

Nghiên cứu chế tạo và khảo sát các tính chất của blend EPDM/ENR50 liên kết ngang bằng nhựa phenolic

Lê Minh Tân, Võ Hữu Thảo*

Khoa Công nghệ vật liệu, Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài 6/11/2017; ngày chuyển phân biện 10/11/2017; ngày nhận phân biện 19/12/2017; ngày chấp nhận đăng 29/12/2017

Tóm tắt:

Cao su ethylene propylene diene monome (EPDM) được trộn với cao su thiên nhiên epoxy hóa có hàm lượng epoxy hóa 50% theo tỷ lệ mol (ENR50) với sự hiện diện của nhựa phenolic ở các tỷ lệ trộn hợp khác nhau. Phân tích nhiệt (DSC, TGA), đặc tính lưu biến, tính chất cơ lý và kháng trương trong dung môi của các blend EPDM/ENR50 đã được xác định. Kết quả cho thấy, blend EPDM/ENR50 cho tính chất cơ lý tốt ở tỷ lệ 60/40. Tăng tỷ lệ ENR50 làm tăng độ trương của blend trong methyl ethyl ketone và làm giảm biến dạng dư sau nén. Độ trương của blend trong Fuel A và Fuel B tăng khi tỷ lệ EPDM tăng.

Từ khóa: Blend EPDM/ENR, cao su thiên nhiên epoxy hóa, ethylene propylene diene monome, nhựa phenolic, tính chất nhiệt.

Chỉ số phân loại: 2.5

Preparation and properties of EPDM/ENR50 blends crosslinked with phenolic resin

Minh Tan Le, Huu Thao Vo*

Faculty of Materials Technology, HCMUT, VNU - HCM

Received 6 November; accepted 29 December 2017

Abstract:

Ethylene propylene diene monomer rubber (EPDM) was blended with 50% epoxidized natural rubber (ENR50) in the presence of phenolic resin at various blend ratios. The thermal analysis (DSC, TGA), rheological characteristics, mechanical properties, and swelling behavior of the EPDM/ENR50 blends were determined. The results showed that the EPDM/ENR50 blends gave good mechanical properties at the ratio of 60/40. Increasing the amount of ENR50 made the swelling degree of the blends in methyl ethyl ketone increased and the compression set decreased. The degree of swelling in Fuel A and Fuel B increased by increasing the amount of EPDM.

Keywords: EPDM/ENR blend, epoxidized natural rubber, ethylene propylene diene monomer rubber, phenolic resin, thermal property.

Classification number: 2.5

Mở đầu

Trong những năm gần đây, cao su thiên nhiên (NR) đã được nghiên cứu cho một loạt các ứng dụng nhờ độ bền, tính kháng môi, khả năng hồi phục vượt trội [1]. Tuy nhiên, NR kháng kém các tác nhân gây lão hóa như oxy, ozone và nhiệt nên không phù hợp trong một số trường hợp. Ngược lại, cao su ethylene propylene diene monome (EPDM) với mạch chính bão hòa có thể kháng oxy hóa, chịu thời tiết và hóa chất tốt. Cả hai loại cao su trên đều có mạch hydrocarbon không phân cực nên không bền trong môi trường dầu mỡ và các dung môi không phân cực [2, 3]. Cao su thiên nhiên epoxy hóa (ENR) là một loại biến tính từ NR với các nối đôi đã được chuyển đổi một phần thành nhóm epoxy, các nhóm epoxy này phân bố ngẫu nhiên trên sườn isoprene. Nhờ có các nhóm epoxy trên mạch nên ENR trở nên phân cực và cải thiện khả năng chịu dầu so với NR [1, 4]. Trong một số ứng dụng, sản phẩm yêu cầu có độ hồi phục, chịu cả dung môi phân cực và không phân cực thì việc trộn hợp EPDM và ENR

*Tác giả liên hệ: Email: vohuu@hcmut.edu.vn

là phương án cần nghĩ đến. Tuy nhiên, do bản chất phân cực khác nhau nên việc trộn hợp hai loại cao su trên là rất khó bởi sự tương tác tại các liên diện kém. Phenolic đã được nghiên cứu như là một chất lưu hóa cho các loại cao su. Trong một số nghiên cứu gần đây, nhựa phenolic đóng vai trò như một chất tương hợp nhằm tăng sự tương tác tại liên diện của blend cao su nhiệt dẻo trên nền NR và EPDM như: NR/HDPE [5, 6], NR/LDPE [7, 8], EPDM/PP [9].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tập trung khảo sát ảnh hưởng của nhựa phenolic với vai trò là chất tạo nối ngang trong cao su EPDM và trong cao su thiên nhiên epoxy hóa 50% (ENR50) cũng như trong blend EPDM/ENR50. Các tính chất nhiệt, đặc tính lưu biến, cơ tính và hệ số trương trong dung môi của blend cũng được khảo sát.

Thực nghiệm

Vật liệu

Cao su EPDM có hàm lượng ethylidene norbornene dien (ENB) 4,6%, độ nhớt Mooney ($M_L 1+4/125^\circ\text{C}$) 61, hàm lượng ethylene 65%, được cung cấp bởi Mitsui EPT, Nhật Bản. Cao su ENR50 có độ nhớt Mooney ($M_L 1+4/100^\circ\text{C}$) 81,2, được cung cấp bởi San-Thap International Co., Ltd, Thái Lan. Nhựa phenolic resole, mã thương mại Tackirol 201, được cung cấp bởi Taoka Chemical Co., Ltd, Nhật Bản.

Chế tạo mẫu

Mẫu trộn hợp theo thành phần ở bảng 1 được thực hiện trên máy cán hai trục có đường kính ngoài 170 mm,

chiều dài 400 mm và lưu hóa trên máy ép thủy lực ở nhiệt độ 170°C, với lực ép 100 kgf/cm².

Phân tích nhiệt

Nhiệt lượng vi sai quét (DSC) được thực hiện trên máy TA-Q200 (New Castle, Delaware, Mỹ), tốc độ gia nhiệt 10°C/phút trong môi trường khí Nitơ. Phần trăm kết tinh của EPDM (X_{EPDM}) trong blend được tính theo công thức [10]:

$$X_{EPDM} (\%) = \frac{\Delta H_m}{W_{EPDM} \cdot \Delta H_{m,ref}} \quad (1)$$

ΔH_m = Enthapy nóng chảy của blend (J/g); W_{EPDM} = Tỷ lệ EPDM trong blend; $\Delta H_{m,ref}$ = Enthapy nóng chảy của EPDM 100% kết tinh = -290 J/g [10].

Nhiệt trọng lượng (TGA) được thực hiện trên máy TA-Q200 (New Castle, Delaware, Mỹ), tốc độ gia nhiệt 10°C/phút trong môi trường khí Nitơ.

Đặc tính lưu biến

Độ nhớt Mooney của hỗn hợp được thực hiện trên máy GOTECH GT-7080S2, rotor lớn (L) theo phương pháp ASTM D1646. Thời gian bắt đầu lưu hóa (t_{s1}), moment xoắn cực tiểu (M_{min}), moment xoắn cực đại (M_{max}) và thời gian lưu hóa tối ưu (t_{c90}) được xác định trên máy lưu hóa đĩa dao động MDR GOTECH M2000 theo phương pháp ASTM D5289.

Tính chất cơ lý

Độ bền kéo khi đứt (Ts), Modul 100% (M100) và độ giãn dài khi đứt (E%) được xác định trên máy thử kéo GOTECH AI-3000 theo phương pháp ASTM D412. Biến dạng dư sau khi nén (%) và độ cứng được xác định

theo phương pháp ASTM D395 và JIS K6253.

Hệ số trương

Hệ số trương trong chất lỏng được xác định theo phương pháp ASTM D471 theo công thức:

$$\alpha = [(m' - m_0)/m_0]/d \quad (2)$$

Trong đó, α là hệ số trương (thể tích trương trên 1 g mẫu), cm³/g; m_0 là khối lượng mẫu ban đầu, g; m' là khối lượng mẫu sau khi ngâm, g; d là khối lượng riêng của dung môi ngâm, g/cm³.

Kết quả và thảo luận

Phân tích nhiệt

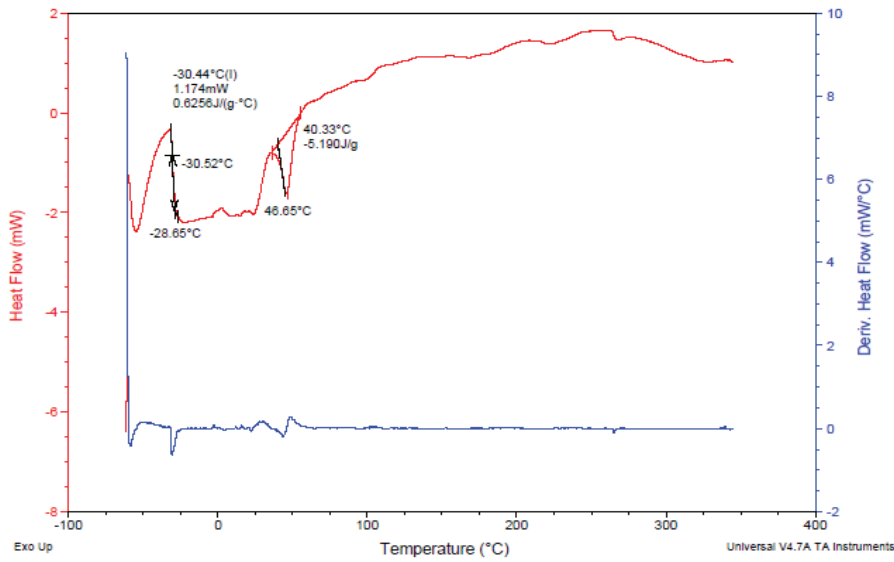
Hình 1, 2 và 3 mô tả các đường cong DSC của EPDM, blend EPDM/ENR50 60/40 và ENR50 đã phản ứng với nhựa phenolic, ở hàm lượng 8 phr. Từ các đường cong DSC này, các nhiệt độ chuyển thủy tinh Tg, nhiệt độ chảy Tm và hàm lượng kết tinh Xc của EPDM của các blend được xác định (bảng 2).

Tg của blend 60/40 nằm trong khoảng giữa hai nhiệt độ Tg của hai polyme thành phần nhưng lệch về phía Tg của EPDM. Kết quả DSC của EPDM-phenolic cho thấy có xảy ra quá trình nóng chảy ở nhiệt độ 40,33°C với $\Delta H_m = -5,190$ J/g tương ứng với hàm lượng kết tinh của EPDM trong mẫu là 1,79%. Với DSC của blend 60/40, có xảy ra quá trình nóng chảy ở nhiệt độ 47,42°C với $\Delta H_m = -0,813$ J/g tương ứng với hàm lượng kết tinh của EPDM trong blend là 0,47%. Trong khi đó, dữ liệu DSC cho thấy với ENR50-phenolic, không diễn ra quá trình nóng chảy.

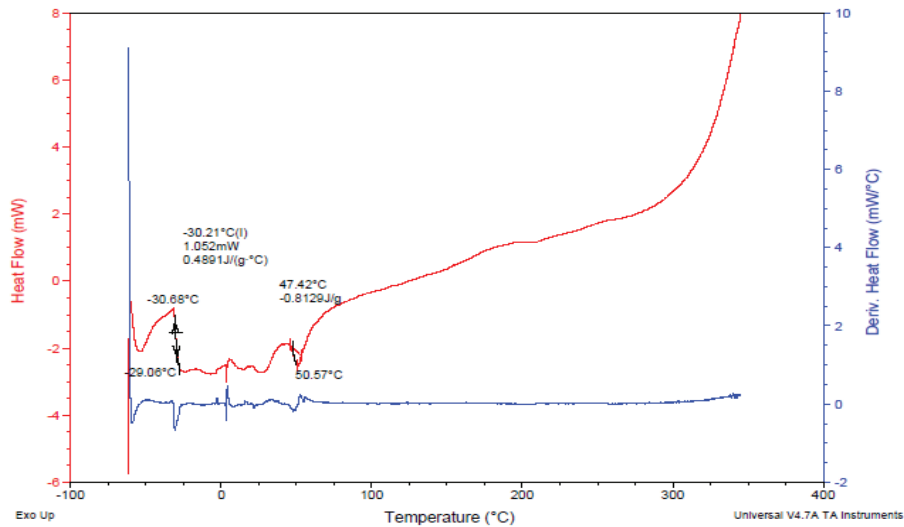
So sánh dữ liệu DSC của EPDM [11] và ENR50 [10] chưa lưu hóa với EPDM-phenolic và ENR50-phenolic cho thấy khi tạo liên kết ngang với phenolic, Tg của EPDM tăng nhưng Tg của ENR50 lại giảm. Phenolic tạo liên kết ngang với EPDM làm phá vỡ sự sắp xếp và linh động của các phân

Bảng 1. Thành phần của blend EPDM/ENR50 ở các tỷ lệ khác nhau.

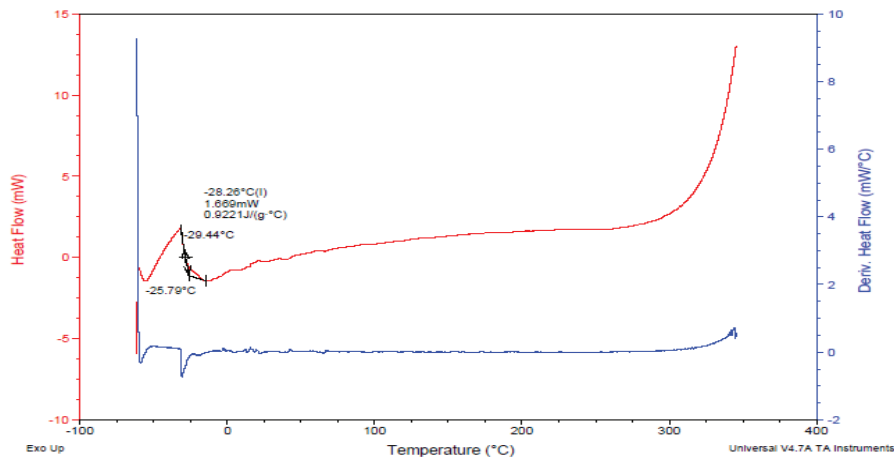
Blend	100/0	80/20	60/40	40/60	20/80	0/100
EPDM	100	80	60	40	20	0
ENR50	0	20	40	60	80	100
Phenolic	8	8	8	8	8	8



Hình 1. Đường cong DSC của EPDM phản ứng với phenolic.



Hình 2. Đường cong DSC của blend EPDM/ENR50 60/40 phản ứng với phenolic.



Hình 3. Đường cong DSC của ENR50 phản ứng với phenolic.

từ polyme [3], dẫn đến tăng T_g. Trong khi đó T_g của ENR tăng khi hàm lượng nhóm epoxy tăng do sự công kênh của nhóm epoxy hóa làm giảm sự linh động của các phân đoạn đã biến tính, với mỗi 1% epoxy hóa, T_g tăng khoảng 1°C [12]. Tuy nhiên, khi ENR tạo liên kết ngang với phenolic, các nhóm epoxy mở vòng và tạo liên kết C-O-C với phenolic [13], do đó làm giảm hàm lượng nhóm epoxy của cao su, dẫn đến giảm T_g.

Bảng 2. Dữ liệu DSC của EPDM, ENR50 và blend EPDM/ENR50 60/40 phản ứng với phenolic ở hàm lượng 8 phr.

Mẫu	T _g (°C)	T _m (°C)	X _c (%)
EPDM	-30,44	40,33	1,79
ENR50	-28,26	-	-
EPDM/ENR50	-30,21	47,42	0,47

Bảng 3 cho dữ liệu TGA của các mẫu đã phản ứng với phenolic ở hàm lượng 8 phr.

Bảng 3. Dữ liệu TGA của EPDM, blend EPDM/ENR50 60/40 và ENR50 phản ứng với phenolic ở hàm lượng 8 phr.

Mẫu	T ₀ (°C)	T _{max1} (°C)	T _{max2} (°C)	T _{max3} (°C)	T _i (°C)
EPDM	480,35		507,48		525,24
EPDM/ENR50	403,39	444,46	495,33	506,60	524,28
ENR50	386,60		432,31		471,75

T₀: nhiệt độ bắt đầu phân hủy; T_{max}: nhiệt độ đỉnh phân hủy; T_i: nhiệt độ kết thúc phân hủy.

Nhiệt độ bắt đầu phân hủy (T₀) của EPDM-phenolic, blend 60/40 và ENR50-phenolic lần lượt là 480,35, 403,39 và 386,60°C. Nhiệt độ phân hủy hoàn toàn (T_i) của EPDM-phenolic, blend 60/40 và ENR50-phenolic lần lượt là 525,24, 524,28 và 471,75°C. Dữ liệu TGA của blend 60/40 cho 3 nhiệt độ đỉnh phân hủy (T_{max}) ở 444,46, 495,33 và 506,60. Điều này chứng tỏ trong blend 60/40 có sự xuất hiện

của 3 loại cấu trúc ENR50-phenolic, EPDM-phenolic-ENR50 và EPDM-phenolic tương ứng với 3 T_{max} trên.

Có thể thấy, độ bền nhiệt của ENR50 được cải thiện rõ rệt khi được trộn hợp cùng EPDM với chất tạo liên kết ngang phenolic trong blend 60/40.

Đặc tính lưu biến

Các đặc tính lưu biến của các blend EPDM/ENR50 với tác nhân liên kết ngang phenolic được trình bày trong bảng 4, cho độ nhớt Mooney ở 100°C và tính chất lưu hóa ở 170°C.

Ở nhiệt độ cao, phenolic và ENR50 với độ nhớt thấp đã làm giảm độ nhớt Mooney và M_{min} của blend EPDM/ENR50. Vì vậy, độ nhớt Mooney và M_{min} của blend giảm khi tỷ lệ ENR50 tăng.

Cơ chế phản ứng giữa ENR và phenolic [13] cho thấy phenolic tạo liên kết ngang trong ENR bằng liên kết C-O-C giữa nhóm methylol và nhóm epoxy. Trong khi đó, cơ chế phản ứng giữa EPDM và phenolic [3] cho thấy phenolic tạo liên kết ngang trong EPDM chủ yếu bằng cách tạo cấu trúc vòng Chroman tại Dien ENB. ENR50 với 50% epoxy hóa có khả năng phản ứng với phenolic cao hơn so với EPDM, M_{max} tăng khi tỷ lệ ENR50 trong blend tăng dần.

T_{s1} của ENR50 thấp (ngắn) hơn nhiều so với EPDM. Trong khi đó, kết quả cho thấy t_{s1} của các blend EPDM/ENR50 càng thấp (ngắn) hơn nữa so với ENR50. Điều này có thể được giải thích do trong blend EPDM/ENR50, các phenolic ban đầu, với bản chất phân cực, có xu hướng nằm bên pha ENR50 nhiều hơn so với pha EPDM. Vì vậy, hàm lượng phenolic trên ENR50 trong blend trở nên cao hơn so với trên mẫu ENR50 (không có EPDM) và làm tăng

Bảng 4. Đặc tính lưu biến của blend EPDM/ENR50 ở các tỷ lệ khác nhau.

Blend	100/0	80/20	60/40	40/60	20/80	0/100
Tính chất lưu biến ở 170°C						
M_{min} , lb-in	2,91	2,84	2,49	2,33	2,20	2,11
M_{max} , lb-in	13,31	13,62	14,11	14,78	15,27	19,94
t_{s1} , phút:giây	8:31	1:43	1:28	1:34	1:42	2:00
Độ nhớt Mooney ở 100°C						
ML (1+4)	42,4	31,8	25,9	22,8	22,1	21,9

Bảng 5. Tính chất cơ lý của blend EPDM/ENR50 ở các tỷ lệ khác nhau.

Blend	100/0	80/20	60/40	40/60	20/80	0/100
Tính chất cơ lý						
Độ bền kéo đứt, MPa	3,12	5,31	6,35	3,11	1,44	0,78
Modul 100%, MPa	0,77	0,76	0,76	0,69	0,57	0,40
Độ giãn dài khi đứt, %	536	464	451	400	299	208
Độ cứng, Shore A	55	52	50	43	37	29
Biến dạng dư sau nén, %	31,96	27,59	24,75	20,00	17,31	5,69

khả năng phản ứng giữa phenolic và ENR50, dẫn đến t_{s1} trong blend thấp (ngắn) hơn.

Tính chất cơ lý

T_s , M_{100} , E% và độ cứng của EPDM khi lưu hóa bởi phenolic có giá trị cao hơn ENR50 (bảng 5) mặc dù M_{max} của ENR50-phenolic cao hơn EPDM-phenolic như đã phân tích trên. Có thể do phenolic chủ yếu tạo cầu nối ngang với Dien ENB trên mạch nhánh của EPDM, nên không làm phá vỡ cấu trúc bán kết tinh của EPDM. Vì vậy, EPDM vẫn có thể duy trì độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi bị kéo giãn. Điều này có thể thấy được trên kết quả phân tích nhiệt DSC của EPDM khi lưu hóa bởi phenolic với hàm lượng kết tinh của EPDM trong blend là 1,79% (hình 1). Với ENR50, hàm lượng nhóm epoxy hóa 50%, phản ứng giữa phenolic và ENR50 chủ yếu là liên kết C-O-C giữa nhóm methylol và nhóm epoxy đã phá vỡ cấu trúc bán kết tinh của chuỗi cis-1,4 polyisoprene khi bị

kéo giãn, do đó làm giảm tính chất cơ lý của cao su.

T_s của blend tăng khi tỷ lệ ENR50 tăng từ 0 đến 40%, sau đó lại giảm khi tỷ lệ ENR50 tăng từ 60 đến 100%. Ở các blend có tỷ lệ ENR50 cao, blend với pha nền là ENR50 có tính chất cơ lý thấp đã làm giảm tính chất cơ lý tối ưu nhất so với các tỷ lệ còn lại chứng tỏ ở tỷ lệ này, blend cho khả năng tương hợp tốt nhất.

ENR50 với các mắt xích isoprene trên phân tử cho khả năng hồi phục sau biến dạng tốt hơn so với EPDM. Kết quả làm giảm biến dạng dư sau nén khi tỷ lệ ENR50 tăng dần trong blend.

Hệ số trương

Bảng 6 cho hệ số trương (cm^3/g) của các blend EPDM/ENR50 ở nhiệt độ 30°C, sau 72 h trong Fuel A, Fuel B và MEK. Dễ dàng nhận thấy hệ số trương trong Fuel A và Fuel B của blend giảm dần khi tỷ lệ ENR50 tăng

Bảng 6. Hệ số trương của blend EPDM/ENR50 ở các tỷ lệ khác nhau.

Blend	100/0	80/20	60/40	40/60	20/80	0/100
Hệ số trương sau 72h						
Trong Fuel A, cm ³ /g	4,50	2,74	2,23	1,57	0,85	0,37
Trong Fuel B, cm ³ /g	7,17	5,74	4,81	4,21	3,64	2,77
Trong MEK, cm ³ /g	0,21	0,51	1,04	2,49	3,11	3,56

Fuel A (ASTM): iso-octane; Fuel B (ASTM): iso-octane/toluene = 70/30 (tỷ lệ thể tích); MEK: methyl ethyl ketone.

dẫn trong khi hệ số trương của blend trong MEK tăng dần khi tỷ lệ ENR50 tăng dần. Cùng một tỷ lệ EPDM/ENR50, hệ số trương của blend trong Fuel A thấp hơn so với Fuel B.

EPDM với mạch chính là chuỗi hydrocarbon không phân cực nên không bị trương trong các loại dung môi phân cực, đặc biệt là dung môi phân cực mạnh như MEK.

Ngược lại EPDM bị trương mạnh trong dung môi không phân cực như iso-octane. ENR50 có cấu trúc phân cực mạnh, cho khả năng chịu trong môi trường dung môi không phân cực như iso-octane nhưng bị trương trong dung môi phân cực như MEK.

Toluene là một loại dung môi có vòng thơm, có khả năng làm trương cả cao su phân cực và không phân cực. Do đó, hệ số trương của các blend trong Fuel B lại cao hơn trong Fuel A.

Kết luận

Tính chất của blend cao su EPDM và ENR50 với tác nhân liên kết ngang

phenolic đã được khảo sát. Kết quả cho thấy: Tăng tỷ lệ ENR50 trong blend làm giảm độ nhớt Mooney và M_{mip} , trong khi làm tăng M_{max} . Các tính chất cơ lý của blend EPDM/ENR50 đạt giá trị tối ưu ở tỷ lệ 60/40. ENR50 giúp cải thiện khả năng phục hồi sau khi nén và độ kháng trương trong Fuel A, Fuel B, trong khi EPDM giúp cải thiện độ bền nhiệt và độ kháng trương trong MEK của blend.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] C.K.L Davies, S.V. Wolfe, I.R. Gelling, A.G. Thomas (1983), "Strain crystallization random copolymers produced by epoxidation of cis-1,4-polyisoprene", *Polymer*, **24**, pp.107-113.

[2] Morton, Maurice (1987), *Rubber Technology*, Van Nostrand Reinhold, New York, 638p.

[3] M.V. Duin (2002), "Chemistry of EPDM Cross-linking", *Elastomer and Plastic*, **55(4)**, pp.150-154.

[4] C.S.L Baker, I.R. Gelling, R. Newell (1985), "Epoxidized natural rubber", *Rubber Chem. Technol.*, **58**, pp.67-85.

[5] C. Nakason, K. Nuansomsri, A. Kaesaman, S. Kiatkamjornwong (2006), "Dynamic vulcanization of natural rubber/

high-density polyethylene blends: effect of compatibilization, blend ratio and curing system", *Polymer Testing*, **25**, pp.782-796.

[6] W. Pechurai, K. Sahakaro, C. Nakason (2009), "Influence of phenolic curative on crosslink density and other related properties of dynamically cured NR/HDPE blends", *Journal of Applied Polymer Science*, **113**, pp.1232-1240.

[7] C.S. Upathum, S. Punnachaiya (2007), "Radiation Cross-Linking of small Electrical Wire Insulator Fabricated from NR/LDPE blends", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **265**, pp.109-113

[8] C. Qin, J. Yin, and B. Huang (1990), "Mechanical properties, structure, and morphology of natural-rubber/low-density polyethylene blends prepared by different processing methods", *Rubber Chemistry and Technology*, **63(1)**, pp.77-91.

[9] K. Naskar (2007), "Thermoplastic elastomers based on PP/EPDM blends by dynamic vulcanization", *Rubber Chemistry and Technology*, **80(3)**, pp.504-519.

[10] M. Bijarimi, S. Ahmad, R. Rasid (2014), "Mechanical, Thermal and Morphological Properties of Poly(Lactic Acid)/Epoxidized Natural Rubber Blends", *Journal of Elastomer and Plastics*, **46(4)**, pp.338-354.

[11] K.N. Pandey, D.K. Setua, G.N. Mathur (2005), "Determination of the compatibility of NBR-EPDM blends by an ultrasonic technique, modulated DSC, dynamic mechanical analysis, and atomic force microscopy", *Polymer Engineering & Science*, **45**, pp.1265-1276.

[12] D.R. Burfield, K.L. Lim, K.S. Law (1984), "Epoxidation of natural rubber lattices", *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, pp.1661-1673.

[13] K. Sasdipan, A. Kaesaman, C. Nakason (2014), "Recyclability of novel dynamically cured copolyester/epoxidized natural rubber blends", *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, **18**, pp.156-167.