

# NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA TỶ LỆ CÁC HỢP PHẦN ĐẾN PHẢN ỨNG KHÂU MẠCH NHỰA EPOXY BIẾN TÍNH DẦU ĐẬU NÀNH BẰNG DIANHYDRIT PIROMELITIC

Lê Xuân Hiền\*, Đỗ Thị Ngọc Mai

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

Đền Tòa soạn 23-10-2013

## Abstract

The influence of the content of epoxy resin modified by soyabean oil (ESO), dianhydrite piromelitic (DAP) and dimethylbenzylamine (DMBA) on the crosslinking reaction of ESO by DAP 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 have been totally converted, led to formation of a cured coating with gel fraction 84 %, swelling degree 160 %.

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

## 1. MỞ ĐẦU

Nhựa epoxy biến tính dầu thực vật do Viện Kỹ thuật nhiệt đới chế tạo có nhiều nhóm định chức như nhóm epoxy, nhóm hydroxyl, liên kết đôi nên có thể biến đổi, khâu mạch bằng nhiều phương pháp khác nhau, tạo các sản phẩm đóng rắn đa dạng, đáp ứng nhiều yêu cầu của thực tiễn [1-6].

Bài báo này trình bày một số kết quả nghiên cứu phản ứng khâu mạch nhựa epoxy biến tính dầu đậu nành bằng dianhydrit piromelitic.

## 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, etyl metyl xeton 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), epoxy (E) và hàm lượng DMBA (%) so với tổng khối lượng của EĐ và AP khác nhau (bảng 1).

Bảng 1: Tỷ lệ thành phần của các mẫu nghiên cứu

Số mẫu	AP, mol	Epoxy, mol	DMBA, %
Mẫu 1	0,50	1	0
Mẫu 2	0,75	1	1,50
Mẫu 3	1,00	1	2,31
Mẫu 4	1,30	1	3,50
Mẫu 5	1,60	1	5,00

### 2.3. Khâu mạch

Hệ khâu mạch nghiên cứu được tạo màng dày 20 µm trên viên KBr, sấy ở nhiệt độ 120 °C trong tủ sấy. Sau những khoảng thời gian nhất định lấy mẫu phân tích hồng ngoại, xác định phần gel, độ trương.

### 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  $2929\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động hóa trị của CH, không thay đổi trong quá trình phản ứng.

#### 2.4.2. Xác định phân gel, độ trương

Mẫu khối lượng  $m_1$  sau khi sấy được ngâm ngay vào cốc đựng hỗn hợp dung môi axeton và etyl metyl 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:

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

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

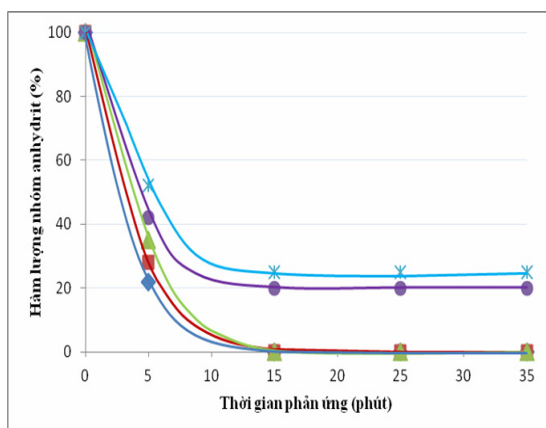
Trong đó:

- +  $m_1$ : 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).

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

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

#### 3.1. Nghiên cứu phổ hồng ngoại của hệ khâu mạch trên cơ sở nhựa epoxy biến tính dầu đậu và dianhidrit piromelitic trước và sau khi khâu mạch



Hình 1a: Biến đổi hàm lượng nhóm anhydrit trong quá trình phản ứng

Tỉ lệ (mol) A/E: ◆0,5; ■0,75; ▲1,0; ●1,3; ✱1,6

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 tại  $2929\text{ cm}^{-1}$  cũng như cường độ của nó hầu như không thay đổi. Các hấp thụ đặc trưng cho nhóm epoxy tại  $915\text{ cm}^{-1}$  và cho nhóm anhydrit của AP tại  $1853$  giảm rất mạnh sau khi khâu mạch. Vì vậy, trong nghiên cứu đã khảo sát sự thay đổi cường độ của các hấp thụ này bằng phương pháp nội chuẩn theo hấp thụ đặc trưng của dao động tại vùng  $2929\text{ cm}^{-1}$ .

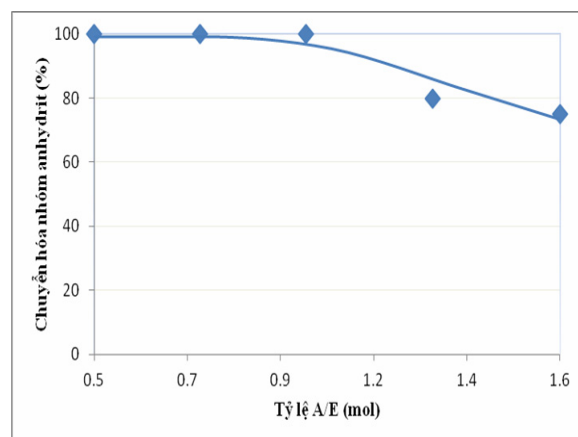
#### 3.2. Nghiên cứu biến đổi các nhóm định chức trong quá trình khâu mạch của hệ khâu mạch trên cơ sở nhựa epoxy biến tính dầu đậu và dianhidrit piromelitic

Quá trình khâu mạch của hệ ED/AP/DMBA chịu ảnh hưởng của nhiều yếu tố như bản chất hóa học và hàm lượng của các hợp phần, nhiệt độ, thời gian khâu mạch v.v.. Công trình này trình bày một số kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ mol A/E, hàm lượng DMBA đến biến đổi nhóm định chức trong quá trình khâu mạch ở  $120\text{ }^\circ\text{C}$ .

##### 3.2.1. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol A/E

Ảnh hưởng của tỷ lệ mol A/E đến quá trình khâu mạch của hệ nghiên cứu được thực hiện ở hàm lượng DMBA 2,31% so với tổng lượng của ED và AP, tỷ lệ A/E bằng 0,5; 0,75; 1; 1,3; 1,6.

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

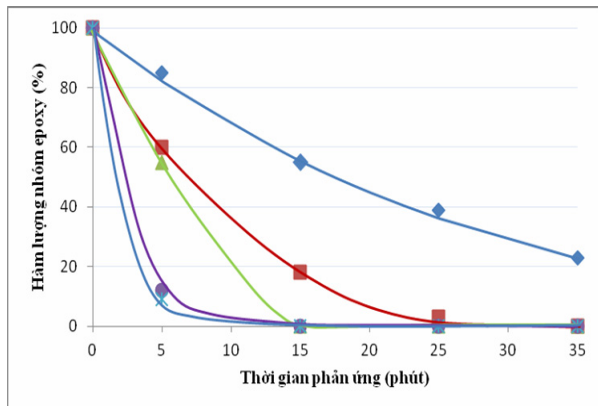


Hình 1b: Chuyển hóa nhóm anhydrit ở thời điểm 15 phút phản ứng

Từ hình 1a có thể thấy khi tăng hàm lượng chất đóng rắn AP trong hệ, sự chuyển hóa nhóm anhydrit chậm dần. Với mẫu có tỷ lệ A/E = 0,5; 0,75; 1 chỉ sau 15 phút phản ứng nhóm anhydrit đã chuyển hóa hết. Với mẫu có tỷ lệ A/E = 1,3 sau 150 phút phản ứng nhóm anhydrit mới chuyển hóa gần như hoàn

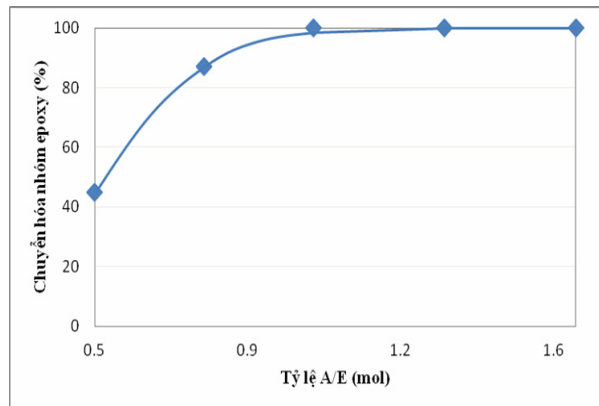
toàn. Mẫu có tỷ lệ A/E = 1,6 hàm lượng nhóm anhydrit dư đến 9 % sau 375 phút phản ứng.

Độ chuyển hóa nhóm anhydrit của các mẫu có tỷ lệ mol A/E khác nhau ở thời điểm 15 phút phản ứng được trình bày ở hình 1b.



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

Tỷ lệ (mol) A/E: ◆0,5; ■0,75; ▲1,0; ●1,3; ✱1,6



Hình 2b: Chuyển hóa nhóm epoxy ở thời điểm 15 phút phản ứng

Ảnh hưởng của tỷ lệ mol A/E trong hệ khâu mạch đến biến đổi hàm lượng nhóm epoxy trong quá trình khâu mạch được trình bày trên hình 2.

Từ hình 2 có thể thấy khi tỷ lệ mol A/E thay đổi từ 0,5 đến 1,6, hàm lượng nhóm epoxy giảm nhanh trong khoảng 5-15 phút đầu. Sau đó chuyển hóa nhóm epoxy chậm dần. Ở thời điểm 15 phút phản ứng, hàm lượng nhóm epoxy của các mẫu có tỷ lệ mol A/E = 0,5; 0,75; 1; 1,3, 1,6 đạt các độ chuyển hóa tương ứng 45; 82; 100; 100 và 100%. Ở mẫu có tỷ lệ A/E = 1 nhóm epoxy chuyển hóa một cách từ từ và sau 15 phút phản ứng chuyển hóa được 100 %.

Các kết quả thu được có thể giải thích như sau: Ở giai đoạn đầu mạng polyme ba chiều chưa đan kết dày đặc nên các trung tâm phản ứng trong hệ linh động, dễ tham gia phản ứng. Vì vậy vận tốc phản ứng khâu mạch cao, hàm lượng nhóm epoxy và anhydrit giảm nhanh chóng. Ở giai đoạn tiếp theo mạng lưới polyme ba chiều đã hình thành khá dày đặc làm giảm sự linh động của các trung tâm phản ứng khâu mạch nhiệt. Ngoài ra hàm lượng nhóm epoxy còn ít nên sự va chạm để dẫn đến phản ứng cũng khó khăn hơn.

Như vậy khi tăng tỷ lệ A/E từ 0,5 đến 1,6 vận tốc chuyển hóa nhóm anhydrit giảm, vận tốc chuyển hóa nhóm epoxy tăng. Chỉ ở tỷ lệ A/E = 1 sau 15 phút phản ứng cả hai nhóm anhydrit và epoxy chuyển hóa gần như hoàn toàn. Vì vậy, tỷ lệ A/E = 1 được lựa chọn cho phần nghiên cứu tiếp theo.

### 3.2.2. Ảnh hưởng của hàm lượng chất xúc tiến DMBA

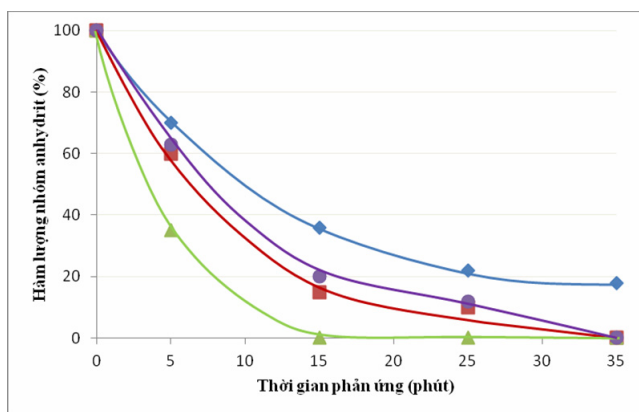
Ảnh hưởng của hàm lượng DMBA đến quá trình khâu mạch của hệ nghiên cứu được thực hiện ở 120 °C, tỷ lệ A/E = 1, hàm lượng DMBA là 0, 1,5, 2,31 và 3,5 %.

Biến đổi của hàm lượng anhydrit trong quá trình khâu mạch được trình bày trên hình 3.

Từ hình 3a có thể thấy hàm lượng DMBA tăng làm tăng vận tốc chuyển hóa nhóm anhydrit. Khi trong hệ không có xúc tác thì sau 375 phút phản ứng AP vẫn còn 7 % chưa chuyển hóa hết. Khi hàm lượng xúc tác trong hệ là 1,5 % và 3,5 %, sau 35 phút phản ứng AP đã chuyển hóa hoàn toàn. Khi hàm lượng xúc tác trong hệ là 2,31 %, sau 15 phút phản ứng AP đã chuyển hóa hết. Vận tốc chuyển hóa nhóm anhydrit của các mẫu có hàm lượng xúc tác khác nhau sau 15 phút phản ứng được trình bày ở hình 3b.

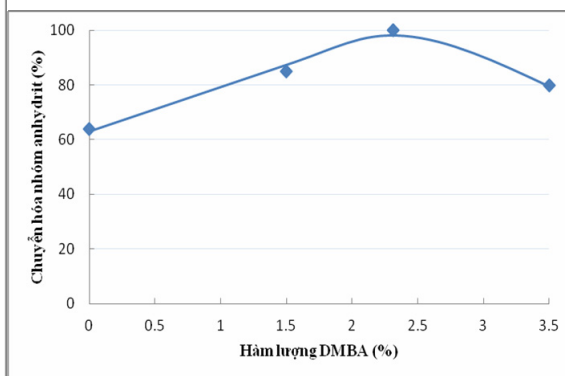
Từ hình 4a có thể thấy khi hàm lượng xúc tác tăng từ 0 % đến 3,5 %, ở thời điểm 15 phút phản ứng, độ chuyển hóa nhóm epoxy đạt các giá trị 40 %, 80 %, 100 %, 93 % tương ứng với hàm lượng xúc tác là 0 %, 1,5 %, 2,31 %, 3,5 %. Sau đó chuyển hóa nhóm epoxy chậm dần. Với mẫu không có xúc tác vận tốc chuyển hóa nhóm epoxy ít thay đổi trong quá trình phản ứng và sau 375 phút phản ứng vẫn còn 12% nhóm epoxy chưa chuyển hóa hết. Độ chuyển hóa nhóm epoxy của các mẫu có hàm lượng

xúc tác khác nhau sau 15 phút phản ứng được trình bày ở hình 4b.

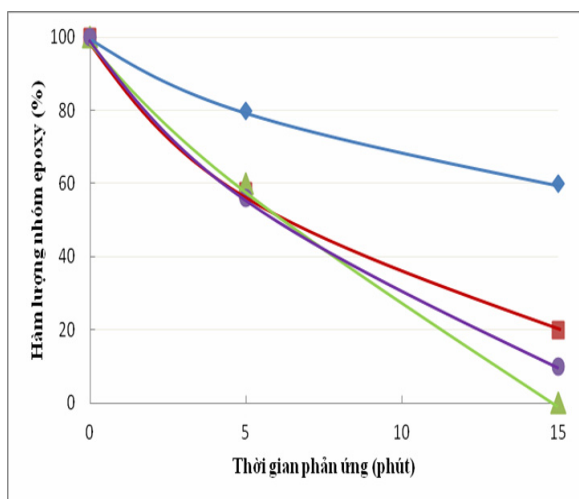


Hình 3a: Biến đổi hàm lượng nhóm anhydrit trong quá trình phản ứng

Hàm lượng DMBA (%): ◆0; ■1,5; ▲2,31; ●3,5

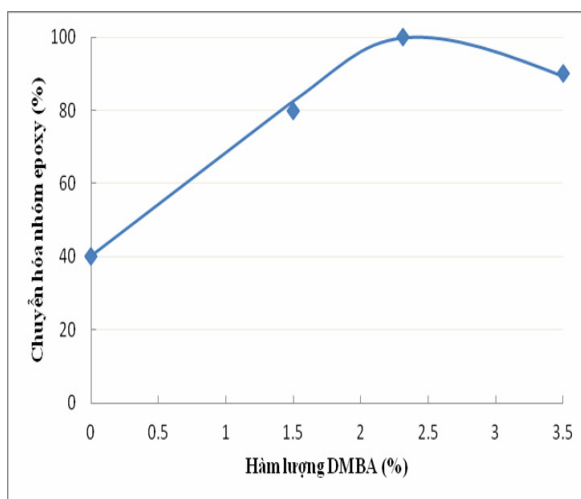


Hình 3b: Chuyển hóa nhóm anhydrit ở thời điểm 15 phút phản ứng



Hình 4a: Biến đổi nhóm epoxy trong quá trình phản ứng

Hàm lượng DMBA (%): ◆0; ■1,5; ▲2,31; ●3,5



Hình 4b: Chuyển hóa nhóm epoxy sau 15 phút phản ứng

Từ hình 3b và 4b có thể thấy khi hàm lượng DMBA trong hệ là 2,31 %, chuyển hóa nhóm epoxy và anhydrit đạt tới 100 % sau 15 phút phản ứng. Tiếp tục tăng hàm lượng DMBA làm giảm nhẹ chuyển hóa của các nhóm định chức này. Vì vậy hàm lượng xúc tác 2,31 % được lựa chọn để tiếp tục nghiên cứu phản ứng khâu mạch. Phần gel và độ trương của màng khâu mạch trong điều kiện: Nhiệt độ 120 °C, tỷ lệ A/E = 1, hàm lượng DMBA = 2,31% tổng lượng của nhựa epoxy biến tính dầu đậu và dianhydrit piromelitic, thời gian khâu mạch 90 phút đạt tương ứng 85 % và 160 %.

#### 4. KẾT LUẬN

1. Qua nghiên cứu phổ hồng ngoại của hệ khâu mạch trên cơ sở nhựa epoxy biến tính dầu đậu nành và dianhydrit piromelitic trước và sau khi khâu mạch đã lựa chọn được các hấp thụ đặc trưng cho nhóm anhydrit và nhóm epoxy tại 1853 và 915  $\text{cm}^{-1}$  để xác định biến đổi của các nhóm định chức này trong quá trình khâu mạch, nội chuẩn theo hấp thụ của liên kết CH tại 2929  $\text{cm}^{-1}$  không thay đổi trong quá trình phản ứng.

2. Từ các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ mol anhydrit/epoxy, hàm lượng N,N-dimetyl benzyl amin 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 ĐMBA = 2,31 % tổng lượng của nhựa epoxy biến tính dầu đậu nành và dianhydrit piromelitic, thời gian khô mạch 90 phút. Trong điều kiện tối ưu nêu trên, nhóm anhydrit và nhóm epoxy trong hệ phản ứng đã chuyển hóa hoàn toàn, phần gel và độ trương của màng khô mạch đạt tương ứng 85 % và 160 %.

**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 khô 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 khô 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 Thực. *Nghiên cứu quá trình khô 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).

**Liên hệ: Lê Xuân Hiền**

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