

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ ĐẾN PHẢN ỨNG KHÂU MẠCH NHỰA EPOXY BIẾN TÍNH DẦU ĐẬU NÀNH BẰNG DIANHYDRIT PIROMELITIC VÀ TÍNH CHẤT CỦA MÀNG KHÂU MẠCH

Lê Xuân Hiền*, Đỗ Thị Ngọc Mai

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

Đến Tòa soạn 23-10-2013

Abstract

The influence of the temperature on the crosslinking of soyabean oil modified epoxy resin (ESO) by dianhydrite piromelitic (DAP) in presence of the dimethylbenzylamin (DMBA) has been studied and the optimal conditions for the curing have been determined. It was showed that at the optimal conditions: Equal mol of epoxy and anhydrite groups, reactions temperature and duration 120 °C and 90 min, respectively, the DMBA content of 2.31 % of the total mass of ESO and DAP, the epoxy and anhydrite groups had been totally converted, led to formation of a cured coating with gel fraction 85 %, swelling degree 160 %, pencil harness HB, impact resistance 200 kG.cm, flexibility 1 mm, gloss at 60° 75 %, adhesion 0 point.

Keywords: Epoxy resin, soyabean oil, dianhydrite piromelitic, curing.

1. MỞ ĐẦU

Phản ứng khâu mạch của nhựa epoxy biến tính dầu thực vật phụ thuộc nhiều yếu tố như bản chất và hàm lượng dầu trong nhựa biến tính, bản chất và hàm lượng các hợp phần trong hệ khâu mạch, điều kiện khâu mạch [1-7]. Tiếp theo thông báo về ảnh hưởng của hàm lượng các hợp phần [7], bài báo này trình bày một số kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến phản ứng khâu mạch nhựa epoxy biến tính dầu đậu nành bằng dianhydrit piromelitic và tính chất của màng khâu mạch trong các điều kiện tối ưu đã lựa chọn.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu và hóa chất

Nhựa epoxy biến tính dầu đậu nành (EĐ) do Phòng Vật liệu cao su và dầu nhựa thiên nhiên, Viện Kỹ thuật nhiệt đới chế tạo, có hàm lượng nhóm epoxy 2,1 mol/kg, hàm lượng dầu 39 %.

Dianhydrit piromelitic (AP) và N,N-dimetyl benzylamin (DMBA) loại P của hãng Aldrich, Mỹ.

Axeton, metyletylxeton loại kỹ thuật của Singapore.

2.2. Tạo hệ khâu mạch nhiệt

Các hệ khâu mạch nhiệt nghiên cứu được tạo

bằng cách pha dung dịch nhựa EĐ, AP và DMBA trong hệ dung môi axeton, etyl metyl xeton theo tỉ lệ khối lượng axeton/ etyl metyl xeton = 2/1 với các tỷ lệ mol của nhóm anhydrit (A) và epoxy (E) A/E = 1, hàm lượng DMBA = 2,31 % tổng lượng của nhựa epoxy biến tính dầu đậu nành và dianhydrit piromelitic.

Màng khâu mạch nhiệt được tạo trên viên KBr để đo phổ hồng ngoại, trên kính để xác định độ cứng tương đối, xác định phần gel, độ trương hoặc trên thép CT3 để xác định độ bền va đập, độ bền ép giãn, độ bám dính.

2.3. Khâu mạch

Hệ khâu mạch nghiên cứu được tạo màng dày 20 μm, sấy ở nhiệt độ 140, 120, 100, 80 °C trong tủ sấy. Sau những khoảng thời gian nhất định lấy mẫu phân tích hồng ngoại, xác định phần gel, độ trương và các tính năng cơ lý.

2.4. Các phương pháp phân tích, thử nghiệm

2.4.1. Phân tích hồng ngoại

Sự biến đổi các nhóm định chức trong quá trình khâu mạch nhiệt được xác định bằng phổ hồng ngoại, trên máy FT-IR, 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 định 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 cường độ hấp thụ ở 2929 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của CH, không thay đổi trong quá trình phản ứng.

2.4.2. Xác định phần gel, độ trương

Mẫu khối lượng m_1 sau khi sấy được ngâm ngay vào cốc đựng hỗn hợp dung môi axeton và etyl methyl xeton trong 24 giờ. Lấy mẫu ra cân được khối lượng m_2 , sấy khô trong tủ sấy ở $50\text{ }^\circ\text{C}$ 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 được vớt lên 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. Xác định các tính năng cơ lý

Xác định độ cứng tương đối: Độ cứng tương đối của mẫu được xác định bằng dụng cụ PENDULUM DAMPING TESTER model 299/300 của CHLB Đức theo tiêu chuẩn PERSOZ (NFT 30-016) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Xác định độ cứng bút chì: Độ cứng bút chì được xác định theo ASTM D3363-05.

Xác định độ bền va đập: Độ bền va đập của mẫu được xác định bằng dụng cụ IMPACT TESTER,

model 304 của CHLB Đức theo tiêu chuẩn ISO 304 tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Xác định độ bền uốn: Độ bền uốn của mẫu được xác định bằng dụng cụ IIII-1 theo tiêu chuẩn GOST 6806-53.

Xác định độ bám dính: Độ bám dính của mẫu được xác định bằng dụng cụ Elcometer 1542 Cross Hatch Cutter (Anh) theo tiêu chuẩn ISO 2409 tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Xác định độ bóng: độ bóng của mẫu được xác định bằng dụng cụ PICOGLOSS 503 của CHLB Đức theo tiêu chuẩn ISO 2813 tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

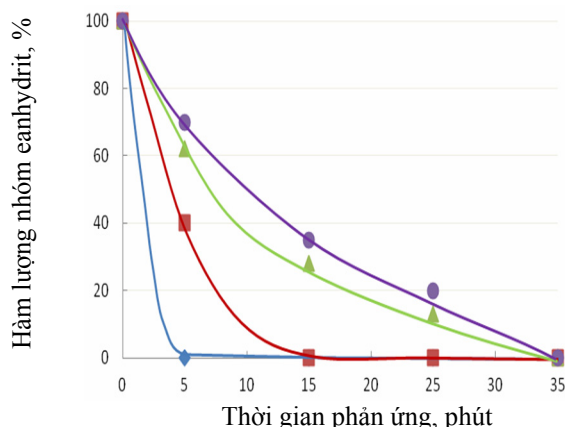
3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình khâu mạch của hệ nghiên cứu được thực hiện ở điều kiện tỷ lệ A/E = 1, hàm lượng ĐMBA là 2,31 % so với tổng lượng của EĐ và AP, nhiệt độ phản ứng là $140\text{ }^\circ\text{C}$, $120\text{ }^\circ\text{C}$, $100\text{ }^\circ\text{C}$, $80\text{ }^\circ\text{C}$.

Biến đổi của hàm lượng anhydrit trong quá trình khâu mạch được trình bày trên hình 1.

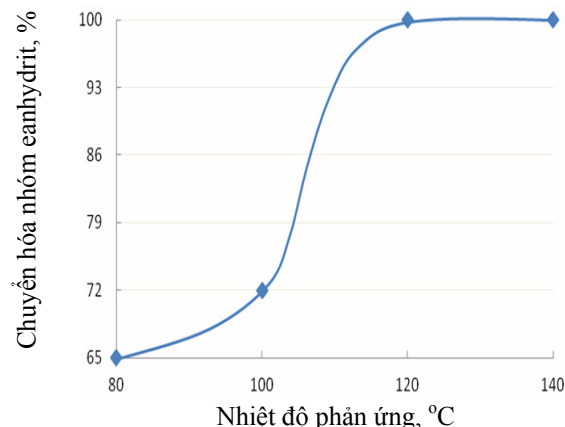
Từ hình 1a có thể thấy khi nhiệt độ tăng từ $80\text{ }^\circ\text{C}$ đến $140\text{ }^\circ\text{C}$, vận tốc chuyển hóa nhóm anhydrit tăng. Ở $80\text{ }^\circ\text{C}$ và $100\text{ }^\circ\text{C}$ sau 35 phút phản ứng nhóm anhydrit mới chuyển hóa hết. Ở $140\text{ }^\circ\text{C}$ chỉ sau 5 phút nhóm anhydrit đã chuyển hóa hết. Ở $120\text{ }^\circ\text{C}$ nhóm anhydrit chuyển hóa hoàn toàn sau 15 phút. Chuyển hóa nhóm anhydrit ở các nhiệt độ khác nhau sau 15 phút phản ứng được trình bày ở hình 1b.

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến biến đổi hàm lượng nhóm epoxy của EĐ trong quá trình khâu mạch được trình bày trên hình 2.

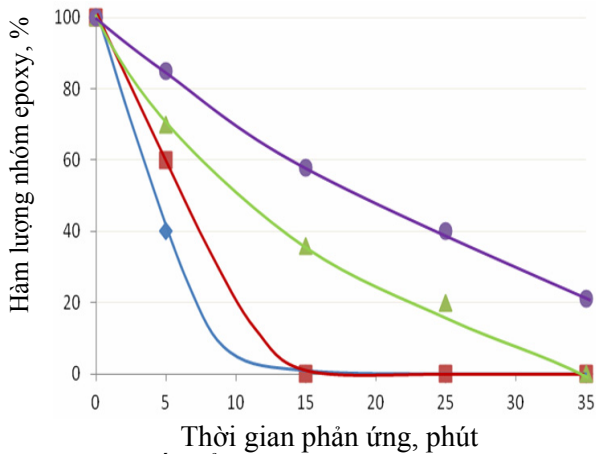


Hình 1a: Biến đổi hàm lượng nhóm anhydrit trong quá trình phản ứng. Nhiệt độ phản ứng ($^\circ\text{C}$):

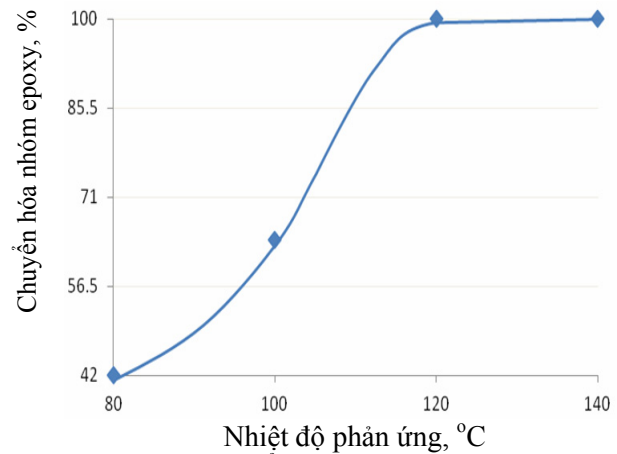
◆ 140; ■ 120; ▲ 100; ● 80



Hình 1b: Chuyển hóa nhóm anhydrit ở thời điểm 15 phút phản ứng



Hình 2a: Biến đổi hàm lượng nhóm epoxy trong quá trình phản ứng. Nhiệt độ phản ứng (°C):
◆ 140; ■ 120; ▲ 100; ● 80



Hình 2b: Chuyển hóa nhóm epoxy sau 15 phút phản ứng

Từ hình 2a có thể thấy khi tăng nhiệt độ, vận tốc chuyển hóa nhóm epoxy tăng. Khi tiến hành phản ứng ở 80 °C và 100 °C sau 75 phút nhóm epoxy mới chuyển hóa hết. Ở 140 °C sau 10 phút nhóm epoxy đã chuyển hóa gần hết. Khi tiến hành phản ứng ở 120 °C nhóm epoxy chuyển hóa hết sau 15 phút. Vận tốc chuyển hóa nhóm epoxy ở các nhiệt độ khác nhau sau 15 phút phản ứng được trình bày ở hình 2b.

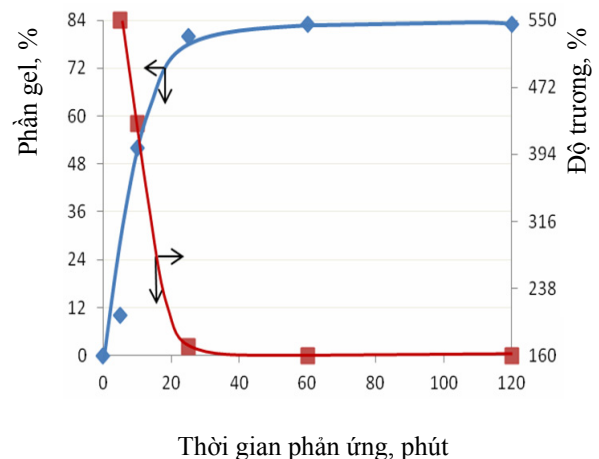
Từ hình 2a có thể thấy ở 120 °C và 140 °C, ở thời điểm 15 phút phản ứng, nhóm anhydrit đều đạt độ chuyển hóa 100 %. Từ hình 2b có thể thấy ở thời điểm 15 phút phản ứng, nhóm epoxy đạt các độ chuyển hóa là 100 %, 100 %, 65 %, 42 % tương ứng với nhiệt độ 140 °C, 120 °C, 100 °C, 80 °C. Ở 120 °C vận tốc phản ứng xảy ra vừa phải và dễ khống chế. Nhiệt độ này cũng không làm ảnh hưởng tới màu sắc của màng khâu mạch. Ở 140 °C phản ứng xảy ra quá nhanh, màng khâu mạch có sắc vàng. Vì vậy nhiệt độ phản ứng 120 °C được lựa chọn để nghiên cứu các tính chất của màng khâu mạch.

Trên cơ sở nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến phản ứng khâu mạch của hệ ED/AP/DMBA đã lựa chọn được điều kiện tiến hành phản ứng khâu mạch tối ưu là: tỷ lệ A/E = 1, hàm lượng DMBA là 2,31% so với tổng lượng ED và AP, nhiệt độ phản ứng 120°C. Điều kiện này được sử dụng để tạo màng khâu mạch trong phần nghiên cứu tính chất của màng.

3.2. Tính chất của màng khâu mạch

3.2.1. Biến đổi phần gel và độ trương

Kết quả nghiên cứu biến đổi phần gel và độ trương của màng nghiên cứu trong các điều kiện đã lựa chọn được trình bày trên hình 3.



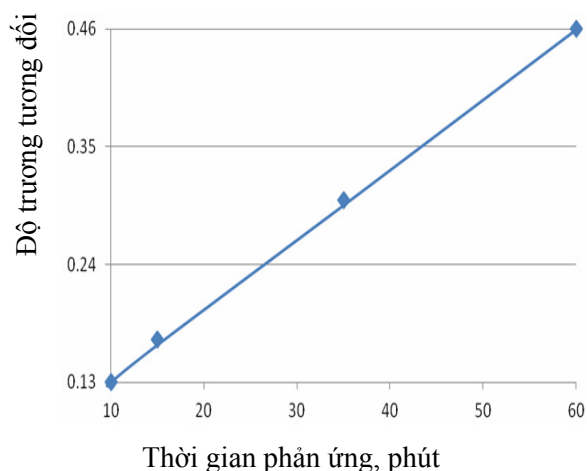
Hình 3: Biến đổi phần gel và độ trương của màng nghiên cứu trong quá trình phản ứng

Từ hình 3 có thể thấy trong 60 phút đầu phần gel tăng theo thời gian khâu mạch. Sau 5 phút, 25 phút và 60 phút khâu mạch phần gel có giá trị 10 %, 80 % và 83 %, sau đó ít thay đổi, đạt 84 % khi kéo dài thời gian phản ứng. Ở thời điểm 60 phút độ trương giảm còn 160 %, sau đó ít thay đổi. Rõ ràng nhóm epoxy và anhydrit đã chuyển hóa tạo mạng lưới polyme không gian ba chiều chặt chẽ. Màng nhựa ban đầu lỏng và dính. Sau 60 phút phản ứng màng đã trở lên rắn, đàn hồi và hầu như không tan.

3.2.2. Các tính chất cơ lý

- Độ cứng tương đối

Độ cứng tương đối của màng nghiên cứu tăng theo thời gian khâu mạch. Ở thời gian khâu mạch 10 phút, 15 phút, 35 phút, 60 phút độ cứng của màng khâu mạch lần lượt là 0,13; 0,15; 0,29; 0,46.



Hình 4: Biến đổi độ cứng tương đối của màng nghiên cứu trong quá trình phản ứng

Độ cứng tương đối của màng có thời gian khâu mạch lớn hơn 60 phút không đo được do bị trượt. Bằng phương pháp xác định độ cứng bút chì đã xác định được độ cứng ở thời điểm 60 phút khâu mạch là B, ở thời điểm 90 phút khâu mạch là HB. Sau đó độ cứng không thay đổi.

- Các tính chất cơ lý khác

Vì sau 90 phút khâu mạch độ cứng của các mẫu nghiên cứu đạt HB và hầu như không thay đổi nên thời gian khâu mạch 90 phút được lựa chọn để nghiên cứu các tính chất cơ lý tiếp theo.

Ở điều kiện tối ưu đã lựa chọn: tỷ lệ A/E = 1, hàm lượng DMBA là 2,31 % so với tổng lượng ED và AP, nhiệt độ phản ứng 120 °C, thời gian phản ứng 90 phút đã tạo được màng có các tính chất như sau: Độ bền va đập 200 kG.cm, độ bám dính điểm 0, độ bền uốn 1 mm, độ bóng của mẫu nghiên cứu ở góc đo 60° là 75 %.

Các kết quả thu được cho thấy phản ứng khâu mạch nhựa epoxy biến tính dầu đậu nành bằng dianhydrit piromelitic tạo nên màng phủ có chất lượng cao.

4. KẾT LUẬN

1. Từ các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến phản ứng khâu mạch đã lựa chọn được điều kiện tối ưu để thực hiện phản ứng là: nhiệt độ 120 °C, tỷ lệ A/E = 1, hàm lượng DMBA = 2,31 % tổng lượng của nhựa epoxy biến tính dầu đậu nành và dianhydrit piromelitic, thời gian khâu mạch 90

phút. Trong điều kiện tối ưu nêu trên, nhóm anhydrit và nhóm epoxy trong hệ phản ứng đã chuyển hóa hoàn toàn.

2. Màng khâu mạch ở điều kiện tối ưu nêu trên có các tính chất: Phần gel 84 %, độ trương 160 %, độ cứng HB, độ bền va đập 200 kG.cm, độ bền uốn 1mm, độ bóng ở góc đo 60° là 75 %, độ bám dính đạt điểm 0.

3. Màng khâu mạch thu được với các chỉ tiêu kỹ thuật nêu trên có thể sử dụng làm vật liệu bảo vệ, trang trí chất lượng cao.

Lời cảm ơn: Các tác giả chân thành cảm ơn 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. Lê Xuân Hiền, Nguyễn Thị Việt Triều, Phạm Thị Hồng, Nguyễn Thiên Vương. *Nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng dầu trẩu đến tính chất của lớp phủ trên cơ sở nhựa epoxy biến tính*, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, **38(3B)**, 70-75 (2000).
3. Lê Xuân Hiền, Nguyễn Thị Việt Triều, Phạm Thị Hồng, Nguyễn Thiên Vương. *Nghiên cứu tính chất nhiệt của lớp phủ trên cơ sở nhựa epoxy biến tính dầu trẩu*, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, **38(3B)**, 75-78 (2000).
4. Lê Xuân Hiền, Nguyễn Thị Việt Triều, Vũ Minh Hoàng. *Nghiên cứu phản ứng khâu mạch và tính chất của một số hệ trên cơ sở nhựa epoxy biến tính dầu thực vật. I. Ảnh hưởng của cấu tạo hóa học dầu thực vật đến phản ứng khâu mạch quang hóa*, Tạp chí Hóa học, **47(4)**, 427-433 (2009).
5. Lê Xuân Hiền, Nguyễn Thị Việt Triều, Vũ Minh Hoàng, Hoàng Thị Thục. *Nghiên cứu quá trình khâu mạch nhiệt của hệ đóng rắn trên cơ sở nhựa epoxy biến tính dầu trẩu và anhydric maleic*, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, **47(1)**, 107-114 (2009).
6. Lê Xuân Hiền, Nguyễn Thị Việt Triều, Vũ Minh Hoàng, Đào Phi Hùng. *Nghiên cứu đóng rắn nhựa epoxy biến tính dầu trẩu bằng 1,3-phenylen diamin*, Tạp chí Hóa học, **50(2)**, 253-257 (2012).
7. Lê Xuân Hiền, Đỗ Thị Ngọc Mai. *Nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ các hợp phần đến phản ứng khâu mạch của nhựa epoxy biến tính dầu đậu nành bằng dianhydrit piromelitic*, Tạp chí Hóa học, **52(1)**, 107-111 (2014).

Liên hệ: **Lê Xuân Hiền**

Viện Kỹ thuật nhiệt đới,
Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội
Email: hien-vktnđ@hn.vnn.vn.

