

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG MỘT SỐ THÔNG SỐ TỚI QUÁ TRÌNH TRÙNG HỢP CỦA METACRYLIC AXIT VÀ METYL METACRYLAT BẰNG PHƯƠNG PHÁP TRÙNG HỢP NHỮ TƯƠNG

Trần Vũ Thắng*, Phạm Thị Thu Hà, Nguyễn Văn Khôi, Nguyễn Văn Mạnh, Nguyễn Trung Đức

Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 25-9-2014; Chấp nhận đăng 13-2-2015

Abstract

Some effects of emulsifier to methacrylic acid (MAA) and methyl methacrylate (MMA) copolymerization was studied. The emulsion polymerization was prepared in water medium and used to ammonium persulphate as initiator. The stability of emulsion was investigated by class, concentration of emulsifier and reaction temperature, monomer concentration and size particle. The results show that nonyl phenol ethoxylate (NP9) emulsifier concentration was 3 % at 70 °C reaction temperature with 30 % monomers concentration.

Keywords. Emulsion polymerization, methacrylic acid, methyl methacrylate, emulsifier.

1. GIỚI THIỆU

Copolymer của Metacrylic axit (MAA) và methyl metacrylat (MMA) được sử dụng rộng rãi làm vật liệu bao phim, chất kết dính trong sản xuất sơn và vecni [1, 2]. Có những yêu cầu đặc biệt nghiêm ngặt đối với thành phần, khối lượng phân tử và phân bố khối lượng phân tử của copolymer MAA-co-MMA khi sử dụng trong ngành công nghiệp dược phẩm [3-5]. Vì vậy, cần điều khiển được quá trình đồng trùng hợp để nhận được sản phẩm copolymer có cấu trúc đặc trưng mong muốn.

Thông thường, quá trình trùng hợp nhũ tương thường được sử dụng để tổng hợp các copolymer trên cơ sở acrylic. Việc khảo sát quá trình tổng hợp polymer bằng phương pháp trùng hợp nhũ tương đã được đưa ra bởi nhiều tác giả thông qua việc khảo sát cơ chế phản ứng, sự ổn định của nhũ tương, các yếu tố này bị ảnh hưởng rất nhiều bởi nồng độ, mức độ phân cực của các monome axit và tỷ lệ của pha gián đoạn và pha liên tục [6, 7].

Trong bài báo này, chúng tôi tiến hành khảo sát ảnh hưởng của một số yếu tố như loại, hàm lượng chất nhũ hóa, nhiệt độ phản ứng và nồng độ monome tới quá trình đồng trùng hợp copolymer MAA-co-MMA bằng phương pháp trùng hợp nhũ tương.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Các monome metacrylic axit (99,9 % - Merck)

và methyl metacrylat (99,9 % - Merck) được chung cất áp suất thấp nhằm loại bỏ chất ức chế trước khi sử dụng; amoni persulphat > 99 % (Merck); nonyl phenol ethoxylate - NP9 (Merck), Polyoxyetylenesorbitan tristearat - Tween 65 (Merck) và natri lauryl sulphat (Merck) được sử dụng làm chất hoạt động bề mặt, nước cất hai lần.

2.2. Phương pháp tiến hành

2.2.1. Tổng hợp copolymer

Copolymer MAA-co-MMA được tổng hợp bằng phương pháp trùng hợp nhũ tương trong môi trường nước, phản ứng được thực hiện trong bình cầu 3 cổ có gắn sinh hàn hồi lưu, nhiệt kế, ống sục khí N₂. Chất nhũ hóa được nạp vào bình phản ứng cùng với nước cất. Hỗn hợp được sục khí N₂, khuấy và gia nhiệt bằng máy khuấy từ tới nhiệt độ phản ứng. Sau đó đưa hỗn hợp các monome (với tỷ lệ mol MAA/MMA = 1/1) vào bình phản ứng qua phễu nhỏ giọt, tiếp tục khuấy trong vòng 5 phút trước khi cấp chính xác lượng chất khơi mào amoni persulphat (đã được hòa tan trong nước cất) và bắt đầu phản ứng.

2.2.2. Phương pháp phân tích

- Kích thước và sự phân bố hạt của sản phẩm được xác định trên thiết bị nhiễu xạ laser: HORIBA LA-950 (Nhật Bản).

2.2.3. Xác định độ bền nhũ tương

Lấy 20 ml nhũ tương được đưa vào ống nghiệm 30 ml chia vạch chính xác tới 0,1 ml và đậy nút, sau đó các ống nghiệm này sẽ được giữ ở nhiệt độ phòng. Định kỳ kiểm tra thời gian tách pha của hệ. Kết quả được ghi lại và lập thành bảng để so sánh giá trị độ bền của nhũ tương.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu lựa chọn chất nhũ hóa

Để nghiên cứu lựa chọn chất nhũ hóa, phản ứng được tiến hành với thành phần như sau: hàm lượng monome 30 % khối lượng so với nước, nhiệt độ 70 °C, hàm lượng chất khơi mào 0,5 % khối lượng so với monome, thời gian 240 phút với 3 % khối lượng các chất nhũ hoá khác nhau: natri lauryl sunphat, NP9 và Tween 65. Kết quả nhận được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1: Kết quả lựa chọn chất nhũ hóa

Chất nhũ hóa	HLB*	Khả năng tạo nhũ	Độ bền nhũ (ngày)
Natri lauryl sunphat	40	Tạo khối	-
Tween 65	10,5	Tạo nhũ kém	7
NP9	12,9	Tạo tốt	40

* HLB - cân bằng dầu - nước.

Kết quả bảng 1 cho thấy, đối với chất nhũ hóa NP9 thì khả năng tạo nhũ dễ dàng, sản phẩm là nhũ tương thuận dầu trong nước. Đối với Tween 65 khả năng tạo nhũ kém, đối với natri lauryl sunphat sản phẩm bị tạo khối ở pha liên tục (nước). Như vậy NP9 là chất nhũ hóa phù hợp với mục đích nghiên cứu. Có thể giải thích hiện tượng này là do hệ số cân bằng dầu/nước của Natri lauryl sulphat > NP9 > Tween 65 do đó khi sử dụng Natri lauryl sunphat sẽ làm tăng khả năng phân tán của MAA vào pha liên tục gây hiện tượng kết khối ở pha này, trong khi đó việc sử dụng Tween 65 sẽ làm khả năng phân tán của pha không liên tục (monome) vào pha liên tục kém dẫn tới độ bền nhũ không ổn định.

3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng chất nhũ hóa

Để nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng chất nhũ hóa tới độ bền nhũ, phản ứng được tiến hành ở điều kiện như sau: nồng độ monome 30 %, nhiệt độ 70 °C, nồng độ chất khơi mào 0,5 %, thời gian phản

ứng 240 phút. Với hàm lượng chất nhũ hóa NP9 thay đổi từ 2 đến 3,5 %. Kết quả được trình bày trong bảng 2.

Bảng 2: Ảnh hưởng của nồng độ chất nhũ hóa NP9 tới độ bền nhũ

Hàm lượng chất nhũ hóa, %	Độ bền nhũ, ngày
2	5
2,5	9
3	40
3,5	41

Kết quả bảng 2 cho thấy, với hàm lượng chất nhũ hóa là 2% thì nhũ tương tách pha nhanh nhất. Các mẫu với 3, 3,5 % NP9 có độ bền nhũ gần tương đương nhau, nhũ tương có xu hướng bền hơn khi tăng hàm lượng chất nhũ hóa. Có thể giải thích điều này là do tác dụng liên kết hai pha không tan vào nhau của chất nhũ hóa, ở một hàm lượng giới hạn nào đó độ bền nhũ sẽ đạt cực đại. Bên cạnh đó chúng tôi tiến hành xác định ảnh hưởng hàm lượng chất tạo nhũ tới phân bố kích thước hạt sản phẩm copolyme, kết quả được trình bày trong hình 1.

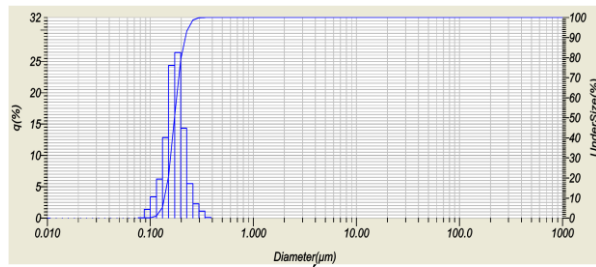
Hình ảnh từ giản đồ cho thấy khi tăng hàm lượng chất nhũ hóa thì kích thước hạt nhũ tương trung bình đều giảm và tập trung hơn, điều này được làm rõ hơn thông qua việc đánh giá kích thước hạt trung bình cũng như mức độ phân tán tại bảng 3.

Bảng 3: Ảnh hưởng của hàm lượng NP9 tới kích thước hạt trung bình (TB) và phân bố kích thước hạt

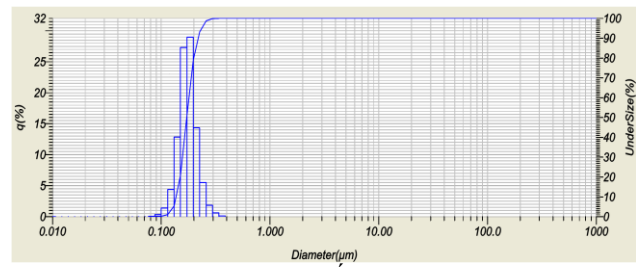
Hàm lượng NP9 (%)	Kích thước hạt TB (µm)	Mức độ phân tán cỡ hạt (0,131-0,259 µm) (%)
2,0	0,25	85,15
2,5	0,21	88,20
3,0	0,17	97,67
3,5	0,17	97,85

Khi tiếp tục tăng hàm lượng chất nhũ hóa từ 3,0-3,5 % thì kích thước và mức độ phân tán thay đổi không đáng kể.

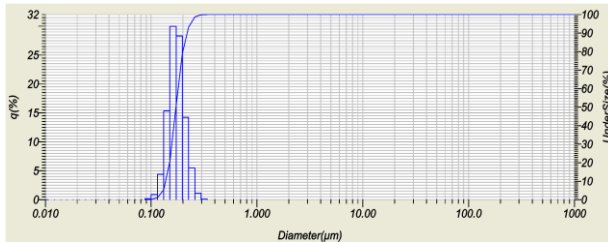
Từ các kết quả thu được, lựa chọn chất nhũ hoá NP9 với hàm lượng 3 % cho quá trình đồng trùng hợp MAA và MMA.



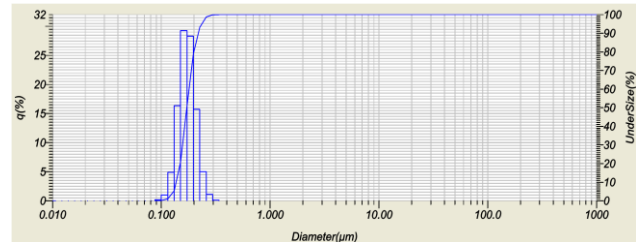
(a) 2 % chất tạo nhũ



(b) 2,5 % chất tạo nhũ



(c) 3 % chất tạo nhũ



(d) 3,5 % chất tạo nhũ

Hình 1: Biểu đồ phân bố kích thước hạt sản phẩm copolymer với hàm lượng chất tạo nhũ khác nhau:

(a)- 2 %, (b) - 2,5 %, (c) - 3 %, (d) - 3,5 %

3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới khả năng tạo nhũ

Để nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng tạo nhũ của quá trình tổng hợp, phản ứng được tiến hành ở nồng độ monome 30 %, nồng độ chất khơi mào 0,5 %, hàm lượng chất nhũ hóa 3 %, và nhiệt độ thay đổi từ 60 đến 75 °C. Kết quả được trình bày trong bảng 4.

Bảng 4: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ tới khả năng tạo nhũ và độ bền nhũ

Nhiệt độ, °C	Khả năng tạo nhũ	Độ bền nhũ, ngày
60	Không tạo nhũ	-
65	Khả năng tạo nhũ kém	12
70	Tạo nhũ	40
75	Tạo nhũ, có hiện tượng vón cục	39

Kết quả cho thấy khả năng tạo nhũ tốt nhất tại nhiệt độ ≥ 70 °C, điều này được giải thích do chất tạo nhũ NP9 có điểm đục tại nhiệt độ ≥ 70 °C (đây là yếu tố quan trọng quyết định đến khả năng tạo nhũ). Tuy nhiên khi tiến hành ở nhiệt độ 75 °C thì xuất hiện hiện tượng một phần nhỏ sản phẩm bị kết khối, điều này được giải thích là do hiện tượng quá nhiệt trong quá trình phản ứng, làm cho các hạt nhũ tương bị co cụm lại. Do vậy đã chọn nhiệt độ 70 °C làm nhiệt độ phản ứng.

3.4. Ảnh hưởng của nồng độ monome đến khả năng tạo nhũ

Để nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ monome, phản ứng được tiến hành ở điều kiện: hàm lượng chất nhũ hóa NP9 3 %, nhiệt độ 70 °C, thời gian phản ứng 210 phút, nồng độ monome thay đổi từ 20 đến 40 %. Kết quả được trình bày trong bảng 5.

Bảng 5: Ảnh hưởng của nồng độ monome

Nồng độ monome, %	Độ bền nhũ, ngày
20	38
25	39
30	40
35	Có hiện tượng kết khối

Kết quả khảo sát cho thấy độ bền nhũ không bị ảnh hưởng nhiều theo nồng độ monome (từ 20-30 %). Tuy nhiên khi tăng nồng độ monome lên 35 % thì có hiện tượng kết khối trong quá trình phản ứng. Điều này có thể giải thích là do khi nồng độ monome tăng cao, tốc độ va chạm của các monome và gốc tự do tăng cao, tốc độ phản ứng lớn dẫn tới hiện tượng quá nhiệt cục bộ (đây là phản ứng gốc tỏa nhiệt), do đó làm ảnh hưởng tới độ ổn định của nhũ tương, dẫn tới các hạt nhũ tương bị co cụm, tạo khối sản phẩm.

4. KẾT LUẬN

1. Chất nhũ hóa NP9 là phù hợp để sử dụng

trong quá trình tổng hợp này. Nồng độ chất tạo nhũ ảnh hưởng trực tiếp tới độ bền của nhũ tương, với hàm lượng chất nhũ hóa 3 % cho sản phẩm có kích thước hạt đồng đều và phân bố hẹp.

2. Nhiệt độ phản ứng có ảnh hưởng trực tiếp tới khả năng tạo nhũ trong quá trình phản ứng, khi nhiệt độ đạt 70 °C thì phản ứng tạo nhũ tốt, độ bền nhũ của sản phẩm cao.

3. Nồng độ monome tốt nhất cho quá trình trùng hợp nhũ tương 30 %.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Chorn, S. Chern. *Principles and Applications of Emulsion Polymerization*, Wiley (2008).
2. Sven Fleischmann and Virgil Percec, *Copolymerization of methacrylic acid with methyl methacrylate by SET-LRP*, J. Polym. Sci., **48(21)**, 4884-4888 (2010).
3. A. Sari1, C. Alkan1, U. Kolemen and O. Uzun. *Eudragit S (methyl methacrylate methacrylic acid copolymer)/fatty acid blends as form-stable phase change material for latent heat thermal energy storage*, J. Appl. Polym. Sci., **101(3)**, 1402-1406 (2006).
4. B. Moraru, N. Husing, G. Kickelbick and U. Schubert. *Inorganic–Organic Hybrid Polymers by Polymerization of Methacrylate- or Acrylate-Substituted Oxotitanium Clusters with Methyl Methacrylate or Methacrylic Acid*, Chem. Mater., **14(6)**, 2732-2740 (2002).
5. G. Kali, K. Georgiou, B. Iván. *Synthesis and Characterization of Anionic Amphiphilic Model Conetworks Based on Methacrylic Acid and Methyl Methacrylate: Effects of Composition and Architecture*, Macromolecules, **40(6)**, 2192-2200 (2007).
6. K. Kang, C. Kan, Y. Du, D. Liu. *Synthesis and properties of soap-free poly(methyl methacrylate-ethyl acrylate-methacrylic acid) latex particles prepared by seeded emulsion polymerization*, European Polymer Journal, **41(3)**, 439-445 (2005).
7. Jassal M., Acharya B. N., Bajaj P. *Synthesis, Characterization, and Rheological Studies of Methacrylic Acid–Ethyl Acrylate–Diallyl Phthalate Copolymers*, J. Appl. Polym. Sci., **89(5)**, 1430-1441 (2003).

Liên hệ: **Trần Vũ Thắng**

Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Số 18, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

E-mail: thangtv152@yahoo.com.