

PHẦN I: TỔNG QUAN

1.1. TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU POLYME BLEND

1.1.1. Một số khái niệm về vật liệu polyme blend

Vật liệu tổ hợp polyme (polyme blend) được cấu thành từ hai hay nhiều loại polyme nhiệt dẻo hoặc polyme nhiệt dẻo với cao su để làm tăng độ bền hoặc giảm giá thành sản phẩm của vật liệu. Giữa các polyme thành phần có thể có tương tác hoặc không tương tác vật lý hoặc hóa học [1].

Polyme blend có thể là hệ đồng thể hoặc dị thể. Trong hệ đồng thể, các polyme thành phần không có đặc tính riêng; còn trong polyme dị thể thì tính chất của polyme thành phần hầu như vẫn được giữ nguyên.

Polyme blend có thể là một loại vật liệu có một hoặc nhiều pha trong đó có một pha liên tục (pha nền, matrix) và một hoặc nhiều pha phân tán (pha gián đoạn) mỗi pha được tạo nên bởi một polyme thành phần.

Mục đích của việc nghiên cứu chế tạo ra vật liệu polyme blend ngoài việc tạo ra vật liệu mới có các tính chất đặc biệt theo yêu cầu sản phẩm nhờ việc điều chỉnh tỷ lệ các polyme thành phần, hàm lượng các chất tương hợp mà còn đóng góp vào việc giảm nhẹ điều kiện gia công polyme, giảm giá thành sản phẩm [1][2][11].

Trong nghiên cứu polyme blend, người ta cần quan tâm tới một số khái niệm sau:

- Sự tương hợp của các polyme: mô tả sự tạo thành một pha tổ hợp ổn định và đồng thể từ hai hoặc nhiều polyme.

- Khả năng trộn hợp: nói lên khả năng những polyme dưới những điều kiện nhất định có thể trộn hợp vào với nhau tạo thành những tổ hợp đồng thể hoặc dị thể. [3][4].

1.1.2. Sự tương hợp của các polyme

Sự tương hợp của các polyme là khả năng tạo thành một pha tổ hợp ổn định và đồng thể từ hai hay nhiều polyme. Nó cũng chính là khả năng trộn lẫn tốt các polyme vào nhau tạo thành một vật liệu: polyme blend.

Sự tương hợp có liên quan chặt chẽ tới nhiệt động quá trình trộn lẫn và hòa tan các polyme. Các polyme tương hợp với nhau khi năng lượng tự do tương tác của chúng mang giá trị âm [2]

$$\Delta G_{Tr} = \Delta H_{Tr} - \Delta S_{Tr} < 0$$

Và đạo hàm riêng bậc hai của năng lượng tự do quá trình trộn theo tỷ lệ thể tích các polyme thành phần phải dương $\partial^2 \Delta G_{Tr} / \partial \phi^2 > 0$ ở mọi tỷ lệ.

Trong đó:

- ΔH_{Tr} : Nhiệt trộn lẫn hai polyme (sự thay đổi entanpy)
- ΔS_{Tr} : Sự thay đổi entropy (mức độ mất trật tự) khi trộn lẫn các polyme [2].

Có những vật liệu tổ hợp polyme trong đó các cấu tử có thể trộn lẫn vào nhau tới mức độ phân tử và cấu trúc này tồn tại ở trạng thái cân bằng, người ta gọi hệ này là sự tương hợp về mặt nhiệt động hay “Miscibility”, hoặc cũng có thể là những hệ như thể được tạo thành từ một biện pháp gia công nhất định người ta gọi là sự tương hợp về mặt kỹ thuật hay “compatible blends” [5].

Trong thực tế có rất ít các cặp polyme tương hợp với nhau về mặt nhiệt động học. Còn đa phần các polyme không tương hợp với nhau chúng tạo thành các tổ hợp vật liệu có cấu trúc một trong ba dạng: một pha liên tục và một pha phân tán, hai pha liên tục, hai pha phân tán.

Để nghiên cứu khả năng trộn hợp cũng như sự tương hợp của các polyme người ta dựa vào định luật cân bằng nhiệt động của các quá trình hóa học cũng như các thuyết định lượng, thuyết Flory – Huggins – Staverman, thuyết cân bằng trạng thái. [3]

1.1.3. Những yếu tố ảnh hưởng tới tính chất của vật liệu tổ hợp

Tính chất của vật liệu tổ hợp được quyết định bởi sự tương hợp của các polyme trong tổ hợp. Từ những kết quả nghiên cứu người ta chỉ ra rằng sự tương hợp của các polyme phụ thuộc vào các yếu tố sau:

- Bản chất hóa học và cấu trúc phân tử của các polyme
- Khối lượng phân tử và sự phân bố của khối lượng phân tử
- Tỷ lệ các cấu tử trong tổ hợp
- Năng lượng bám dính ngoại phân tử
- Nhiệt độ

Tính chất các tổ hợp không tương hợp phụ thuộc vào:

- Sự phân bố pha
- Kích thước pha
- Sự bám dính pha

Những điều kiện này bị ảnh hưởng bởi điều kiện chuẩn bị và gia công của vật liệu[3].

1.1.4. Một số loại polyme blend

Polyme blend có thể chia làm ba loại theo sự tương hợp của các polyme thành phần [2][11]:

- a. Polyme blend trộn lẫn và tương hợp hoàn toàn
- b. Polyme blend trộn lẫn và không tương hợp hoàn toàn
- c. Polyme blend không trộn lẫn và không tương hợp hoàn toàn

1.1.5. Các phương pháp xác định sự tương hợp của polyme blend

Để đánh giá sự tương hợp của các polyme blend thường căn cứ vào năng lượng tương tác tự do giữa các polyme, tính chất chảy nhót, tính chất nhiệt, khả năng hòa tan, cấu trúc hình thái học...của polyme blend thu được.

Một số phương pháp xác định sự tương hợp của vật liệu polyme blend [2][11]:

* Hòa tan các polyme trong cùng một dung môi: nếu xảy ra sự tách pha thì các polyme không tương hợp với nhau.

* Tạo màng mỏng từ dung dịch loãng của hỗn hợp polyme: nếu màng thu được mờ và dễ vỡ vụn thì các polyme không tương hợp.

* Quan sát bề mặt và hình dạng bên ngoài của sản phẩm polyme blend thu được ở trạng thái nóng chảy: nếu các tấm mỏng thu được bị mờ, các polyme không tương hợp, màng mỏng thu được trong suốt, các polyme thu được có thể tương hợp.

* Dựa vào việc xác định chiều dày bề mặt tiếp xúc hai polyme:

Sự tương hợp các polyme có liên quan tới tương tác bề mặt của hai pha polyme, do đó nó ảnh hưởng tới chiều dày bề mặt tiếp xúc hai pha polyme không lớn hơn từ 2-50 nm. Khi đặt các màng polyme lên nhau và gia nhiệt tới nhiệt độ lớn hơn nhiệt độ nóng chảy của chúng, nếu hai polyme tương hợp thì bề mặt tiếp xúc hai pha sẽ giảm theo thời gian.

* Dựa vào nhiệt độ nóng chảy: nếu polyme blend thu được có hai nhiệt độ nóng chảy (t_{nc}^0) của hai polyme ban đầu thì hai polyme không tương hợp. Nếu hai polyme blend có hai t_{nc}^0 và mỗi t_{nc}^0 chuyển dịch giá trị t_{nc}^0 của polyme này về phía t_{nc}^0 của polyme kia thì sự tương hợp không hoàn toàn. Nếu polyme blend chỉ có một t_{nc}^0 thì hai polyme tương hợp hoàn toàn.

* Phương pháp chụp ảnh hiển vi điện tử quét

* Phương pháp đo tán xạ ánh sáng

* Phương pháp đo độ nhớt của dung dịch polyme blend: khi trộn lẫn hai polyme cùng hòa tan tốt vào một dung môi nếu hai polyme tương hợp thì độ nhớt của hỗn hợp tăng lên. Nếu hai polyme không tương hợp thì độ nhớt của hỗn hợp polyme giảm xuống.

1.1.6. Chất tương hợp trong polyme

Các chất tương hợp trong polymer blend với mục đích làm tăng sự tương hợp các polymer blend không tương hợp một phần hoặc không tương hợp hoàn toàn, giúp cho sự phân tán các pha polymer vào nhau tốt hơn. Ngoài ra nó cũng tăng cường sự bám dính bề mặt hai pha polymer. Các chất tương hợp cho các polymer thường là các hợp chất thấp phân tử và các polymer. Mạnh của chất tương hợp có cấu trúc khối hoặc ghép mạch. Trong đó có một khối có khả năng trộn hợp tốt với polymer thứ nhất, còn khối thứ hai có khả năng trộn hợp tốt với polymer thứ hai [2]

Chất tương hợp còn có tác dụng giảm ứng suất bề mặt giữa hai pha polymer, ngăn sự kết tụ của các polymer thành phần trong quá trình gia công. Vì vậy chất tương hợp có tác dụng làm cho polymer này dễ phân tán vào polymer kia nhờ các tương tác đặc biệt [2][11].

1.1.7. Những biện pháp tăng cường tính tương hợp của các polymer

1.1.1.1. Sử dụng các chất tương hợp là các polymer

- Thêm vào các copolymer khối và ghép
- Thêm vào polymer có khả năng phản ứng với các polymer thành phần.

1.1.7.2. Thêm vào hệ các hợp chất thấp phân tử

- Đưa vào các peroxit trong quá trình gia công, chế tạo blend, do tác dụng của nhiệt, các peroxit đưa vào bị phân hủy thành các gốc tự do và các gốc tự do này có khả năng phản ứng với các polymer thành phần để tạo thành copolymer nhánh của hai polymer thành phần ban đầu.

-Đưa vào các hợp chất hai nhóm chức: các hợp chất hai nhóm chức đưa vào có khả năng phản ứng với các nhóm chức ở cuối mạch của hai polymer thành phần để tạo copolymer khối.

-Đưa vào hỗn hợp của peroxit và hợp chất đa chức nên có thể tăng cường tốt hơn cho sự tương hợp của các polymer. Trong đó vai trò của

peoxit là hoạt hóa phản ứng giữa một polyme và ít nhất với một nhóm chức của hợp chất đa chức. Sau đó sẽ xảy ra phản ứng giữa nhóm chức còn lại với polyme thứ hai và tạo thành copolyme ghép.

1.1.7.3. Sử dụng các polyme có phản ứng chuyển vị:

Khi hai hay nhiều polyme ngưng tụ được blend hóa ở trạng thái nóng chảy, thường có một vài phản ứng chuyển vị xảy ra. Kết quả của các phản ứng chuyển vị là tạo thành các copolyme là chất tương hợp trong quá trình blend hóa.

1.1.7.4. Sử dụng các quá trình cơ hóa

Trong quá trình gia công blend hóa các polyme ở trạng thái nóng chảy trên các máy gia công. Do tác dụng của lực cán, xé, lực nén, ép xảy ra các quá trình phân hủy cơ học của các polyme tạo ra các gốc tự do đồng thời do sự đứt mạch, ở cuối mạch polyme các gốc polyme khác nhau tạo thành có thể kết hợp với nhau hoặc cộng vào các nối đôi của polyme khác để tạo thành copolyme khối hoặc ghép. Như vậy quá trình blend hóa dễ dàng hơn.

1.1.7.5. Thêm vào hệ các chất khâu mạch chọn lọc

Trong phương pháp này chất tương hợp đưa vào chỉ phản ứng với một polyme thành phần. Như vậy đây là phương pháp khâu mạch có chọn lọc (lưu hóa động). Nó thường được ứng dụng cho hệ polyme blend của cao su/nhựa nhiệt dẻo do cao su khi khâu mạch hoàn toàn thì tính chất của vật liệu không được bảo toàn vì vậy người ta chỉ lưu hóa có chọn lọc pha phân tán để ngăn ngừa chúng kết tụ lại với nhau.

1.1.7.6. Gắn vào các polyme thành phần các nhóm chức có tương tác đặc biệt

Khi biến tính hóa học các polyme thành phần với các nhóm chức có các tương tác đặc biệt như: liên kết hydro, tương tác ion-dipol và tương tác dipol-dipol sẽ làm thay đổi entanpy của quá trình trộn hợp các polyme, giảm ứng suất bề mặt và tăng diện tích bề mặt tương tác pha kết quả là quá trình trộn hợp xảy ra dễ dàng hơn.

1.1.7.7. Thêm vào các ionme

Các ionme là các đoạn mạch polyme chứa một lượng nhỏ các nhóm ion, các ionme có thể tăng cường khả năng tương hợp của các polyme.

1.1.7.8. Thêm vào polyme thứ ba có khả năng trộn lẫn với tất cả các pha

Khi đưa vào polyme blend A/B một polyme thứ ba C có khả năng trộn hợp lẫn hoàn toàn hoặc một phần với hai pha thành phần A, B thì C được xem như là “dung môi” chung cho cả A và B.

1.1.7.9. Tạo các mạng lưới đan xen nhau

Để tăng cường tương hợp cho các polyme có thể kết hợp hai polyme trong một mạng lưới đan xen nhau để tạo ra một hệ bền vững. Nhược điểm của phương pháp này là sản phẩm khó tái sinh.

1.1.7.10. Phương pháp hỗn hợp tăng cường tương hợp các polyme

** Sử dụng dung môi chung*

Hai polyme không có khả năng trộn hợp được hòa tan vào một dung môi và khuấy liên tục cho tới khi hòa tan hoàn toàn, sau đó tiến hành loại bỏ dung môi ta thu được polyme blend giả đồng thể.

** Thêm vào các chất độn hoạt tính như là chất trợ tương hợp*

Trong phương pháp này chất độn hoạt tính đóng vai trò như là chất tương trợ giữa hai polyme. Điều kiện tiên quyết của các chất độn hoạt tính là phải nằm ở bề mặt phân chia hai pha [30].

1.1.8. Công nghệ và các phương pháp chế tạo vật liệu polyme blend

1.1.8.1. Công nghệ chế tạo

Điều quan trọng trong công nghệ chế tạo vật liệu tổ hợp là chọn ra những polyme phối hợp được với nhau và đưa lại hiệu quả cao. Những căn cứ để lựa chọn là:

- Yêu cầu kỹ thuật của vật liệu cần có
- Bản chất và cấu tạo hóa học của polyme ban đầu
- Cấu trúc và tính chất vật lý của polyme
- Giá thành

Các polyme có bản chất hóa học giống nhau sẽ dễ phối hợp với nhau còn những polyme khác nhau về cấu tạo hóa học cũng như độ phân cực sẽ khó trộn hợp với nhau. Trong trường hợp này ta phải dùng các chất làm tương hợp. Ta cũng cần biết một điều là trong polyme blend, cấu tử kết tinh một phần làm tăng độ bền hóa chất, độ bền hình dạng với nhiệt độ và độ bền mài mòn. Phần vô định hình làm tăng độ ổn định kích thước cũng như độ bền nhiệt dưới tải trọng cao hơn.

Để tạo vật liệu tổ hợp, người ta có thể tiến hành trực tiếp trong các máy trộn các polyme còn ở dạng huyền phù hoặc nhũ tương. Đối với các polyme thông thường người ta phối trộn trong các máy ép đùn (Extruder) một trục hoặc hai trục.

Trong tất cả trường hợp thời gian trộn, nhiệt độ và tốc độ trộn có ảnh hưởng quyết định tới cấu trúc cũng như tính chất của vật liệu. Vì thế ở mỗi hệ cụ thể, căn cứ vào tính chất của polyme ban đầu cũng như đặc tính lưu biến của tổ hợp người ta chọn điều kiện chuẩn bị (tạo tổ hợp) và gia công thích hợp [3].

1.1.8.2. Các phương pháp chế tạo vật liệu polyme blend

- * Chế tạo polyme blend từ các dung dịch polyme

Theo phương pháp này thì các polyme thành phần phải hòa tan tốt vào nhau trong cùng một dung môi hoặc tan tốt trong các dung môi có khả năng trộn lẫn vào nhau. Để các polyme trong dung dịch phân tán tốt vào nhau cần phải khuấy chúng trong nhiệt độ cao và đôi khi kèm theo quá trình gia nhiệt trong thời gian khá dài. Sau khi thu được màng polyme blend, cần phải đuổi hết dung môi bằng phương pháp sấy ở nhiệt độ và áp suất thấp để tránh rạn nứt trên bề mặt màng và tránh hiện tượng màng bị phân hủy nhiệt hay phân tử oxi hóa nhiệt [2].

***Chế tạo polyme blend từ hỗn hợp các latex polyme**

So với phương pháp chế tạo blend từ dung dịch thì phương pháp này có ưu điểm hơn vì đa số các sản phẩm polyme trùng hợp trong nhũ tương tồn tại dưới dạng các latex với môi trường phân tán là nước. Quá trình trộn các latex dễ dàng và polyme thu được có hạt phân tán đều vào nhau.

*** Chế tạo polyme blend ở trạng thái nóng chảy**

Phương pháp chế tạo vật liệu polyme blend ở trạng thái nóng chảy đó là phương pháp kết hợp đồng thời các yếu tố cơ - nhiệt, cơ - hóa và tác động cưỡng bức lên các polyme thành phần, phụ gia...trên máy gia công nhựa nhiệt dẻo để trộn hợp chúng với nhau.

1.1.9. Ưu điểm của vật liệu polyme blend

- Việc chế tạo vật liệu polyme blend giúp cho các nhà khoa học và các nhà kinh tế có thể cân đối, tối ưu hóa về mặt giá thành và công nghệ chế tạo cũng như tính chất vật liệu.

- Vật liệu polyme blend phối hợp được các tính chất quý của các vật liệu thành phần, tạo ra các vật liệu có tính chất đặc biệt mà các vật liệu riêng rẽ không có được. Do đó có thể đáp ứng được yêu cầu trong các lĩnh vực khoa học, đời sống và kinh tế.

- Quá trình nghiên cứu chế tạo sản phẩm mới trên cơ sở vật liệu polyme blend nhanh và thuận lợi hơn nhiều so với các vật liệu khác vì nó được chế tạo từ những vật liệu và công nghệ sẵn có [2], [11].

1.2. VẬT LIỆU POLYME BLEND TRÊN CƠ SỞ CAO SU THIÊN NHIÊN, CAO SU STYREN BUTADIEN VÀ POLYETYLEN TỈ TRỌNG THẤP

1.2.1. Cao su thiên nhiên

1.2.1.1. Thành phần

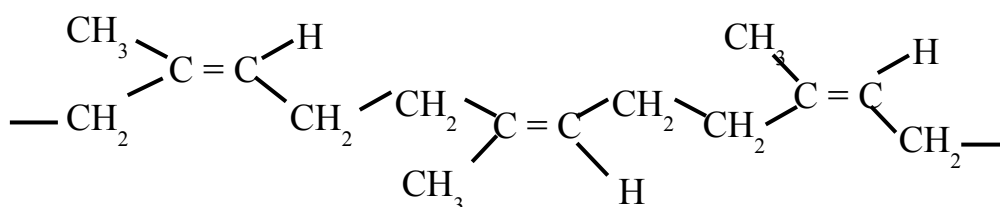
Thành phần của cao su thiên nhiên gồm nhiều nhóm các chất hóa học khác nhau: hidrocarbon (chủ yếu), hơi nước, các chất trích ly bằng axeton, các chất chứa nitơ mà thành phần chủ yếu của nó là protein và các chất khoáng. Hàm lượng các chất này có thể dao động tương đối lớn và phụ thuộc vào nhiều yếu tố: phương pháp sản xuất, tuổi của cây cao su, cấu tạo thổ nhưỡng, khí hậu nơi cây sinh trưởng, phát triển và mùa khai thác mủ cao su [4].

Bảng 1: Thành phần hóa học của cao su thiên nhiên sản xuất bằng các phương pháp khác nhau

Số TT	Thành phần (%)	Loại cao su		
		Crep hong khô	Crep trắng	Bay hơi
1	Hidrocarbon	93 - 95	93 - 95	85 - 90
2	Chất trích ly bằng axeton	1,5 - 3,5	2,20 - 3,45	3,60 - 5,20
3	Hợp chất chứa nitơ	2,20 - 3,50	2,40 - 3,80	4,20 - 4,80
4	Chất tan trong nước	0,30 - 0,85	0,20 - 0,40	5,50 - 5,72
5	Chất khoáng	0,25 - 0,85	0,16 - 0,85	1,50 - 1,80
6	Độ ẩm	0,20 - 0,90	0,20 - 0,90	1,00 - 2,50

1.2.1.2. Cấu tạo hóa học của cao su thiên nhiên

Thành phần chủ yếu của cao su thiên nhiên là polyisopren mà mạch đại phân tử của nó được hình thành từ các mắt xích isopenten cis đồng phân liên kết với nhau ở vị trí 1,4.



Ngoài các mắt xích isopren đồng phân 1,4-cis, trong CSTN còn có khoảng 2% các mắt xích isopren tham gia vào hình thành mạch đại phân tử ở vị trí 3,4. Khối lượng phân tử trung bình của CSTN là $1,3 \cdot 10^6$ [4].

1.2.1.3. Tính chất cao su thiên nhiên

* Tính chất vật lý

CSTN ở nhiệt độ thấp có cấu trúc tinh thể, vận tốc kết tinh lớn nhất được xác định là ở -25°C . CSTN kết tinh có biểu hiện rõ ràng lên bề mặt: độ cứng tăng, bề mặt vật liệu mờ (không trong suốt). Cao su thiên nhiên tinh thể nóng chảy ở nhiệt độ 40°C . Quá trình nóng chảy các cấu trúc tinh thể của CSTN xảy ra ở cùng điều kiện với hiện tượng hấp phụ nhiệt (17KJ/kg).

Ở nhiệt độ $20\text{--}30^\circ\text{C}$ cao su sống dạng crep kết tinh ở đại lượng biến dạng dẫn dài 70%, hỗn hợp cao su đã được lưu hóa kết tinh ở đại lượng biến dạng dẫn dài 200%.

CSTN tan tốt trong các dung môi hữu cơ mạch thẳng, mạch vòng, tetraclorua cacbon và sunfua cacbon. CSTN không tan trong rượu, xeton. Khi pha vào dung dịch cao su các dung môi hữu cơ như rượu, xeton xuất hiện hiện tượng kết tủa (keo tụ) cao su từ dung dịch [4]

CSTN được đặc trưng bằng các tính chất vật lý sau:

+ Khối lượng riêng:	913	[kg/m ³]
+ Hệ số dẫn nở thể tích:	656.10 ⁻⁴	[dm ³ /°C]
+ Nhiệt dẫn riêng:	0,14	[w/m.°K]
+ Nhiệt dung riêng:	1,88	[KJ/kg.°K]
+ Nửa chu kỳ kết tinh ở -25°C:	2 - 4	[giờ]
+ Thảm thấu điện môi ở tần số dao động 1000Hz:	2,4 - 2,7	
+ Tang của góc tổn thất điện môi:	1,6.10 ⁻³	
+ Điện trở riêng:		
- Crepe trắng	5.10 ¹²	[Ω .m]
- Crepe hong khô	3.10 ¹²	[Ω .m]

* Tính chất công nghệ

Trong quá trình bảo quản, CSTN thường chuyển sang trạng thái tinh thể. Ở nhiệt độ môi trường từ 25°C đến 30°C hàm lượng pha tinh thể trong cao su thiên nhiên là 40%. Trạng thái tinh thể làm giảm tính mềm dẻo của CSTN. Độ nhớt của cao su thiên nhiên phụ thuộc vào loại chất lượng: đối với CSTN thông dụng độ nhớt ở 144°C là 95 Muni, cao su loại SMR – 50 có độ nhớt là 75 Muni.

Để đánh giá mức độ ổn định các tính chất công nghệ của CSTN trên thương trường quốc tế còn sử dụng hệ số ổn định độ dẻo PRI.

PRI được đánh giá bằng tỷ số (tính bằng phần trăm) độ dẻo của cao su được xác định sau 30 phút đốt nóng ở nhiệt độ 140°C so với độ dẻo ban đầu. Hệ số PRI càng cao thì vận tốc hóa dẻo cao su đó càng nhỏ điều đó có nghĩa là: cao su có hệ số PRI lớn có khả năng chống lão hóa càng tốt.

CSTN có khả năng phối trộn tốt với các loại chất độn và các chất phối hợp trên máy luyện kín hoặc luyện hở. Hợp phần trên cơ sở CSTN có độ bền kết dính nội cao, khả năng cán tráng, ép phun tốt, mức độ co gót kích thước sản phẩm nhỏ. CSTN có thể trộn hợp với các loại cao su không

phân cực khác (cao su polyisopren, cao su butadien, cao su butyl) với bất kỳ tỷ lệ nào. [4]

*** Tính chất cơ lý**

CSTN có khả năng lưu hóa bằng lưu huỳnh phối hợp với các loại xúc tiến lưu hóa thông dụng. Tính chất cơ lý của CSTN được xác định theo tính chất cơ lý của hợp phần cao su tiêu chuẩn.

Bảng 2: Thành phần tiêu chuẩn để xác định các tính chất cơ lý của CSTN

STT	Thành phần	Hàm lượng [pkl]
1	CSTN	100,0
2	Lưu huỳnh	3,0
3	Mercaptobenzothiazol	0,7
4	ZnO	5,0
5	Axit stearic	0,5

Hỗn hợp cao su lưu hóa ở nhiệt độ 143 ± 2 [$^{\circ}\text{C}$] trong thời gian lưu hóa tối ưu là 20 đến 30 phút.

Các tính chất cơ lý phải đạt được:

+ Độ bền kéo đứt:	23	[Mpa]
+ Độ giãn dài tương đối:	700	[%]
+ Độ giãn dư:	≤ 12	[%]
+ Độ cứng tương đối:	65	[Shore A]

Hợp phần CSTN với các chất độn hoạt tính có tính đàn hồi cao, chịu lạnh tốt, chịu tác dụng động lực tốt. CSTN là cao su dân dụng. Từ CSTN sản xuất các mặt hàng dân dụng như xăm lốp xe máy, xe đạp, các sản phẩm công nghiệp như băng chuyền, băng tải, dây cu-roa làm việc trong môi trường không có dầu mỡ.

CSTN không độc nên từ nó có thể sản xuất các sản phẩm dùng trong y học và trong công nghiệp thực phẩm [4].

1.2.1.4. Phương pháp chế biến

CSTN được sản xuất từ latex chủ yếu bằng hai phương pháp:

+ Keo tụ mủ cao su, rửa phần keo tụ bằng nước mềm rồi sấy cao su đến độ ẩm cần thiết. Sản xuất cao su sống bằng phương pháp keo tụ cho phép nhận được sản phẩm có độ tinh khiết cao vì trong quá trình keo tụ hầu hết các hợp chất tan trong nước được giữ lại ở phần nước thải.

+ Cho bay hơi nước ra khỏi mủ cao su. Phương pháp bay hơi cho sản phẩm cao su sống ở dạng cục chứa nhiều tạp chất cơ học và tất cả các hợp chất tan trong nước [4]

1.2.1.5. Một số ứng dụng của vật liệu blend trên cơ sở CSTN ở Việt Nam

- Vật liệu dùng trong thủy lợi: sử dụng hệ vật liệu blend trên cơ sở cao su thiên nhiên, cao su chloropren đã chế tạo thành công các túi đập cao su đóng vai trò điều tiết lưu lượng nước trong các hồ chứa. Đập cao su là sản phẩm mới của ngành xây dựng thủy lợi và tiến bộ khoa học kỹ thuật trong ứng dụng thực tế của vật liệu blend cao su Việt Nam. Cho đến nay chúng ta đã thay thế được 40% cao su tổng hợp bằng cao su thiên nhiên, nhưng vẫn đảm bảo độ bền vững và ổn định của đập.

- Vật liệu phục vụ vận tải biển và khai khoáng: Blend trên cơ sở cao su thiên nhiên và PE tỷ trọng thấp (LDPE) đã được dùng để chế tạo hàng loạt đệm chống va đập cho tàu biển [5]

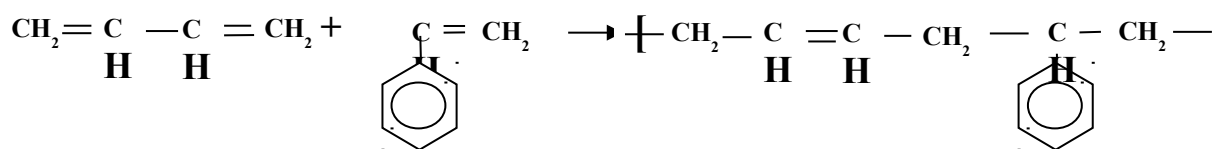
- Vật liệu sản xuất giấy chất lượng cao: bằng việc biến tính cao su thiên nhiên bằng PE tỷ trọng thấp (LDPE) để giảm tỷ trọng và tăng khả năng bền môi trường [6]

1.2.2. Cao su styren butadien

Cao su styren butadien được nhà hóa học người Đức Walter Bock tổng hợp thành công đầu tiên năm 1929 bằng phương pháp nhũ tương từ hai monome butadien và styren. Cao su styren butadien công nghiệp lần đầu tiên được sản xuất ở Mỹ năm 1962. Đây là loại cao su tổng hợp đầu tiên có khả năng sử dụng ở quy mô kinh tế thương mại.

1.2.2.1. Đặc điểm cấu tạo

Cao su styren butadien (SBR) là sản phẩm đồng trùng hợp butadien – 1,3 với styren trong dung dịch cacbua hidro (hidrocacbon) no với sự có mặt của liti hữu cơ:



Khối lượng phân tử trung bình của cao su styren butadien vào khoảng 150.000 – 400.000 đvc. Nếu thay đổi tỷ lệ n:m sẽ thu được những loại cao su khác nhau có tính chất khác nhau, tỷ lệ này thông thường là 75:25.

1.2.2.2. Các phương pháp trùng hợp

Có hai phương pháp tạo ra cao su styren butadien đó là phương pháp đồng trùng hợp trong dung dịch và phương pháp đồng trùng hợp huyền phù. Tính chất công nghệ, tính chất kỹ thuật của cả hai loại cao su được sản xuất bằng hai phương pháp trên là khác nhau không nhiều. Tuy nhiên cao su styren butadien đồng trùng hợp trong dung dịch có độ tinh khiết cao hơn nên có khả năng mài mòn, chống xé rách lớn hơn cao su styren butadien huyền phù.

Đặc trưng kỹ thuật của cao su SBR được sản xuất bằng hai phương pháp khác nhau được trình bày trong bảng 3.

Bảng 3. Đặc trưng kỹ thuật của cao su SBR được sản xuất bằng hai phương pháp khác nhau.

STT	Đặc trưng kỹ thuật		Phương pháp trùng hợp	
			Dung dịch	Huyền phù
1	Hàm lượng mắt xích [%]	1,4-cis	34	12
		1,4-trans	57	73
		1,2	9	15
2	Đặc trưng dải phân bố khối lượng phân tử		hẹp	rộng
3	Ứng suất kéo đứt [Mpa]		24	25
4	Modun 300% [Mpa]		8,8	7,8
5	Dãn dài tương đối [%]		600	600
6	Độ cứng [shore]		62	61

Tùy thuộc vào điều kiện trùng hợp (nhiệt độ, xúc tác, tỉ lệ cấu tử) copolyme SBR có hai loại cấu trúc khác nhau:

- Khi hàm lượng styren trong mạch đại phân tử nhỏ hơn 30 % thì đoạn mạch butadien và styren được sắp xếp xen kẽ nhau, copolyme nhận được mềm dẻo như các loại cao su khác và sản phẩm là cao su styren butadien.

- Khi hàm lượng monome styren tham gia vào phản ứng đồng trùng hợp lớn hơn 30 %, mạch đại phân tử có cấu tạo từ từng đoạn mạch butadien, styren xen kẽ nhau. Sản phẩm này được gọi là block copolyme, không có tính mềm dẻo của cao su.

Block copolyme styren butadien có tính chất đặc trưng cho các nhựa nhiệt dẻo. Để chế tạo sản phẩm từ block copolyme styren butadien có thể sử dụng các phương pháp gia công thông thường dùng cho nhựa nhiệt dẻo: ép phun, đùn, đúc dưới áp suất, đúc chân không, cán, tráng, tạo màng...

1.2.2.3. Tính chất công nghệ, tính chất cơ lý của cao su styren butadien

Cao su styren butadien là loại cao su mà ở đại mạch phân tử có chứa các liên kết không no. Hàm lượng các mắt xích không no dao động từ

84 đến 86 mol. Đặc trưng không no trong mạch đại phân tử cho phép cao su styren butadien lưu hóa bằng lưu huỳnh với sự có mặt của các loại xúc tiến lưu hóa thông dụng.

Tính chất công nghệ, cơ lý của styren butadien phụ thuộc vào hàm lượng monome styren liên kết để hình thành đại mạch phân tử. Hàm lượng các nhóm này tăng thì tính đàn hồi và khả năng chịu lạnh của vật liệu giảm nhanh chóng. Các tính chất cơ học của cao su styren butadien không phụ thuộc vào sự tuyến tính của hàm lượng monome styren liên kết mà thay đổi qua điểm cực đại ở hàm lượng styren khoảng 30 – 50%.

Cao su styren butadien là cao su phân cực tồn tại ở trạng thái vô định hình. Các chất độn hoạt tính cho các loại cao su khác không có tác dụng tăng cường đáng kể cho cao su styren butadien.

Một trong số những đặc trưng quan trọng của cao su styren butadien là modun vật liệu tăng trong quá trình lão hóa. Hiện tượng tăng modun (độ cứng) của vật liệu trong quá trình lão hóa được gọi là hiện tượng giòn nhiệt và có thể giải thích bằng khả năng định hướng lại mạch đại phân tử dưới tác dụng của quá trình lão hóa.

1.2.2.4. Đặc trưng kỹ thuật của một số cao su styren butadien

Đặc trưng kỹ thuật của một số cao su styren butadien lưu hành trên thương trường quốc tế được thể hiện trong bảng 4.

Bảng 4. Đặc trưng kỹ thuật của một số cao su styren butadien

Đặc trưng kỹ thuật	Loại cao su											
	CKC-10	CKC-30	CKC-30 AKP	CKC-30 AKPM-27	CKC-15 APKM-15	CKC-50	CKC-85	Ameripot	Polysar	Nipol ISR	RunaS	Europ
Độ bền kéo đứt [MPa]	19,6	24,5	30,4	23.3	25,7	26,5	19,6	28,6	26,5	30,5	20,5	30
Modun 300% [MPa]	12,0	13,5	12,5	12,0	12,0	18	19,6	13,2	12,5	14	13,5	13,0
Dãn dài khi đứt [%]	600	600	675	535	565	560	20	580	525	530	550	525
Dãn dài khi dư [%]	20	22,5	20	20	20	25	20	20	22	22	20	22,5
Ứng suất xé [kgf/cm]	71	89	88	67	68	95	-	85	88	85	82	78
Độ hồi theo 0 _S K _{0v} [%]	42	40	34	29	33	32	-	37	32	35	35	33
Mài mòn [cm ³ /kw.h]	260	230	202	244	204	200	-	205	212	206	230	205
Độ cứng [shore]	68	70	68	68	70	75	-	70	70	72	68	70
Nhiệt độ vỡ giòn [°C]	-75	-52	-53	-49	-49	-14	36	-52	-48	-50	-45	-52
Chỉ số phân loại	1000- 1099	1000- 1099	1500- 1599	1700- 1799	1700- 1799	1000- 1099	1000- 1099	1500- 1599	1000- 1099	1500- 1599	1000- 1099	1500- 1599
Nước, hãng sản xuất	Liên xô	Liên xô	Liên xô	Liên xô	Liên xô	Liên xô	Liên Xô	Mỹ	Canada	Nhật Bản	Đức	Ý

Theo quy định quốc tế, các chỉ số phân loại cao su styren butadien có ý nghĩa như sau:

1000-1099: cao su không đôn trùng hợp ở nhiệt độ cao

1100-1199: cao su đôn than hoạt tính trùng hợp ở nhiệt độ cao

1500-1599: cao su không đôn trùng hợp ở nhiệt độ thấp (5°C)

1600-1699: cao su đôn than hoạt tính trùng hợp ở nhiệt độ thấp (5°C)

1700-1799: cao su đôn dầu trùng hợp ở nhiệt độ thấp (5°C)

1800-1899: cao su đôn dầu, than hoạt tính trùng hợp ở 5°C

1.2.2.5. Ứng dụng

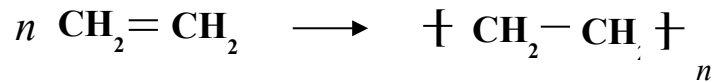
Cao su styren butadien có độ cứng lớn, khả năng chịu mài mòn tốt cho nên ngày nay styren butadien là loại cao su tổng hợp thông dụng và được dùng làm mặt lốp trong công nghiệp sản xuất xăm lốp và đồ dùng bằng cao su, với hàm lượng 23,5% styren và 76,5% butadien. Với hàm lượng styren cao hơn thì cao su này trở thành một chất dẻo nóng, tuy nhiên vẫn giữ được tính đàn hồi.

Cao su styren butadien có tính ổn định cao trong môi trường axit hữu cơ và vô cơ cũng như bazơ hay nước và rượu, nên trong công nghiệp hóa chất thường dùng cao su styren butadien để bọc lót các thiết bị chịu tác dụng ăn mòn của các loại axit, bazơ hoặc muối. Tuy nhiên độ ổn định của nó lại kém đối với các dung môi như các hợp chất dẻo, hợp chất thơm và các hợp chất clo hóa, cụ thể là trong dầu khoáng, mỡ hay xăng. Đối với các tác động của thời tiết, nó chịu đựng tốt hơn so với cao su thiên nhiên nhưng kém hơn so với cao su clopren (LR) và cao su etyl propylendien-monome (EPPM), khoảng nhiệt độ mà các ứng dụng có thể dùng styren butadien chịu được là khoảng từ $-40 \div 70^{\circ}\text{C}$.

1.2.3. Polyetylen (PE)

1.2.3.1. Phương pháp tổng hợp

Polyetylen [8...] được tổng hợp từ etylen bằng phương pháp trùng hợp:



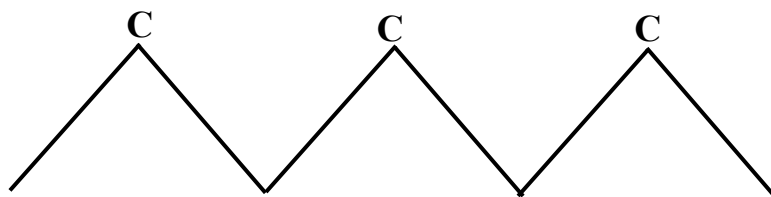
Polyetylen (PE) được sử dụng thông dụng với hai loại polyetylen tỷ trọng thấp (LDPE) và polyetylen tỷ trọng cao (HDPE). Hai loại PE này ứng với hai phương pháp sản xuất khác nhau:

- LDPE được trùng hợp trong pha khí ở áp suất cao (1000-2000 at) và nhiệt độ cao, chất khởi đầu là oxit (O₂), LDPE có trọng lượng phân tử từ 10.000 đến 45.000, tỷ trọng là 0,910 - 0,920 g/cm³.

- HDPE trùng hợp trong dung môi (nước, metanol, benzen...) ở áp suất thấp, chất khởi đầu là peoxit và hệ xúc tác Ziegler Natta, tỷ trọng HDPE là 0,941 - 0,965 g/cm³.

1.2.3.2. Cấu trúc, tính chất của PE

PE là polyme nhiệt dẻo, có độ cứng tương không cao, PE cháy chậm và chảy yếu. PE bền đến 220°C khi không có không khí. Phân tử PE có cấu trúc dạng mạch thẳng, dài và có mạch nhánh tùy theo phương pháp trùng hợp. Nếu mạch nhánh càng dài thì độ tinh khiết càng kém, pha vô định hình càng lớn nhưng nó không chiếm 100% ở nhiệt độ thường, nguyên nhân của sự kết tinh nhanh chóng là do độ dài của những mắt xích PE ngắn (2,53 Å).



Độ kết tinh khác nhau là nguyên nhân gây ra tỷ trọng khác nhau của PE, độ kết tinh càng lớn thì tỷ trọng PE càng lớn. Độ kết tinh ở nhiệt độ thường có ảnh hưởng trực tiếp đến các tính chất cơ lý của PE như: tỷ trọng, độ rắn bề mặt, modun đàn hồi khi uốn, giới hạn bền đứt, độ trương và độ hòa tan, độ thấm khí và hơi.

+Độ hòa tan: ở nhiệt độ thường PE không hòa tan trong các loại dung môi nhưng nếu giữ lâu trong hidro cacbua, hidrocarbua clo hóa, thì nó bị trương. Ở nhiệt độ cao (trên 70°C) thì nó hòa tan kém trong toluen, xilen, amilaxetat, hidrocarbua clo hóa.

+Độ bền hóa học: ở nhiệt độ thường, PE bền với axit sunphuaric, axit nitric loãng và các axit đặc như clohydric, photphoric, phormic, axetic; Bền với kiềm đặc như NaOH, KOH, và amoniac, amin... Ở nhiệt độ cao (khoảng 100°C) nó không bền với axit sunphuaric đặc, axit nitric, axit clohydric đặc.

+Độ bền khí quyển: dưới tác dụng của oxi không khí, tia tử ngoại và nhiệt thì PE bị lão hóa, tính chất cơ lý xấu đi.

+Độ bền nước của PE rất cao, nếu ngâm PE trong nước khoảng một tháng ở 70°C thì độ tăng trọng lượng chỉ là 0,031 mg/cm².

+Độ thấm khí và hơi: PE là polyme không phân cực nên với hơi các chất không phân cực thì độ thấm khí của nó lớn, còn với các chất có cực thì độ thấm khí bé. Với hơi nước PE có độ thấm khí rất bé, nhưng với hơi chất hữu cơ và chất thơm thì độ thấm khí lớn. Độ thấm khí của LDPE cao hơn của HDPE từ 4 đến 5 lần.

+Tính chất cơ học của PE phụ thuộc vào tỷ trọng, độ kết tinh và nhiệt độ. LDPE có độ mềm dẻo và đàn hồi cao hơn HDPE nhưng độ cứng lại thấp hơn. Khi giảm nhiệt độ thì độ bền đứt, bền uốn tăng rõ rệt. Tính chất cơ học của PE tăng nhiều khi thêm các loại chất độn và phối hợp với các polyme khác.

+Tính chất nhiệt: hằng số giãn nở nhiệt của PE khá cao trong khoảng nhiệt độ 20 đến 120°C ($1,8 \cdot 10^{-4}$). Nhiệt độ chảy mềm từ 110 đến 150°C. Nhiệt độ chảy mềm của LDPE dao động trong khoảng 5 đến 10°C, của HDPE là 3 đến 5°C. PE có thể tạo hình và định hướng ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ chảy mềm từ 10 đến 15°C. Khi nhiệt độ cao hơn nhiệt độ chảy mềm thì PE có thể gia công theo các phương pháp: ép, đúc.

+Tính chất cách điện của PE không phụ thuộc vào nhiệt độ và độ ẩm. Nó phụ thuộc vào các chất khởi đầu, xúc tác còn lại trong PE.

Sau đây là một vài thông số của LDPE [8]

-Hằng số điện môi ở $60 \div 10^8$ Hz	2.20 ÷ 2,33
-Góc hao tổn điện môi:	
$60 \div 10^3$ Hz	0,0002
10^6 Hz	0,0003
10^8 Hz	0,0005
-Điện trở thể tích riêng ($\Omega \cdot \text{cm}$)	10^{17}
-Điện thế chọc thủng (KV)	45 ÷ 60

1.2.3.3. Biến tính cao su bằng polyetylen

Theo các tính toán lý thuyết thì tính chất của các loại cao su và PE cao gấp nhiều lần giá trị thực tế [4]. Việc biến tính cao su với PE nhằm làm tăng các tính năng kỹ thuật của các vật liệu này đã được nhiều tác giả quan tâm nghiên cứu và đưa ra những kết quả về khả năng sử dụng của các loại vật liệu này.

Trong thực tế, tùy theo mục tiêu sử dụng, người ta dùng các loại cao su khác nhau biến tính với PE. Bảng dưới đây khái quát sơ bộ về tính chất và khả năng ứng dụng của các loại vật liệu tổ hợp từ cao su với PE.

Bảng 5. Tính chất và khả năng ứng dụng của một số tổ hợp vật liệu trên cơ sở cao su và PE

Tổ hợp PE với	Tính chất	Ứng dụng
Cao su thiên nhiên	- Tăng tính cơ lý - Bền môi trường	- Vỏ cáp thông tin, vỏ cáp điện - Băng tải
Cao su butadien	- Cải thiện tính cơ lý - Bền nhiệt, chịu lạnh - Bám dính tốt	- Lớp phủ bền hóa - Vật liệu xốp - Ống, thùng chứa
Cao su butin	- Cải thiện tính cơ lý - Bền nhiệt - Bền ozon - Bám dính tốt	- Làm màng - Vỏ cáp điện - Ống xốp
Cao su EVA	- Cải thiện tính cơ lý - Chịu lạnh - Ổn định	- Làm màng - Vỏ cáp điện - Vật liệu xốp
Cao su EPDM	- Cải thiện tính cơ lý. - Bền ứng suất.	- Băng cách điện. - Vật liệu xốp. Vật phẩm văn phòng.
Cao su styren butadien	- Cải thiện tính cơ lý. - Chịu lạnh. - Bám dính tốt.	- Làm ống, vỏ cáp. - Làm màng. - Lớp phủ.

Đặc điểm của đại phân tử PE là độ phân cực thấp, không có liên kết cầu Hidro, độ kết tinh cao cho nên PE không tương hợp với hầu hết các cao su ở các nồng độ [4]. Qua việc biến tính cao su với PE, cấu trúc trên phân tử của vật liệu thay đổi. Khi hàm lượng cao su tăng lên, độ kết tinh và tỷ trọng của vật liệu giảm xuống. Nghiên cứu tổ hợp EPDM – PE, Aligulier và các cộng sự thấy rằng khi EPDM tăng từ 0 đến 60% khối lượng thì kích thước tinh thể giảm từ 134\AA xuống 93\AA , ông ta và các cộng sự đã chế tạo được vật liệu đồng thể có độ định hướng cao trên cơ sở cao su EPDM biến tính [15]. Thông qua các khảo sát bằng phân tích nhiệt (DTA) và phổ hồng ngoại (IQ) tác giả chứng minh được rằng tổ hợp vật

liệu này không phải là tổ hợp cơ học đơn thuần. Trong quá trình gia công các tổ hợp vật liệu Polyme không tương hợp về mặt nhiệt động dẫn đến sự phân bố các cấu tử và tạo thành một lớp trung gian ở bề mặt pha Polyme - Polyme [4]. Sự phân bố các cấu tử và lớp trung gian này ảnh hưởng rất lớn đến tính chất cơ lý của vật liệu [14].

Mỗi tổ hợp vật liệu phù hợp với một chế độ chuẩn bị và gia công nhất định vì đây cũng là một vấn đề rất phức tạp. Những kết quả cuối cùng đạt được chịu ảnh hưởng của cường độ trộn (năng lượng trộn) hình dạng của máy gia công và cả khuôn ép [9][10]. Để biến tính cao su bằng PE người ta không chỉ dùng hệ hai cấu tử Polyme mà còn dùng hệ nhiều cấu tử Polyme khác nhau như đồng thời PE và PP biến tính cao su [10] hoặc đồng thời nhiều cao su biến tính PE [12].

Việc biến tính PE với cao su làm tốt hơn các tính chất cơ lý cũng như tính năng kỹ thuật của vật liệu nhưng mặt khác lại làm giảm khả năng ổn định oxy hóa nhiệt và ánh sáng vốn có của PE. Vì thế nên sử dụng hạn chế lượng cao su đưa vào PE [12]. Adamescu chứng minh rằng tính phân cực của các pha cao su với hàm lượng nhỏ biến tính LDPE dẫn tới sự biến đổi đáng kể tính năng kỹ thuật của vật liệu [14]. Có một hướng nghiên cứu khác là sử dụng thêm chất hoạt tính bề mặt trong biến tính PE với một vài cao su để tăng khả năng tương hợp của các Polyme.

Trong biến tính cao su bằng nhựa nhiệt dẻo, tùy thuộc vào phương pháp chế tạo mà vật liệu có cấu trúc trên phân tử rất khác nhau. Các tổ hợp vật liệu này thường được gọi là cao su biến tính hay cao su gia cường.

Việc biến tính nhựa nhiệt dẻo với cao su làm tăng độ giãn dài, độ bền va đập nhưng làm giảm độ bền kéo đứt và modun đàn hồi của nhựa nhiệt dẻo [16]. Với sự biến tính này đa phần làm thay đổi nhiệt độ hóa thủy

tính của nhựa nhiệt dẻo Tác giả Nguyễn Quang và cộng sự [11] đã nghiên cứu biến tính cao su thiên nhiên với PE trong phạm vi tỷ lệ 27/75 đến 5/95 và thấy rằng PE là pha phân tán rời rạc trong pha cao su thiên nhiên và đưa ra kết luận : mức độ lưu hóa của cao su và thành phần phối liệu có ảnh hưởng lớn đến tính chất cơ lý của vật liệu bằng phương pháp trộn hợp trên máy cán gia nhiệt.

Thành phần PE có tác dụng làm tăng độ dẻo của các vật liệu và góp phần che chắn các tác động của môi trường lên vật liệu. Việc dùng PE biến tính cao su thiên nhiên giúp cho việc tăng cường các tính chất điện đặc biệt là điện áp đánh thủng và độ cách điện.