TỔNG HỢP KETIMIN LÀM CHẤT ĐÓNG RẮN CHO MÀNG PHỦ NHỰA EPOXY TỪ DIETYLENTRIAMIN (DETA) VÀ METYLIZOBUTYLXETON (MIBK)

Nguyễn Thị Bích Thủy[1], Nguyễn Đức Anh[2]

[1]*Viện Chuyên ngành Vật liệu Xây dựng và Bảo vệ Công trình*

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

Đến Tòa soạn 18-10-2010

Abstract

Ketimine is one of the epoxy room temperature curing agents which can cure epoxy resins in high humidity. It simultaneously can overcome the disadvantages of traditional curing agents as aliphatic amines. In this article, ketimine based on diethylenetriamine and methylisobutylketone was synthesized. The obtained ketimine has been characterized by IR spectroscopy, specific gravity, refraction index, total nitrogen content, amino index and molecular refraction. Some parameters which affect to the performance of ketimine synthesis processing as the absence of analysis, the content of analysis, solvents, reaction time, etc… are measured. The conditions to synthesis ketimine have been defined. It has been found that the performance of processing is high and stable.

1. MỞ ĐẦU

Vật liệu epoxy đóng rắn ở nhiệt độ phòng có ý nghĩa rất to lớn trong công nghiệp. Để thực hiện đóng rắn nhựa epoxy ở nhiệt độ phòng thường sử dụng chất đóng rắn polyamin mạch thẳng và polyamit. Tuy nhiên khi đóng rắn trong điều kiện độ ẩm cao, việc sử dụng chất đóng rắn trên không mang lại kết quả tốt do polyamin rất nhạy cảm với môi trường ẩm, đặc biệt khi có CO_2, các nhóm amin bị chuyển hoá thành muối cacbamat amin không tan, làm màng sơn bị mờ đục và có độ bám dính kém trên bề mặt ẩm ướt [1].

Do đó việc chế tạo ra tổ hợp nhựa epoxy đóng rắn ở nhiệt độ phòng trong môi trường độ ẩm cao, đặc biệt ở nước ta là một nước có khí hậu nhiệt đới nóng và ẩm – việc làm này hết sức cần thiết, cấp bách và có ý nghĩa thực tế to lớn. Ketimin là chất đóng rắn ẩn có khả năng đóng rắn trong môi trường ẩm cao, khắc phục được nhược điểm của polyamin [1 - 5, 8].

2. THỰC NGHIỆM VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu tổng hợp ketimin

Dietylentriamin (DETA) 98% của hãng Riedel de Haën , Đức

Metylizobutylxeton (MIBK) 99% của Xilong, Trung Quốc.

HCl 37% của Xilong (Trung Quốc).

KOH 82% (Trung Quốc).

Toluen của Xilong (Trung Quốc).

2.2. Phản ứng tổng hợp ketimin

Cho vào bình cầu 3 cổ dung tích 250 ml, có trang bị cánh khuấy, sinh hàn nghịch, phễu nhỏ giọt, nhiệt kế và dụng cụ chưng đẳng phí Dina-Start hỗn hợp gồm 27 ml DETA và 93 ml MIBK sau đó bổ sung từ từ một lượng xác định xúc tác axit clohydric. Quá trình được kiểm soát theo lượng nước tách ra từ hỗn hợp phản ứng ở nhiệt độ sôi của hỗn hợp đẳng phí. Sản phẩm phản ứng được trung hòa đến môi trường trung tính bằng KOH, sau đó được chưng trong chân không dưới dòng khí N_2 khô ở áp suất 1 mm thủy ngân [2, 3, 5, 8].

2.3. Các phương pháp phân tích

Chỉ số khúc xạ được xác định trên máy ATAGO-IT ở nhiệt độ 20^{o}C*;* Phổ hồng ngoại chụp trên máy TENSOR 27; Tỷ trọng chất lỏng được xác định theo tiêu chuẩn DIN 53217 trên picnomet ERICHSEN 210/II.

Chỉ số amin được xác định theo tiêu chuẩn DIN 16945; Hàm lượng nitơ được xác định theo Houben Weyl [6].

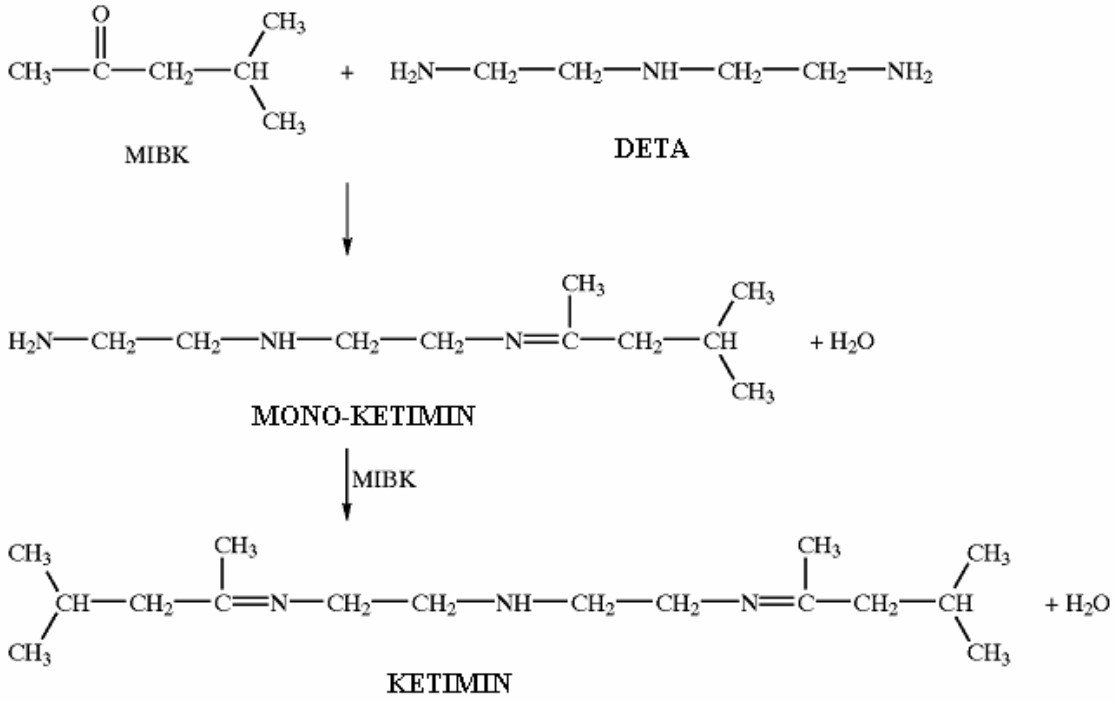
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Sơn chống ăn mòn trên cơ sở nhựa epoxy để bảo

vệ kết cấu thép được sử dụng rộng rãi ở nước ta cũng như trên thế giới. Tuy nhiên nếu không làm sạch bề mặt kim loại khỏi dầu mỡ, gỉ và không khống chế được độ ẩm tương đối dưới 70% thì dù sơn tốt đến đâu màng sơn bảo vệ tạo thành sẽ không có tính chất cơ lý. Độ ẩm cao là trở ngại không thể khắc phục được khi gia công màng sơn ở điều kiện ẩm cao với hệ sơn epoxy dùng chất đóng rắn polyamin thông thường [2, 3, 5, 8, 9].

Để khắc phục hiện tượng trên, các nhà khoa học đã tổng hợp chất đóng rắn "ẩn"- ketimin (chất đóng rắn cho hệ sơn epoxy trên nền ẩm). Cùng với xu hướng trên, công trình này đã tiến hành tổng hợp ketimin từ DETA và MIBK để chủ động nguồn nguyên liệu cho hệ sơn bảo vệ epoxy khi thi công màng sơn trong điều kiện ẩm cao.

Phản ứng tổng hợp ketimin từ DETA và MIBK xảy ra theo phương trình sau:



Phản ứng trên là phản ứng thuận nghịch, do đó để phản ứng chuyển dịch về phía tạo xetimin đã tiến hành:

Loại bỏ nước tách ra trong phản ứng bằng phương pháp chưng hỗn hợp đẳng phí toluen với nước.

Sử dụng một lượng dư lớn keton (tỷ lệ mol amin:keton = 1:4).

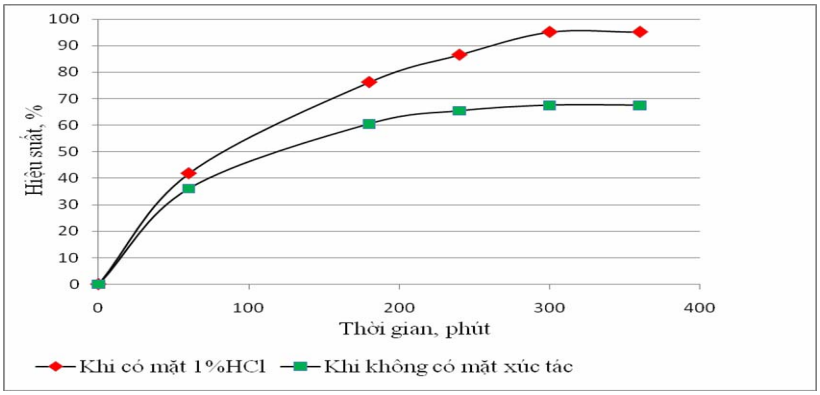
Hiệu suất của Ketimin thu được có thể xác định qua lượng nước tách ra sau quá trình phản ứng.

3.1. Khảo sát ảnh hưởng của xúc tác là axit mạnh đến hiệu suất tổng hợp Ketimin

Để khảo sát ảnh hưởng của xúc tác axit mạnh đến hiệu suất phản ứng tổng hợp ketimin đã tiến hành phản ứng của DETA với MIBK ở nhiệt độ 90-100°C, tỷ lệ mol DETA:MIBK = 1:4 và hàm lượng xúc tác axit clohydric là 0% và 1%.

Trong phản ứng này không sử dụng dung môi vì MIBK tạo hỗn hợp đẳng phí với nước ở t° = 89,6°C.

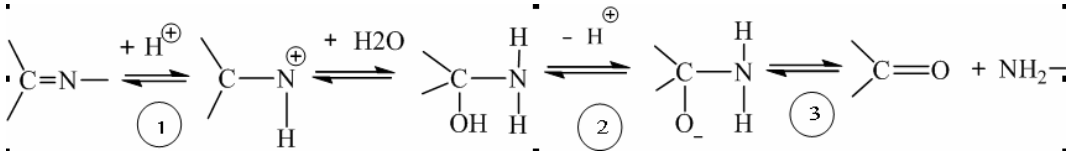
Kết quả khảo sát được trình bày trên hình 1.



Hình 1: Ảnh hưởng của xúc tác đến hiệu suất phản ứng tổng hợp ketimin

Kết quả trên hình 1 cho thấy khi có mặt xúc tác HCl hiệu suất ketimin tăng lên rõ rệt: Sau 6 giờ thực hiện phản ứng, hiệu suất ketimin khi không có mặt xúc tác chỉ đạt 67,5% còn với 1%HCl hiệu suất tăng tới 95,5%.

Sự khác biệt trên là do trong môi trường axit mạnh tốc độ phản ứng thủy phân ketimin (phản ứng nghịch) giảm. Có thể giải thích hiện tượng trên theo sơ đồ sau:



Theo sơ đồ trên giai đoạn 3 bị cản trở bởi phản ứng 2 (tách proton ra khỏi nguyên tử oxi trong phân tử amino ancol) mà phản ứng này xảy ra rất khó khăn trong môi trường axit mạnh.

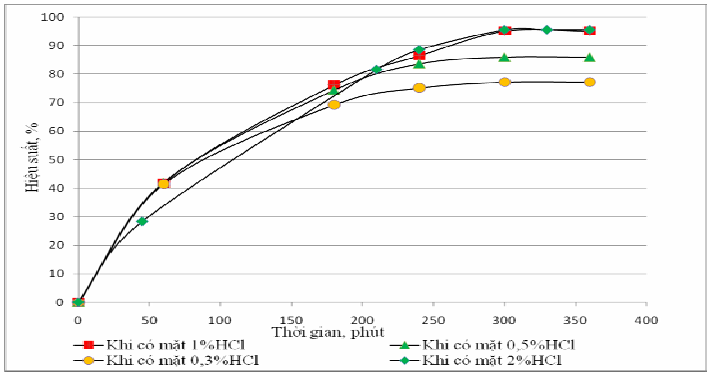
3.2. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác HCl đến hiệu suất tổng hợp ketimin

Để khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác HCl đến hiệu suất tổng hợp ketimin đã tiến hành phản ứng của DETA với MIBK ở nhiệt độ 90 - 100°C, tỷ lệ mol DETA:MIBK = 1:4 và hàm lượng xúc tác HCl thay đổi từ 0,3% đến 2%.

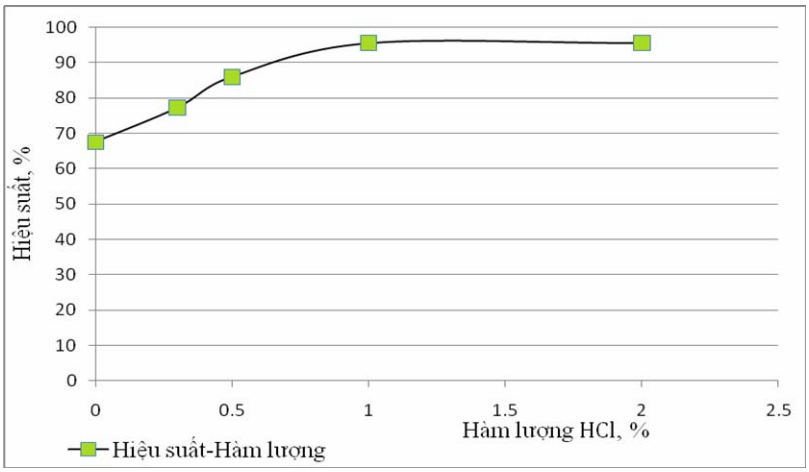
Kết quả khảo sát được trình bày trên hình 2.

Kết quả trên hình 2 cho thấy khi hàm lượng xúc tác tăng từ 0,3% đến 1% thì hiệu suất phản ứng tăng, nhưng khi hàm lượng xúc tác tăng lên 2% hiệu suất ketimin tăng không đáng kể.

Để thấy rõ hơn ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác HCl đến hiệu suất ketimin đã lập đồ thị hiệu suất theo hàm lượng HCl sau 6 giờ thực hiện phản ứng (hình 3).



Hình 2: Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác HCl đến vận tốc phản ứng tổng hợp ketimin

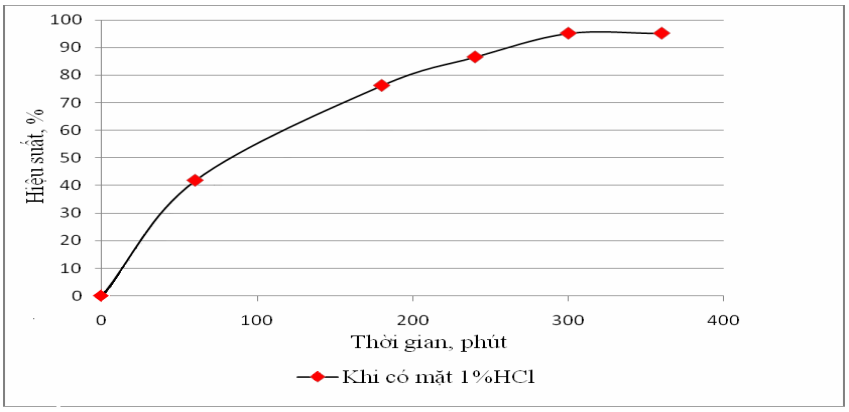


Hình 3: Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác tới hiệu suất ketimin sau 6 giờ tiến hành phản ứng

Các số liệu trên hình 3 cho thấy phản ứng tạo ketimin xảy ra tương đối dễ dàng ở 90 ÷ 100°C, khi không có xúc tác HCl đã đạt được 67,5%, chỉ với 0,3% HCl hiệu suất đã tăng lên gần 80% và với 1% HCl phản ứng gần như hoàn toàn (95,5%), khi tăng hàm lượng xúc tác lên 2% hiệu suất không tăng thêm đáng kể. Do đó, hàm lượng xúc tác tối ưu cho phản ứng tổng hợp ketimin là 1%.

3.3. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian tới hiệu suất tổng hợp ketimin

Để khảo sát ảnh hưởng của thời gian tới hiệu suất của phản ứng đã thực hiện tổng hợp ketimin từ DETA và MIBK với tỷ lệ mol cấu tử DETA:MIBK =1:4; hàm lượng xúc tác HCl tối ưu là 1%, thời gian khảo sát từ 0 đến 6 giờ.



Hình 4: Ảnh hưởng của thời gian tới hiệu suất phản ứng tổng hợp ketimin

Từ đồ thị trên hình 4 có thể thấy, từ khi bắt đầu phản ứng tới sau 3 giờ thực hiện, hiệu suất của phản ứng tăng khá nhanh, sau 5 giờ hiệu suất đạt 95,5%, khi tiếp tục thực hiện phản ứng tới thời gian 6 giờ, hiệu suất của phản ứng gần như không đổi và đạt 95,5%. Như vậy có thể thấy, thời gian tối ưu cho phản ứng tổng hợp ketimin là 5 giờ.

3.4. Khảo sát ảnh hưởng của bản chất xúc tác tới hiệu suất tổng hợp xetimin

Để nghiên cứu ảnh hưởng của bản chất chất xúc tác tới hiệu suất ketimin đã tiến hành phản ứng tổng hợp ketimin từ DETA và MIBK với tỷ lệ mol DETA:MIBK = 1:4 ở nhiệt độ 90 - 100°C, hàm lượng 1% các xúc tác là HCl 37% và axit fomic, trong khoảng thời gian 5 giờ. Hiệu suất phản ứng thể hiện ở bảng 1.

Bảng 1: Ảnh hưởng của bản chất xúc tác tới hiệu suất ketimin

STT	Xúc tác	Hiệu suất, %
1	HCl	95,50
2	HCOOH	89,4

Từ bảng 1 nhận thấy hiệu suất phản ứng tổng hợp ketimin từ DETA và MIBK sử dụng xúc tác HCl đạt hiệu suất (95,50%) cao hơn khi sử dụng xúc tác axit fomic (89,4%). Điều đó có thể được giải thích do axit HCl là axit mạnh, khả năng phân ly tạo ra ion H^+ cao hơn so với axit fomic, làm cản trở phản ứng thủy phân ketimin, do đó hiệu suất phản ứng cao hơn.

3.5. Khảo sát ảnh hưởng của dung môi tới hiệu suất tổng hợp ketimin

Để khảo sát ảnh hưởng của dung môi tới hiệu suất tổng hợp ketimin đã tiến hành phản ứng tổng hợp ketimin từ DETA và MIBK với tỷ lệ mol DETA:MIBK=1:4, khi có và không có mặt dung môi toluen, với hàm lượng xúc tác HCl 1% khối lượng, thời gian 5 giờ. Kết quả được trình bày trong bảng 2.

Bảng 2: Ảnh hưởng của bản chất dung môi tới hiệu suất ketimin

STT	Nguyên liệu	Dung môi	Nhiệt độ hỗn hợp đẳng phí, °C	Hiệu suất, %
1	DETA, MIBK	Không	89,6	95,50
2	DETA, MIBK	Toluen	85	85,26

Từ số liệu trên bảng 2 có thể thấy rằng dung môi toluen chỉ làm giảm nhiệt độ của phản ứng xuống 85°C nhưng đồng thời cũng làm giảm hiệu suất ketimin từ 95,5% xuống 85,26%.

Do vậy việc sử dụng dung môi toluen không đem lại hiệu quả mà còn gây tốn kém nên không sử

dụng dung môi trong phản ứng tổng hợp ketimin.

3.6. Một số thông số hóa lý của ketimin

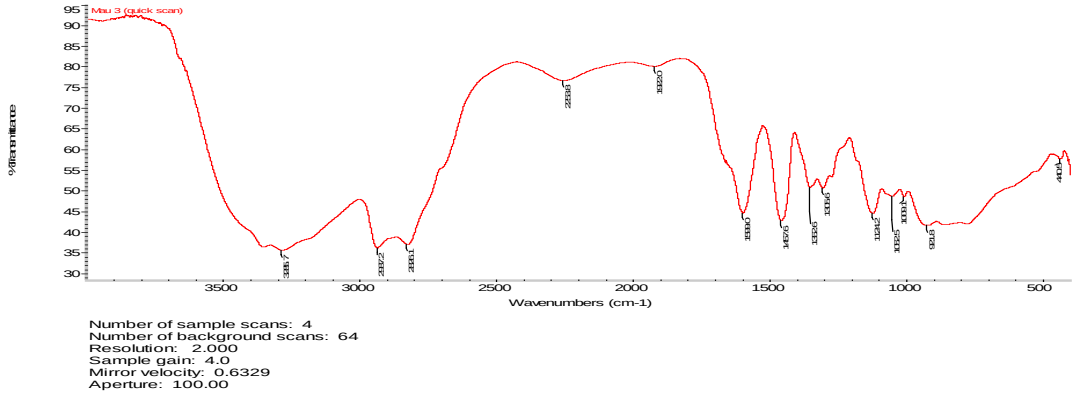
Đã tiến hành xác định một số thông số hóa lý cho sản phẩm ketimin. Kết quả được thể hiện ở bảng 3.

Để khẳng định thành phần của ketimin nhận được, đã tiến hành xác định khúc xạ phân tử.

So sánh độ khúc xạ phân tử thực nghiệm MR_{TN} và độ khúc xạ phân tử theo tính toán MR_{TT} cho thấy ketimin từ DETA và MIBK có giá trị MR_{TN} rất gần với MR_{TT} với giá trị là 85,29 so với 83,63.

Bảng 3: Một số thông số hóa lý của ketimin từ DETA và MIBK

Nguyên liệu đầu	Nhiệt độ sôi,°C	Khối lượng riêng, g/cm^3	Chỉ số khúc xạ	Hàm lượng nitơ, %		Chỉ số amin, mg KOH/g
				Xác định	Tính toán	
DETA, MIBK	170°C (1 mmHg) 370°C (760 mmHg)	0,8638	1,464	15,82	15,73	472,33



Hình 5: Phổ hồng ngoại xetimin

Đã tiến hành chụp phổ hồng ngoại của ketimin và DETA (hình 4). Trên phổ hồng ngoại của ketimin đã xuất hiện pic tại vị trí 1659,2 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết >C=N-, điều này khẳng định cấu trúc của sản phẩm nhận được.

Trên cơ sở các số liệu phân tích hàm lượng nitơ, khúc xạ phân tử và phổ hồng ngoại có thể khẳng định sản phẩm thu được là ketimin.

4. KẾT LUẬN

1. Đã tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng bản chất xúc tác, hàm lượng chất xúc tác, thời gian phản ứng và dung môi tới hiệu suất phản ứng tổng hợp ketimin. Đã tìm được điều kiện thích hợp để tổng hợp được ketimin với hiệu suất 95,5% là:

- Xúc tác HCl 37% với hàm lượng 1% (theo khối lượng)
- Tỷ lệ mol cấu tử amin:xeton = 1:4
- Thời gian phản ứng: 5 giờ.

2. Đã tinh chế được ketimin, xác định một số thông số hoá lý đặc trưng và cấu trúc của ketimin.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bạch Trọng Phúc. Luận án Tiến sĩ Khoa học Kỹ thuật, 1 - 30, 41 - 60, 122 - 135, Hà Nội (1996).
2. Jenny Qinhong Ye. Process for the preparation of ketimine curing agents, US Patent No 6573357 (2003).
3. R. T. Holm. J. Paint Technology, Vol. 39(509), 385 - 388 (1967).
4. Nguyễn Thế Long. Luận án Tiến sĩ Khoa học Kỹ thuật, Hà Nội (1994).
5. Hiroyuki Okuhira, Oiwake Hiratsuka, Naoya Adachi, Kazunori Ishikawa. One-pack cold moisture curable resin compositions, United States Patent No 6525159 (2003).
6. Houben Weyl. Các phương pháp phân tích hoá học hữu cơ, tập 1 - Nguyễn Đức Huệ, Nguyễn Đức Thạch dịch - Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội (1980).
7. Trần Vĩnh Diệu. Luận án tiến sĩ khoa học, Maxcơva (1982).
8. Larry. K. Olli. Ketimine. US patent No 6008410 (1997).
9. V. I. Pokhmurs'kyi, V. K. Piddubnyi, I.M.Zin', B.M.Lauryshyn, L. M. Bilyi. Materials Science, Vol. 40(2) (2004).