

## Nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ các hợp phần đến phản ứng khâu mạch nhựa epoxy biến tính dầu ve bằng dianhydrit piromelitic

Đỗ Minh Thành\*, Lê Xuân Hiền, Nguyễn Thị Việt Triều

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

Đến Tòa soạn 23-8-2016; Chấp nhận đăng 6-02-2017

### Abstract

The influence of the content of epoxy resin modified by castor oil (ECO), dianhydrite piromelitic (PMDA) and dimethylbenzylamin (DMBA) on the crosslinking reaction of ECO by PMDA have been studied and the optimal conditions for the curing have been determined. It was showed that at the optimal conditions: The mol ratio of anhydrite/epoxy = 1.3, reaction temperature 120 °C, the DMBA content of 2.3 % of the total mass of ECO and PMDA, the epoxy and anhydrite groups had been totally converted after 60 min of reaction. The mol ratio of anhydrite/epoxy = 1.3 have been determined to be optimal condition for formation of the cured coating having gel fraction, swelling degree, flexibility, adhesion, impact resistance and relative hardness of 93 %; 150 %; 1 mm, 1 point, 200 kG.cm, and 0.88, respectively.

**Keywords.** Epoxy resin, castor oil, dianhydrite piromelitic, curing.

### 1. MỞ ĐẦU

Nhựa epoxy nói chung và nhựa epoxy biến tính dầu thực vật nói riêng có nhiều nhóm định chức như nhóm epoxy, nhóm hydroxyl... 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 [1-9].

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

### 2. THỰC NGHIỆM

#### 2.1. Nguyên liệu và hóa chất

Nhựa epoxy đian E44 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 dầu 39 %, hàm lượng nhóm epoxy = 2 mol/kg, hàm lượng nhóm hydroxyl = 4,5 mol/kg, độ nhớt vốn được tính theo công thức [10]:

$$\eta_{\text{vốn có}} = \frac{\ln \frac{t}{t_0}}{c} = 4,8 \text{ dL/g.}$$

Trong đó:  $\eta_{\text{vốn có}}$  là độ nhớt vốn có;  $t$  là thời gian chảy của chất nghiên cứu nồng độ  $c$ ;  $t_0$  là thời gian chảy của dung môi.

Dung môi: Axeton, metyletylxeton loại kỹ thuật (Singapore).

Dianhydrit piromelitic (PMDA) và N,N-dimetyl

benzylamin (DMBA) loại P, Aldrich (CHLB Đức).

#### 2.2. Tạo hệ khâu mạch

Các hệ khâu mạch nghiên cứu được tạo bằng cách pha dung dịch nhựa EDV, PMDA và DMBA trong hệ dung môi axeton, metyl etyl xeton theo tỉ lệ khối lượng axeton/metyl etyl xeton = 2/1 với các tỷ lệ mol của nhóm anhydrit (A), epoxy (E) và hàm lượng DMBA (%) so với tổng khối lượng của EDV và PMDA khác nhau (bảng 1).

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

Số mẫu	Anhydrit	Epoxy	DMBA
	mol	mol	(%)
Mẫu 1	0,5	1	2,3
Mẫu 2	0,75	1	2,3
Mẫu 3	1	1	2,3
Mẫu 4	1,3	1	2,3
Mẫu 5	1,6	1	2,3

#### 2.3. Khâu mạch

Hệ khâu mạch nghiên cứu được tạo màng dày 25  $\mu\text{m}$ , sấy ở nhiệt độ 120 °C trong tủ sấy. Sau những khoảng thời gian nhất định lấy mẫu phân tích, thử nghiệm.

#### 2.4. Các phương pháp phân tích, thử nghiệm

Màng khâu mạch được tạo trên viên KBr để

phân tích hồng ngoại; trên kính để xác định độ cứng tương đối, xác định phân gel, độ trương và trên thép CT3 để xác định độ bền va đập, độ bám dính; trên tấm đồng để xác định độ bền uốn.

#### 2.4.1. Phân tích hồng ngoại

Sự biến đổi các nhóm 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 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 hấp thụ của nhóm CH no tại  $2929\text{ cm}^{-1}$ , có cường độ hấp thụ không thay đổi trong quá trình khâu mạch.

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

Phân gel, độ trương xác định theo phương pháp đã được công bố [9].

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

**2.4.4. Độ bền va đập:** Được xác định bằng dụng cụ IMPACT TESTER, model 304 (Đức) theo tiêu chuẩn ISO 6272 tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

**2.4.5. Độ bám dính:** Được xác định bằng dụng cụ Elcometer Cross Hach Cutter (Anh), theo tiêu chuẩn ISO 2409 tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

**2.4.6. Độ bền uốn:** Được xác định bằng dụng cụ III Γ-1 theo tiêu chuẩn GOCT 6806-53 tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

**2.4.7. Độ bóng:** Được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D523-14 tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

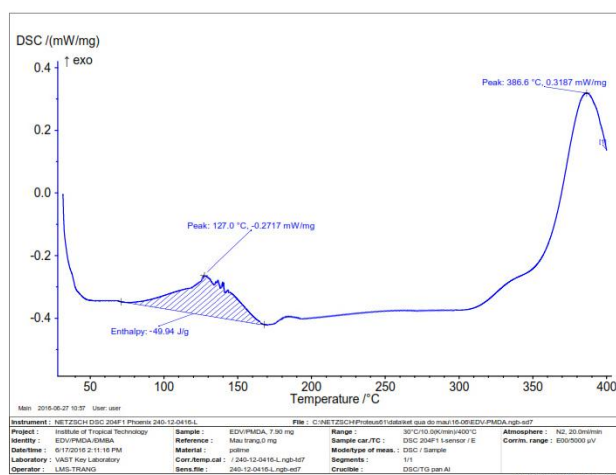
**2.4.8. Phân tích nhiệt:** Được xác định bằng máy TGA 209 F1 của NETZSCH (Đức), máy DSC204 F1 Phoneix của NETZSCH (Đức) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, lượng mẫu 5,53 mg, chén đựng mẫu bằng

nhôm, tốc độ tăng nhiệt  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{phút}$ , trong môi trường không khí.

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Phân tích nhiệt vi sai quét của hệ PMDA/EDV

Giản đồ phân tích nhiệt vi sai quét (hình 1) cho thấy nhiệt phản ứng xảy ra trong khoảng  $70\text{--}175\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Với vận tốc cực đại tại  $127\text{ }^{\circ}\text{C}$  và nhiệt phản ứng là  $49,94\text{ J/g}$ . Vật liệu bắt đầu phân hủy từ  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  và phân hủy cực đại ở  $385\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



Hình 1: Giản đồ phân tích nhiệt vi sai quét của PMDA/EDV

Qua phân tích nhiệt vi sai quét đã lựa chọn nhiệt độ  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  để nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ các thành phần đến phản ứng khâu mạch nhựa epoxy biến tính dầu ve bằng dianhydrit piromelic.

#### 3.2. Nghiên cứu khâu mạch ở $120\text{ }^{\circ}\text{C}$

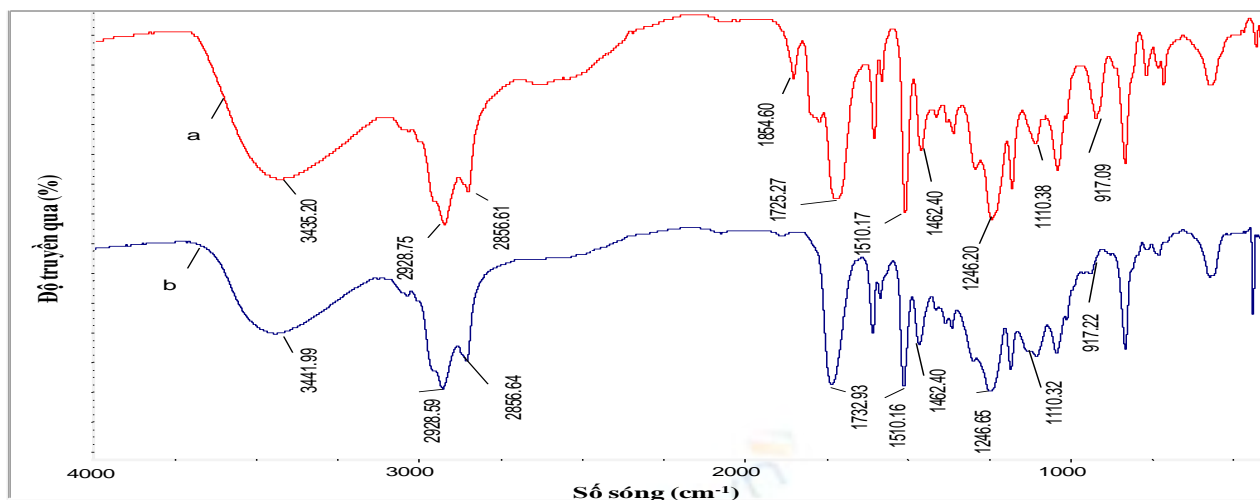
**3.2.1. Nghiên cứu phổ hồng ngoại của hệ khâu mạch trên cơ sở nhựa epoxy biến tính dầu ve và dianhydrit piromelic trước và sau khi khâu mạch**

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

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  $2929\text{ cm}^{-1}$  cũng như cường độ của nó hầu như không thay đổi. Các hấp thụ đặc trưng cho nhóm epoxy tại  $917\text{ cm}^{-1}$  và cho nhóm anhydrit của PMDA tại  $1855\text{ cm}^{-1}$  giảm rất mạnh sau khi khâu mạch. Vì vậy, trong nghiên cứu đã khảo sát sự thay

đổi của các nhóm định chức nêu trên dựa vào biến đổi cường độ của các hấp thụ của chúng bằng

phương pháp nội chuẩn theo hấp thụ đặc trưng của CH no tại  $2929\text{ cm}^{-1}$ .

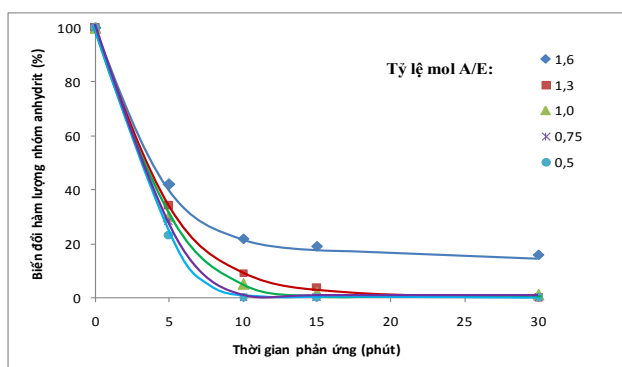


Hình 2: Phổ hồng ngoại của màng trên cơ sở nhựa epoxy biến tính dầu ve và dianhydrit piromelitic trước (a) và sau 60 phút khâu mạch ở  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  (b). Tỷ lệ mol A/E = 1,3

### 3.2.2. Nghiên cứu biến đổi các nhóm chức trong quá trình khâu mạch

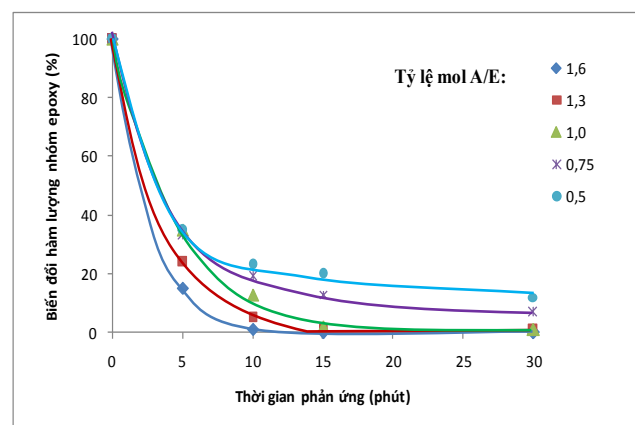
Ảnh hưởng của tỷ lệ mol A/E đến biến đổi nhóm anhydrit trong quá trình phản ứng được trình bày trên hình 3.

Từ hình 3 có thể thấy, khi tăng hàm lượng chất đóng rắn PMDA trong hệ, sự chuyển hóa nhóm anhydrit chậm dần. Với mẫu có tỷ lệ A/E = 0,5; 0,75 chỉ sau 10 phút phản ứng nhóm anhydrit đã chuyển hóa hết. Với mẫu có tỷ lệ A/E = 1; 1,3 sau khoảng 15 phút phản ứng nhóm anhydrit chuyển hóa gần như hoàn toàn. Mẫu có tỷ lệ A/E = 1,6 hàm lượng nhóm anhydrit còn lại đến 16 % sau 30 phút phản ứng.



Hình 3: Biến đổi hàm lượng nhóm anhydrit

Ảnh hưởng của tỷ lệ mol A/E đến biến đổi hàm lượng nhóm epoxy trong quá trình phản ứng được trình bày trên hình 4.



Hình 4: Biến đổi hàm lượng nhóm epoxy

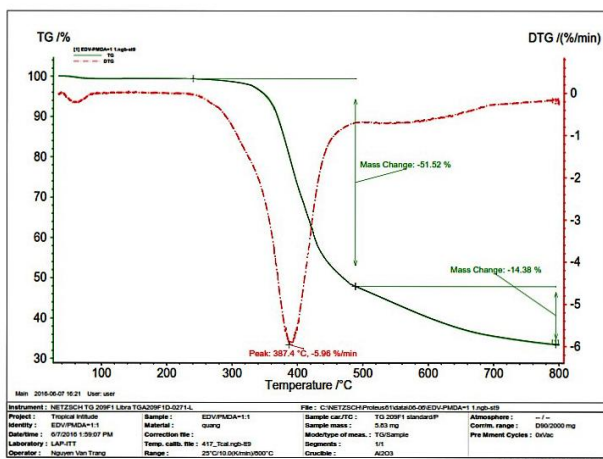
Từ hình 4 có thể thấy khi tỷ lệ mol A/E thay đổi từ 0,5 đến 1,6, hàm lượng nhóm epoxy giảm nhanh trong khoảng 5 phút đầu. Sau đó chuyển hóa nhóm epoxy chậm dần. Ở thời điểm 15 phút phản ứng, hàm lượng nhóm epoxy của các mẫu có tỷ lệ mol A/E = 0,5; 0,75; 1; 1,3; 1,6 đạt các độ chuyển hóa tương ứng 80 %; 87 %; 98 %; 100 %; 100 %. Ở mẫu có tỷ lệ A/E = 1,3 nhóm epoxy chuyển hóa được 99 % sau 15 phút phản ứng.

### 3.3. Một số tính chất của sản phẩm

Giản đồ phân tích nhiệt TGA của màng phủ EDV/PMDA sau khi khâu mạch được trình bày trên hình 5.

Qua giản đồ phân tích nhiệt TGA và DTG có thể thấy trên giản đồ DTG có xuất hiện hấp thụ trong khoảng  $70\text{--}90\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Tuy nhiên trên giản đồ TGA hầu

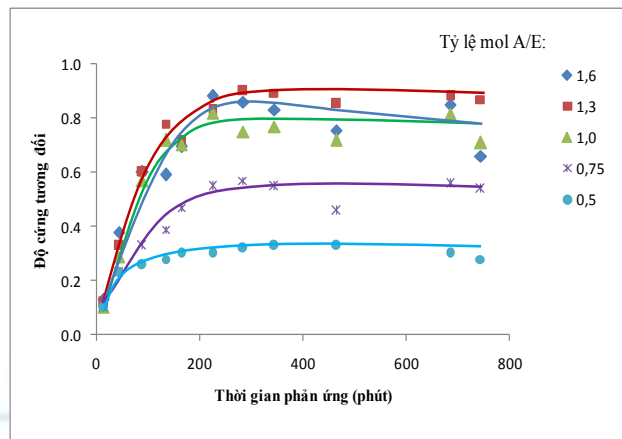
như không thấy sự thay đổi khối lượng trong khoảng nhiệt độ này. Điều này có thể giải thích là do hấp thụ này là năng lượng hóa hơi của nước và năng lượng hóa hơi này lớn, nhưng do khối lượng nước rất nhỏ nên sự thay đổi khối lượng trên đường TGA là không đáng kể. Nhiệt độ bắt đầu phân hủy tính từ thời điểm tổn thất 5 % khối lượng là 330 °C. Tốc độ phân hủy cực đại tại 387,4 °C, tổn thất 65,9 % khối lượng ở 800 °C.



Hình 5: Giảm đồ TGA của EDV/PMDA

Từ hình 6 có thể thấy độ cứng tương đối của màng nghiên cứu tăng mạnh trong 150 phút đầu

phản ứng đối với các hệ A/E = 1; 1,3; 1,6, sau đó tăng chậm dần và hầu như không đổi sau 300 phút phản ứng. Màng phủ có tỷ lệ A/E = 1,3 đạt độ cứng tương đối cao nhất. Màng phủ có tỷ lệ A/E = 0,5 đạt giá trị độ cứng thấp nhất. Ở tỷ lệ A/E = 1,6 độ cứng đạt 0,86 sau 200 phút phản ứng.



Hình 6: Biến đổi độ cứng của màng khâu mạch

Vì sau 300 phút khâu mạch độ cứng của các mẫu nghiên cứu hầu như không thay đổi nên thời gian khâu mạch 300 phút được lựa chọn để nghiên cứu các tính chất cơ lý tiếp theo. Ở điều kiện đã lựa chọn: Hàm lượng ĐMBA là 2,3 % so với tổng lượng EDV và PMDA, nhiệt độ phản ứng 120 °C, thời gian phản ứng 300 phút màng phủ có các tính chất được trình bày trên bảng 2.

Bảng 2: Tính chất của màng phủ polyme

TT	Tỷ lệ mol A/E	Điều kiện đóng rắn		Ngoại quan	Phần gel (%)	Độ trương (%)	Độ cứng tương đối	Độ bền va đập (kG.cm)	Độ bền uốn (mm)	Độ bám dính (điểm)	Độ bóng (%)
		Nhiệt độ (°C)	Thời gian (phút)								
1	0,5	120	200	trong suốt	61	145	0,33	200	1	0	69
2	0,75	120	200	trong suốt	82	177	0,57	200	1	0	78
3	1	120	200	trong suốt	91	162	0,82	200	1	0	92
4	1,3	120	200	trong suốt	93	150	0,90	200	1	0	91
5	1,6	120	200	trong suốt	91	148	0,86	200	1	0	75

#### 4. KẾT LUẬN

1. Qua phân tích nhiệt vi sai quét đã xác định được phản ứng của nhóm epoxy với nhóm anhydrit trong hệ trên cơ sở nhựa epoxy biến tính dầu ve và dianhydrit piromelitic xảy ra trong khoảng 70-162 °C và lựa chọn nhiệt độ nghiên cứu là 120 °C.

2. Từ các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ mol anhydrit/epoxy với hàm lượng N,N-dimetyl benzyl amin = 2,3 % tổng khối lượng PMDA và

EDV đến phản ứng khâu mạch ở 120 °C đã lựa chọn được điều kiện tối ưu để thực hiện phản ứng là: Tỷ lệ mol A/E = 1,3, nhiệt độ 120 °C, thời gian khâu mạch 60 phút. Ở điều kiện này màng khâu mạch có phần gel và độ trương đạt tương ứng 93 % và 150 %, độ cứng tương đối đạt 0,9, độ bám dính đạt điểm 1, độ bền uốn đạt 1 mm, độ bền va đập đạt 200 kG.cm, nhiệt độ bắt đầu phân hủy là 330 °C.

3. Với các tính chất cơ lý trên, màng phủ trên cơ sở PMDA/EDV có thể dùng làm lớp phủ bảo vệ,

trang trí trong một số lĩnh vực.

**Lời cảm ơn.** Tập thể tác giả chân thành cảm ơn Viện Kỹ thuật nhiệt đới, 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. Soo-Jin Park, Fan Long Jin. *Thermal stabilities and dynamic mechanical properties of sulfone-containing epoxy resin cured with anhydride*, Polymer Degradation and Stability, **86**, 515-520 (2004).
3. My Phuong Pham. *Theoretical studied of mechanisms of epoxy curing systems*, The University of Utah, USA (2001).
4. Jen Rock, Friedrich Vohwinkel, L. Rintoul, Fraeme A. George. *The kinetics and mechanism of cure of an amino-glycidyl epoxy resin by a co-anhydride as studied by FT-Raman spectroscopy*, Polymer, **45**, 6799-6811 (2004).
5. Brian J. Rohde, Megan L. Robertson, Ramanan Krishnamoorti. *Concurrent curing kinetics of an anhydride-cured epoxy resin and polydicyclopentadiene*, Polymer, **69**, 204-214 (2015).
6. Lê Xuân Hiền. Báo cáo tổng kết Dự án sản xuất thử nghiệm cấp Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam giai đoạn 2012-2013. *Hoàn thiện công nghệ chế tạo sơn cách điện cấp F trên cơ sở nhựa epoxy biến tính dầu thực vật*, Hà Nội (2014).
7. A. Ručigaj, B. Alič, M. Krajnc, U. Šebenik. *Investigation of cure kinetics in a system with reactant evaporation: Epoxidized soybean oil and maleic anhydride case study*, European Polymer Journal, **52**, 105-116 (2014).
8. Lê Xuân Hiền, Đỗ Thị Ngọc Mai. *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*, Tạp chí Hóa học, **52(1)**, 107-111 (2014).
9. Lê Xuân Hiền, Đỗ Thị Ngọc Mai. *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*, Tạp chí Hóa học, **52(3)**, 312-315 (2014).
10. Tiêu chuẩn ASTM D 2857-95.

Liên hệ: **Đỗ Minh Thành**

Viện Kỹ thuật nhiệt đới  
Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam  
Số 18, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội  
E-mail: thanhнау.vn@gmail.com.