

TỔNG HỢP EPOXY BẰNG PHƯƠNG PHÁP EPOXY HÓA DẦU ĐẬU NÀNH VÀ ỨNG DỤNG CẢI THIẾN TÍNH GIÒN CỦA COMPOSITE NHỰA EPOXY THƯƠNG PHẨM

SYNTHESIS OF EPOXY BY EPOXIDIZING SOYBEAN OIL AND ITS USE FOR IMPROVING BRITTLE BEHAVIOR OF THE COMMERCIAL EPOXY RESIN COMPOSITE

Đoàn Thị Thu Loan¹, Nguyễn Đình Long²

¹Trường Đại học Bách khoa, Đại học Đà Nẵng; Email: dttloan2001@yahoo.com

²Lớp Cao học K26, ngành Kỹ thuật Hóa học, Đại học Đà Nẵng; Email: dinhlongsp@gmail.com

Tóm tắt - Nhựa epoxy tổng hợp từ dầu đậu nành (ESO), một nguồn nguyên liệu trong nước, được sử dụng để cải thiện tính giòn của nhựa epoxy và composite trên cơ sở sợi thủy tinh và nhựa epoxy thương phẩm. Kết quả khảo sát tính chất cơ học cho thấy sự có mặt của ESO làm tăng đáng kể độ bền va đập của nhựa epoxy thương phẩm và composite sợi thủy tinh/nhựa epoxy thương phẩm. Tuy nhiên, độ bền kéo, độ bền uốn và modul uốn của các mẫu nhựa và composite từ epoxy thương phẩm đều giảm khi hàm lượng ESO tăng. Hơn nữa, sử dụng phương pháp phân tích nhiệt lượng quét vi sai (DSC) nhiệt độ hóa thủy tinh (tg) của nhựa epoxy thương phẩm với các hàm lượng ESO khác nhau (0%, 5%, 7%, 9% và 11%) được xác định. Kết quả cho thấy nhiệt độ hóa thủy tinh của nhựa epoxy giảm khi hàm lượng ESO tăng. Ngoài ra, trong nghiên cứu này, phương pháp phổ hồng ngoại chuyển đổi Fourier cũng được sử dụng để phân tích nhựa epoxy thương phẩm và nhựa epoxy hóa từ dầu thực vật.

Từ khóa - dầu đậu nành epoxy hóa; composite; nhiệt lượng quét vi sai; tính chất cơ học; nhiệt độ hóa thủy tinh.

Abstract - Epoxy resin prepared from soybean oil, called epoxidized soybean oil (ESO), a domestic material source is used for improving the brittle behavior of the commercial epoxy resin and the composite based on glass fiber and commercial epoxy resin. From the results of mechanical tests, it was seen that impact strength of the commercial epoxy resin and the composite based on glass fiber and commercial epoxy resin increased significantly when epoxidized soybean oil was added. However, their tensile strength, bending strength and bending module decreased when epoxidized soybean oil content increased. Moreover, using with the differential scanning calorimetric (DSC) method, glass transition temperature (tg) of commercial epoxy containing different ESO content (0%, 5%, 7%, 9% và 11%) was determined. The results showed that glass transition temperature of the commercial epoxy decreased when ESO content increased. In addition, Fourier transform infrared spectrometer was also used to analyze the commercial epoxy resin and epoxidized soybean oil.

Key words - epoxidized soybean oil; composite; differential scanning calorimetric; mechanical test; glass transition temperature.

1. Đặt vấn đề

Vật liệu composite nền polymer có thể được chế tạo từ nhiều loại nhựa nền khác nhau, một trong những loại nhựa nền cao cấp thường được sử dụng là nhựa epoxy. Hiện nay trên thị trường có sẵn loại nhựa epoxydian- một loại nhựa thương phẩm có nguồn gốc từ dầu mỏ. Tuy nhiên, việc sử dụng nhựa này hiện đang bị hạn chế do giá thành của nó cao so với các loại nhựa phổ biến khác như: polyester không no, vinyl ester... và phải nhập ngoại nên không chủ động nguồn nguyên liệu. Hơn nữa, ngoài những tính năng ưu việt như độ bền kéo, độ bền nhiệt, độ bám dính, chịu hóa chất, môi trường... thì nhựa epoxy còn có nhược điểm là tương đối giòn.

Hiện nay, các polymer trên cơ sở dầu thực vật được xem là vật liệu mới có khả năng phân hủy sinh học và đã thu hút được sự quan tâm nghiên cứu của nhiều nhà khoa học [1], [2]. Polymer trên cơ sở dầu thực vật đã có những ưu điểm nổi bật về mặt môi trường và xã hội so với những polymer có nguồn gốc từ dầu mỏ truyền thống. Một số nhà nghiên cứu đã khảo sát chế tạo và đánh giá tính chất cơ học của nhựa epoxy biến tính bằng nhựa epoxy hóa từ dầu thực vật. Miyagawa và các cộng sự đã công bố kết quả nghiên cứu tính chất vật lý, nhiệt và độ bền va đập của nhựa epoxy chứa dầu lạnh epoxy hóa [3], [4]. Nhóm nghiên cứu của tác giả Park SJ đã khảo sát tính chất cơ học của hệ epoxy bốn chức biến tính bằng dầu đậu nành epoxy hóa và hệ epoxy hai chức biến tính bằng dầu thầu dầu epoxy hóa [5]. Các loại dầu được

sử dụng để epoxy hóa thường là loại bán khô và khô như dầu đậu nành, dầu thầu dầu khử nước, dầu lanh...

Ở nước ta đậu nành là cây trồng đang được Chính phủ ưu tiên phát triển trong những năm gần đây. Bộ Nông nghiệp và Phát triển Nông thôn đã đưa ra các chương trình nghiên cứu khoa học công nghệ phát triển cây có dầu ngắn ngày, phát triển các loại đậu, đỗ ăn đã được triển khai có kết quả. Trong đó, đậu nành là một trong những cây trồng chính được phê duyệt trong chiến lược quốc gia sau thu hoạch đến năm 2020. Do vậy, nguồn nguyên liệu dầu đậu nành khá phong phú và có thể chủ động được ở trong nước.

Chính vì vậy, nghiên cứu của chúng tôi nhằm tạo ra nhựa epoxy với giá thành thấp hơn, từ nguồn nguyên liệu trong nước nên có thể chủ động được nguồn nguyên liệu, đồng thời có thể cải thiện tính giòn của nhựa epoxy thương phẩm và composite trên cơ sở nhựa epoxy thương phẩm.

2. Thử nghiệm

2.1. Nguyên liệu

Nhựa epoxydian: Sử dụng loại E-44 của Trung Quốc. Chất đóng rắn loại Polyethylene polyamine (PEPA): Sử dụng loại thương phẩm của Trung Quốc. Dầu đậu nành được cung cấp bởi Công ty cổ phần dầu thực vật Tường An với chỉ số Iod 125 – 135.

2.2. Tổng hợp epoxy từ dầu thực vật (ESO)

Cho 200g dầu đậu nành, 50,4g acid acetic, 50ml toluene vào bình cầu 3 cổ và khuấy trong 25 phút ở 50°C. Sau đó

cho 158,8 g dung dịch H_2O_2 (nồng độ 30%) vào từ từ, duy trì nhiệt độ 55°C trong 8 giờ. Sản phẩm được rửa 2 lần bằng dung dịch Na_2CO_3 (nồng độ 5%), sau đó rửa lại bằng nước cất, làm khô bằng Na_2SO_4 khan. Toluene được tách ra bằng cách sấy ở 70°C , dưới môi trường chân không trong thời gian 8 giờ [6].

2.3. Phương pháp phân tích

- *Phân tích phổ hồng ngoại (FTIR)*: Mẫu nhựa epoxy thương phẩm và nhựa epoxy tổng hợp từ dầu đậu nành được phân tích trên máy FTIR, model Spectrum Two, Perkin Elmer (Hoa Kỳ).

- *Xác định nhiệt độ hóa thủy tinh (T_g)*: T_g được xác định bằng phương pháp nhiệt lượng quét vi sai (DSC) trên thiết bị Mettler Toledo.

- Đo các tính chất cơ học của mẫu nhựa đúc và composite:

Mẫu nhựa đúc và composite trên cơ sở sợi thủy tinh và nhựa epoxy thương phẩm chứa ESO với các hàm lượng khác nhau. Mẫu nhựa đúc được tạo thành bằng phương pháp đổ khuôn và mẫu composite được tạo thành bằng phương pháp lán ướt. Sau khi đóng rắn ở nhiệt độ phòng trong vòng 48 giờ, mẫu được cắt theo tiêu chuẩn và đo độ bền.

+ Đo kéo, uốn: Phép đo được thực hiện theo tiêu chuẩn ASTM D638 (đo kéo) và ASTM D790 (đo uốn) trên thiết

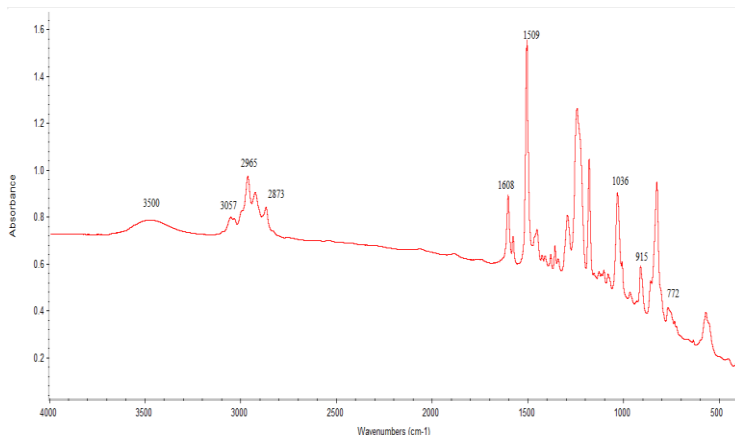
bị AG-X plus, Shimadzu, Nhật. Mỗi phép đo được thực hiện tối thiểu 5 mẫu để lấy giá trị trung bình.

+ Đova đập: Phép đo va đập theo kiểu Izod được thực hiện trên thiết bị HIT 50P, Zwick/Roell, Đức theo tiêu chuẩn ASTM D256. Mỗi phép đo được thực hiện tối thiểu 5 mẫu để lấy giá trị trung bình.

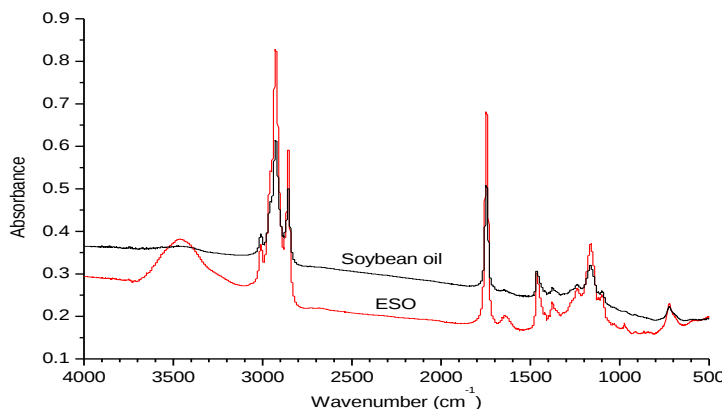
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Kết quả phân tích phổ hồng ngoại

Mẫu nhựa epoxy thương phẩm được khảo sát phổ hồng ngoại (Hình 1). Phân tích phổ cho thấy các peak hấp thụ đặc trưng, phù hợp với nghiên cứu của George G.A [7]. Ở vị trí peak hấp thụ 3500 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết OH, ở peak hấp thụ 3057 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C-H của vòng oxirane, ở peak hấp thụ trải rộng từ $2965\text{--}2873\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C-H của CH_2 , CH của aromatic và aliphatic, ở peak hấp thụ 1608 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C=C của vòng thơm, ở peak hấp thụ 1509 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C-C của vòng thơm, ở peak hấp thụ 1036 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C-O-C của ether, ở peak hấp thụ 915 cm^{-1} là đặc trưng dao động hóa trị của liên kết của C-O trong nhóm oxirane và ở peak hấp thụ 772 cm^{-1} là đặc trưng dao động hóa trị của nhóm CH_2 .



Hình 1. Kết quả đo phổ hồng ngoại của mẫu epoxy thương phẩm



Hình 2. Kết quả đo phổ hồng ngoại của ESO và dầu đậu nành

Nhựa epoxy tổng hợp từ dầu đậu nành (ESO) được khảo sát phổ FTIR và so sánh với dầu đậu nành (Soybean oil), kết quả trên Hình 2.

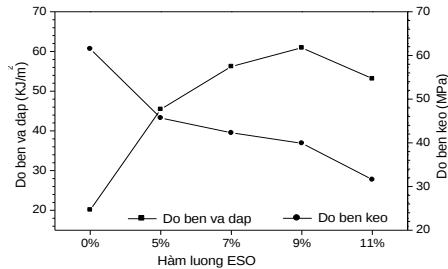
Từ Hình 2 cho thấy so với dầu đậu nành, phổ FTIR của

ESO có xuất hiện peak ở $923\text{--}989\text{ cm}^{-1}$, chứng tỏ có sự xuất hiện của nhóm epoxy trong mạch dầu đậu nành. Ngoài ra, còn xuất hiện peak rộng tại 3460 cm^{-1} là do xuất hiện nhóm hydroxyl do sự thủy phân một phần nhóm epoxy. Kết quả

này phù hợp với phân tích của Meshram và cộng sự [8].

3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng ESO đến tính chất cơ học của nhựa epoxy thương phẩm

Nhựa epoxy có nhiều ưu điểm và được sử dụng nhiều trong các ngành công nghiệp và dân dụng. Tuy nhiên, nhựa epoxy thương phẩm hiện có trên thị trường còn tồn tại nhược điểm như tính giòn làm hạn chế phần nào sự sử dụng. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành biến tính nhựa epoxy bằng nhựa ESO tổng hợp được từ dầu thực vật. Hàm lượng ESO được sử dụng là 5%, 7%, 9% và 11%. Kết quả khảo sát các tính chất cơ lý của mẫu được trình bày ở Hình 3 - 4.

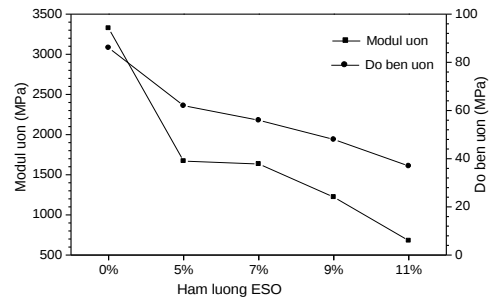


Hình 3. Ảnh hưởng của hàm lượng ESO đến độ bền va đập (không có vết cắt) và độ bền kéo của nhựa epoxy thương phẩm

Từ đồ thị ở Hình 4 cho thấy khi tăng hàm lượng ESO lên thì modul uốn, độ bền uốn và độ bền kéo có xu hướng giảm. Điều này có thể giải thích do sự có mặt của ESO đã làm giảm mật độ liên kết ngang trong nhựa làm cho khả năng kháng lại lực kéo, uốn giảm.

Tuy nhiên, sự có mặt của ESO đã làm tăng đáng kể độ bền va đập của mẫu nhựa epoxy thương phẩm. Từ đồ thị Hình 4 cho thấy độ bền va đập tăng dần theo hàm lượng

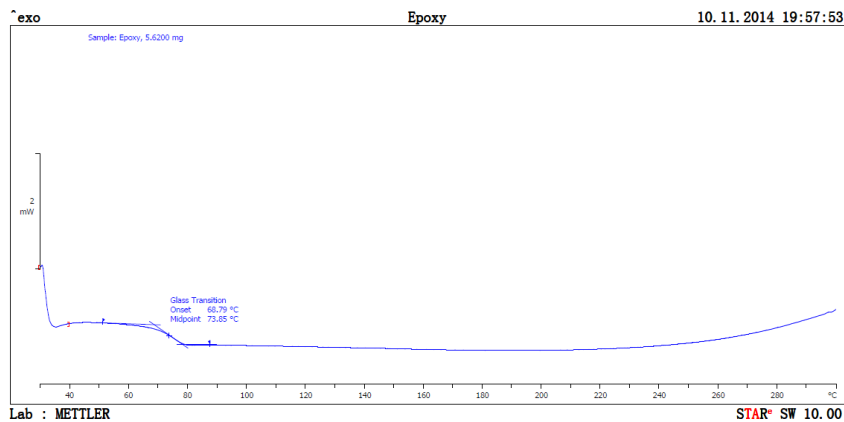
ESO và đạt cực đại tại 9% ESO. Độ bền va đập của nhựa epoxy thương phẩm giảm khi hàm lượng ESO vượt 9% có thể do mức độ khâu mạch giảm đáng kể. Liên kết giữa các mạch đại phân tử epoxy sau khi đóng rắn trở nên lỏng lẻo dẫn đến độ bền va đập của mẫu giảm.



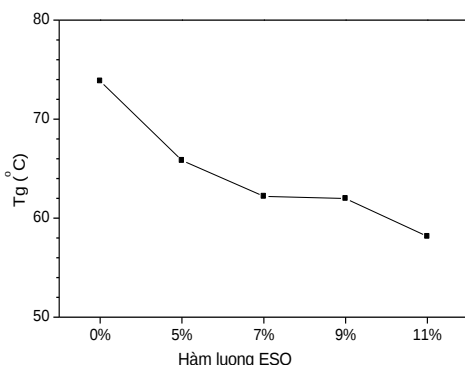
Hình 4. Ảnh hưởng của hàm lượng ESO đến độ bền và modul uốn của nhựa epoxy thương phẩm

3.3. Ảnh hưởng của hàm lượng ESO đến nhiệt độ hóa thủy tinh của nhựa epoxy thương phẩm

Nhiệt độ hóa thủy tinh (T_g) của nhựa epoxy được xác định bằng phương pháp nhiệt lượng quét vi sai. Từ đường cong Hình 5 cho thấy nhiệt độ hóa thủy tinh của nhựa epoxy thương phẩm là 73,85°C. Khi có mặt ESO, nhiệt độ hóa thủy tinh giảm. Từ Hình 6 cho thấy mẫu nhựa epoxy thương phẩm có chứa 5, 7, 9 và 11% ESO thì nhiệt độ hóa thủy tinh giảm xuống đến các giá trị tương ứng là 65,83°C, 62,20°C, 61,99°C và 58,15°C. Điều này có thể giải thích sự có mặt của các mạch hydrocarbon dài trong dầu đậu nành, đóng vai trò hóa dẻo làm cho nhựa epoxy sau khi đóng rắn trở nên linh động hơn.



Hình 5. Đường cong phân tích nhiệt lượng quét vi sai của nhựa epoxy thương phẩm

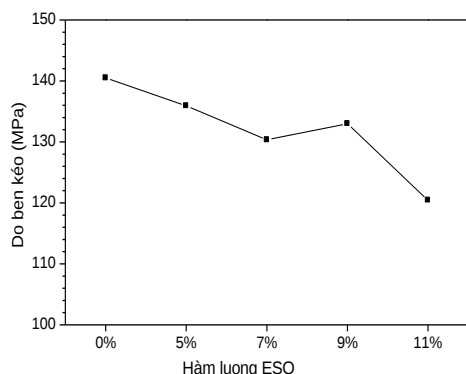


Hình 6. Ảnh hưởng của hàm lượng ESO đến nhiệt độ hóa thủy tinh của nhựa epoxy thương phẩm

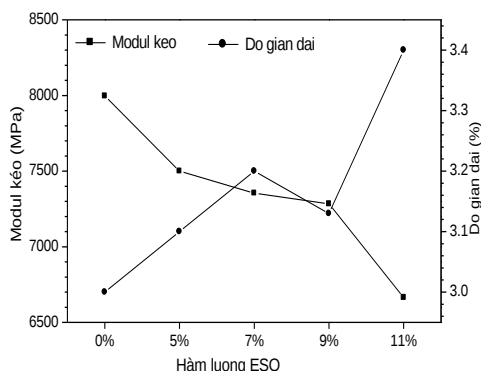
3.4. Ảnh hưởng của hàm lượng ESO đến tính chất cơ học của composite nền nhựa epoxy thương phẩm

Mẫu composite trên cơ sở sợi thủy tinh và nhựa epoxy thương phẩm có mặt ESO với các hàm lượng khác nhau được tạo theo tiêu chuẩn và khảo sát các tính chất cơ học. Hàm lượng sợi thủy tinh là 35%.

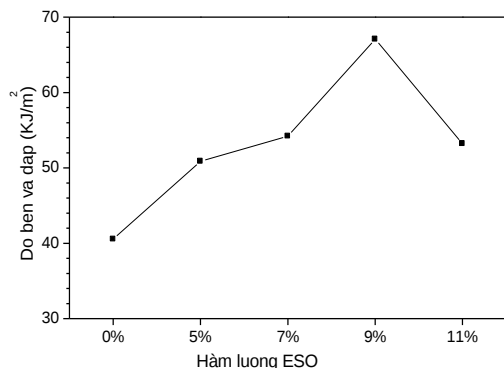
Hình 7 và 8 cho thấy ảnh hưởng của hàm lượng ESO đến độ bền kéo, modul kéo và độ giãn dài khi đứt của mẫu composite. Kết quả trên đồ thị cho thấy khi tăng hàm lượng ESO thì độ bền kéo và modul kéo của composite giảm, trong khi đó độ giãn dài tại điểm đứt tăng. Điều này có thể giải thích là do sự giảm mật độ liên kết ngang khi có mặt của ESO.



Hình 7. Ảnh hưởng của hàm lượng ESO đến độ bền kéo của composite nền nhựa epoxy thương phẩm



Hình 8. Ảnh hưởng của hàm lượng ESO đến modul kéo và độ giãn dài của composite nền nhựa epoxy thương phẩm



Hình 9. Ảnh hưởng của hàm lượng ESO đến độ bền va đập của mẫu composite (có vết cắt) nhựa epoxy thương phẩm

Ảnh hưởng của hàm lượng ESO đến độ bền va đập của mẫu composite có vết cắt (khắc notch) được khảo sát và

(BBT nhận bài: 14/11/2014, phản biện xong: 27/11/2014)

kết quả được biểu diễn trong Hình 9. Từ đồ thị cho thấy sự cải thiện đáng kể độ bền va đập của ESO đối với composite sợi thủy tinh/nhựa epoxy thương phẩm, đặc biệt ở hàm lượng 7÷9% ESO. Ở hàm lượng ESO cao (11%) độ bền va đập của mẫu composite có khuynh hướng giảm. Khuynh hướng này tương tự như ảnh hưởng của ESO đối với độ bền va đập của mẫu nhựa epoxy thương phẩm.

4. Kết luận

Nhựa epoxy từ dầu đậu nành đã được nghiên cứu tổng hợp thành công. Kết quả đo phổ hồng ngoại cho thấy sự xuất hiện vòng epoxy trong mạch dầu.

Sự có mặt của ESO làm tăng đáng kể độ bền va đập của nhựa epoxy thương phẩm và composite sợi thủy tinh/nhựa epoxy thương phẩm, đặc biệt là ở hàm lượng 7÷9% ESO. Sự có mặt của ESO đã làm tăng độ linh động của mạch nhựa, do vậy đã làm giảm nhiệt độ hóa thủy tinh của nhựa epoxy thương phẩm. Tuy nhiên, các độ bền kéo và uốn, modul kéo và uốn của các mẫu đều giảm khi tăng hàm lượng ESO. Chính vì vậy, tùy theo mục đích sử dụng mà lựa chọn hàm lượng ESO cho phù hợp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Azam M, Ooi TL, Salmiah A, Ishiaku US and Ishak ZAM, *Journal of Applied Polymer Science*, 2011,79:2156.
- [2] Chian KS and Gan LH, *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 68:509.
- [3] Miyagawa H, Misra M and Drzal LT, *Journal of PolymerEngineering Science*, 2005,45:487.
- [4] Liu ZS, Erhan SZ and Calvert PD, *Journal of Applied Polymer Science*, 2004,93:356.
- [5] Park SJ, Jin FL and Lee JR, *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25:724.
- [6] Fanica Mustata, Nita Tudorachi, Dan Rosu, Curing and thermal behavior of resin matrix for composites based on epoxidized soybean oil/diglycidyl ether of bisphenol A. *Composites: Part B* 42, 2011, 1803–1812.
- [7] George, G.A.; Clarke, P.C.; Jhon, N.S.; Friend, G. Real time monitoring of the cure reaction of a TGDDM/DDS epoxy resin using fiber optic FT-IR, *Journal of Applied Polymer Science*, 1991, vol.42, No.3, 643-657.
- [8] Pawan D. Meshram, Ravindra G. Puri, Harshal V. Patil, Epoxidation of wild safflower (*Carthamus oxyacantha*) oil with peroxy acid in presence of strongly acidic cation exchange resin IR-122 as catalyst, *International Journal of ChemTech Research CODEN(USA)*, 2011, Vol. 3, No.3, 1152-1163.