

CHẾ TẠO CAO SU THIÊN NHIÊN EPOXY HÓA (CSE), ỨNG DỤNG CSE VÀ DCP LÀM CHẤT TƯƠNG HỢP BLEND CSTN/NBR

HOÀNG HẢI HIỀN*, HOÀNG VĂN LỰU**, NGUYỄN THỤY MINH NGUYỄN***

TÓM TẮT

Cao su thiên nhiên epoxy hóa (CSE) được tổng hợp bằng phản ứng giữa axit performic và latex cao su thiên nhiên có hàm lượng cao su khô 30%, phản ứng được tiến hành ở nhiệt độ phòng trong 48 giờ với sự có mặt của 2,5% chất hoạt động bề mặt cationic. Bằng cách so sánh phổ FTIR cho thấy đã điều chế được CSE 20,3 % mol nhóm epoxy. Khả năng hồi phục ứng suất của blend CSTN/NBR/CSE cũng được cải thiện đáng kể khi kết hợp 1,5 phr DCP. Ngoài ra CSE-20 cũng làm giảm đến 79,3% năng lượng thoát ra khi cao su blend chịu tải – tháo tải.

Từ khóa: CSE, blend, cao su blend, blend CSTN/NBR.

ABSTRACT

Manufacturing epoxidized natural rubber (ENR) and using ENR and DCP to create NR/NBR blends

Epoxidized natural rubber (ENR) is synthesized by reacting performic acid and natural rubber latex having 30% dry rubber content, stabilized by 2.5 parts of cationic surfactant, at room temperature for 48 hours. The ENR samples analysed by FTIR show structures having 20.3 % mol epoxide groups. Stress relaxation of blends of NR/NBR/ENR also be significantly improved when combined 1.5 phr DCP. Besides ENR-20 also reduced to 79.3% of the energy released as the rubber blends load - unloading.

Keywords: ENR, blends, rubber blends, blends NR/NBR.

1. Mở đầu

Cao su thiên nhiên (CSTN) có nhiều tính chất kỹ thuật rất ưu việt như: bền cơ học, bền môi và giảm rung [5]. Tuy nhiên, do khả năng chịu dầu của CSTN kém nên các ứng dụng của CSTN trong lĩnh vực kỹ thuật cao và chế tạo máy bị hạn chế đáng kể. 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 CSTT là một hướng nghiên cứu đã được khá nhiều nhà khoa học đề cập đến. Trong số đó, biến đổi hóa học thành công nhất là epoxy hóa cao su thiên nhiên, bằng cách gắn nguyên tử oxy vào liên kết C=C. CSTN epoxy hóa (CSE) có tính chất kháng dầu, chống thấm khí và đặc tính giảm rung tương tự như một số loại cao su đặc biệt. Chẳng hạn, CSE có chứa 50% mol nhóm epoxy (CSE 50), có

* TS, Trường Cao đẳng Công nghiệp Cao su; Email: hoanghienchem@gmail.com

** PGS TS, Trường Đại học Vinh

*** HVCH, Trường Đại học Vinh

tính kháng dầu tương tự như cao su nitril với hàm lượng nitril trung bình và tính chất chống thấm khí tương tự như cao su butyl [3]. CSE được ứng dụng trong sản xuất 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 vật liệu blend với những tính năng vượt trội. [2, 7]

Trong công trình nghiên cứu này, chúng tôi công bố kết quả nghiên cứu chế tạo CSE và ứng dụng CSE làm chất tương hợp cho blend CSTN/NBR.

2. Thực nghiệm

2.1. Nguyên liệu - Hóa chất

Cao su SVR 3L và latex cao su nhiên nhiên loại HA (Hight Amoniac) có hàm lượng cao su khô DRC = 60% của Công ty TNHH MTV Cao su Phú Riềng, Việt Nam.

Cao su NBR loại 35L của Kumho - Hàn Quốc.

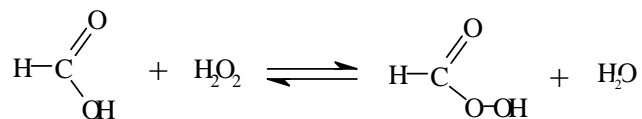
Các hóa chất ZnO, Disulfit benzothiazil (DM), Tetrametil thiuram disunfit (TMTD), 2,2,4-trimetil-1,2-dihydroquynolin (tên thương mại RD), lưu huỳnh, axit stearic, dicumyl peroxit (DCP) là loại công nghiệp của Trung Quốc.

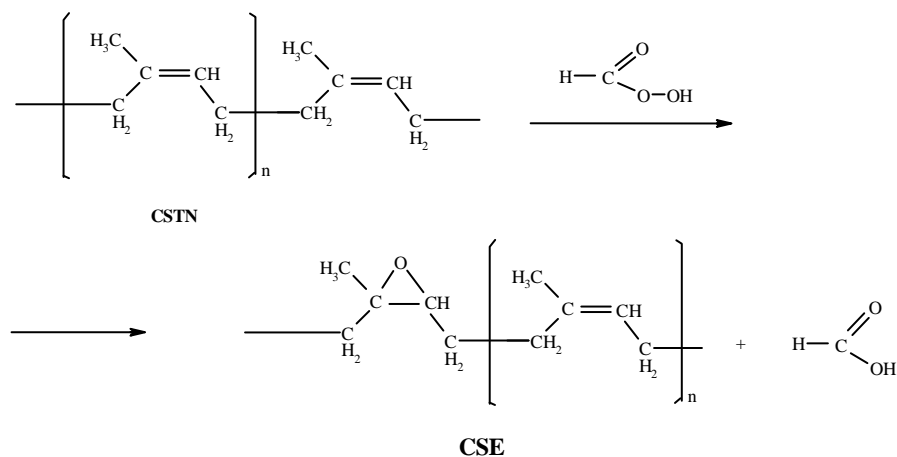
Axit formic 88%, hydro peroxit 30%, NaHCO₃ của Trung Quốc.

2.2. Chế tạo cao su nhiên nhiên epoxy hóa

Cao su thiên nhiên epoxy hóa được chế tạo bằng phương pháp *in-situ*. Sơ đồ phản ứng epoxy hóa cao su nhiên nhiên được biểu diễn trên Hình 1. CSTN loại latex HA với hàm lượng cao su khô (DRC) 60% được pha loãng bằng nước cất để được latex có DRC là 30%.

Nhỏ từ từ hỗn hợp HCOOH và H₂O₂ vào latex với tỉ lệ mol [HCOOH]/[CSTN]=0,2 và [H₂O₂]/[CSTN]=0,75. Phản ứng epoxy hóa được tiến hành ở điều kiện 25°C, áp suất 1 atm. Hệ phản ứng được khuấy trộn liên tục bằng máy khuấy từ trong 48 giờ. Sau đó hỗn hợp được trung hòa bằng dung dịch NaHCO₃ 1%. Đông tụ sản phẩm bằng cồn 96%. Sản phẩm thu được rửa nhiều lần bằng nước cất sau đó sấy khô trong tủ sấy chân không ở 40°C trong 72 giờ.





Hình 1. Sơ đồ phản ứng epoxy hóa CSTN bằng axit performic

2.3. Phương pháp chế tạo cao su blend CSTN/NBR

Các blend được chế tạo bằng phương pháp trộn hợp nóng chảy trên máy trộn kín Brabender trong cùng điều kiện: tốc độ trộn 50 vòng/phút, nhiệt độ 110°C, sau đó để nguội đến 30°C và trộn với lưu huỳnh. Lưu hóa mẫu trên máy ép thủy lực Gotech - Đà Loan với các điều kiện: thời gian 7 phút, áp lực 40kgf/cm², nhiệt độ: 150°C.

2.4. Phương pháp nghiên cứu

Độ bền kéo đứt, bền xé, độ giãn dài, modul 300% và các tính chất hồi phục ứng suất (thời gian hồi phục ứng suất và đường cong trễ) được đo trên máy thử cơ lí vạn năng INSTRON 5582 của Mỹ (Trung tâm nghiên cứu Vật liệu Polyme – Compozit Đại học Bách khoa Hà Nội), theo tiêu chuẩn TCVN 4509-88. Tốc độ kéo mẫu 100mm/phút. Kết quả được tính trung bình của ít nhất 5 mẫu đo.

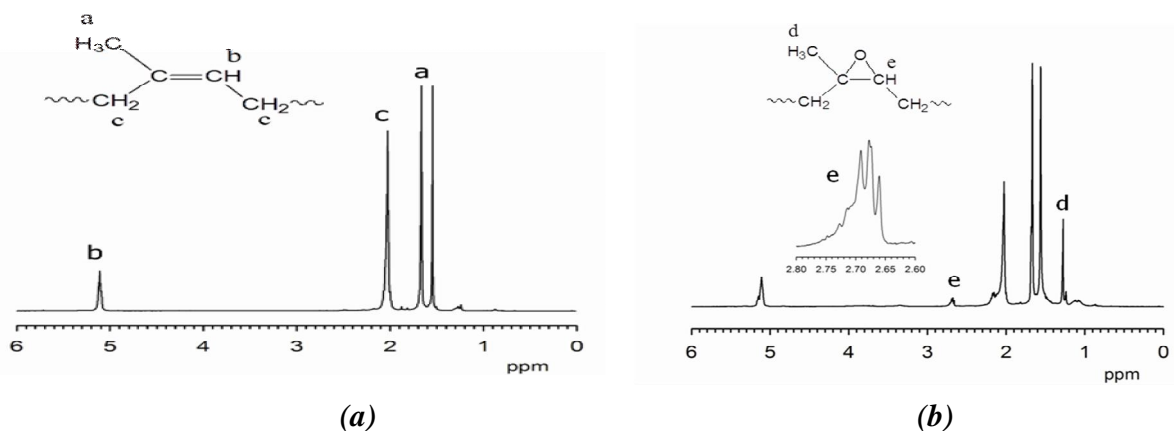
Đặc trưng các nhóm chức của CSTN và CSE được xác định trên phổ FTIR đo trên máy quang phổ kế Nicolet 6700 FTIR với độ phân giải 2cm⁻¹, số lần quét 64 (Trung tâm nghiên cứu Vật liệu Polyme – Compozit Đại học Bách khoa Hà Nội). Hàm lượng nhóm epoxy hóa (CSE) của CSTN được xác định bằng tỉ lệ diện tích vân hấp thụ A₈₇₀/A₁₃₇₆, trong đó vân hấp thụ 870cm⁻¹ đặc trưng dao động kéo căng không đối xứng của vòng epoxy và vân hấp thụ 1376cm⁻¹ đặc trưng cho dao động biến dạng kéo căng đối xứng của liên kết C-H trong nhóm -CH₃. [6]

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Epoxy hóa cao su nhiên nhiên

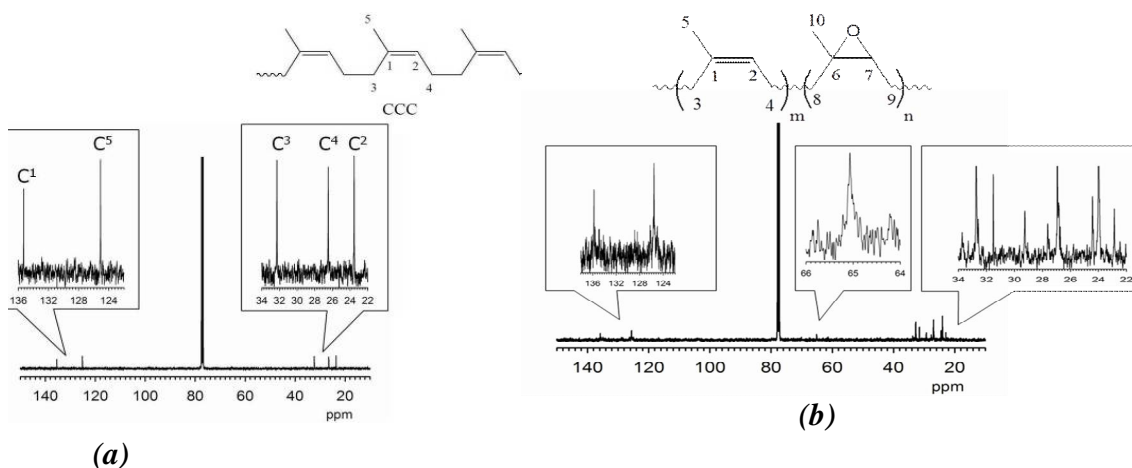
Phổ ¹H-NMR đặc trưng của CSTN được trình bày trên Hình 2a, ba pic tín hiệu đặc trưng của proton trong nhóm metil, metilen và metin không no (=CH) của *cis* - 1,4 - isopren xuất hiện lần lượt tại các vị trí có độ dịch chuyển hóa học 1,68, 2,05 và 5,1ppm.

Để xác định CSTN đã được epoxy hóa hay chưa, đã tiến hành đo phổ cộng hưởng từ hạt nhân proton ($^1\text{H-NMR}$) của CSE-20, kết quả được trình bày trên Hình 2b. So sánh phổ $^1\text{H-NMR}$ của CSTN và phổ $^1\text{H-NMR}$ của CSE-20 cho thấy phổ $^1\text{H-NMR}$ của CSE-20 xuất hiện hai pic tín hiệu tại vị trí có độ dịch chuyển hóa học $\delta=1,2\text{ppm}$ và $\delta=2,7\text{ppm}$, tương ứng với proton methyl (pic *d*) và proton metin (pic *e*) của nhóm epoxy.



Hình 2. Phổ $^1\text{H-NMR}$ đặc trưng của CSTN (a), Phổ $^1\text{H-NMR}$ đặc trưng của CSE-20 (b)

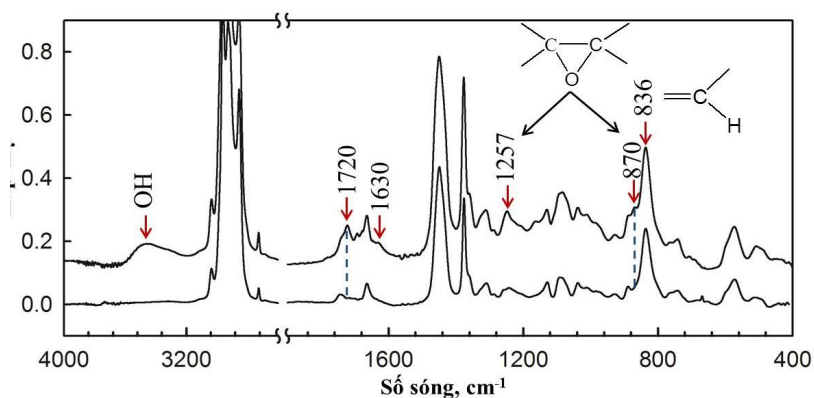
Tương tự, trên Hình 3a là phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của CSTN với 5 pic xuất hiện tại các vị trí có độ dịch chuyển hóa học 23,3, 26,2, 32,0, 125 và 135 ppm lần lượt đặc trưng cho các C ở các vị trí C^5 , C^4 , C^3 , C^2 và C^1 của mắt xích cơ bản 1,4-isopren. Trong khi đó phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của CSE-20 (Hình 3b) đã có nhiều pic tín hiệu mới xuất hiện, đặc biệt trong khoảng có độ dịch chuyển hóa học 22 – 34ppm. Sự xuất hiện các tín hiệu cộng hưởng này là do xuất hiện nhóm chức epoxy, trên mạch hydrocarbon làm thay đổi mật độ electron các vị trí C bên cạnh. Dẫn đến xuất hiện nhiều pic tín hiệu mới trên phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của CSE.



Hình 3. Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ đặc trưng của CSTN (a), Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ đặc trưng của CSE-20 (b)

Để khẳng định thêm kết quả epoxy hóa CSTN, đã tiến hành ghi phổ hồng ngoại. Kết quả từ Hình 4 cho thấy phổ FTIR của CSE xuất hiện một số vân hấp thụ hồng ngoại mới khi so sánh với phổ FTIR của CSTN. Phổ FTIR của mẫu cao su biến tính xuất hiện vân hấp thụ mới trải rộng từ 3600cm^{-1} đến 3200cm^{-1} và vân hấp thụ 1720cm^{-1} , đây là các vân phổ của nhóm OH và C=O của nhóm chức aldehyt CHO có thể hình thành do vòng epoxy bị thủy phân. Nhóm epoxy gắn trên mạch cacbon được đặc trưng bởi sự xuất hiện của vân hấp thụ ở vị trí 870cm^{-1} (dao động kéo căng không đối xứng của vòng epoxy, thường sẽ xuất hiện giống như vai của vân rất mạnh 836cm^{-1} , đặc trưng dao động biến dạng của liên kết C – H nối liền với liên kết đôi) và 1257cm^{-1} (dao động kéo căng đối xứng của vòng epoxy). [1]

Sự xuất hiện của nhóm chức OH chứng tỏ rằng đã có phản ứng mở vòng nhóm epoxy trong môi trường nước khi có mặt xúc tác axit [1, 5]. Như vậy, đã chế tạo thành công sản phẩm CSTN epoxy hóa. Sản phẩm cao su epoxy hóa có chứa nhóm chức OH bên cạnh nhóm epoxy trên mạch chính. Bằng cách so sánh tỉ lệ diện tích của vân hấp thụ 870cm^{-1} (vòng epoxy) và diện tích vân 836cm^{-1} (*cis*-etilen), sản phẩm cao su biến tính chứa khoảng 20,3% mol nhóm epoxy.



Hình 4. Phổ FTIR của CSTN và CSE

3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng CSE-20 đến tính chất cơ học của cao su blend

Hàm lượng CSE-20 được khảo sát là 0, 2, 4, 5, 6, 8, 10 phần khối lượng so với tổng khối lượng 100 phần hỗn hợp cao su. Bảng 1 thể hiện kết quả khảo sát độ bền kéo đứt, độ bền xé, modul 300% và độ giãn dài khi đứt của blend nghiên cứu.

Bảng 1. Tính chất cơ học của cao su blend CSTN/NBR/CSE-20

Hàm lượng CSE-20 (pkl)	Tính chất cơ học cao su blend CSTN/NBR/CSE-20			
	Độ bền kéo đứt MPa	Độ bền xé N/mm	Độ giãn dài khi đứt %	Modul 300% MPa
0	16,6	39,5	864	0,43
2	13,2	28,7	458	0,53
4	14,3	33,9	523	0,49
5	17,9	32,5	613	0,46
6	16,8	36,6	541	0,49
8	18,1	35,8	544	0,53
10	17,8	33,7	549	0,53
5pkl CSE-20 +1,5 pkl DCP	20,1	32,1	517	0,59

Từ các số liệu có được ở Bảng 1, nhận thấy độ bền kéo đứt khi CSE-20 đạt 5pkl có tăng so với mẫu không sử dụng CSE. Nhằm cải thiện tính chất cơ lí của blend CSTN/NBR có sử dụng CSE chúng tôi đã tiến hành đưa thêm 1,5pkl dicumyl peroxid (DCP) để tăng khả năng khâu mạch của cao su. Qua nghiên cứu cho thấy kết quả đã có sự cải thiện đáng kể độ bền kéo đứt 12% so với không có DCP.

3.3. Ảnh hưởng của hàm lượng CSE-20 đến khả năng hồi phục ứng suất và đường cong trễ của cao su blend

Để khẳng định thêm về khả năng làm tăng tương hợp pha của CSE-20 và kết hợp CSE-20 với DCP, đã tiến hành khảo sát khả năng hồi phục ứng suất và đường cong trễ của cao su blend CSTN/NBR/CSE-20. Bảng 2 là thời gian hồi phục của các mẫu cao su blend.

Bảng 2. Thời gian hồi phục ứng suất của cao su blend

Mẫu	CSTN/NBR/0CSE-20	CSTN/NBR/5CSE-20	CSTN/NBR/5CSE-20/DCP
τ_1 (s)	19,4	12,2	8,8
τ_2 (s)	154,3	147,9	203,8

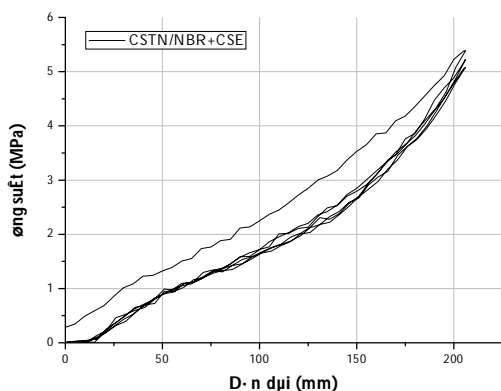
Từ Bảng 2, nhận thấy có sự thay đổi về thời gian hồi phục τ_1 khi thay đổi hàm lượng CSE-20 trong cao su blend CSTN/NBR/CSE-20. Thời gian hồi phục τ_1 giảm từ 19,4 giây xuống còn 12,2 giây, nếu kết hợp thêm 1,5 pkl DCP thì τ_1 giảm xuống 8,8 giây. Chứng tỏ chất tương hợp CSE-20 và DCP phát huy tác dụng tích cực làm giảm thời gian biến dạng đàn hồi τ_1 của cao su blend CSTN/NBR/CSE-20.

Với thời gian hồi phục τ_2 , khi thay đổi hàm lượng CSE-20 có sự giảm nhẹ thời gian hồi phục τ_2 , tuy nhiên chỉ 6,4 giây. Khi kết hợp 5 pkl CSE-20 và 1,5 pkl DCP cho thời gian hồi phục tăng lên 203,8 giây (tăng 32,1%). Thời gian hồi phục τ_2 tăng chứng tỏ thời gian trượt của các mạch phân tử polyme được kéo dài hơn so với mẫu ban đầu, hay nói cách khác, khả năng duy trì ứng suất của mẫu có sử dụng kết hợp CSE-20 và DCP tốt hơn cao su blend ban đầu rất nhiều.

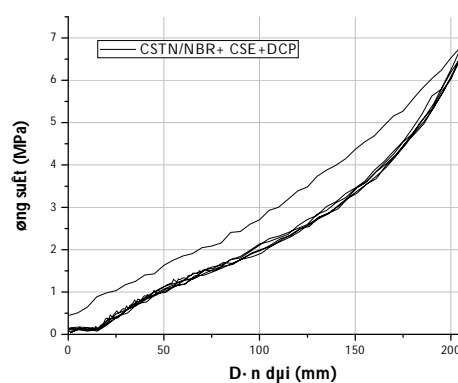
Để nghiên cứu ảnh hưởng của DCP và hàm lượng CSE-20 đến hiện tượng trễ (hiệu ứng Patrikeev – Mulins), đã tiến hành xác định diện tích vòng trễ thứ nhất của các mẫu cao su blend này và cho kết quả được thể hiện trên Bảng 3.

Bảng 3. Diện tích vòng trễ thứ nhất của các mẫu cao su blend

Thành phần mẫu	CSTN/NBR/0CS E-20	CSTN/NBR/5CS E-20	CSTN/NBR/5 CSE20/DCP
Diện tích vòng trễ (đvdt)	536	111	143



(a)



(b)

Hình 5. Đường cong trễ của cao su blend CSTN/NBR
(a) CSE-20 5pkl và (b) 5pkl CSE-20+1,5pkl DCP

Từ kết quả trình bày ở Bảng 3, kết hợp với so sánh trên Hình 5, nhận thấy diện tích vòng trễ ở chu kỳ thứ nhất của các mẫu có sử dụng chất tương hợp giảm đáng kể so với mẫu cao su blend không sử dụng chất tương hợp. Cụ thể khi sử dụng CSE-20 diện tích vòng trễ giảm 73,3% và khi sử dụng kết hợp chất tương hợp CSE-20 và DCP thì diện tích vòng trễ có tăng lên 6% so với trường hợp chỉ sử dụng CSE-20. Kết quả này cho thấy năng lượng thất thoát trong quá trình chịu tải – tháo tải (theo hiệu ứng Patrikeev – Mulins) của mẫu cao su blend được hạn chế đáng kể khi hàm lượng CSE-20 đạt 5pkl. Nếu kết hợp sử dụng 5pkl CSE-20 và DCP thì năng lượng thất thoát so với ban đầu không sử dụng chất tương hợp là 79,3%.

4. Kết luận

Nghiên cứu đã tổng hợp thành công CSTN epoxy hóa (CSE) từ latex CSTN bằng phương pháp *in-situ* với H_2O_2 và axit formic. Bằng các phương pháp phổ hồng ngoại, cộng hưởng từ hạt nhân 1H – NMR và ^{13}C -NMR đã xác định được CSTN epoxy hóa có chứa nhóm chức OH và epoxy. Hàm lượng nhóm epoxy của CSE xác định bằng phương pháp phổ FTIR là 20,3%.

Từ các nghiên cứu ở trên về ảnh hưởng của hàm lượng CSE-20 cho thấy khi thay đổi hàm lượng CSE-20 đã làm thay đổi các tính chất cơ học của cao su blend CSTN/NBR/CSE-20, độ bền kéo đứt của cao su blend tăng lên khi hàm lượng CSE-20 đạt 5 pkl.

Với hàm lượng 5pkl CSE-20 cũng làm giảm thời gian hồi phục τ_1 đặc trưng cho biến dạng đàn hồi và tăng thời gian τ_2 đặc trưng cho biến dạng dẻo. Các chỉ số τ_1 và τ_2 đặc trưng cho khả năng hồi phục ứng suất của cao su blend CSTN/NBR/CSE-20 cũng được cải thiện đáng kể khi sử dụng thêm 1,5 pkl DCP. Ngoài ra khi đưa 5pkl CSE-20 vào cao su blend cũng đã giảm năng lượng mất mát đi 79,3% khi cao su blend chịu tải – tháo tải (hiệu ứng Patrikeev – Mulins), năng lượng thất thoát có tăng không đáng kể khi sử dụng kết hợp 5pkl CSE-20 và DCP.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Trần Hải Ninh, Hoàng Hải Hiền, Hoàng Huy Đông (2013), “Nghiên cứu chế tạo blend cao su thiên/Cao su thiên nhiên epoxy hóa”. *Tạp chí Hóa học*, 51 (6ABC), tr.82-287.
2. Arroyo, M., Lopez-Manchado, M. A., Valetin, L., Carretero, J. (2007), “Morphology/behavior relationship of nanocomposites based on natural rubber/epoxidized natural rubber blends”, *Composites Science and Technology*, 67, pp.1330-1339.
3. Gelling, I. R. (1985), “Modification of Natural Rubber Latex with Peracetic Acid”, *Rubber Chemistry and Technology*, 58, pp. 86 -96.
4. Nguyen, V. B., Mihailov, M., Terlemezyan, L. (1991), “On the stability of natural rubber latex acidified by acetic acid and subsequent epoxidation by peracetic acid”. *European Polymer Journal*, 27, pp. 557-563.
5. Roberts, A. D. ed. (1988), *Natural Rubber Science and Engineering*, Oxford Universiti Press, Oxford.
6. Siritwat Radabutra, Taweechai Amornsakchai, Sombat Thanawan (2012), “Epoxidation of vulcanized natural rubber for bonding to chloroprene rubber”, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 26, pp. 783-792.
7. The, P. L., Mohd Ishak, Z. A., Hashin, A. S., Karger-Kocsis, J., Ishiaku, U. S. (2004), “Effects of epoxidized natural rubber as a compatibilizer in melt compounded natural rubber-organoclay nanocomposites”, *European Polymer Journal*, 40, pp. 2513-2521.

(Ngày Tòa soạn nhận được bài: 31-12-2015; ngày phản biện đánh giá: 08-01-2016;
ngày chấp nhận đăng: 17-3-2016)