

PHẢN ỨNG GHÉP GLYCIDYLMETACRYLAT LÊN POLYETYLEN

PHẦN II. ẢNH HƯỞNG CỦA THÀNH PHẦN HÓA HỌC ĐẾN PHẢN ỨNG GHÉP

Nguyễn Thị Thủy, Nguyễn Huy Tùng, Bùi Chương

Trung tâm Nghiên cứu vật liệu polyme, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

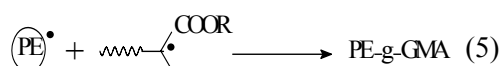
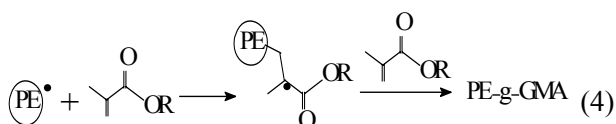
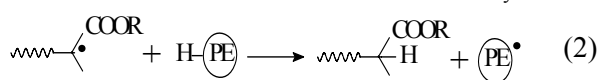
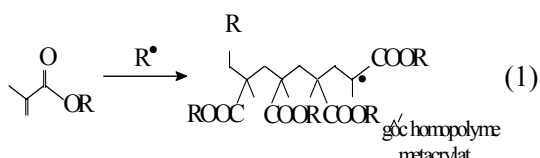
Đến Tòa soạn 10-8-2010

Abstract

The influence of dicumyl peroxide (DCP), glycidyl methacrylate (GMA) and styrene on the efficiency of grafting reaction of GMA on polyethylene (PE) was studied. The results showed at DCP content of 0.5 phr the highest grafting yield was obtained while the MFI and contact angle reached the smallness values. The grafting yield, MFI and contact angle were found to be optimum for the GMA content of 12 phr. The molar ratio styrene with GMA made grafting yield increased from 1.999%wt to 3.354 %wt.

1. MỞ ĐẦU

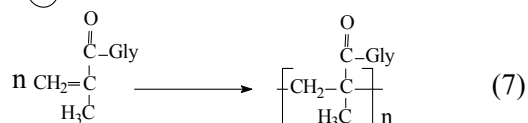
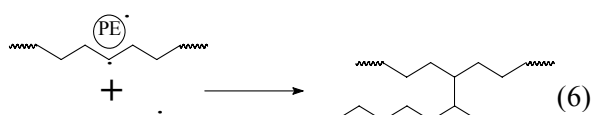
Phản ứng ghép GMA lên PE là phản ứng trùng hợp gốc tự do nên sự thành công của phản ứng ghép phụ thuộc rất nhiều vào sự cạnh tranh giữa các phản ứng ghép chính và các phản ứng phụ và do đó phụ thuộc vào: mức độ hình thành gốc sơ cấp; khả năng phản ứng của gốc tự do tham gia vào quá trình tách hydro của polyme, tạo gốc tự do mới (macroradical); hoạt tính của macroradical tương tác với monome; sự ổn định của các macroradical (khả năng tái tổ hợp hay cắt mạch) và khả năng tự trùng hợp của monome. Theo một số nhà nghiên cứu phản ứng ghép của GMA lên PE có thể xảy ra theo cơ chế sau [1 - 5]:



Trong điều kiện phản ứng trùng hợp gốc, chất khơi mào dễ dàng phân hủy tạo ra gốc tự do R. Các

gốc này là trung tâm hoạt động ban đầu, có tác dụng khơi mào cho quá trình trùng hợp. Trong quá trình trùng hợp thì tất cả các phản ứng trên đều xảy ra. Tuy nhiên, dưới điều kiện khơi mào thì quá trình polyme hóa metacrylat (1) xảy ra rất nhanh và do đó phản ứng chuyển mạch của các gốc homopolyme metacrylat lên PE (2) xảy ra nhanh-đây chính là phản ứng then chốt của quá trình. Chính vì vậy, việc hình thành các trung tâm hoạt động trên mạch PE phần lớn là do quá trình chuyển mạch này và chỉ có một phần nhỏ là do quá trình tách H trực tiếp nhờ gốc tự do R (3). Các trung tâm hoạt động trên mạch PE có hai hướng kết hợp: hướng thứ nhất kết hợp với monome vinyl (GMA) tạo ra trung tâm hoạt động mới và cứ tiếp tục kết hợp với GMA như vậy để phát triển mạch metacrylat, cuối cùng tạo ra PE-g-GMA (4); hướng thứ hai kết hợp với mạch metacrylat đang phát triển (gốc homopolyme metacrylat) tạo ra PE-g-GMA (5).

Ngoài các phản ứng diễn ra ở trên còn có các phản ứng không mong muốn khác như: phản ứng khâu mạch PE (6), phản ứng tự trùng hợp monome GMA (7).



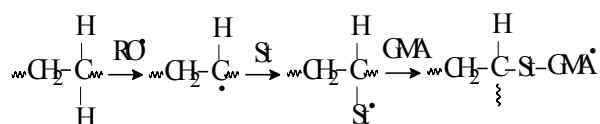
Khối lượng phân tử (KLPT) và sự phân bố KLPT (liên quan đến các thông số lưu biến) của các loại polyolefin nói chung và PE nói riêng cần phải

được xem xét và tính toán thật kỹ trước khi lựa chọn điều kiện quá trình ghép [6].

Những yếu tố chính đối với một monome cần được xem xét là nồng độ cục bộ của monome, tính hoà tan của monome trong polyolefin nóng chảy, khả năng bay hơi của monome, hoạt tính của monome đối với chất khơi mào, chất nền và gốc tự do trong PE nóng chảy, độ điện cảm (độ cảm từ) của monome đối với quá trình homopolyme hóa đồng nhất và phương pháp sản xuất monome.

Các yếu tố liên quan đến chất khơi mào cần phải xem xét như: thời gian bán phân hủy, nồng độ của chất khơi mào, tính hoà tan và hệ số phân bố trong polyolefin và monome, hoạt tính và các đặc trưng riêng của gốc tự do tách ra từ chất khơi mào, những phản ứng phụ và bất kỳ các sản phẩm phụ nào tách ra từ chất khơi mào, khả năng bay hơi và độc tính của chất khơi mào [6]. Thêm nữa, không phải tất cả các gốc tự do đều kích thích được phản ứng mà còn có thể ‘chết’ do các phản ứng phụ chẳng hạn phản ứng tổ hợp lại.... Do đó phải dùng chất khơi mào có khả năng tạo ra gốc ổn định, tồn tại lâu trong khoảng thời gian cho phép. Chất khơi mào tốt nhất là chất có chu kỳ bán phân hủy bằng 1/5 thời gian phản ứng vì như vậy sẽ có trên 97% chất khơi mào tiêu thụ cho phản ứng [4, 6]. Ở đây, phản ứng ghép thực hiện trong thiết bị gia công nhựa nhiệt dẻo nên thời gian phản ứng ngắn. Đây là yếu tố cần thiết giúp giới hạn việc lựa chọn chất khơi mào. Có nhiều chất khơi mào được sử dụng cho phản ứng biến tính polyolefin như: dicumyl peroxit (DCP), di-tert-butyl peroxit (DBP), dibenzoyl peroxit (BPO).... Trong đó, DCP thường được chọn làm chất khơi mào cho phản ứng ghép GMA lên PE.

Trong một số nghiên cứu, monome styren được bổ sung thêm cùng với GMA với vai trò giảm thiểu sự phân hủy PE và cũng tăng cường sự ghép của GMA. Cartier cho rằng hiệu ứng không gian của GMA sẽ gây cản trở rất lớn tới phản ứng ghép gốc tự do của nó, việc thêm styren như một comonome đồng trùng hợp đã thúc đẩy rất lớn cả năng suất ghép GMA và tỷ lệ ghép lên polyetylen. Khi đó, styren phản ứng trước với gốc PE thứ cấp tạo ra gốc styryl, sau đó gốc styryl này sẽ kết hợp với GMA, tuy nhiên vẫn có những phân tử GMA ghép trực tiếp vào chuỗi PE [6]. Cùng với cơ chế đưa ra Cartier cũng cho rằng trong hệ thống PE/GMA + Styren/peroxit, trung bình một gốc styryl được ghép với một monome GMA và việc ghép styren vào PE tiến triển nhanh chóng hơn, thông thường chỉ diễn ra trong thời gian nhỏ hơn 2 phút đầu của quá trình ghép, 2 phút này không chỉ là thời gian cho việc ghép gốc tự do mà còn là thời gian cho PE nóng chảy và hệ thống phản ứng xảy ra [6].



2. THỰC NGHIỆM

Nguyên liệu, phương pháp phân tích, xác định góc tiếp xúc và xác định chỉ số chảy: như đã trình bày trong phần 1: Ảnh hưởng của các yếu tố công nghệ đến phản ứng ghép.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của hàm lượng chất khơi mào

3.1.1. Hàm lượng ghép

Phản ứng ghép được thực hiện ở nhiệt độ 185°C, thời gian 11 phút, tốc độ trục quay 40 vòng/phút với hàm lượng GMA 10PKL còn hàm lượng DCP thay đổi từ 0,3 đến 0,7 PKL. Sản phẩm ghép sau khi làm sạch đem xác định hàm lượng ghép bằng cả hai phương pháp. Kết quả phân tích trình bày trong bảng 1.

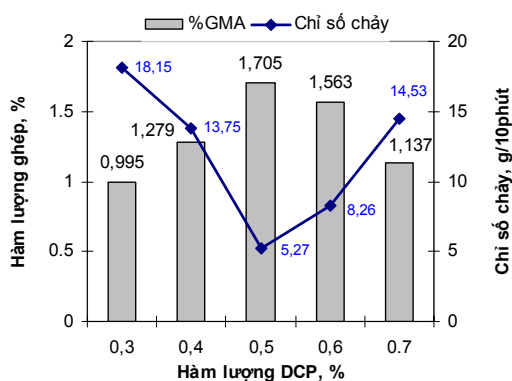
Bảng 1: Ảnh hưởng của hàm lượng DCP đến hàm lượng ghép

DCP, PKL	%GMA (I ₉₁₀ /I ₇₂₀)	%GMA (I ₁₇₃₀ /I ₇₂₀)	%GMA (chuẩn độ)
0,3	0,969	1,007	0,995
0,4	1,300	1,290	1,276
0,5	1,737	1,724	1,705
0,6	1,575	1,576	1,563
0,7	1,171	1,126	1,137

Từ bảng 1 nhận thấy, khi tăng hàm lượng DCP đến 0,5 PKL thì mức độ ghép tăng đáng kể từ 0,969% đến 1,734%, nhưng nếu tiếp tục tăng hàm lượng DCP thì mức độ ghép lại giảm xuống. Điều này có thể giải thích rằng lúc đầu khi hàm lượng peroxyt càng tăng thì số lượng gốc tự do tạo ra càng nhiều, cũng có nghĩa số trung tâm hoạt động lên mạch PE càng nhiều, thuận lợi cho khả năng tấn công của GMA lên LDPE và kết quả dẫn đến làm tăng hàm lượng ghép. Nhưng khi hàm lượng DCP có quá nhiều trong hỗn hợp phản ứng thì số gốc tự do tạo thành tham gia nhiều vào quá trình dập tắt mạch theo cơ chế kết hợp. Ngoài ra, còn thúc đẩy quá trình tự trùng hợp GMA tạo thành polyglycidyl metacrylat. Do vậy, lượng GMA không được gắn lên mạch PE nhiều và sản phẩm có số mạch khâu ngang cao [4, 6].

3.1.2. Chỉ số chảy

Trái ngược với hàm lượng GMA ghép lên PE, chỉ số chảy của sản phẩm ghép giảm cùng với sự tăng hàm lượng DCP và đạt giá trị nhỏ nhất 5,27 g/10 phút tại hàm lượng DCP 0,5 PKL. Chỉ số chảy của sản phẩm ghép tăng cùng với sự tăng tiếp tục hàm lượng DCP (hình 1).



Hình 1: Ảnh hưởng của hàm lượng DCP đến chỉ số chảy

3.1.3. Góc tiếp xúc

Cùng với sự tăng hàm lượng DCP từ 0,3 đến 0,5 PKL, hàm lượng GMA ghép lên PE tăng, làm tăng độ phân cực trên bề mặt sản phẩm ghép và do đó làm giảm góc tiếp xúc xuống tới 45,21°. Hàm lượng DCP tiếp tục tăng, hàm lượng ghép GMA giảm, độ phân cực trên bề mặt sản phẩm giảm và góc tiếp xúc lại tăng (bảng 2).

Bảng 2: Góc tiếp xúc của PE và PE-g-GMA

DCP, PKL	PE	PE-g-GMA				
	0	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
GMA, %	0	0,995	1,279	1,710	1,563	1,137
θ°	80,27	65,08	60,72	45,21	49,90	63,50

3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng GMA đưa vào phản ứng ghép đến

3.2.1. Hàm lượng ghép

Phản ứng ghép được thực hiện ở nhiệt độ 185°C, thời gian 11 phút, tốc độ trục quay 40 vòng/phút với hàm lượng DCP 0,5 PKL còn hàm lượng GMA đưa vào thay đổi từ 4 đến 13 PKL. Kết quả xác định hàm lượng ghép được trình bày trên bảng 3.

Nhận thấy hàm lượng nhóm epoxy được ghép lên mạch đại phân tử LDPE tăng cùng với sự tăng hàm lượng GMA và đạt hàm lượng ghép 1,999% tại

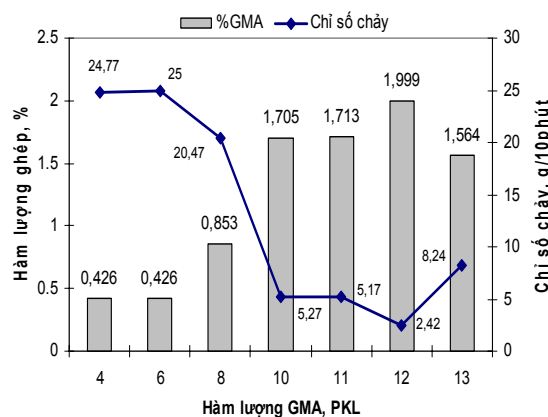
hàm lượng GMA đưa vào là 12 PKL. Điều này được giải thích như sau: ban đầu, tăng hàm lượng GMA làm tăng hàm lượng gốc tự do, gốc homopolyme của GMA, do vậy việc tách H ra khỏi mạch PE cũng được gia tăng, xác suất phản ứng giữa GMA hoặc homopolyme và gốc đại phân tử của PE tăng lên làm cho mức độ ghép GMA tăng lên. Nhưng khi lượng GMA vượt quá một giới hạn nào đó (trong trường hợp này là 12 PKL), GMA bị dư ra nhiều. Lượng GMA dư ra này sẽ hình thành một pha phân tách, không những làm cho sự khuếch tán của GMA trong polyme nóng chảy bị hạn chế rất nhiều, mà điều này còn cho phép chất khơi mào DCP hấp thụ vào pha GMA phân tách để thực hiện phản ứng homopolyme hóa tạo polyme đồng nhất GMA, làm cho lượng DCP còn lại tham gia vào phản ứng ghép ít đi. Kết quả là hàm lượng ghép GMA/PE giảm.

Bảng 3: Ảnh hưởng của hàm lượng GMA đến hàm lượng ghép

GMA, PKL	%GMA (I ₉₁₀ /I ₇₂₀)	%GMA (I ₁₇₃₀ /I ₇₂₀)	%GMA (chuẩn độ)
4	0,420	0,437	0,426
6	0,443	0,441	0,426
8	0,889	0,865	0,853
10	1,737	1,724	1,705
11	1,729	1,715	1,713
12	2,011	2,001	1,999
13	1,599	1,570	1,564

3.2.2. Chỉ số chảy

Hàm lượng GMA đưa vào phản ứng tăng từ 4 tới 12 PKL, hàm lượng GMA ghép lên PE tăng từ 0,426 đến 1,999% còn chỉ số chảy giảm từ 24,77 xuống 2,42 g/10 phút và lại tăng lên cùng với sự tăng hàm lượng GMA đưa vào phản ứng. Kết quả thực nghiệm được trình bày trên hình 2.



Hình 2: Ảnh hưởng của hàm lượng GMA đưa vào phản ứng đến chỉ số chảy

3.2.3. Góc tiếp xúc

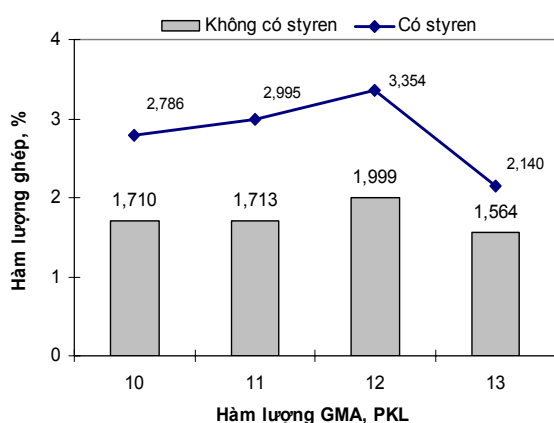
Cũng giống như chỉ số chảy, góc tiếp xúc giảm từ 75,09° ứng với 4 PKL GMA đưa vào xuống 43,75° tại 12 PKL GMA đưa vào và lại tiếp tục tăng nếu hàm lượng GMA đưa vào tăng (bảng 4).

Bảng 4: Góc tiếp xúc của PE và PE-g-GMA

GMA, PKL	GMA, %	θ°
PE	0	80,27
4	0,426	75,09
6	0,426	75,12
8	0,853	66,93
10	1,705	45,21
11	1,710	45,12
12	1,999	43,75
13	1,564	49,88

3.3. Ảnh hưởng của monome styren

Trong phần thực nghiệm này đã tiến hành bổ sung styren với tỷ lệ styren/GMA = 1:1 mol/mol. Styren cũng được trộn đều cùng hỗn hợp phản ứng tại nhiệt độ phòng trước khi thực hiện phản ứng ghép trên máy trộn Brabender. Quá trình ghép thực hiện ở 185°C trong 11 phút với tốc độ trục quay 40 vòng/phút, hàm lượng DCP 0,5 PKL và hàm lượng GMA biến đổi từ 10 đến 13 PKL. Kết quả xác định hàm lượng ghép được trình bày trên hình 3.



Hình 3: Ảnh hưởng của styren đến hàm lượng ghép

Liên hệ: Bùi Chương

Trung tâm Nghiên cứu vật liệu polyme
 Trường Đại học Bách khoa Hà Nội
 Số 1 Đại Cồ Việt, Hà Nội
 Email: buichuong-pc@mail.hut.edu.vn

Từ hình 3 nhận thấy sự có mặt của styren đã làm tăng đáng kể hàm lượng ghép GMA lên PE với cả 4 hàm lượng GMA ban đầu đưa vào. Điều này được giải thích là do năng lượng trùng hợp của styren chỉ khoảng 16,5 kcal/mol, hoạt tính của nó mạnh hơn GMA nên nó được ưu tiên tham gia ghép trước tiên vào mạch PE trong hệ thống monome ghép, tạo gốc styryl. Góc styryl này ổn định hơn và có khả năng phản ứng với GMA, giúp cho GMA dễ dàng hơn trong việc đính lên mạch đại phân tử PE. Tốc độ phản ứng của GMA với gốc styryl nhanh hơn nhiều so với vận tốc mà GMA phản ứng với các gốc PE thứ cấp [7].

4. KẾT LUẬN

1. Cùng với sự tăng hàm lượng DCP hàm lượng GMA ghép lên PE tăng, chỉ số chảy và góc tiếp xúc của PE-g-GMA giảm và đạt giá trị tối ưu tại 0,5 PKL DCP.

2. Hàm lượng GMA ghép lên PE tăng, chỉ số chảy và góc tiếp xúc giảm cùng với sự tăng hàm lượng GMA đưa và phản ứng và đạt giá trị tối ưu tại 12 PKL GMA đưa vào.

3. Sự có mặt của styren đã làm tăng đáng kể hàm lượng ghép của GMA lên PE. Tại 12 PKL GMA đưa vào hàm lượng ghép tăng từ 1,999% lên 3,354%.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Robert R. Gallucci, Rose C. Going. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 27, 425 - 437 (1982).
- Huiliang Wang, Jianmei Han. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 333, 171 - 179 (2009).
- Noriaki Seko, NguyenThiYenNinh, MasaoTamada. Radiation Physics and Chemistry, Vol. 79, 22 - 26 (2009).
- Herve' Cartier, Guo-Hua Hu. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 36, 2763 - 2774 (1998).
- Kasama Jarukumjorn. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 106, 285 - 293 (2007).
- G. Moad. Prog. Polym. Sci, Vol. 24, 81 - 142 (1998).
- Li-feng Chen, Betty Wong, W. E. Baker. Polymer Engineering and Science, Vol. 36(12) (1996).