

NGHIÊN CỨU CẢI THIỆN TÍNH CHẤT CƠ LÝ CỦA HỖN HỢP CAO SU THIÊN NHIÊN VÀ POLYPROPYLEN

2. Trường hợp sử dụng nhựa phenol formaldehyde (PF)

Phan Thanh Bình

Khoa Công Nghệ Vật Liệu, Trường Đại Học Bách Khoa – ĐHQG-HCM
(Bài nhận ngày 25 tháng 9 năm 2003)

TÓM TẮT: Nhằm cải thiện tính chất cơ lý của hỗn hợp cao su thiên nhiên và polypropylen (NR-PP), nhựa phenol -formadehyt (PF) dạng résol phân tán ướt trong NR đã được sử dụng như chất phụ gia trợ tương hợp. Kết quả nghiên cứu cho thấy bằng phương pháp đưa PF vào latex NR trước khi keo tụ có khả năng cải thiện tính chất cơ lý của hỗn hợp NR-PP nhưng không rõ nét. So sánh hiệu ứng của PF với các phụ gia khác đã chỉ ra việc sử dụng peroxide (DCP) có hiệu quả tốt nhất nhằm cải thiện tính năng cơ lý của blends NR-PP.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Nghiên cứu tạo hỗn hợp polymer từ NR và PP cần giải quyết vấn đề tương hợp giữa chúng, nhằm cải thiện tính cơ lý của sản phẩm.

Để giải quyết vấn đề này có nhiều phương pháp được nghiên cứu, phổ biến là sử dụng các chất trợ tương hợp. Trợ tương hợp là những hợp chất hóa học có khả năng tương hợp, tương tác cùng lúc với cả hai pha hay tạo nên những liên kết lý, hóa với các mạch polyme thành phần nhằm giảm năng lượng hoạt hóa tạo thành hỗn hợp

Theo lý thuyết nhiệt động, khi tạo hỗn hợp polyme ta có:

$$\Delta G_{hh} = \Delta H_{hh} - T\Delta S_{hh}$$

Nhằm giữ cho hệ (hỗn hợp polyme) ổn định: $\Delta G_{hh} < 0$, để đáp ứng yêu cầu nhiệt động này, hoặc ΔH nhỏ, hoặc ΔS phải lớn.

Sau các nghiên cứu ảnh hưởng của các hợp chất có bản chất hóa học khác nhau như peroxide, copolymer, chất làm mềm,... nhằm cải thiện khả năng tương hợp của 2 polymer, liên quan đến ΔH ; Đề tài này hướng đến cải thiện ΔS của hệ qua nghiên cứu tạo mạng NR bền sau khi trộn hợp, ngoài ra cũng có thể tương tác với PP, qua biến tính NR với nhựa PF dạng résol nhằm có thể cải thiện tính chất của hỗn hợp NR và PP.

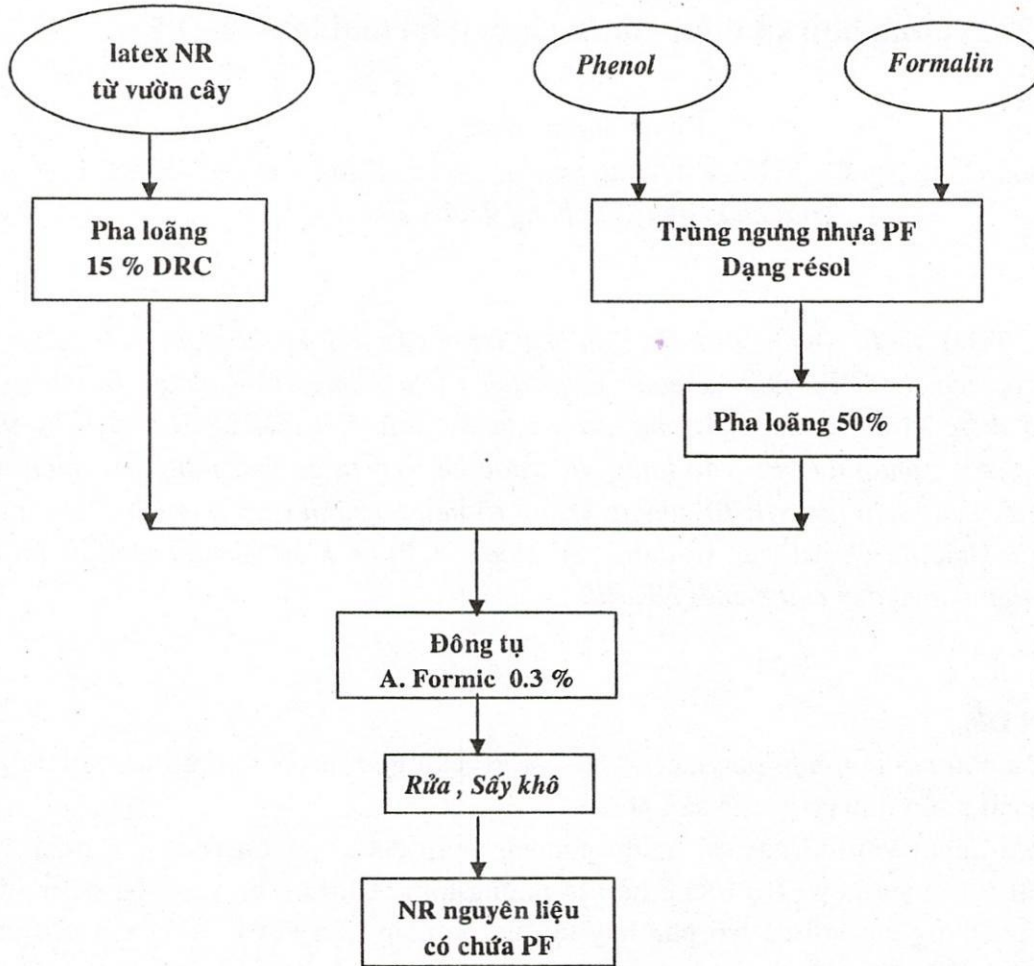
2. THÍ NGHIỆM

2.1 Keo tụ NR trong môi trường có PF dạng résol

Trong phần khảo sát này chúng tôi dùng PF dạng résol, tổng hợp từ phòng thí nghiệm, làm chất trợ tương hợp cho việc tạo blend. Để tăng khả năng phân tán, chúng tôi chọn phương pháp trộn PF ướt: đưa PF nhũ tương vào latex NR, sau đó mới đánh đông latex. Như thế chất trợ tương hợp được phân tán sẵn trong NR trước khi trộn hợp với PP.

Chế tạo các loại NR có chứa hàm lượng PF: 2.5%, 5%, 6.25%, 7.5%, 10% NR.

Quy trình chế tạo NR có chứa PF dạng résol



Latex được lấy trực tiếp từ vườn cây cao su, hàm lượng cao su khô (DRC) khoảng 18%.

2.2 Phương pháp nghiên cứu

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

Gia công:

Chất trợ tương hợp	Hàm lượng	NR/PP	Gia công
PF trong NR	2.5 ÷ 10	90/10 ÷ 60/40	Máy trộn kín

Phương pháp gia công: máy trộn kín. Thể Tích: 1.5 lít, rotor dạng thiết bị intermix

Hệ lưu hóa sử dụng (tính theo pha cao su - phr):

NR	90 ÷ 60	MBT	0.8
PP (1126 NK)	10 ÷ 40	DPG	0.5
PF (tổng hợp)	2.5 ÷ 10	S	2.5
ZnO	5	Nonox D (ICI)	1.5
A. Stéarique	2	HAF	40
TMTD	0.2		

Các tính chất cơ lý khảo sát: môđun định giãn, ứng suất kháng đứt, giãn dài đứt, kháng xé, độ cứng.

Các thí nghiệm được tiến hành tại Phòng Thí nghiệm Cao Su, Khoa CN Vật Liệu, Trường Đại Học Bách Khoa – ĐHQG-HCM.

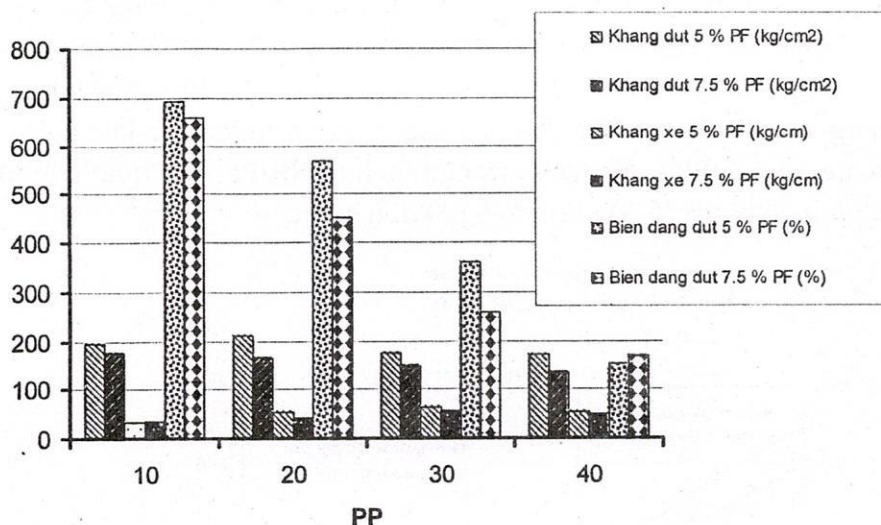
3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1 Ảnh hưởng của hàm lượng PF

Khảo sát các tính chất cơ lý của hỗn hợp NR/PP với NR đã được biến tính bởi PF ở các nồng độ lần lượt là 2.5, 5, 6.25, 7.5, 10 (mô hình Berth), các kết quả cho thấy:

- khi hàm lượng PF sử dụng nhỏ hơn 5% thì hiệu ứng biến tính không rõ ràng.
- khi hàm lượng PF sử dụng trên 7.5% thì tính chất cơ lý của sản phẩm giảm mạnh do PF trở thành pha thứ ba trong hỗn hợp polymer chưa đồng nhất.

Đồ thị 1 cho thấy khi NR được biến tính với hàm lượng PF tăng từ 5% đến 7%, thì lực kháng đứt, kháng xé, và biến dạng đứt của hỗn hợp NR/PP tương ứng đều giảm.



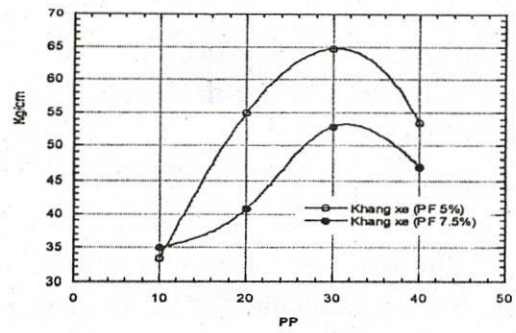
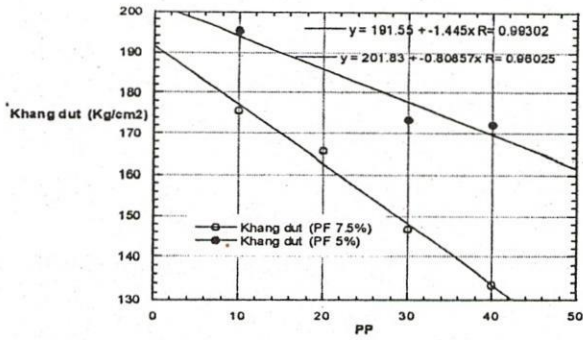
Đồ thị 1: Lực kháng đứt, kháng xé và biến dạng đứt của các hỗn hợp NR/PP (90/10, 80/20, 70/30, 60/40) khi hàm lượng PF được sử dụng là 5% và 7.5%

3.2. Biến thiên tính chất cơ lý của hỗn hợp theo hàm lượng PP .

Cố định hàm lượng PF đưa vào NR là 5% và 7.5%, lần lượt khảo sát các tính chất cơ lý của của hỗn hợp NR(PF)/PP khi PP tăng dần từ 10% đến 40%, ta nhận thấy: có hai hiệu ứng tác dụng lên tính chất của hỗn hợp:

- Hiệu ứng của PF tác dụng trên cấu trúc mạng lưới của hỗn hợp NR/PP đã cải thiện lực kháng đứt và kháng xé của hỗn hợp.

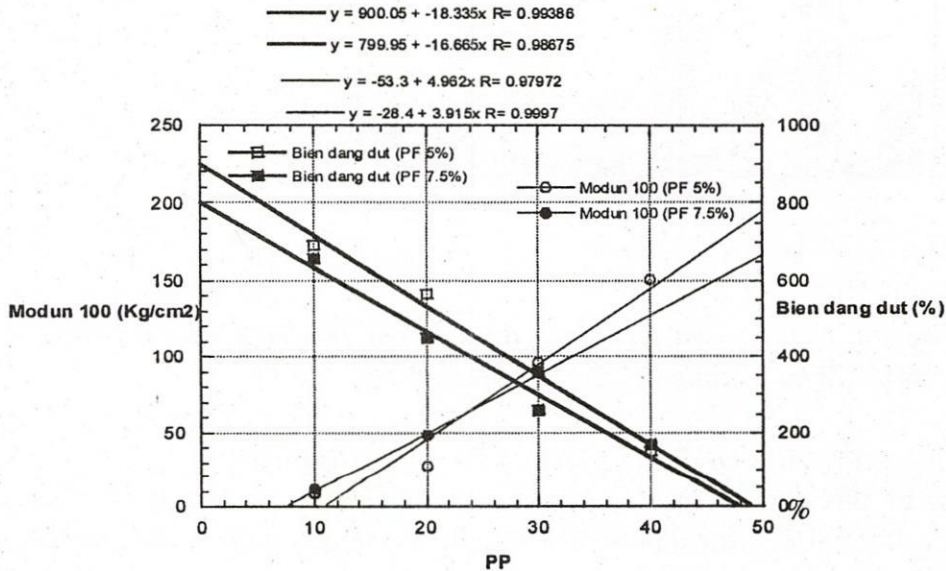
Với lực kháng đứt (đồ thị 2), lực kháng đứt của hỗn hợp sẽ giảm khi tăng tỷ lệ nhựa PP trong hỗn hợp. Tuy nhiên trong trường hợp có mặt của PF, nếu chấp nhận sự suy giảm tuân theo quy luật tuyến tính thì hệ số suy giảm của lực kéo đứt chỉ khoảng 1. (0.8 – 1.4)



Đồ thị 2: Lực kháng đứt của hỗn hợp NR(PF 5% và 7%) với PP trong khoảng từ 10% đến 40%.

Đồ thị 3: Biến thiên lực kháng xé của hỗn hợp NR(PF 5% và 7%) với PP trong khoảng từ 10% đến 40%.

Đối với lực kháng xé (đồ thị 3), hiệu ứng tạo mạng đã cải thiện lực kháng xé và tính chất này đi qua một cực đại khi PP chiếm 30% trong hỗn hợp NR/PP. Khi quá hàm lượng trên, có hiệu ứng ngược và lực kháng xé của hỗn hợp bắt đầu giảm.



Đồ thị 4: Biến thiên môđun 100 và biến dạng đứt của hỗn hợp NR(PF 5% và 7%) với PP trong khoảng từ 10% đến 40%.

- Hiệu ứng của hàm lượng nhựa PP trên tính chất chung của hỗn hợp thể hiện trên môđun 100 và biến dạng đứt của mẫu (đồ thị 4).

Qua đồ thị ta thấy, khi hàm lượng nhựa tăng trong khoảng 10% đến 40% thì môđun 100 của hỗn hợp cũng tăng theo hệ số 4, và biến dạng đứt của hệ giảm một cách đáng kể, theo quy luật tuyến tính hệ số suy giảm có giá trị gần 18 lần theo hàm lượng PP. Những kết quả cho thấy, dù có tác động của PF tuy nhiên hiệu ứng PP vẫn lớn và việc cải thiện liên diện giữa PP và NR vẫn chưa được giải quyết.

3.3 So sánh tính chất cơ lý với hỗn hợp NR/PP sử dụng các chất trợ tương hợp khác.

Các tính chất cơ lý của blend NR/PP trộn hợp từ nguyên liệu NR/PF ướt tương đối thấp so với các blend sử dụng các chất trợ tương trợ khác như peroxide, PEG.

Tính chất cơ lý	Cao su lưu hóa	Blend NR – PP (10 – 40 % PP)		
		DCP	PEG	PF ướt
Modun 100(Kg/cm ²)	9.5	63.6 ÷ 70.9	38.4 ÷ 50.7	8.3 ÷ 150.7
Kháng đứt(Kg/cm ²)	215.7	240 ÷ 281.5	146.6 ÷ 193	133.7 ÷ 211.6
Kháng xé (Kg/cm)	47.6	82.2 ÷ 96.1	46.9 ÷ 56	33.3 ÷ 64.7
Biến dạng đứt (%)	733	467 ÷ 542	400 ÷ 500	365 ÷ 567
Biến dạng dư (%)	18.3	32.5 ÷ 41.7	25.8 ÷ 34.5	15.8 ÷ 27.5
Độ cứng (Shore A)	42	64 ÷ 68	60 ÷ 61	58 ÷ 71
Uốn gấp (Matia)	31.500	7.000 ÷ 7.333	11.500 ÷ 15.667	5.000 ÷ 40.666

Bảng: So sánh một số tính chất của blend NR-PP sử dụng 3 loại chất trợ tương hợp: DCP, PEG và PF trộn ướt.

Qua các kết quả, phương pháp ướt chứng tỏ đã phân tán PF trong hỗn hợp được đồng đều hơn, điều này thể hiện qua sự cải thiện độ dẫn dài khi đứt, độ cứng của blend (bảng 1) so với hỗn hợp sử dụng các chất trợ tương hợp khác. Tuy nhiên khả năng cải thiện liên diện của nhựa và cao su chưa rõ nét.

Tổng quát, qua nghiên cứu các hợp chất khác nhau nhằm cải thiện tương tác giữa NR và PP ta có thể lập được bảng tổng hợp sau:

Tương hợp Tính chất	Dicumyl Peroxide DCP	Cloro Propylene CPP	Diocetyl Phtalate DOP	PolyEthylen Glycole PEG	Phenol-Formaldehyde PF
Cơ chế tác động	Gốc tự do	PP clo hóa	Hóa dẻo polyme	Hóa dẻo Mn ~ 4000	nhựa nhiệt rắn, IPN
Hàm lượng (phr)	0.2 – 0.5	5 – 20	4 – 12	5 – 20	5 - 10
Modun	Qua cực đại	Tăng		Qua cực đại	Tăng
Kháng đứt	Qua cực đại	Qua cực đại	Giảm đều	Qua cực đại	Giảm
Kháng xé	Qua cực đại	Giảm tuyến tính	Giảm	Giảm	Qua cực đại
Độ cứng	Tăng	Tăng	Giảm	Giảm	Tăng
Dẫn dài đứt		Giảm		Tăng tuyến tính	Giảm
Thể hiện	Cải thiện liên diện	Cấu tử polyme thứ ba	Hóa dẻo	Hóa dẻo	Mạng xuyên chưa rõ
Trợ tương hợp	Tốt	Khá	Kém	Khá	Không rõ

4. KẾT LUẬN

Đề tài đã khảo sát khả năng cải thiện tính chất của hỗn hợp NP và PP trên cơ sở sử dụng nhựa PF, dạng résol, được đưa trước vào NR trong quá trình keo tụ. Các kết quả cho thấy, PF đã có những hiệu quả cải thiện lực kháng đứt, kháng xé, dẫn dài đứt của hỗn hợp polymer. Tuy nhiên những hiệu ứng trên chưa thật sự mạnh, đặc biệt khi hàm lượng nhựa trên 30%.

So sánh việc sử dụng peroxide, copolymer gốc PP, chất hóa dẻo,... với PF trong vai trò cải thiện cấu trúc của hỗn hợp NR/PP ta nhận thấy, PF thể hiện việc tạo nên mạng xuyên chưa rõ. Các kết quả cho thấy việc sử dụng peroxide (DCP) có hiệu ứng tốt nhất trong vai trò cải thiện tính chất của hỗn hợp.

RESEARCH FOR IMPROVING THE MECHANICAL PROPERTIES OF NATURAL RUBBER AND POLYPROPYLENE BLENDS

2. Case of using the Phenol - Formaldehyde resin

Phan Thanh Binh

ABSTRACT: *To improve the mechanical properties of natural rubber – polypropylenes (NR-PP) blends, phenol -formaldehyde (PF) resin dispersed in NR latex were used as an additive to increase the compatibility. The result proves that the method of adding PF into NR latex to improve NR-PP blends mechanical properties but not prominently. Comparing the effect of PF with other additives demonstrates that the peroxides (DCP) has the best effect on increasing 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. ĐÀO DUY KHA, *Nghiên cứu các chất trợ tương hợp cho hỗn hợp NR-PP*, tiểu luận cao học (CBHD: PHAN THANH BÌNH), Trường Đại Học Bách Khoa-Đại Học Quốc Gia TP HCM, 1999
3. 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.
4. D.R. PAUL, *Strategies for Compatibilisation of Polymer Blends*, Advances in polymer blends and alloys technology, Vol 4, Technomic, USA, 1993
5. S.K.DE, *Self-Vulcanisable Rubber Blends*, Advances in polymer blends and alloys technology, Vol 4, Technomic, USA, 1993
6. 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
7. ANDREW J. TINKER, *Natural Rubber Based Thermoplastic Elastomers*, 134 th meeting, Rubber Division, ACS, USA, 10/1988
8. PHẠM LÊ DŨNG và CÁC CỘNG SỰ, *Tổng quan về các hỗn hợp polyme*, Tạp chí khoa học, Viện Khoa Học Việt Nam, 1987
9. GFP, Chapitre V. VIII, *Initiation à la Chimie et à la Physico Chimie Macromoléculaires*, Vol. 6, France, 1985