NGHIÊN CỨU CẢI THIỆN TÍNH CHẤT CƠ LÝ CỦA HỖN HỢP CAO SU THIÊN NHIÊN VÀ POLYPROPYLEN
1. Trường hợp sử dụng DCP, CPP, PEG và DOP

Phan Thanh Bình
Khoa Công nghệ vật liệu, trường Đại Học Bách Khoa – ĐHQG-HCM
(Bài nhận ngày 14 tháng 11 năm 2003)

TÓM TẮT: Nhằm cải thiện khả năng tương hợp khi hình thành hỗn hợp cao su thiên nhiên và poly propylen (NR-PP), các hợp chất Dicumyl Peroxide (DCP), PolyPropylene Clor Hóa (CPP), PolyEthylene Glycole (PEG), Diocthyl Phtalate (DOP) đã được sử dụng như những chất phụ gia trợ tương hợp. Các kết quả nghiên cứu trên tính chất cơ lý của hỗn hợp tạo thành đã chỉ ra việc sử dụng peroxide (DCP) có hiệu quả tốt nhất nhằm cải thiện tính năng cơ lý của blends NR-PP trong số các hợp chất đã sử dụng.

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Nhằm cải thiện tính chất cơ lý của hỗn hợp polymer, nhiều phương pháp được đề nghị, phổ biến vẫn là nghiên cứu sữ dụng các chất trợ tương hợp nhằm cải thiện tương tác liên diện giữa 2 pha polymer, tạo thành một hỗn hợp polymer đồng nhất. Chất trợ tương hợp là những hợp chất hóa học giữ vai trò trung gian có khả năng phân tán, tương tác cùng lúc với cả hai pha, hai polymer, hay tạo nên những liên kết lý, hóa cùng lúc với các mạch polyme thành phần, nhằm giảm năng lượng hoạt hóa cần thiết tạo thành hỗn hợp.

Đề tài nghiên cứu hổn hợp polymer NR/PP với các chất trợ tương hợp khác nhau : peroxide có thể tạo nên những liên kết ngang trực tiếp giữa các mạch polyme, DCP, hoặc là một copolyme trung gian, CPP, hoặc là những hợp chất gia công có khả năng làm mềm mạch giúp qúa trình khuếch tán các mạch polymer hiệu quả hơn : PEG, DOP.

II. THÍ NGHIỆM

Hỗn hợp nghiên cứu: PP/ NR ở các tỷ lệ trôn khác nhau (10/90; 20/80; 30/70; 40/60)

Chất trợ tương hợp	Hàm lương sử dụng (php)	*PP/NR*	*Nước sản xuất*
DCP	0,1 ÷ 0,5	40 – 10/60 –90	Đức (MERCK)
CPP	5 – 20	40 – 10/60 –90	Nhật
PEG	5 – 20	40 – 10/60 –90	
DOP	4 – 12	40 – 10/60 –90	

NR sử dụng trong đề tài là loại SVR 3L.

PP sử dụng có tính chất đặc trưng được trình bày trong bản sau:

Tên thương mại	Chỉ số chảy ASTM D1238 g/10 phút	Độ kéo căng khi oằn ASTM D638 N/mm^2	Độ chịu lực của khe rãnh DIN 53453 mJ/mm^2	Modul trượt DIN 53457 N/mm^2	Độ cứng chịu lõm DIN 53456 N/mm^2	Nhiệt độ biến dạng ASTM D648 ^0C
1126 NK	11	34	2.8	700	85	110

Thông số gia công : tốc độ quay của rotor 40 vòng / ph, nhiệt độ gia công 170oC, hệ số lấp đầy buồng trộn là 0,85, thời gian trộn là 10 ph cho mỗi mẻ trộn,
Hệ lưu hóa được đưa vào qua hỗn luyện trên máy cán 2 trục.
Đơn pha chế (tính theo 100% cao su):

Phụ gia	Hàm lượng
NR	Thay đổi
PP	Thay đổi
ZnO	5
Axit Stearic	2
MBT	0.8
TMTD	0.2
DPG	0.5
S	2.5
Phòng lão	1.5
Trợ tương hợp	Thay đổi

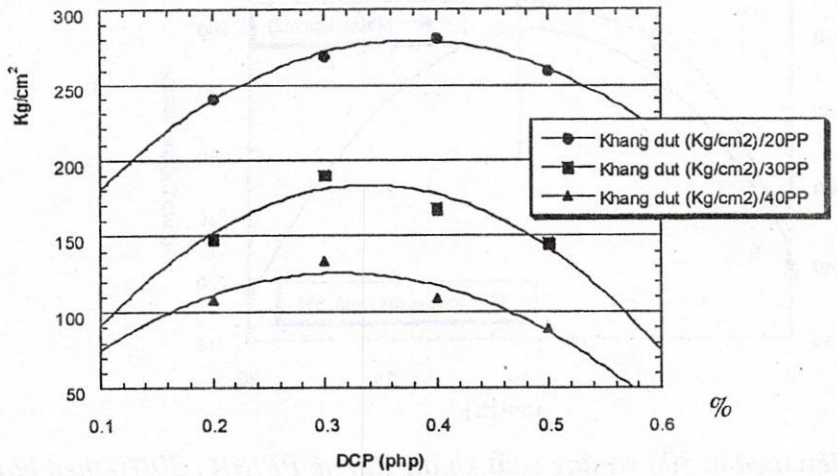
Các tính chất cơ lý khảo sát: mođun định giản, ứng suất kháng đứt, dãn dài đứt, kháng xé, độ cứng.

Các thí nghiệm được tiến hành tại Phòng thí nghiệm cao su, Khoa Công Nghệ Vật Liệu, Trường Đại Học Bách Khoa – ĐHQG TP HCM.

III. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

III.1 Dicumyl Peroxide (DCP)

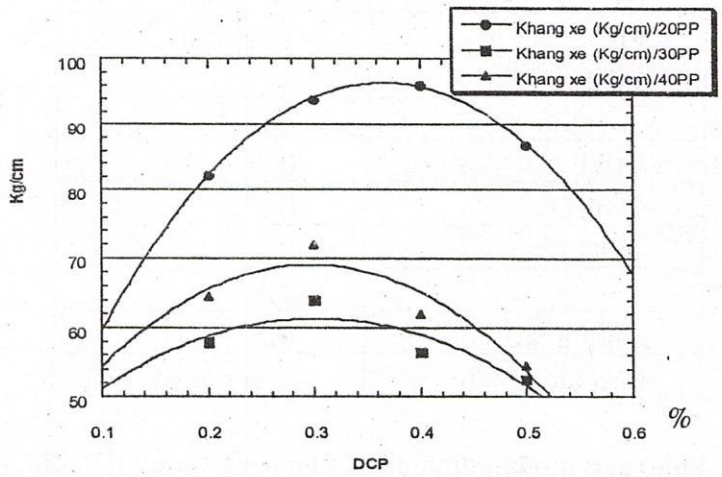
DCP chủ yếu là tạo nên các gốc tự do trên mạch phân tử có nối đôi (NR) và trên mạch PO (lấy đi một hidro trên nhóm methyle), những gốc tự do được hình thành sẽ tương tác nhau và tạo nên cầu nối liên diện cao su – nhựa.



***Đồ thị 1** : Ảnh hưởng của hàm lượng DCP (php) trên ứng suất kháng đứt của hỗn hợp PP/NR : 20/80; 30/70; 40/60.*

Theo kết quả thí nghiệm, khi hàm lượng DCP sử dụng tăng từ 0,2 đến 0,5% thì modun 100, ứng suất kháng đứt, lực kháng xé,.... , sẽ đi qua một cực đại ở khoảng 0,3 %. Hiệu ứng này càng rõ khi hàm lượng của PP nằm trong khoảng tỷ lệ từ 20/80 đến 40/60.

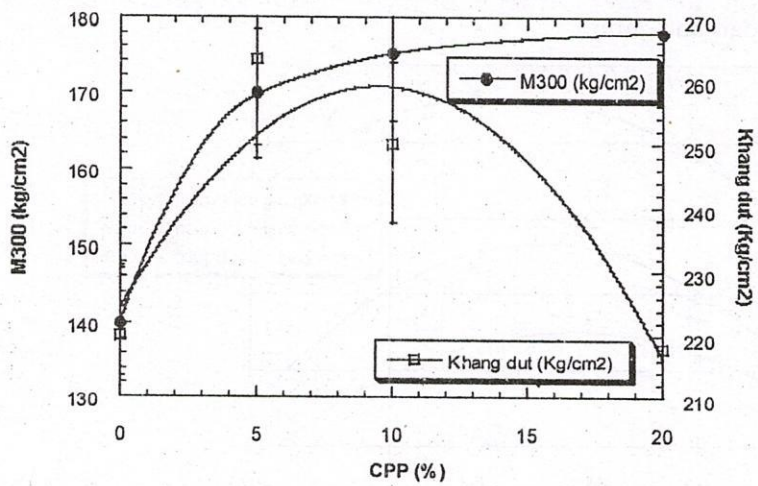
Khi hàm lượng DCP thấp, hiệu ứng của quá trình tạo nối ngang có thể hiện nhưng không rõ rệt. Ở hàm lượng DCP cao, các tính chất cơ lý của hỗn hợp giảm do peroxide tác kích làm đứt mạch phân tử polyme.



Đồ thị 2 : Ảnh hưởng của hàm lượng DCP (php) trên lực kháng xé của hỗn hợp PP/NR: 20/80; 30/70; 40/60.

III.2 Cloro Propylene (CPP)

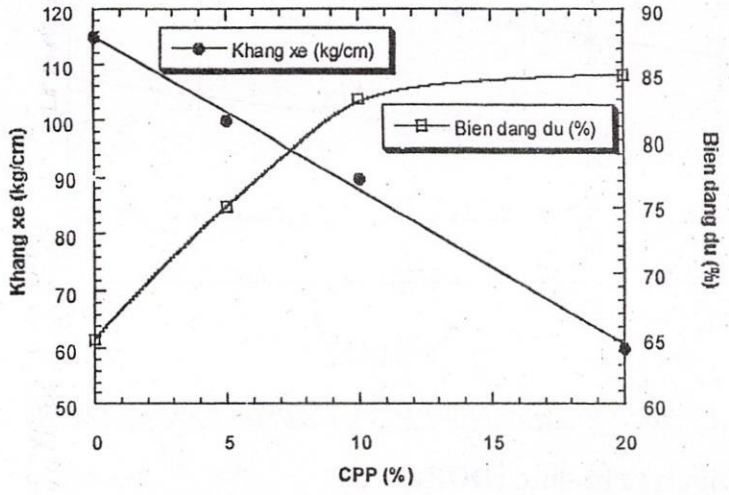
Chúng tôi sử dụng CPP như một chất trợ tương hợp cho hỗn hợp NR-PP. Trong thành phần polyme biến tính nhờ có thành phần mạch tương ứng với 1 trong 2 loại polyme tạo blend sẽ giúp cho việc tạo liên diện dễ dàng



Đồ thị 3 : Biến thiên modun 300 và ứng suất kháng đứt hệ PP/NR : 30/70 theo hàm lượng CPP.

Qua các kết quả khảo sát, khi hàm lượng sử dụng trong khoảng 5 – 10 %, CPP có khả năng làm tăng giá trị modun và lực kháng đứt của hỗn hợp NR-PP đến gần 20%, lúc này CPP đóng vai trò như là một chất tương hợp cho hỗn hợp polyme. Tuy nhiên khi hàm lượng CPP cao hơn 20% thì CPP tồn tại như một pha polymer thứ ba trong hỗn hợp và khả năng tăng cường, trợ tương hợp, bị giãm, kết quả các tính chất cơ lý giảm theo.

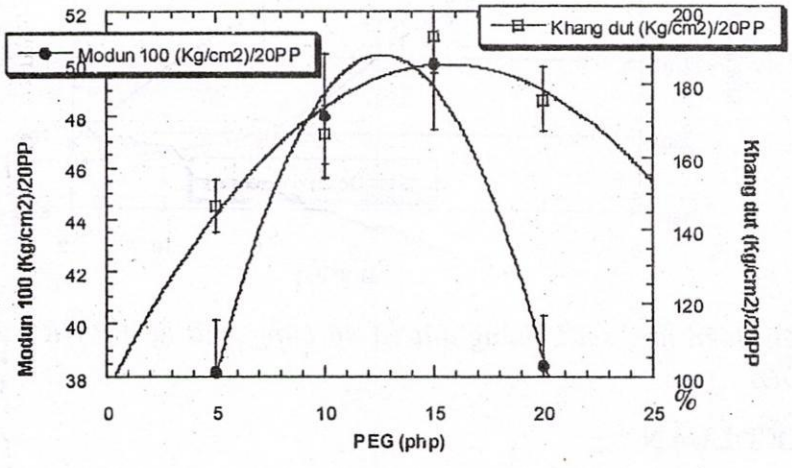
Tuy nhiên đối với lực kháng xé, biến dạng đứt, biến dạng dư của hỗn hợp, sự tham gia của CPP sẽ làm giảm các giá trị tương ứng. Điều này có thể giải thích do bản chất của CPP là nhựa nhiệt dẻo nên sự có mặt của CPP trong hỗn hợp, sẽ làm tăng các tính chất dẻo của hỗn hợp lên một cách tương ứng.



Đồ thị 4: *Biến thiên lực kháng xé và biến dạng dư sau khi đứt hệ NR/PP : 70/30 theo hàm lượng CPP.*

III.3 PolyEthylene Glycol (PEG)

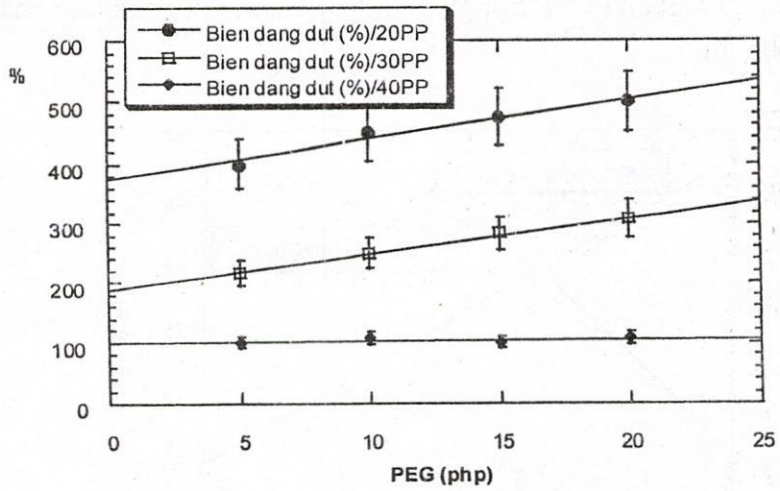
PEG đươc sử dụng trong NR như một chất trợ phân tán khi sử dụng chất độn, làm mềm pha polymer ; trong thí nghiệm trôn hợp polyme ngoài hai vai trò như trên, với khối lượng phân tử trung bình nhỏ (Mn ~ 4000), PEG có thể giữ vai trò một chất hóa dẻo nội, làm giảm liên kết nội phân tử của các pha, giúp cho quá trình phân tán, trộn hợp được tốt hơn.



Đồ thị 5 : *Biến thiên mođun 100 và ứng suất kháng đứt hệ PP/NR : 20/80 theo hàm lượng PEG*

Kết quả khảo sát cho thấy ở hàm lượng nhỏ (PEG < 10 %), PEG có ảnh hưởng đến việc phân tán các mạch polymer với nhau và giúp cho cải thiện mođun và ứng suất đứt (đồ thị 5), tuy nhiên giá trị cải thiện không nhiều (chỉ khoảng 10 – 15%). Do đóng vai trò chất hóa dẻo nên khi hàm lượng PEG > 10 php (> 10 php đối với mođun và > 15 php đối với ứng suất kháng đứt) các tính chất cơ lý của hỗn hợp đều giảm, do bị giảm lực liên kết phân tử, nhưng

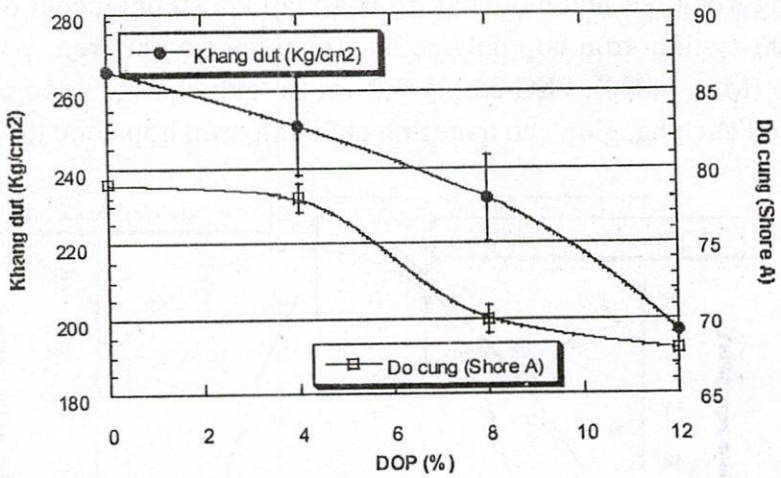
tăng độ dãn dài đứt, tăng khả năng chịu uốn gấp và giảm độ cứng sản phẩm lưu hóa (đồ thị 6).



Đồ thị 6 : Biến thiên độ dãn dài đứt đứt hệ PP/NR : 20/80; 30/70; 40/60 theo hàm lượng PEG.

III.4 Dioctyl Phtalate (DOP)

Thông thường DOP được sử dụngnhư một chất hóa dẽo ngoại, chủ yếu làm mềm các pha. Những kết quả thí nghiệm cho thấy DOP không có hiệu ứng trợ tương hợp cho hỗn hợp NR/PP. Khi hàm lượng DOP tăng, các tính chất cơ lý đều giảm (đồ thị 7) và rõ nhất là ảnh hưởng trên độ cứng hỗn hợp NR-PP lưu hóa.



Đồ thị 7: Biến thiên ứng suất kháng đứt và độ cứng đứt hệ PP/NR : 20/80 theo hàm lượng DOP

IV. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu cho thấy, ngoại trừ DOP thể hiện rõ vai trò là chất hóa dẻo và không tác dụng tăng tính chất cơ lý của hỗn hợp. Các hợp chất DCP, PPC và PEG tùy theo hàm lượng sử dụng đã có hiệu ứng cải thiện tính chất cơ lý của hỗn hợp NR/PP . Đặc biệt với DCP, ngay cả khi hàm lượng NR/PP là 60/40, tác dụng cải thiện các tính chất cơ lý (mođun, kháng đứt, kháng xé) đều có ý nghĩa. Điều cần quan tâm là hàm lượng các chất tương hợp đề nghị sử dụng đều có giới hạn nhất định, theo thí nghiệm, đốivới DCP là 0,3 đến 0,4 %, PPC khoảng 10% và PEG khoảng từ 10 đến 15% (php).

RESEARCH FOR IMPROVING THE MECHANICAL PROPERTIES OF NATURAL RUBBER AND POLYPROPYLENE BLENDS
1. Case of using DCP, CPP, PEG and DOP

Phan Thanh Binh

ABSTRACT: *To improve the compatibility as forming NR-PP blends, the substances such as Dicumyl Peroxide (DCP), Polypropylene Chlorided (CPP), PolyEthylene Glycole (PEG), Diocthyl Phtalate (DOP) were used as additives to increase the compatibility. The results of researching on the mechanical properties of the NR-PP blends prove that the ultilization of peroxide (DCP) gives the best effect on improving the mechanical properties of NR-PP blends.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. HỒ VĂN VIỆT, *Khảo sát và nghiên cứu một số yếu tố ảnh hưởng lên tính chất cơ lý của hỗn hợp NR-PP*, Luận văn tốt nghiệp (CBHD : PHAN THANH BÌNH), Trường Đại Học Bách Khoa-Đại Học Quốc Gia TP HCM, 1999
2. K.G. KARNIKA DE SILVA, S.L.G. RANGITH AND S.S. WARNAPURA, W.P.M. ABEYSEKERA, *Some Aspects of Characteristics of NR and Polypropylene Blends*, International Rubber Technology Conference, Malaysia, 1993.
3. D.R. PAUL, *Strategies for Compatibilisation of Polymer Blends*, Advances in polymer blends and alloys technology, Vol 4, Technomic, USA, 1993
4. S.K.DE, *Self-Vulcanisable Rubber Blends*, Advances in polymer blends and alloys technology, Vol 4, Technomic, USA, 1993
5. NAMITA ROY CHOUDHURY and ANIL K. BHOWMICK, *Compatibilization of Natural Rubber - Polyolefin Thermoplastic Elastomeric Blends by Phase Modification*, Journal of Applied Polymer Science, Vol 38, 1091-1109, 1989
6. ANDREW J. TINKER, *Natural Rubber Based Thermoplastic Elastomers*, 134 th metting, Rubber Division, ACS, USA, 10/1988
7. PHẠM LÊ DŨNG và CÁC CỘNG SỰ, *Tổng quan về các hỗn hợp polyme*, Tạp chí khoa học, Viện Khoa Học Việt Nam, 1987
8. GFP, Chapitre V. VIII, *Initiation à la Chimie et à la Physico Chimie Macromoléculaires*, Vol. 6, France, 1985