

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA TỶ LỆ CÁC HỢP PHẦN ĐẾN PHẢN ỨNG KHÂU MẠCH NHỰA EPOXY BIẾN TÍNH DẦU VE BẰNG POLYISOXYANAT

Đỗ Minh Thành^{1*}, Lê Xuân Hiền¹, Nguyễn Tiến Dũng²

¹Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

Đến Toà soạn 17-9-2015; Chấp nhận đăng 19-02-2016

Abstract

The influence of the contents of epoxy resin modified by castor oil (ECO), polyisocyanate (PI) on the crosslinking reaction of ECO by PI at 155 °C have been studied. It was shown that the increase of PI content in the curing systems from 20 to 60 % led to decrease of the rate of the consumption of isocyanate, hydroxyl and epoxy groups and corresponding change of amide groups, resulted in considerable improvement of the relative hardness and gloss of the cured coatings. The weight ratio of EDV/PI = 50/50 have been determined to be optimal condition for formation of the cured coating having gel fraction, swelling degree, flexibility, adhesion, impact resistance, gloss at 60° and relative hardness of 98 %; 126 %; 1 mm, 1 point, 200 kG.cm, 95 % and 0.97, respectively.

Keywords. Epoxy resin, castor oil, polyisocyanate, curing.

1. MỞ ĐẦU

Một số kết quả nghiên cứu cho thấy các hợp chất có nhóm hydroxyl trong đó có dầu ve có thể tác dụng với các isoxyanat, tạo mạng lưới không gian ba chiều [1-5]. Nhựa epoxy biến tính dầu thực vật có thể đông rắn bằng nhiều tác nhân khác nhau, tùy thuộc vào các nhóm định chức có trong phân tử như nhóm hydroxyl, nhóm epoxy, liên kết đôi. Theo hướng này polyisoxyanat (PI) đã được sử dụng để đông rắn nhựa epoxy biến tính dầu đậu nành thu được màng khâu mạch có các tính chất cơ lý tốt [5].

Do dầu ve có trong phân tử ba nhóm hydroxyl nên nhựa epoxy biến tính dầu ve có nhiều nhóm hydroxyl hơn nhựa epoxy biến tính dầu đậu hay các dầu khác. Điều này chắc chắn sẽ ảnh hưởng tới phản ứng khâu mạch nhựa epoxy biến tính dầu ve bằng polyisoxyanat cũng như tính chất của sản phẩm khâu mạch. Bài báo này trình bày một số kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng polyisoxyanat đến quá trình khâu mạch nhựa epoxy biến tính dầu ve (EDV) ở nhiệt độ cao.

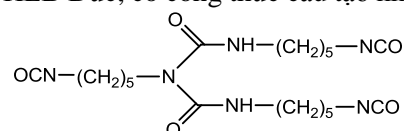
2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu và hóa chất

Nhựa epoxy biến tính dầu ve (EDV) do Phòng

Vật liệu cao su và dầu nhựa thiên nhiên, Viện Kỹ thuật nhiệt đới chế tạo, có hàm lượng nhóm epoxy = 2 mol/kg, hàm lượng nhóm hydroxyl = 4,5 mol/kg, hàm lượng dầu 39 %, độ nhớt vốn có = 4,8 dL/g.

Polyisoxyanat (PI) loại Desmours N-75 của hãng Sigma, CHLB Đức, có công thức cấu tạo như sau:



Dung môi: xylen và axeton loại P của Singapore.

2.2. Tạo hệ khâu mạch

Các hệ nghiên cứu được tạo bằng cách trộn đều EDV và PI trong hỗn hợp dung môi xylen và axeton với tỷ lệ khối lượng xylen/axeton = 80/20. Tỷ lệ EDV/PI được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1: Tỷ lệ theo khối lượng của các mẫu nghiên cứu

Số mẫu	EDV	PI
1	80	20
2	70	30
3	60	40
4	50	50
5	40	60

2.3. Khâu mạch

Hệ khâu mạch nghiên cứu được tạo màng dày 20 μm , sấy ở nhiệt độ 155 $^{\circ}\text{C}$ trong tủ sấy. Sau những khoảng thời gian nhất định lấy mẫu phân tích, thử nghiệm.

2.4. Các phương pháp phân tích, thử nghiệm

Màng khâu mạch được tạo trên viên KBr để phân tích hồng ngoại; trên kính để xác định độ cứng tương đối, xác định phần gel, độ trương và trên thép CT3 để xác định độ bền va đập, độ bám dính; trên tấm đồng để xác định độ bền uốn.

2.4.1. Phân tích hồng ngoại

Sự biến đổi các nhóm chức trong quá trình khâu mạch được xác định bằng phổ hồng ngoại, trên máy FTIR, NEXUS 670, Nicolet (Mỹ) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Mẫu phân tích hồng ngoại là màng nhựa được tạo trên viên KBr. Biến đổi của các nhóm chức được xác định dựa vào sự thay đổi cường độ hấp thụ đặc trưng của chúng. Sự biến đổi này được xác định bằng phương pháp nội chuẩn theo hấp thụ của nhóm CH no tại 2928 cm^{-1} , có cường độ hấp thụ không thay đổi trong quá trình khâu mạch.

2.4.2. Xác định phần gel, độ trương

Mẫu khối lượng m_1 được ngâm vào cốc đựng hỗn hợp dung xylen và axeton với tỷ lệ khối lượng xylen/axeton = 80/20 trong 24 giờ. Lấy mẫu ra cân được khối lượng m_2 , sấy khô trong tủ sấy ở 50 $^{\circ}\text{C}$ đến khối lượng không đổi m_3 .

Phần gel, độ trương được tính theo công thức sau:

$$\text{Phần gel (\%)} = [m_3 / m_1] \times 100 \%$$

$$\text{Độ trương (\%)} = [m_2 / m_3] \times 100 \%$$

Trong đó:

+ m_1 : khối lượng mẫu ban đầu (g).

+ m_2 : khối lượng mẫu sau 24 giờ ngâm trong dung môi (g).

+ m_3 : khối lượng còn lại của mẫu m_2 sau khi sấy khô (g).

2.4.3. Độ cứng tương đối: Độ cứng tương đối của mẫu được xác định bằng dụng cụ PENDULUM DAMPING TESTER model 300 của CHLB Đức theo tiêu chuẩn ISO 1522 tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.4.4. Độ bền va đập: Được xác định bằng dụng cụ IMPACT TESTER, model 304 của CHLB Đức theo tiêu chuẩn ISO 6272 tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

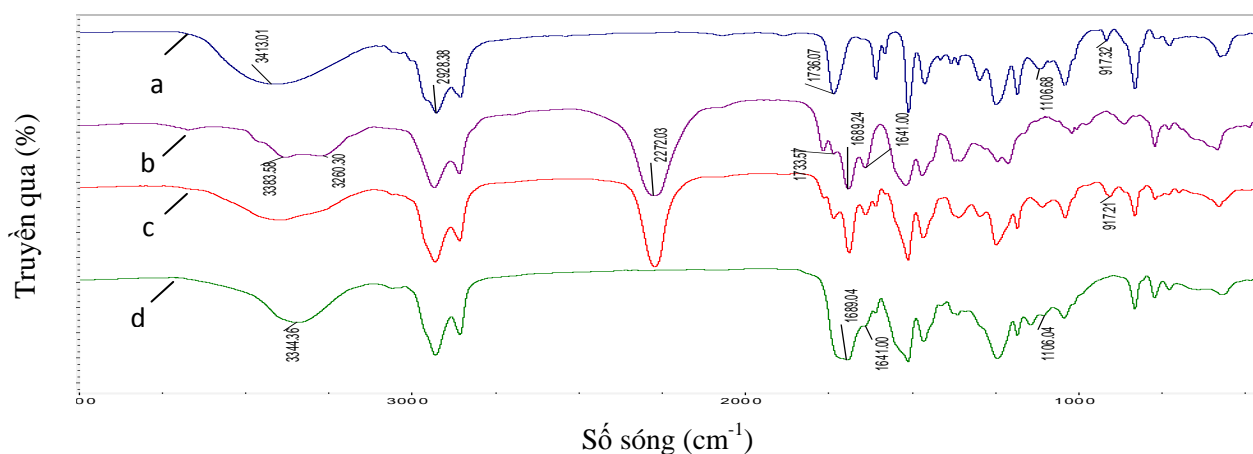
2.4.5. Độ bám dính: Được xác định bằng dụng cụ Elcometer Cross Hach Cutter của Anh, theo tiêu chuẩn ISO 2409 tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.4.6. Độ bền uốn: Được xác định bằng dụng cụ III Γ -1 theo tiêu chuẩn GOCT 6806-53.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu khâu mạch ở 155 $^{\circ}\text{C}$

Biến đổi các nhóm định chức của các hệ nghiên cứu trong quá trình khâu mạch được xác định bằng phổ hồng ngoại.



Hình 1: Phổ hồng ngoại của EDV (a), polyisocyanat (b), màng trên cơ sở nhựa epoxy biến tính dầu ve và polyisocyanat trước (c) và sau 450 phút khâu mạch ở 155 $^{\circ}\text{C}$ (d). Tỷ lệ EDV/PI = 50/50

3.1.1. Nghiên cứu phổ hồng ngoại của hệ khâu mạch trên cơ sở nhựa epoxy biến tính dầu ve và polyisoxyanat trước và sau khi khâu mạch

Kết quả nghiên cứu các hấp thụ đặc trưng cho các nhóm định chức trong các hợp phần của hệ khâu mạch trên phổ hồng ngoại và biến đổi của chúng trong quá trình khâu mạch cho thấy trong quá trình khâu mạch, hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị

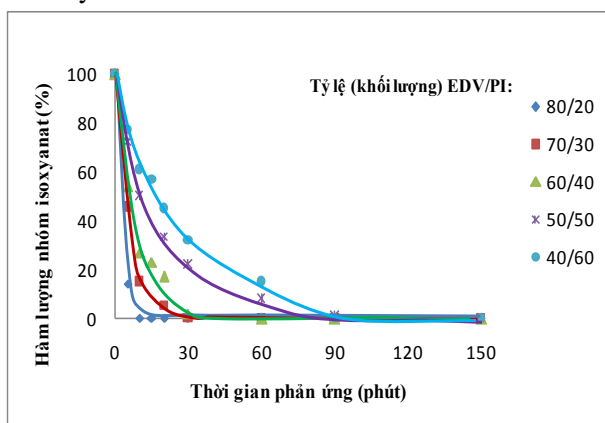
của CH no tại 2928 cm^{-1} cũng như cường độ của nó hầu như không thay đổi. Các hấp thụ đặc trưng cho các nhóm hydroxyl tại 1106 cm^{-1} , nhóm isoxyanat tại 2270 cm^{-1} và nhóm epoxy tại 917 cm^{-1} giảm rất mạnh sau khi khâu mạch. Bên cạnh đó, nhóm amit tại 1689 cm^{-1} tăng mạnh (hình 1, bảng 2). Vì vậy, trong nghiên cứu đã khảo sát sự biến đổi cường độ của các hấp thụ này bằng phương pháp nội chuẩn theo hấp thụ đặc trưng của CH no tại 2928 cm^{-1} .

Bảng 2: Biến đổi các hấp thụ đặc trưng cho các nhóm định chức của hệ khâu mạch trên phổ hồng ngoại trong quá trình khâu mạch

STT	Số sóng (cm^{-1})	Dao động đặc trưng	Nhận xét sự biến đổi
1	3413	Dao động hóa trị của liên kết OH	Ít thay đổi
2	3384, 3260	Dao động hóa trị của NH trong nhóm uretan	Giảm
3	2928	Dao động hóa trị đối xứng và bất đối xứng của CH trong $-\text{CH}_2-$ và $-\text{CH}_3$	Không đổi
4	2272	Dao động hóa trị của N=C trong $-\text{NCO}$	Giảm mạnh
5	1736	Dao động hóa trị của C=O	Tăng lên
6	1689	Dao động hóa trị của C-N trong phần amit của nhóm uretan	Tăng lên
7	1106	Dao động hóa trị của liên kết C-O trong rượu bậc 2	Giảm đi
8	917	Dao động đặc trưng của nhóm epoxy trong EDV	Giảm đi

3.1.2. Nghiên cứu biến đổi các nhóm chức trong quá trình khâu mạch

Ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng EDV/PI đến biến đổi nhóm isoxyanat trong quá trình phản ứng được trình bày trên hình 2.

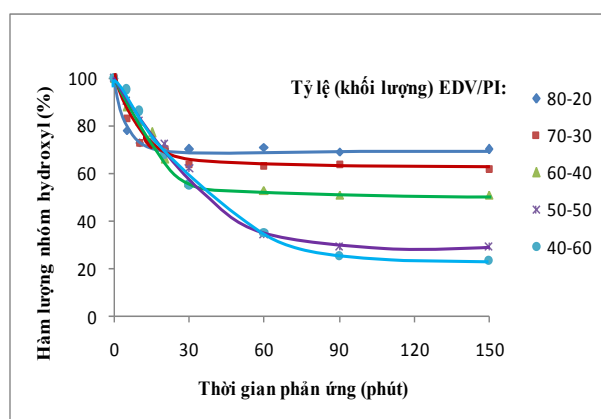


Hình 2: Biến đổi hàm lượng nhóm isoxyanat trong quá trình phản ứng

Từ hình 2 có thể thấy khi tăng hàm lượng chất đóng rắn PI trong hệ, biến đổi của hàm lượng nhóm isoxyanat giảm dần. Với mẫu có tỷ lệ EDV/PI bằng 80/20 nhóm isoxyanat biến đổi gần như hoàn toàn sau 15 phút phản ứng. Khi tỷ lệ EDV/PI bằng 70/30

và 60/40 nhóm isoxyanat biến đổi gần như hoàn toàn sau 30 phút phản ứng. Khi tỷ lệ EDV/PI bằng 50/50 và 40/60, hàm lượng nhóm isoxyanat giảm dần trong khoảng 60 phút đầu và biến đổi gần như hoàn toàn sau 90 phút.

Ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng EDV/PI đến biến đổi hàm lượng nhóm hydroxyl trong quá trình phản ứng được trình bày trên hình 3.

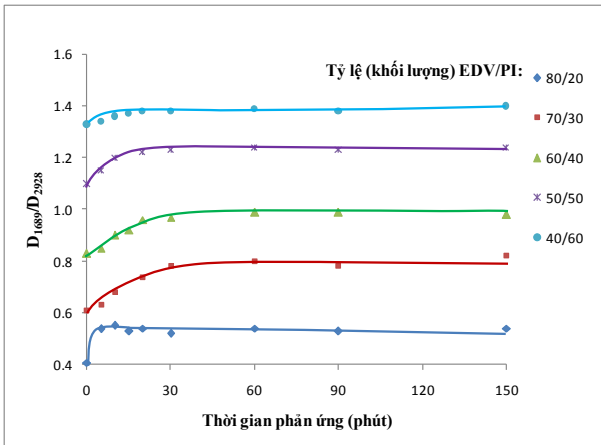


Hình 3: Biến đổi hàm lượng nhóm hydroxyl trong quá trình phản ứng

Từ hình 3 có thể thấy tăng hàm lượng PI làm tăng biến đổi cuối cùng của hàm lượng nhóm hydroxyl. Ở tỷ lệ khối lượng EDV/PI là 80/20,

70/30, 60/40, 50/50, 40/60 biến đổi hàm lượng nhóm hydroxyl tương ứng là 30, 38, 49, 71 và 77 %. Kết quả này cho thấy biến đổi nhóm hydroxyl phù hợp với biến đổi nhóm isoxyanat trên hình 2. Khi nhóm isoxyanat biến đổi hết, nhóm hydroxyl cũng dừng biến đổi.

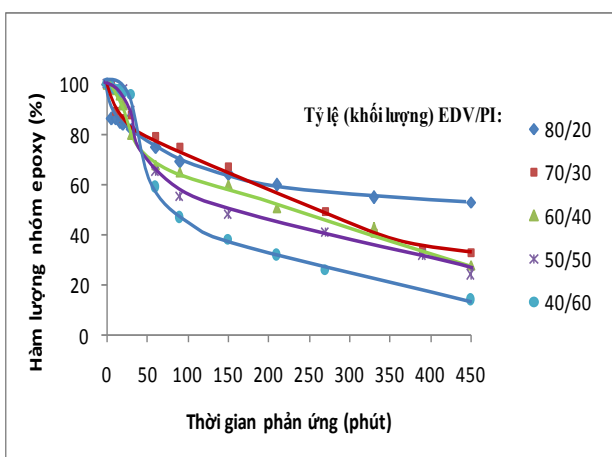
Ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng EDV/PI đến biến đổi nhóm amit trong quá trình phản ứng được trình bày trên hình 4.



Hình 4: Biến đổi tỷ số mật độ quang của nhóm amit so với nhóm C-H no trong quá trình phản ứng

Từ hình 4 có thể thấy hàm lượng nhóm amit tăng tương ứng với sự biến đổi của hàm lượng các nhóm hydroxyl và nhóm isoxyanat.

Ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng EDV/PI đến biến đổi hàm lượng nhóm epoxy trong quá trình phản ứng được trình bày trên hình 5.



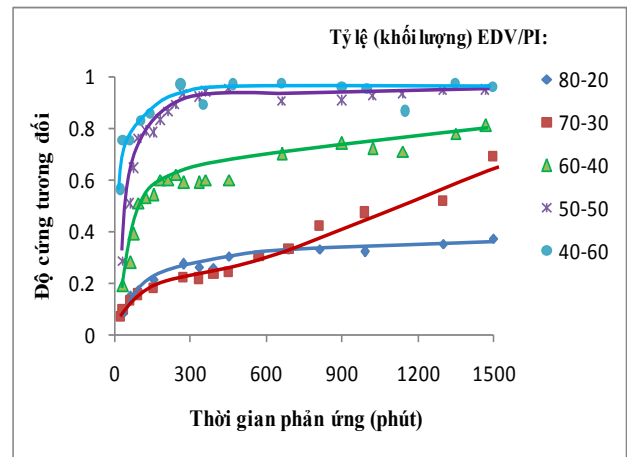
Hình 5: Biến đổi hàm lượng nhóm epoxy trong quá trình phản ứng

Các kết quả trình bày trên hình 5 cho thấy hàm

lượng nhóm epoxy biến đổi mạnh sau khi phần lớn nhóm isoxyanat đã phản ứng. Hàm lượng nhóm isoxyanat càng lớn, hàm lượng nhóm amit trong hệ trước và trong quá trình phản ứng càng nhiều. Nhờ vậy, phản ứng của chúng với nhóm epoxy càng dễ dàng. Vì vậy, hàm lượng nhóm isoxyanat càng cao, nhóm epoxy càng phản ứng nhanh và nhiều. Cụ thể, sau 450 phút phản ứng hàm lượng nhóm epoxy ở các hệ 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60 biến đổi tương ứng là 47 %, 67 %, 72 %, 76 % và 86 %.

3.2. Một số tính chất của sản phẩm

Từ hình 6 có thể thấy độ cứng tương đối của màng tăng khi thời gian phản ứng tăng. Giá trị cao nhất của độ cứng tương đối tăng khi tỷ lệ khối lượng ED/PI thay đổi từ 80/20 đến 40/60. Khi càng tăng hàm lượng nhóm isoxyanat tốc độ tăng độ cứng ở các hệ càng tăng nhanh. Tuy nhiên, sự biến đổi độ cứng tương đối trong quá trình phản ứng của màng phủ có tỷ lệ EDV/PI = 50/50 và 40/60 gần như tương đồng theo thời gian.



Hình 6: Biến đổi độ cứng tương đối trong quá trình phản ứng

Một số tính chất của sản phẩm khâu mạch và điều kiện khâu mạch được trình bày trên bảng 3.

Từ bảng 3 có thể thấy xét về chỉ tiêu kỹ thuật, màng phủ với tỷ lệ khối lượng EDV/PI = 50/50 và EDV/PI = 40/60 có tính năng tương đương nhau và tốt nhất trong các màng nghiên cứu. Tuy nhiên, màng phủ với tỷ lệ EDV/PI = 50/50 sử dụng ít PI hơn sẽ giảm giá thành của sản phẩm, do đó tỷ lệ này được chọn là tỷ lệ thích hợp để tạo màng phủ. Ở tỷ lệ này, màng phủ sau 450 phút đóng rắn có hàm lượng phân gel 98 % và độ trương 126 %.

Bảng 3: Tính chất của màng phủ polyme

STT	Tỷ lệ khối lượng EDV/PI	Điều kiện đóng rắn		Ngoại hình	Độ cứng tương đối	Độ bền va đập (kG.cm)	Độ bền uốn (mm)	Độ bám dính (điểm)	Độ bóng (%)	
		Nhiệt độ (°C)	Thời gian (phút)						60°	20°
1	80/20	155	1500	Vàng nhạt, trong suốt	0,30	200	1	1	69	37
2	70/30	155	1500	Vàng rất nhạt, trong suốt	0,60	200	1	1	78	45
3	60/40	155	1500	Có sắc vàng, trong suốt	0,81	200	1	1	97	78
4	50/50	155	450	Có sắc vàng, trong suốt	0,95	200	1	1	95	70
5	40/60	155	450	Có sắc vàng, trong suốt	0,97	200	1	1	98	58

4. KẾT LUẬN

1. Qua nghiên cứu phổ hồng ngoại của các tổ hợp trên cơ sở nhựa epoxy biến tính dầu ve và polyisoxyanat trước và sau khi khâu mạch đã lựa chọn được các đỉnh hấp thụ đặc trưng cho nhóm isoxyanat tại 2270 cm^{-1} , nhóm hydroxyl tại 1106 cm^{-1} , nhóm amit tại 1689 cm^{-1} , nhóm epoxy tại 917 cm^{-1} và đã xác định biến đổi của các nhóm định chức này trong quá trình khâu mạch bằng cách nội chuẩn theo đỉnh hấp thụ của liên kết CH no tại 2928 cm^{-1} , không thay đổi trong quá trình phản ứng.

2. Các kết quả nghiên cứu biến đổi các nhóm định chức, phân gel, độ trương và độ cứng tương đối của hệ EDV/PI đã cho thấy tỷ lệ EDV/PI = 50/50 tạo màng phủ đóng rắn có các tính chất tốt nhất: độ cứng tương đối cao nhất là 0,95; độ bền va đập 200 kG.cm; độ bám dính 1 điểm; độ bền uốn 1mm, độ bóng theo góc 60° là 95; phân gel và độ trương tương ứng là 98 % và 126 % sau 450 phút phản ứng ở 155°C .

Lời cảm ơn. Tập thể tác giả chân thành cảm ơn Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã hỗ trợ kinh phí để hoàn

thành công trình này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lê Xuân Hiền. *Biến đổi hóa học dầu thực vật và ứng dụng*, Nxb. Khoa học tự nhiên và Công nghệ, Hà Nội (2013).
2. Xie Hong-Quan, Jun-She Guo, Wang Gui-Gui. *Properties of two kinds of room temperature cured interpenetrating polymer networks based on castor oil polyurethane* European Polymer Journal, **29(12)**, 1547-1551 (1993).
3. Alisa Zlatanovic, Charlene Lava, Wei Zhang and Zoran S. Petrovic. *Effect of structure on properties of polyols and polyurethanes based on different vegetable oils*. Journal of polymer science, Part A, polymer physics, **42(2)**, 809-819 (2004).
4. Eid A. Ismail, A. M. Motawie, E. M. Sadek. *Synthesis and characterization of polyurethane coatings based on soybean oil-polyester polyols*, Egyptian Journal of Petroleum, **20(2)**, 1-8 (2011).
5. Lê Xuân Hiền. *Báo cáo tổng kết Dự án sản xuất thử nghiệm cấp Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam giai đoạn 2012-2013: Hoàn thiện công nghệ chế tạo sơn cách điện cấp F trên cơ sở nhựa epoxy biến tính dầu thực vật*, Hà Nội (2014).

Liên hệ: **Đỗ Minh Thành**

Viện Kỹ thuật nhiệt đới
Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
Số 18, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội
E-mail: thanhnavn@gmail.com.