

BÙI CHƯƠNG, ĐẶNG VIỆT HÙNG,
NGUYỄN PHẠM DUY LINH

CÔNG NGHỆ VÀ KỸ THUẬT VẬT LIỆU CAO SU

QUYỂN 2: KỸ THUẬT VẬT LIỆU CAO SU

NHÀ XUẤT BẢN BÁCH KHOA HÀ NỘI

Bản quyền thuộc về Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

Mọi hình thức xuất bản, sao chép mà không có sự cho phép bằng văn bản của Trường là vi phạm pháp luật.

Biên mục trên xuất bản phẩm của Thư viện Quốc gia Việt Nam

Bùi Chương

Công nghệ và kỹ thuật vật liệu cao su / Bùi Chương, Đặng Việt Hưng, Nguyễn Phạm Duy Linh. - H. : Bách khoa Hà Nội. - 24cm

Q.2: Kỹ thuật vật liệu cao su. - 2021. - 292tr. : hình vẽ, bảng

1. Cao su 2. Vật liệu 3. Kỹ thuật

678.21 - dc23

BKK0063p-CIP

LỜI NÓI ĐẦU

Quyển 2 – Kỹ thuật vật liệu cao su – là phần thứ hai của bộ giáo trình “**Công nghệ và kỹ thuật vật liệu cao su**” dùng cho sinh viên ngành Kỹ thuật hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội và các ngành liên quan (Quyển 1 – Công nghệ cao su – đã được Nhà xuất bản Bách khoa Hà Nội phát hành quý I năm 2021).

“Kỹ thuật vật liệu cao su” là một môn học hoàn toàn mới, nâng cao hơn so với môn học “Công nghệ cao su” truyền thống vốn được đào tạo từ trước cho các sinh viên chuyên ngành Vật liệu cao phân tử và tổ hợp thuộc ngành Kỹ thuật hóa học. Mục tiêu của môn học này là cung cấp kiến thức về các kỹ thuật cao su như gia cường, ổn định và chống lão hóa cũng như tái sinh cao su; chế tạo, tính chất và ứng dụng một số vật liệu cao su kỹ thuật như cao su blend, cao su nhiệt dẻo. Cho tới nay, các tài liệu tiếng Việt về các vấn đề này không nhiều, lại rải rác trong các công bố và nhất là chưa được hệ thống hóa như một vấn đề chung trong lĩnh vực khoa học và công nghệ cao su. Chính vì vậy, các tác giả mạnh dạn biên soạn giáo trình này nhằm cung cấp các kiến thức có hệ thống cho việc giảng dạy môn học “Kỹ thuật vật liệu cao su”.

Quyển sách gồm bảy chương. Hai chương đầu trình bày các loại vật liệu cao su kỹ thuật được sử dụng rộng rãi nhất là cao su blend và cao su nhiệt dẻo. Bên cạnh các vấn đề lý thuyết, trong các chương này còn có một số ví dụ về các vật liệu cụ thể nhằm giúp người đọc nắm vững vấn đề hơn. Trong chương 3, một loại vật liệu tiên tiến được đề cập là cao su nanocompozit với những khả năng ứng dụng rất đa dạng trong tương lai gần. Các chương tiếp theo trình bày những vấn đề quan trọng trong ứng dụng vật liệu cao su kỹ thuật bao gồm: chương 4 – Gia cường cao su; chương 5 – Lão hóa và ổn định cao su; chương 6 – Tái sinh cao su và chương 7 – Thử nghiệm cao su. Việc nắm vững những vấn đề này sẽ giúp người đọc áp dụng hiệu quả các phương pháp kỹ thuật khi chế tạo và sử dụng sản phẩm cao su, đồng thời lưu ý đến khía cạnh bảo vệ môi trường ngay từ khi sản phẩm cao su chưa hết hạn sử dụng. Cần lưu ý là, mặc dù thử nghiệm là một phần không thể tách rời của quá trình nghiên cứu và ứng dụng sản phẩm cao su kỹ thuật, cho tới nay vấn đề này vẫn chưa được chú ý đúng mức trong các giáo trình tương ứng ở nước ta. Vì vậy, trong giáo trình này đã cố gắng trình bày những hiểu biết cơ bản về thử nghiệm cao su như mục đích thử nghiệm, phân loại và lựa chọn phương pháp thử cũng như các yếu tố ảnh hưởng đến kết quả thử nghiệm. Bên cạnh đó, các yêu cầu tối thiểu đối với một phòng thí nghiệm cao su cũng được đề xuất. Tuy nhiên, do khuôn khổ có hạn của cuốn sách, trong phần này chỉ tập trung vào thử nghiệm tính chất hỗn hợp cao su chưa lưu hóa và một số tính chất cơ học quan trọng nhất của cao su lưu hóa. Người đọc quan tâm đến những

tính chất đặc biệt khác liên quan đến điều kiện sử dụng sản phẩm cao su có thể tìm hiểu thêm trong các tài liệu tham khảo ở cuối sách.

Để phục vụ cho việc nâng cao năng lực nghiên cứu của người đọc, trong phạm vi có thể, các tác giả đưa vào một số kiến thức mới hoặc xu hướng phát triển của vấn đề. Điều này đòi hỏi người đọc cần tiếp tục cập nhật thêm các công bố khoa học liên quan. Chính vì vậy, các tác giả hy vọng rằng cuốn sách này sẽ có ích cho các học viên cao học, nghiên cứu sinh, các cán bộ kỹ thuật và nghiên cứu trong lĩnh vực vật liệu cao su cũng như các bạn đọc quan tâm đến lĩnh vực này.

Quyển 2 – Kỹ thuật vật liệu cao su được biên soạn bởi tập thể tác giả: GS. TS. Bùi Chương viết các chương 4, 5; PGS. TS. Đặng Việt Hưng viết các chương 1, 2; TS. Nguyễn Phạm Duy Linh viết các chương 3, 6 và 7.

Các tác giả trân trọng cảm ơn GS. TSKH. Trần Vĩnh Diệu đã có những góp ý quan trọng trong quá trình xây dựng đề cương cuốn sách; GS. TS. Đỗ Quang Kháng, PGS. TS. Nguyễn Huy Tùng và các đồng nghiệp tại Trung tâm Công nghệ Polyme compozit và Giấy, Đại học Bách khoa Hà Nội đã thảo luận và đóng góp rất nhiều ý kiến quý giá để hoàn thiện nội dung cuốn sách này. Đặc biệt các tác giả chân thành cảm ơn TS. Đoàn Thị Yến Oanh và CN. Nguyễn Thị Ánh Hồng đã hết sức giúp đỡ để cuốn sách được hoàn thành.

Cuốn sách này được biên soạn lần đầu tiên trong khi vấn đề khoa học được đề cập lại rất rộng và đang phát triển rất mạnh trong thời gian gần đây. Vì vậy, tuy đã rất cố gắng nhưng các tác giả nhận thức rằng chắc chắn sẽ còn nhiều thiếu sót. Các tác giả chân thành cảm ơn mọi nhận xét, góp ý để cuốn sách được hoàn thiện hơn trong lần xuất bản sau. Các ý kiến đóng góp xin gửi về:

Trung tâm Công nghệ Polyme compozit và Giấy, Viện Kỹ thuật Hóa học, Đại học Bách khoa Hà Nội, số 1 Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội.

Các tác giả

MỤC LỤC

LỜI NÓI ĐẦU.....	3
CÁC CHỮ VIẾT TẮT.....	9
Chương 1. CAO SU BLEND.....	11
1.1. Các vấn đề chung.....	11
1.1.1. Sự tương hợp của cao su.....	11
1.1.2. Một số yếu tố ảnh hưởng đến tính chất cơ lý của cao su blend	13
1.1.3. Một số đặc điểm tính chất cơ học của cao su blend.....	18
1.2. Blend cao su – cao su.....	26
1.2.1. Một số yếu tố ảnh hưởng đến hình thái pha.....	26
1.2.2. Sự dịch chuyển các hóa chất trong blend.....	28
1.2.3. Một số cao su blend tiêu biểu	38
1.3. Blend cao su – chất dẻo	49
1.3.1. Một số yếu tố ảnh hưởng đến tính chất blend cao su – chất dẻo.....	50
1.3.2. Cơ chế gia cường cao su bằng chất dẻo.....	53
1.3.3. Một số blend cao su – chất dẻo.....	56
1.4. Blend cao su – nhựa nhiệt rắn	62
1.4.1. Cơ chế gia cường cao su bằng nhựa nhiệt rắn	63
1.4.2. Một số ứng dụng của blend cao su – nhựa nhiệt rắn.....	64
Chương 2. CAO SU NHIỆT Dẻo	67
2.1. Hiểu biết chung về vật liệu TPE	69
2.1.1. Phân loại vật liệu TPE	69
2.1.2. So sánh TPE với cao su lưu hóa	74
2.1.3. Một số đặc điểm tính chất của vật liệu TPE	75
2.2. TPE từ copolyme đa khối.....	78
2.2.1. TPE styren	79

2.2.2. TPE từ polyamit	85
2.2.3. TPE từ polyuretan	89
2.2.4. TPE từ polyete – este	94
2.3. TPE trên cơ sở polyolefin	98
2.3.1. Chế tạo vật liệu TPO	99
2.3.2. Tính chất của TPO	100
2.4. TPE lưu hóa động	104
2.4.1. Quá trình lưu hóa động	105
2.4.2. Tính chất của TPV	110
2.4.3. Một số TPV tiêu biểu	115
2.5. Ionic TPE	120
Chương 3. CAO SU NANOCOMPOZIT	123
3.1. Các chất độn nano chủ yếu dùng trong hỗn hợp cao su	123
3.1.1. Chất độn đi từ cacbon	124
3.1.2. Chất độn vô cơ	126
3.1.3. Chất độn sinh học	131
3.1.4. Sử dụng phối hợp chất độn nano	133
3.2. Các phương pháp chế tạo cao su nanocompozit (CNC)	134
3.2.1. Trộn hợp nóng chảy (melt compounding)	135
3.2.2. Trộn hợp trong latex (latex compounding)	136
3.2.3. Trộn hợp trong dung dịch (solution compounding)	138
3.3. Cơ chế gia cường cao su của chất độn nano	138
3.3.1. Chất độn nano dạng hạt hoặc dạng cầu	139
3.3.2. Chất độn nano dạng ống	141
3.3.3. Chất độn nano dạng xếp lớp: nanoclay và graphen	142
3.3.4. Hiện tượng đan xen (percolation)	143
3.4. Cao su – clay nanocompozit (RCN)	145
3.4.1. Các cấu trúc của RCN	145
3.4.2. Tính chất lưu hóa của RCN	146
3.4.3. Tính chất cơ học của RCN	147
3.4.4. Ứng dụng của RCN	154

3.5. Cao su nanocompozit với ống nanocarbon (CNT) và graphen	155
3.5.1. Cao su nanocompozit với CNT.....	155
3.5.2. Cao su nanocompozit với graphen.....	156
3.6. Cao su nanocompozit với các oxit kim loại	158
3.6.1. Chế tạo và gia công.....	158
3.6.2. Tính chất cao su nanocompozit	160
3.7. Cao su – xenlulo nanocompozit (CXN).....	161
3.7.1. Chế tạo cao su – xenlulo nanocompozit	162
3.7.2. Tính chất cao su – xenlulo nanocompozit.....	162
Chương 4. GIA CƯỜNG CAO SU	166
4.1. Một số khái niệm	166
4.2. Cơ chế gia cường cao su bằng chất độn.....	168
4.2.1. Tương tác kết dính cao su – chất độn	168
4.2.2. Cơ chế gia cường cao su bằng chất độn.....	170
4.2.3. Một số đặc điểm gia cường của than kỹ thuật và silica	173
4.3. Một số đặc điểm gia cường cao su trong chế độ tải trọng động.....	176
4.3.1. Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu ứng cấu trúc.....	178
4.3.2. Tương quan giữa hiệu ứng cấu trúc ($G'_0 - G'_\infty$) và mô đun nhớt G''	184
4.4. Tăng cường hiệu quả các chất độn gia cường	185
4.5. Vai trò các cấu trúc tinh thể trong gia cường cao su – Hiện tượng tự gia cường	190
Chương 5. LÃO HÓA VÀ ỔN ĐỊNH CAO SU	196
5.1. Lão hóa nhiệt và oxy hóa nhiệt.....	198
5.2. Lão hóa ozon	203
5.3. Lão hóa cơ học	207
5.4. Lão hóa trong môi trường xâm thực (lão hóa hóa học).....	210
5.5. Lão hóa dưới tác dụng của ánh sáng	212
5.6. Lão hóa do bức xạ ion	214

Chương 6. TÁI SINH CAO SU	216
6.1. Giới thiệu chung.....	216
6.2. Chế tạo cao su bột từ cao su phế thải.....	220
6.2.1. Phương pháp nghiền thông thường (ambient process).....	222
6.2.2. Phương pháp phun nước cao áp (water process).....	223
6.2.3. Phương pháp nghiền lạnh sâu (cryogenic).....	224
6.2.4. Đánh giá chất lượng cao su bột.....	226
6.3. Các phương pháp phá lưu hóa cao su phế thải	229
6.3.1. Phá lưu hóa nhiệt và nhiệt – hóa	231
6.3.2. Phá lưu hóa cơ học	232
6.3.3. Phá lưu hóa cơ – hóa	234
6.3.4. Một số phương pháp khác	236
6.4. Cắt mạch và nhiệt phân cao su phế thải	236
6.5. Đốt thu hồi năng lượng.....	241
Chương 7. THỬ NGHIỆM CAO SU VÀ HỖN HỢP CAO SU	243
7.1. Hiểu biết chung về thử nghiệm	243
7.1.1. Một số yếu tố ảnh hưởng đến kết quả thử nghiệm	245
7.1.2. Khái niệm về phòng thí nghiệm cao su	249
7.2. Thử nghiệm cao su chưa lưu hóa.....	250
7.2.1. Rheometer quay (rotational rheometer)	251
7.2.2. Rheometer dao động (oscillating rheometer)	255
7.2.3. Lưu hóa kế không rôto (rotorless curemeter).....	257
7.2.4. Rheometer trượt không rôto (rotorless shear rheometer)	259
7.2.5. Xác định độ dẻo	262
7.2.6. Xác định một số tính chất khác	264
7.3. Thử nghiệm cao su lưu hóa	264
7.3.1. Thử nghiệm các tính chất cơ học tĩnh	266
7.3.2. Thử nghiệm các tính chất cơ học động	277
7.3.3. Thử nghiệm lão hóa cao su	284
TÀI LIỆU THAM KHẢO	290

CÁC CHỮ VIẾT TẮT

Cao su

BR	Cao su butadien
CIIR	Cao su clobutyl
CR	Cao su cloropren
CSTN	Cao su tự nhiên
EPDM	Cao su etylenpropylen có dienmonome
IIR	Cao su butyl
IR	Cao su isopren
NBR	Cao su butadien nitril
SBR	Cao su butadien styren
PU	Polyuretan

Chất xúc tiến

CBS, CZ	N-cyclohexyl benzotiazol-2-sunphenamit
DOTG	N,N'-di-o-tolylguanidin
DPG, D	diphenyl guanidin
MBS	N-oxydietylen benzotiazol-2-sunphenamit
MBTS	di(2-benzotiazolyl) disunphit
TBBS	N-t-butyl benzotiazol-2-sunphenamit
TMTD	tetrametyl tiuram disunphit
TMTM	tetrametyl tiuram monosunphit

Chất dẻo

PE	polyetylen
HDPE	polyetylen tỷ trọng cao
LDPE	polyetylen tỷ trọng thấp
PP	polypropylen
PS	polystyren
PVC	polyvinyl clorua

Khác

CB	Than kỹ thuật (cacbon black)
CNC	Cao su nanocompozit
CNT	Ống nanocacbon (carbon nanotube)
SWCNT	Ống cacbon đơn tường (single wall CNT)
DWCNT	Ống cacbon tường kép (double wall CNT)
MWCNT	Ống cacbon đa tường (multi wall CNT)
CRGO	Graphen oxit khử hóa học (chemically reduced graphene oxide)
CVD	(Phương pháp) bốc bay hơi hóa học (chemical vapor deposition)
CXN	Cao su xenlulo nanocompozit
DSC	(Phương pháp) nhiệt vi sai quét
GO	Graphen oxit
IRHD	Độ cứng cao su quốc tế (international rubber hardness degree)
MA	Maleic anhydrid
MDR	Rheometer khuôn di động (moving die rheometer)
MFC	Vi sợi xenlulo (microfibrillated cellulose)
MMT	Montmorillonite
NCC	Nanoxenlulo tinh thể (nanocrystal cellulose)
NMR	Cộng hưởng từ hạt nhân (nuclear magnetic resonance)
OC	Clay (biến tính) hữu cơ (organoclay)
ODA	Octadecyl amin
ODR	Rheometer đĩa dao động (oscillating disk rheometer)
ODTMA	Octadecyl trimetyl amoni
pkl	Phần khối lượng
pphm	Một phần trăm triệu (part per hundred million)
RGO	Graphen oxit khử (reduced graphene oxide)
RPA	(Thiết bị) phân tích quá trình cao su (Rubber process analyzer)
TESPT	Bis (3-etoxy silylpropyl) tetrasunphit
TPE	Cao su nhiệt dẻo (thermoplastic elastomer)
TRGO	Graphen oxit khử nhiệt (thermally reduced graphene oxide)
RCN	Cao su – clay nano composit
NC	Nanoxenlulo
CRI	Chỉ số tốc độ lưu hóa (cure rate index)

Chương 1

CAO SU BLEND

Trong công nghiệp cao su, các chủng loại cao su hiện có, cả tự nhiên và tổng hợp, rất đa dạng với nhiều tính chất khác nhau. Mặc dù vậy, mỗi một cao su riêng lẻ không thể đáp ứng hoàn toàn các yêu cầu sử dụng rất khác nhau trong các ngành công nghiệp cũng như đời sống. Vì vậy, để hoàn thiện các tính chất công nghệ cho các hỗn hợp cao su, cũng như các tính chất sử dụng của cao su lưu hóa, phương pháp đơn giản và phổ biến nhất là trộn các loại cao su với nhau hoặc trộn cao su với chất dẻo. Các hỗn hợp cao su như vậy được gọi chung là cao su blend. Bên cạnh đó, việc chế tạo cao su blend cũng đem lại hiệu quả kinh tế rõ rệt so với việc chế tạo ra một cao su tổng hợp mới với tính chất tương đương.

Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng, tuyệt đại đa số các polyme không tương hợp với nhau về mặt nhiệt động. Trong số các polyme – cao su phổ biến rộng rãi chỉ có vài cặp tương hợp với nhau, chẳng hạn cao su BR với CSTN hoặc NBR với nhựa PVC.

Các hệ cao su blend thường là các hệ vi dị thể (microheterogenic), trong đó một cấu tử được phân tán trong một cấu tử khác. Cấu tử hình thành cấu trúc liên tục sẽ là pha liên tục, còn cấu tử được phân tán sẽ tạo ra pha phân tán. Tính chất các hệ cao su blend được xác định bởi rất nhiều yếu tố như tính chất và tỷ lệ các cấu tử, tương tác giữa các cấu tử, các cấu trúc hình thành trong blend... Khi đưa vào blend, các cấu tử khác như chất độn hoặc phụ gia, các cấu tử này sẽ phân bố không đồng đều trong các pha, dẫn đến thay đổi đáng kể cấu trúc và tính chất của hỗn hợp.

Do số lượng các polyme nói chung và cao su nói riêng có thể sử dụng để chế tạo blend là rất lớn, cũng như ảnh hưởng to lớn của các yếu tố công nghệ (hỗn luyện, tạo hình, lưu hóa) nên việc dự đoán chính xác tính chất cao su blend lưu hóa rất khó khăn. Tuy vậy, các hiểu biết chung về hệ polyme hai cấu tử là rất cần thiết để có thể định hướng các tính chất mong muốn của blend.

1.1. Các vấn đề chung

1.1.1. Sự tương hợp của cao su

Cao su, cũng như các polyme khác, có độ nhớt khá cao. Khi trộn hợp ở nhiệt độ cao, vật liệu này thể hiện như các chất lỏng có độ nhớt cao. Vì vậy, quá trình trộn cao su và polyme có thể coi như quá trình trộn chất lỏng.

Đối với các chất lỏng thấp phân tử, chúng có thể tan hoàn toàn hoặc tan hạn chế vào nhau. Trái lại, do cao su có khối lượng phân tử rất lớn, độ hòa tan của chúng vào nhau là vô cùng bé. Khi khối lượng phân tử đủ lớn (chính là khoảng khối lượng phân tử thông thường của cao su), độ hòa tan vào nhau của các cao su rất ít phụ thuộc vào khối lượng phân tử.

Như đã biết, theo định luật nhiệt động học, khi trộn lẫn hai polyme, năng lượng tự do G thay đổi theo công thức:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{1.1}$$

Quá trình sẽ tự xảy ra nếu $\Delta G < 0$. Để có $\Delta G < 0$ thì $\Delta H < 0$ và $T\Delta S > 0$, hoặc $\Delta H > 0$ nhưng $|\Delta H| < |T\Delta S|$.

Sự thay đổi entanpi ΔH khi trộn được đánh giá theo hiệu ứng nhiệt của quá trình ΔQ . Ta có $\Delta Q = -\Delta H$, nghĩa là entanpi giảm xuống khi quá trình trộn hợp tỏa nhiệt và ngược lại, entanpi tăng khi trộn hợp kèm theo thu nhiệt. Trong bảng 1.1 trình bày nhiệt trộn hợp của một số polyme, trong đó dấu (+) là tỏa nhiệt, còn dấu (–) là thu nhiệt.

Bảng 1.1. Nhiệt trộn hợp một số polyme

<i>Cặp polyme</i>	<i>Nhiệt trộn hợp Q, J/g</i>
Cao su butadien + cao su butadienstyren	+2,09
Polybutadien + polystyren	+1,26
Cao su tự nhiên + cao su butadienstyren	–1,26
Butylxenlulo + polystyren	–5,45
Axetylxenlulo + polyvinylaxetat	–12,5
Polymetacrylat + polymetylmetacrylat	–10,5

Bảng 1.1 cho thấy, mặc dù vài cặp polyme có hiệu ứng tỏa nhiệt, tức là $\Delta H < 0$, tất cả các cặp polyme trong bảng đều không trộn hợp với nhau. Điều đó chứng tỏ vai trò của thành phần entropi trong phương trình (1.1) là rất lớn. Chính thành phần này, trong nhiều trường hợp, quyết định dấu của sự thay đổi năng lượng tự do ΔG .

Khi trộn hợp hai chất lỏng không liên hợp, tức là tương tác giữa các phân tử rất yếu, thông thường entropi của hệ thống sẽ tăng lên. Đó là vì các phân tử của hai chất lỏng trộn lẫn vào nhau tạo ra trạng thái có độ hỗn loạn cao hơn (tức là có xác suất tồn tại cao hơn) so với khi trong mỗi chất lỏng chỉ có một loại phân tử – hệ thống có độ trật tự cao hơn. Số lượng các phân tử trộn lẫn trong một đơn vị thể tích càng lớn thì entropi của hỗn hợp càng tăng. Trong trường hợp chất lỏng thấp phân tử, các phân tử trộn lẫn chính là các phân tử có kích thước nhỏ, vì vậy số lượng các phân tử này trong một đơn vị thể tích là khá lớn – thành phần $T\Delta S$ đạt tới 4,15 cal/cm³ (17,35 J/cm³).

Với polyme, các phân tử trộn lẫn là những phân tử có kích thước rất lớn. Vì vậy, kể cả giả định là tương tác giữa các phân tử polyme rất yếu và không tạo nên các tập hợp trong quá trình trộn, mức độ tăng entropi $T\Delta S$ của hỗn hợp polyme lý tưởng cũng chỉ khoảng $0,0042 \text{ cal/cm}^3$ ($0,017 \text{ J/cm}^3$). Nguyên nhân là do số lượng các phân tử có thể trộn lẫn trong một đơn vị thể tích là khá nhỏ.

Tuy nhiên, các polyme vô định hình lại là những chất lỏng có độ liên hợp cao, tức là tương tác giữa các phân tử rất mạnh. Thực nghiệm đã chứng minh, trong quá trình trộn, mức độ liên hợp của các phân tử của mỗi polyme đều tăng lên, có nghĩa là tăng mức độ tương tác gần của phân tử. Điều này đồng nghĩa với giảm entropi.

Như vậy, khi trộn hai polyme vô định hình có hai xu hướng thay đổi entropi: tăng entropi do sự trộn lẫn các đại phân tử hoặc tập hợp đại phân tử làm tăng độ hỗn loạn của hệ thống và giảm entropi do tăng mức độ tương tác gần làm tăng mức độ trật tự.

Cả tính toán lẫn số liệu thực nghiệm đều cho thấy, sự giảm entropi là khá điển hình. Thậm chí một số cặp polyme tương hợp tốt với nhau nhưng vẫn giảm entropi khi trộn lẫn. Như vậy, trong rất nhiều trường hợp, mặc dù hiệu ứng nhiệt khi trộn là dương (tỏa nhiệt) nhưng polyme vẫn không tương hợp do entropi giảm mạnh hơn dẫn đến $\Delta G > 0$. Trên thực tế, chỉ có khoảng 2% cặp polyme là tương hợp tốt với nhau, còn tới 97 – 98% là không tương hợp.

Độ tương hợp của cao su nói riêng, polyme nói chung, là yếu tố chủ yếu xác định các tính chất công nghệ và tính chất sử dụng của các blend. Về mặt nhiệt động, đó là khả năng của cặp cao su tạo nên hỗn hợp một pha ($\Delta G < 0$). Tuy nhiên, do đại đa số các cặp polyme là không tương hợp nên một khái niệm khác thường được đề cập là tương hợp sử dụng (hoặc tương hợp công nghệ).

Tương hợp (trong) sử dụng, hoặc tương hợp công nghệ, là khả năng của cặp polyme, mặc dù không tương hợp về nhiệt động, tạo thành blend mà cấu trúc và tính chất không thay đổi trong khoảng thời gian xác định bởi chu trình sử dụng hoặc chu trình công nghệ. Có được sự tương hợp sử dụng và tương hợp công nghệ là do việc tách lớp hai polyme do yếu tố nhiệt động xảy ra rất chậm. Hai polyme, cụ thể là các cặp cao su hoặc cao su – chất dẻo, có độ nhớt rất lớn, do đó các chuyển động nhiệt của các phân tử (chuyển động Brown) gần như bị loại trừ. Kết quả là sự tách lớp không xảy ra trong suốt thời gian sử dụng của vật liệu (xem mục 1.1.3.e).

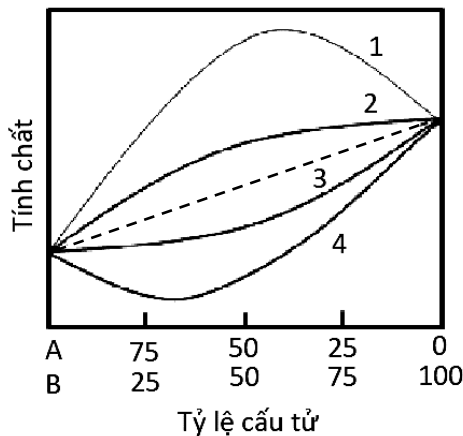
1.1.2. Một số yếu tố ảnh hưởng đến tính chất cơ lý của cao su blend

Cao su blend là một trường hợp cụ thể của polyme blend, do đó các yếu tố ảnh hưởng đến tính chất cơ lý của polyme blend nói chung cũng tương tự đối với cao su blend. Dưới đây sẽ trình bày ngắn gọn các yếu tố này trong trường hợp cao su blend.

a) Bản chất hóa học của các cấu tử

Trong blend, một cấu tử tạo thành pha nền (pha liên tục) còn cấu tử kia tạo thành pha phân tán, hoặc cả hai cấu tử có thể là pha liên tục. Thông thường, hàm lượng pha phân tán không vượt quá 30 – 40% thể tích của blend, còn trong các elastome nhiệt dẻo (TPE) – có thể tới 70 – 80% thể tích. Đối với các blend có hai pha liên tục, có thể hình thành cấu trúc hai mạng không gian đan xen nhau. Cấu trúc như vậy còn được gọi là “mạng lưới trong mạng lưới”.

Lẽ tự nhiên là các tính chất cơ học của cao su blend sẽ phụ thuộc vào tính chất của các cao su thành phần. Sự phụ thuộc này được biểu thị trên sơ đồ ở hình 1.1.



**Hình 1.1. Sơ đồ phụ thuộc tính chất – thành phần cao su blend
(đường - - - biểu thị sự cộng hợp).**

Từ hình 1.1 thấy rằng sự phụ thuộc tính chất – thành phần đơn giản nhất được biểu thị bằng đường cộng hợp. Trong các trường hợp khác, sự phụ thuộc có thể cao hơn hoặc thấp hơn đường cộng hợp. Như vậy, tùy thuộc vào mục đích chế tạo blend mà lựa chọn dạng đường cong tính chất – thành phần thích hợp.

Nếu mục đích chế tạo blend là đạt độ bền cao thì đường tính chất – thành phần càng cao càng tốt. Tốt nhất là khi đường cong có điểm cực đại (đường 1 hình 1.1). Trái lại, nếu mục đích là gia công dễ dàng hơn thì cần đường phụ thuộc độ nhớt – thành phần nằm dưới đường cộng hợp, mà tốt nhất là có điểm cực tiểu (đường 4 hình 1.1).

Hình dạng đường tính chất – thành phần phụ thuộc vào cấu trúc của blend. Tuy nhiên, cần lưu ý rằng hình dạng đường tính chất – thành phần chỉ cho phép đánh giá ưu điểm và nhược điểm của blend so với các cao su ban đầu, nhưng không cho

biết về mức độ tương hợp của chúng. Sẽ là sai lầm khi cho rằng nếu đường cong tính chất – thành phần càng gần với đường cộng hợp thì các cao su càng tương hợp tốt với nhau. Nếu không có thông tin thu được từ những thí nghiệm độc lập khác, không thể xét đoán về cấu trúc blend chỉ dựa trên đường cong tính chất – thành phần. Mặc dù vậy, vẫn có những trường hợp ngoại lệ, khi dựa trên những mô hình lý thuyết để tính được dạng đường cong. So sánh các đường cong tính toán với đường thực nghiệm sẽ cho phép nhận được thông tin về cấu trúc blend.

b) Đặc điểm và cường độ tương tác giữa hai pha

Do độ nhớt của hệ thống quá lớn, chuyển động Brown của các phân tử pha phân tán không thể xảy ra. Do đó, tương tác giữa các hạt pha phân tán được quyết định bởi các cấu trúc xuất hiện trong quá trình trộn lẫn hai cao su.

Nếu phần thể tích pha phân tán nhỏ hơn 20%, các hạt phân tán cách nhau khá xa và hầu như không có tương tác trực tiếp với nhau. Khi hàm lượng pha phân tán đạt tới 20 – 40% thể tích, các hạt phân tán sẽ gần nhau hơn và chúng có thể tương tác với nhau qua một lớp rất mỏng pha liên tục. Cấu trúc này tương tự cấu trúc chuỗi của các hạt than kỹ thuật trong cao su độn và theo phân loại của viện sĩ P. A. Rebinder được gọi là cấu trúc kết tụ. Các hạt phân tán có hình dạng thuôn dài càng thúc đẩy sự hình thành cấu trúc kết tụ.

Khi hàm lượng pha phân tán vượt quá 40% thể tích, các hạt của pha phân tán gần nhau đến mức lớp mỏng pha liên tục giữa chúng biến mất. Khi đó, các hạt có thể chập vào nhau tạo nên cấu trúc “ngưng tụ”. Cấu trúc ngưng tụ khi phát triển ra toàn bộ thể tích blend sẽ tạo ra cấu trúc “mạng lưới trong mạng lưới”, tức là tạo nên blend có hai pha liên tục. Trong nhiều trường hợp, khi hàm lượng pha phân tán đủ lớn, có thể xảy ra sự đảo pha, nghĩa là pha phân tán biến thành pha liên tục và ngược lại.

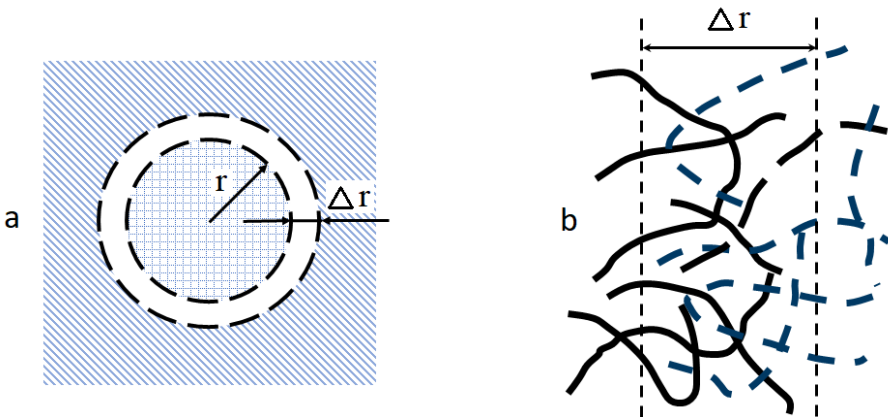
Việc chuyển đổi cấu trúc pha phân tán như trên sẽ ảnh hưởng đến tính chất cơ học của blend. Bên cạnh đó, tính chất cơ học của blend còn phụ thuộc vào cường độ tương tác giữa hai cao su trên bề mặt phân chia pha. Các tương tác này có thể là hóa học hoặc vật lý. Các tương tác này phụ thuộc trước hết vào khả năng các phân tử của hai loại cao su tiếp xúc với nhau. Đối với hệ polyme – polyme, sự tiếp xúc này trên bề mặt phân chia pha có những đặc trưng riêng.

Ta biết rằng các polyme hầu như không tan vào nhau, kể cả khi các monome của chúng có thể hòa tan rất tốt vào nhau. Ngoài ra, độ hòa tan của polyme vào dung môi nào đó sẽ giảm dần khi khối lượng phân tử polyme tăng lên. Từ đó thấy rằng độ hòa tan của các polyme vào nhau cũng phụ thuộc vào khối lượng phân tử. Điều này đã được khẳng định bằng thực nghiệm. Khối lượng phân tử mà tại đó một polyme có thể tan không hạn chế vào một polyme khác được gọi là khối lượng tới hạn M_{cr} .

Chẳng hạn với polystyren (PS), M_{cr} khi tan trong polyisopren là 500. Trên thực tế, khối lượng phân tử của các polyme thông dụng thường rất lớn, vượt xa các giá trị M_{cr} nên chúng không tan vào nhau.

Tuy nhiên, cần chú ý một đặc điểm quan trọng của polyme là đại phân tử được cấu tạo từ các segment; các segment này có thể chuyển động nhiệt độc lập với nhau. Mỗi segment bao gồm khoảng 20 – 30 nguyên tử cacbon trong mạch chính và trên thực tế là những thành phần thấp phân tử trong phân tử polyme. Khối lượng phân tử của các segment này thường nhỏ hơn hoặc gần bằng M_{cr} . Trên bề mặt phân chia hai pha cao su, các segment như những đơn vị động học độc lập có thể hòa tan vào nhau và tạo nên hiện tượng gọi là hòa tan segment. Sự hòa tan vào nhau của các phân tử cao su trên bề mặt phân chia pha sẽ dừng lại khi kích thước tổng các segment một cao su đã khuếch tán vào pha cao su kia vượt quá giá trị xác định đặc trưng cho cặp cao su đó.

Sự hòa tan segment là hiện tượng đặc trưng riêng của bề mặt phân chia pha polyme. Kết quả là bề mặt phân chia pha không sắc nét mà bị nhòe đi bởi một lớp chuyển tiếp (hình 1.2).



Hình 1.2. Sơ đồ hình thành lớp chuyển tiếp do sự hòa tan segment (a) và phân bố các segment trong đó (b).

r. Bán kính hạt phân tán; Δr . Độ dày lớp chuyển tiếp.

Bề dày lớp chuyển tiếp càng lớn thì tương tác giữa hai pha càng lớn, khi thể tích lớp chuyển tiếp đủ lớn thì nó có thể ảnh hưởng đáng kể đến tính chất blend. Trong hình 1.3 là sự phụ thuộc độ bền của blend PVC – NBR vào thành phần các pha trong cặp polyme này: độ hòa tan lẫn nhau rất lớn nên độ dày lớp chuyển tiếp cũng rất lớn. Vì vậy, độ bền của blend tăng rất mạnh khi được xử lý nhiệt (đường 1, 2 hình 1.3).