

**NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA SỰ DỊCH CHUYỂN CÁC
CHẤT LƯU HÓA ĐẾN QUÁ TRÌNH LƯU HÓA BLEND
CAO SU TỰ NHIÊN-CAO SU EPDM (CSTN/EPDM)****PHẦN 1. ẢNH HƯỞNG CỦA CHẤT XÚC TIẾN ĐẾN QUÁ TRÌNH LƯU HÓA****Lê Như Đa, Đặng Việt Hưng, Uông Đình Long, Nguyễn Phạm Duy Linh, Bùi Chương****Trung tâm Nghiên cứu vật liệu Polyme, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội*

Đến Toà soạn 3-9-2015; Chấp nhận đăng 20-12-2015

Abstract

Effect of accelerator on the vulcanization parameters of natural rubber (NR) and ethylene-propylene diene rubber (EPDM) was studied. It was showed the variation in type and content of accelerators may lead to noticeable changes of vulcanization parameters of rubbers. The results of study of vulcanization curves of separate rubbers and their blends may be used for evaluation of migration and redistribution of accelerators in NR-EPDM blends.

Keywords. Blend NR/EPDM, vulcanization parameters, natural rubber, EPDM rubber, accelerators.

1. MỞ ĐẦU

Cao su tự nhiên (CSTN) là một loại vật liệu polyme được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực kỹ thuật khác nhau. Tuy nhiên, những nhược điểm như độ bền lão hóa thấp, chịu nhiệt kém đã hạn chế các ứng dụng của CSTN. Vì vậy, các nghiên cứu khắc phục nhược điểm của CSTN đã được tiến hành thường xuyên và ngày càng hiệu quả. Một trong những hướng nghiên cứu lớn là chế tạo blend của CSTN với các cao su tổng hợp khác để tạo ra các blend có các tính chất ưu việt [1].

Blend của CSTN với cao su etylen-propylen-dien (EPDM) là một trong những loại blend được nghiên cứu khá nhiều, do EPDM có khả năng nâng cao tính chịu lão hóa của CSTN. Tuy nhiên, nhược điểm của loại blend này là khả năng tương hợp giữa hai loại cao su khá thấp mà một trong các nguyên nhân chính là tốc độ lưu hóa của hai cao su này khác nhau rất xa [1]. Để khắc phục nhược điểm này, nhiều phương pháp khác nhau như sử dụng chất tương hợp là polyme thứ ba, biến tính EPDM, thay đổi hệ xúc tiến ... đã được nghiên cứu [2-4]. Một điểm chung của các nghiên cứu này là rất chú ý đến yếu tố lưu hóa đồng đều giữa hai loại cao su.

Trong công trình này trình bày một số kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của sự dịch chuyển các chất xúc tiến trong hỗn hợp đến một số thông số lưu hóa của blend CSTN/EPDM.

2. THỰC NGHIỆM**2.1. Nguyên liệu**

Cao su tự nhiên: loại SVR 3L (Việt Nam)

Cao su EPDM: loại V3666 (Hoa Kỳ)

Các hóa chất khác: ZnO, S, axit stearic, phòng lão, xúc tiến DM, TMTD, EZ loại kỹ thuật (Trung Quốc).

2.2. Chế tạo vật liệu

Blend CSTN/EPDM được chế tạo theo đơn phối liệu tổng thể sau: CSTN 60 pkl; EPDM 40 pkl; ZnO 5,0 pkl; axit stearic 1,0 pkl; xúc tiến TMTD 1,5 pkl; xúc tiến DM 1,5 pkl; lưu huỳnh 0,5 pkl.

Cao su tự nhiên và EPDM được hỗn luyện riêng với các hóa chất theo tỷ lệ nêu trong bảng 1. Blend CSTN/EPDM được chế tạo bằng cách hỗn luyện từng cặp mẫu N_i và E_i sao cho có thành phần đúng theo đơn tổng thể trên. Lưu hóa ở 155 °C, 15 phút.

2.3. Xác định các đặc trưng lưu hóa

Đường cong lưu hóa được ghi trên máy EKTRON EKT 2000P (Đài Loan) tại nhiệt độ 155°C. Từ đường cong này xác định các thông số: τ_s – thời gian cảm lưu; τ_{c90} – thời gian lưu hóa tối ưu; $\Delta\tau = \tau_{c90} - \tau_s$ - khoảng thời gian lưu hóa; M – momen xoắn của hỗn hợp.

Bảng 1: Thành phần các hỗn hợp CSTN và EPDM

| Ký hiệu mẫu | CSTN | | EPDM | | ZnO + Axit stearic | | DM | | TMTD | |
|-------------|------|-----|------|-----|--------------------|------|------|-------|------|-------|
| | g | phr | g | phr | G | phr | g | phr | g | phr |
| N1 | 60 | 100 | - | - | 1,8 | 3,0 | 0,45 | 0,75 | 0,45 | 0,75 |
| N2 | 60 | 100 | - | - | 2,4 | 4,0 | 0,60 | 1,00 | 0,60 | 1,00 |
| N3 | 60 | 100 | - | - | 3,0 | 5,0 | 0,75 | 1,25 | 0,75 | 1,25 |
| N4 | 60 | 100 | - | - | 3,6 | 6,0 | 0,90 | 1,50 | 0,90 | 1,50 |
| N5 | 60 | 100 | - | - | 4,2 | 7,0 | 1,05 | 1,75 | 1,05 | 1,75 |
| E1 | - | - | 40 | 100 | 1,8 | 4,5 | 0,45 | 1,125 | 0,45 | 1,125 |
| E2 | - | - | 40 | 100 | 2,4 | 6,0 | 0,60 | 1,500 | 0,60 | 1,500 |
| E3 | - | - | 40 | 100 | 3,0 | 7,5 | 0,75 | 1,875 | 0,75 | 1,875 |
| E4 | - | - | 40 | 100 | 3,6 | 9,0 | 0,90 | 2,250 | 0,90 | 2,250 |
| E5 | - | - | 40 | 100 | 4,2 | 10,5 | 1,05 | 2,625 | 1,05 | 2,625 |

Ghi chú: - Lưu huỳnh phân bố theo tỷ lệ 6/4 cho tất cả các hỗn hợp CSTN/EPDM trên
 - phr – tính cho 100 phần khối lượng cao su (part per hundred rubber).

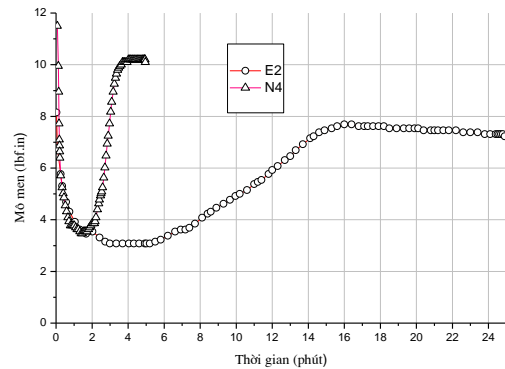
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Quá trình lưu hóa các thành phần CSTN và EPDM

Trong hình 1 là đường cong lưu hóa của hai mẫu N4 và E2. Trong hai mẫu này các hóa chất được phân phối theo tỷ lệ đúng như đơn tổng thể. Các thông số chủ yếu của quá trình lưu hóa được trình bày trong bảng 2.

Rõ ràng là tốc độ lưu hóa của hai thành phần cao su riêng biệt cách nhau rất xa. Vì vậy việc trộn hai thành phần này để tạo thành blend theo đơn tổng thể sẽ không đạt kết quả tốt. Vì lý do này đã tiến hành điều chỉnh tốc độ lưu hóa trong từng hỗn hợp bằng cách thay đổi tỷ lệ các chất xúc tiến, trợ xúc tiến trong từng mẫu như trong bảng 1. Các thông số lưu hóa của các mẫu này được lấy từ các đường cong

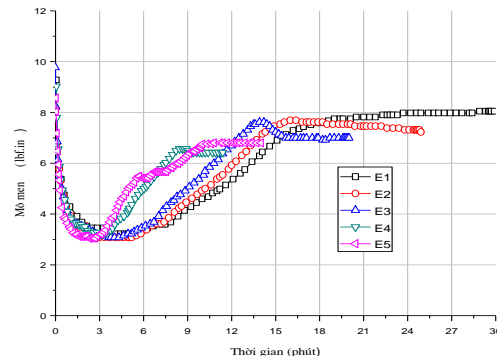
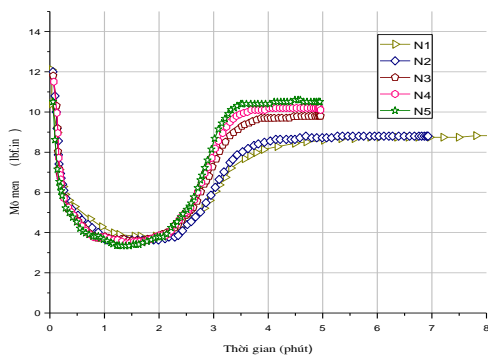
lưu hóa của từng mẫu riêng biệt và trình bày trong hình 2 và bảng 3.



Hình 1: Đường cong lưu hóa của các hỗn hợp cao su N4 và E2

Bảng 2: Các thông số lưu hóa của hỗn hợp N4 và E2

| Mẫu | τ_s, s | τ_{c90}, s | $\Delta\tau = \tau_{c90} - \tau_s, s$ | $M, \text{lbf.in}$ |
|-----|-------------|-----------------|---------------------------------------|--------------------|
| N4 | 140 | 198 | 58 | 10,18 |
| E2 | 473 | 852 | 379 | 7,72 |



(a) (b)

Hình 2: Đường cong lưu hóa của hỗn hợp cao su CSTN và EPDM

a. CSTN: 1. N1; 2. N2; 3. N3; 4. N4; 5. N5; b. EPDM: 1. E1; 2. E2; 3. E3; 4. E4; 5. E5

Bảng 3: Các thông số lưu hóa của các hỗn hợp cao su CSTN và EPDM

| Mẫu | τ_s , s | τ_{c90} , s | $\Delta\tau = \tau_{c90} - \tau_s$, s | M, lbf.in |
|-----|--------------|------------------|--|-----------|
| N1 | 162 | 259 | 97 | 8,92 |
| N2 | 156 | 221 | 65 | 8,85 |
| N3 | 146 | 206 | 60 | 9,66 |
| N4 | 140 | 198 | 58 | 10,18 |
| N5 | 137 | 194 | 57 | 10,65 |
| E1 | 521 | 1054 | 533 | 8,07 |
| E2 | 473 | 852 | 379 | 7,72 |
| E3 | 429 | 764 | 335 | 7,70 |
| E4 | 299 | 468 | 169 | 6,63 |
| E5 | 245 | 543 | 298 | 6,64 |

Các số liệu trong bảng 3 cho thấy, đối với hỗn hợp CSTN (N1–N5) chỉ cần tổng hàm lượng xúc tiến đạt 2 phr (các mẫu N2 đến N5), cả mức độ lưu hóa (thể hiện qua M) và tốc độ lưu hóa (thể hiện qua $\Delta\tau$) đều cao và ổn định. Thời điểm bắt đầu lưu hóa τ_s của các hỗn hợp này cũng khá gần nhau.

Trái lại, hỗn hợp cao su EPDM với hàm lượng xúc tiến cao hơn hẳn (2,5-5,25 phr) có tốc độ lưu hóa chậm hơn nhiều. Mức độ khâu mạch M cũng nhỏ hơn so với CSTN. Đáng chú ý là khi tốc độ lưu hóa tăng lên thì mức độ khâu mạch của hỗn hợp EPDM lại giảm xuống. Điều này có thể do khi mạng không gian hình thành với tốc độ cao thì việc tiếp cận của các phân tử xúc tiến đến các vị trí có nối đôi trong phân tử cao su sẽ khó khăn hơn. Do đó mức độ khâu mạch sẽ giảm đi.

Tuy vậy có thể thấy rằng giảm xúc tiến trong hỗn hợp CSTN và tăng xúc tiến tương ứng trong hỗn hợp EPDM có thể làm thời điểm bắt đầu lưu hóa của hai pha này tiến lại gần nhau hơn.

3.2. Ảnh hưởng của xúc tiến riêng biệt đến quá trình lưu hóa

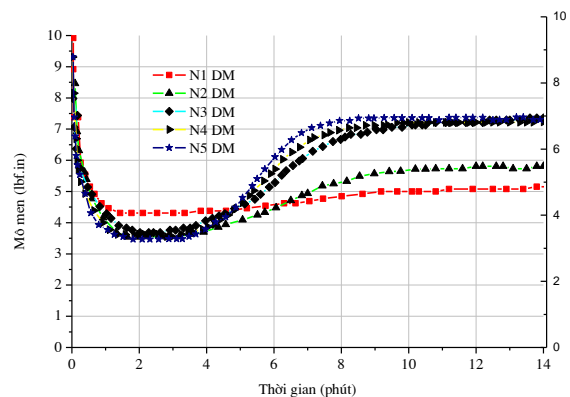
Do trong đơn của hai loại hỗn hợp cao su (N_i và E_i) đều sử dụng nhóm xúc tiến DM+TMTD nên việc đánh giá sự dịch chuyển của chúng trong hỗn hợp sẽ rất phức tạp. Ngoài ra, tốc độ lưu hóa của hai nhóm hỗn hợp trên cách nhau khá xa ảnh hưởng đến việc khảo sát quá trình lưu hóa của blend. Vì vậy đã điều chỉnh lại đơn của các hỗn hợp thành phần theo hướng mỗi đơn chỉ có một loại xúc tiến riêng biệt. Cụ thể là trong các đơn của hỗn hợp CSTN chỉ có xúc tiến DM, còn trong các đơn của EPDM chỉ có xúc tiến TMTD (ký hiệu lần lượt là N_i DM và E_i TM). Tổng lượng hai xúc tiến này vẫn giữ đúng theo đơn tổng thể. Như vậy trong các đơn này chỉ có lượng trợ xúc tiến là thay đổi (bảng 4).

Bảng 4: Thành phần các hỗn hợp CSTN và EPDM với các chất xúc tiến riêng biệt

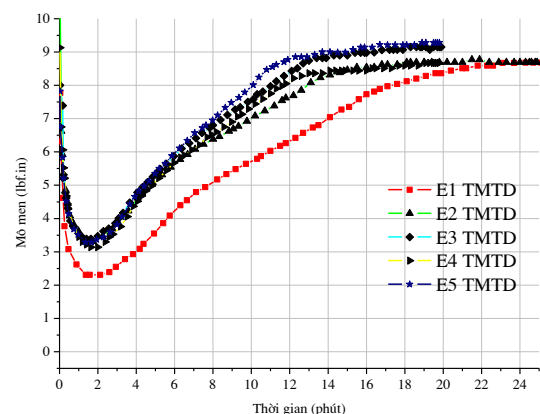
| Ký hiệu mẫu | CSTN | | EPDM | | ZnO + Axit stearic | |
|-------------|------|-----|------|-----|--------------------|------|
| | g | phr | g | phr | g | phr |
| N1DM | 60 | 100 | - | - | 1,8 | 3,0 |
| N2DM | 60 | 100 | - | - | 2,4 | 4,0 |
| N3DM | 60 | 100 | - | - | 3,0 | 5,0 |
| N4DM | 60 | 100 | - | - | 3,6 | 6,0 |
| N5DM | 60 | 100 | - | - | 4,2 | 7,0 |
| E1TM | - | - | 40 | 100 | 1,8 | 4,5 |
| E2TM | - | - | 40 | 100 | 2,4 | 6,0 |
| E3TM | - | - | 40 | 100 | 3,0 | 7,5 |
| E4TM | - | - | 40 | 100 | 3,6 | 9,0 |
| E5TM | - | - | 40 | 100 | 4,2 | 10,4 |

Ghi chú: - Lượng xúc tiến DM trong các đơn N1DM–N5DM là 1,5g (2,5 phr CSTN); Lượng xúc tiến TMTD trong các đơn E1TM–E5TM là 1,5g (3,75 phr EPDM).

Các đường cong lưu hóa và các thông số lưu hóa chính của các hỗn hợp cao su trên được trình bày trong hình 3 và bảng 5.



(a)



(b)

Hình 3: Đường cong lưu hóa của các hỗn hợp cao su a. CSTN: 1. N1DM; 2. N2DM; 3. N3DM; 4. N4DM; 5. N5DM. b. EPDM: 1. E1TM; 2. E2TM; 3. E3TM; 4. E4TM; 5. E5TM

Bảng 5: Các thông số lưu hóa chính của các hỗn hợp cao su với các chất lưu hóa riêng biệt

| Mẫu | T_s , s | τ_{c90} , s | $\Delta\tau = \tau_{c90} - \tau_s$, s | M, lbf.in |
|------|-----------|------------------|--|-----------|
| N1DM | 927 | 1054 | - | 5,51 |
| N2DM | 364 | 636 | 272 | 5,88 |
| N3DM | 313 | 561 | 248 | 7,42 |
| N4DM | 293 | 449 | 156 | 7,26 |
| N5DM | 290 | 421 | 131 | 7,42 |
| E1TM | 267 | 1093 | 826 | 8,82 |
| E2TM | 217 | 822 | 605 | 8,84 |
| E3TM | 210 | 751 | 541 | 9,16 |
| E4TM | 216 | 718 | 502 | 8,70 |
| E5TM | 207 | 705 | 498 | 939 |

- Đối với các hỗn hợp từ CSTN khi hàm lượng xúc tiến DM cố định là 2,5 phr thì hàm lượng trợ xúc tiến dưới 4 phr là chưa đủ để đạt mức độ lưu hóa cần thiết. Chỉ khi lượng trợ xúc tiến đạt mức 6phr thì tốc độ lưu hóa mới tăng rõ rệt – $\Delta\tau$ giảm xuống còn 130-150 giây. Tuy vậy, mức độ khâu mạch vẫn không cao – M chỉ đạt 7,2-7,4 lbf.in so với 9,6-10,6 lbf.in của các mẫu N3–N5 tương ứng.

- Đối với các hỗn hợp từ EPDM, việc sử dụng xúc tiến TMTD với hàm lượng tới 3,75 phr chỉ giảm thời gian cảm lưu τ_s , nghĩa là bắt đầu quá trình lưu hóa sớm hơn, trong khi tốc độ lưu hóa thậm chí còn thấp hơn so với khi sử dụng hệ xúc tiến DM+TMTD. Thay đổi hàm lượng trợ xúc tiến không có ảnh hưởng rõ rệt đến hiện tượng này. Tuy nhiên, xúc tiến TMTD sử dụng riêng biệt lại có khả năng khâu mạch cao hơn: M đạt 8,8-9,4 lbf.in so với 6,6-8,0 lbf.in của các mẫu E1–E5.

- Các hỗn hợp NiDM và EiTM có thời điểm bắt đầu lưu hóa khá gần nhau nhưng tốc độ lưu hóa của chúng vẫn khá xa nhau.

Các kết quả trên cũng cho thấy điều hiển nhiên là sự thay đổi hàm lượng trợ xúc tiến ảnh hưởng đến quá trình lưu hóa ít hơn nhiều so với các chất xúc tiến. Chính vì vậy khi xem xét định tính mức độ ảnh

hưởng của sự phân bố lại hóa chất lên quá trình lưu hóa blend, có thể chỉ cần xét đến sự dịch chuyển của xúc tiến và bỏ qua sự phân bố lại các chất trợ xúc tiến.

4. KẾT LUẬN

1. Do tốc độ lưu hóa của hai pha CSTN và EPDM cách nhau khá xa, việc hỗn luyện chúng để tạo thành blend sẽ không tạo được hiệu quả tương hợp cần thiết. Vì vậy, điều chỉnh tỷ lệ cũng như loại xúc tiến trong từng pha có thể đưa tốc độ lưu hóa của các hỗn hợp thành phần lại gần nhau.

2. Mặc dù còn có sự chênh lệch lớn về tốc độ lưu hóa giữa hai pha CSTN và EPDM với các chất xúc tiến riêng biệt, mức độ chênh lệch này có thể giảm bớt khi trộn hai hỗn hợp này với nhau do có sự phân bố lại chất xúc tiến trong quá trình trộn hợp. Do sự thay đổi xúc tiến có ảnh hưởng rõ rệt đến các thông số lưu hóa nên việc khảo sát các đường cong lưu hóa của blend sẽ có ích cho việc đánh giá mức độ dịch chuyển của xúc tiến trong blend.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. *Blends of natural rubber*, Ed. By Andrew Tinker and Kevin P. Jones, Chapman & Hall Publisher, London, (1998).
2. S. H. El-Sabbagh. *Compatibility study of Natural rubber and ethylene-propylene-diene rubber blends*, Polymer Testing, **22**, 93-100 (2003).
3. Ponghorn Sae-oui, Chakrit Sirasinha, Uthai Thepsuvan, Phuchong Thapthong. *Influence of accelerator type on properties of NR/EPDM blends*, Polymer Testing, **26**, 1062-1067 (2007).
4. Alex S. Sirqueira, Bluma G. Soares. *The effect of mercapto- and thioacetate modified EPDM on curing parameters and mechanical properties of NR/EPDM blends*, European Polym. Journal, **39**, 2283-2290 (2003).

Liên hệ: Bùi Chương

Trung tâm Nghiên cứu vật liệu polyme

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng Hà Nội

E-mail: buichuong1953@gmail.com; Điện thoại: 0903446055.