

# Chế tạo và khảo sát một số tính chất của chất tạo màng, trên cơ sở nhựa epoxy thu được từ quá trình tái chế polycarbonate phế thải

Nguyễn Duy Toàn

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Khoa Hóa học  
Luận văn ThS Chuyên ngành: Hóa lý thuyết và Hóa lý; Mã số: 60 44 31  
Người hướng dẫn: TS. Trần Thị Thanh Vân  
Năm bảo vệ: 2011

**Abstract:** Tổng quan về Polycarbonate, bisphenol A, nhựa epoxy, nhựa alkyd, rác thải điện tử. Tìm hiểu thủy phân polycarbonate phế thải trong môi trường kiềm thu lấy sản phẩm Bisphenol A. Khảo sát cấu trúc sản phẩm bằng phân tích nhiệt, phổ hồng ngoại, phổ cộng hưởng từ hạt nhân. Khảo sát ảnh hưởng dung môi đến hiệu suất phản ứng. Tổng hợp nhựa epoxy từ bisphenol A và epichlorhydrin trong môi trường kiềm. Khảo sát chỉ số epoxy, đo khối lượng phân tử của nhựa epoxy sản phẩm. Khảo sát cấu trúc sản phẩm bằng phổ hồng ngoại và phổ cộng hưởng từ hạt nhân. Chế tạo màng epoxy và màng epoxy – alkyd trên cơ sở nhựa epoxy thu được từ quá trình tái chế. Xác định các tính năng cơ lý, thử nghiệm độ bền hóa chất, độ bền khí hậu của màng phủ.

**Keywords:** Hóa lý thuyết; Hóa lý; Phế thải; Chất tạo màng

## Content

### 1. Tổng hợp bisphenol A từ polycarbonate phế thải

#### a) Hiệu suất phản ứng

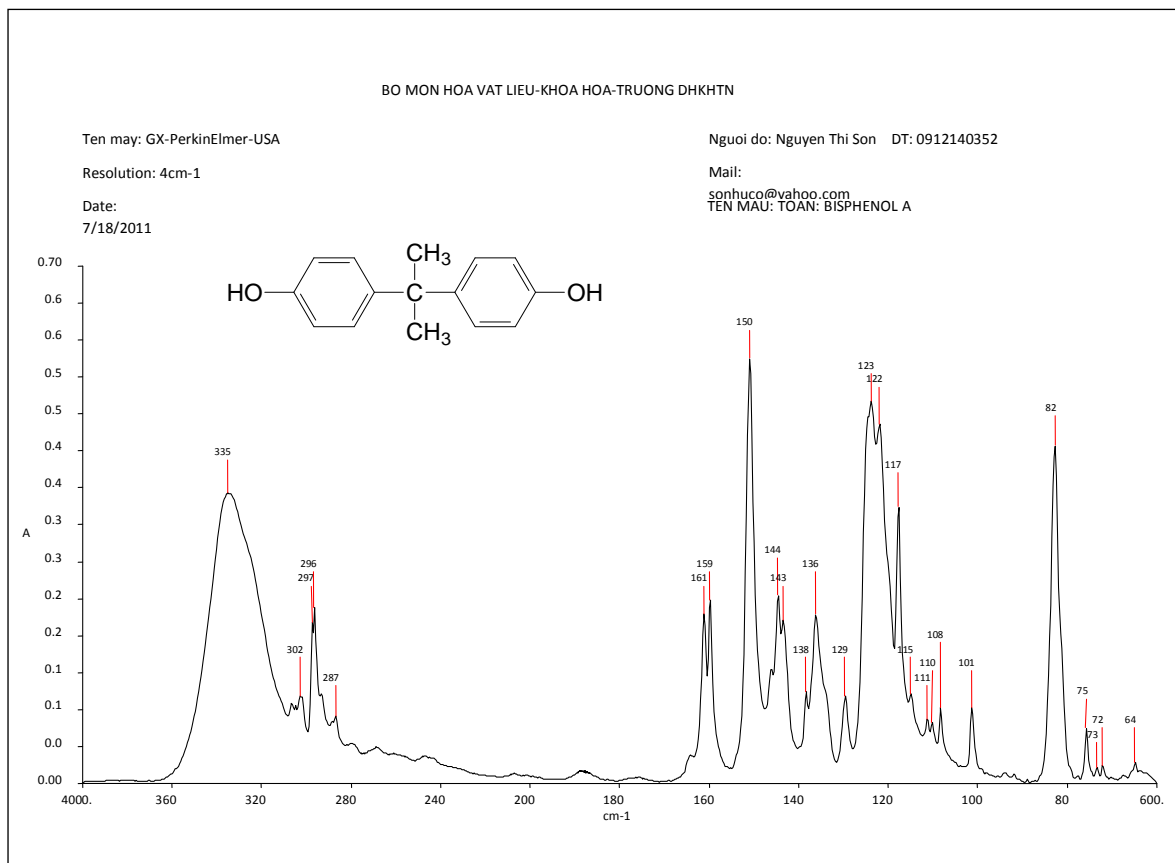
Bảng 3.1: Hiệu suất phản ứng tổng hợp Bisphenol A  
trong dung môi  $C_2H_5OH$  và  $CH_3OH$

<i>STT</i>	<i>Dung môi</i>	<i>Khối lượng sản phẩm (gam)</i>	<i>Hiệu suất phản ứng (%)</i>	<i>Hiệu suất trung bình (%)</i>
1	$C_2H_5OH$	38,40	84,2	83,4

2		37,53	82,3	
3		38,25	83,9	
4		37,89	83,1	
5	CH <sub>3</sub> OH	40,93	89,8	90,9
6		41,85	91,8	
7		41,34	90,7	
8		41,59	91,2	

**b) Khảo sát cấu trúc của Bisphenol A sản phẩm**

*Phổ hồng ngoại của Bisphenol A sản phẩm*



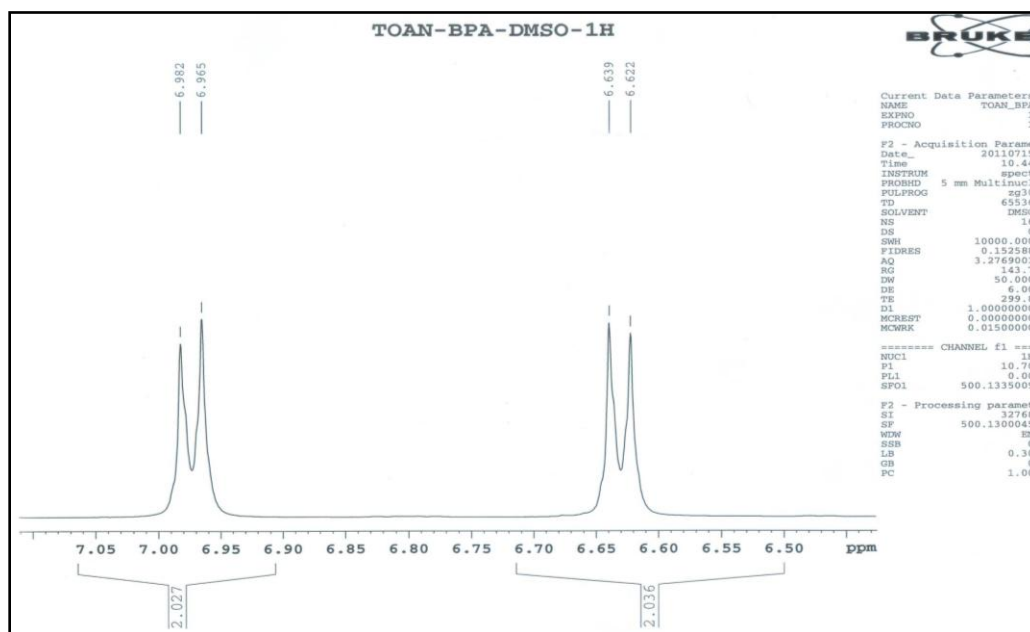
*Hình 3.1: Phổ hồng ngoại của Bisphenol A sản phẩm*

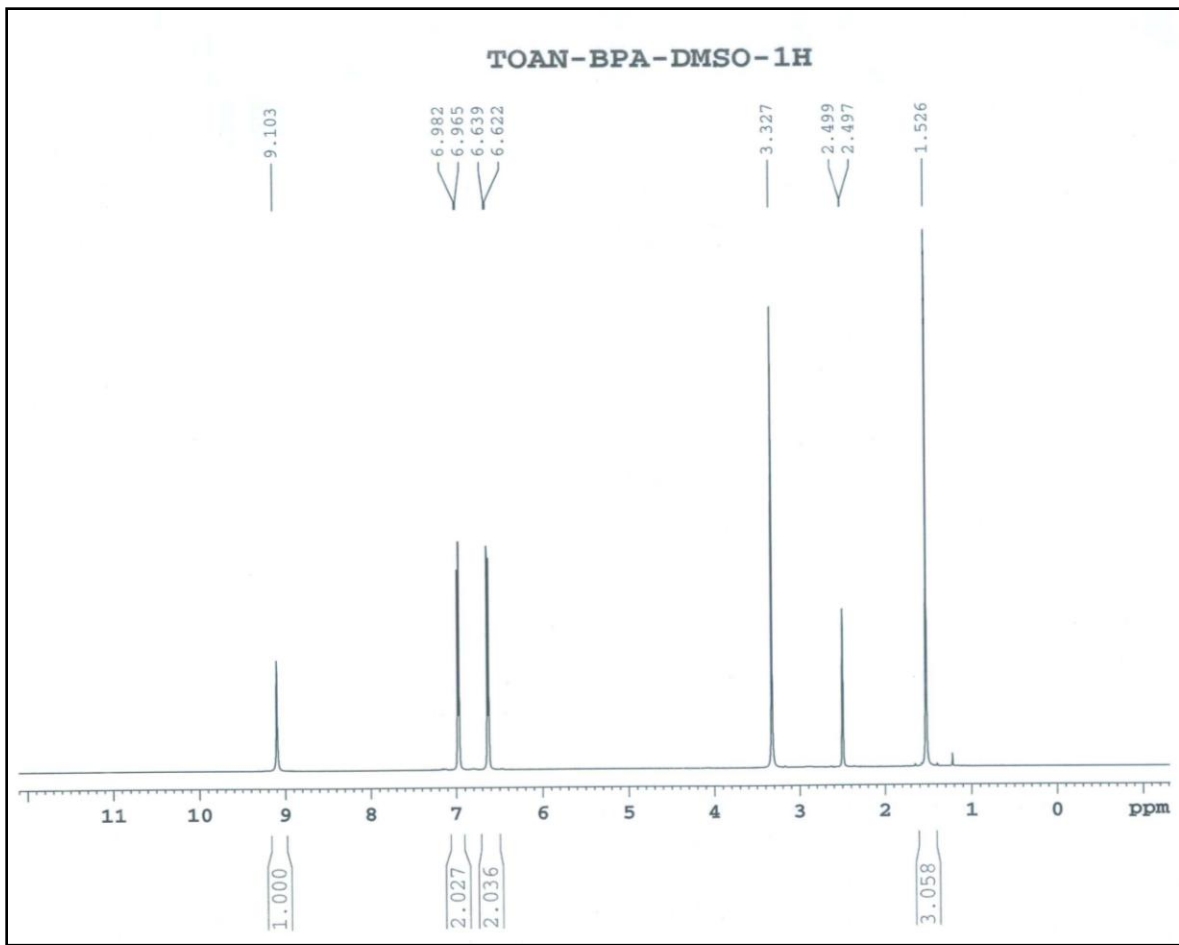
Trên phổ hồng ngoại của Bisphenol A xuất hiện các đỉnh hấp thụ như sau:

Bảng 3.2: Các pic đặc trưng trên phổ hồng ngoại của Bisphenol A sản phẩm

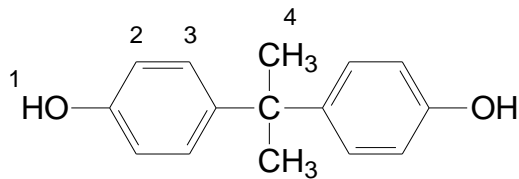
Loại dao động		Số sóng
Dao động hóa trị:	$\nu_{O-H}$ (phenol)	$3352\text{ cm}^{-1}$
Dao động hóa trị:	$\nu_{C-H}$ (vòng benzen)	$3028\text{ cm}^{-1}$
Dao động hóa trị:	$\nu_{CH_3-}$	$2965$ và $2975\text{ cm}^{-1}$
Dao động hóa trị:	$\nu_{C=C}$ (vòng benzen)	$1598$ và $1611\text{ cm}^{-1}$
Dao động biến dạng:	$\delta_{C-H}$ (vòng benzen khi có nhóm thế ở vị trí para).	$827\text{ cm}^{-1}$

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân của Bisphenol A sản phẩm





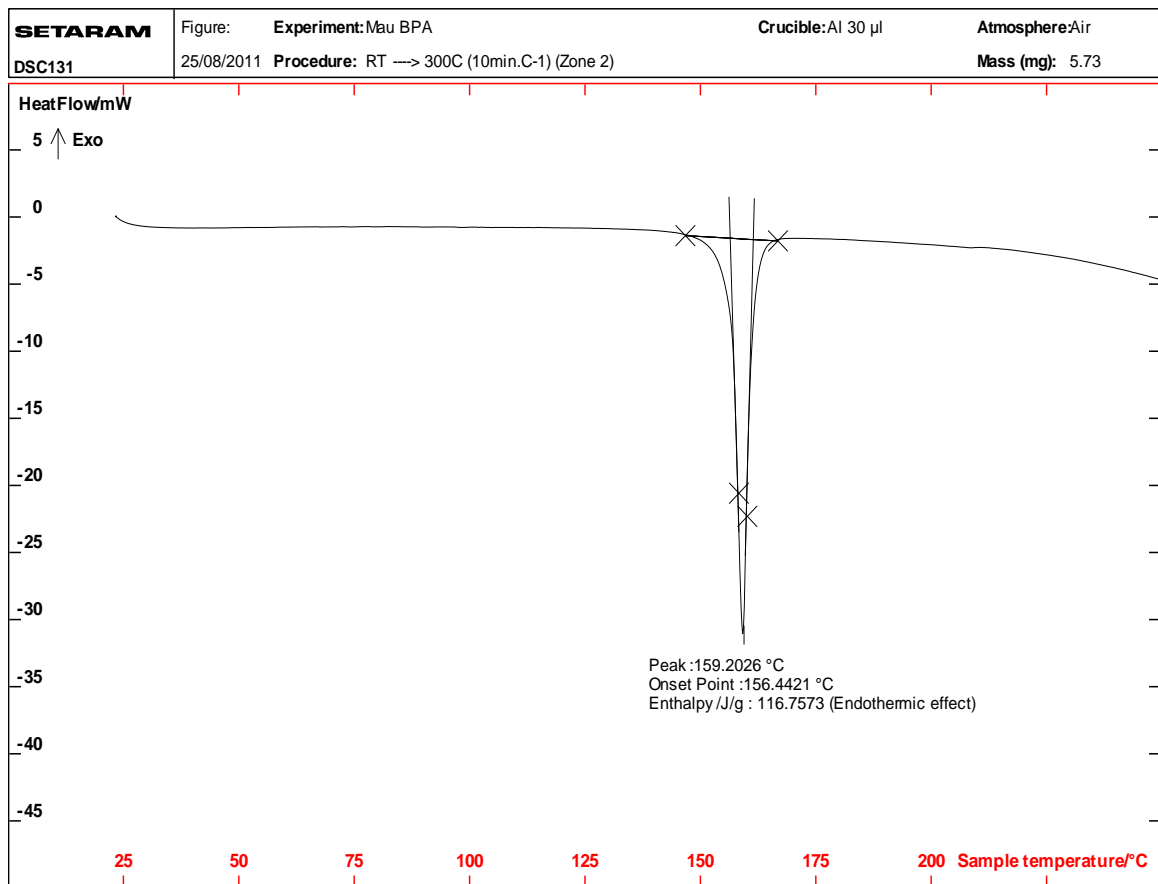
Hình 3.2: Phổ cộng hưởng từ hạt nhân của Bisphenol A sản phẩm



Bảng 3.3: Các pic đặc trưng trên phổ cộng hưởng từ hạt nhân của Bisphenol A sản phẩm

Proton	Số proton	$\delta$ (ppm, acetoneD6)
O-H <sup>1</sup> (phenol)	1	9,1
C-H <sup>2,3</sup> (vòng benzen)	4	6,6 và 6,9
C-H <sup>4</sup> (CH <sub>3</sub> -)	3	1,52

Kết quả phân tích nhiệt



Hình 3.3: Giảm đồ phân tích nhiệt DSC của bisphenol A sản phẩm

## 2. Tổng hợp epoxy từ bisphenol A

### a) Hiệu suất phản ứng

Xác định hàm lượng epoxy trong dung dịch sản phẩm, từ đó tính được hiệu suất phản ứng là 93,1%.

### b) Xác định chỉ số epoxy của sản phẩm

Tiến hành xác định chỉ số epoxy của nhựa epoxy sản phẩm theo 2.3.3 (trang 31). So sánh với nhựa epoxy E44 – Trung Quốc bán trên thị trường. Kết quả thu được như sau:

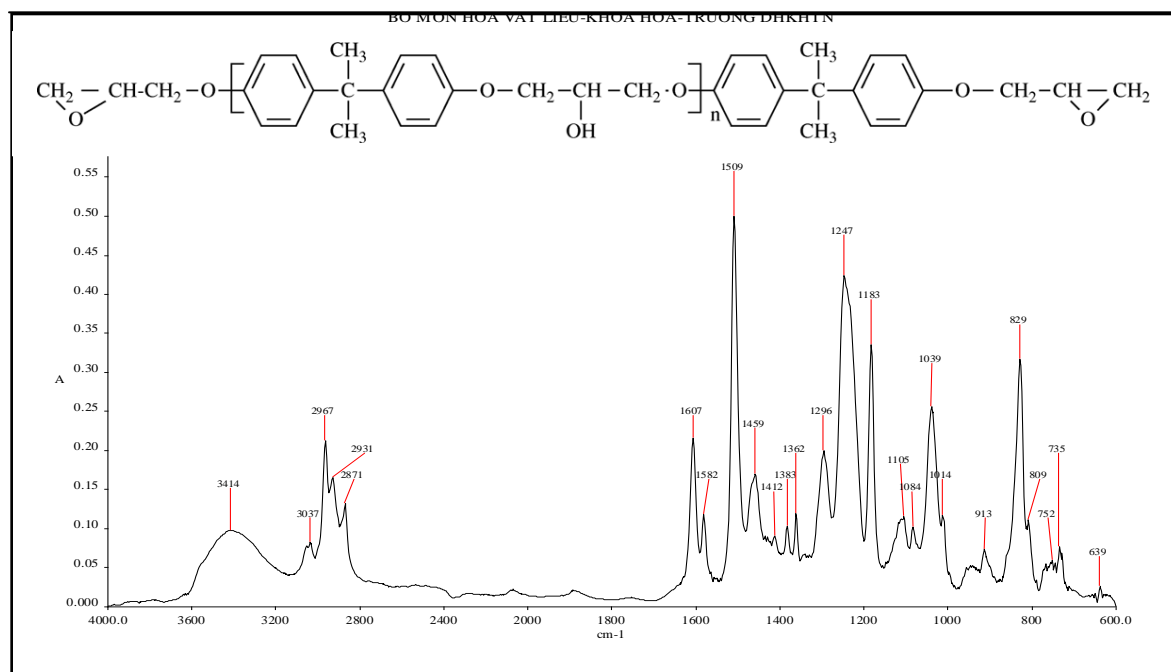
Bảng 3.4: Thẻ tích dung dịch KOH 0,1N tiêu tốn trong quá trình chuẩn độ xác định chỉ số epoxy

<i>Mẫu phân tích</i>	<i>Thẻ tích dung dịch KOH 0,1N tiêu tốn</i>				<i>Chỉ số epoxy</i>
	<i>Lần 1</i>	<i>Lần 2</i>	<i>Lần 3</i>	<i>Trung bình</i>	

Mẫu trắng	75,1	75,1	75,0	<b>75,1</b>	
Mẫu Epoxy sản phẩm	65,5	65,5	65,6	<b>65,5</b>	<b>243</b>
Mẫu Epoxy E44 (TQ)	66,4	66,5	66,4	<b>66,4</b>	<b>221</b>

**c) Khảo sát cấu trúc epoxy sản phẩm**

*Phổ hồng ngoại của epoxy sản phẩm*



*Hình 3.4 : Phổ hồng ngoại của epoxy sản phẩm*

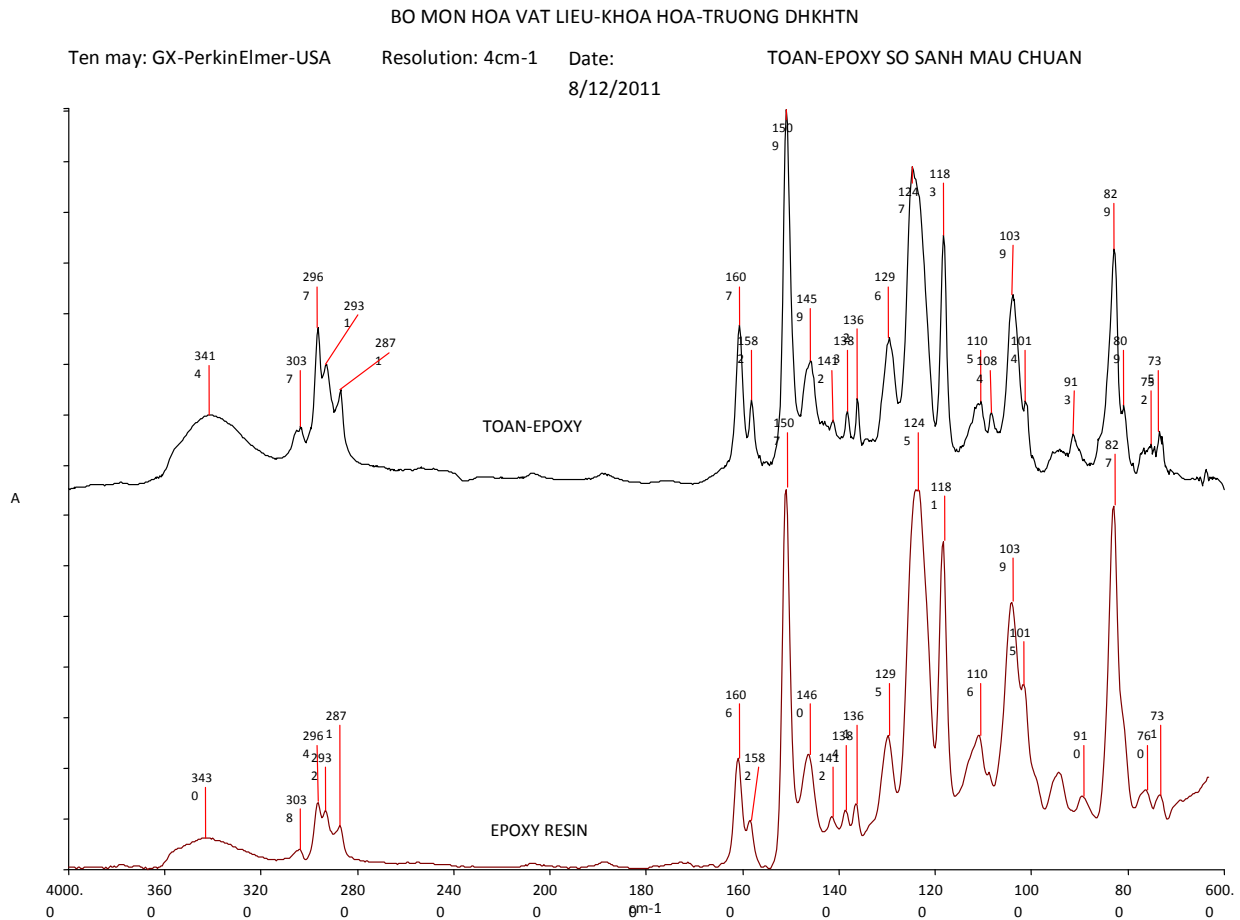
Trên phổ hồng ngoại của epoxy sản phẩm xuất hiện các đỉnh hấp thụ như sau:

*Bảng 3.5: Các pic đặc trưng trong phổ IR của nhựa epoxy sản phẩm*

Loại dao động		Số sóng
Dao động hóa trị:	$\nu_{O-H}$	$3414 \text{ cm}^{-1}$
Dao động hóa trị:	$\nu_{C-H}$ (vòng benzen)	$3037 \text{ cm}^{-1}$
Dao động hóa trị:	$\nu_{CH_3-, CH_2-}$	$2967 \text{ \& } 2871 \text{ cm}^{-1}$

Dao động hóa trị:	$\nu_{C=C}$ (vòng benzene)	$1607\text{ cm}^{-1}$
Dao động hóa trị:	$\nu_{C-O-C}$ (nhóm epoxy)	$1296; 1247; 1183\&1039\text{ cm}^{-1}$
Dao động biến dạng:	$\delta_{C-H}$ vòng benzene khi có nhóm thế ở vị trí para.	$829\text{ cm}^{-1}$

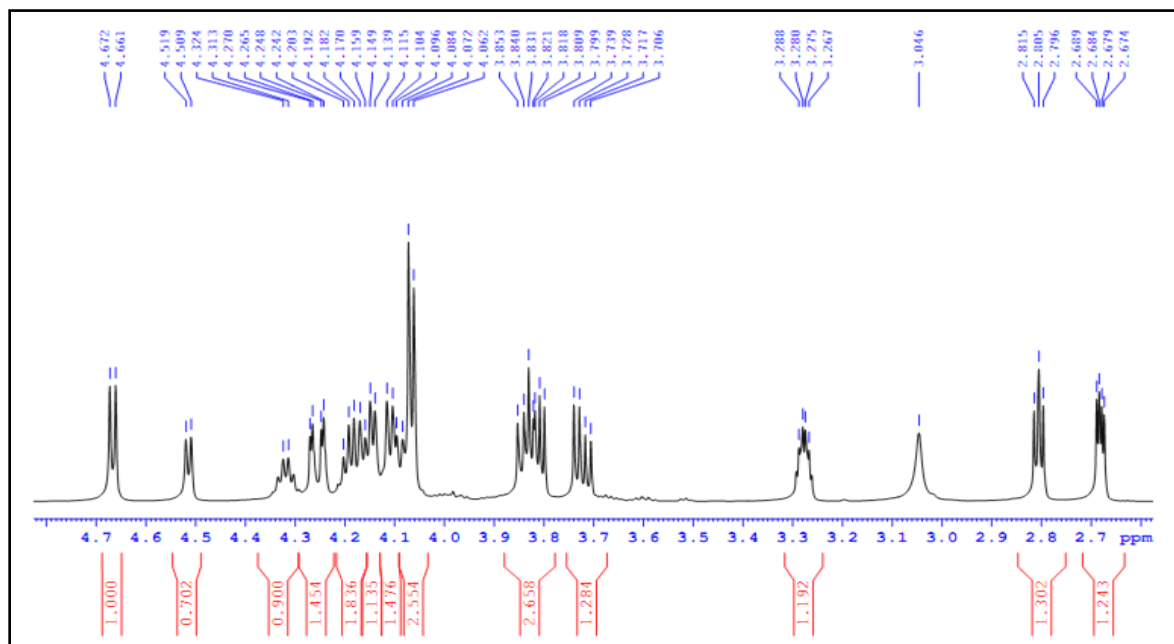
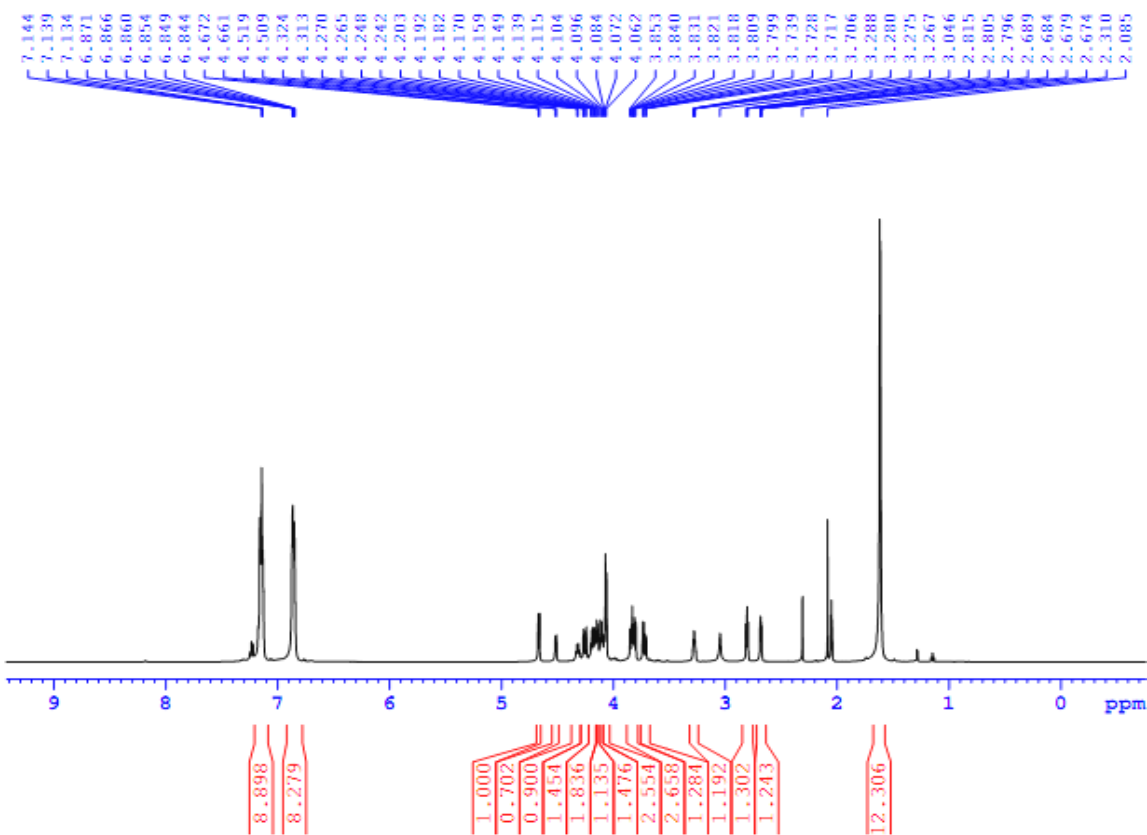
So sánh phổ hồng ngoại của epoxy sản phẩm với phổ chuẩn của epoxy ta thấy độ trùng khớp đạt 91%



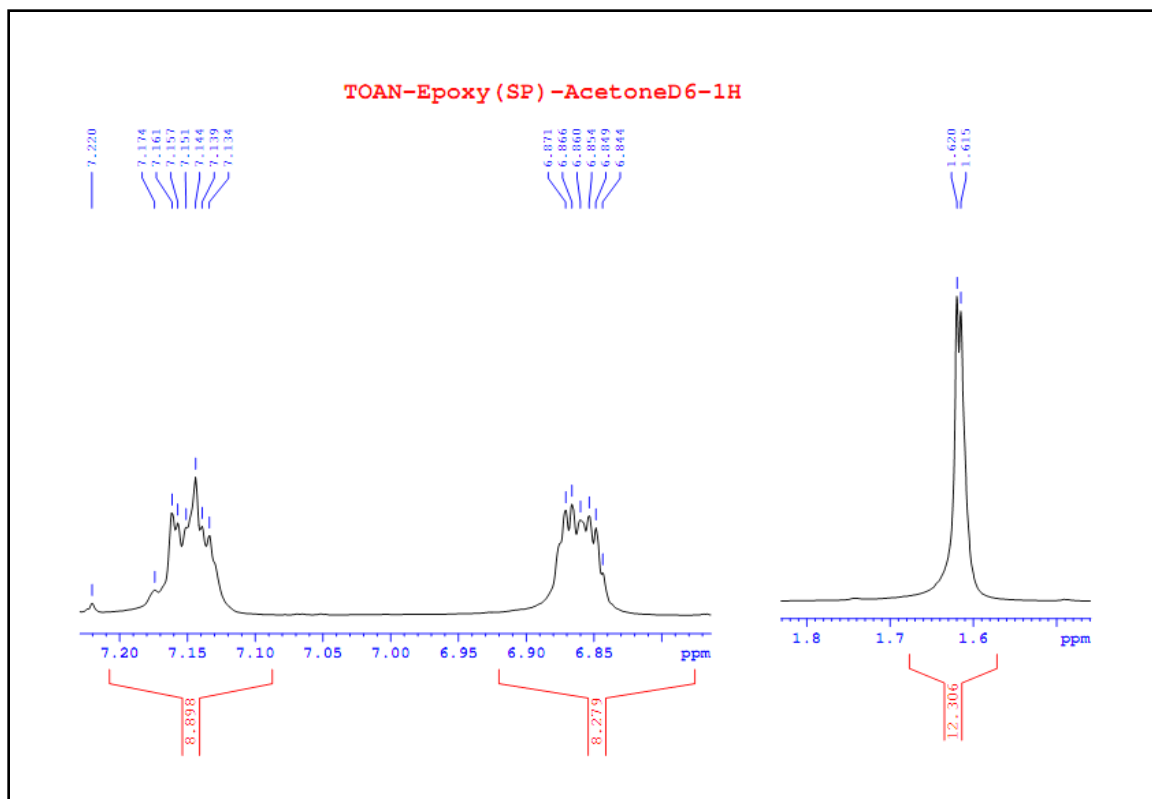
Hình 3.5: So sánh phổ hồng ngoại của epoxy sản phẩm với phổ chuẩn

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân của epoxy sản phẩm

TOAN-Epoxy (SP) -AcetoneD6-1H

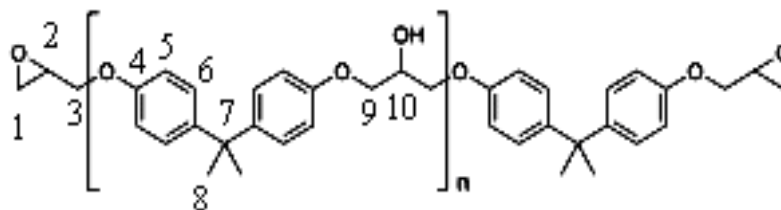






Hình 3.6: Phổ cộng hưởng từ hạt nhân của epoxy sản phẩm

Các proton trong phân tử nhựa epoxy được đánh số như sau:



Bảng 3.6: Các pic đặc trưng trong phổ cộng hưởng từ hạt nhân của sản phẩm

Proton	$\delta$ (ppm, acetoneD6)
C-H <sup>1,2,3</sup> (nhóm epoxy)	4,0; 4,1; 4,2; 4,3; 4,5
C-H <sup>5,6</sup> (vòng benzen)	6,8 và 7,1
C-H <sup>8</sup> (CH <sub>3</sub> -)	1,62
H <sup>10</sup> (-OH)	2,1

d) Kết quả đo khối lượng phân tử

---

---

## GPC Report Version 1.03

---

---

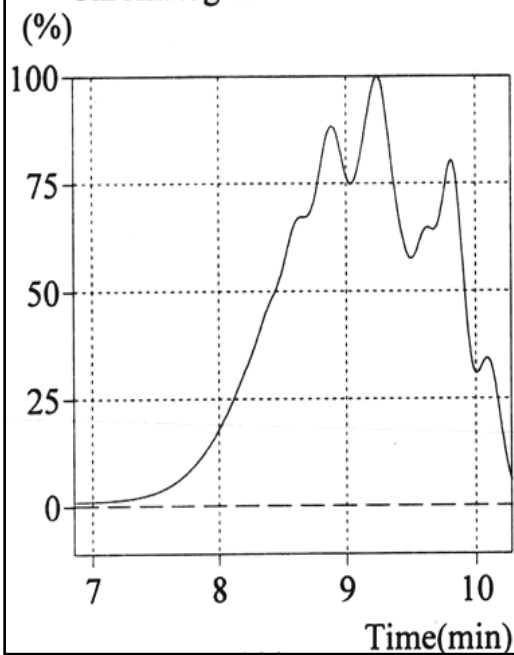
\*\*\* Title \*\*\*

Date/Time : 11/11/01 16:01:53

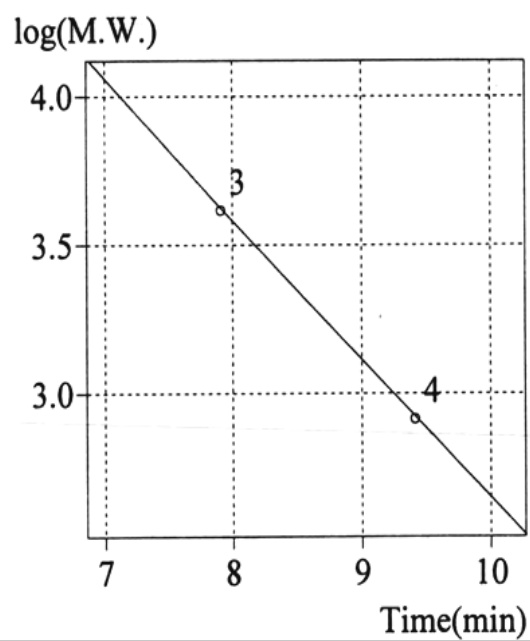
Comment :

Sample Name : EPOXY

\*\* Chromatogram \*\*



\*\* Calibration Curve \*\*



[ Peak Information ]		
	Time	Molecular Weight
Start	6.858	13,247
Top	8.875	1,461
End	10.342	302
[ Ave. Molecular Weight ]		
Number-A.M.W.(Mn) :	828	
Weight-A.M.W.(Mw) :	1,220	
Z-A.M.W.(Mz) :	1,913	
(Z+1)-A.M.W.(Mz1) :	2,852	
Mw/Mn :	1.47427	
Mv/Mn :	0.00000	
Mz/Mw :	1.56802	

Hình 3.7: Sắc ký đồ GPC của epoxy sản phẩm

### 3. Khảo sát một số tính chất của chất tạo màng trên cơ sở nhựa epoxy sản phẩm

#### a) Xác định các thông số kỹ thuật và tính chất cơ lý của màng

Chiều dày, độ cứng của màng

Tên mẫu	Tỷ lệ khối lượng epoxy/alkyd	Độ dày ( $\mu\text{m}$ )	Độ cứng (s)
<b>M1</b>	0% Epoxy / 100% Alkyd	39	<b>37</b>
<b>M2</b>	30% Epoxy / 70% Alkyd	45	<b>73</b>
<b>M3</b>	50% Epoxy / 50% Alkyd	42	<b>93</b>
<b>M4</b>	100% Epoxy / 0% Alkyd	47	<b>144</b>

Độ bền va đập, độ bền uốn, độ bám dính

Bảng 3.8: Kết quả đo độ bền cơ lý của màng

<b>Tên mẫu</b>	<b>Epoxy/alkyd</b>	<b>Độ bền va đập (Kg.cm)</b>	<b>Độ bền uốn (mm)</b>	<b>Độ bám dính (Điểm)</b>
<b>M1</b>	0% Epoxy / 100% Alkyd	45	1	1
<b>M2</b>	30% Epoxy / 70% Alkyd	40	1	1
<b>M3</b>	50% Epoxy / 50% Alkyd	21	2	2
<b>M4</b>	100% Epoxy / 0% Alkyd	15	6	2

**b) Khảo sát độ bền nhiệt ẩm và độ bền dung môi của màng phủ.**

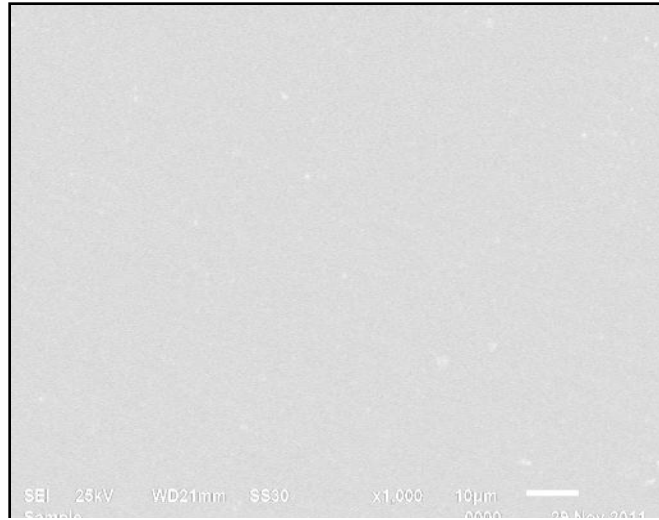
*Độ bền nhiệt ẩm*

Để đánh giá khả năng chống chịu khí hậu, màng epoxy sản phẩm (mẫu M4) được gia tốc trong thiết bị mù muối ALATS - UVCON. Sau 30 chu kỳ gia tốc, bề mặt mẫu không thay đổi so với trước khi thử nghiệm.

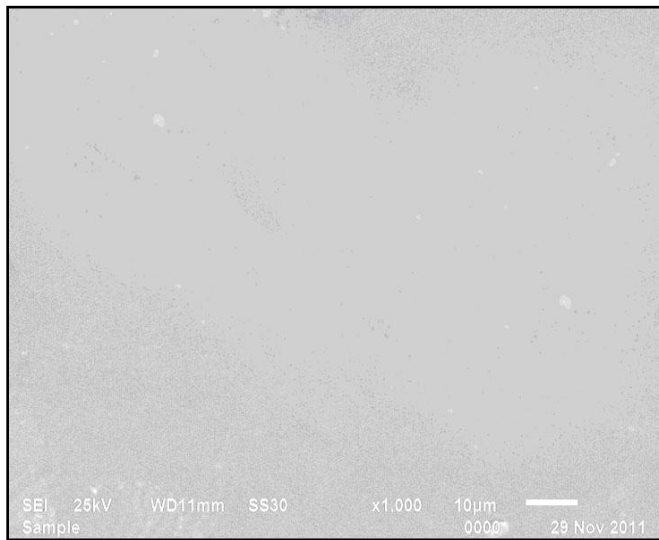
Mẫu M4 sau 30 chu kỳ gia tốc được đem đi đo độ bền va đập và độ bám dính. Kết quả thu được như sau:

*Bảng 3.9: Kết quả đo độ bền của mẫu M4 sau thử nghiệm gia tốc*

<b>Kết quả đo</b>	<b>Mẫu M4 trước khi gia tốc</b>	<b>Mẫu M4 sau khi gia tốc</b>
Độ bền va đập (kg.cm)	15	13
Độ bám dính (điểm)	2	2



1)



2)

*Hình 3.10: Ảnh SEM của bề mặt mẫu M4*

*trước khi thử nghiệm gia tốc (1) và sau khi thử nghiệm gia tốc(2)*

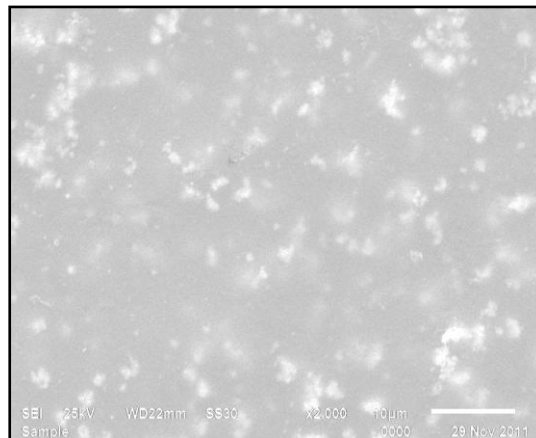
*Độ bền dung môi*

Các mẫu M1, M2, M3, M4 được ngâm trong xăng và dầu Diesel, quan sát và xác định khoảng thời gian ngâm đến khi bề mặt các mẫu bắt đầu bị phá hủy. Kết quả thu được ghi trong bảng 3.10:

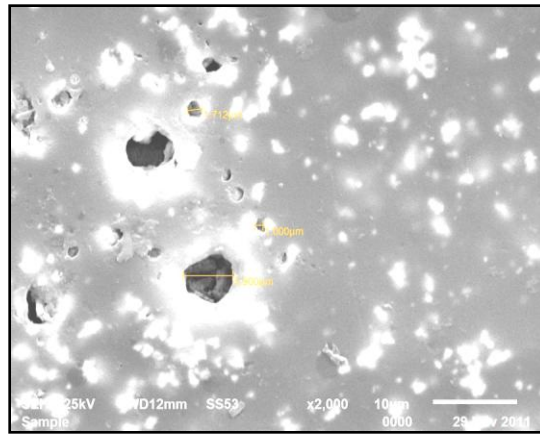
*Bảng 3.10: Khoảng thời gian các mẫu bắt đầu bị phá hủy*

*khi ngâm trong xăng và dầu Diesel*

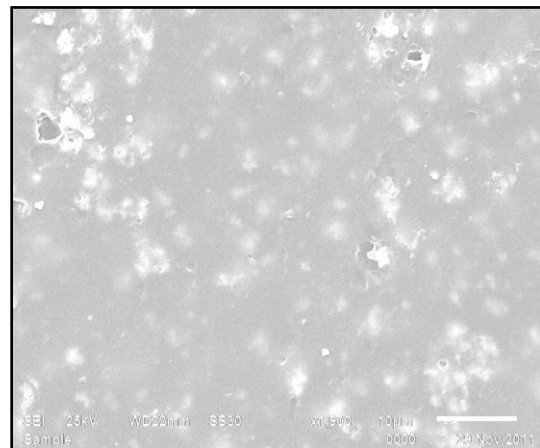
<b>Mẫu</b>	<b>Thời gian bền dung môi (ngày)</b>	
	<i>Ngâm trong xăng</i>	<i>Ngâm trong dầu Diesel</i>
<b>M1</b>	1	2
<b>M2</b>	28	33
<b>M3</b>	64	69
<b>M4</b>	> 90	> 90



*Hình 3.11: Ảnh SEM của bề mặt mẫu M1 trước khi ngâm trong xăng*

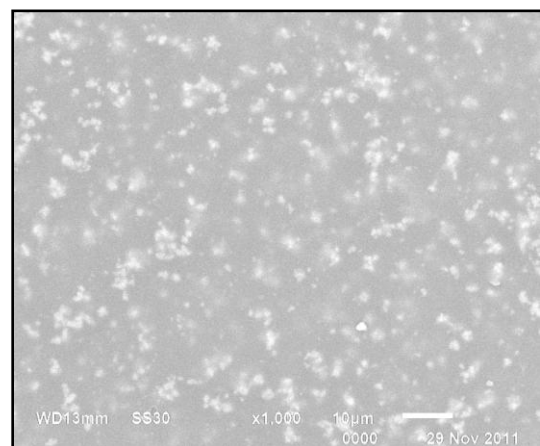


(Sau 1 ngày ngâm xăng)

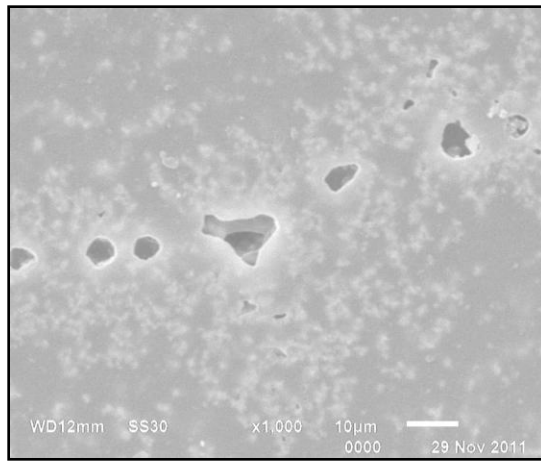


(Sau 2 ngày ngâm dầu)

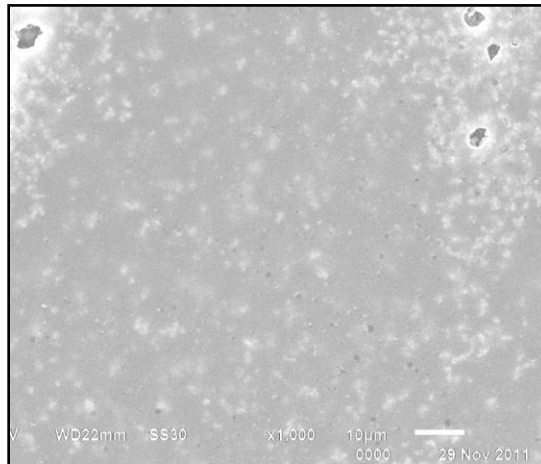
*Hình 3.12: Ảnh SEM của bề mặt mẫu M1 sau khi ngâm trong xăng và dầu*



*Hình 3.13: Ảnh SEM của bề mặt mẫu M2 trước khi ngâm trong xăng, dầu*

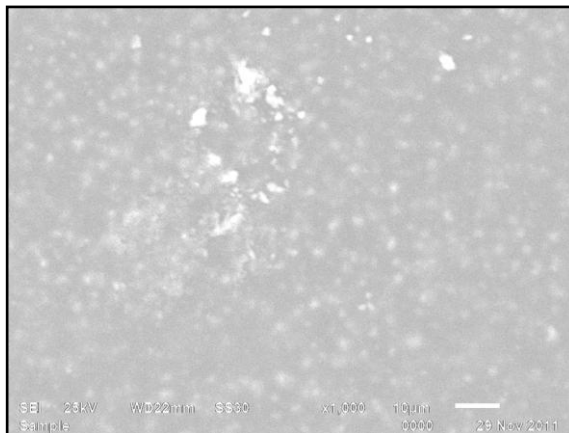


(Sau 28 ngày ngâm xăng)



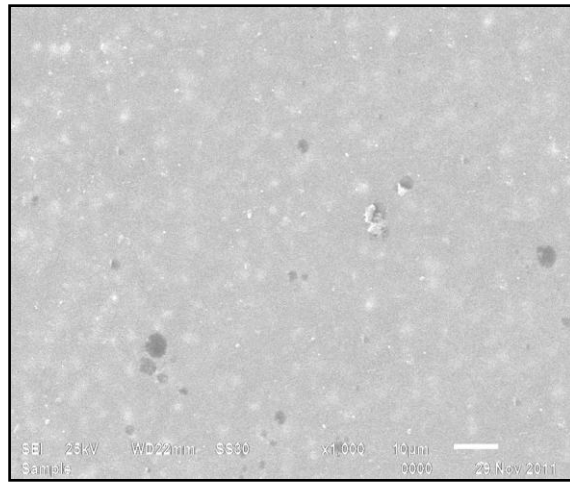
(Sau 33 ngày ngâm dầu)

*Hình 3.14: Ảnh SEM của bề mặt mẫu M2 sau khi ngâm trong xăng và dầu*

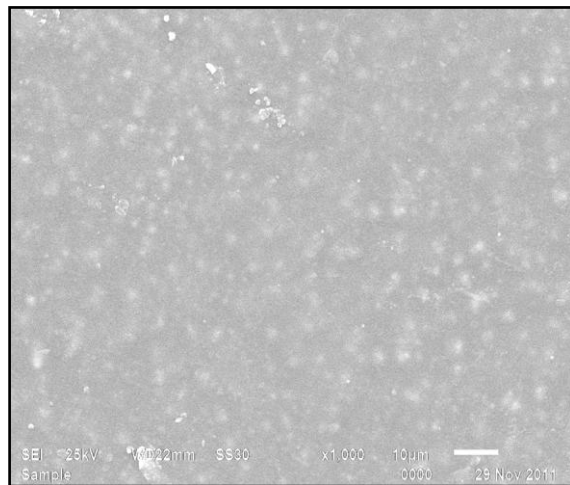


*Hình 3.15: Ảnh SEM của bề mặt mẫu M3 trước khi ngâm trong xăng, dầu*



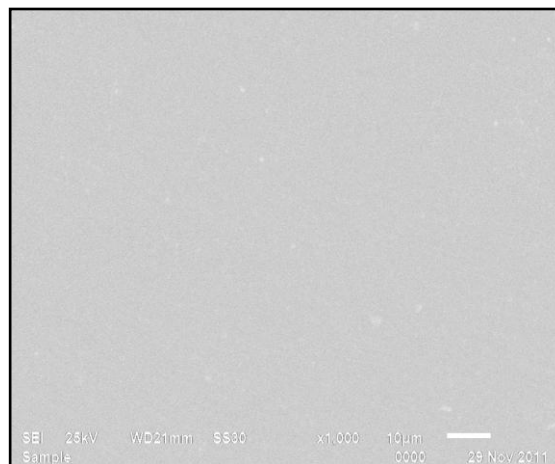


(Sau 64 ngày ngâm xãng)

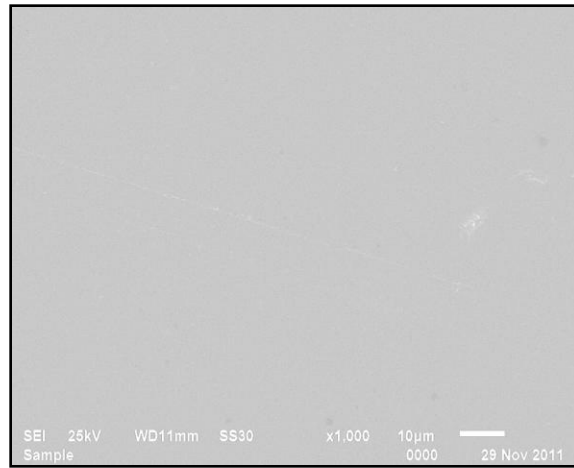


(Sau 69 ngày ngâm dầu)

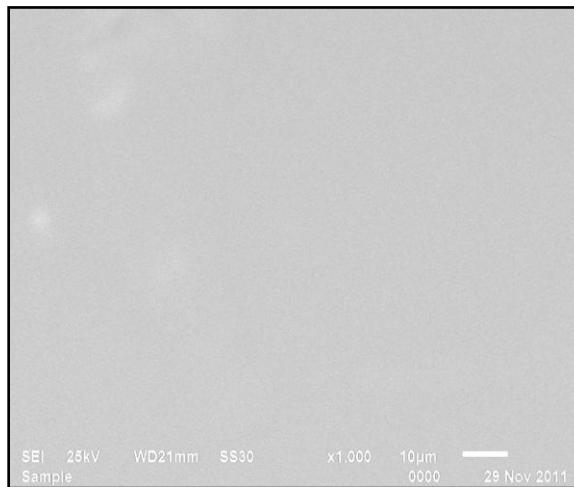
*Hình 3.16: Ảnh SEM của bề mặt mẫu M3 sau khi ngâm trong xãng và dầu*



*Hình 3.17: Ảnh SEM của bề mặt mẫu M4 trước khi ngâm trong xãng*



(Sau 90 ngày ngâm xăng)



(Sau 90 ngày ngâm dầu)

*Hình 3.18: Ảnh SEM của bề mặt mẫu M4 sau khi ngâm trong xăng (1) và dầu (2)*

## References

Tiếng Việt

1. Nguyễn Việt Bắc (2000), Vật liệu sơn và chất tạo màng bảo vệ , Giáo trình cao học, Trung tâm khoa học Kỹ thuật -Công nghệ Quân sự, Bộ quốc phòng, tr. 24 – 60.
2. Nguyễn Đình Triệu (2006), Các phương pháp vật lý ứng dụng trong hoá học, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội.

3. Ngô Duy Cường (2004), Hóa học các hợp chất cao phân tử, NXB Đại học Quốc Gia Hà Nội.

Tiếng Anh

4. M. Parvin and J. G. Williams (1975). "The effect of temperature on the fracture of polycarbonate". Journal of Materials Science 10(11), pp. 1883.

5. Mc.Grall Hill Inc (1992), "Epoxy resins", Encyclopedia of polymer science and technology, (6), pp. 209-270.

6. Jan W. Gooch (2001), Emulsification and Polymerization of Alkyd Resins, copyrighted Material, TP.945 G66.

7. Zhi Yan PAN, Zhen BAO, Ying Xu CHEN (2006), "Depolymerization of Poly(bisphenol A carbonate) in Subcritical and Supercritical Toluene", Chinese Chemical Letters 17(4), pp. 545-548

8. Henry Lee, Kris Neville (1967), Handbook of epoxy resins, pp. 324 - 361

9. Ernest W. Flick (1993), Epoxy resins, curing agents, compounds, and modifiers pp. 435 - 457

10. U.S. Environmental Protection Agency (2010), Bisphenol A Action Plan

11. Werner J. Blank, Z. A. He and Marie Picci (2001), "Catalysis of the epoxy – Carboxyl reaction", King Industries Inc. USA.

12. Raul Pinero, Juan Garcia and Maria Jose Cocero (2005), "Chemical recycling of polycarbonate in a semi-continuous lab-plant. A green route with methanol and methanol – water mixtures", Green Chemistry, (7), pp. 380 – 387.

60

13. J. Aguado, D. P. Serrano and J. M. Escola (2008), "Fuels from Waste Plastics by Thermal and Catalytic Processes", American Chemistry Society, (47), pp.

7982 – 7992.

14. [Http://www.ens-newswire.com/ens/jun2011/2011-06-01-01.html](http://www.ens-newswire.com/ens/jun2011/2011-06-01-01.html)

15. Ruifeng Liang and Rakesh K. Gupta (2006), “Rheological and mechanical properties of recycled polycarbonate”, West Virginia University

Morgantown.

16. J.I Distasio (1982), “Epoxy resin technology developments since 1979”, Park Ridge, New Jersey, USA.

17. Trishul Artham and Mukesh Doble (2008), “Biodegradation of Aliphatic and Aromatic Polycarbonates”, *Macromolecular Bioscience*, (8), pp. 14 – 24

18. Concetto Puglist and Filippo Samperi (1999), “MALDI – TOF Investigation of Polymer Degradation. Pyrolysis of Poly(bisphenol A carbonate)”,

*Macromolecular Bioscience*, (32), pp. 8821 – 8828.

19. Scheirs, J. Kaminsky, W. Eds, John Wiley (2006), “A. Introduction to Feedstock Recycling of Plastic. In *Feedstock Recycling and Pyrolysis of waste plastics; Converting Waste plastics into Diesel and other Fuels*”, UK, pp. 3-5.

20. Okuwaki (2004), “A Feedstock Recycling of Plastic in Japan”, *Polym Degrad. Stab*, (85), pp. 981.

21. M. Watanabe, H. Hirakoso, S. Sawamoto (1998), et al, *J. Supercrit. Fluids*,

22. Z. Y. Pan, Z. W. Hu (2002), *J. of Chem. Eng. of Chinese Universities*, 227.

23. L. Chen, Y. Q. Wu, Y. H. Ni (2004), *J. Chem. Ind. and Eng. (in Chinese)*, (55), pp.1787.

24. G. Madras, G. Sivalingam (2002), *Ind. and Eng. Chem. Res.* (22), pp. 5337.

25. W. B. Kim, A. Upendra and J. S. Lee (2004), *Ind. Eng. Chem. Res.* (43), pp. 1897 – 1914

26. Kiedik, M. A.Sokołowski et al, Polish Pat (2010), “A method to obtain polycarbonate grade bisphenol A”, Appl. No. P.390452.

61

27. Kiedik, M., Chruściel, A., Sokołowski, A.: *Przem. Chem.* 2008, 87, No. 9, 969.

28. Kiedik, M. et al (2005), “A method to obtain visually pure bisphenol A” European Patent nr EP 1809589 pt.

29. Yano, T.; Matsui, H.; Koike, T. Ishiguro, H. Fujihara, H. Yoshihara, M. Maeshima (1997), *Chem. Commun*, pp.1129–1130.

30. Fukuoka, S.; Kawamura, M. Komiya, K. Tojo, M.; Hachiya, H. Hasegawa, K. Aminaka, M. Okamoto (2003), *Green Chem*, 5, pp. 497–507.

31. Kawanami, H. Sasaki, A. Matsui, K. Ikushima (2003), *Chem. Commun.*, pp. 896–897.

32. Incarnato, L. Scarfato, P. and D. Acierno (1999)., *Polym. Eng. Sci.*, 39 (4), pp. 749-755