

NGHIÊN CỨU MỐI QUAN HỆ GIỮA CẤU TRÚC MẠNG LƯỚI VÀ TÍNH CHẤT ĐÀN HỒI CỦA CAO SU LƯU HÓA

Phan Thanh Bình

Khoa Công nghệ Vật liệu, Trường Đại học Bách Khoa – ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 15 tháng 4 năm 2004, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 05 tháng 5 năm 2004)

TÓM TẮT: Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu trên 18 mạng lưới lưu hóa của 4 loại cao su: NR, SBR, NBR và PDMS về mối quan hệ giữa cấu trúc mạng lưới lưu hóa, thể hiện qua chiều dài trung bình quy ước giữa hai nút mạng \overline{M}_c , và tính chất đàn hồi của vật liệu. Hai phương pháp tiếp cận đã được sử dụng là kéo giãn và trương nở trong dung môi thích hợp. Các kết quả chỉ ra rằng các mối quan hệ giữa cấu trúc và tính chất đàn hồi là tuyến tính và hầu như không phụ thuộc vào bản chất cũng như cấu trúc của mạng lưới.

I. Đặt vấn đề

Cao su lưu hóa là một dạng tồn tại đặc thù, thể hiện tính chất đàn hồi đặc trưng của vật liệu polymer: mô đun đàn hồi rất nhỏ so với vật liệu rắn kết tinh nhưng có khả năng biến dạng rất lớn, hàng trăm lần so với độ dài ban đầu. Vào những 1940, Flory và các cộng sự đã phát triển lý thuyết nhiệt động lực học nhằm giải thích mối quan hệ giữa cấu trúc mạng lưới và tính chất cơ lý đàn hồi của cao su lưu hóa, trên cơ sở hai kỹ thuật tiếp cận:

- Đo tính chất cơ lý (kéo, nén). Với mô hình mạng lưới thuần (réseau affine), Flory đã chứng minh được rằng ứng suất của lực tác dụng lên một mẫu cao su lưu hóa tỷ lệ với độ biến dạng λ và chiều dài trung bình đoạn mạch “quy ước” giữa hai nút mạng \overline{M}_c :

$$\sigma = \frac{\rho RT}{\overline{M}_c} \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \quad (1)$$

σ : ứng suất lực tác dụng (Kg/cm²)

ρ : khối lượng riêng của mẫu cao su lưu hóa (kg/m³)

R: hằng số khí lý tưởng

T: nhiệt độ tuyệt đối (°K)

\overline{M}_c : Chiều dài trung bình các đoạn mạch giới hạn bởi hai nút mạng trong mạng lưới lưu hóa (g/mol)

λ : độ biến dạng của mẫu $\lambda = \frac{l}{l_0}$

- Thí nghiệm trương của cao su lưu hóa. Theo Flory – Huggins, ngâm mẫu cao su lưu hóa trong một dung môi thích hợp, khi mẫu trương tối đa (trương cân bằng), lúc bấy giờ có sự cân bằng của hai thành phần đối ngược nhau: năng lượng đàn hồi của mạng lưới muốn giữ cho mẫu không bị trương và năng lượng tương tác cao su lưu hóa – dung môi làm tăng thể tích mẫu cao su lưu hóa.

Tổng quát, năng lượng W của hệ dung môi – cao su lưu hóa bằng:

$$W = W_{hh} + W_{dh}$$

W_{hh} : năng lượng tương tác cao su lưu hóa – dung môi

W_{dh} : năng lượng đàn hồi của mạng lưới lưu hóa

Khi trương cân bằng: $W = 0$

Ta có:
$$\ln(1 - v_2^*) + v_2^* + \chi v_2^* + \frac{\rho V_1}{\overline{M}_c} v_2^{*1/3} = 0 \quad (2)$$

- V_2^* : thể tích tương tối đa của mẫu cao su lưu hóa
- χ : thông số tương tác dung môi – polymer (thông số Flory)
- ρ : khối lượng riêng cao su lưu hóa
- V_1 : thể tích mole của dung môi
- \overline{M}_c : định nghĩa như trên.

Cả hai kỹ thuật tiếp cận, đều phản ánh tính chất đàn hồi của cao su lưu hóa và chỉ ra mối quan hệ giữa cấu trúc mạng lưới cao su lưu hóa, thể hiện bởi chiều dài trung bình các đoạn mạch quy ước giữa 2 nút mạng, và ứng suất cũng như khả năng trương của mẫu.

Từ lý thuyết trên, đề tài nghiên cứu mối quan hệ giữa cấu trúc bên trong, mật độ nối ngang ($\frac{1}{\overline{M}_c}$), của cao su lưu hóa với các tính chất cơ lý và độ trương của các loại cao su khác nhau nhằm tìm một quy luật chung đặc trưng cho mối quan hệ này.

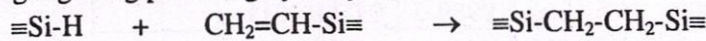
II. Thí nghiệm

1. Nguyên liệu

Trong thí nghiệm nghiên cứu 4 loại cao su NR (cao su thiên nhiên – CSVN 5), SBR (copolymer butadien và styrene – SBR 1712 Thái Lan), NBR (copolymer butadiene và acrylonitrile – KRYNAC 40 Bayer) và PDMS (polydimethyl siloxane – cao su silicon – Rhônes Poulenc cung cấp).

Cao su được lưu hóa theo những đơn pha chế khác nhau nhằm tạo nên những mạng lưới khác nhau:

- NR, SBR, NBR lưu hóa bằng hệ xúc tiến và lưu huỳnh thông thường
- PDMS tạo nối ngang bằng phản ứng hydrosylation



Cao su	Số mạng lưới lưu hóa	Dạng lưu hóa	Tác nhân lưu hóa	Nơi sản xuất
NR	4	MBT + DPG	S : 1.5, 3	CSVN 5
		CBS + TMTD	S : 1.5, 3	
SBR	4	MBT + DPG	S : 1.5, 3	SBR 1712 Thái Lan
		CBS + TMTD	S : 1.5, 3	
NBR	4	MBT + DPG	S : 1.5, 3	KRYNAC 40 (Bayer)
		CBS + TMTD	S : 1.5, 3	
PDMS	6	$\equiv\text{Si-H} + \equiv\text{Si- Vinyl}$	$\tau_{H/vi} = 1, 1.3$ $\rho_H : 1, 0.72, 0.45$	Rhônes Poulenc

Với :

$$\tau_{H/vi} = \frac{\sum [H]}{\sum [Vinyl]} ; \quad \rho_H = \frac{\sum [H_{poly}]}{\sum [H_{poly}] + \sum [H_{\alpha\omega}]}$$

H_{poly} : Mạch PDMS có mang nhiều nhóm chức hydrogen

$H_{\alpha\omega}$: Mạch PDMS chỉ mang 2 nhóm chức hydrogen ở 2 đầu mạch

2. Thí nghiệm

Các mẫu cao su lưu hóa được tiến hành thí nghiệm:

- Đo môđun đàn hồi Young (E)
- Đo độ trương tối đa trong dung môi thích hợp

Cao su	Dung môi	χ_{12}^*
NR	Toluen	0.399
SBR	Chloroform	0.373
NBR	Chloroform	0.207
PDMS	Méthylcyclohexane	0.39

* χ_{12} : thông số tương tác (Flory) giữa dung môi và polymer.

Từ các kết quả về mô đun đàn hồi Young (E) và độ trương của cao su lưu hóa, dựa vào các công thức (1) và (2) tính chiều dài đoạn mạch trung bình quy ước giữa các nút mạng \overline{M}_C . Giá trị đoạn mạch trung bình phản ảnh cấu trúc bên trong, mạng lưới ngang của cao su lưu hóa.

Tổng hợp tính chất của các mẫu cao su lưu hóa nghiên cứu được trình bày trong bảng sau:

Tt	Cao su lưu hóa	E (kg/cm ²)	Q _m	Mc trương	1/Mc trương	Mc kéo	1/Mc kéo	Độ cứng Shore A
1	NR1	5.9798	3.9122	7112.0	0.00014061	15573	6.4214e-05	38
2	NR2	8.5100	3.0794	4841.9	0.00020653	13283	7.5284e-05	46
3	NR3	5.9660	4.0952	7262.7	0.00013769	13916	7.1860e-05	38
4	NR4	8.3300	3.7120	4500.0	0.00022222	13393	7.4666e-05	48
5	SBR1	4.9700	8.9354	7948.6	0.00012581	18361	5.4463e-05	35
6	SBR2	9.0800	6.2832	4730.0	0.00021142	10277	9.7305e-05	46.5
7	SBR3	6.4200	8.0870	6215.3	0.00016089	13811	7.2406e-05	39
8	SBR4	10.530	6.1710	3912.5	0.00025559	8815	0.00011344	49.
9	NBR1	8.3900	9.5868	5533.6	0.00018071	12917	7.7417e-05	49.5
10	NBR2	11.110	7.3147	3951.5	0.00025307	10516	9.5093e-05	54
11	NBR3	9.5500	8.3642	4165.9	0.00024004	11862	8.4303e-05	52
12	NBR4	12.790	6.7353	2912.6	0.00034334	8816	0.00011343	58
13	PDMS1	4.7000	5.6000	9989.0	0.00010011			17
14	PDMS2	3.0000	6.2000	13754	7.2706e-05			13
15	PDMS3	2.0000	8.3000	23201	4.3102e-05			8
16	PDMS4	8.6000	4.1000	4826.0	0.00020721			29
17	PDMS5	6.0000	4.6000	6593.0	0.00015168			24
18	PDMS6	5.0000	5.3000	9525.0	0.00010499			18

Q_m : độ trương cân bằng (tối đa) trong dung môi của mẫu cao su lưu hóa

$$Q_m = \frac{V_{\text{polyme}} + V_{\text{dungmoi}}}{V_{\text{polyme}}}$$

III. Kết quả và bàn luận

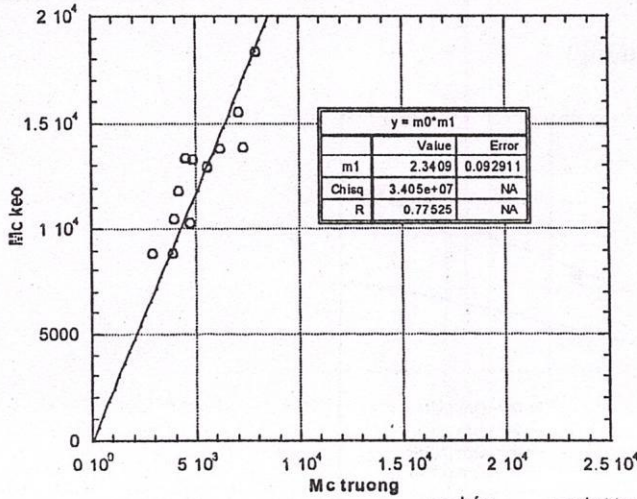
1. Mạng lưới lưu hóa khảo sát

Các mẫu cao su lưu hóa khảo sát bao gồm 18 mẫu từ 4 loại cao su với các đơn pha chế và mật độ lưu hóa khác nhau. Tuy mật độ lưu hóa khác nhau nhưng để đảm bảo giữ được tính đàn hồi đặc trưng của vật liệu và có thể áp dụng các lý thuyết về trương, cao su được lưu hóa khá thấp, chiều dài đoạn mạch quy ước giữa hai nút mạch \overline{M}_C dao động trong khoảng từ 2900 g/mol (NBR4) đến 23200 g/mol (PDMS3). Tùy theo đơn pha chế, khi thay đổi các thành phần đơn pha chế như tác nhân lưu hóa, hệ xúc tiến, ... thì mạng lưới lưu hóa có thay đổi tương ứng.

2. Mối quan hệ giữa Mc(kéo) và Mc(trương)

Sử dụng các phương trình (1) và (2) để tính chiều dài đoạn mạch quy ước giữa hai nút mạch theo phương pháp kéo dẫn $\overline{M}_C^{\text{kéo}}$ và trương trong dung môi thích hợp $\overline{M}_C^{\text{trương}}$.

Kết quả thực nghiệm cho thấy dù loại cao su khác nhau, mạng lưới lưu hóa khác nhau, tuy nhiên các giá trị $\overline{M}_C^{\text{kéo}}$ và $\overline{M}_C^{\text{trương}}$ của cao su lưu hóa tổng quát vẫn tuân theo quy luật tỷ lệ. Trong nghiên cứu kết quả cho thấy: $\overline{M}_C^{\text{kéo}} \approx 2.34 \overline{M}_C^{\text{trương}}$.



Đồ thị 1 : Biểu diễn mối quan hệ tuyến tính giữa $\overline{M}_C^{\text{kéo}}$ và $\overline{M}_C^{\text{trương}}$ của các mẫu cao su lưu hóa khác nhau.

Kết quả này cho thấy, tuy phương pháp tiếp cận có khác nhau, giá trị tuyệt đối của các đoạn mạch quy ước \overline{M}_C tính toán được có khác nhau, tuy nhiên các lý thuyết đã mô tả cùng một sự kiện và những kết quả có thể sử dụng để nghiên cứu mạng lưới của cao su lưu hóa.

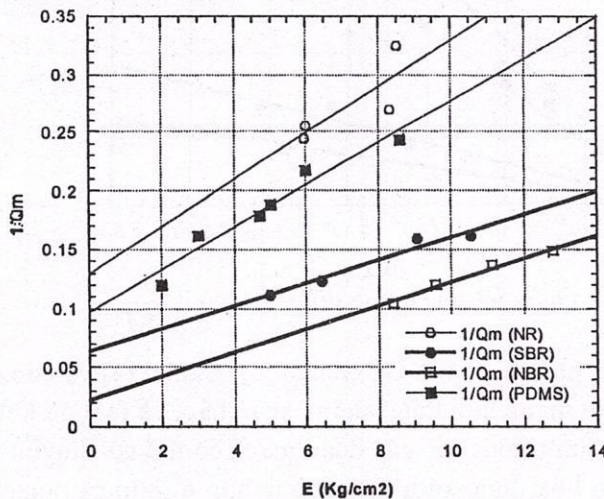
3. Mối quan hệ giữa mô đun đàn hồi E và độ trương cân bằng Qm

Mô đun đàn hồi E thể hiện gián tiếp mật độ nối ngang của mạng lưới lưu hóa, do đó sẽ tỷ lệ với nghịch đảo của độ trương cân bằng Qm của mẫu tương ứng. Đồ thị 2 chỉ ra rằng trong cùng một hệ cao su lưu hóa, ở khoảng giá trị nhất định thì 1/Qm sẽ biến thiên tuyến tính với mô đun đàn hồi E hay nói cách khác thì mô đun đàn hồi phụ thuộc (có điều kiện) vào mật độ mạng lưới lưu hóa và có dạng:

$$\frac{1}{Q_m} = \frac{1}{Q_m^0} + \alpha E$$

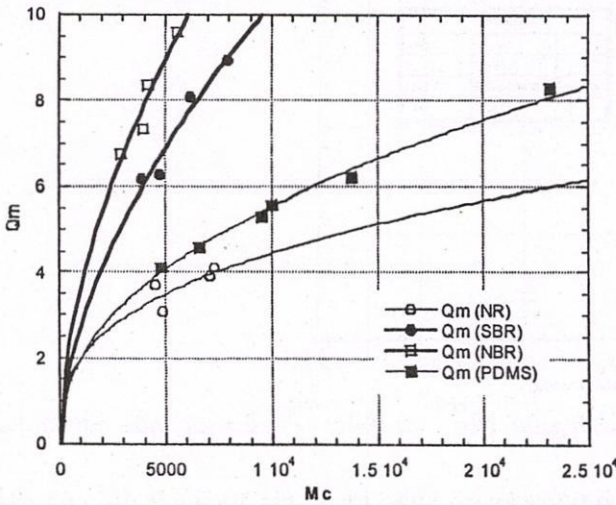
Với:

- $\frac{1}{Q_m^0}$ thể hiện cho tương tác giữa các mạch polymer, tương tác và ràng buộc (mắc mứu) vật lý, khi mạng lưu hóa chưa hình thành ($E \approx 0$). $\frac{1}{Q_m^0}$ là giá trị đặc trưng cho từng loại polymer và phụ thuộc vào dung môi sử dụng.
- α là hệ số tỷ lệ giữa mật độ nối ngang 1/Qm và mô đun đàn hồi E trong khoảng ảnh hưởng tuyến tính. Trong thí nghiệm, α dao động từ 0.01 đến 0.02.



Đồ thị 2 : Quan hệ giữa mô đun đàn hồi E và nghịch đảo độ trương cân bằng 1/Qm của các mẫu NR, SBR, NBR và PDMS lưu hóa.

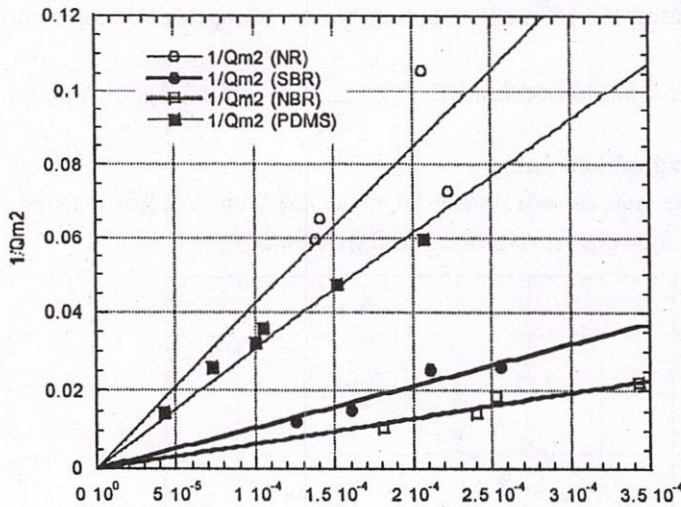
Mối quan hệ giữa Q_m và M_c (trương)



Đồ thị 3 : Kết quả thực nghiệm về biến thiên độ trương cân bằng theo chiều dài đoạn mạch \overline{M}_c

Cao su lưu hóa đạt độ trương cân bằng Q_m trong một dung môi khi đã có sự cân bằng giữa năng lượng tự do của quá trình trương và năng lượng đàn hồi của mạng lưới, do đó độ trương cân bằng Q_m sẽ phụ thuộc vào mật độ mạng liên kết ngang hay chiều dài đoạn mạch quy ước \overline{M}_c .

Đồ thị 3 trình bày biến thiên độ trương cân bằng của 4 mạng cao su lưu hóa NR, SBR, NBR và PDMS theo chiều dài đoạn mạch \overline{M}_c . Kết quả thực nghiệm cho thấy liên hệ giữa $Q_m - \overline{M}_c$ không hoàn toàn tuyến tính, khi \overline{M}_c đạt đến một khoảng giá trị nào đó thì sự tăng không làm cho độ trương cân bằng Q_m thay đổi nhiều. Ngoài ra hệ số trương cân bằng Q_m phụ thuộc rất nhiều vào dung môi hay trực tiếp thông số tương tác polymer - dung môi χ_{12} , khi dung môi tốt đối với cao su ($\chi_{12} < 0.5$) thì độ trương cân bằng Q_m càng lớn (đồ thị 3)



Đồ thị 4 : Quan hệ tuyến tính giữa $\frac{1}{Q_m^2}$ và $\frac{1}{M_c}$

Trên cơ sở lý thuyết mới, phát triển bởi De Genne [6], Daoud [4] và các cộng sự, Cohen Addad [5], đã đề nghị rằng đối với một mạng lưới thực, không hoàn hảo, và mật độ kết ngang không cao, như các mẫu khảo sát, thì ở trạng thái trương nở, các đoạn mạch có thể có chuyển động nhiệt tự do, ngẫu nhiên. Từ đó mạng cao su lưu hóa được xem như trường hợp tổ hợp các mạch polymer nhánh đang chuyển động trong dung môi với kích thước cấu trúc $D = 2$, theo công thức theo lý thuyết xuyên thấm (percolation theory) ta có:

$$Q_m = N^{\frac{3-D}{D}}$$

Với : - N số mắc xích trong một đoạn mạch $\approx \overline{M}_C$

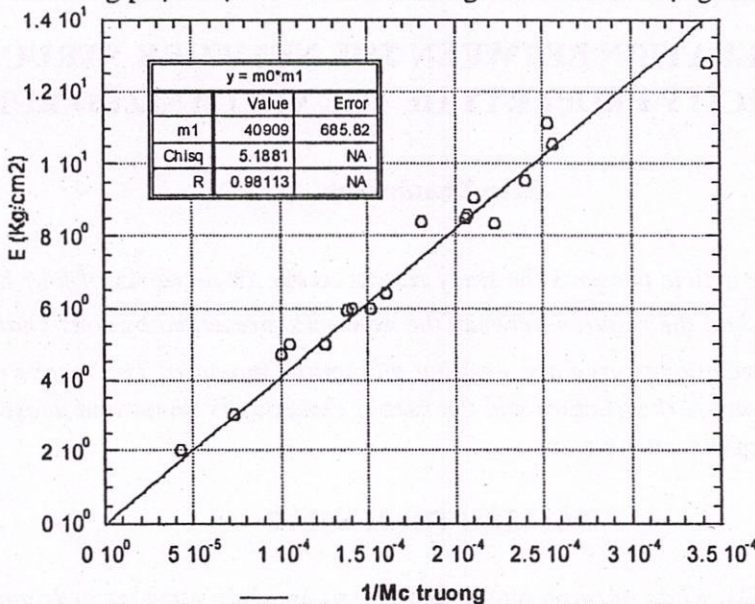
- D kích thước cấu trúc (dimension fractale)

Theo Cohen Addad $D = 2$, suy ra : $Q_m \approx \overline{M}_C^{1/2}$

Đồ thị 4 xác nhận giả thuyết của Cohen Addad về mô hình tương của mạng cao su lưu hóa thấp : bình phương độ trương cân bằng Q_m thì tuyến tính với chiều dài đoạn mạch quy ước \overline{M}_C .

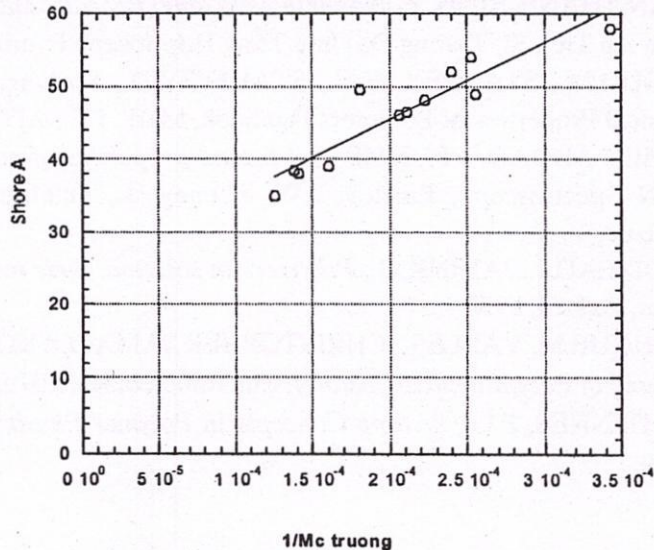
5. Mối quan hệ giữa E – Mc (trương)

Nếu Q_m phụ thuộc không hoàn toàn tuyến tính vào mật độ nối ngang, trong trường hợp mạng lưới lưu hóa thấp do có sự chuyển động nhiệt tự do, thì các kết quả thực nghiệm chỉ ra rằng mô đun đàn hồi E có mối quan hệ tuyến tính chặt chẽ với mật độ nối ngang của cao su lưu hóa. Điều được chứng minh qua các kết quả nghiên cứu với 18 mẫu mạng lưới lưu hóa khác nhau là mô đun đàn hồi E tỷ lệ với $1/\overline{M}_C$ và không phụ thuộc vào bản chất cũng như cấu trúc mạng lưới (đồ thị 5) :



Đồ thị 5 : Quan hệ E – $1/\overline{M}_C$ không phụ thuộc vào bản chất và cấu trúc mạng lưới

Nếu mô đun đàn hồi E được xem như tính chất bên trong của cao su lưu hóa thì độ cứng Shore A được xác định là tính chất bề mặt của vật liệu. Khảo sát trên được lập lại với mối quan hệ giữa độ cứng Shore A và $1/\overline{M}_C$ (đồ thị 6) và cho kết quả tương tự. Tuy nhiên độ cứng bề mặt chỉ xuất hiện khi mạng lưới lưu hóa (\overline{M}_C) đạt một giá trị nhất định nào đó, khi mạng lưới chưa hình thành thì độ cứng sản phẩm chưa thể hiện.



Đồ thị 6 : Biến thiên độ cứng bề mặt Shore A theo biến thiên $1/\overline{M}_C$

Từ các kết quả trên cho thấy có mối quan hệ tuyến tính giữa tính chất bên trong của mạng lưới (E) và tính chất bề mặt cao su lưu hóa (độ cứng Shore A).

IV. Kết luận

Kết quả nghiên cứu mối quan hệ giữa cấu trúc mạng lưới cao su lưu hóa và tính chất cơ lý, mô đun đàn hồi của các mạng lưới khác nhau từ 4 loại cao su NR, SBR, NBR và PDM cho thấy cả hai kỹ thuật tiếp cận là kéo giãn và trương nở trong dung môi đều là những phương pháp có độ tin cậy cao để khảo sát cấu trúc bên trong của cao su lưu hóa. Thực nghiệm chỉ ra mối quan hệ giữa các tính chất bên trong của cấu trúc mạng lưới lưu hóa, và các tính chất bên ngoài như mô đun đàn hồi, khả năng trương nở hay độ cứng bề mặt cao su lưu hóa. Đặc biệt mối quan hệ giữa mật độ mạng lưới lưu hóa, thể hiện qua chiều dài trung bình đoạn mạch quy ước giữa hai nút mạch \bar{M}_c , và mô đun đàn hồi E của cao su lưu hóa có tính chất tổng quát, hầu như không phụ thuộc vào bản chất hóa học và cấu trúc của mạng lưới lưu hóa.

STUDY ON THE RELATION BETWEEN THE NETWORK STRUCTURE AND THE ELASTICITY PROPERTY OF THE VULCANIZED RUBBER

Phan Thanh Bình

ABSTRACT: The article presents the study results on the 18 networks of four kinds of rubbers: NR, SBR, NBR and PDMS on the relation between the networks, presented by sous-chains \bar{M}_c , and the elasticity modulus. Two techniques used are swelling and tensile modulus. The results clearly indicates that the relation between network structure and the rubber elasticity is linear and doesn't depend on the nature and the structure of the vulcanizates.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] PHAN THANH BÌNH, *Khảo sát ảnh hưởng của các nhóm chức vinyl và hydrogen trên quá trình tạo mạng ngang của Poly Dimethylsiloxane PDMS - Cao su silicon*, Khoa học và công nghệ, 38+39, 2002
- [2] NGUYỄN HỒNG PHÚC, *Nghiên cứu mối quan hệ giữa cấu trúc mạng lưới và tính chất cơ lý của cao su lưu hóa*, Luận văn tốt nghiệp (CBHD : PHAN THANH BÌNH), Trường Đại Học Bách Khoa-Đại Học Quốc Gia TP HCM, 2001
- [3] PHAN THANH BÌNH, *Polydiméthylsiloxane. Réseaux aléatoires (RMN) et propriétés électriques*, Luận Án Tiến Sĩ, Trường Đại học Tổng Hợp Joseph Fourier, 1998, Grenoble, France
- [4] DAOUD, M., STANLEY, H.E., STAUFFER, D., *Scaling, Exponents and Fractal Dimension*, in Physical Properties of Polymers Handbook, Mark, J.E., AIT press, 1996
- [5] COHEN ADDAD, J.P., *NMR and fractal properties of polymeric liquids and gels*. In Progress in RMN Spectroscopy; Emsley, J.W. Feeney, J., Sutcliffe, L.H., Eds.; Pergamon Press; Oxford, England, 1993
- [6] CLOIZEAU, J., JANINK, G., *Polymers in solution, their modeling and structure*, Oxford University Press, Oxford, 1990
- [7] ENRIQUE M. VALLES, CHRISTOPHER W. MACOSKO, *Properties of Networks Formed by End Linking of Poly(dimethylsiloxane)*, Macromolecules, 1979, vol12, No 4, 673
- [8] DE GENNES, P.G., *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1979