

NGHIÊN CỨU NÂNG CAO ĐỘ BỀN VÀ ĐẬP CỦA POLYME EPOXY BẰNG CÁCH BIẾN TÍNH VỚI LACCOL TÁCH TỪ SƠN TỰ NHIÊN VIỆT NAM

Trần Vĩnh Diệu, Đoàn Thị Yến Oanh, Nguyễn Minh Thu

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

Đền Tòa soạn 18-10-2010

Abstract

The brittleness or low strain-to-failure is an inherent problem of any high cross-linked thermosets, such as epoxy, unsaturated polyester, and vinyl ester resins. For epoxy resins, this can be accomplished by a small amount of highly reactive liquid elastomer, for example, carboxyl-terminated butadiene-acrylonitrile oligomer, which forms a second phase in the cured matrix and impedes its microcracking. In this article, the epoxy-laccol (EP-LC) oligomers were used as modifier to improve impact strength of the epoxy polymer. The laccol (LC) is a natural phenol with two hydroxyl groups in ortho-position and long side unsaturated hydrocarbon substitute $C_{17}H_{31}$. The reaction of the LC with the epoxy resin ED-20 (ED-20:LC = 1:1 eq.) was carried out within 3 hours at 120°C. The reaction product was named EPOLAC. The epoxy-laccol composition with LC content about 20% was prepared by mixing EPOLAC with additional amount of epoxy ED-20. This composition named EL composition. To analyze component content of the composition EL, gas chromatography combined with IR spectroscopy were used. The results show that the LC had not completely reacted with the epoxy resin despite a cooking for 4 hours at 140°C. It still contains some free LC (~3%), as expected, about 15-20% EP-LC monoadduct plus 12-16% EP-LC bisadduct. Some epoxy appears to have homopolymerized. The composition EL cured with polyethylenepolyamine (120°C, 3 hours) was coated by thin layer 50-60 μm on the surface of different samples. The testing results of mechanical properties show that the polymer layer based on EL composition possesses high impact strength. It is higher 25 times in comparison with the layer without LC. Thus, LC is an excellent modifier for epoxy resin.

Key words: Impact strength, epoxy resin, laccol.

1. MỞ ĐẦU

Nhựa epoxy là một loại nhựa nhiệt rắn có nhiều ưu điểm như tính chất cơ học cao, chịu nhiệt, chịu hóa chất, bám dính tốt lên nhiều loại vật liệu và ít co ngót khi đóng rắn nhưng polyme nhận được sau khi đóng rắn có nhược điểm cố hữu là giòn và biến dạng nhỏ khi phá hủy. Để nâng cao độ bền và đập của polyme epoxy thường dùng giải pháp hóa dẻo nội phân tử bằng cách đưa vào nhựa epoxy những hợp chất có chứa nhóm epoxy với khối lượng phân tử thích hợp, ví dụ epoxyeste trên cơ sở oligome epoxydian và axit béo [1] hay thêm một lượng nhỏ elastome lỏng từ butadien-acrylonitril có nhóm cacboxyl ở cuối mạch có hoạt tính hóa học cao [2].

Bản chất hóa học và lượng chất đóng rắn được sử dụng có ảnh hưởng quyết định đến tính chất cơ nhiệt của polyme đã khâu mạch. Đối với cùng một loại nhựa epoxy, có thể thay đổi tính chất của vật liệu trong một khoảng rộng bằng cách lựa chọn chất đóng rắn thích hợp. Ví dụ, đối với nhựa dian, khi đóng rắn bằng amin thơm, polyme có nhiệt độ hóa thủy tinh cao, trong lúc đó nếu đóng rắn bằng Jeffamin (một loại diamine có một số mắt xích oxit

propylen ở giữa có $M_n > 800$ g/mol) tạo ra vật liệu đàn hồi tựa cao su chịu va đập và rung rất tốt [3].

Giải pháp hóa dẻo ngoại bằng cách sử dụng các chất hóa dẻo phân tử thấp như dibutylphtalat chưa được chấp nhận rộng rãi vì không tương hợp với nhựa epoxy sau khi đóng rắn [4].

Hiện nay, xu hướng sử dụng nguyên liệu tái tạo trong tự nhiên rất được coi trọng. Chính vì vậy, trong công trình này đã sử dụng laccol – một phenol sơn (tách từ sơn tự nhiên Việt Nam – sơn ta) để biến tính nhựa epoxy. Một nhiệm vụ quan trọng đặt ra cho công trình này là xác định chính xác thành phần các cấu tử của tổ hợp epoxy-laccol (EP-LC) sau khi phản ứng ở nhiệt độ nâng cao. Trên cơ sở đó, giải thích tác dụng của laccol trong việc nâng cao độ bền va đập của polyme epoxy.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Vật liệu

Nhựa epoxy ED-20 (Nga) có hàm lượng nhóm epoxy 22%, hàm lượng chất bốc không lớn hơn 0,4%, hàm lượng nhóm hydroxyl không lớn hơn

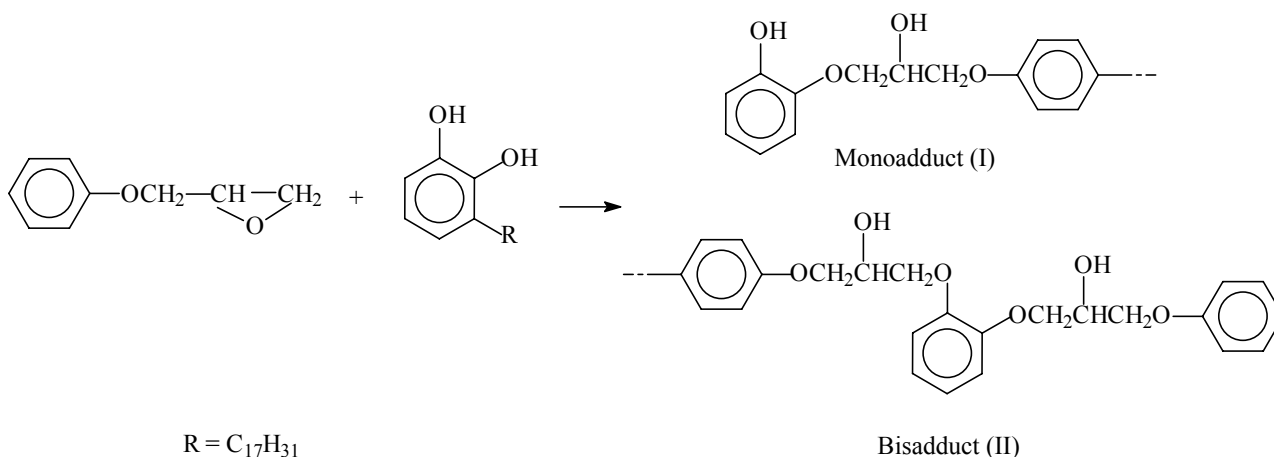
1,7%, độ nhớt động học ở 25°C 16-22 Pa.sec.

Latex (mủ) sơn ban đầu lấy từ huyện Hạ Hòa, tỉnh Phú Thọ có thành phần: 35-36% laccol; 21-22% polysaccarit, laccase và tạp chất; 39-40% nước.

Laccol được tách từ latex sơn bằng toluen, rửa dung dịch laccol trong toluen bằng nước cất rồi chưng chân không trong môi trường nitơ ở nhiệt độ không quá 80°C để tránh trùng hợp laccol và thu hồi toluen. Độ tinh khiết của laccol được kiểm tra bằng phương pháp sắc ký bản mỏng (tấm Silufol UV254) với hỗn hợp dung môi axeton:hexan = 30:70 (thể tích). Làm xuất hiện vết bằng dung dịch FeCl₃ 1% trong axeton. Vết của laccol xuất hiện rất rõ ràng với hệ số R_f = 0,47, tạp chất không đáng kể thể hiện ở một vết nhỏ mờ R_f = 0,36.

2.2. Phương pháp phân tích

Hàm lượng nhóm epoxy được xác định theo phương pháp mercurimetry – HCl trong dioxan và



Thành phần hóa học và cấu trúc chi tiết của R trong laccol được trình bày trong công trình của Lê Thị Phái et al. [6].

Có thể dự kiến, ngoài hai sản phẩm (I) và (II) còn có LC và EP còn lại chưa tham gia vào phản ứng và một lượng nào đó EP tự trùng hợp.

Đã tiến hành tổng hợp oligome EP-LC theo tỷ lệ ED-20:LC = 1:1 đl (100:82,3 tl). Sự thay đổi hàm lượng nhóm epoxy trong hỗn hợp phản ứng ở các nhiệt độ 130, 140 và 150°C trình bày ở hình 1. Từ hình 1 nhận thấy điều kiện tối ưu để tiến hành phản ứng: 140°C trong 4 giờ trong môi trường nitơ. Oligome EP-LC nhận được có hàm lượng nhóm epoxy 8,86%, được gọi tắt là EPOLAC. Tất cả các % trong bài báo này đều tính theo trọng lượng, đl là đương lượng.

3.2. Phân tích thành phần của tổ hợp EPOLAC+ED-20

Mục đích của phân tích này là xác định xem LC

định phân ngược bằng nitrat thủy ngân [5].

Sắc ký khí. Sử dụng hệ thống sắc ký khí Model 7890A GC. Agilent Technologies

Phổ hồng ngoại. Đo phổ hồng ngoại trên máy Nexu 670, Nicolet.

2.3. Phương pháp xác định tính chất cơ học

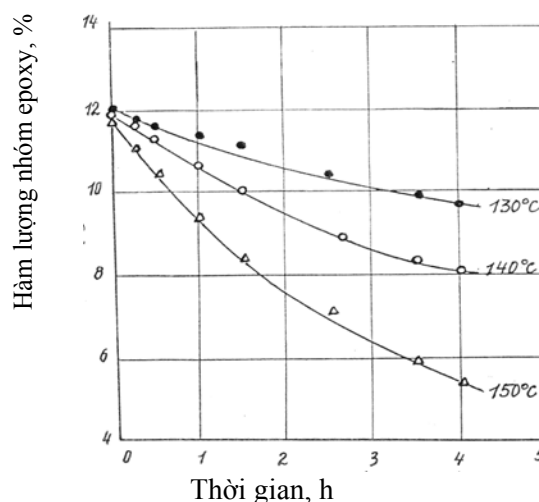
Tính chất cơ học của màng đi từ tổ hợp EP sau khi đóng rắn bằng polyetylenpolyamin được xác định theo độ bền va đập (TCVN 2100-1: 2007), độ bền uốn (TCVN2099: 2007), độ cứng tương đối (ISO-1522) và độ bám dính (ISO-2409).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tổng hợp oligome epoxy-laccol (EP-LC)

Phản ứng của laccol (LC) với nhựa epoxy (EP) xảy ra theo sơ đồ sau:

có phản ứng hết với nhựa epoxy hay không.

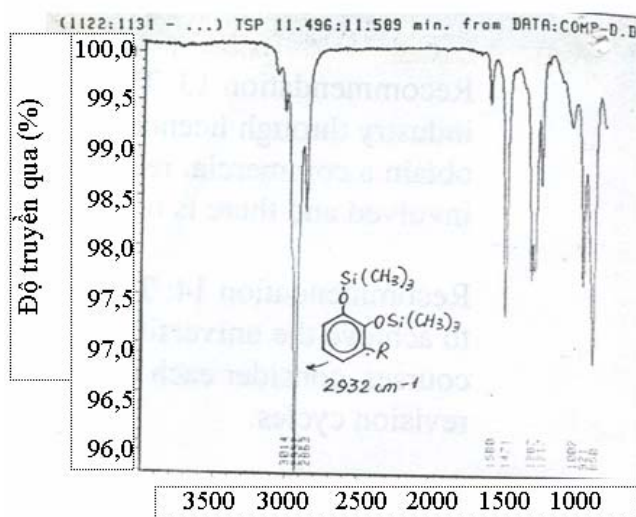
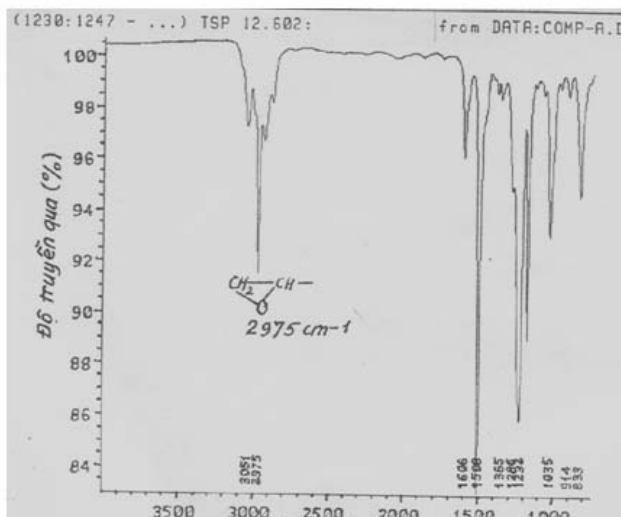


Hình 1: Đường cong động học phản ứng của nhựa epoxy ED-20 với LC (ED-20:LC = 1:1 đl) ở các nhiệt độ khác nhau trong môi trường nitơ

Trong EPOLAC có 45% LC. Bổ sung thêm nhựa epoxy ED-20 sao cho hàm lượng LC chiếm 20% trong tổ hợp (gọi là tổ hợp EL). Tiến hành phân tích tổ hợp EL trên hệ thống sắc ký kết hợp với đo phổ hồng ngoại. Sử dụng các mẫu đối chứng là LC và nhựa epoxy ED-20 chưa tham gia phản ứng để nhận biết những nhóm đặc trưng của các hợp chất trong tổ hợp EL. LC silyl hóa có vạch hấp thụ ở tần

số 2932 cm^{-1} (hình 2a), còn nhóm epoxy có vạch hấp thụ ở tần số 2975 cm^{-1} (hình 2b). Tiến hành silyl hóa hai nhóm $-\text{OH}$ của LC bằng trimethylsilylan để chuyển LC sang dẫn xuất có thể phân tách được trên cột sắc ký khí.

Kết quả phân tích thành phần của các cấu tử trong tổ hợp EL bằng sắc ký khí trình bày ở bảng 1.

Tần số, cm^{-1} Tần số, cm^{-1}

Hình 2: Phổ hồng ngoại của LC đã silyl hóa (a) và của nhựa epoxy ED-20 (b)

Bảng 1: Thành phần của các cấu tử trong tổ hợp EL

Cấu tử	Mn	Mol	EP đã phản ứng (đl)	EP còn lại (đl)	Trọng lượng (kg)	%
Laccol	346	0,087	-	-	0,030	3,0
EP-LC bis adduct	1032	0,14	0,28	0,28	0,144	14,4
EP-LC mono adduct	686	0,27	0,27	0,27	0,185	18,5
EP-oligome	860	0,14	0,28	0,28	0,190	19,0
EP-oligome trùng hợp đồng thể	1020	0,07	0,28	0,14	0,071	7,1
Nt	1360	0,03	0,17	0,06	0,038	3,8
Nhựa epoxy	392	0,89	-	1,77	0,347	34,7
			1,28	2,80	1,005	100,5
Dự kiến			1,28	2,80	1,00	100

Từ bảng 1 nhận thấy LC không phản ứng hoàn toàn với nhựa epoxy, mặc dù gia nhiệt ở 140°C trong 4 giờ. LC tự do còn lại khoảng 3 - 4%, tạo thành 15 - 20% EP-LC monoadduct, 12 - 16% EP-LC bisadduct và một lượng nhựa epoxy 10 - 11% tham gia trùng hợp đồng thể.

3.3. Tính chất cơ học của màng phủ trên cơ sở các tổ hợp EL sau khi đóng rắn

Để khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng LC đến tính chất cơ học của màng phủ, đã chuẩn bị các tổ hợp EL chứa 20 - 50% EPOLAC. Các tổ hợp EL được đóng rắn bằng polyetylenpolyamin ở nhiệt độ 120°C trong 3 giờ để phản ứng đóng rắn kết thúc hoàn toàn. Hàm lượng phần gel của các tổ hợp EL sau khi đóng rắn đều đạt 97 - 99%. Kết quả xác định tính chất cơ học của màng phủ trình bày ở bảng 2.

Từ bảng 2 nhận thấy, tính chất cơ học đạt giá trị cao nhất ở màng phủ trên cơ sở tổ hợp EL với 40%

EPOLAC (No.5), trong đó LC chiếm khoảng 20%. Đạt được kết quả đó là do tăng liên kết giữa các phân tử nhờ các nối đôi trên mạch nhánh không no $C_{17}H_{31}$ của LC, đồng thời mạch nhánh này cũng tạo nên độ linh động của mạng liên kết ba chiều của polyme epoxy.

Trong tổ hợp No.2, các phân tử dioctylphtalat (DOP) làm giảm bớt độ cứng của cấu trúc không gian và do vậy tăng độ bền của màng phủ. Tuy nhiên, hàm lượng phân gel có giá trị thấp (67%) do DOP, về mặt hóa học không tác dụng với nhựa epoxy và chất đóng rắn. Tổ hợp No.7 (100% EPOLAC) cũng có hàm lượng phân gel thấp (69%) do còn có một lượng nhỏ LC không tham gia phản

ứng và độ chức của phân tử EPOLAC bị giảm đi do bị che chắn bởi các phân tử LC.

Thông thường, theo tiêu chuẩn, khi thử độ bền va đập, đều thử đập trực tiếp lên màng polyme được phủ lên tấm thép có chiều dày 0,5 mm (gọi là thử va đập lên mặt trước). Khi sử dụng hết thang đo của dụng cụ nhưng màng phủ chưa bị phá hỏng thì phải lật tấm mẫu quay về mặt thép lên phía trên và tiếp tục thử (gọi là thử va đập mặt sau). Cách thử này khắc nghiệt hơn nhiều.

Như vậy, khi trong tổ hợp chứa khoảng 20% LC, độ bền va đập của màng polyme tăng 25 lần so với màng epoxy không có LC.

Bảng 2: Tính chất cơ học của màng phủ trên cơ sở epoxy ED-20 biến tính bằng EPOLAC

No	ED-20	DOP	EPOLAC	Hàm lượng phân gel, %	Độ bền khi va đập lên mặt sau, J	Độ bền uốn, mm	Độ cứng tương đối	Độ bám dính theo cắt ô vuông, điểm
1	100	-	-	98	0,1 - 0,3	1-3	0,79	2
2	80	20	-	67	4,5	1	0,87	1
3	800	-	20	97	0,5	1-3	0,92	1
4	70	-	30	97	1,0	1	0,91	1
5	60	-	40	98	5,0	1	0,89	1
6	50	-	50	97	3,5	1	0,88	1
7	-	-	100	69	1,0 - 1,2	1	0,87	1

Ghi chú: Màng phủ có chiều dày 60 - 70 μm .

4. KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp được chất biến tính cho polyme epoxy bằng cách cho nhựa epoxy ED-20 phản ứng với LC ở 120°C trong 3 giờ. Sản phẩm nhận được gọi là EPOLAC có hàm lượng nhóm epoxy 8,86%.

2. Dùng sắc ký khí kết hợp với phổ hồng ngoại để phân tích thành phần các cấu tử trong tổ hợp EPOLAC với ED-20. Kết quả phân tích cho thấy LC không tham gia phản ứng hoàn toàn, còn lại khoảng 3%. Sản phẩm chính tạo thành gồm có EP-LC bisadduct (14,4%) và EP-LC monoadduct (18,5%).

3. LC có tác dụng nâng cao rõ rệt độ bền va đập và các tính chất cơ học khác của màng epoxy đóng rắn bằng polyetylenpolyamin. Với 20% LC trong tổ hợp, độ bền va đập tăng 25 lần so với trường hợp không có LC.

Lời cảm ơn: Xin chân thành cảm ơn tiến sĩ V. Gruber (Ciba-Geigy – Thụy Sĩ) đã giúp đỡ phân tích thành phần các cấu tử trong tổ hợp EL.

Liên hệ: **Trần Vĩnh Diệu**

Trung tâm NCVL POLYME, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội
Số 1 Đại Cồ Việt, Hà Nội. Email: tranvinhdieu-pc@gmail.com

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. N. V. Priluzkaia, F. M. Smekhov, S. V. Shuster, N. I. Gribova. Lakokrasosh materialur i ikh primeneniye, No.1, 30 (1978).
2. P. K. Mallick. Fiber-Reinforced Composites Materials, Manufacturing, and Design. Third Edition. CRC Press Taylor & Francis Group. Boca Raton London New York. Item 2.3.1. Epoxy (2007).
3. Debdatta Ratna. Epoxy Composites: Impact Resistance and Flame Retardancy. Vol. 16, No.5, pp. 4 (2005).
4. Epoxy Resins. Chemistry and Technology. Second Edition, Revised and Expanded. Edited by Clayton A. May. Marcel Dekker, Inc. New York and Basel, pp. 510 (1998).
5. Trần Vĩnh Diệu. Nghiên cứu trong lĩnh vực tổng hợp và ứng dụng các polyme trên cơ sở laccol. Luận án Tiến sĩ khoa học hóa học, Matxcova (1982).
6. Lê Thị Phái, Trần Vĩnh Diệu, Tô Ngọc Kim, Phạm Quang Thọ. Tạp chí Hóa học, T. 34(ĐB), 56 - 62 (1996).

