TẠP CHÍ HÓA HỌC T. 52(4) 504-507 THÁNG 8 NĂM 2014
DOI: 10.15625/0866-7144.2014-0021

KHẢO SÁT ẢNH HƯỞNG CỦA MỘT SỐ CHẤT XÚC TÁC AMIN HỌ IMIDAZOL ĐẾN QUÁ TRÌNH ĐÓNG RẮN CỦA DẦU LANH EPOXY HÓA BẰNG ANHYDRIT 4-METYLHEXAHYDROPHTALIC

Phần 1. KHẢO SÁT ẢNH HƯỞNG CỦA IMIDAZOL VÀ 2-METYLIMIDAZOL ĐẾN QUÁ TRÌNH ĐÓNG RẮN CỦA DẦU LANH EPOXY HÓA BẰNG ANHYDRIT 4-METYLHEXAHYDROPHTALIC

Phạm Anh Tuấn[1*], Trần Vĩnh Diệu[2], Bạch Trọng Phúc[2], Hà Thu Hường[1]

[1]*Trung tâm R&D, Công ty Cổ phần Vicostone*

[2]*Trung tâm NCVL Polyme, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội*

Đến Tòa soạn 16-4-2014

Abstract

In this study, the process of curing epoxidized linseed oil (ELO) with 4-methylhaxahydrophtalic anhydride system (MHHPA) in the presence of 2-methylimidazole (2-MI) and Imidazole (IM) has been investigated. The change of temperature vs. curing time was carried out in thermal measuring instrument. Gel content was determined by method of acetone extraction on Soxhlet instruments and Origin Software Version 9.0 was used to survey the curing process. The results show that, two kinds of above catalysts could trongly promote for the curing process of ELO and MHHPA. In which, with the rising catalyst contents, the time to reach the maximum temperature of exothermic decreased and the curing degree and curing rate of bioepoxyresin system increased.

Keywords: Epoxidized linseed oil, bio epoxy resin.

1. MỞ ĐẦU

Để thay thế các polyme có nguồn gốc từ liệu hóa thạch đang ngày càng cạn kiệt và hạn chế ảnh hưởng của chúng đến môi trường, hiện nay đã có nhiều công trình nghiên cứu vật liệu polyme có nguồn gốc từ dầu thực vật. Với ưu điểm là có khả năng tái tạo, không độc hại cả trong quá trình sản xuất và sử dụng, và có thể biến tính để tạo ra các nhóm chức hoạt động mong muốn, dầu thực vật đang được nghiên cứu và ứng dụng trên phạm vi thế giới.

Dầu thực vật đã được biến tính hóa học để tạo ra vật liệu có cấu trúc phức tạp hơn như với mục đích mở rộng khả năng ứng dụng của chúng, trong đó epoxy hóa nối đôi trong dầu thực vật là quá trình biến tính hóa học được quan tâm nhiều nhất.

Trong các công trình đã công bố trước, đã khảo sát quá trình đóng rắn dầu lanh epoxy hóa bằng anhydrit có sử dụng xúc tác 1-metylimidazol [4, 5]. Trong công trình nghiên cứu này, đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng của chất xúc tác amin bậc ba imidazol và 2-metylimidazol đến quá trình đóng rắn dầu lanh epoxy hóa bằng anhydrit 4-metylhexa-hydrophtalic.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Dầu lanh epoxy hóa (ELO) được sử dụng có hàm lượng nhóm epoxy 23 % của hãng Akcros (Anh).

Anhydrit 4-metylhexahydrophtalic (MHHPA) của hãng Lindau Chemical (Anh).

2-metylimidazol (2-MI), Imidazol (IM) của BASF (Đức).

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Biến thiên nhiệt độ theo thời gian của quá trình đóng rắn được xác định bằng sự tăng nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng (mẫu có khối lượng 100 g, để trong cốc nhựa chịu nhiệt) trong thiết bị ổn nhiệt của hãng Genlab (Anh), ở nhiệt độ 120 ^{o}C.

Mức độ đóng rắn được xác định bằng phương pháp trích ly trong axeton, sử dụng dụng cụ Soxhlet với thời gian 22÷24 giờ.

2.3. Phương pháp xử lý số liệu thực nghiệm

Các số liệu thực nghiệm được xử lý bằng phần

mềm Origin phiên bản 9.0.

Các đồ thị ảnh hưởng của các yếu tố khảo sát đến mức độ đóng rắn của hệ nhựa bioepoxy được lấy theo mô hình đường Boltzman với phương trình tổng quát:

$$Y = A_2 + (A_1-A_2)/[1+\exp(x-x_0)/dx]$$

Các đồ thị ảnh hưởng của các yếu tố khảo sát đến tốc độ phản ứng của hệ nhựa bioepoxy được xác định bằng phương pháp lấy vi phân số liệu đồ thị ảnh hưởng của các yếu tố khảo sát đến mức độ đóng rắn tương ứng.

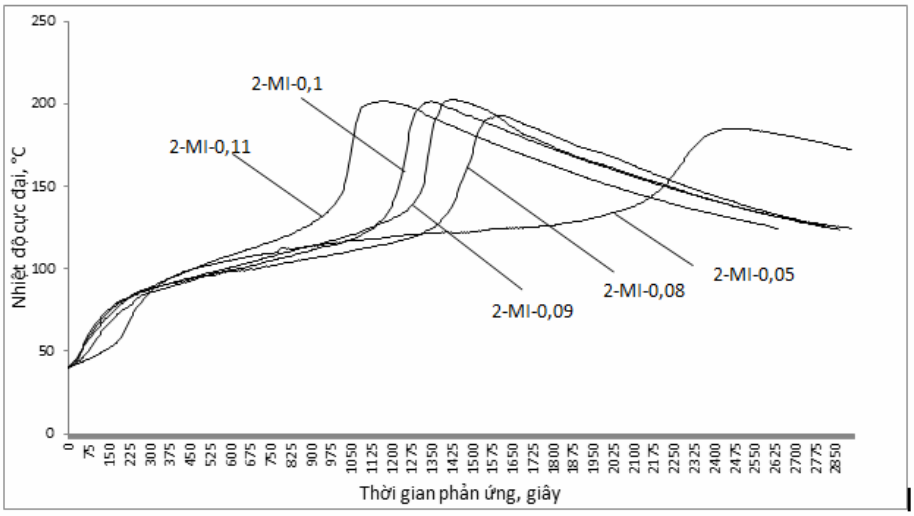
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng chất xúc tác 2-metylimidazol (2-MI) đến quá trình đóng rắn hệ ELO/MHHPA

Đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng chất xúc tác 2-MI đến quá trình đóng rắn của hệ ELO:MHHPA = 1:1 (mol) ở 120 ^oC với tỷ lệ 2-MI/MHHPA thay đổi từ 0,05÷0,11 (mol). Kết quả khảo sát sự biến thiên nhiệt độ theo thời gian đóng rắn được thể hiện trên hình 1.

Kết quả trên hình 1 cho thấy, ở tỷ lệ 2-MI/MHHPA = 0,05 (mol), phản ứng giữa nhóm epoxy trong ELO và anhydrite diễn ra khá chậm và tỏa nhiệt thấp, ở tỷ lệ này, nhiệt độ cực đại đạt 184,9 °C sau 41'35". Khi tăng tỷ lệ 2-MI/MHHPA = 0,08 (mol), quá trình phản ứng của hệ xảy ra với tốc độ nhanh hơn, nhiệt độ cực đại đạt 192,8 °C sau 26'40". Tiếp tục tăng tỷ lệ 2-MI/MHHPA = 0,09 (mol), thời gian đạt nhiệt độ cực đại tiếp tục giảm và nhiệt độ cực đại đạt 202,5 °C sau 23'45". Khi tăng tỷ lệ xúc tác 2-MI/MHHPA thời gian phản ứng của hệ được rút ngắn.

Đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng chất xúc tác 2-MI đến quá trình đóng rắn của hệ ELO:MHHPA = 1:1 (mol) ở 140 ^oC với tỷ lệ 2-MI/MHHPA thay đổi từ 0,05÷0,12 (mol). Mẫu thí nghiệm ở mỗi thời điểm có khối lượng 3 g, được phết lên khay được gấp bằng giấy bạc có kích thước 2 x 2 (cm). Kết quả khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ xúc tác 2-MI đến mức độ đóng rắn của hệ ELO/MHHPA được thể hiện trên hình 2.

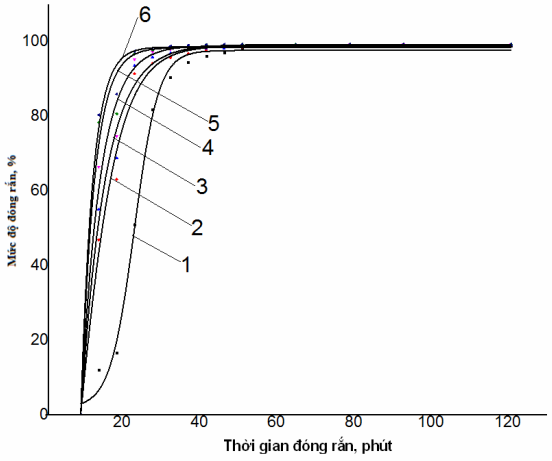


Hình 1: Sự biến thiên nhiệt độ theo thời gian của phản ứng đóng rắn ELO với hàm lượng chất xúc tác 2-MI khác nhau

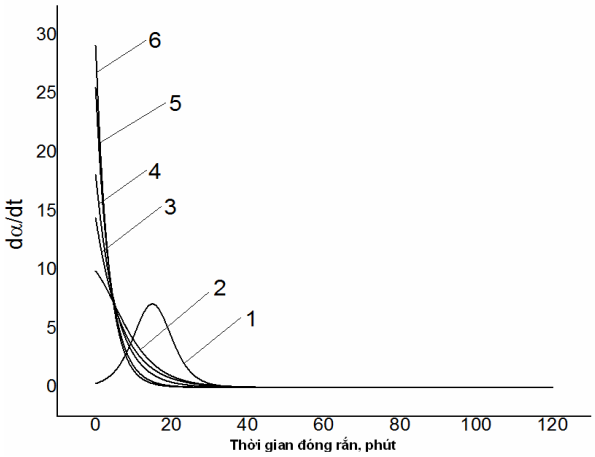
Từ hình 2 nhận thấy, với tỷ lệ 2-MI/MHHPA = 0,05 (mol), ở khoảng thời gian 20 phút đầu của quá trình phản ứng, mức độ đóng rắn của hệ tăng với tốc độ trung bình. Sau khoảng 20 phút, mức độ đóng rắn tăng nhanh và đạt giá trị cao nhất ở thời gian 75 phút. Sau 45 phút, mức độ đóng rắn bắt đầu tăng chậm, do đó vận tốc phản ứng cũng giảm rất nhanh. Khi tăng tỷ lệ 2-MI/MHHPA = 0,08 (mol) quá trình phản ứng diễn ra rất nhanh, thể hiện ở mức độ đóng rắn tăng nhanh ở ngay khoảng 15 phút đầu tiên, sau thời gian đóng rắn 15 phút, mức độ đóng rắn đạt 91,42 %. Sau khoảng thời gian này, mức độ đóng rắn tăng chậm lại và mức độ đóng rắn đạt 99 % sau 75 phút. Khi tiếp tục tăng tỷ lệ chất xúc tác, mức độ đóng rắn tăng nhanh ở khoảng 20 phút đầu tiên, đặc biệt với tỷ lệ 2-MI/MHHPA = 0,12 (mol) mức độ đóng rắn đạt hơn 99 % sau 30 phút đóng rắn.

Khả năng xúc tiến cho quá trình đóng rắn của hệ nhựa bioepoxy trên cơ sở ELO/MHHPA còn được thể hiện ở sự tăng vận tốc phản ứng đóng rắn khi có mặt chất xúc tác 2-MI trong hệ nhựa. Với tỷ lệ 2-MI/MHHPA = 0,05 (mol), vận tốc phản ứng tăng chậm theo thời gian phản ứng và có xuất hiện vận tốc cực đại sau khoảng 15 phút đóng rắn (hình 3).

Khi tăng tỷ lệ chất xúc tác 2-MI/MHHPA từ 0,8÷0,12 (mol), vận tốc phản ứng tăng và không còn xuất hiện giá trị vận tốc cực đại. Điều đó cho thấy, phản ứng đóng rắn nhựa ELO xảy ra mãnh liệt ngay từ những phút đầu tiên khi tỷ lệ chất xúc tác 2-MI/MHHPA ≥ 0,08 (mol).



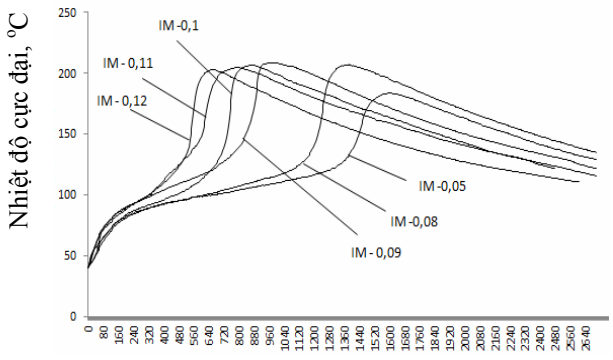
Hình 2: Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác 2-MI đến mức độ đóng rắn của hệ nhựa bioepoxy
(1): 2-MI 0,05; (2): 2-MI 0,08; (3): 2-MI 0,09; (4): 2-MI 0,1; (5): 2-MI 0,11; (6) 2-MI 0,12



Hình 3: Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác 2-MI đến vận tốc đóng rắn của hệ nhựa bioepoxy
(1): 2-MI 0,05; (2): 2-MI 0,08; (3): 2-MI 0,09; (4): 2-MI 0,1; (5): 2-MI 0,11; (6) 2-MI 0,12

3.2. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng chất xúc tác imidazol (IM) đến quá trình đóng rắn hệ ELO/MHHPA

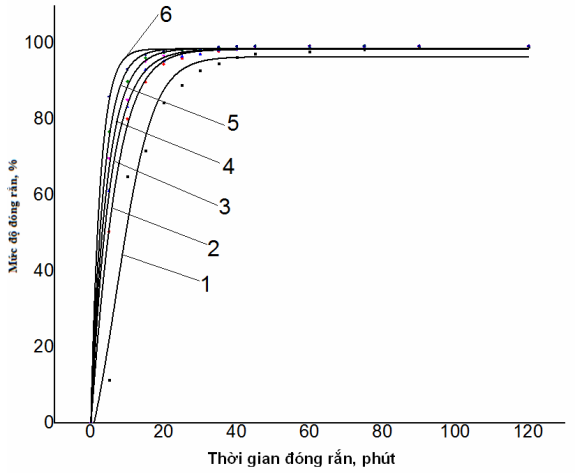
Đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng chất xúc tác Imidazol đến quá trình đóng rắn hệ nhựa ELO theo các tỷ lệ IM/MHHPA = 0,05; 0,08; 0,09; 0,1; 0,11; 0,12 (mol). Kết quả khảo sát ảnh hưởng của chất xúc tác này đến quá trình đóng rắn hệ ELO được trình bày trên hình 4.



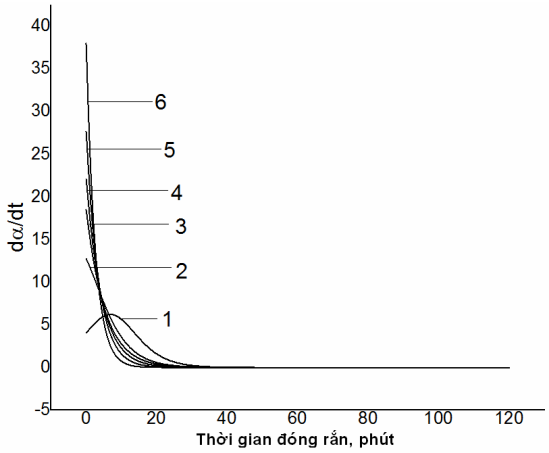
Hình 4: Sự biến thiên nhiệt độ theo thời gian của phản ứng đóng rắn ELO với hàm lượng chất xúc tác IM khác nhau

Từ kết quả trên hình 4 nhận thấy, phản ứng giữa nhóm epoxy của ELO và anhydrit khi có mặt xúc tác imidazol diễn ra rất nhanh ngay cả khi tỷ lệ IM/MHHPA = 0,05 (mol), ở tỷ lệ này nhiệt độ cực đại của hệ đạt 183,4 °C sau 26’45”. Khi tăng tỷ lệ IM/MHHPA = 0,08 (mol), nhiệt độ cực đại tăng lên 206,9 °C và thời gian đóng rắn giảm xuống 23’05”. Nhiệt độ cực đại của hệ đạt giá trị cao nhất 208,4 °C khi tỷ lệ IM/MHHPA = 0,09 (mol) sau thời gian phản ứng 16’10”. Tiếp tục tăng hàm lượng xúc tác IM, nhiệt độ cực đại của hệ có xu hướng giảm, đồng thời thời gian đạt nhiệt độ cực đại giảm.

Đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ chất xúc tác imidazol ở các tỷ lệ khác nhau đến mức độ đóng rắn của hệ ELO/MHHPA. Kết quả thử nghiệm được thể hiện trên hình 5. Kết quả trên hình 5 cho thấy, với tỷ lệ IM/MHHPA = 0,05 (mol), mức độ đóng rắn của hệ ELO/MHHPA tăng khá nhanh theo thời gian phản ứng. Sau 45 phút đóng rắn ở nhiệt độ 140 ^{o}C, mức độ đóng rắn đạt hơn 97,32 % và sau 90 phút, phản ứng đóng rắn gần như hoàn toàn với mức độ đóng rắn đạt xấp xỉ 99 %. Khi tăng tỷ lệ chất xúc tác IM/MHHPA = 0,08 (mol), mức độ đóng rắn tăng nhanh một cách rõ rệt, chỉ sau thời gian 30 phút, mức độ đóng rắn đạt 97,12 % và sau 60 phút đóng rắn, mức độ đóng rắn đạt mức 99 %. Khi tiếp tục tăng tỷ lệ xúc tác IM, quá trình đóng rắn xảy ra mãnh liệt hơn với mức độ đóng rắn tăng nhanh hơn. Ở tỷ lệ IM/MHHPA = 0,1÷0,12 (mol), mức độ đóng rắn tăng rất nhanh, chỉ với 40 phút, quá trình phản ứng xảy ra gần như hoàn toàn với mức độ đóng rắn đạt 99,2÷99,3 %.



Hình 5: Ảnh hưởng của hàm lượng imidazol đến mức độ đóng rắn hệ ELO/MHHPA
(1): IM-0,05; (2): IM-0,08; (3): IM-0,09;
(4): IM-0,1; (5): IM-0,11; (6) IM-0,12



Hình 6: Ảnh hưởng của hàm lượng imidazol đến vận tốc đóng rắn hệ ELO/MHHPA
(1): IM-0,05; (2): IM-0,08; (3): IM-0,09;
(4): IM-0,1; (5): IM-0,11; (6) IM-0,12

Kết quả này cũng phù hợp với sự tăng vận tốc phản ứng khi tăng tỷ lệ xúc tác IM được thể hiện trên hình 6. Từ số liệu hình 6 có thể nhận thấy, vận tốc phản ứng đóng rắn cực đại chỉ xuất hiện ở tỷ lệ IM/MHHPA = 0,05 (mol), khi tăng tỷ lệ IM/MHHPA = 0,08÷0,12 (mol) thì không xuất hiện các điểm cực đại của vận tốc phản ứng. Điều đó cho thấy, phản ứng đóng rắn xảy ra rất mãnh liệt ở ngay những phút đầu tiên khi tỷ lệ IM/MHHPA > 0,08 (mol).

4. KẾT LUẬN

- Đã tiến hành khảo sát quá trình đóng rắn của hệ nhựa ELO/MHHPA với sự có mặt của chất xúc tác 2-metylimidazol và imidazol, kết quả cho thấy cả 2 loại chất xúc tác này có khả năng tăng tốc rất mãnh liệt cho phản ứng đóng rắn giữa nhóm epoxy của ELO và anhydrit MHHPA.

- Quá trình phản ứng nhanh sẽ giúp giảm thời gian sản xuất, tuy nhiên tùy thuộc vào các đặc trưng của nhựa sau đóng rắn, lĩnh vực ứng dụng và đặc trưng của sản phẩm đầu ra để lựa chọn chất xúc tác và tỷ lệ cho phù hợp. Đối với công nghệ sản xuất đá nhận tạo, chất xúc tác 1-NMI [4, 5] là lựa chọn phù hợp nhất bởi 1-NMI là hợp chất dạng lỏng dễ phân tán trong nhựa ELO. Thêm vào đó, khi sử dụng chất xúc tác 1-NMI, mẫu nhựa sau đóng rắn có số vết rạn nứt ít, màu vàng sáng phù hợp với công nghệ sản xuất đá nhân tạo.

Liên hệ: **Phạm Anh Tuấn**
Trung tâm R&D, Công ty CP Vicostone
Khu CNC Hoà Lạc, Thạch Thất, Hà Nội
Email: fattuan@vicostone.com.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Fan-Long Jin, Soo-Jin Park. *Impact strength improvement of epoxy resins reinforced with a biodegradable polymer,* Material Science and Engineering A, **478(1-2),** 402-405 (2008).
2. S. G. Tan, W. S. Chow. *Thermal properties, Fracture toughness and water absorption of epoxy-Palm oil blends,* Polymer-Plastic Technology and Engineering, **49(9)**, 900-907 (2010).
3. S. G. Tan, W. S. Chow. *Curing characteristics and thermal properties of epoxidized soybean iol based thermosetting resin*, Journal of the American Oil Chemists Society, **88(7)**, 915-923 (2011).
4. Phan Thị Minh Ngọc, Vũ Minh Đức, Phạm Anh Tuấn, Hà Thu Hường, Đoàn Thị Yến Oanh. *Khảo sát quá trình đóng rắn của dầu lanh epoxy hóa bằng anhydrit 4-metylhexahyrophtalic có mặt xúc tác 1-metylimidazol*, Tạp chí Hóa học, **49(4)**, 499-506 (2011).
5. Phan Thị Minh Ngọc, Vũ Minh Đức, Phạm Anh Tuấn, Đoàn Thị Yến Oanh. *Nghiên cứu quá trình đóng rắn của dầu lanh epoxy hóa bởi anhydrit 4-metylhaxahydrophtalic với xúc tác 1-metylimidazol bằng phương pháp nhiệt quét vi sai*, Tạp chí Hóa học, **50(6A)**, 17-21 (2012).