

BIẾN TÍNH CAO SU ETYLEN-PROPYLEN-DIEN BẰNG CAO SU BUTADIEN

ĐỖ QUANG KHÁNG¹, LƯƠNG NHƯ HẢI¹, HOÀNG THỊ HÒA², LƯU ĐỨC HÙNG¹

¹ Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

² Khoa Công nghệ Thực phẩm & Hoá học, Đại học Sao Đỏ-Hải Dương

SUMMARY

Butadiene elastomer-modified ethylene-propylene-diene rubber

The modification of ethylene-propylene-diene rubber with butadiene elastomer were prepared by the melt mixing method. The obtained data indicate that EPDM and BR are partly compatible in the presence of DCP as vulcanizing agent. The EPDM/BR blend in ratio 70/30 (by weight) with the compatibilizer of VLP of 2 wt% shows the best compatibility and the highest mechanical properties, thermal and environmental resistances.

1. Mở đầu

Cao su etylen-propylen-dien (EPDM) có khả năng bền thời tiết cao song tính chất cơ học thấp, giá thành cao. Chính vì vậy, để cải thiện tính chất cơ học cũng như giảm giá thành cho vật liệu này, người ta thường biến tính bằng cao su hay nhựa nhiệt dẻo khác [1,2]. Riêng blend trên cơ sở EPDM với cao su butadien (BR) cũng đã được một số tác giả nghiên cứu với những mục tiêu khác nhau [3,4,5]. Công trình này nghiên cứu biến tính EPDM bằng cao su butadien (BR) để nâng cao tính năng cơ học và giảm giá thành cho vật liệu sử dụng làm nền cho việc chế tạo vật liệu nanocomposit với nanosilica.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Để thực hiện nghiên cứu, chúng tôi sử dụng những vật liệu sau: Cao su EPDM là loại NDR 37060 của Công ty hóa chất Dow (Dow Chemical Company); Cao su butadien là loại BR01 của công ty BST Elastomers Co., Ltd. (Thái Lan); PEG là loại M-PEG4000 của công ty hóa chất Dongnam, Trung Quốc; DCP và dầu gia công của công ty Pudong-Dacao Shanghai, Trung Quốc và một số phụ gia cao su thông dụng khác.

VLP là một oligome của olefin, loại Excerec 30200B của hãng Mitsui Chemical America, Inc.

Trên cơ sở đơn pha chế cơ bản từ các thành phần trên, chúng tôi thay thế EPDM bằng BR từ 10 đến 50% khối lượng. Hỗn hợp vật liệu được cán trộn trên máy cán và tạo mẫu trên máy ép thí nghiệm của hãng TOYOSEIKI (Nhật Bản). Từ các kết quả khảo sát tính chất cơ lý, độ bền môi trường của

các mẫu vật liệu có hàm lượng BR khác nhau, chọn ra hàm lượng BR biến tính thích hợp.

Tính chất cơ lý được xác định theo tiêu chuẩn hiện hành của Việt Nam, cấu trúc hình thái của vật liệu được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) JSM-6490 của hãng Jeol (Nhật Bản), độ bền nhiệt được xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng trên máy phân tích nhiệt Labsys TGA của hãng SETARAM (Pháp) với tốc độ nâng nhiệt là 10°C/phút trong môi trường không khí.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Ảnh hưởng của hàm lượng BR tới tính chất cơ lý của vật liệu

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng BR tới tính chất cơ lý của vật liệu được thể hiện trong bảng 1.

Bảng 1: Ảnh hưởng của hàm lượng BR tới tính năng cơ lý của vật liệu

Tính chất % BR	Độ bền kéo đứt [MPa]	Độ giãn dài khi đứt [%]	Độ giãn dài dư [%]	Độ mài mòn [g/1,61km]	Độ cứng [Shore A]
0	6,4	230	18	1,035	60
10	7,5	240	19	1,015	61
20	8,7	260	19	0,960	61
30	10,2	280	20	0,950	62
40	10,5	275	21	0,960	62
50	10,6	270	22	0,960	62
100	12,0	325	23	0,935	62

Nhận thấy rằng, khi tăng hàm lượng BR thì độ bền kéo đứt, độ giãn dài tương đối khi đứt và độ bền mài mòn của tổ hợp vật liệu tăng dần và đạt cực đại tại hàm lượng BR trong tổ hợp là 30 %. Khi hàm lượng BR vượt quá tỷ lệ này, các tính chất này tăng chậm dần và thậm chí còn giảm đôi chút (ở độ giãn dài khi đứt, độ bền mài mòn). Bên cạnh đó, độ giãn dư và độ cứng tăng tăng dần song không nhiều. Điều này có thể giải thích do BR có độ bền kéo đứt, độ giãn dài khi đứt cũng như độ bền mài mòn cao hơn, còn độ cứng và độ giãn dài dư chỉ cao hơn của EPDM đôi chút do vậy khi phối hợp hai vật liệu này với nhau đã tạo ra hiệu ứng như vậy.

Theo các tác giả Jin Hwan Go và Chang Sik Ha [3] thì EPDM và BR hầu như không tương hợp, song qua kết quả trên cho thấy, hai cấu tử này phần

nào tương hợp với nhau khi đồng lưu hóa với DCP (thể hiện sự biến đổi của các tính chất cơ học của blend nằm trong khoảng tính chất của hai vật liệu riêng rẽ). Điều đó có thể giải thích do quá trình đồng khâu mạch với DCP dẫn đến kết quả trên. Đặc biệt ở tỷ lệ EPDM/BR 70/30 hai cấu tử này tương hợp với nhau khá tốt, chính vì vậy mà tính chất cơ học của vật liệu có phần vượt trội hơn ở các tỷ lệ khác. Từ kết quả này, chúng tôi chọn tỷ lệ EPDM/BR là 70/30 để nghiên cứu tiếp.

3.2. Ảnh hưởng của chất làm tương hợp tới tính chất cơ học của vật liệu

Để tăng khả năng tương hợp của EPDM và BR, chúng tôi sử dụng chất tương hợp VLP vào quá trình phối trộn tạo blend. Bảng 2 là kết quả khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng VLP tới tính chất cơ học của vật liệu.

Bảng 2: Ảnh hưởng của hàm lượng VLP tới tính năng cơ lý của vật liệu

Mẫu vật liệu	Độ bền kéo đứt [MPa]	Độ giãn dài khi đứt [%]	Độ giãn dài dư [%]	Độ mài mòn [$cm^3/1,61km$]	Độ cứng [Shore A]
EPDM/BR (70/30)	10,2	280	20	0,950	62
EPDM/BR/VLP (70/30/1)	11,0	285	20	0,935	62
EPDM/BR/VLP (70/30/2)	12,2	290	20	0,903	62
EPDM/BR/VLP (70/30/3)	10,6	284	20	0,930	62

Nhận thấy rằng, khi có thêm chất tương hợp VLP, độ bền kéo đứt, bền mài mòn và độ giãn dài tương đối khi đứt của vật liệu được cải thiện rõ rệt. Đặc biệt ở mẫu có hàm lượng VLP là 2 % so với polyme. Điều này có thể giải thích, mặc dù cả hai vật liệu BR và EPDM cùng có độ phân cực thấp song do phân tử công kênh và cấu trúc khác nhau nên việc phân tán vào nhau khó khăn. Khi có thêm VLP cũng là chất phân cực thấp, song có khối lượng phân tử thấp (có $M_w = 2900$) được đưa vào đã làm giảm độ nhớt của hệ, tạo điều kiện cho các đại phân tử polyme linh động hơn và dễ dàng phân tán vào nhau. Nhờ vậy làm vật liệu có cấu trúc đều đặn và chặt chẽ hơn, dẫn đến làm tăng tính năng cơ học của vật liệu. Tuy nhiên, khi hàm lượng VLP

quá cao sẽ tập hợp thành pha riêng, cản trở tương tác giữa các đại phân tử (giống như một chất hóa dẻo) sẽ làm giảm tính năng cơ học của vật liệu. Từ những kết quả này, chúng tôi chọn hàm lượng VLP là 2 % để nghiên cứu tiếp.

3.3. Ảnh hưởng của quá trình biến tính tới tính chất nhiệt của vật liệu

Tính chất nhiệt của vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) thực hiện trên máy phân tích nhiệt Labsys TGA của hãng SETARAM (Pháp) với tốc độ nâng nhiệt là 10°C/phút trong môi trường không khí. Kết quả thu được, được trình bày trong bảng 3.

Bảng 3: Ảnh hưởng của hàm lượng BR tới quá trình phân hủy nhiệt của vật liệu

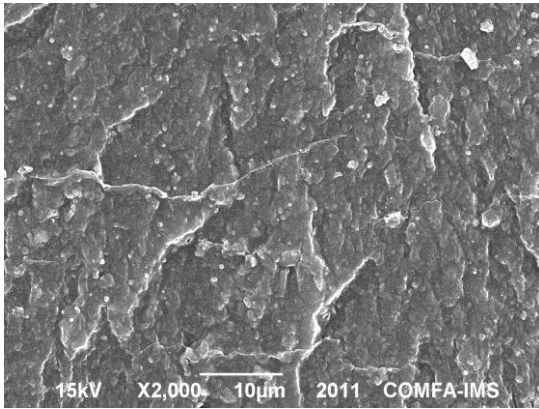
Vật liệu	Nhiệt độ bắt đầu phân hủy [°C]	Phân hủy mạnh nhất		Tổn hao khối lượng ở 600 °C
		1 [°C]	2 [°C]	
EPDM	255,28	368,15	-	99,961
EPDM/BR (90/10)	291,23	388,15	395,12	99,810
EPDM/BR (70/30)	295,78	392,13	-	99,637
EPDM/BR/VLP (70/30/2)	298,12	392,15	-	99,536
EPDM/BR (50/50)	280,33	372,68	402,12	99,237
BR	302,15	408	-	99,222

Nhận thấy rằng, EPDM có độ bền nhiệt thấp hơn BR (thể hiện ở nhiệt độ bắt đầu phân hủy và phân hủy mạnh nhất). Khi biến tính với BR, nhiệt độ bắt đầu phân hủy cũng như phân hủy mạnh nhất của vật liệu đều tăng lên. Đặc biệt ở mẫu có tỷ lệ EPDM/BR là 70/30, nhiệt độ bắt đầu phân hủy là 295,78 °C, nhiệt độ phân hủy mạnh nhất tới 392,13 °C và chỉ có một nhiệt độ phân hủy mạnh nhất. Vật liệu blend tại tỷ lệ này, khi có thêm 2 % chất làm tương hợp VLP, nhiệt độ bắt đầu phân của vật liệu tăng lên tới 298,12°C (cao hơn mẫu không có VLP gần 3 °C). Trong khi đó, ở mẫu với tỷ lệ 90/10 có 2 nhiệt độ phân hủy mạnh nhất, còn mẫu có tỷ lệ 50/50 cũng có 2 vùng

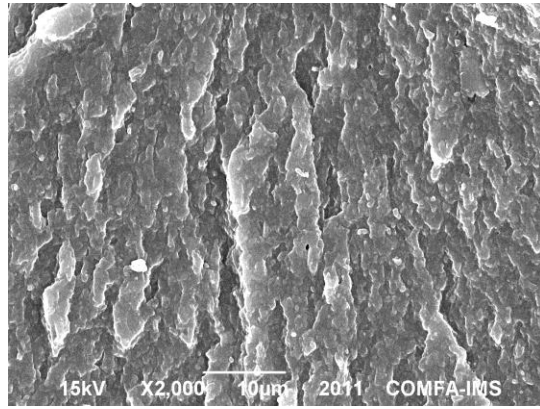
phân hủy mạnh ở khoảng 372,68 °C và 402,12 °C (song không thể hiện rõ) mà quá trình diễn biến khá đều đặn từ khi bắt đầu cho đến kết thúc quá trình phân hủy nhiệt. Từ kết quả phân tích nhiệt cho thấy blend EPDM/BR (70/30) tương hợp với nhau hơn ở các tỷ lệ khác (ở tỷ lệ 90/10 cũng như 50/50 có hai vùng phân hủy mạnh của hai cấu tử riêng rẽ, đặc biệt tỷ lệ 50/50 cực đại phân hủy của hai cấu tử về gần với nhiệt độ phân hủy mạnh nhất của từng cấu tử, còn nhiệt độ bắt đầu phân hủy của blend thấp hơn ở các tỷ lệ khác). Cũng từ những kết quả trên bảng 3 cho thấy, sự có mặt của VLP đã nâng cao khả năng bền nhiệt của vật liệu, do VLP có tác dụng làm vật liệu có cấu trúc đều đặn và chặt chẽ hơn như phần trên đã giải thích.

3.4. Cấu trúc hình thái của vật liệu

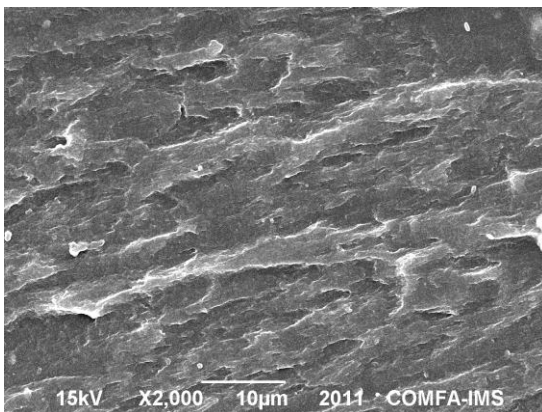
Cấu trúc hình thái của vật liệu được nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử quét. Các hình dưới đây là ảnh chụp SEM bề mặt gãy của một số mẫu vật liệu tiêu biểu.



Hình 1: Ảnh SEM bề mặt gãy mẫu cao su blend EPDM/BR (70/30)



Hình 2: Ảnh SEM bề mặt gãy mẫu cao su blend EPDM/BR (50/50)



Hình 3: Ảnh SEM bề mặt gãy mẫu cao su blend EPDM/BR/VLP (70/30/2)

Nhận thấy rằng: ở mẫu cao su blend EPDM/BR tỷ lệ 50/50 bề mặt gãy có cấu trúc thô ráp, trong khi đó bề mặt gãy ở mẫu có tỷ lệ EPDM/BR tỷ lệ 70/30 có cấu trúc đều đặn, chặt chẽ hơn. Riêng mẫu có thêm VLP, vật liệu có dạng cấu trúc khác hẳn, bề mặt không thấy có hiện tượng phân pha, trên bề mặt gãy có hiện tượng phá vỡ “đẻo” hơn do tác dụng của VLP. Chính vì vậy vật liệu blend EPDM/BR ở tỷ lệ 70/30 (có và không có VLP) có tính chất cơ học và độ bền nhiệt cao hơn ở các tỷ lệ khác.

3.5. Hệ số già hóa của vật liệu

Để đánh giá sơ bộ khả năng bền môi trường của vật liệu, chúng tôi tiến hành xác định hệ số già hóa của vật liệu theo TCVN 2229-77 với nhiệt độ thử là 70 °C trong không khí và trong nước muối 10% ở thời gian 96 giờ. Những kết quả thu được trình bày trong bảng 4 dưới đây.

Bảng 4: Hệ số già hóa của một số vật liệu trong không khí và trong nước muối 10 %

Vật liệu	Hệ số già hóa trong không khí	Hệ số già hóa trong nước muối 10 %
EPDM	0,99	0,96
EPDM/BR (90/10)	0,93	0,90
EPDM/BR (70/30)	0,92	0,89
EPDM/BR/VLP (70/30/2)	0,94	0,91
EPDM/BR (50/50)	0,85	0,80
BR	0,82	0,80

Nhận thấy rằng với sự có mặt của BR, hệ số già hóa của vật liệu cả trong hai môi trường không khí và nước muối đều giảm mạnh. Khi hàm lượng BR càng tăng, hệ số già hóa càng giảm do EPDM có khả năng bền môi trường, thời tiết tốt hơn BR [1]. Tuy nhiên, trong khoảng hàm lượng BR nhỏ hơn hoặc bằng 30 % hệ số già hóa giảm chậm, vì như trên đã nói, do ở tỷ lệ EPDM/BR là 70/30 hai vật liệu này có khả năng hòa trộn vào nhau tốt hơn, do vậy các phân tử EPDM có thể che chắn tác động của môi trường vào vật liệu, giữ cho vật liệu ít bị phá hủy. Tuy nhiên khi hàm lượng BR tăng tới 50% thì sự suy giảm xảy ra mạnh mẽ do một mặt hàm lượng EPDM giảm,

mặt khác, do vật liệu có kết cấu kém chặt chẽ khiến cho sự phá hủy của môi trường đối với vật liệu mạnh hơn. Cũng từ kết quả trên còn cho thấy, khi có mặt của chất làm tương hợp VLP làm cho sự suy giảm tính năng cơ học của vật liệu chậm hơn do tác dụng làm vật liệu kết cấu chặt chẽ hơn như phần trên đã chứng minh.

4. Kết luận

Từ những kết quả nghiên cứu thu được cho thấy rằng:

- EPDM/BR là hai polyme ít tương hợp nhau, song ở tỷ lệ EPDM/BR (70/30) các cấu tử này có khả năng hòa trộn tốt với nhau hơn cả. Mặt khác, tác dụng đồng khâu mạch với DCP đã làm tăng khả năng tương hợp cho vật liệu.

- Vật liệu blend EPDM/BR có tính chất cơ học, độ bền nhiệt cao hơn nhưng khả năng bền môi trường kém hơn EPDM không biến tính. Trong đó, blend EPDM/BR (70/30) có cấu trúc đều đặn và chặt chẽ, có tính năng cơ lý kỹ thuật cao hơn ở các tỷ lệ khác. Đặc biệt khi có thêm 2 % VLP, các tính năng này của vật liệu được cải thiện đáng kể.

- Việc biến tính EPDM bằng BR ngoài việc tăng cường tính chất cơ học, độ bền nhiệt còn làm giảm giá thành cho vật liệu (BR có giá thấp hơn hẳn so với EPDM). Do vậy, kết quả này còn có khả năng mở ra triển vọng ứng dụng trong thực tế của vật liệu này.

Tài liệu tham khảo

1. Hans-George Elias: *Markomolekuele*, Band 2 (Technologie); 5.Auflage, Huethig & Wept Verlag Basel-Heidelberg-New York, S. 487-489, 1992.
2. Domasius Nwabunma, Thein Kyu; *Polyolefin blends*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, Canada, 3-26, 2008
3. Jin Hwan Go, Chang Sik Ha; *Effect of a compatibilizer on the properties of EPDM/BR blend*, Korea Polymer Journal, Vol. 3 (1), 25-34, 1995.
4. Jin Hwan Go, Chang Sik Ha, *Effect of coupling agents on the properties of EPDM/BR blend*, The Korean Journal of Rheology, Vol. 7 (1), 60-67, 1995.
5. Mohammad Ali Semsarzadeh, Gholam Reza Bakhshandeh, Massoud Ghasemzadeh-Barvarz; *Effect of Carbon Black on Rate Constant and Activation Energy of Vulcanization in EPDM/BR and EPDM/NR Blends*, Iranian Polymer Journal, Vol.14 (6), 573-578, 2005.