

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA TỈ LỆ CÁC HỢP PHẦN ĐẾN PHẢN ỨNG KHÂU MẠCH NHỰA EPOXY BIẾN TÍNH DẦU VE BẰNG POLYETYLEN POLYAMIN

Đỗ Minh Thành^{1,*}, Lê Xuân Hiền¹, Nguyễn Tiến Dũng²

¹*Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm KHCVN, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội*

²*Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, 136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội*

*Email: thanhnaui.vn@gmail.com

Đến Tòa soạn: Chấp nhận đăng:

TÓM TẮT

Đã nghiên cứu ảnh hưởng của tỉ lệ nhựa epoxy biến tính dầu ve (EDV), polyetylen polyamin (PEPA) tới phản ứng khâu mạch EDV bằng PEPA ở nhiệt độ thường và xác định được điều kiện khâu mạch thích hợp ở tỉ lệ khối lượng của PEPA/EDV = 0,3, tạo màng khâu mạch có độ cứng tương đối 0,25; phần gel 83,3 %; độ trương 176,2 %, độ bền va đập 200 kG.cm, độ bền uốn 1 mm, độ bám dính điểm 0.

Từ khóa: *nhựa epoxy, dầu ve, polyetylen polyamin, đóng rắn.*

1. MỞ ĐẦU

Nhờ có nhóm epoxy, hydroxyl, liên kết đôi nên nhựa epoxy biến tính dầu thực vật có thể biến đổi, đóng rắn bằng nhiều phương pháp khác nhau [1 - 11]. Các kết quả nghiên cứu trước đây của Phòng Vật liệu cao su và dầu nhựa thiên nhiên, Viện Kỹ thuật nhiệt đới [1, 5 - 7] cho thấy hệ khâu mạch trên cơ sở nhựa epoxy biến tính dầu trẩu và polyetylen polyamin (PEPA) đóng rắn ở nhiệt độ thường có các tính chất tốt. Theo hướng này PEPA đã được sử dụng để đóng rắn một số nhựa epoxy biến tính các dầu khác nhau. Bài báo này trình bày các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng polyetylen polyamin đến quá trình khâu mạch nhựa epoxy biến tính dầu ve (EDV) ở nhiệt độ thường.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu, hóa chất

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

Polyetylen polyamin (PEPA) loại P của hãng Aldrich, CHLB Đức, có công thức cấu tạo như sau:



Dung môi HT-92 được pha chế tại phòng Vật liệu cao su và dầu nhựa thiên nhiên, Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.2. Tạo hệ khâu mạch

Các hệ khâu mạch nghiên cứu được tạo bằng cách trộn đều nhựa epoxy biến tính dầu ve và polyetylen polyamin trong dung môi HT-92 theo tỉ lệ khối lượng được trình bày trong Bảng 1.

Bảng 1. Tỉ lệ theo khối lượng của các mẫu nghiên cứu.

Số mẫu	EDV	PEPA
1	100	10
2	100	20
3	100	30
4	100	40

2.3. Các phương pháp phân tích, thử nghiệm

Màng khâu mạch 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 bám dính; trên tấm đồng để xác định độ bền uốn.

2.3.1. Phân tích hồng ngoại

Sự biến đổi các nhóm định chức trong quá trình khâu mạch được xác định bằng phổ hồng ngoại, trên máy FTIR, 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 của nhóm CH no tại 2929 cm^{-1} , không thay đổi trong quá trình khâu mạch.

2.3.2. Xác định phần gel, độ trương

Mẫu khối lượng m_1 được ngâm vào cốc đựng dung môi HT-92 trong 24 giờ. Lấy mẫu ra cân được khối lượng m_2 , sấy khô trong tủ sấy ở 50°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 sau 24 giờ ngâm trong dung môi (g).
- + m_3 : khối lượng còn lại của mẫu m_2 sau khi sấy khô (g).

2.3.3. Xác định độ cứng tương đối

Độ cứng tương đối của mẫu được xác định bằng dụng cụ PENDULUM DAMPING TESTER model 300 của CHLB Đức theo tiêu chuẩn ISO 1522 tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.3.4. Độ bền va đập

Được xác định bằng dụng cụ IMPACT TESTER, model 304 của CHLB Đức theo tiêu chuẩn ISO 6272 tại Viện KTND, Viện HLKH&CNVN.

2.3.5. Độ bám dính

Được xác định bằng dụng cụ Elcometer Cross Hach Cutter của Anh, theo tiêu chuẩn ISO 2409 tại Viện KTND, Viện HLKH&CNVN.

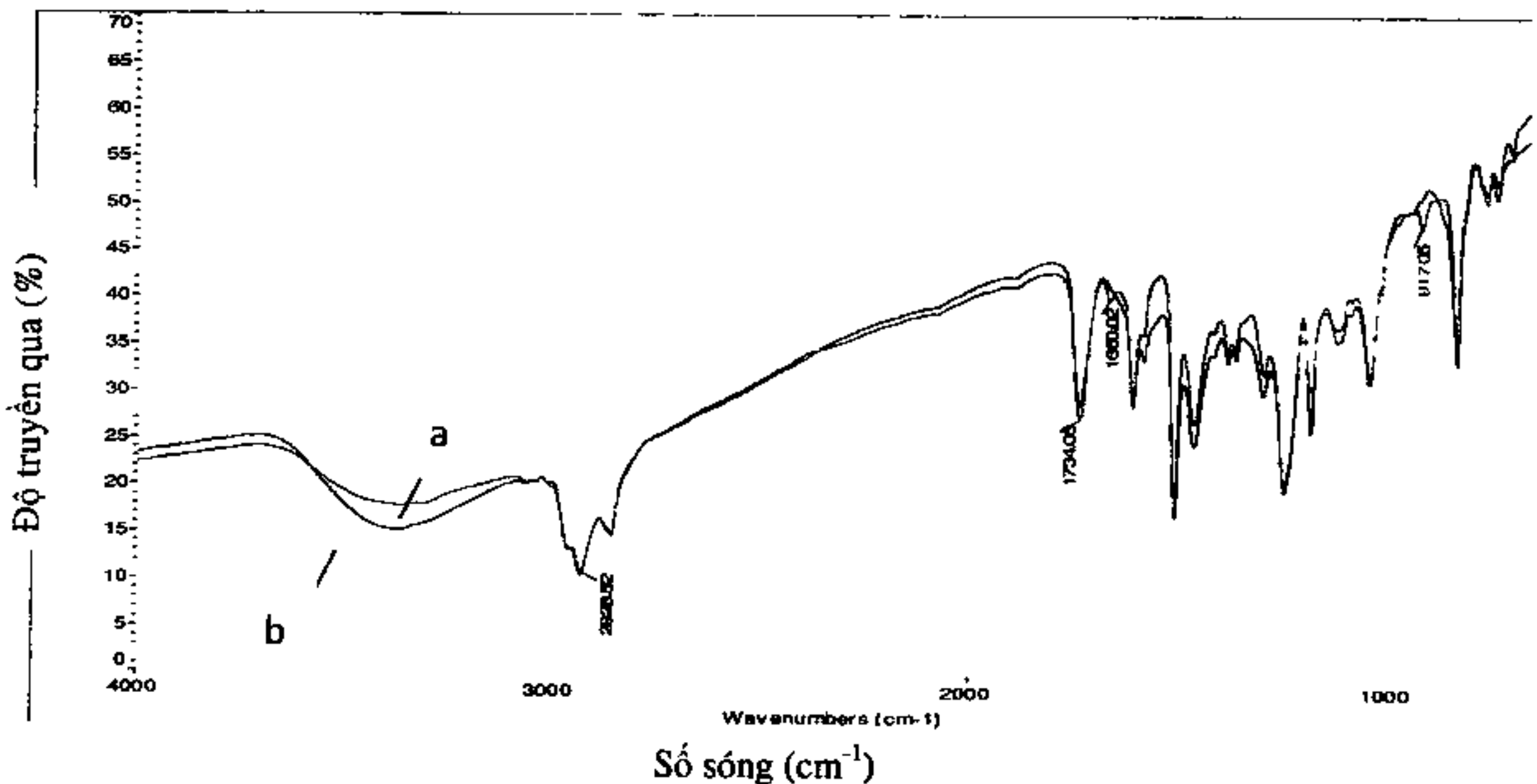
2.3.6. Độ bền uốn

Được xác định bằng dụng cụ III Γ – 1 theo tiêu chuẩn Γ OCT 6806 – 53.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu khâu mạch ở nhiệt độ thường

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



Hình 1. Phổ hồng ngoại của hệ khâu mạch PEPA/EDV = 0,3 trước (a) và sau 270 phút đóng rắn (b).

3.1.1. Phổ hồng ngoại của hệ khâu mạch trên cơ sở nhựa epoxy biến tính dầu ve và polyetylen polyamin trước và sau khi khâu mạch

Phổ hồng ngoại của hệ PEPA/EDV = 0,3 trước và sau khi khâu mạch bằng polyetylen polyamin ở nhiệt độ thường được trình bày ở Hình 1.

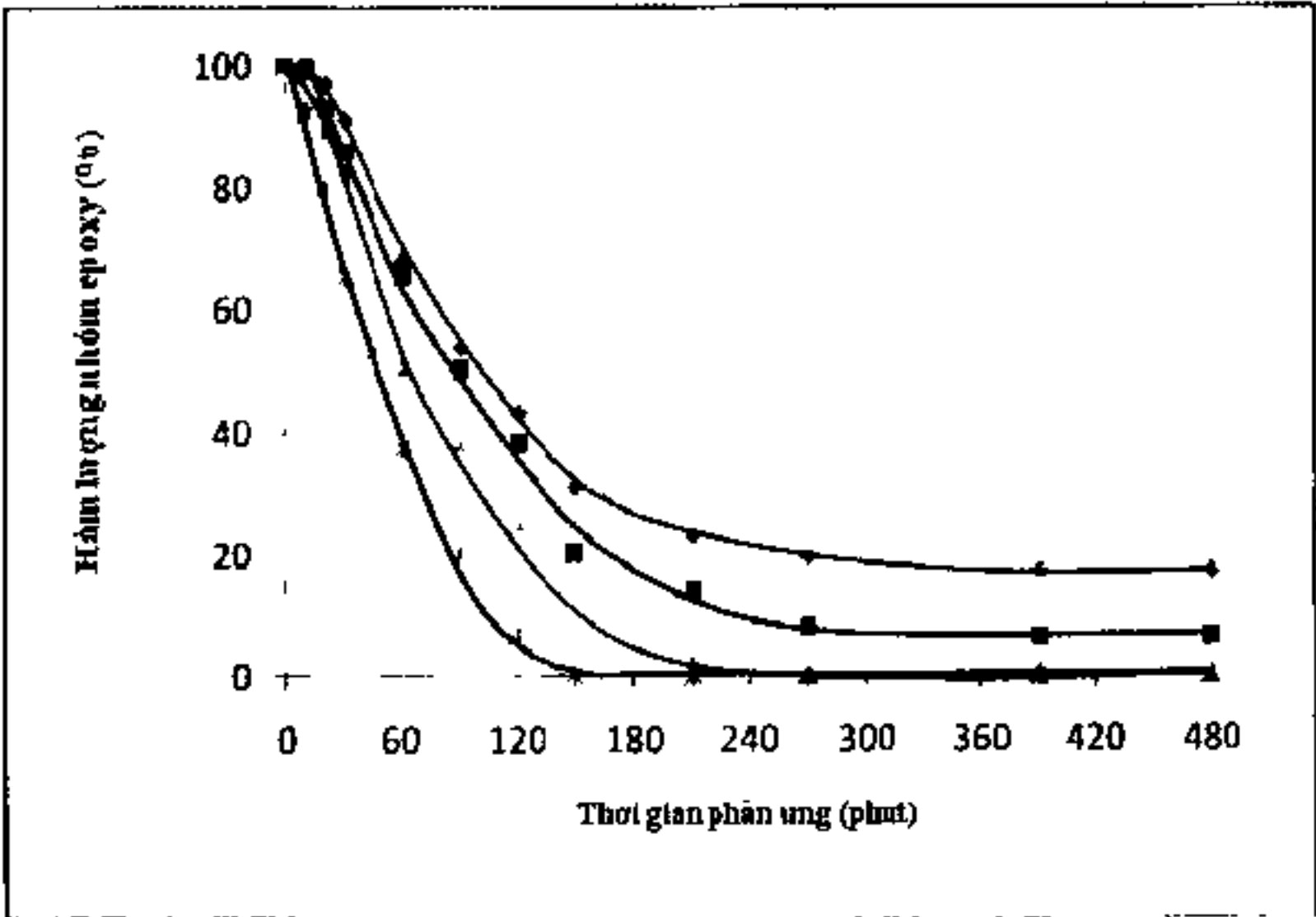
Bảng 2. Biến đổi các hấp thụ đặc trưng cho các nhóm định chức của hệ khâu mạch trên phổ hồng ngoại trong quá trình khâu mạch.

TT	Số sóng (cm ⁻¹)	Dao động đặc trưng	Nhận xét sự biến đổi
1	3364	Dao động hóa trị của liên kết O – H	Tăng lên
2	2929	Dao động hóa trị đối xứng và bất đối xứng của CH trong – CH ₂ - và –CH ₃	Không thay đổi
3	1734	Dao động hóa trị của C = O trong EDV	Không thay đổi
4	1370	Dao động biến dạng đối xứng của –CH ₃	Không thay đổi
5	917	Dao động đặc trưng của nhóm epoxy trong EDV	Giảm mạnh

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 no tại 2929 cm⁻¹ cũng như cường độ của nó hầu như không thay đổi. Các hấp thụ đặc trưng cho nhóm epoxy tại 917 cm⁻¹ giảm rất mạnh sau khi khâu mạch. Vì vậy, trong nghiên cứu đã khảo sát biến đổi của nhóm này bằng phương pháp nội chuẩn theo hấp thụ đặc trưng của CH no tại vùng 2929 cm⁻¹.

3.1.2. Biến đổi nhóm epoxy trong quá trình khâu mạch

Ảnh hưởng của tỉ lệ khối lượng PEPA/EDV đến chuyển hóa nhóm epoxy trong quá trình phản ứng được trình bày trên Hình 2.

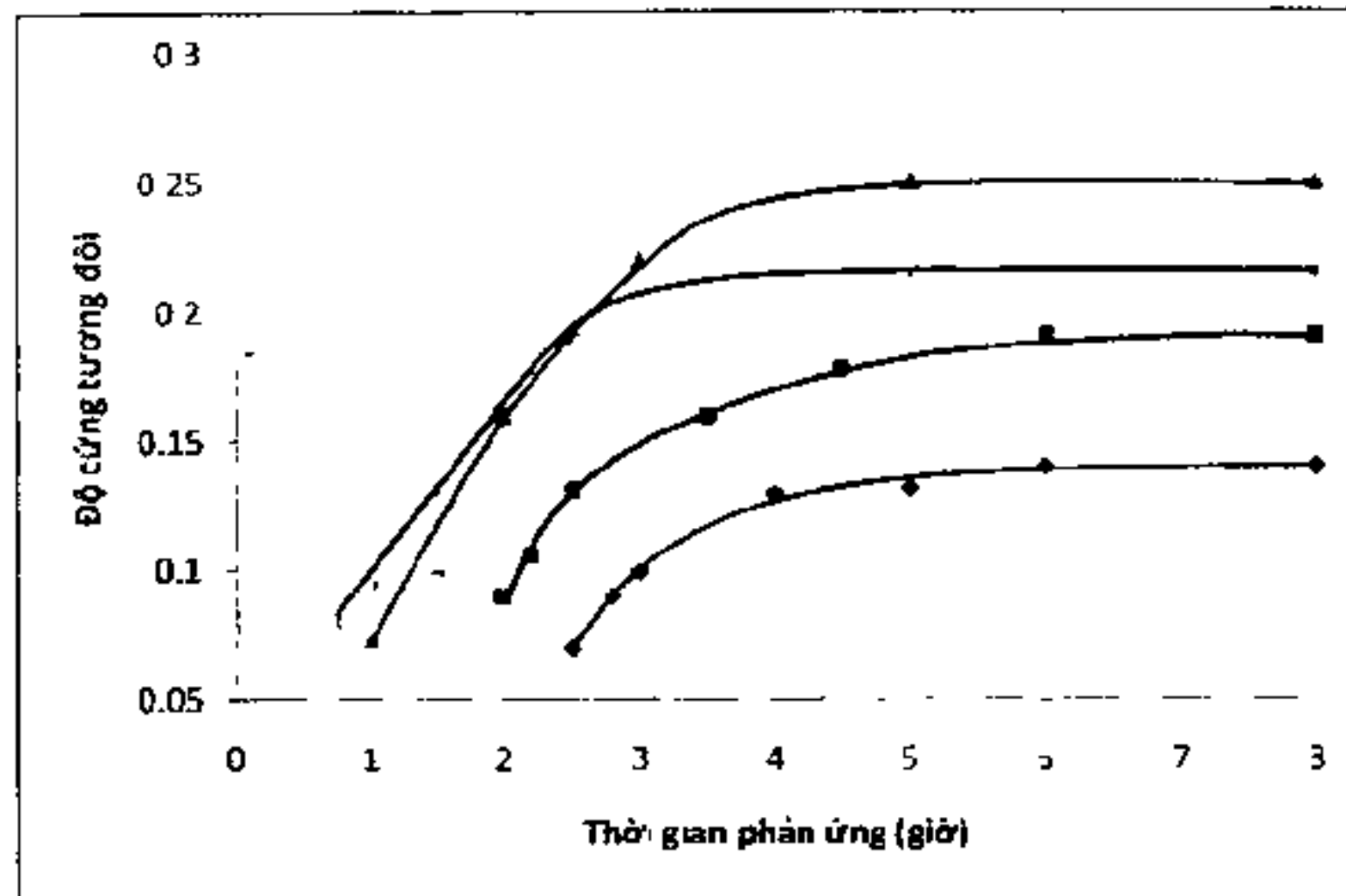


Hình 2. Biến đổi hàm lượng nhóm epoxy trong quá trình đóng rắn.
Tỉ lệ (khối lượng) PEPA/EDV: ◆ 0,1; ■ 0,2; ▲ 0,3; *0,4.

Từ Hình 2 có thể thấy khi tăng hàm lượng chất đóng rắn PEPA trong hệ, vận tốc chuyển hóa nhóm epoxy tăng. Với mẫu có tỉ lệ PEPA/EDV = 0,1; 0,2 sau 480 phút phản ứng nhóm epoxy vẫn chưa chuyển hóa hết, mẫu có tỉ lệ PEPA/EDV = 0,1 còn dư 17 % nhóm epoxy sau 480 phút phản ứng. Mẫu có tỉ lệ PEPA/EDV = 0,3 sau 270 phút phản ứng nhóm epoxy chuyển hóa hoàn toàn, mẫu có tỉ lệ PEPA/EDV = 0,4 chỉ sau 150 phút phản ứng nhóm epoxy đã chuyển hóa hầu như hoàn toàn.

3.1.3. Độ cứng tương đối

Biến đổi độ cứng tương đối của hệ PEPA/EDV với các tỉ lệ PEPA/EDV khác nhau trong quá trình đóng rắn được trình bày trên Hình 3.



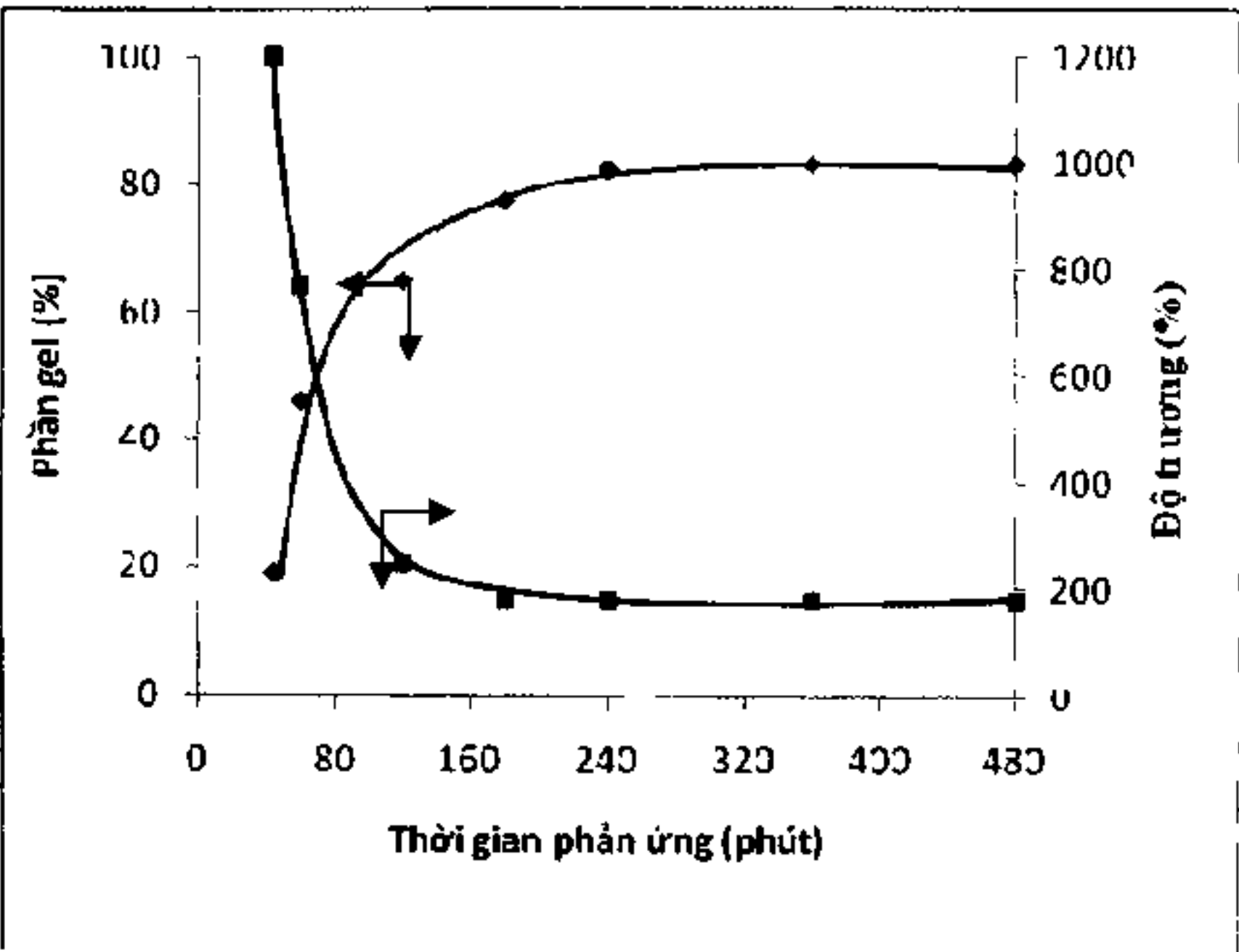
Hình 3. Biến đổi độ cứng tương đối của hệ EDV/PEPA trong quá trình đóng rắn.

Tỉ lệ (khối lượng) PEPA/EDV: ◆ 0,1; ■ 0,2; ▲ 0,3; * 0,4.

Từ Hình 3 có thể thấy kết quả xác định độ cứng tương đối tương ứng với kết quả biến đổi nhóm epoxy trình bày trên hình 2. Khi tăng hàm lượng PEPA, trong 2,5 giờ đầu vận tốc phản ứng và tốc độ tăng độ cứng tương đối của màng phủ đều tăng. Tuy nhiên, sau 2,5 giờ độ cứng tương đối của hệ PEPA/EDV = 0,4 không tăng nữa, trong khi độ cứng tương đối của hệ PEPA/EDV = 0,3 vẫn tiếp tục tăng, đạt giá trị cao nhất và không thay đổi sau 4,5 giờ phản ứng. Điều này có thể giải thích là ở tỉ lệ PEPA/EDV = 0,4 đã dư amin. Vì thế sau 2,5 giờ phản ứng các nhóm epoxy đã hết, các đầu mạch phát triển đều là nhóm amin, hệ không thể tiếp tục khâu mạch được nữa, do đó độ cứng không tăng. Như vậy, khi nhóm epoxy trong hệ hết, không còn phản ứng khâu mạch. Kết quả xác định phần gel của hệ PEPA/EDV = 0,3 (Hình 4) sẽ khẳng định thêm điều này.

3.1.4. Biến đổi phần gel, độ trương

Kết quả xác định biến đổi phần gel, độ trương của hệ PEPA/EDV = 0,3 theo thời gian đóng rắn được trình bày trên Hình 4.



Hình 4. Biến đổi phần gel, độ tương của hệ PEPA/EDV = 0,3 theo thời gian.

Từ Hình 4 có thể thấy trong 270 phút đầu phần gel tăng theo thời gian khâu mạch. Sau 45 phút, 60 phút, 120 phút, 180 phút và 270 phút phần gel có các giá trị tương ứng là 19 %, 46.2 %, 65 %, 75,5 % và 83 %. Sau đó phần gel hầu như không đổi khi kéo dài thời gian phản ứng. Ở thời gian 270 phút, độ tương giảm xuống còn 176,2 %, sau đó hầu như không đổi. Kết quả xác định phần gel, độ tương trên Hình 4 phù hợp với sự biến đổi nhóm epoxy trên Hình 2, độ cứng tương đối trên Hình 3. Sau 270 phút nhóm epoxy chuyển hóa hết, độ cứng tương đối, phần gel, độ tương cũng không thay đổi khi kéo dài thời gian phản ứng. Vì vậy, đã tiến hành xác định phần gel của các mẫu có tỉ lệ PEPA/EDV khác nhau tại thời điểm nhóm epoxy chuyển hóa hết (Bảng 3).

Bảng 3. Phần gel của các hệ có tỉ lệ PEPA/EDV khác nhau sau khi đóng rắn ở nhiệt độ thường.

Tỉ lệ (khối lượng) PEPA/EDV	Thời gian (phút)	Phần gel (%)
0,1	390	68,2
0,2	300	74,6
0,3	270	83,3
0,4	180	76,3

Từ Bảng 3 có thể thấy mẫu với hàm lượng PEPA/EDV = 0,3 sau khi đóng rắn có phần gel cao nhất, đạt 83,3 %. Mẫu này cũng có độ cứng tương đối cao nhất, đạt 0,25. Màng nhựa ban đầu lỏng, dính, sau khoảng 270 phút phản ứng đã trở nên rắn, dính và hầu như không tan.

3.1.5. Một số tính chất cơ lý khác

Như vậy tỉ lệ PEPA/EDV = 0,3 được lựa chọn là tỉ lệ thích hợp dùng để xác định một số tính chất cơ lý. Sau 270 phút đóng rắn ở nhiệt độ thường màng phủ có các tính chất:

Độ bền va đập: 200 kG.cm.

Độ bám dính: Điểm 0.

Độ bền uốn: 1 mm.

4. KẾT LUẬN

Qua nghiên cứu phổ hồng ngoại của hệ khâu mạch trên cơ sở nhựa epoxy biến tính dầu ve và polyetylen polyamin trước và sau khi khâu mạch đã lựa chọn được các hấp thụ đặc trưng cho nhóm epoxy tại 917 để xác định biến đổi của nhóm định chức này trong quá trình khâu mạch, nội chuẩn theo hấp thụ của liên kết CH no tại 2929 cm^{-1} không thay đổi trong quá trình phản ứng.

Các kết quả nghiên cứu biến đổi nhóm epoxy, phần gel, độ trương và độ cứng tương đối của hệ PEPA/EDV đã cho thấy tỉ lệ PEPA/EDV = 0,3 là tỉ lệ thích hợp để tạo màng khâu mạch có tính chất tốt. Ở tỉ lệ này màng phủ đạt độ cứng tương đối cao nhất là 0,25; độ bền va đập đạt 200 kG.cm; độ bám dính điểm 0; độ bền uốn 1 mm; phần gel và độ trương tương ứng là 83,3 % và 176,2 % sau 270 phút phản ứng ở nhiệt độ thường.

Lời cảm ơn. Tập thể tác giả chân thành cảm ơn Chương trình Hỗ trợ cán bộ khoa học trẻ của 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, Nhà xuất bản Khoa học tự nhiên và Công nghệ, Hà Nội, 2013.
2. Bo Song, Weinong Chen, Zengshe Liu, Sevim Erhan - Compressive properties of epoxydized soybean oil/clay nanocomposites, *International Journal of Plasticity* **22** (8) (2006) 1549-1568.
3. Ricardo Acosta Ortiz, Diana Prieto Lopez, Maria de Lourdes Guillen Cisneros, Julio Cesar. Rico valverde and James V. Crivello - A kinetic study of the acceleration effect of substituted benzyl alcohols on the cationic photopolymerization rate of epoxydized natural oils. *Polymer*, **46** (1) (2005) 1535-1541.
4. Zengshe Liu, Sevim Z. Erhan, Jingyuan Xu - Preparation, characterization and mechanical properties of epoxydized soybean oil/clay nanocomposites, *Polymer* **46** (23) (2005) 10119-10127.
5. 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) (2000) 70-75.
6. Lê Xuân Hiền, Nguyễn Thiên Vương, Phạm Thị Hồng, Nguyễn Thị Việt Triều, Cù Thị Vân Anh - Nghiên cứu khâu mạch quang hóa của hệ khâu mạch quang trên cơ sở nhựa

- epoxy biến tính dầu trẩu. I- Khâu mạch quang của hệ ETT39-HDDA-I.184, Tạp chí Hóa học **42** (3) (2004) 303-307.
7. Lê Xuân Hiền, Nguyễn Thị Việt Triều, Phạm Thị Hồng, Nguyễn Thiên Vương, Nguyễn Trí Phương, Vũ Minh Hoàng - Ảnh hưởng của nhựa phenolfocmaldehyt và một số bột độn đến tính chất nhiệt của nhựa epoxy biến tính dầu trẩu, Tạp chí Khoa học và Công nghệ **43** (2B) (2005) 125-130.
 8. 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) (2012) 253-257.
 9. Jim D. Earls, Jerry E. White, Leonardo C. López, Zenon Lysenko, Marvin L. Dettloff, Marty J. Null - Amine-cured ω -epoxy fatty acid triglycerides: Fundamental structure–property relationships, Polymer **48** (3) (2007) 712-719.
 10. Liu Z. S., Erhan S. Z., Calvert P. D. - Solid freeform fabrication of epoxydized soybean oil/epoxy compozite with bis or polyalkyleneamine curing agents, Compozites Part A: Applied Science and Manufacturing **38** (1) (2007) 87-93.
 11. Carbonell-Verdu A., Bernardi L., Garcia-Garcia D., Sanchez-Nacher L., Balart. R. - Development of environment friendly composite matrices from epoxidized cottonseed oil, European Polymer Journal **63** (2015) 1-10.

ABSTRACT

STUDY OF THE INFLUENCE OF THE CONSTITUENT'S RATIO ON THE CROSSLINKING OF CASTOR OIL MODIFIED EPOXY RESIN BY POLYETHYLENE POLYAMINE

Do Minh Thanh^{1,*}, Le Xuan Hien¹, Nguyen Tien Dung²

¹*Institute for Tropical of Technology, VAST, 18 Hoang Quoc Viet str., Cau Giay, Hanoi*

²*Faculty of Chemistry, Hanoi National University of Education, Cau Giay, Hanoi*

*Email: thanhnaui.vn@gmail.com

Influence of the contents of epoxy resin modified by castor oil (ECO), polyethylene polyamine (PEPA) on the crosslinking reaction of ECO by PEPA has been studied and the weight ratio of PEPA/ECO = 0.3 has been determined to be optimal condition for formation of the cured coating having gel fraction, swelling degree, flexibility, adhesion, impact resistance, and relative hardness 83.3 %; 176.2 %; 1 mm, 0 point, 200 kG.cm and 0.25, respectively.

Keywords: epoxy resin, castor oil, polyethylene polyamine, curing.