu, trộn được sử dụng để chế tạo vật liệu cao su blend.

Bảng 1. Đơn pha chế tạo cao su blend CSTN/NBR/CSE-50

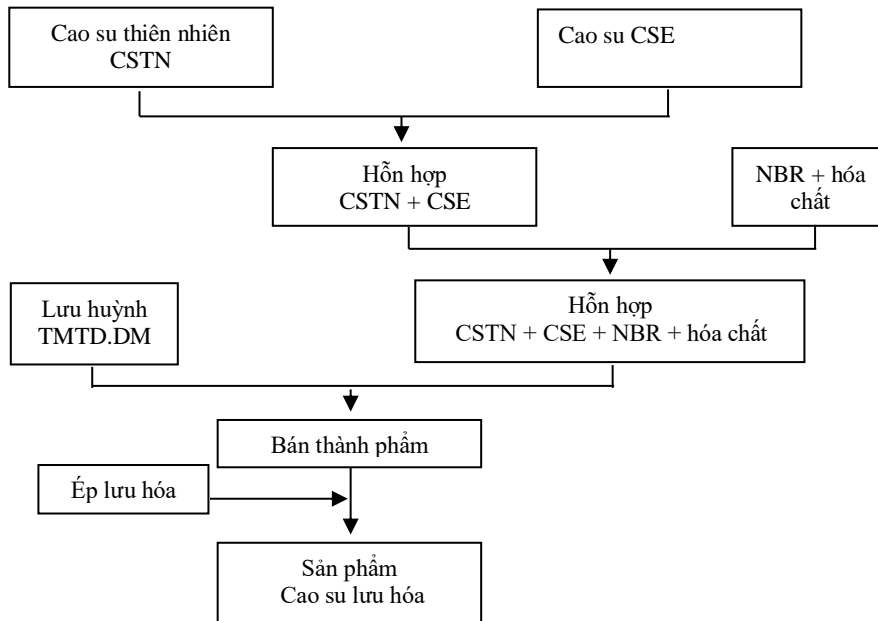
STT	Hoá chất	Phần khối lượng	STT	Hoá chất	Phần khối lượng
1	CSTN	80	6	Phòng lão RD	1
2	NBR	20	7	TMTD	0,8
3	CSE-50	3	8	DM	1,2
4	Axit stearic	2	9	Lưu huỳnh	2,5
5	Kẽm oxit	5			



Hình 1. Sơ đồ khối chế tạo mẫu blend CSTN/NBR/CSE-50 theo quy trình 1.



Hình 2. Sơ đồ khối chế tạo mẫu blend CSTN/NBR/CSE-50 theo quy trình 2.



Hình 3. Sơ đồ khối chế tạo mẫu blend (CSTN/NBR)/CSE-50 theo quy trình 3

2.3. Phương pháp xác định tính chất, cấu trúc cao su blend

2.3.1. Phương pháp xác định độ giãn dài khi đứt của cao su

Độ giãn dài khi đứt là độ giãn khi kéo trên chiều dài thử tại điểm đứt. Các tiêu chuẩn về mẫu đo và phép đo giống như phương pháp xác định độ bền kéo đứt (theo TCVN 4509 : 2006) trên máy đo cơ lý vạn năng INSTRON 5582 100kN (Mỹ).

Độ giãn dài khi đứt (E_b) được tính theo công thức sau:

$$E_b = \frac{l_1 - l_0}{l_0} \times 100\%$$

Trong đó:

l_0 là độ dài giữa hai điểm được đánh dấu trên mẫu trước khi kéo (mm)

l_1 là chiều dài giữa hai điểm đánh dấu trên mẫu ngay khi đứt (mm)

Kết quả được tính trung bình từ 5 mẫu đo.

2.3.2. Phương pháp xác định độ trương của cao su trong dung môi

Độ trương của cao su blend trong một số môi trường dầu nhờn được thực hiện theo tiêu chuẩn TCVN 2752 : 2008 hoặc theo tiêu chuẩn ISO 1817 - 2005. Nguyên tắc của phương pháp là xác định sự thay đổi về khối lượng, thay đổi về thể tích hoặc thay đổi về các kích thước, diện tích bề mặt của mẫu cao su blend trước và sau khi ngâm mẫu thử trong các môi trường dầu nhờn.

Phần trăm thay đổi khối lượng Δm (%) của cao su blend được tính theo công thức:

$$\Delta m = \frac{(m_1 - m_0)}{m_0} 100$$

Trong đó:

m_1 : Khối lượng mẫu sau khi ngâm (g)

m_0 : Khối lượng mẫu trước khi ngâm (g)

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

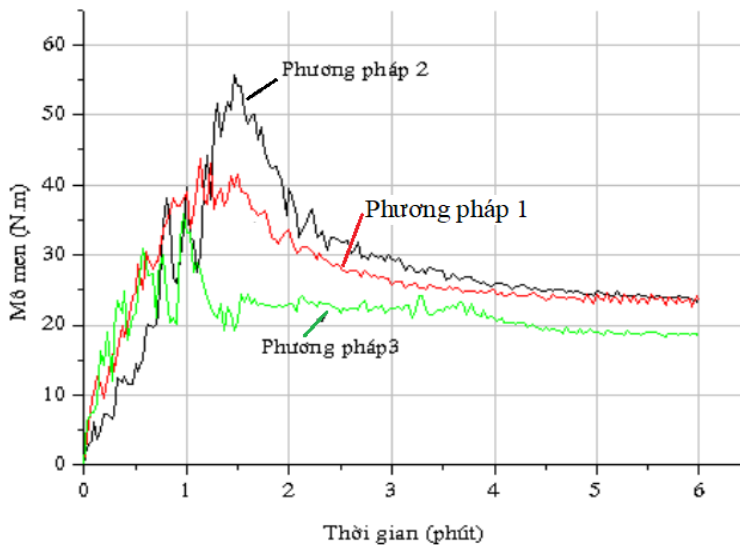
3.1. Ảnh hưởng quá trình hỗn luyện chế tạo cao su blend CSTN/NBR/CSE-50

Để nghiên cứu ảnh hưởng của phương pháp chế tạo đến tính chất của vật liệu, đã tiến hành chế tạo mẫu cao su blend với tỷ lệ CSTN/NBR/CSE-50 bằng 3 phương pháp theo các quy trình 1, 2 và 3. Các quá trình chế tạo mẫu được ghi lại bằng phần mềm Brabender mixer program của máy trộn kín Brabender. Mô men xoắn của các quá trình trộn các mẫu được thể hiện trên đồ thị (Hình 4). Năng lượng trộn hợp và mô men xoắn cực đại cũng đã được phần mềm chuyên dụng tính toán cho các giá trị được thể hiện trong Bảng 2.

Bảng 2. Năng lượng và mô men xoắn cực đại trong quá trình hỗn luyện cao su blend

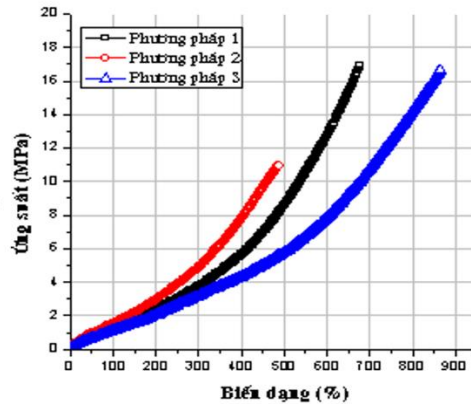
Phương pháp chế tạo	Năng lượng kNm/kg	Mô men xoắn (Nm)
Phương pháp 1	678,4	44,5
Phương pháp 2	892,6	54,9
Phương pháp 3	528,0	36,2

Bảng 2 cho thấy mô men cực đại và tổng năng lượng trộn hợp của quá trình hỗn luyện theo các quy trình hỗn luyện có sự khác biệt tương đối lớn. Khi chế tạo theo phương pháp 2 mô men cực đại là 54,9 Nm và mẫu ở phương pháp 3 là 36,2 Nm chênh lệch mô men cực đại giữa các quy trình lên tới khoảng 34%. Sự khác biệt này cho thấy rằng khi thay đổi quy trình hỗn luyện tương tác vật lý giữa các pha cao su cũng thay đổi theo.



Hình 4. Mô men xoắn quá trình hỗn luyện hỗn hợp cao su blend CSTN/NBR/CSE-50

3.2. Ảnh hưởng của phương pháp chế tạo đến tính chất cơ học của cao su blend



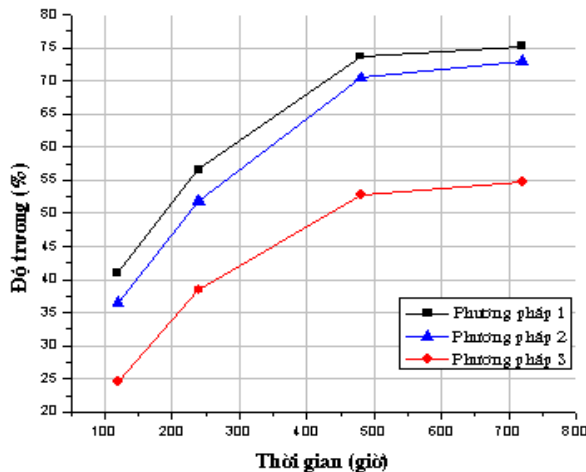
Hình 5. Đường cong ứng suất – độ giãn dài của cao subblend CSTN/NBR/CSE-50

Kết quả đo độ bền kéo đứt của các mẫu chế tạo theo ba quy trình được mô tả trên Hình 5. Có thể nhận thấy: mẫu chế tạo theo phương pháp 1 có độ bền kéo tốt nhất, sau đó là đến mẫu chế tạo theo phương pháp 3, và kém nhất là mẫu chế tạo theo phương pháp 2. Còn độ bền xé của mẫu chế tạo theo phương pháp 3 là tốt nhất, sau đó đến mẫu chế tạo theo phương pháp 1, tiếp đến là mẫu của phương pháp 2.

3.3. Ảnh hưởng của phương pháp chế tạo đến độ trương của cao su blend CSTN/NBR/CSE-50 trong dầu nhờn

Độ trương trong dầu nhờn của cao su blend CSTN/NBR/CSE50 được thể hiện trong Hình 6, với thời gian 120; 240; 480 và 720 giờ. Kết quả cho thấy, độ trương của các mẫu cao su blend tăng nhanh ở giai đoạn đầu khoảng từ 120 đến 480 giờ và tăng chậm từ khoảng 480 đến 720 giờ. Ở thời điểm 720 giờ được xem là các mẫu cao su đã trương bão hoà.

Như vậy, các cao su blend được chế tạo theo các phương pháp khác nhau thì có độ trương trong dầu nhờn cũng khác nhau. Cụ thể từ đồ thị (Hình 6), nhận thấy độ trương của mẫu được chế tạo theo phương pháp 3 là thấp hơn cả 55,12%, cao nhất là độ trương của mẫu chế tạo theo phương pháp 1 đạt 75,26%. Như vậy, khi chế tạo cao su blend bằng các phương pháp khác nhau cũng đem lại khả năng chịu dầu khác nhau.



Hình 6. Độ trương của mẫu cao subblend CSTN/NBR/CSE-50 trong dầu nhờn

4. KẾT LUẬN

Các hệ vật liệu cao su blend CSTN/NBR/CSE-50 đã được chế tạo bằng các quy trình phối trộn, tổng hợp khác nhau. Các đánh giá cho thấy yếu tố công nghệ có ảnh hưởng lớn đến tính chất cơ lý của hệ cao su blend chế tạo, qua đó mang lại các giá trị đa dạng trong ứng dụng. Một số kết quả cụ thể như sau:

Mẫu chế tạo theo phương pháp 1 có độ bền kéo tốt nhất, sau đó là đến mẫu chế tạo theo phương pháp 3 và kém nhất là mẫu chế tạo theo phương pháp 2.

Mẫu 1 có tính chất cơ học của blend đạt giá trị cực đại khi hàm lượng CSE-50 đạt 5 PKL, tại đó độ bền kéo đứt của cao su blend đạt 18,6 MPa.

Độ trương trong dầu nhờn của cao su blend CSTN/NBR/CSE50 được thể hiện trong Hình 6, với thời gian 120; 240; 480 và 720 giờ. Kết quả cho thấy, độ trương của các mẫu cao su blend tăng nhanh ở giai đoạn đầu khoảng từ 120 đến 480 giờ và tăng chậm từ khoảng 480 đến 720 giờ. Ở thời điểm 720 giờ được xem là các mẫu cao su đã trương bão hoà.

Các cao su blend chế tạo theo các phương pháp khác nhau thì có độ trương trong dầu nhờn cũng khác nhau. Độ trương cao nhất đạt 75,26% cho mẫu chế tạo với phương pháp 1. Với hàm lượng 5PKL CSE-50 đã tạo nên hệ blend CSTN/NBR/CSE-50 với tính chất cơ học và khả năng chịu dầu tốt của vật liệu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Việt Bắc - Nghiên cứu, chế biến và sử dụng vật liệu cao su ở Việt Nam, 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 (2008) 45-48
2. Lê Thị Mỹ Hạnh, Trần Thị Thanh Vân - Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng santopren đến tính chất của vật liệu polyme blend trên cơ sở cao su thiên nhiên/polypropylen/santopren, Tạp chí Hoá học **45** (2) (2007) 142-146.
3. Lê Xuân Hiền - Biến đổi hóa học cao su thiên nhiên và ứng dụng, Nhà xuất bản Khoa học Tự nhiên và Công nghệ (2011).
4. Chu Chiến Hữu, Nguyễn Việt Bắc - Nghiên cứu blend trên cơ sở nhựa PVC và cao su tự nhiên epoxy hóa có 50% nhóm epoxy, Tạp chí Hóa học **39** (4B) (2001) 69-73.
5. Elhamouly S.H., Masoud M.A., Kandil A.M. - Influences of accelerators on the structures & properties of nitrile butadiene rubber, Modern Applied Science **4** (4) (2010) 47-61.
6. Noriman N.Z., Ismail H., Rashid A.A. - Characterization of styrene butadiene rubber/recycled acrylonitrile-butadiene rubber (SBR/NBRr) blends: The effects of epoxydized natural rubber (ENR-50) as a compatibilizer, Polymer Testing **29** (2) (2010) 200-208.
7. Đỗ Quang Kháng - Cao su - Cao su blend và ứng dụng, Nhà xuất bản Khoa học Tự nhiên và Công nghệ (2012) 57-63.
8. Nguyễn Văn Khôi, Đỗ Quang Kháng - Maleic hóa cao su tự nhiên crep và cắt mạch, Tạp chí Khoa học và Công nghệ **35** (6) (1997) tr.27.
9. Trần Kim Liên - Nghiên cứu chế tạo vật liệu cao su blend bền môi trường và dầu mỡ, Luận án Tiến sĩ Hoá học, Hà Nội (2012) 131-132.
10. Hoàng Nam - Hoàn thiện công nghệ chế tạo một số sản phẩm cao su kỹ thuật, (khe co dãn cao su cốt bản thép cho cầu đường bộ và gioăng kính nhà cao tầng), Báo cáo tổng

kết dự án sản xuất thử nghiệm cấp Nhà nước, mã số: KC.02 DA 06/06-10, Hà Nội (2010) 155-168.

11. Trần Hải Ninh, Hoàng Hải Hiền, Hoàng Huy Đông - Nghiên cứu chế tạo blend cao su thiên/Cao su thiên nhiên epoxy hóa, Tạp chí Hóa học **51** (6ABC) (2013) 82-287.
12. Đỗ Quang Kháng, Lương Như Hải, Trần Kim Liên, Phạm Quang Huy, Phạm Anh Dũng, Nguyễn Mạnh Cường - Một số kết quả nghiên cứu chế tạo và ứng dụng vật liệu blend, Tạp chí Hóa học **48** (4A) (2010) 370-375.

ABSTRACT

EVALUATION OF PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF BLEND RUBBER CSTN/NBR/CSE-50

Tan Van Hau

Ho Chi Minh City University of Food Industry

Email: *hautv@hufi.edu.vn*

Rubber blend CSTN/NBR/CSE-50 has been successfully manufactured by various methods. The physical-mechanical properties of the synthetic systems were investigated. The results show that the rubber-mixing blending process affects the physical interaction between the starting material phases, resulting in differences in maximum torque value and mixing energy. Moreover, different fabrication methods lead to differences in properties such as tensile strength, tear strength, and swell of rubber material systems. The use of different fabrication methods gives new properties to the synthetic rubber material systems, thereby allowing for a variety of practical applications of the blend rubber materials.

Keywords: Blended rubbers, NBR, natural rubber, epoxydized natural rubber.