

Nguyễn Việt Bắc

XÁC ĐỊNH TÍNH CHẤT HÓA ĐỎ TRONG MẪU POLIME RẮN

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Công nghệ vật liệu cao phân tử sử dụng hàng năm hàng triệu tấn hóa dẻo nhằm cải thiện điều kiện gia công và điều chỉnh tính năng sản phẩm cuối cùng như độ mềm dẻo, khả năng chịu uốn gập, độ bền chịu va đập và tăng tính chịu nhiệt độ thấp [1]... Chúng loại các chất hóa dẻo rất đa dạng, số lượng rất phong phú. Những hóa dẻo công nghiệp được sử dụng phổ cập lên đến khoảng 500 chất, chia làm nhiều nhóm. Chúng có thể là các este vô cơ (phot phat), este hữu cơ (ftalat, adipat, sebacat, rixinoleat, xitrat...) dầu thực vật epoxi hóa hay một số oligome và polime (poliamit lỏng...) [2]. Trong thực tế, nhiều khi cần xác định rõ hàm lượng và bản chất các hóa dẻo để có thể điều chỉnh đúng đắn, đảm bảo sự tương hợp và tính năng tối ưu của hệ vật liệu, bổ sung lượng hóa dẻo bị hao hụt trong quá trình sử dụng, để phục hồi tính năng cần thiết cho vật liệu.

2. PHẦN THỰC NGHIỆM

Phương pháp cho phép phân tích hóa dẻo và phụ gia trực tiếp từ mẫu polime rắn hay polime lỏng được hóa rắn.

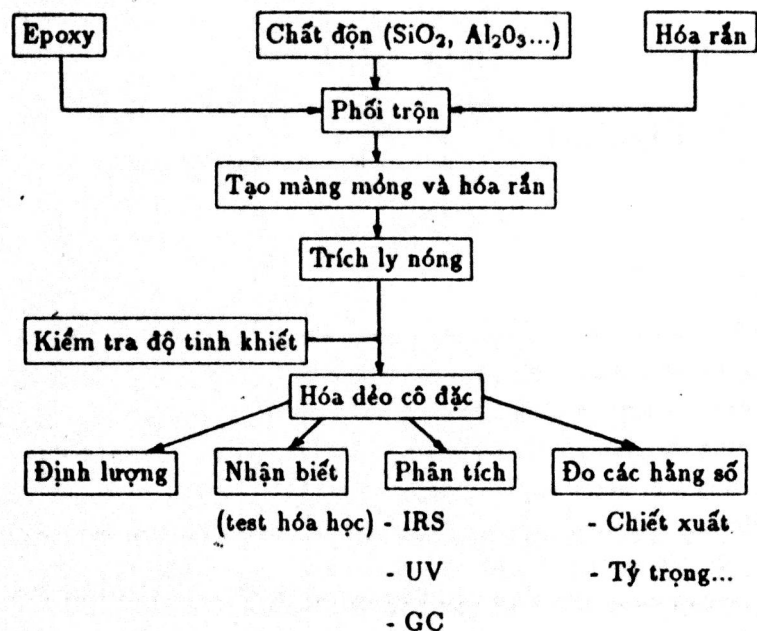
a. Mẫu polime rắn được cán thành tấm mỏng 0,2 - 0,5 mm, cắt vụn thành các mảnh nhỏ rồi đưa trích ly nóng trên thiết bị Soxhlet bằng dung môi thích hợp (ete, xeton, este...) trong thời gian 16 đến 24 giờ (hồi lưu khoảng 75 - 100 lần). Dịch chiết được cô đặc đến trọng lượng không đổi rồi đưa phân tích định tính và định lượng.

b. Mẫu polime lỏng có chênh lệch trọng lượng phân tử so với hóa dẻo không lớn, không cho phép tách chiết bằng kết tủa hay chưng cất phân đoạn, việc phân tích thực hiện theo nguyên lý sau: Polime được hóa rắn triệt để rồi đưa trích ly nóng để tách loại thành phần hóa dẻo hay phụ gia polime. Sản phẩm thu được đem kiểm tra độ tinh khiết bằng sắc ký lớp mỏng hay sắc ký giấy sau đó đưa phân tích định tính, định lượng bằng các phương pháp quang phổ, sắc ký và đo đạc các hằng số vật lý khác.

Kết quả cụ thể việc phân tích mẫu keo Araldite của hãng Ciba-Geigy sau đây minh họa cho khả năng của phương pháp đã nêu.

3. CÁC KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

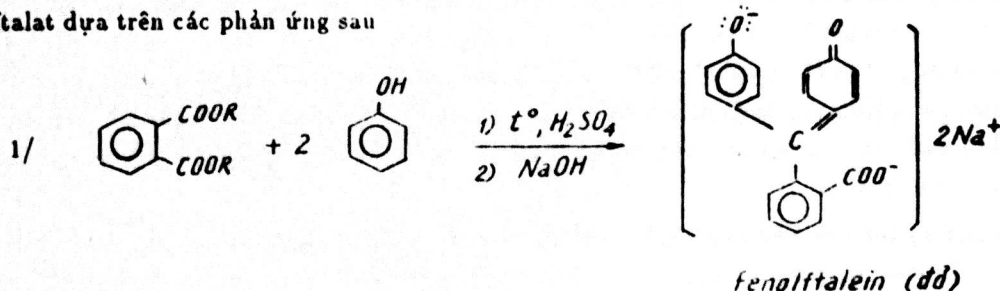
Mẫu keo nghiên cứu là keo dán cấu trúc gồm hai thành phần, không chứa chất độn, có độ nhớt thấp, hóa rắn ở nhiệt độ thường trong 24h hoặc ở 80°C khoảng 1 h, cho mối dán có độ bền cơ lý cao, mềm dẻo. Việc phân tích sơ bộ bằng hồng ngoại cho thấy thành phần keo là nhựa epoxy có biến tính còn thành phần hóa rắn là poliamic lỏng [3]. Việc tách trực tiếp hóa dẻo bằng các phương pháp khác không cho kết quả nên chúng tôi sử dụng sơ đồ sau để phân tích:

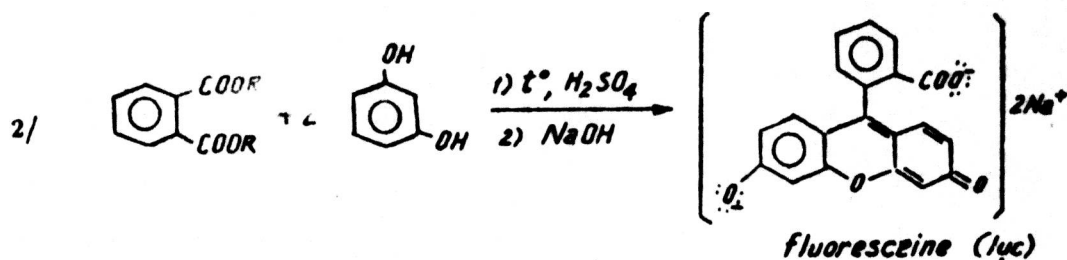


Cân chính xác lượng epoxy, hóa rắn và bột độn trơ rồi trộn kỹ. Dùng thìa xúc hóa chất dát keo thành từng lớp mỏng 0,1 - 0,3mm lên tấm nhôm mỏng hay màng teflon. Mẫu để ở nhiệt độ phòng 24h rồi đem sấy ở 100°C trong 2h. Mẫu hóa rắn xong được cắt thành ô cỡ 2 - 5mm rồi đưa trích ly nóng trên máy Soxhlet bằng dung môi axeton trong 16 - 24h. Dịch chiết cô đặc đưa phân tích định tính, định lượng. Lượng mẫu sử dụng cho mỗi lần xác định là 2g epoxy, 2g bột độn còn hóa rắn tính theo tỷ lệ đương lượng. Bột độn trơ và việc tạo màng mỏng cùng dung môi nóng đã cho phép trích ly dễ dàng hóa dẻo khỏi hệ. Dịch chiết cô đặc có dạng lỏng nhớt, trong suốt. Kiểm tra sơ bộ bằng sắc ký lớp mỏng và sắc ký giấy cho thấy đây là đơn chất.

3.1. Xác định bản chất hóa dẻo

Bằng phản ứng nhận biết với resorcinol và phenol chúng tôi xác định được hóa dẻo là este họ ftalat dựa trên các phản ứng sau





Phương pháp hiện màu như sau [7].

Cân 0,05 g resorcinol và phenol vào 2 ống nghiệm nhỏ, cho vào đó 3 giọt hóa dẻo và 1 giọt H_2SO_4 đậm đặc. Nhúng vào bình dầu nóng $160^\circ C/3$ phút. Sau khi để nguội cho 2 ml nước cất và 2 ml NaOH 10 - 12% vào từng ống nghiệm. Sự có mặt của ftalat thể hiện bằng việc hiện màu. Ống nghiệm chứa phenol do tạo fenoltalein sẽ cho màu đỏ, ống chứa resorcinol cho ánh xanh lục rực rỡ của fluorescein

Kết quả khảo sát bằng hồng ngoại:

Việc khảo sát bằng hồng ngoại đã khẳng định bản chất ftalat của chất hóa dẻo. Phổ đồ ghi trong CCl_4 có các đỉnh đặc trưng sau (xem hình 1).

$\nu_{C=O}$	1730 (este cacboxy),
ν_{C-O}	1130 (sym), 1285 (asym) [4].

Các dao động của vòng phenyl thể hiện ở các đỉnh sau [4]:

1605, 1580, 1515 và 1480 cm^{-1}

Nhân phenyl thế hai lần ở vị trí orto có các dao động đặc trưng tại 710 và 750 cm^{-1}

Việc so phổ với atlas [5] và phổ của dibutyl ftalat (DBP) ghi trong cùng một điều kiện cho thấy hóa dẻo sử dụng là dioctyl ftalat (DOP). Việc so sánh đã chú ý đến cường độ tương đối của các vạch phổ đặc trưng cho nhóm metyl (CH_3) và metylen (CH_2) ở vùng dao động hóa trị ($2860 - 2970\text{ cm}^{-1}$) và vùng dao động biến dạng δ ($1360 - 1470\text{ cm}^{-1}$).

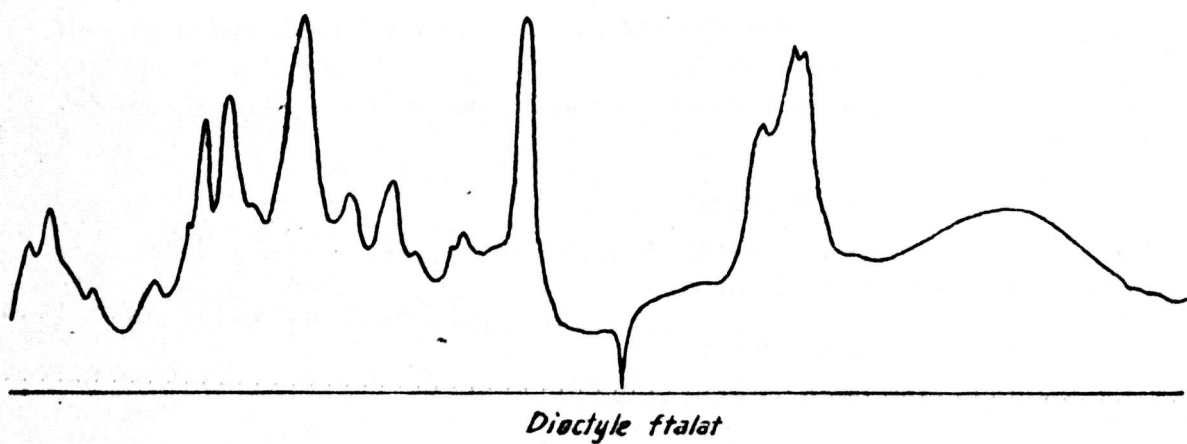
Kết quả đo đặc chỉ số chiết suất cho thấy hóa dẻo có chiết suất phù hợp với DOP

$$n_D^{25} = 1,4851$$

(theo tài liệu [6], DOP có $n_D^{25} = 1,485$, còn DBP có $n_D^{25} = 1,491$)

3.2. Định lượng hóa dẻo

Chất hóa dẻo được định lượng bằng phương pháp trọng lượng. Hóa dẻo thu được đem cân trực tiếp trên cân phân tích, có so sánh với tổn hao trọng lượng mẫu ban đầu. Tỷ lệ hóa dẻo trong các mẫu keo đem phân tích dao động trong khoảng 8,5 - 8,7% tương đương với khoảng 17,0-17,4% lượng epoxy ban đầu.



Hình 1. Phổ đồ hồng ngoại của mẫu hóa dẻo tách ra từ keo cấu trúc đã hóa rắn (diocetyl ftalat - DOP). Thiết bị ghi phổ: máy UR - 20.

3.3. Phạm vi ứng dụng của phương pháp

Phương pháp này cho phép xác định hàm lượng và bản chất hóa dẻo, phụ gia polime cho các mẫu vật liệu rắn có sử dụng hóa dẻo ngoại, nhất là các hóa dẻo có trọng lượng phân tử thấp. Kết hợp với các kỹ thuật sắc ký (lớp mỏng, giấy, cột, sắc ký khí...), phân tích quang phổ và đo đặc các thông số vật lý, có thể phân tích xác định bản chất các hệ polime nhiều thành phần khác.

Phương pháp còn cho phép đánh giá mức độ hóa rắn, độ khô màng, sơn, keo, hàm lượng đan lưới polime trong những nghiên cứu hệ vật liệu đa thành phần (sơn, chất trám, keo dán...)

Phương pháp không áp dụng được đối với các loại hóa dẻo nội phân tử (hóa dẻo tham gia trực tiếp vào các quá trình đan lưới tạo khung mạch không gian với polime nền).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Entsiklopedia polimerov, T. 2, p. 621, Soviet. Entsiklopedia, Moscova, 1974
2. S. Horun, Auxiliare pt Mater. Plast., p.64, Tehnica, Bucares 1968.
3. Nguyễn Việt Bắc, Trịnh Văn Thọ, Tạp chí Hóa học, 23, 1, p.25, 1984
4. K. Nakanishi, Infrared absorption Spectroscopy, ed 2nd, p. 22, Holden-day, San Francisco, 1977.
5. V. M. Tsulanovskii, Atlas IKS polimerov, p. 101, Khimia, Leningrad, 1969
6. Tài liệu tham khảo 2, bảng 26, p. 86
7. J. Haslam, Identification and analysis of plastics, p.267, Illife, London, 1965.

Nguyen Viet Bac

DETERMINATION OF PLASTICISER FROM CROSSLINKED POLYMERS

It was proposed a method for determination of plasticiser (and other additives) from crosslinked polymers. This method is based on the hot extraction principle. The composition of the extracted material was checked by TLC or PC technique. The structure of the unknown component was determined by IRS, its quantitative analysis was made gravimetrically. Other physical constants were also determined to characterize plasticiser. The techniques involved are simple, the apparatus is not expensive and the reproductibility is good.

Viện Hóa Kỹ thuật, Nghĩa Đô - Từ Liêm - Hà Nội