

Ảnh hưởng của chất độn than đen và tricresyl phosphate đến tính chất của cao su nitrile butadiene

Đoàn Văn Điệp^{1, 2*}, Nguyễn Thanh Liêm¹, Nguyễn Đức Long², Nguyễn Văn Hùng²

¹Đại học Bách khoa Hà Nội, số 1 Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam;

²Viện Thuốc phóng Thuốc nổ, Tổng cục CNQP, số 192 Đức Giang, Long Biên, Hà Nội, Việt Nam.

*Email: doandiepmta88@gmail.com

Nhận bài: 01/7/2024; Hoàn thiện: 19/8/2024; Chấp nhận đăng: 18/9/2024; Xuất bản: 14/10/2024.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.IPE.2024.50-59>

TÓM TẮT

Bài báo đưa ra kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của tricresyl phosphate đến một số tính chất của cao su nitrile butadiene được gia cường bằng than đen kỹ thuật. Kết quả cho thấy mẫu đạt độ bền cơ học tốt nhất ở hàm lượng than đen 60 phl. Ngoài ra, tác động của tricresyl phosphate cũng được so sánh với các chất hóa dẻo thông dụng khác như tributyl phosphate, dioctyl phthalate và dioctyl sebacate. Theo đó, các chất hóa dẻo đều làm giảm độ bền kéo và độ cứng, đồng thời làm tăng độ giãn dài của vật liệu. Đặc biệt, đặc tính chống cháy của các mẫu cao su cũng được đánh giá thông qua giá trị chỉ số oxy giới hạn (LOI) và tốc độ cháy ngang, cung cấp thông tin quan trọng cho việc phát triển các vật liệu cao su trên nền cao su nitrile butadiene.

Từ khóa: Hóa dẻo; Than đen; Nitrile butadiene; LOI; Tricresyl phosphate.

1. MỞ ĐẦU

Cao su nói chung, bao gồm cả cao su nitrile butadiene (NBR), đều có đặc tính đàn hồi tốt, nhưng độ bền cơ học thấp khiến chúng không thích hợp cho nhiều ứng dụng công nghiệp và dân dụng. Để khắc phục hạn chế này, các chất độn gia cường như vật liệu carbon, silica,... đã được nghiên cứu để bổ sung vào cao su nhằm cải thiện tính năng của chúng. Việc bổ sung chất độn phụ thuộc vào nhiều yếu tố, bao gồm loại chất độn, hình dạng và kích thước hạt, tỷ lệ chất độn, cũng như sự tương tác giữa ma trận cao su và chất độn. Sự bổ sung này không chỉ làm thay đổi tính chất cơ lý của cao su mà còn có thể giảm chi phí sản xuất. Trong số các vật liệu carbon được sử dụng làm chất gia cường, than đen là loại phổ biến và được ứng dụng rộng rãi nhất nhờ vào khả năng xử lý dễ dàng và hiệu quả tăng cường cao. Chính vì thế, cao su chứa chất độn đã và đang là chủ đề nhận được nhiều sự quan tâm nghiên cứu. Gần đây, nhiều nghiên cứu về tác động của một số loại than đen khác nhau đến tính chất của cao su vẫn tiếp tục được thực hiện [1-4].

Một đặc điểm khác của cao su, đặc biệt là cao su NBR, là độ nhớt cao do sự tương tác mạnh giữa các phân tử, khiến việc gia công trở nên khó khăn. Để giải quyết vấn đề này, nhiều chất hóa dẻo đã được nghiên cứu và sử dụng, chẳng hạn như dioctyl phthalate (DOP), dibutyl phthalate (DBP) và dioctyl sebacate (DOS). Một số chất hóa dẻo không chỉ cải thiện quá trình gia công mà còn tăng cường các tính chất khác của cao su, như khả năng chịu lạnh (sebacate, adipate,...), hay cải thiện tính chống cháy của cao su lưu hóa (tricresyl phosphate (TCP), tributyl phosphate (TBP), triphenyl phosphate (TPP),...) [5]. Theo một số kết quả nghiên cứu về đặc tính chống cháy của cao su EPDM và cao su tự nhiên cho thấy, việc bổ sung TCP có thể làm giảm thời gian lưu hóa, giảm cơ tính của vật liệu nhưng lại tăng giá trị LOI [6, 7]. Nghiên cứu của Tunsuda Suparanon cũng cho thấy, việc bổ sung TCP và montmorillonite giúp cải thiện tính chất cơ học và khả năng chống cháy của hỗn hợp polylactide và poly(butylene succinate) [8].

Tuy nhiên, hiện nay vẫn chưa có nhiều nghiên cứu cụ thể đánh giá tác động của TCP lên các tính chất của cao su NBR, đặc biệt là khả năng chống cháy. Vì vậy, nghiên cứu này tập trung vào việc phân tích ảnh hưởng của chất hóa dẻo TCP đến tính chất cơ học, tính lưu biến, độ ổn định nhiệt, và khả năng chống cháy của vật liệu cao su NBR. Để đánh giá tác động của TCP, nghiên cứu đã sử dụng nhiều phương pháp khác nhau, bao gồm thử nghiệm độ bền cơ học bằng máy thử

vạn năng điều khiển bằng máy tính. Độ ổn định nhiệt của vật liệu được phân tích thông qua phương pháp nhiệt trọng lượng (TGA), trong khi khả năng chống cháy được kiểm tra bằng các thiết bị đo cháy theo chiều dọc, chiều ngang, và máy đo chỉ số oxy giới hạn (LOI). Nghiên cứu cũng nêu bật vai trò của TCP trong việc cải thiện tính chống cháy của cao su NBR lưu hóa, đồng thời khảo sát thêm ảnh hưởng của than đen đến các tính chất của vật liệu. Kết quả thu được sẽ là nền tảng quan trọng cho việc phát triển các vật liệu chống cháy mới, đặc biệt là những vật liệu có tiềm năng ứng dụng trong lĩnh vực quân sự.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Vật tư, hóa chất

- Cao su sử dụng ở đây là cao su nitrile (NBR-26, Nga) có hàm lượng acrylonitrile (27-30%): Độ nhớt Moony ML(1+4) 100 °C, 110; hàm lượng tro 0,5%.

- Than đen là loại N330 (OMSK, Nga).

- Phụ gia: Lưu huỳnh, axit stearic (Nga); kẽm oxit; chất xúc tiến MBT và TMTD, chất chống oxy hóa TMQ (Lanxess, Đức).

- Các chất hóa dẻo cao su: TCP, TBP, DOP, DOS của Aladdin Trung Quốc.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp chế tạo mẫu vật liệu cao su

Các hỗn hợp cao su được chuẩn bị theo công thức trong bảng 1. Việc chế tạo được thực hiện ở nhiệt độ 65 ÷ 70 °C bằng máy cán hai trục, tỉ tốc 1:1,15, thời gian trộn 28 phút. Vật liệu cao su được ép lưu hóa trong khuôn ép ở nhiệt độ 160 °C với áp suất ép 10 Mpa trong thời gian 7 phút (thời gian lưu hóa được xác định thông qua máy đo lưu biến Rheometer MDR-2020, MYUNGJITECH, Hàn Quốc), để thu được tấm cao su lưu hóa có độ dày phù hợp.

Bảng 1. Thành phần hỗn hợp cao su.

Thành phần	Phần khối lượng (pkl)
NBR	100
Kẽm oxit	5,0
Axit stearic	1,5
Phòng lão TMQ	1,0
Xúc tiến MBT	1,0
Xúc tiến TMTD	0,2
Lưu huỳnh	1,5
Than đen N330	Thay đổi
Hóa dẻo cao su	Thay đổi

2.2.2. Phương pháp phân tích, đánh giá

- Tính chất nhiệt của vật liệu được khảo sát thông qua phương pháp nhiệt trọng lượng (TGA) theo tiêu chuẩn ASTM E1131-08 bằng thiết bị Pyris 1 TGA ở khoảng nhiệt độ từ 50 °C đến 700 °C trong môi trường không khí với tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút.

- Cấu trúc hình thái bề mặt cắt của mẫu được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (FE-SEM, Hitachi S-4800, Tokyo, Japan).

- Độ bền cơ lý của vật liệu được khảo sát theo tiêu chuẩn ASTM-D638 (mẫu mác chèo Type IV) trên thiết bị Testometric M350-10CT, tốc độ kéo 500 mm/phút.

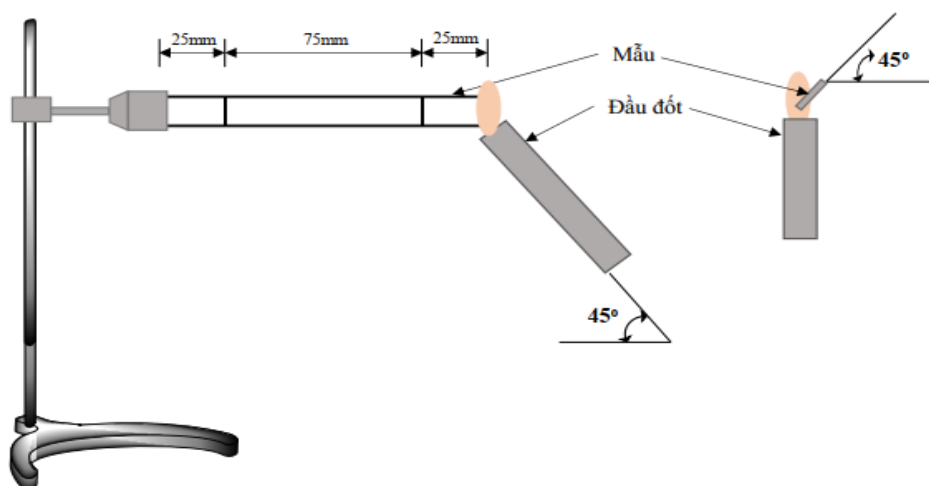
- Độ cứng của cao su khảo sát theo tiêu chuẩn ASTM D2240, sử dụng máy đo độ cứng Shore A (Shimadzu, Japan).

- Các đặc tính lưu hóa được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D5289 bằng cách sử dụng máy đo

lưu biến reometer MDR-2020 (Hàn Quốc). Các đặc điểm chính của quá trình lưu hóa được xác định gồm: mômen xoắn cực tiểu M_L (dN.m); mômen xoắn cực đại M_H (dN.m); độ lệch mômen xoắn $\Delta M = M_H - M_L$; thời gian bắt đầu lưu hóa t_s (phút); thời gian lưu hóa tối ưu t_{e90} (là thời gian đạt 90% mức độ lưu hóa); chỉ số tốc độ lưu hóa $CRI = 100/(t_{e90} - t_s)$.

- Chỉ số giới hạn oxy (LOI) được khảo sát theo tiêu chuẩn ASTM D2863 trên thiết bị oxygen index combustibility tester của Đại học Bách khoa Hà Nội. Chỉ số oxy tới hạn là hàm lượng oxy tối thiểu trong một hỗn hợp chảy của nitơ và oxy cần thiết để có thể làm mẫu vật liệu cháy dưới các điều kiện nhất định.

- Tốc độ cháy ngang UL-94 của vật liệu tổng hợp được khảo sát theo tiêu chuẩn ASTM D635 trên thiết bị UL94 Flammability Tester của Đại học Bách khoa Hà Nội. Mẫu được chuẩn bị theo kích thước (125 x 13 x 3) mm và được đánh dấu làm 3 đoạn 25-75-25 mm. Đặt mẫu nằm ngang và nghiêng 45° theo phương ngang, đốt bằng ngọn lửa với góc nghiêng 45° trong vòng 30 giây hoặc đến khi ngọn lửa cháy đến vị trí 25 mm được đánh dấu. Tính thời gian cháy trong đoạn 75 mm để tính vận tốc cháy của mẫu. Tốc độ cháy ngang của mẫu được tính theo công thức sau: $V_h = 60 L/t$ [mm/phút], trong đó L - Chiều dài cháy của mẫu (tính bằng mm); t - Thời gian cháy của mẫu (tính bằng giây).



Hình 1. Sơ đồ thí nghiệm kiểm tra khả năng cháy của mẫu theo phương ngang.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của than đen kỹ thuật đến tính chất của cao su

Phần này tập trung vào việc đánh giá tác động của than đen đến tính chất cơ học và tính chất nhiệt của hợp chất cao su NBR. Các mẫu vật liệu cao su được chuẩn bị một cách có hệ thống theo quy trình được mô tả tại mục 2.2.1, trong đó, sử dụng bột độn gia cường là than đen (CB) mức N330 với hàm lượng khác nhau, các mẫu đều không sử dụng chất hóa dẻo, các yếu tố về công nghệ cũng như các thành phần khác được cố định. Thành phần và tính chất của chúng được nêu trong bảng 2.

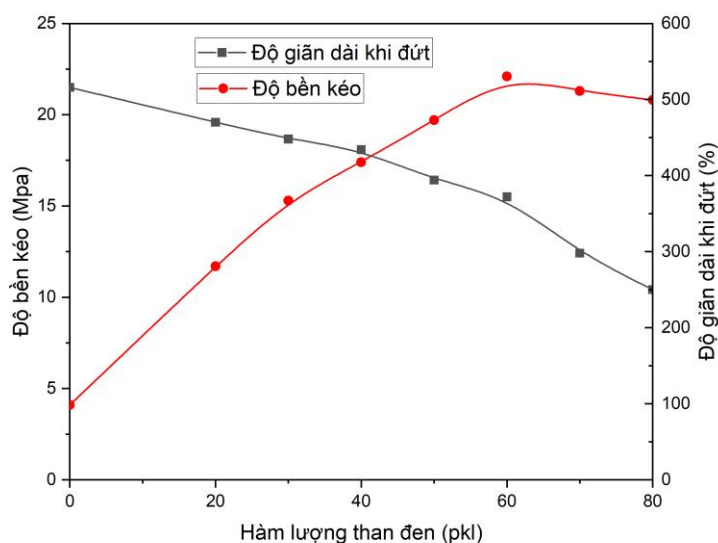
Các tính chất cơ học của hợp chất cao su, như thể hiện trong bảng 2 và hình 2 cho thấy, khi tăng hàm lượng than đen, độ bền kéo đứt của vật liệu tăng, khi hàm lượng than đen là 60 phl, độ bền kéo đứt đạt giá trị tối đa. Nếu tiếp tục tăng hàm lượng than đen lớn hơn 60 phl, độ bền kéo đứt của vật liệu lại giảm. Sự biến đổi giá trị độ bền kéo là do các hạt than đen tạo thành mạng lưới, đồng thời tách các đại phân tử polyme ra mọi hướng tạo thành mạng lưới hydrocarbon. Hai mạng lưới này đan xen, móc xích vào nhau tạo thành một cấu trúc cao su - chất độn gia cường liên tục làm tăng tính chất cơ học của vật liệu. Tuy nhiên, khi hàm lượng than đen vượt quá hàm lượng tối

uru (lớn hơn 60 phl), một số các hạt độn có thể không tham gia vào cấu trúc chuỗi mà tách ra dưới dạng hạt hoặc tập hợp hạt riêng lẻ. Các tập hợp hạt riêng rẽ này có thể hình thành những vùng tập trung ứng suất và giảm độ bền của cao su [1]. Ngoài ra, khi tăng dần hàm lượng than đen thì độ dẫn dài khi đứt của vật liệu giảm dần, độ cứng tăng dần. Điều này là do khi hàm lượng than đen tăng sẽ làm các phân tử cao su kém linh động hơn, cản trở liên kết giữa chúng dẫn đến làm giảm độ dẫn dài khi đứt và tăng độ cứng của vật liệu. Giả thuyết này được hỗ trợ bởi phân tích SEM, như thể hiện trong hình 3.

Bảng 2. Thành phần và tính chất của mẫu cao su NBR gia cường than đen.

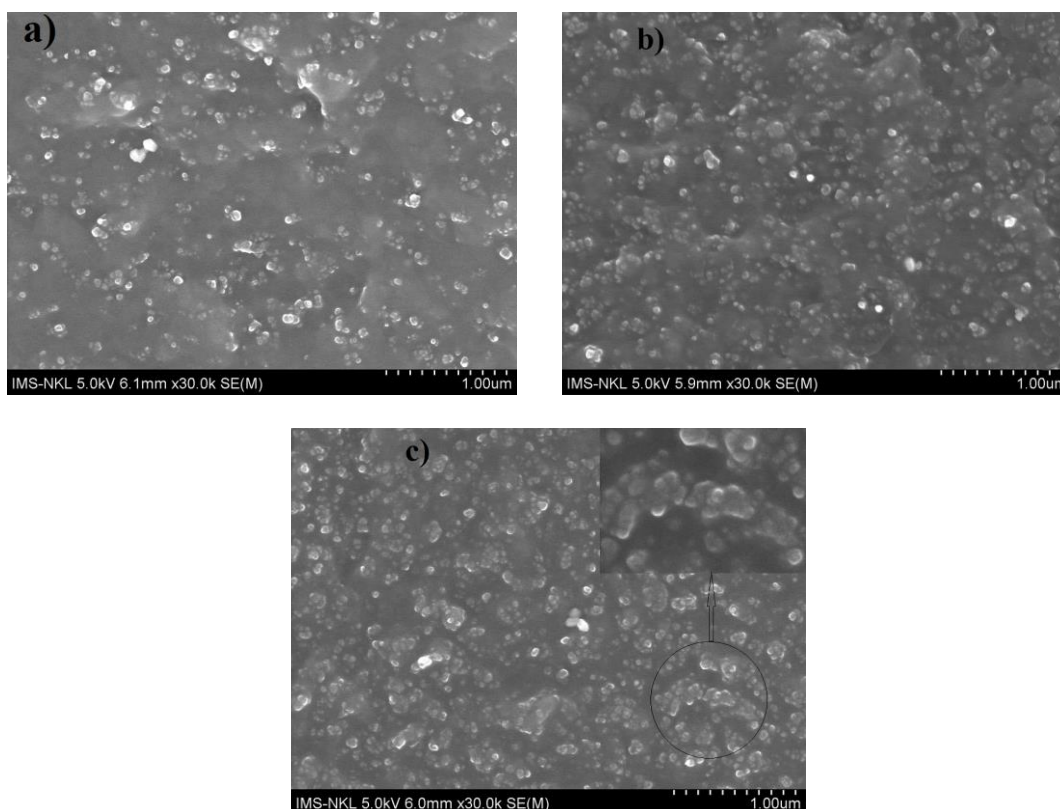
Mẫu	Hàm lượng CB, phl	σ , Mpa	ϵ , %	Độ cứng, Shore A
M0	-	4,1	516	52,5
M1	20	11,7	470	60,5
M2	30	15,3	448	65,5
M3	40	17,4	434	69
M5	50	19,7	394	73
M6	60	22,1	372	77
M7	70	21,3	298	81
M8	80	20,8	250	84,5

M0 – Mẫu cao su nền, không chứa than đen; M1 đến M8 – Mẫu chứa than đen với hàm lượng 20 đến 80 phl (các mẫu đều không sử dụng chất hóa dẻo); σ – Độ bền kéo đứt; ϵ - Độ giãn dài khi đứt của vật liệu.



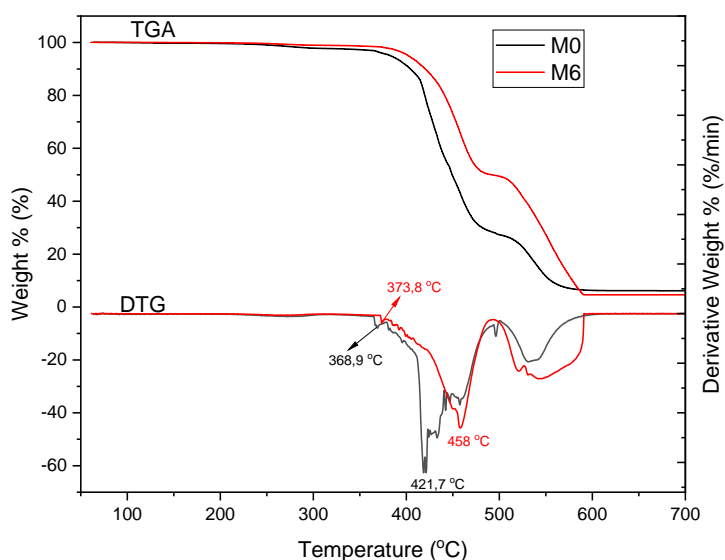
Hình 2. Ảnh hưởng của hàm lượng than đen tới độ bền kéo và độ giãn dài khi đứt của vật liệu.

Từ các hình ảnh SEM bề mặt cắt của vật liệu (hình 3) cho thấy, ở mẫu chứa 30 phl than đen, các hạt than đen phân bố tương đối đồng đều trên bề mặt của nền cao su NBR. Tuy nhiên, vẫn có những vị trí ít than đen trên bề mặt cắt của vật liệu, điều này là do hàm lượng than đen không đủ phân bố đồng đều toàn bộ bề mặt cao su. Khi hàm lượng than đen tăng đến 60 phl, quan sát thấy bề mặt cắt của vật liệu tương đối mịn, các hạt than đen phân bố đồng đều hơn, cấu trúc hình thái của vật liệu chặt chẽ hơn. Vì vậy, độ bền kéo của vật liệu đạt giá trị lớn nhất. Khi tiếp tục tăng hàm lượng than đen đến 80 phl, quan sát thấy xuất hiện sự kết tụ của các hạt độn, điều này có thể làm phá vỡ cấu trúc chặt chẽ của vật liệu, do đó, độ bền của vật liệu giảm.



Hình 3. Ảnh SEM bề mặt cắt của các mẫu vật liệu NBR chứa than đen với hàm lượng 30 pkl (a), 60 pkl (b) và 80 pkl (c).

Phân tích nhiệt trọng lượng được sử dụng để đánh giá độ ổn định nhiệt của các hợp chất cao su NBR. Đường cong TGA và DTG, được trình bày trong hình 4 và bảng 3, so sánh các cấu hình phân hủy nhiệt của mẫu cao su không chứa than đen và chứa 60 pkl than đen. Những dữ liệu này cung cấp thông tin chi tiết quan trọng về hành vi phân hủy nhiệt và tác động của than đen đến độ ổn định nhiệt tổng thể của vật liệu cao su:



Hình 4. Đường cong TGA và DTG của các mẫu vật liệu NBR không chứa và có 60 pkl than đen.

Bảng 3. Kết quả phân tích TGA mẫu vật liệu NBR không chứa và có 60 pkl than đen

Mẫu	T _{bd} , °C	T ₂₀ , °C	T ₅₀ , °C	T _c , °C
M0	368,9	419,7	449,2	421,7
M6	373,8	441,1	491,6	458,0

T_{bd} – Nhiệt độ bắt đầu phân hủy; T₂₀, T₅₀ – Nhiệt độ ở mức giảm tương ứng 20% và 50% trọng lượng mẫu; T_c – Nhiệt độ ở tốc độ phân hủy tối đa.

Kết quả phân tích nhiệt cho thấy rằng, với mẫu vật liệu cao su NBR chứa 60 pkl than đen nhiệt độ bắt đầu phân hủy, T₂₀, T₅₀ và T_c đều tăng cao so với mẫu không chứa than đen. Có nghĩa là độ bền nhiệt của vật liệu được cải thiện khi có mặt của than đen. Điều này được giải thích là khi than đen được phối trộn vào nền cao su NBR, nó sẽ giúp che chắn cho các phân tử cao su tránh khỏi tác động của nhiệt, qua đó, giúp khả năng ổn định nhiệt cho vật liệu NBR được tốt hơn.

Từ kết quả nghiên cứu trên nhóm tác giả lựa chọn than đen N660 với hàm lượng 60 pkl cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.2. Ảnh hưởng của tricresyl phosphate đến đặc tính chống cháy của vật liệu

Để đánh giá ảnh hưởng của chất hóa dẻo, sử dụng các mẫu vật liệu với thành phần nêu tại bảng 1, trong đó cố định 60 pkl than đen mức N330, còn chất hóa dẻo được sử dụng với chủng loại và hàm lượng thay đổi. Công thức của chúng được trình bày trong bảng 4 dưới đây:

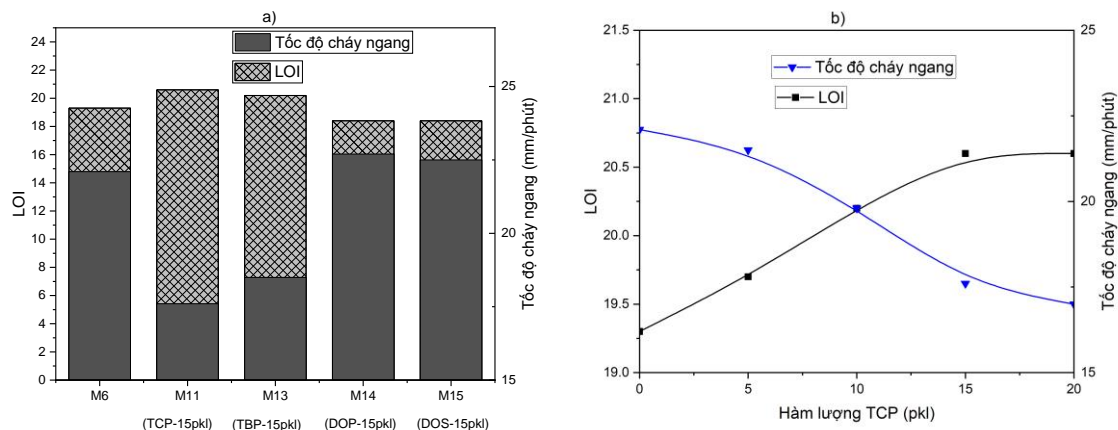
Bảng 4. Thành phần và tính chất của mẫu vật liệu với chất hóa dẻo khác nhau.

Chất hóa dẻo sử dụng	M6	M9	M10	M11	M12	M13	M14	M15
TCP, pkl	-	5	10	15	20	-	-	-
TBP, pkl	-	-	-	-	-	15	-	-
DOP, pkl	-	-	-	-	-	-	15	-
DOS, pkl	-	-	-	-	-	-	-	15
Tính chất của mẫu vật liệu								
LOI	19,3	19,7	20,2	20,6	20,6	20,2	18,4	18,4
V _h , mm/ phút	22,1	21,5	19,8	17,6	17	18,5	22,7	22,5

M9 đến M12 – Mẫu sử dụng chất hóa dẻo TCP với hàm lượng từ 5 đến 20 pkl; M13, M14 và M15 – Mẫu sử dụng 15 pkl chất hóa dẻo TBP, DOP và DOS.

Tính chất chống cháy của vật liệu được đánh giá thông qua giá trị oxy giới hạn (LOI) và tốc độ cháy ngang. Mẫu có giá trị LOI cao hơn và tốc độ cháy ngang thấp hơn thể hiện khả năng chống cháy tốt hơn. Kết quả nghiên cứu cho thấy, khi bổ sung chất hóa dẻo DOP và DOS ở hàm lượng 15 pkl, giá trị LOI của mẫu giảm xuống còn 18,4, thấp hơn 4,7% so với mẫu không chứa hóa dẻo (mẫu M6). Đồng thời, tốc độ cháy ngang của các mẫu này tương ứng là 22,7 mm/phút và 22,5 mm/phút, tăng 2,7% và 1,8% so với mẫu không chứa hóa dẻo. Ngược lại, khi sử dụng chất hóa dẻo TCP và TBP, giá trị LOI lần lượt đạt 20,6 và 20,2, tăng tương ứng 6,7% và 4,7% so với mẫu không chứa hóa dẻo. Đồng thời, tốc độ cháy ngang của mẫu giảm xuống còn 17,6 mm/phút và 18,5 mm/phút, tương ứng giảm 20,4% và 16,3% so với mẫu đối chứng. Điều này cho thấy, cả TCP và TBP đều có tác dụng cải thiện khả năng chống cháy của vật liệu, tuy nhiên, TCP có ảnh hưởng lớn hơn so với TBP. Điều này có thể được giải thích bởi DOP và DOS là các chất dễ cháy, với nhiệt độ phân hủy thấp khoảng (200-350) °C, khiến chúng phân hủy trước khi nền polyme bắt đầu phân hủy. Ngược lại, TCP và TBP là các hợp chất chứa photpho, khi bị phân hủy nhiệt, chúng chuyển hóa thành axit photphoric trong pha ngưng tụ. Axit photphoric này có thể đóng vai trò xúc

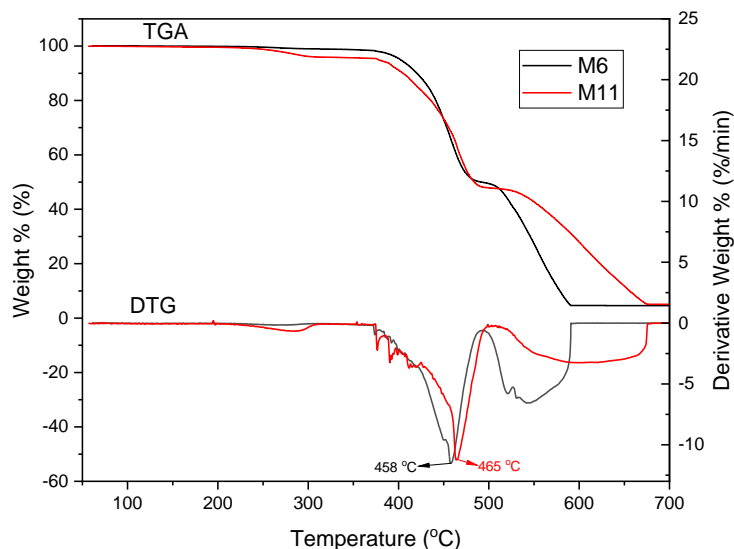
tác quá trình khử nước của nền polyme khi bị nhiệt phân, dẫn đến hình thành lớp than trên bề mặt. Lớp than này giúp giảm sự khuếch tán của oxy và hạn chế sự truyền nhiệt giữa khí cháy và pha ngưng tụ, từ đó, làm chậm quá trình cháy của polyme.



Hình 5. Ảnh hưởng của một số loại chất hóa dẻo (a) và hàm lượng hóa dẻo TCP (b) đến giá trị LOI và tốc độ cháy ngang của vật liệu.

Kết quả nghiên cứu cũng chỉ ra rằng, việc tăng hàm lượng TCP dẫn đến tăng giá trị LOI và giảm tốc độ cháy ngang của mẫu. Tuy nhiên, khi hàm lượng TCP vượt quá 15 phr, sự thay đổi về giá trị LOI và tốc độ cháy ngang trở nên không đáng kể.

Đường cong TGA trình bày trong hình 6 so sánh hành vi nhiệt của vật liệu cao su NBR chứa chất hóa dẻo TCP và mẫu không chứa chất hóa dẻo. Kết quả cho thấy, khi có mặt chất hóa dẻo TCP, mẫu bắt đầu phân hủy ở nhiệt độ khoảng 260 °C, tương ứng với nhiệt độ phân hủy ban đầu của TCP trong mẫu. Nhiệt độ này thấp hơn so với nhiệt độ bắt đầu phân hủy của mẫu không chứa hóa dẻo (373,8 °C). Tuy nhiên, sự hiện diện của TCP làm tăng nhiệt độ tại tốc độ phân hủy tối đa lên 465 °C so với 458 °C của mẫu không chứa TCP (tăng 7 °C), cho thấy TCP có xu hướng làm chậm khả năng phân hủy nhiệt của mẫu. Hiện tượng này có thể được giải thích bởi sự hình thành lớp than trên bề mặt pha ngưng tụ như đã được đề cập trước đó.



Hình 6. Đường cong TGA và DTG của mẫu cao su NBR/than đen không chứa và có 15 phr hóa dẻo TCP.

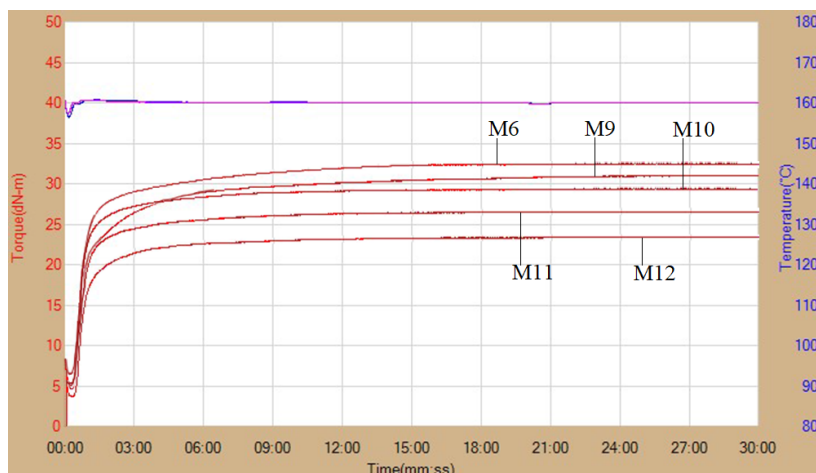
3.3. Ảnh hưởng của tricresyl phosphate đến đặc tính lưu biến và tính chất cơ học của vật liệu

Các thông số của quá trình lưu hóa của các mẫu chứa hóa dẻo TCP (M9 đến M12) và mẫu không chứa hóa dẻo (M6) được xác định trên máy rheometer ở nhiệt độ 160 °C. Các thông số đặc trưng của quá trình lưu hóa được đưa ra trong bảng 5 và hình 7.

Bảng 5. Các thông số đặc trưng của quá trình lưu hóa.

Thông số	M6	M9	M10	M11	M12
M _L (dN.m)	6,48	5,13	5,50	4,68	3,72
M _H (dN.m)	33,88	31,12	29,61	26,55	23,48
t _s (giây)	36	34	33	33	31
t _{c90} (giây)	362	310	183	178	181
ΔM (dN.m)	27,40	25,99	24,11	21,87	19,76
CRI (phút ⁻¹)	18,40	21,74	40,00	41,38	40,00

Kết quả cho thấy, giá trị khi hàm lượng TCP trong mẫu tăng làm giảm giá trị mô men xoắn M_L và M_H, đồng thời làm tăng tốc độ lưu hóa của cao su, mức tăng này thể hiện rõ nét khi hàm lượng TCP từ 10 phl. Điều này là do khi hàm lượng hóa dẻo tăng lên, hợp chất cao su trở nên mềm hơn và có độ nhớt thấp hơn, có thể giúp các chất xúc tiến lưu hóa khuếch tán nhanh hơn trong hệ thống polymer, từ đó tăng tốc độ phản ứng lưu hóa.



Hình 7. Đường cong lưu hóa của các mẫu vật liệu.

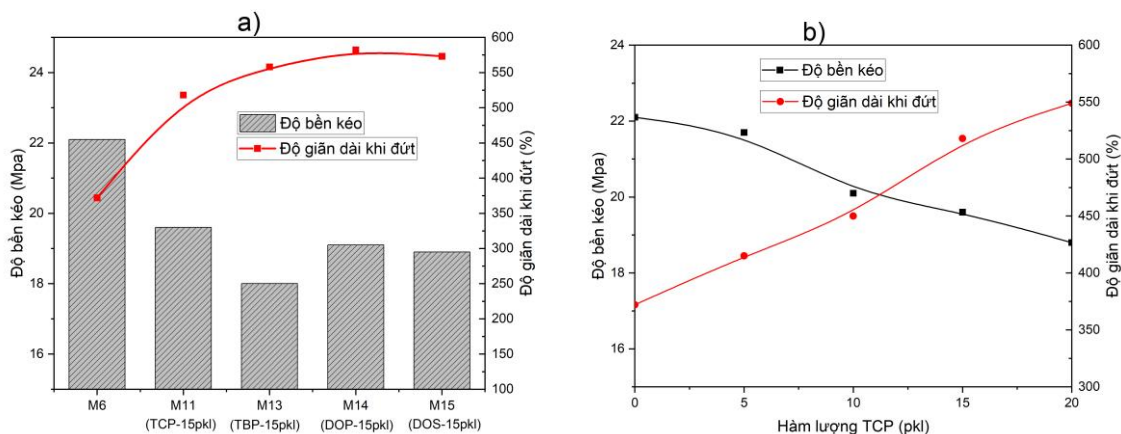
Bảng 6 và hình 8 trình bày độ bền kéo và độ giãn dài khi đứt của các mẫu cao su NBR kết hợp với một số chất hóa dẻo khác nhau.

Bảng 6. Tính chất cơ lý của mẫu vật liệu.

Tính chất vật liệu	M6	M9	M10	M11	M12	M13	M14	M15
σ, MPa	22,1	21,7	20,1	19,6	18,8	18,0	19,1	18,9
ε, %	372	415	450	518	549	558	582	573
Độ cứng, Shore A	77	74	71,5	68,5	66,5	63	63,5	63

Kết quả nghiên cứu cho thấy, các chất hóa dẻo TCP, TBP, DOP, và DOS đều có tác dụng hóa dẻo đối với cao su NBR, dẫn đến giảm độ bền kéo, giảm độ cứng, và tăng độ giãn dài khi đứt của mẫu. Trong số đó, TCP gây tác động ít nhất, trong khi TBP có tác động mạnh nhất đến cơ tính của

vật liệu. Ngoài ra, hàm lượng chất hóa dẻo cũng ảnh hưởng đáng kể đến tính chất cơ học của vật liệu. Cụ thể, khi hàm lượng TCP tăng từ 5 pkl lên 20 pkl, độ bền kéo và độ cứng của vật liệu giảm, trong khi độ giãn dài khi đứt tăng lên tương ứng. Nguyên nhân là do chất hóa dẻo chen vào giữa các chuỗi polyme, làm giảm liên kết giữa chúng và liên kết với các hạt than đen, khiến mạng lưới polyme trở nên linh hoạt hơn và cho phép các chuỗi polyme trượt qua nhau dễ dàng hơn.



Hình 8. Ảnh hưởng của một số loại chất hóa dẻo (a) và hàm lượng hóa dẻo TCP (b) đến độ bền kéo và độ giãn dài khi đứt của vật liệu.

Như vậy, việc sử dụng các chất hóa dẻo làm giảm độ bền kéo đứt và độ cứng của hỗn hợp cao su NBR, tuy nhiên, việc giảm này vẫn đảm bảo được tính chất cơ lý tương đối cao của vật liệu. Thêm vào đó, việc sử dụng chất hóa dẻo giúp cho đơn giản hóa quá trình sơ luyện, cán luyện và lưu hóa hỗn hợp cao su, đồng thời tăng khả năng chống cháy của vật liệu.

4. KẾT LUẬN

Bài báo đã trình bày kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của than đen và các chất hóa dẻo đến tính chất cơ học và chống cháy của cao su nitrile butadiene (NBR). Kết quả cho thấy, than đen có tác dụng gia cường hiệu quả cho cao su NBR, với hàm lượng tối ưu là 60 pkl, đạt được độ bền kéo 22,1 MPa và độ giãn dài khi đứt 372%.

Nghiên cứu cũng xem xét ảnh hưởng của các chất hóa dẻo đến tính chất của vật liệu. Các chất hóa dẻo gây giảm các đặc tính cơ học của cao su, với mức giảm tăng khi hàm lượng chất hóa dẻo tăng. Tuy nhiên, các chất hóa dẻo chứa photpho như TCP và TBP đã cải thiện đáng kể khả năng chống cháy và tính chất nhiệt của vật liệu, trong đó, TCP có ảnh hưởng tích cực mạnh hơn so với TBP. Cụ thể, khi hàm lượng TCP là 15 pkl, giá trị LOI đạt 20,6 và tốc độ cháy ngang giảm xuống còn 17,6 mm/phút. Mặc dù vậy, khi hàm lượng TCP vượt quá 15 pkl, sự thay đổi về giá trị LOI và tốc độ cháy ngang không còn đáng kể.

Kết quả nghiên cứu này cung cấp nền tảng để tiếp tục phát triển các vật liệu mới trên cơ sở cao su NBR, bao gồm việc kết hợp với các chất chống cháy mới nhằm nâng cao đặc tính chống cháy của vật liệu. Mục tiêu là cải thiện khả năng ứng dụng của vật liệu trong việc chế tạo các sản phẩm phục vụ mục đích quân sự, chẳng hạn như vật liệu cách nhiệt và chống cháy.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Bùi Chương, Đặng Việt Hưng, 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, tr. 170-175, (2021).
- [2]. Abdelsalam, A. A., Araby, S., El-Sabbagh, S. H., Abdelmoneim, A., & Hassan, M. A., “Effect of carbon black loading on mechanical and rheological properties of natural rubber/styrene-butadiene rubber/nitrile butadiene rubber blends,” Journal of Thermoplastic Composite Materials, 34(4), pp. 490-507, (2021).

- [3]. De Sarkar, M., Sunada, T., Tomizawa, S., & Kondo, A., “Effect of carbon black on properties of a acrylonitrile-chloroprene rubber,” *Journal of Applied Polymer Science*, 139(5), 51588, (2022).
- [4]. Al-maamori, M. H., Al-Zubaidi, A. A. A., & Subeh, A. A. “Effect of carbon black on mechanical and physical properties of acrylonitrile butadiene rubber (NBR) composite,” *Academic Research International*, 6(2), 28, (2015).
- [5]. Nguyễn Hữu Trí, “*Công nghệ cao su thiên nhiên*,” Nhà xuất bản Trẻ, tr. 404-455, (2004).
- [6]. Choi, S. S., Im, W. B., Kim, J. H., Park, Y. A. W., & Woo, J. W., “A Study on the Flame Retardant Properties of EPDM Rubber Mixed with Phosphorus and Halogen Compound,” *Elastomers and Composites*, 37(4), pp. 224-233, (2002).
- [7]. Wang, J., Xingyu, D., Wenli, H., Yi, Z., Xi, G., & Ding, W., “Application properties of TCP/OMMT flame-retardant system in NR composites,” *Journal of Elastomers & Plastics*, 45(2), pp. 107-119, (2013).
- [8]. Suparanon, T., Surisaeng, J., Phusunti, N., & Phetwarotai, W., “Synergistic efficiency of tricresyl phosphate and montmorillonite on the mechanical characteristics and flame retardant properties of polylactide and poly (butylene succinate) blends,” *Chinese Journal of Polymer Science*, 36, pp. 620-631, (2018).

ABSTRACT

Effect of tricresyl phosphate on the properties of carbon black reinforced nitrile butadiene rubber

The article presents the results of studying the impact of tricresyl phosphate on certain properties of nitrile butadiene rubber (NBR) reinforced with technical carbon black. The results indicate that the sample achieves the best mechanical strength at a carbon black content of 60 pph. Additionally, the effect of tricresyl phosphate is compared with other common plasticizers such as tributyl phosphate, dioctyl phthalate, and dioctyl sebacate. The findings show that these plasticizers reduce tensile strength and hardness while increasing the elongation at break of the material. Moreover, the flame retardant properties of the rubber samples is evaluated through the limiting oxygen index (LOI) and horizontal burning rate, providing important information for the development of rubber materials based on nitrile butadiene rubber.

Keywords: Plasticization; Carbon black; Nitrile butadiene; LOI; Tricresyl phosphate.