

VẬT LIỆU TRÊN CƠ SỞ EPOXY HÓA CARDANOL-FORMALDEHYD

*Đỗ Trường Thiện * Ngô Duy Cường ***

*Đặng Văn Luyện * Nguyễn Văn Khôi **

** Viện Hóa học, trung tâm KHTN và CNQG*

*** Đại học Khoa học Tự nhiên.ĐHQG HN*

MỞ ĐẦU:

Dầu đào lôn hạt (CNSL) là nguyên liệu rất sẵn có ở Việt Nam. Thành phần chính trong CNSL là cardanol, có cấu tạo gần giống như một phenol, nhưng có mạch nhánh R dài mà trong đó có từ 1+ 3 nối đôi. Trên cơ sở trùng ngưng của cardanol với formaldehyde tạo ra nhựa cardanol- formaldehyde (CF), chúng tôi tiến hành epoxy hóa bằng epichlorhydrin để tạo ra sản phẩm vừa có nối đôi ở mạch nhánh R, vừa có nhóm chức epoxy. Với sản phẩm này, khảo sát một số tính chất của vật liệu mới với các tác nhân đóng rắn khác nhau.

1- THỰC NGHIỆM

- Cardanol được cất 2 lần ở áp suất chân không 2mmHg và nhiệt độ 210 + 212°C từ dầu đào lôn hạt kỹ thuật (CNSL).

Phản ứng trùng ngưng Cardanol-formaldehyde được thực hiện trong dung môi xylen và dioxan, với xúc tác HCl.

Tổng hợp nhựa CF với epichlorhydrin với xúc tác NaOH. Epichlorhydrin có hàm lượng 95% và $t_s = 115^\circ + 118^\circ$.

2- KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

2.1- Phản ứng Cardanol-formaldehyde:

Khảo sát phản ứng trùng ngưng trong 2 loại dung môi là xylen và dioxan với xúc tác là axit. Đối với dung môi là xylen, quá trình tách nước được tiến hành trong hỗn hợp đẳng phí xylen-nước. Còn với dung môi là dioxan, nước tạo ra được hòa tan lẫn trong hỗn hợp phản ứng nên tạo ra dung dịch đồng nhất [1].

Kết quả xác định trọng lượng phân tử của nhựa được xác định theo phương pháp của Menzies W.C. và Wright S.L. [4] được đưa ra ở bảng 1.

Bảng 1: Ảnh hưởng của dung môi và thời gian phản ứng tới trọng lượng phân tử của CF. (Với tỷ lệ phân tử gam Cardanol/formaldehyde là 1:1):

τ (phút)	60	90	120	150	180	240	270
Dung môi							
Dioxan	250	420	540	670	840	1050	1150
Xylen	430	650	710	870	950	1210	1450

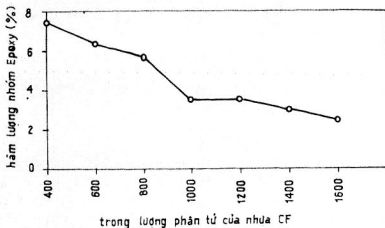
Như vậy, trong cùng một điều kiện phản ứng (tỷ lệ cấu tử, nhiệt độ và xúc tác) thì phản ứng trong dung môi xylen (I) cho kết quả trọng lượng phân tử của nhựa lớn hơn trong dioxan (II). Có thể giải thích về kết quả này như sau: Khi tiến hành phản ứng trong xylen, nước được tách ra liên tục nhờ hỗn hợp đẳng phí xylen-nước, làm cho phản ứng có xu hướng dịch chuyển thuận lợi hơn về chiều tạo ra sản phẩm có trọng lượng phân tử lớn.

2.2- Phản ứng Cardanol-formaldehyde với epichlorohydrin

Xúc tác cho phản ứng là NaOH/C₂H₅OH. Sau phản ứng hỗn hợp được để lắng trong $\tau > 10$ giờ, lấy phần trên gồm nhựa hoà tan trong epichlorohydrin dư đem cất chân không; phần nhựa thu được đem hoà tan với nước nóng để tách NaCl còn lẫn và sau đó lại được tách nước bằng cất chân không.

Xác định chỉ số epoxy bằng phương pháp mở vòng ngược HCl trong dioxan [4].

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của trọng lượng phân tử nhựa CF tới hàm lượng nhóm epoxy được đưa ra ở hình 1:



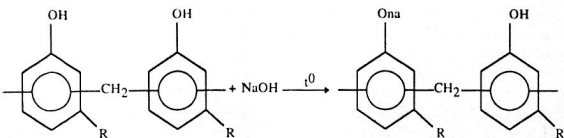
Hình 1: Ảnh hưởng của trọng lượng phân tử nhựa CF tới hàm lượng nhóm epoxy.

Như vậy, khi trọng lượng phân tử của nhựa CF càng lớn thì hàm lượng nhóm epoxy càng nhỏ, rõ ràng yếu tố ảnh hưởng chính là độ nhớt của dung dịch phản ứng, ngoài ra còn có thể có

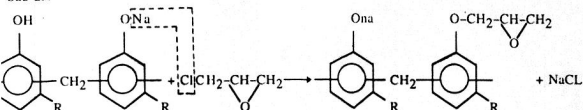
Ảnh hưởng của yếu tố không gian, khi mà mạch nhánh -R khá dài làm hạn chế khả năng tấn công của Epichlorohydrin vào các nhóm -OH của nhựa CF.

Kết quả xác định phổ hồng ngoại (IR) cho thấy có pik ở vùng $1150+1200\text{cm}^{-1}$. Đó là đặc trưng của liên kết ete.

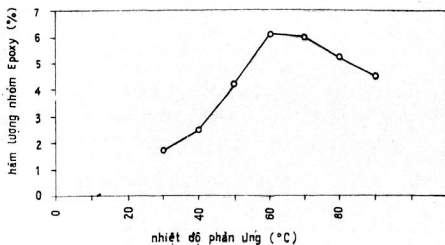
Qua các kết quả trên, có thể khẳng định phản ứng của CF với epichlorohydrin xảy ra ở nhóm chức -OH. Cơ chế phản ứng có thể được giải thích như sau:



Sau đó:



Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ tới hàm lượng nhóm epoxy được đưa ra ở hình 2:



Hình 2: Ảnh hưởng của nhiệt độ tới phản ứng epoxy hóa.

Như vậy khi nhiệt độ tăng hơn 60°C hàm lượng g nhóm epoxy bị giảm. Điều này được giải thích bởi ở nhiệt độ cao, dưới tác dụng của xúc tác là bazơ mạnh (NaOH), nhóm chức epoxy bị mở vòng do đó mà hàm lượng epoxy bị giảm đi, qua thực nghiệm, nhiệt độ phản ứng chỉ nên thực hiện ở khoảng $55+65^{\circ}\text{C}$.

2.3- Khảo sát một số tính chất của vật liệu từ nhựa Cardanol-formaldehyde epoxy (CFE).

2.3.1- Các tính chất tạo màng:

Để khảo sát chúng tôi sử dụng loại nhựa CFE có hàm lượng nhóm epoxy là 5,5. Tiến hành tạo màng trong hệ dung môi xylene/axeton và sử dụng đóng rắn bằng polyetylenpolyamin ở nhiệt độ thường và đóng rắn bằng anhydrit phthalic (AP) ở nhiệt độ cao. Xác định độ bền va đập bằng dụng cụ Y-1A; độ uốn dẻo bằng thang $\omega r-1$; độ cứng theo M-3 và bám dính theo kê ô vuông.

Kết quả các tính chất của màng CFE được so sánh với màng epoxy ED-16 không hóa dẻo được đưa ra ở bảng 2.

Bảng 2: Các tính chất của màng CFE và epoxy ED-16

	Độ cứng (%)	Va đập kg/cm ²	Uốn dẻo mm	Bám dính (% bị bong)
CFE đóng rắn PEPA ở t° thường (sau 7 ngày đêm)	25	48	1	3+5
CFE-đóng rắn AP ở 140°C (sau 8 giờ)	58+60	50	1	1+2
ED - đóng rắn PEPA ở t° thường (sau 7 ngày đêm)	55	42	5	4+5

Như vậy, khi tạo màng từ CFE đóng rắn bằng amin bậc 1, màng có độ bền cơ học thấp tương đương với màng di từ một số loại dầu trùng hợp. Trong trường hợp đóng rắn là AP ở nhiệt độ cao, màng có tính chất cơ lý cao hơn cả so với màng di từ epox ED-16 không hóa dẻo. Nguyên nhân chính là do ngoài yếu tố mở vòng nhóm epoxy của CFE, còn có khả năng trùng hợp của nối đôi tại mạch nhánh R dài, và do đó có tác dụng làm tăng liên kết và cũng như có tác dụng hóa dẻo. Vì vậy nó làm tăng các tính chất về độ bền cơ học.

2.3.2- Khảo sát vật liệu từ tổ hợp CFE với epoxy dian ED-20.

Trên cơ sở CFE có hàm lượng nhóm epoxy 5,5%, tiến hành tổ hợp với nhựa epoxy ED-20 có hàm lượng nhóm epoxy là 22%, khảo sát một số tính chất cơ học của vật liệu tổ hợp này. Kết quả được đưa ra ở bảng 3.

Bảng 3: Một số tính chất cơ học của vật liệu tổ hợp CFE-Epoxy với đóng rắn là AP ở 150°C.

Tỷ lệ mol cardanol	$\frac{10}{90}$	$\frac{20}{80}$	$\frac{30}{70}$	$\frac{40}{60}$	$\frac{50}{50}$	$\frac{60}{40}$	$\frac{70}{30}$	$\frac{80}{20}$
Độ cứng Brinen MPa	120	118	110	115	108	80	60	40
Độ bền nén MPa	150	170	178	185	180	135	80	70
Độ bền kéo đứt MPa	55	80	95	90	75	60	45	30

Như vậy, khi tỷ lệ CFE/epoxy ở khoảng $\frac{30}{70} + \frac{40}{60}$ cho các giá trị độ bền cơ học cao nhất. ở đây CFE đóng vai trò "hóa dẻo" cho epoxy dian ED-20. Khi tăng tỷ lệ CFE, hàm lượng nhóm epoxy tổng bị giảm và do đó mật độ liên kết tạo lưới giảm, dẫn đến độ bền cơ học của vật liệu bị giảm.

3- KẾT LUẬN

- Đã tiến hành tổng hợp nhựa CF và epoxy hóa CF bằng epichlorohydrin tổng hợp nhựa CFE.
- Trên cơ sở nhựa CFE, khảo sát một số tính chất của vật liệu tạo màng và tổ hợp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Đặng Văn Luyến - Thông tin chuyên đề 79-80 (1983).
2. Đặng Văn Luyến - Tạp chí Hóa học, N°24. 163-169 (1972).
3. N.H.Issish, M.Yoseen, J.S.Aggarwal
Angew. Makromol. Chem. N°24, 163-169 (1972)
4. Gordon M. Kline. Analichichêxicaia khimia pôlimêrôp (dịch) NXB Ngoại
văn 1966. 254-255.
5. Sadukichi Yamada. CA. Vol. 63:5867.f. (1965)
6. Labit C.Anand. Paintindia. 13-20 Jun (1978)
7. Y. K. Kamoth; S. V. Puntambkar, D.B. Vidwans. Paintindia. 14. 21-7 (1984)
8. Namita Rey Choudhurg. J. of Applied Pol. Sci. Vol. 38 1091 (1989)
9. Phenolhaze-Vielfultig in der Anawendung.
SKZ. Wurzburg. Fachtagung 177-190 Mai (1990)

VNU. Journal of science. Nat.Sci, t-XI, n°2 - 1995

RECEIVING MATERIALSBASED ON THE COMPOSIT EPOXY CARDANOL FORMALDEHYD

*Đo Truong Thien * Ngo Duy Cuong ***

*Đang Van Luyen * Nguyen Van Khoi **

**- Institut of Chemistry, NCST*

***-. College of Natural sciences. VNU.*

Base on the cashewnutshell liquid (CNSL), cardanol formaldehyde (CF) and cardanolformaldehyde epoxy resins (CFE) were studied. The CFE resins were prepared by reaction of CF resin novolac with epichlorohydrin. Optimum conditions for the reaction of them were investigated. The properties of materials from CFE and composites of CFE with epoxy dian were tested. The materials had good hardness, flexibility and adhesion.