

NGHIÊN CỨU BIẾN TÍNH NHỰA VINYL ESTER EPOXY BISPHENOL-A BẰNG ANHYDRIC MALEIC

ThS. Võ Thị Nhã Uyên

Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm TP.HCM

Ngày gửi bài: 28/5/2016

Ngày gửi bài: 13/6/2016

TÓM TẮT

Vinyl ester là loại nhựa được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực công nghiệp. Trong các dòng sản phẩm vinyl ester thì Vinyl ester Epoxy bisphenol-A (VE) được sử dụng rộng rãi nhất do giá thành thấp, dễ gia công. Tuy nhiên, tính kháng hoá chất và chịu nhiệt vẫn còn hạn chế so với các dòng vinyl ester khác. Trong bài viết này, Anhydric Maleic (AM) được dùng để biến tính nhựa VE. Kết quả cho thấy nhựa VE biến tính có khả năng kháng hoá chất và chịu nhiệt cao hơn nhựa VE ban đầu.

Từ khoá: Vinyl ester epoxy bisphenol-A, anhydric maleic, biến tính.

ABSTRACT

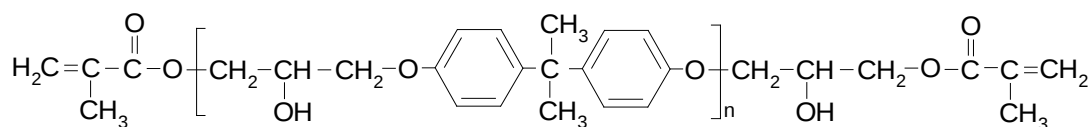
Vinyl ester is resin applied in many industrial fields. Among many types of recent vinyl ester, Vinyl ester Epoxy bisphenol-A (VE) is commonly used because it is low-cost and easy to process. In comparison with other vinyl esters, VE has lower chemical and heat resistance. In this article, Anhydric Maleic (AM) was used to modify VE resin. The results showed that the heat and chemical resistance of modified VE resin would be higher than the original.

Key words: Vinyl ester epoxy bisphenol-A, anhydric maleic, modify.

1. GIỚI THIỆU

Vinyl ester là loại nhựa được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực công nghiệp. Một trong những ứng dụng quan trọng là làm chất nền trong kết cấu composite cốt sợi [6]. Các dòng sản phẩm vinyl ester rất đa dạng: vinyl ester bisphenol-A, vinyl ester novolac, vinyl ester brom hoá... Mỗi dòng sản phẩm có những đặc trưng khác nhau. Vinyl ester novolac kháng hoá chất và chịu nhiệt cao, vinyl ester brom hoá chống cháy và chịu nhiệt tốt, nhưng giá thành đắt. Vinyl ester bisphenol-A được sử dụng rộng rãi do giá thành thấp hơn, dễ gia công. Tuy nhiên, khả năng kháng hoá chất và chịu nhiệt còn hạn chế so với hai loại nhựa trên [4, 6].

Công thức cấu tạo của Vinyl ester Epoxy bisphenol-A (VE) được trình bày ở hình 1.



Hình 1. Công thức cấu tạo nhựa VE

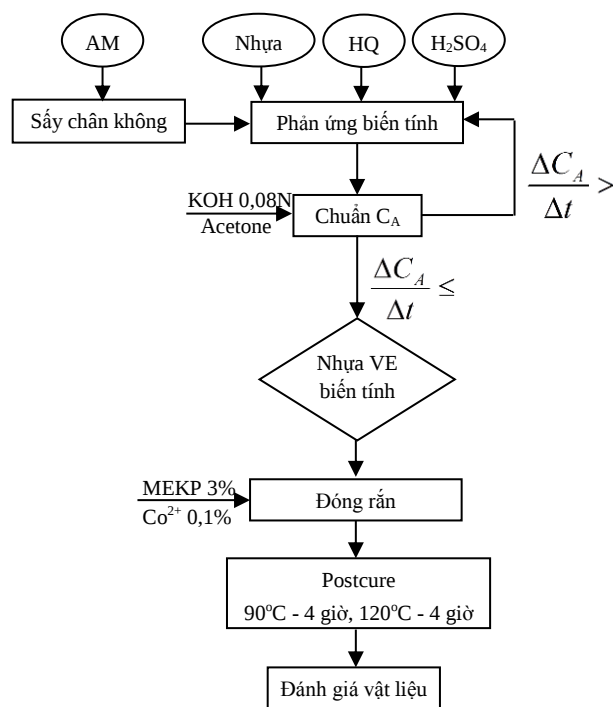
Mỗi mắt xích trên mạch phân tử nhựa VE đều chứa nhóm hydroxyl (-OH). Các nhóm -OH này là vị trí biến tính để tăng tính năng cho nhựa VE [6]. Trong bài viết này, chúng tôi sử dụng anhydric maleic (AM) để biến tính nhựa VE. Nhóm -CO-O-OC- (được trình bày ở hình 2) trong phân tử AM sẽ phản ứng với nhóm -OH của nhựa VE để hình thành liên kết ester -COO- và một nhóm -COOH (hình 2) tương tự cơ chế của phản ứng ester hoá.



Hình 2. Phản ứng giữa các nhóm chức của nhựa VE và AM**2. THỰC NGHIỆM****2.1. Quy trình biến tính nhựa VE**

Nguyên liệu AM được tách ẩm trong tủ sấy chân không ở 50°C trước khi sử dụng. Cho nhựa VE, AM và 0,03% chất ức chế Hydroquinon (HQ) vào bình cầu, khuấy đều và gia nhiệt đến nhiệt độ phản ứng. Khi AM tan hoàn toàn, cho từ từ từng giọt xúc tác H₂SO₄ vào hỗn hợp phản ứng. Sau mỗi 30 - 60 phút thì chuẩn độ chỉ số axit (C_A) một lần. Phản ứng dừng lại khi tỉ số $\frac{\Delta C_A}{\Delta t} \leq 0,6$ (ΔC_A và Δt là độ chênh lệch về chỉ số axit và về thời gian giữa hai lần chuẩn độ kế tiếp nhau).

Nhựa VE sau khi biến tính được tiến hành đóng rắn với hệ đóng rắn (3% MEKP và 0,1% Co²⁺), sau đó postcure ở 90°C trong 4 giờ và 120°C trong 4 giờ [4]. Vật liệu được đánh giá thông qua độ bền uốn, độ ổn định nhiệt và độ bền hoá chất. Sơ đồ quy trình biến tính nhựa VE và đánh giá vật liệu trình bày ở hình 3.

**Hình 3. Sơ đồ quy trình biến tính nhựa VE và đánh giá vật liệu****2.2. Hoá chất - Thiết bị*****Hoá chất:***

- Nhựa Vinyl ester epoxy bisphenol-A (VE), nhà sản xuất: Swancor (Đài Loan), mã sản phẩm: SW 901.

- Anhydric maleic (AM), nhà sản xuất: Merck - Đức.

- Hydroquinon (HQ), axit sunfuric, kali hydroxit, acetone, n-butyl acetat.

Thiết bị đo:

- Máy đo phổ hồng ngoại: IR - Vector 22 Bruker (Đức), tại Viện Công nghệ hoá học, số 1 Mạc Đình Chi, Tp.HCM.

- Máy phân tích nhiệt cơ động DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analysis): Rheometric Scientific DMTA V (Mỹ), tại Trung tâm Nghiên cứu Vật liệu Polymer, trường ĐH Bách Khoa Tp.HCM.

- Máy đo độ bền uốn: LLOYD (Anh), tại Trung tâm Nghiên cứu Vật liệu Polymer, trường ĐH Bách Khoa Tp.HCM.

- Máy đo TGA: TGA 209 (Đức), tại Trung tâm Nghiên cứu Vật liệu Polymer, trường ĐH Bách Khoa Tp.HCM.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng

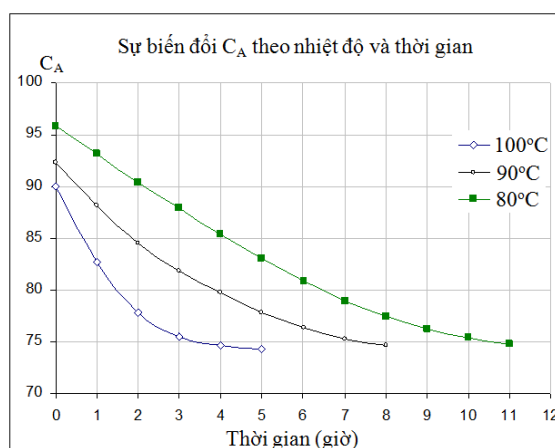
Thực hiện phản ứng biến tính với 30%AM, 0% xúc tác H_2SO_4 ở các nhiệt độ phản ứng là 80°C, 90°C và 100°C. Kết quả trình bày trong bảng 1 và hình 4.

Bảng 1: Sự biến đổi chỉ số axit C_A theo nhiệt độ và thời gian phản ứng

Nhiệt độ (°C) Thời gian (giờ)	80		90		100	
	C_A	$\frac{\Delta C_A}{\Delta t}$	C_A	$\frac{\Delta C_A}{\Delta t}$	C_A	$\frac{\Delta C_A}{\Delta t}$
0	95,87	-	92,36	-	89,98	-
1	93,18	2,69	88,13	4,23	82,64	7,35
2	90,41	2,77	84,56	3,57	77,77	4,87
3	87,90	2,51	81,83	2,73	75,48	2,29
4	85,31	2,59	79,74	2,08	74,62	0,86
5	83,07	2,24	77,75	2,00	74,30	0,32
6	80,87	2,20	76,39	1,36	-	-
7	78,95	1,92	75,23	1,16	-	-
8	77,49	1,45	74,67	0,56	-	-
9	76,24	1,25	-	-	-	-
10	75,33	0,91	-	-	-	-
11	74,74	0,59	-	-	-	-

Kết quả thực nghiệm cho thấy khi tăng nhiệt độ, tốc độ phản ứng tăng nhanh. Một mặt do năng lượng cung cấp cho phản ứng tăng lên, mặt khác do nhiệt độ tăng sẽ làm giảm độ nhớt hỗn hợp làm các mạch polymer linh động hơn. Các phân tử AM dễ tiếp xúc và phản ứng với nhóm -OH trên mạch VE nên tốc độ phản ứng tăng. Ở nhiệt độ lớn hơn 100°C, cho thấy nhựa bị gel sau 1,5 giờ phản ứng.

Khi dừng phản ứng, chỉ số axit của ba thí nghiệm tương đương nhau (xem bảng 1), điều này chứng tỏ AM chỉ phản ứng với nhựa ở tốc độ đáng kể đến một tỷ lệ giới hạn. Sau đó, dù tăng nhiệt độ hoặc kéo dài thời gian phản ứng thì tỷ lệ này tăng không đáng kể.



Hình 4. Sự biến đổi chỉ số axit C_A theo nhiệt độ và thời gian phản ứng

3.2. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác H_2SO_4

Thực hiện phản ứng biến tính với 30%AM, nhiệt độ phản ứng $90^\circ C$ với các hàm lượng xúc tác H_2SO_4 0,1%; 0,3%; 0,5%. Kết quả trình bày trong bảng 2 và hình 5.

Bảng 2: Sự biến đổi chỉ số axit C_A theo hàm lượng xúc tác và thời gian phản ứng

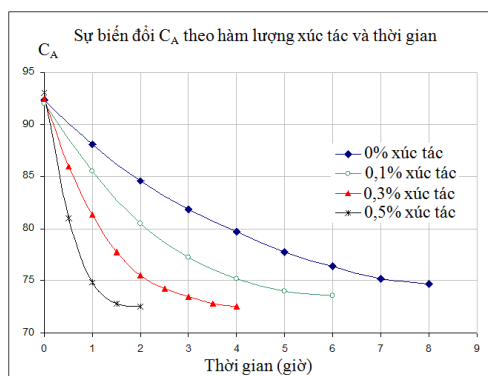
Hàm lượng xúc tác (%) Thời gian (giờ)	0,1%		0,3%		0,5%	
	C_A	$\frac{\Delta C_A}{\Delta t}$	C_A	$\frac{\Delta C_A}{\Delta t}$	C_A	$\frac{\Delta C_A}{\Delta t}$
0	91,98		92,48		93,00	
0,5	-	-	85,99	12,98	80,97	24,06
1	85,50	6,49	81,31	9,36	74,89	12,17
1,5	-	-	77,80	7,02	72,80	4,18
2	80,49	5,00	75,56	4,49	72,52	0,56
2,5	-	-	74,25	2,60	-	-
3	77,29	3,20	73,50	1,50	-	-
3,5	-	-	72,83	1,34	-	-
4	75,20	2,10	72,54	0,58	-	-
5	74,04	1,16	-	-	-	-
6	73,60	0,44	-	-	-	-

Kết quả thực nghiệm cho thấy hàm lượng xúc tác càng lớn thì tốc độ phản ứng càng tăng. Ở hàm lượng xúc tác là 0,5%, sau 2 giờ phản ứng thì xuất hiện nhiều giọt nước li ti, độ nhớt tăng đột ngột và nhựa bị gel, cho thấy phản ứng trùng ngưng đã xảy ra. Như vậy, khi hàm lượng xúc tác cao, nhóm $-COOH$ còn lại trong phân tử AM (sau khi AM đã phản ứng với một nhóm $-OH$) trở nên hoạt động hơn, dễ tham gia phản ứng trùng ngưng với nhóm $-OH$ khác để tạo thành liên kết ester và tách nước.

Ở nhiệt độ phản ứng $90^\circ C$ với hàm lượng xúc tác là 0,3% thì thời gian phản ứng 4 giờ. Giá trị các thông số này phù hợp, cho tốc độ phản ứng khá cao, đồng thời đảm bảo nhựa không bị gel trong quá trình biến tính.

Ở nhiệt độ phản ứng là $100^\circ C$ với hàm lượng xúc tác 0,1%; thì nhựa bị gel sau 1,5 giờ. Như vậy, tốc độ phản ứng quá cao, thời gian phản ứng quá ngắn thì rất khó điều chỉnh và

kiểm soát các thông số trong quy trình khi thực hiện quy mô lớn, do đó nhiệt độ 100°C không thích hợp để thực hiện phản ứng.



Hình 5. Sự biến đổi chỉ số axit C_A theo hàm lượng xúc tác và thời gian phản ứng

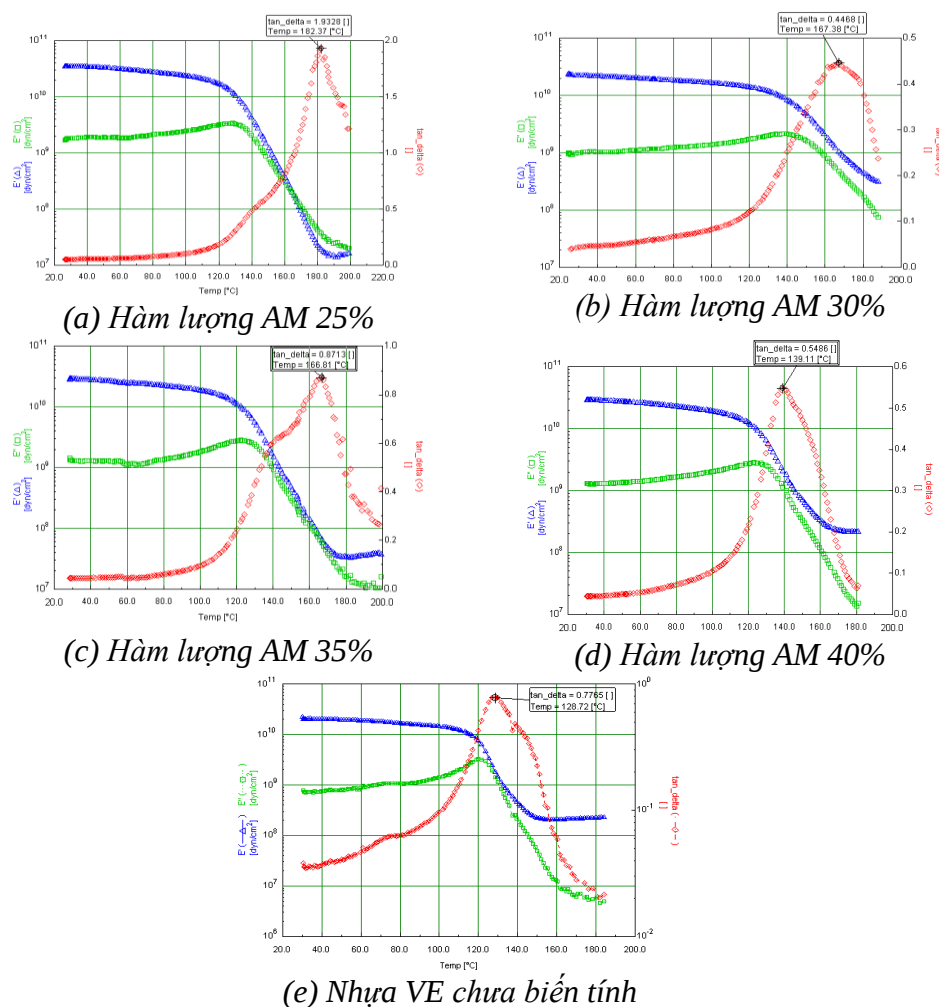
3.3. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng AM

Hàm lượng AM được khảo sát bằng cách thực hiện phản ứng biến tính ở 90°C trong 4 giờ, hàm lượng xúc tác là 0,3% với các hàm lượng AM 20%, 25%, 30%, 35% và 40%, sau đó đóng rắn và postcure như sơ đồ ở hình 3. Thời gian gel khi đóng rắn của nhựa VE biến tính được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D2471 [2]. Kết quả trình bày trong bảng 3. Nhiệt độ hoá thủy tinh T_g của nhựa VE sau postcure xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt cơ động DMTA theo tiêu chuẩn ASTM E1640 [3]. Kết quả trình bày trong bảng 4 và hình 6.

Bảng 3: Thời gian gel của nhựa VE biến tính

Hàm lượng AM (%)	Thời gian gel (phút)
20	240
25	70
30	40
35	32
40	23

Khi gia công vật liệu composite, thời gian gel là yếu tố rất quan trọng, nếu quá ngắn thì không đủ thời gian gia công, quá dài thì năng suất giảm. Thời gian đóng rắn trong khoảng 30 - 40 phút là thích hợp [4]. Kết quả từ bảng 3 cho thấy nhựa VE biến tính có thời gian đóng rắn tăng khi hàm lượng AM giảm. Hàm lượng AM 20% ứng với thời gian đóng rắn 240 phút là quá dài không phù hợp trong gia công. Do đó, không sử dụng hàm lượng này cho các thí nghiệm tiếp theo.



Hình 6. Kết quả DMTA nhựa VE chưa biến tính và VE biến tính

Kết quả từ bảng 4 cho thấy T_g nhựa VE biến tính cao hơn nhựa VE chưa biến tính. Hàm lượng AM càng lớn thì T_g càng thấp do hàm lượng AM lớn thì tốc độ đông rắn tăng dẫn đến cấu trúc mạch không gian sau đông rắn không chặt chẽ.

T_g càng cao khả năng chịu nhiệt của vật liệu càng tốt. Ở hàm lượng AM 25% thì T_g đạt giá trị cao nhất, tuy nhiên thời gian đông rắn 70 phút khá cao, không phù hợp trong gia công. Do đó, hàm lượng AM 30% ứng với thời gian đông rắn là 40 phút được chọn làm thông số tối ưu cho phản ứng biến tính.

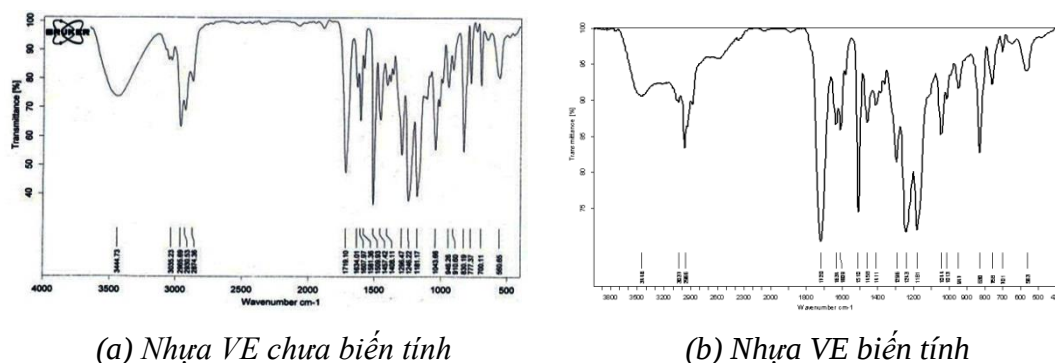
Bảng 4: So sánh T_g nhựa VE chưa biến tính và VE biến tính

VE biến tính		VE chưa biến tính
Tỷ lệ AM (%)	T_g (°C)	T_g (°C)
25	182	129
30	167	
35	167	
40	139	

3.4. Khảo sát phản ứng biến tính bằng phổ hồng ngoại IR

Sự tạo thành các liên kết ester và nhóm -COOH do phản ứng của AM với nhóm -OH được kiểm chứng qua phổ IR. Thông số của phản ứng biến tính là: hàm lượng AM 30%, hàm

lượng xúc tác 0,3%, nhiệt độ phản ứng 90°C, thời gian phản ứng 4 giờ. Kết quả đo phổ IR trình bày trong bảng 5 và hình 7.



Hình 7. Phổ IR của nhựa VE biến tính và VE chưa biến tính

Chúng tôi nhận thấy ở tần số từ 1830 - 1780 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm -CO-O-CO- trong phân tử AM thì không thấy xuất hiện các mũi hấp thụ trên phổ IR đối với nhựa VE biến tính, chứng tỏ không còn AM tự do chưa phản ứng.

Cả hai mẫu VE biến tính và VE không biến tính đều chứa các nhóm chức -OH, -COOH, -COO-, tuy nhiên khác nhau về số lượng nhóm chức. Do đó, sự tăng hay giảm các nhóm chức này thể hiện qua độ hấp thụ.

Các mũi sau đây được chọn để so sánh độ hấp thụ của các nhóm chức:

- Nhóm -OH tự do trong VE: mũi đặc trưng nhất ở vùng tần số 3550 - 3200 cm^{-1} .
- Nhóm -COO-: mũi hấp thụ của C-O xuất hiện trong vùng 1730 - 1715 cm^{-1} .
- Nhóm -COOH: mũi hấp thụ của -OH xuất hiện ở vùng 3300 - 2500 cm^{-1} thường có cực đại ở tần số khoảng 3000 cm^{-1} .
- Nhóm -CH₃ là nhóm không tham gia vào phản ứng biến tính và có mũi đặc trưng khá ổn định ở tần số khoảng 2960 cm^{-1} được chọn làm mũi chuẩn để so sánh.

Độ hấp thụ A tại mũi có độ truyền suất T (%) được tính theo công thức: $A = \log \frac{1}{T}$

Bảng 5: Độ hấp thụ và tỷ lệ độ hấp thụ của các nhóm chức

Loại nhựa	Nhóm chức	Tần số (cm^{-1})	Độ truyền suất T (%)	Độ hấp thụ A	Tỷ lệ độ hấp thụ A
VE chưa biến tính	-CH ₃	2965	63,20	0,1993	
	-OH	3444	73,90	0,1314	$A_{\text{-OH}} / A_{\text{-CH}_3} = 0,6593$
	-COO-	1719	47,33	0,3249	$A_{\text{-COO-}} / A_{\text{-CH}_3} = 1,6302$
	-COOH	3035	86,45	0,0632	$A_{\text{-COOH}} / A_{\text{-CH}_3} = 0,3171$
VE biến tính	-CH ₃	2966	83,40	0,0789	
	-OH	3446	90,50	0,0434	$A_{\text{-OH}} / A_{\text{-CH}_3} = 0,5500$
	-COO-	1720	70,00	0,1549	$A_{\text{-COO-}} / A_{\text{-CH}_3} = 1,9632$
	-COOH	3037	89,73	0,0471	$A_{\text{-COOH}} / A_{\text{-CH}_3} = 0,5970$

Kết quả từ bảng 5 cho thấy tỷ lệ độ hấp thu của nhóm -OH trong nhựa VE biến tính (0,5500) thấp hơn so với nhựa VE chưa biến tính (0,6593). Tỷ lệ độ hấp thu của nhóm -COO- (1,9632) và nhóm -COOH (0,5970) trong nhựa VE biến tính đều lớn hơn so với nhựa VE chưa biến tính (nhóm -COO- (1,6302) và nhóm -COOH (0,3171)). Kết quả này chứng tỏ sau phản ứng số nhóm -OH bị giảm đi, số nhóm -COO- và -COOH tăng lên và phản ứng biến tính đã xảy ra theo hướng phân tử AM kết hợp với nhóm -OH tạo thành liên kết ester và -COOH.

3.5. Đánh giá vật liệu nhựa VE biến tính

Chúng tôi sử dụng nhựa VE biến tính (với các thông số của phản ứng biến tính là: hàm lượng AM 30%, hàm lượng xúc tác 0,3%, nhiệt độ phản ứng 90°C, thời gian phản ứng 4 giờ) đem đóng rắn và postcure để đánh giá tính chất vật liệu.

3.5.1. Đánh giá độ bền uốn

Đánh giá độ bền uốn theo tiêu chuẩn ASTM D790 [1].

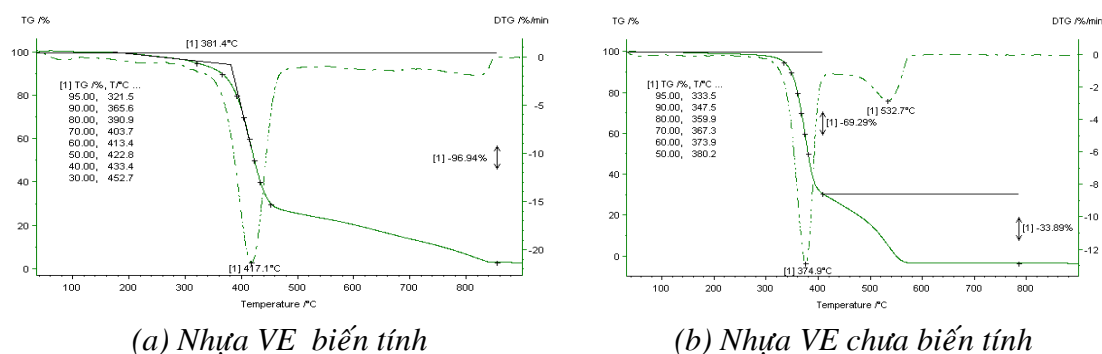
Bảng 6: Độ bền uốn nhựa VE biến tính và VE chưa biến tính

Loại nhựa	Ứng suất uốn (N/mm ²)	Module uốn (N/mm ²)
VE chưa biến tính	68	3526
VE biến tính	76	3596

Kết quả từ bảng 6 cho thấy VE biến tính có ứng suất uốn cao hơn 8 (N/mm²) và module uốn cao hơn 67 (N/mm²) so với VE chưa biến tính.

3.5.2. Đánh giá độ ổn định nhiệt

Đánh giá độ ổn định nhiệt của VE biến tính và VE chưa biến tính bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng TGA. Kết quả trình bày trong bảng 7 và hình 8.



Hình 8. Kết quả phân tích nhiệt TGA

Đường cong phân tích nhiệt trọng lượng cho biết thành phần mẫu còn lại theo nhiệt độ. Khi thành phần mẫu còn lại như nhau, mẫu có nhiệt độ tương ứng tại đó cao hơn thì có độ ổn định nhiệt tốt hơn. Kết quả từ bảng 7 cho thấy nhựa VE biến tính có độ ổn định nhiệt cao hơn nhựa VE chưa biến tính.

Bảng 7: So sánh độ ổn định nhiệt nhựa VE biến tính và chưa biến tính

Thành phần mẫu còn lại (%)	Nhiệt độ (°C)	
	VE chưa biến	VE biến

	tính	tính
95	333,5	321,5
90	347,5	365,6
80	359,9	390,9
70	367,3	403,7
60	373,9	413,4
50	380,2	422,8
40	-	433,4
30	-	452,7

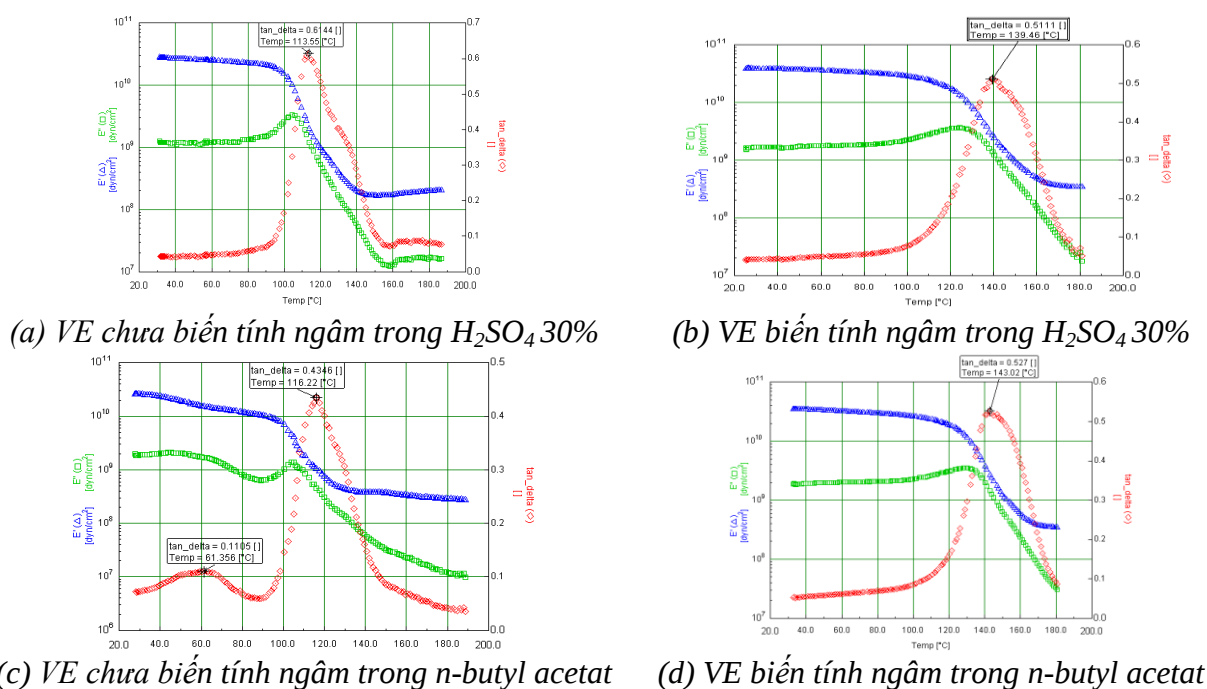
Điểm uốn trên biểu đồ phân tích nhiệt cho biết thành phần mẫu giảm mạnh tại khoảng nhiệt độ đó, tức mẫu bị phân hủy nhiệt. Kết quả từ bảng 8 cho thấy VE biến tính có nhiệt độ phân hủy nhiệt cao hơn VE chưa biến tính 42°C.

Bảng 8: Nhiệt độ phân hủy nhiệt VE biến tính và VE chưa biến tính

	VE chưa biến tính	VE biến tính
Nhiệt độ phân hủy (°C)	375	417

3.5.3. Đánh giá tính kháng hoá chất

Nhựa VE biến tính và VE chưa biến tính được ngâm trong dung dịch H₂SO₄ 30% ở 90°C trong 4 tuần và n-butyl acetate trong 4 tuần sau đó đem đo T_g bằng phương pháp phân tích nhiệt cơ động DMTA. Kết quả trình bày trong bảng 9 và hình 9.



Hình 9. Kết quả DMTA của mẫu trong các môi trường

Sau khi ngâm 4 mẫu nhựa VE trong hai môi trường nêu trên, nhận thấy T_g của 4 mẫu đều giảm so với ban đầu. Tuy nhiên, kết quả từ bảng 9 cho thấy so với nhựa VE chưa biến tính thì giá trị T_g của VE biến tính cao hơn 26°C sau khi ngâm mẫu trong môi trường H₂SO₄ 30% và cao hơn 27°C sau khi ngâm mẫu trong n-butyl acetat.

Bảng 9: Kết quả DMTA sau khi ngâm mẫu trong các môi trường

Môi trường	Nhiệt độ T _g (°C)	
	VE chưa biến tính	VE biến tính
H ₂ SO ₄ 30%	114	140
n-butyl acetat	116	143

4. KẾT LUẬN

Phản ứng biến tính nhựa VE bằng AM xảy ra theo hướng phân tử AM kết hợp với nhóm -OH tạo thành liên kết ester và -COOH. Các thông số của phản ứng biến tính là: hàm lượng AM 30%, hàm lượng xúc tác 0,3%, nhiệt độ phản ứng 90°C, thời gian phản ứng 4 giờ. Hệ đóng rắn cho nhựa VE biến tính là MEKP 3% và Co²⁺ 0,1% tương ứng với thời gian gel là 40 phút. Nhựa VE biến tính có nhiều tính chất tốt hơn VE chưa biến tính, cụ thể là nhiệt độ hoá thủy tinh T_g tăng 39°C, nhiệt độ phân huỷ nhiệt tăng 42°C, độ bền uốn và tính kháng hoá chất trong môi trường H₂SO₄ 30% và n-butyl acetat đều tăng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. ASTM Standard (2001), “ASTM D790 Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position”, *Volume 08.01*.
- [2]. ASTM Standard (2001), “ASTM D2471 Standard Test Method for Gel Time and Peak Exothermic Temperature of Reacting Thermosetting Resins”, *Volume 08.02*.
- [3]. ASTM Standard (2001), “ASTM E1640 Standard Test Method for Assignment of Glass Transition Temperature By Dynamic Mechanical Analysis”, *Volume 14.02*.
- [4]. Hui Li (1998), *Synthesis, Characterisation and Properties of Vinylester Matrix Resin*, Blacksburg, Virginia.
- [5]. Nguyễn Hữu Đĩnh, Trần Thị Đà (1999), *Ứng dụng một số phương pháp phổ nghiên cứu cấu trúc phân tử*, Nhà xuất bản Giáo dục.
- [6]. Nguyễn Phước Hậu (Biên dịch), *Nhựa tổng hợp composite*, Nhà xuất bản trẻ.
- [7]. Phan Thanh Bình (2002), *Hoá học và Hoá lý polymer*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Tp.HCM.
- [8]. Timothy R. Felthouse, Joseph C. Burnett, Ben Horrel Michael J. Mummey, Yeong Jen Kuo (2001), *Maleic acid and Fumaric acid*, P.1 – 48.