

NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH KHÂU MẠCH NHIỆT TRÊN CƠ SỞ NHỰA EPOXY BIẾN TÍNH DẦU TRẦU VÀ ANHYDRIDE MALEIC

LÊ XUÂN HIẾN, VŨ MINH HOÀNG, NGUYỄN THỊ VIỆT TRIỀU, NGUYỄN THỊ THỰC

1. MỞ ĐẦU

Một số kết quả nghiên cứu tổng hợp, khâu mạch nhựa epoxy biến tính dầu trầu ở 155°C, khâu mạch bằng phương pháp quang hóa theo cơ chế gốc (hệ khâu mạch quang hóa ETT39-HD DA-I-184), khâu mạch bằng phương pháp quang hóa theo cơ chế cation (hệ khâu mạch quang hóa ETT39-BCDE-TAS) của Phòng Vật liệu Cao su và Dầu nhựa thiên nhiên, Viện Kỹ thuật Nhiệt đới đã được thông báo [1 - 4]. Bài báo này tiếp tục trình bày một số kết quả nghiên cứu của hệ khâu mạch nhiệt trên cơ sở nhựa epoxy biến tính dầu trầu và anhydrit maleic.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu và hoá chất

- Nhựa epoxi biến tính dầu trầu sử dụng loại ETT39 được điều chế tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới có hàm lượng dầu trầu trong nhựa 39%, hàm lượng nhóm epoxi = 2,4 mol/kg.
- Anhydrit maleic (AM): sử dụng loại PA của hãng Aldrich. CHLB Đức
- Dung môi HT 92 được chế tạo tại phòng Vật liệu Cao su và Dầu nhựa Thiên nhiên, Viện Kỹ thuật Nhiệt đới.
- Rượu etylic: sử dụng loại cồn tuyệt đối của xí nghiệp hoá dược, Bộ Y tế.

2.2. Tạo hệ khâu mạch nhiệt

Hệ khâu mạch nhiệt được tạo bằng cách trộn đều các hợp phần nhựa ETT 39 với anhydrit maleic theo tỉ lệ mol epoxy/AM khác nhau.

STT	Tên mẫu	Tỉ lệ (mol)	
		Epoxy	AM
1	Mẫu 1	1	0,7
2	Mẫu 2	1	1
3	Mẫu 3	1	1,3
4	Mẫu 4	1	1,6
5	Mẫu 5	1	2,0

2.3. Khâu mạch nhiệt

Mẫu khâu mạch nhiệt được tạo màng có độ dày 20 mm trên viên KBr hoặc 30 mm trên kính, trên thép CT3, được sấy ở 150°C trong tủ sấy tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới (Viện KTND), Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam (Viện KH&CNVN).

2.4. Các phương pháp phân tích, thử nghiệm

- Phân tích nhiệt vi sai quét (DSC) trên máy DSC131 SETARAM (Pháp) tại khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

- Phương pháp xác định phần gel và độ trương: Đã được trình bày trong các công trình đã công bố [5, 6].

- Các tính năng cơ lí:

+ Độ cứng tương đối được xác định trên máy PENDULUM DAMPING TESTER, MODEL 299/300 (CHLB Đức) theo tiêu chuẩn PEROZ (NET- 3-16) tại Viện KTND, Viện KH&CNVN.

+ Độ bền va đập được xác định trên dụng cụ IMPAC TESTER model 304 (CHLB Đức) theo tiêu chuẩn ISO 304 tại Viện KTND, Viện KH&CNVN.

+ Độ bền ép giãn được xác định trên máy LACQUER and PAINT TESTING MACHINE, model 200 (CHLB Đức) theo tiêu chuẩn ISO 1521 tại Viện KTND, Viện KH&CNVN.

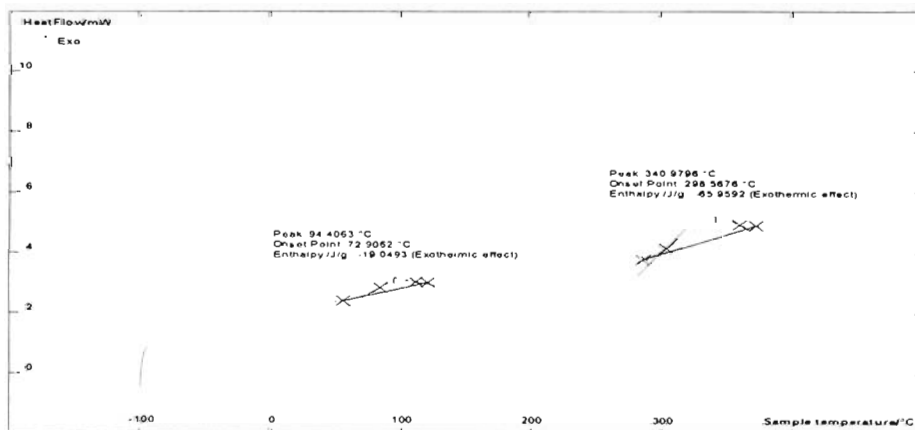
+ Độ bám dính xác định bằng dụng cụ Elcometer 1542 Cross Hatch Cuttercuar (Anh) theo tiêu chuẩn ISO 2409 tại Viện KTND, Viện KH&CNVN.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Quá trình khâu mạch nhiệt của hệ nghiên cứu được khảo sát dựa vào phân tích nhiệt vi sai quét, biến đổi nhóm định chức, biến đổi phần gel, độ trương cũng như một số tính năng cơ lí của màng trong quá trình khâu mạch nhiệt.

3.1. Phân tích nhiệt vi sai quét (DSC)

Mẫu phân tích DSC là hệ có tỉ lệ (mol) epoxy/amin = 1/1 được trình bày trên hình 1.



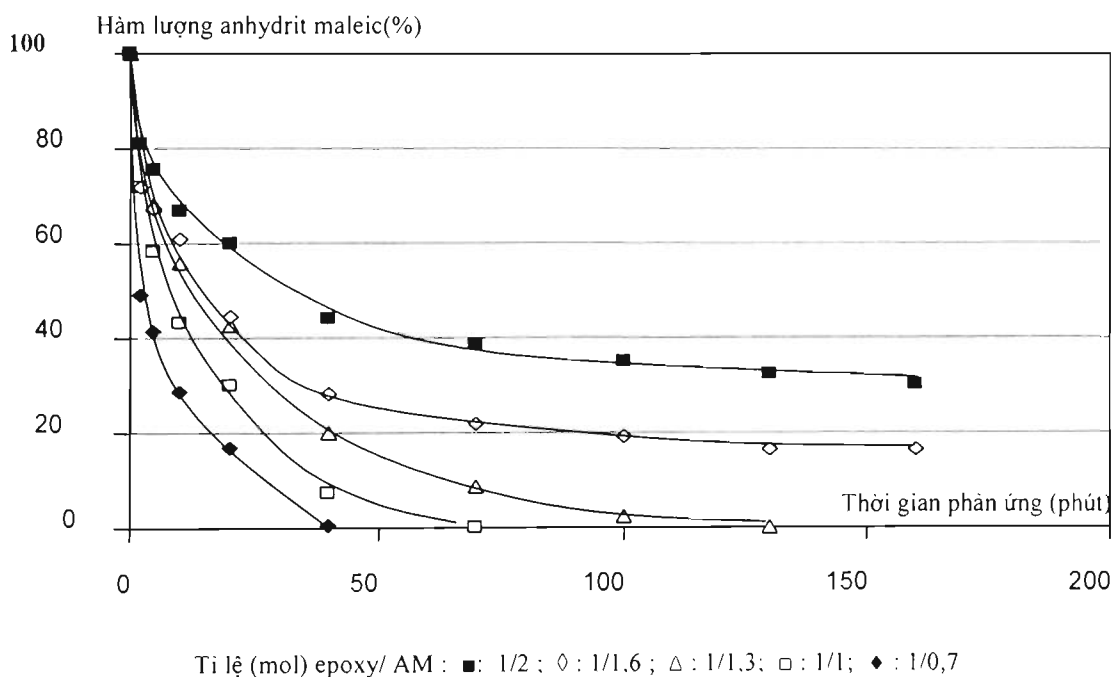
Hình 1. Giản đồ DSC của hệ ETT 39 – AM với tỉ lệ (mol) epoxy/AM = 1/1,3

Kết quả phân tích nhiệt vi sai quét cho thấy nhiệt độ bắt đầu của phản ứng giữa ETT 39 với AM là 60°C. Tiếp tục tăng nhiệt độ trên giản đồ xuất hiện một đỉnh toả nhiệt tại 94°C với hiệu ứng nhiệt 19,05 (J/g) và đỉnh toả nhiệt ở 340,98°C. Đỉnh toả nhiệt thứ nhất biểu thị nhiệt lượng của phản ứng đóng rắn, đỉnh toả nhiệt thứ hai biểu thị nhiệt lượng phản ứng phân huỷ nhiệt của hệ nghiên cứu. Đề phản ứng đóng rắn của nhựa epoxy và anhydrit maleic xảy ra triệt để người ta thường thực hiện quá trình đóng rắn ở 150°C.

3.2. Biến đổi nhóm định chức

Nghiên cứu phổ hồng ngoại có thể thấy cường độ của hấp thụ đặc trưng cho nhóm epoxy của ETT 39 tại 914 cm^{-1} và liên kết -C=O trong AM tại 1776 cm^{-1} giảm mạnh trong quá trình khô mạch. Trong khi đó cường độ hấp thụ đặc trưng cho dao động của vòng benzen ở 1510 cm^{-1} không thay đổi.

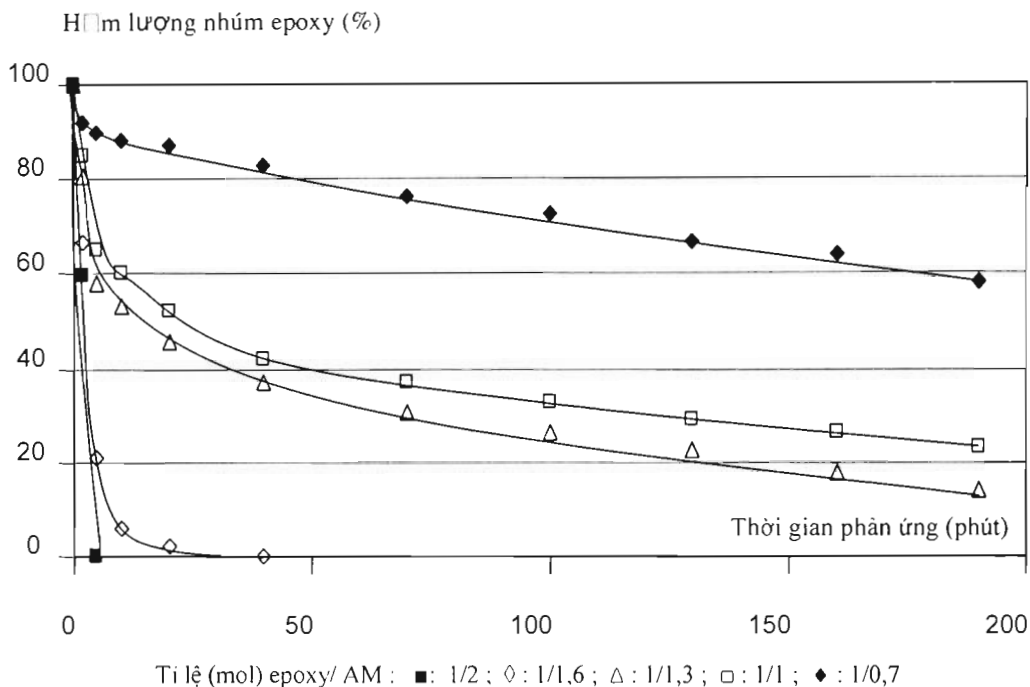
Dùng phương pháp nội chuẩn theo cường độ hấp thụ của nhóm C=O ở 1730 cm^{-1} đã xác định được sự biến đổi định lượng nhóm epoxy của ETT 39 và AM theo sự biến đổi cường độ hấp thụ đặc trưng ở 914 cm^{-1} ; 1776 cm^{-1} . Biến đổi hàm lượng anhydrit maleic trong quá trình đóng rắn của màng dày 20 μm với các tỉ lệ (mol) ETT 39/AM khác nhau được trình bày ở hình 2.



Hình 2. Biến đổi hàm lượng anhydrit maleic trong quá trình phản ứng

Từ hình 2 có thể thấy khi tăng hàm lượng chất đóng rắn sự chuyển hoá anhydrit maleic chậm dần. Với mẫu 1 chỉ sau khoảng 40 phút phản ứng anhydrit maleic đã chuyển hoá hết, với mẫu 3 sau khoảng 130 phút phản ứng hàm lượng anhydrit maleic chuyển hoá gần như hoàn toàn. Mẫu 5 có hàm lượng anhydrit maleic dư nhiều nhất 32% sau 160 phút sấy.

Sự biến đổi hàm lượng và cường độ hấp thụ đặc trưng cho nhóm epoxy của ETT 39 tại 914 cm^{-1} trong quá trình đóng rắn của màng dày $20\ \mu\text{m}$ được trình bày ở trên hình 3.



Hình 3. Biến đổi hàm lượng nhóm epoxy của ETT 39 trong quá trình phản ứng

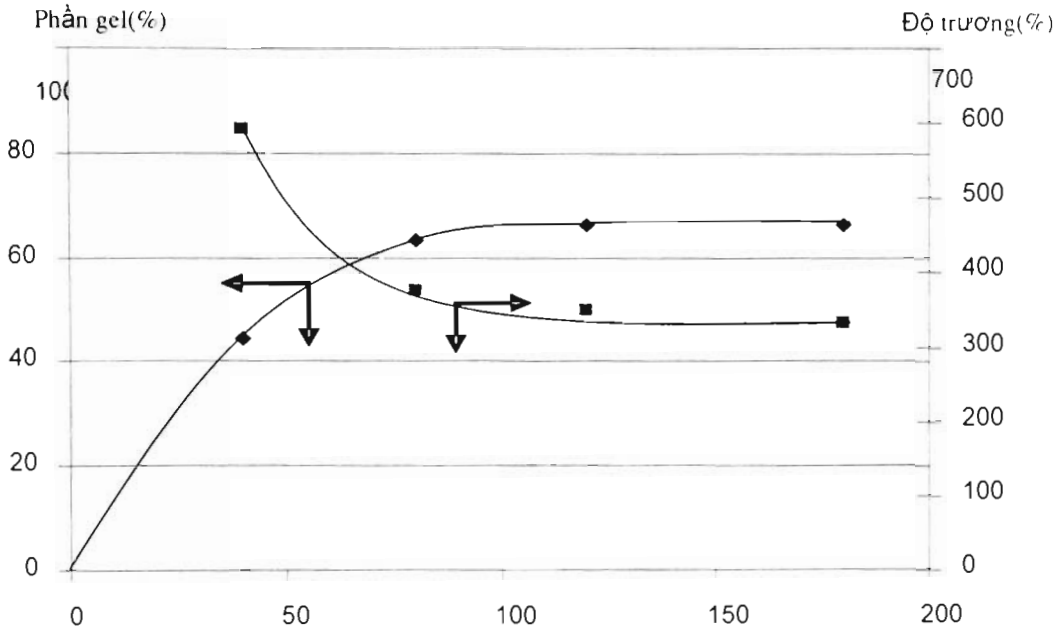
Từ hình 3, có thể thấy khi tỉ lệ mol epoxy/AM thay đổi từ 1/0,7 đến 1/2 (mol), hàm lượng nhóm epoxy giảm nhanh trong khoảng từ 2 đến 5 phút đầu. Sau 5 phút hàm lượng nhóm epoxy của mẫu 1, 2, 3, 4, 5 đạt các độ chuyển hoá 10%; 42%; 44%; 79%; 100% tương ứng. Sau đó chuyển hoá nhóm epoxy chậm dần. Ở mẫu 3 nhóm epoxy chuyển hoá một cách từ từ và sau 180 phút phản ứng chuyển hoá được 83%.

Như vậy dưới tác dụng của nhiệt độ, khi tăng hàm lượng AM chuyển hoá nhóm epoxy trong hệ tăng và diễn ra rất nhanh. Ở tỉ lệ mol epoxy/AM = 1/1,3 quá trình khâu mạch diễn ra một cách từ từ. Vì vậy chúng tôi chọn tỉ lệ mol epoxy/AM = 1/1,3 là hệ tối ưu cho các nghiên cứu tiếp theo. Với tỉ lệ này sau 130 phút phản ứng hàm lượng AM và epoxy chuyển hoá tương ứng 100% và 83%.

3.3. Phần gel, độ trương

Kết quả nghiên cứu biến đổi phần gel và độ trương của hệ khâu mạch có tỉ lệ mol epoxy/AM = 1/1,3 trong quá trình đóng rắn ở 150°C được trình bày trên hình 4.

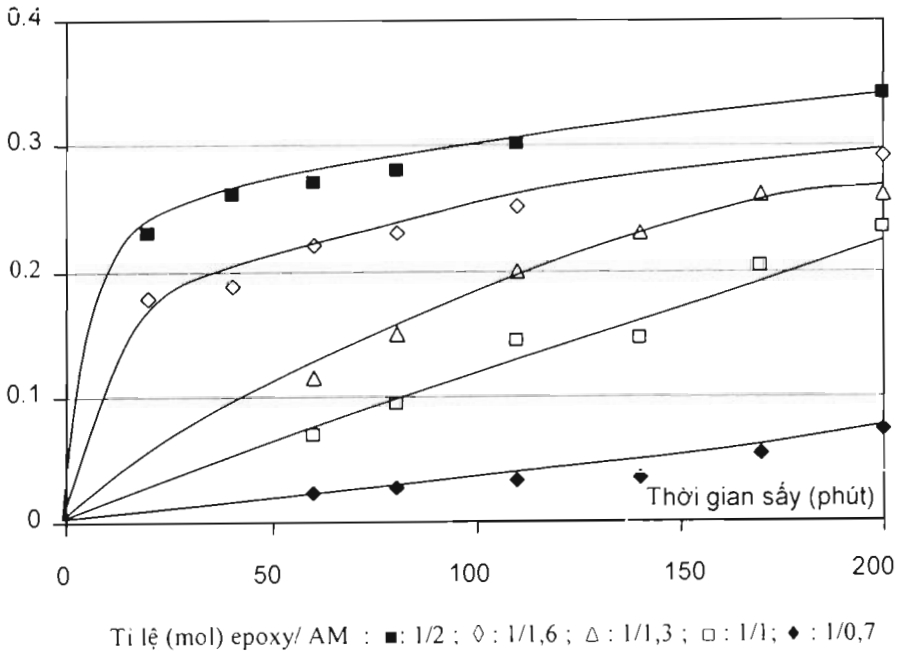
Từ hình 4 có thể thấy: Phần gel tăng theo thời gian đóng rắn. Sau 40 phút và 80 phút đóng rắn phần gel đạt 44% và 63%, sau đó biến đổi chậm đạt 66% sau 180 phút. Ở thời điểm này độ trương giảm còn 330%. Rõ ràng nhóm epoxy và anhydrit maleic đã chuyển hoá tạo mạng lưới polyme không gian ba chiều chặt chẽ. Màng nhựa ban đầu lỏng, dính. Sau 180 phút phản ứng đã trở lên rắn, dính và hầu như không tan.



Hình 4. Biến đổi phần gel và độ trương của hệ ETT 39/AM trong quá trình đóng rắn ở 150°C

3.4. Độ cứng tương đối

Độ cứng tương đối



Hình 5. Biến đổi độ cứng tương đối của hệ ETT 39-AM trong quá trình khâu mạch

Kết quả khảo sát biến đổi độ cứng tương đối của hệ ETT 39 – AM trong quá trình đóng rắn ở 150°C được trình bày trên hình 5.

Từ hình 5 có thể thấy hệ khâu mạch nghiên cứu tạo mạng lưới không gian ba chiều với độ cứng không cao. Độ cứng của màng tăng khi tăng tỉ lệ (mol) của chất đóng rắn so với nhóm epoxy. Mẫu 1 có độ cứng của màng nhỏ nhất và bằng 0,08 sau 180 phút phản ứng. Mẫu 4 có độ cứng của màng là 0,29. Mẫu 5 có tỉ lệ chất đóng rắn nhiều nhất và độ cứng của màng cao nhất, nhưng cũng chỉ đạt 0,34 sau 180 phút sấy. Mẫu 3 sau 180 phút phản ứng độ cứng chỉ đạt 0,26. Qua hình 5 ta cũng thấy trong 60 phút đầu độ cứng tăng nhanh sau đó biến đổi chậm.

3.5. Độ bền va đập

Độ bền va đập của màng nghiên cứu với các tỉ lệ (mol) epoxy/AM khác nhau sau 180 phút sấy ở 150°C được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1. Độ bền va đập của hệ ETT 39–AM

Tên mẫu	Tỉ lệ(mol) epoxy/AM	Độ bền va đập (kg.cm)
Mẫu 1	1/0,7	150
Mẫu 2	1/1	170
Mẫu 3	1/1,3	> 200
Mẫu 4	1/1,6	> 200
Mẫu 5	1/2	> 200

Qua bảng 1 có thể thấy độ bền va đập của các mẫu có giá trị cao, và tăng khi tăng hàm lượng chất đóng rắn. Mẫu 1 có độ bền va đập 150 (kg.cm) sau 180 phút sấy. Các mẫu 2, 3, 4, 5 có độ bền va đập đạt > 200 (kg.cm).

3.6. Độ bền ép giãn

Độ bền ép giãn của màng nghiên cứu với các tỉ lệ (mol) epoxy/ AM khác nhau sau 180 phút sấy ở 150°C được trình bày ở bảng 2.

Bảng 2. Độ bền ép giãn của hệ ETT 39-AM

Tên mẫu	Tỉ lệ(mol) epoxy/AM	Độ bền ép giãn (mm)
Mẫu 1	1/0,7	5,8
Mẫu 2	1/1	8,6
Mẫu 3	1/1,3	> 10
Mẫu 4	1/1,6	> 10
Mẫu 5	1/2	> 10

Từ bảng 2 có thể thấy độ bền ép giãn tăng khi tăng hàm lượng AM trong hệ. Mẫu 1 độ bền ép giãn thấp nhất, đạt 5,8 mm. Mẫu 2 có độ bền ép giãn 8,6 mm. Các mẫu còn lại nhìn chung có độ bền ép giãn cao > 10 mm.

3.7. Độ bám dính

Độ bám dính của màng nghiên cứu với các tỉ lệ (mol) epoxy/ AM khác nhau sau 180 phút sấy ở 150°C được trình bày ở bảng 3.

Bảng 3. Độ bám dính của hệ ETT 39-AM

Tên mẫu	Tỉ lệ (mol) epoxy/AM	Độ bám dính
Mẫu 1	1/0,7	Điểm O
Mẫu 2	1/1	Điểm O
Mẫu 3	1/1,3	Điểm O
Mẫu 4	1/1,6	Điểm O
Mẫu 5	1/2	Điểm O

Qua bảng 3 ta thấy các mẫu có độ bám dính rất tốt, đều đạt điểm O

4. KẾT LUẬN

Đã khảo sát quá trình khâu mạch của màng trên cơ sở nhựa epoxy biến tính dầu trẩu (ETT 39) chứa hàm lượng chất đóng rắn anhydrit maleic (AM) khác nhau ở 150°C và lựa chọn được tỉ lệ (mol) các hợp phần tối ưu: epoxy /AM = 1/1,3.

Màng lựa chọn với độ dày 20 µm sau 180 phút sấy ở 150°C có các tính chất: hàm gel 66%, độ trương 330%, độ cứng tương đối 0.26, độ bền va đập > 200 (kg.cm), độ bền ép giãn > 10 mm, độ bám dính đạt điểm O.

Bằng phương pháp phân tích nhiệt vi sai quét đã xác định được hiệu ứng nhiệt của phản ứng giữa ETT39 và AM là 19.05 (J/g).

Màng đóng rắn của hệ khâu mạch nhiệt trên cơ sở nhựa epoxy biến tính dầu trẩu (ETT 39) và anhydrit maleic (AM) với tỉ lệ (mol) epoxy /AM = 1/1.3 với các tính năng nêu trên có thể sử dụng làm lớp phủ bảo vệ và trang trí bề mặt chất lượng cao.

Lời cảm ơn. Tập thể tác giả chân thành cảm ơn Chương trình nghiên cứu cơ bản trong lĩnh vực Khoa học Tự nhiên đã hỗ trợ kinh phí để hoàn thành công trình này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lê Xuân Hiền, Nguyễn Thị Việt Triều, Phạm Thị Hồng, Nguyễn Thiên Vương - Tạp chí Khoa học và Công nghệ **38** (3B) (2000) 70-75.
1. Lê Xuân Hiền, Nguyễn Thị Việt Triều, Phạm Thị Hồng, Nguyễn Thiên Vương - Tạp chí Khoa học và Công nghệ **38** (3B) (2000) 76-80.
2. Lê Xuân Hiền, Nguyễn Thị Việt Triều, Phạm Thị Hồng, Nguyễn Thiên Vương, Vũ Minh Hoàng, Cù Thị Vân Anh - Hội nghị Hoá học Toàn quốc lần thứ 4, Hà Nội, 20/10/2003, 254, 2003.
4. Lê Xuân Hiền, Vũ Minh Hoàng, Nguyễn Thị Việt Triều - Tạp chí Khoa học và Công nghệ, **43** (2B) (2005) 131-136.
5. H. Le Xuan and C. Decker - J. Polym. Sci. Part A, Polym Chem **31** (1993) 766-780.
6. C. Decker, H.Le Xuan and T. Nguyen Thi Viet - J. Polym. Sci. Part A, Polym Chem. **33** (1995) 2759-2772.

SUMMARY

STUDY OF THE THERMAL CURING OF THE CURABLE SYSTEM BASED ON EPOXY RESIN MODIFIED BY TUNG OIL AND ANHYDRIDE MALEIC

The thermal curing behavior of epoxy resin modified by tung oil and anhydride maleic was studied at 150°C. The quantitative changes in concentrations of anhydride, epoxy were measured by FT-IR spectroscopy. The polymerization of epoxy group in the 20 mm thick film of the system containing epoxy resin modified by tung oil (ETT39) and Anhydride maleic with different mol ratios epoxy/anhydride maleic: 1/0,7; 1/1; 1/1,3; 1/1,6; 1/2 have been studied. The fastest rate of the reaction was observed in the system with the mol ratio epoxy/anhydride = 1/1.3 leading to epoxy conversion of the ETT39 and anhydride 83% and 100% respectively after 130 minutes at 150°C.

Địa chỉ:

Nhận bài ngày 5 tháng 1 năm 2008

Viện Kỹ thuật nhiệt đới.

Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.