

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

Hồ Ngọc Minh

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên; Khoa Hóa học
Chuyên ngành: Hóa lý thuyết và hóa lý; Mã số: 604431
Người hướng dẫn: TS. Trần Thị Thanh Vân
Năm bảo vệ: 2011

Abstract. Tổng quan về nhựa polycarbonat (PC) và polyuretan (PU). Nghiên cứu xây dựng quy trình thực nghiệm điều chế Bishydroxyethyl Bisphenol A ete và Bishydroxypropyl Bisphenol A ete từ nhựa PC phế thải. Khảo sát một số tính chất và cấu trúc của sản phẩm thu được. Tổng hợp được polyeste từ BHE-BPA và BHP-BPA, kết hợp cùng TDI dùng làm chất tạo màng PU. Khảo sát một số tính chất và đánh giá khả năng áp dụng vào thực tiễn của chất tạo màng chế tạo được.

Keywords. Hóa lý học; Phế thải; Tái chế; Nhựa

Content

1. Lý do lựa chọn đề tài

Polycarbonat (PC) được bắt đầu đưa vào sử dụng ở quy mô công nghiệp từ những năm 1950, và nhanh chóng trở thành một trong những loại nhựa kỹ thuật được tiêu thụ nhiều nhất trên thế giới.

Lĩnh vực chính sử dụng PC là công nghiệp điện tử, truyền thông, xây dựng, ... để sản xuất các cấu kiện như vỏ máy tính, các loại đĩa CD, kính chắn trong xây dựng và trang trí. Theo thống kê [11, 24, 29] thị trường Polycarbonate toàn cầu trong năm 2009 là 2,9 triệu tấn, trong đó đứng đầu là Châu Á với tổng mức tiêu thụ là 930.000 tấn, các quốc gia có

lượng tiêu thụ đặc biệt lớn là Trung Quốc, Nhật Bản, Ấn Độ với mức tăng trưởng dự báo là 6% năm, thứ hai là Châu Âu với tổng mức tiêu thụ khoảng 600.000 tấn, tiếp theo Bắc Mỹ với lượng sử dụng polycarbonat trong năm 2009 gần 440.000 tấn.

Ba khu vực trên chiếm hơn 95% lượng polycarbonate toàn cầu. Nhu cầu tại các quốc gia còn lại của thế giới khoảng 112.000 tấn.

Tại Việt Nam, các sản phẩm từ polycarbonat phát triển mạnh trong những năm gần đây, đặc biệt là trong các ngành xây dựng, truyền thông..... Chi tính riêng sản phẩm đĩa dùng cho hệ thống đọc laze, theo thống kê của Tổng cục thống kê năm 2003 giá trị nhập khẩu vào Việt Nam đã đạt hơn 15 triệu USD.

Bên cạnh việc gia tăng mạnh về số lượng và lĩnh vực ứng dụng thì các sản phẩm phế thải cũng tăng lên một cách vô cùng nhanh chóng, nên vấn đề tái sử dụng và xử lý các sản phẩm phế thải của Polycarbonat ngày càng trở thành nhu cầu bức thiết cả về mặt kinh tế lẫn vấn đề phát triển bền vững bảo vệ môi trường.

Nhựa PC có thể được tái chế bằng cách băm, xay các sản phẩm ép phế thải sau đó cho trực tiếp vào máy ép đùn nhiệt để tạo lại hạt nhựa, hoặc gia công ngay thành các sản phẩm khác, tuy nhiên theo cách này sẽ làm giảm chất lượng của nhựa, và hầu như không được sử dụng lại cho các chi tiết yêu cầu chất lượng cao, ngoài ra đây có thể lại là nguồn gây ô nhiễm mới còn nặng nề hơn nếu như sử dụng các thiết bị lạc hậu.

Quá trình depolyme hoặc phân hủy nhựa PC phế thải thành các hợp phần monome ban đầu, và tái sử dụng chúng như nguyên liệu đầu trong quá trình tổng hợp polyme gần đây được phát triển mạnh mẽ, và trở thành một hướng đi mới trong giải quyết vấn đề nhựa phế thải nói chung và PC nói riêng.

Với PC qua quá trình tái chế hóa học có thể chuyển thành hợp phần Bisphenol A ban đầu cũng như các dẫn xuất có giá trị của nó, trong đó đáng chú ý là Bishydroxyethyl Bisphenol A ete và Bishydroxypropyl Bisphenol A ete, các rượu đa chức này là nguyên liệu đầu quan trọng trong công nghiệp sơn polyuretán (PU) đây cũng là hướng nghiên cứu đã và đang được các nước trên thế giới hiện nay đầu tư [1,3,6,8,13]. Đi theo hướng nghiên cứu này chúng tôi lựa chọn đề tài ***“Chế tạo và khảo sát một số tính chất của chất tạo màng trên cơ sở nhựa poliuretán thu được từ quá trình tái chế polycarbonate phế thải”***.

2. Mục tiêu của đề tài là:

1. Nghiên cứu xây dựng quy trình thực nghiệm điều chế Bishydroxyethyl Bisphenol A ete và Bishydroxypropyl Bisphenol A ete từ nhựa PC phế thải.
2. Khảo sát một số tính chất và cấu trúc của sản phẩm thu được.
3. Tổng hợp được polyeste từ BHE-BPA và BHP-BPA, kết hợp cùng TDI dùng làm chất tạo màng PU.
4. Khảo sát một số tính chất và đánh giá khả năng áp dụng vào thực tiễn của chất tạo màng chế tạo được.

THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1 Hóa chất và thiết bị

2.1.1 Hóa chất

- Đĩa CD phế thải.
- Etylen glicol (EG) 99 % AR Trung Quốc.
- Propylen glicol (EG) 99 % AR Trung Quốc.
- Urê 99 % loại P, sản xuất tại Trung Quốc.
- Natri cacbonat (Na_2CO_3) 99,8 % loại P, sản xuất tại Trung Quốc.
- Oxit kẽm (ZnO) 99 % AR Trung Quốc..
- Toluên loại P sản xuất tại Trung Quốc.
- Axeton loại P sản xuất tại Trung Quốc.
- Dimetylfomamit (DMF) loại P sản xuất tại Trung Quốc.
- Etylaxetat loại P sản xuất tại Trung Quốc.
- TDI công nghiệp của hãng HUNTSMAN, Đức.
- Axit adipic, Đức.
- Khí nito.

2.1.2 Thiết bị

- | | |
|---|----------------------------|
| - Bình cầu ba cổ nhám dung tích 250ml và 500ml. | - Bình khí nito. |
| - Sinh hàn hồi lưu thẳng nhám. | - Bếp điện hồ. |
| - Sinh hàn Claizen nhám. | - Banh cách cát. |
| - Bộ khuấy thủy tinh nhám. | - Nhiệt kế loại 0 - 300°C. |
| | - Bơm chân không. |

- Máy khuấy thí nghiệm Ba Lan

- Đinaskata.

- Capila nhám.

2.2 THỰC NGHIỆM

2.2.1 Tổng hợp Bishydroxyethyl Bisphenol A ete (BHE-BPA) từ PC phế thải

Nguồn PC được sử dụng là các đĩa CD phế thải trên thị trường, sau khi được xử lý bằng dung dịch kiềm để loại bỏ kim loại và các chất bẩn bám trên bề mặt, đĩa được rửa sạch, sấy khô và băm thành các mảnh nhỏ với kích thước từ 1-3mm, bảo quản trong túi polietylen kín.

Quá trình chuyển hóa PC thành BHE-BPA được tiến hành qua hai giai đoạn đó là: [4,9,6,14,16, 19]

1. Giai đoạn 1 phân hủy nhựa thành BPA và các dẫn xuất của BPA.
2. Giai đoạn 2 alkoxyl hóa để chuyển các dẫn xuất này thành BHE-BPA.

Giai phân hủy nhựa được tiến hành như sau

Cho vào bình cầu 3 cổ nhám dung tích 500ml có lắp sinh hàn hồi lưu như hình 8

- + 50,8g Polycarbonat phế thải (trương đương 0,2 mol số mắt xích).
- + 124g Etylen glicol (2,0 mol).
- + 0,4g Natri cacbonat làm xúc tác.

Bật máy khuấy, nâng nhiệt và mở van khí nito tạo môi trường khí trơ cho phản ứng.



Hình 2.1 Sơ đồ thiết bị phản ứng điều chế BHE-BPA từ PC phế thải

2.2.2 Tổng hợp Bishydroxypropyl Bisphenol A ete (BHP-BPA) từ PC phế thải

Từ các kết quả nghiên cứu về điều chế BHE-BPA ở trên, bằng cách tương tự chúng tôi xây dựng được quy trình điều chế BHP-BPA như sau:

1. Giai đoạn phân hủy nhựa bằng propylen glycol tiến hành ở khoảng nhiệt độ 140 - 200⁰C với xúc tác Na₂CO₃.
2. Giai đoạn alkoxy hóa tiến hành ở 180⁰C trong 4h.

Cho vào bình cầu 3 cổ nhám dung tích 250ml có lắp sinh hàn hồi lưu :

- 50.8g Polycacbonat phế thải (tương đương 0,2 mol số mắt xích).
- 152g Propylen glycol (2,0 mol).
- 1,0g xúc tác Natri cacbonat.

Bật máy khuấy, nâng nhiệt lên 180⁰C, mở van khí nitơ tạo môi trường khí trơ, duy trì phản ứng khoảng 60 phút.

Giai đoạn alkoxy hóa được thực hiện bằng cách thêm vào hỗn hợp phản ứng 21.6g urê (0,36mol), 0.2g ZnO vẫn duy trì nhiệt độ ở 180⁰C trong 4h, sau đó làm nguội và lọc bỏ các chất rắn lơ lửng. Lượng dư propylen glycol không phản ứng được loại bỏ bằng hút chân không, tại áp suất 30-50mmHg.

2.2.3 Tổng hợp polyeste polyol phân nhánh có chứa nhóm – OH

Từ các phương pháp tổng hợp polyeste mạch thẳng hoặc polyeste phân nhánh có chứa nhóm –OH để tổng hợp PU trong [5,10,13], chúng tôi chọn cách tiến hành phản ứng ở trạng thái nóng chảy, qua hai giai đoạn trong môi trường khí trơ N₂, ở nhiệt độ 170-180⁰C, ở giai đoạn đầu của phản ứng đa tụ hệ được lắp máy khuấy, dianasskata để tách nước.

Giai đoạn hai, phản ứng đa tụ sâu được tiến hành trong điều kiện áp suất thấp 10-20mmHg, đến khi sản phẩm đạt chỉ số axit < 2,0 mgKOH/g. Tỷ lệ hỗn hợp phản ứng được chỉ ra ở bảng 3.10.

Bảng 2.1 Tỷ lệ hỗn hợp phản ứng chế tạo polyeste phân nhánh.

STT	Tỷ lệ mol các chất tham gia phản ứng			
	Glyxerin	BHE-BPA	BHP-BPA	Axit Adipic

1	0,1	1,1	0	1,0
2	0,1	0	1,1	1,0

2.2.3.1 Tổng hợp polyeste phân nhánh từ BHE-BPA (PE1).

* Giai đoạn 1

Cân vào bình phản ứng ba cổ nhám dung tích 250ml:

- 56,32g BHE-BPA (0,22 mol).
- 29,2g Axit Adipic (0,2 mol).
- 3,6g (0,02 mol) Glyxin.

Đặt bình vào banh cách cát có lắp nhiệt kế theo dõi nhiệt độ. Lắp hệ phản ứng :

- Lắp bộ khuấy nhám.
- Lắp capila để sục khí nito.
- Lắp dianaskata.
- Lắp sinh hàn thẳng

Bật bếp điện đun nóng hỗn hợp lên 140-150⁰C để các chất chảy lỏng hoàn toàn, mở van khí nito điều chỉnh dòng khí sục qua hỗn hợp phản ứng, bật máy khuấy, nâng và duy trì nhiệt độ của hỗn hợp lên 170-180⁰C. Cứ 2 giờ phản ứng tiến hành lấy mẫu xác định chỉ số axit. Khi chỉ số axit của hỗn hợp giảm đến 7-8mgKOH/g thì phản ứng gần đạt đến cân bằng nên tốc độ đa tụ của phản ứng xảy ra rất chậm (thường sau khoảng 10 giờ), lúc này cần chuyển phản ứng sang giai đoạn ở áp suất thấp.

* Giai đoạn 2

- Tháo bộ khuấy nhám thay bằng nắp bịt.
- Tháo dianaskata, sinh hàn thẳng và thay thế bằng sinh hàn Claizen.
- Lắp bình hứng vào đầu kia của sinh hàn và kết nối với hệ chân không.

Phản ứng đa tụ tiếp ở nhiệt độ 180⁰C, áp suất 10-20mmHg, cứ 2 giờ lấy mẫu một lần để phân tích chỉ số axit cho đến khi sản phẩm đạt chỉ số axit < 2,0 thì dừng phản ứng. Polyeste sau cùng được đem xác định thêm chỉ số hydroxyl.

2.2.3.2 Tổng hợp polyeste phân nhánh từ BHP-BPA (PE2).

Quá trình tổng hợp polyeste từ BHP-BPA cũng được tiến hành tương tự như trên. Cân vào bình phản ứng ba cổ nhám dung tích 250ml:

- 62,92g BHP-BPA (0,22 mol).
- 29,2g Axit Adipic (0,2 mol).
- 3,6g glycerin (0,02 mol).

Lắp hệ phản ứng như trên và thực hiện phản ứng theo hai giai đoạn ở 170- 180⁰C, trong quá trình phản ứng cứ 2 giờ lấy mẫu một lần xác định chỉ số axit, đến khi chỉ số axit của hỗn hợp < 2,0 thì dừng phản ứng.

2.2.4 Chế tạo chất tạo màng polyuretan.

Từ các polyeste tổng hợp được, chúng tôi chế tạo sơn PU hai thành phần bằng cách phối trộn cùng với chất đóng rắn Toluen diisoxianat (TDI), trong dung môi DMF. Sự tạo màng trong sơn là do phản ứng giữa nhóm isoxyanat (-NCO) với nhóm – OH của polyeste, nên tỷ lệ giữa các thành phần phải đảm bảo chính xác.

Để tìm ra tỷ lệ thích hợp giữa Polyeste/ TDI chúng tôi tiến hành khảo sát tỷ lệ theo phần trọng lượng khác nhau giữa chúng. Trước tiên hòa tan polyeste bằng dung môi DMF với nồng độ 50%. Chuẩn bị 4 cốc thủy tinh khô sạch đánh số và cân vào một lượng xác định dung dịch polyeste, sau đó thêm lượng TDI với các tỷ lệ khác nhau. Lắc đều trong 5 phút, rồi dùng chổi sơn quét lên các mẫu thép đã chuẩn bị trước, để các mẫu sơn đã đóng rắn ổn định trong 03 ngày ở nhiệt độ phòng, sau đó đem xác định các tính năng cơ lý. Dung dịch còn lại trong cốc để theo dõi thời gian sống của sơn, thời gian sống được tính từ khi bắt đầu pha hỗn hợp đến khi toàn bộ mẫu bị gel hóa.

2.3 PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.3.1 Phương pháp phổ hồng ngoại

Cấu trúc của mẫu sản phẩm được khảo sát bằng phổ hồng ngoại, thực hiện trên máy Nexus 670 của Mỹ tại Viện Vật Liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.3.2 Phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân được đo trên máy Bruker tại Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, dung môi là CDCl₃.

2.3.3 Phương pháp phân tích nhiệt visai

Xác định điểm nóng chảy, khả năng bền nhiệt của sản phẩm, thực hiện trên máy NETZCH STA 409 tại Viện Hóa Học- Vật liệu, Viện KHCNQS.

2.3.4 Phương pháp xác định độ dày của màng sơn

- Xác định chiều dày màng sơn theo tiêu chuẩn TCVN 5857 -1995, dựa trên nguyên lý chênh lệch độ nhiễm từ giữa hai bề mặt kim loại trần và kim loại được sơn phủ.

2.3.5 Các phương pháp xác định độ bền cơ lý của màng sơn

- Xác định độ bền bám dính theo TCVN 2097-1993
- Xác định độ bền va đập của màng sơn theo TCVN 2100-1993.
- Xác định độ bền uốn của màng sơn theo TCVN 2099-2007.
- Xác định độ cứng màng sơn theo TCVN 2098-2007.

2.3.6 Phương pháp sắc ký thẩm thấu gel xác định khối lượng phân tử

Thực hiện trên máy sắc ký GPC Forclass-VP của hãng Simadzu tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên.

2.3.7 Phương pháp xác định độ bền môi trường ăn mòn của màng sơn.

2.3.7.1 Đánh giá độ bền mù muối của màng sơn

Được thực hiện trong tủ mù muối Salt spray test chamber type S1000 tho tiêu chuẩn ASTM –B117-95 tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện KHCNVN.

2.3.7.2 Đánh giá độ bền môi trường ăn mòn của màng trong dung dịch NaCl 5%

Được tiến hành bằng phương pháp ngâm mẫu trong dung dịch muối NaCl 5% trong 24h, sau đó lấy ra để khô và kiểm tra tình trạng của mẫu.

2.3.8 Phương pháp xác định hàm lượng nhóm cacboxyl [7, 8].

Hàm lượng nhóm cacboxyl trong polieste được đặc trưng bởi chỉ số axit, chính là số miligam KOH cần thiết để trung hòa hết lượng nhóm cacboxyl tự do có trong polieste, được xác định như sau:

Cân chính xác khoảng 1g polieste (trên cân phân tích chính xác 10^{-3} g), cho vào bình nón dung tích 250ml, thêm 50ml axton, đậy nắp và lắc đều cho đến khi nhựa tan hoàn toàn.

Thêm vào bình 5 giọt chỉ thị Bromthimol xanh và tiến hành chuẩn độ bằng dung dịch KOH 0,1N đến khi chuyển màu. Đồng thời chuẩn độ mẫu trắng chỉ có dung môi axeton.

Chỉ số axit được tính toán theo công thức sau:

$$\text{Chỉ số axit} = \frac{5,61 \times (V1 - V2) \times K}{g}$$

Trong đó, V1 là thể tích dd KOH 0,1 N khi chuẩn mẫu polieste, ml.

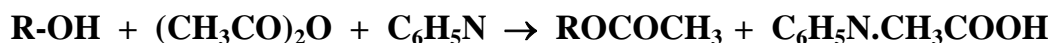
V2 là thể tích dd KOH 0,1 N khi chuẩn mẫu trắng, ml.

K là hệ số điều chỉnh khi nồng độ dung dịch KOH khác 0,1N.

g là khối lượng mẫu nhựa polieste.

2.3.9 Phương pháp xác định hàm lượng nhóm hydroxyl [7, 8].

Hàm lượng nhóm hydroxyl trong mẫu polieste được đặc trưng bằng chỉ số hydroxyl, chính là số mg KOH cần thiết để trung hòa lượng axit axetic tạo thành khi axetyl hóa một gam mẫu. Được xác định bằng phương pháp axetyl hóa trong dung dịch piridin theo phản ứng:



Sau khi kết thúc phản ứng thêm nước cất vào để thủy hóa $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ tạo ra axit axetic tự do. Lượng axit tự do và lượng axit do tạo thành do anhydric axetic sử dụng dư được chuẩn bằng dung dịch NaOH 0,5N với chỉ thị phenolphtalein.

Tiến hành phân tích:

Cân chính xác khoảng 0,5g polieste trên cân phân tích chính xác 10^{-3} , cho vào bình cầu dung tích 250ml, dùng pipet lấy 10ml hỗn hợp axetyl hóa (5 phần anhydric axetic / 7 phần piridin), lắp sinh hàn và tiến hành phản ứng trong banh cách thủy ở nhiệt độ 90-100°C trong 2h, sau đó làm nguội về nhiệt độ phòng, thêm 50ml nước cất và chuẩn độ ngay hỗn hợp bằng dung dịch KOH 0,1N với chỉ thị phenolphtalein, đồng thời cũng tiến hành phản ứng với mẫu trắng.

Chỉ số nhóm hydroxyl trong polieste tính theo công thức sau:

$$\text{Chỉ số hydroxyl} = \frac{5,61 \times (V1 - V2) \times K}{g}$$

Trong đó, V1 là thể tích dd KOH 0,1 N khi chuẩn mẫu polieste, ml.

V2 là thể tích dd KOH 0,1 N khi chuẩn mẫu trắng, ml.

K là hệ số điều chỉnh khi nồng độ dung dịch KOH khác 0,1N.

g là khối lượng mẫu nhựa polieste.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ lên quá trình tổng hợp BHE-BPA

Phản ứng được tiến hành khảo sát tại các nhiệt độ 140⁰C, 160⁰C, 180⁰C, 200⁰C kết quả được trình bày tại bảng 3.1.

Bảng 3.1. Sự phân hủy nhựa PC tại các nhiệt độ và thời gian khác nhau

STT	Nhiệt độ, ⁰ C	Thời gian phản ứng, phút			
		15	30	50	80
1	140	Nhựa tan 1 phần	Nhựa tan 1 phần	Nhựa tan 1 phần	Nhựa tan hết dd vàng sáng
2	160	Nhựa tan 1 phần	Nhựa tan 1 phần	Nhựa tan hết dd vàng sáng	---
3	180	Nhựa tan 1 phần	Nhựa tan hết dd vàng sáng	---	---
4	200	Nhựa tan hết dd vàng tối	---	---	---

Giai đoạn alkoxy được thực hiện bằng cách: thêm vào hỗn hợp một lượng ure với xúc tác ZnO, khi đó ure sẽ phản ứng với etylen glycol sinh ra vòng etylen cacbonat, vòng etylen cacbonat sinh ra sẽ phản ứng ngay với BPA và các dẫn xuất trong giai đoạn phân hủy tạo thành BHE-BPA.

Thêm vào hỗn hợp phản ứng mẫu 3 lần lượt 21.6g urê (0,36mol), 0.2g ZnO đun nóng hỗn hợp tại các nhiệt độ khác nhau trong 4h sau đó làm nguội và lọc bỏ các chất rắn lơ lửng. Lượng dư etylen glycol không phản ứng được loại bỏ bằng hút chân không tại 160⁰C, áp suất 30-50mmHg cho đến khi thu được khoảng 80-85g EG, sau đó tiến hành kết tinh lại hỗn hợp bằng toluen.

Sản phẩm thu được là chất rắn dạng sáp mềm, đem sấy tại 60⁰C trong 2h, cân xác định hiệu suất.

Kết quả được trình bày trong bảng 3.2 và bảng 3.3.

Bảng 3.2 Các đặc trưng của hỗn hợp phản ứng và sản phẩm

Nhiệt độ, °C	Đặc trưng hỗn hợp phản ứng	Tính chất sản phẩm thu được
160	Màu vàng sáng. - Có mùi khai nhẹ của NH ₃ trong quá trình phản ứng. - Hỗn hợp khi cất chân không sôi rất mạnh.	Dạng sáp mềm màu trắng, có lẫn các tinh thể hình kim.
180	- Màu vàng sáng. - Có mùi khai mạnh của NH ₃ trong quá trình phản ứng, hình thành ure bám trên sinh hàn. - Hỗn hợp khi cất chân không sôi điều hòa.	Dạng sáp mềm đồng nhất màu trắng
200	- Màu vàng tối. - Có mùi khai nồng nặc của NH ₃ trong quá trình phản ứng, hình thành nhiều ure bám trên sinh hàn. - Hỗn hợp khi cất chân không sôi điều hòa.	Dạng sáp mềm đồng nhất màu vàng sẫm

Hiệu suất phản ứng được tính theo công thức:

$$A\% = \frac{m_{sp}}{m_{pc}} * \frac{254}{304} * 100\%$$

Trong đó:

- m(sp) là khối lượng sản phẩm thu được.
- m(PC) là khối lượng nhựa PC phế thải tham gia phản ứng.
- 254 Khối lượng một mắt xích trong phân tử Polycacbonat.

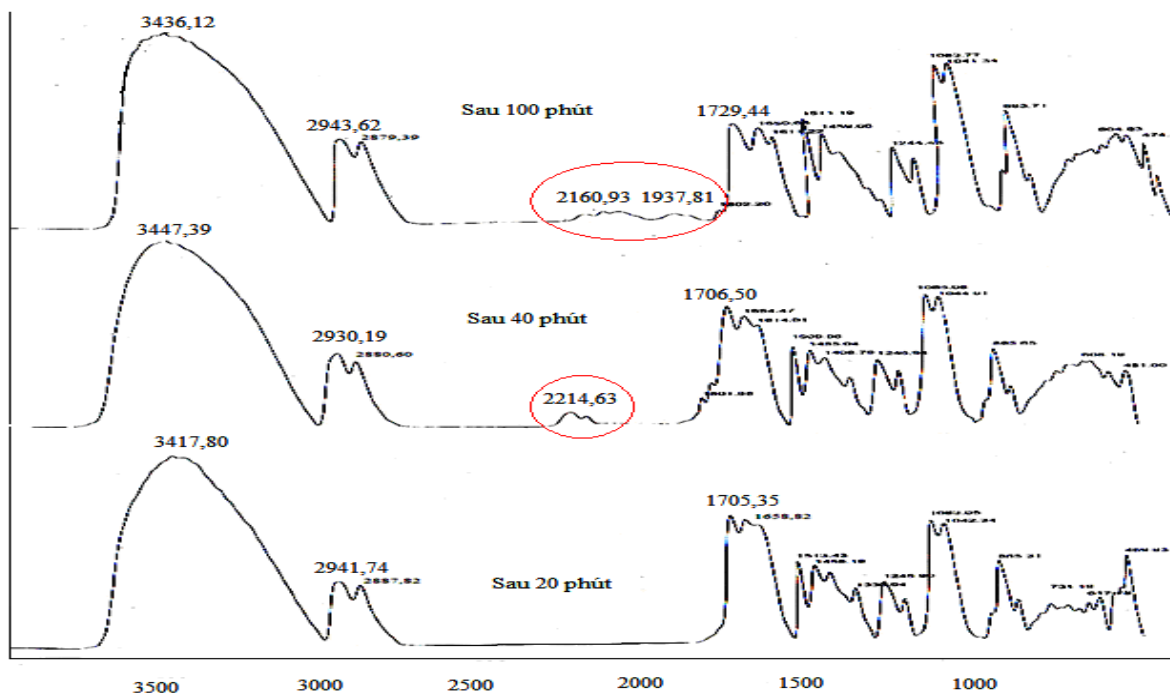
$$- M_{\text{BHE-BPA}} = 304.$$

Bảng 3.3 Hiệu suất phản ứng tổng hợp BHE – BPA

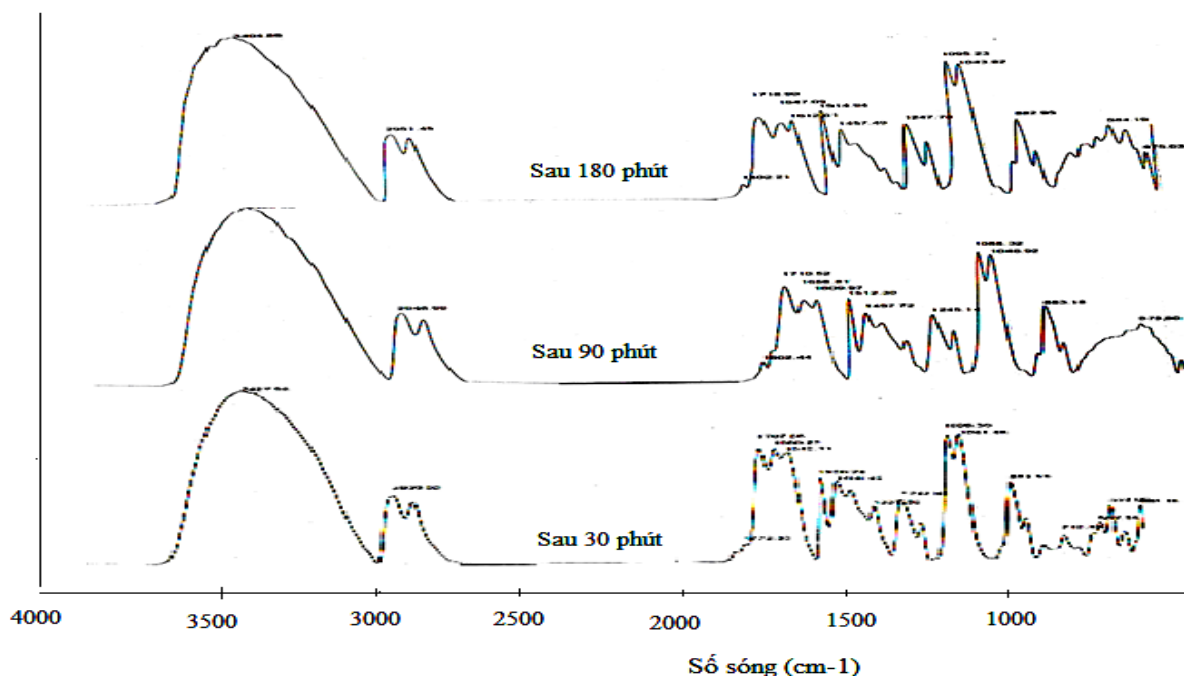
Tên mẫu	Nhiệt độ, °C	m(PC), (g)	m(sp), (g)	Hiệu suất(%)
M1	160	50.8	45,2	74,34
M2	180	50.8	57.6	94,41
M3	200	50.8	58,3	95.89

Qua số liệu đánh giá ở hai bảng 3.2 và 3.3 ta thấy ở giai đoạn alkoxyyl quyết định của quá trình thì tại nhiệt độ 160⁰C sản phẩm phản ứng có nhiều điểm khác biệt so với các sản phẩm ở nhiệt độ > 180⁰C như: sản phẩm thu được có lẫn các tinh thể hình kim (có thể là BPA) và hiệu suất của phản ứng thấp đột ngột.

Để làm rõ vấn đề trên chúng tôi tiến hành khảo sát phổ hồng ngoại của hai hỗn hợp phản ứng tại 160⁰C và 180⁰C theo từng thời điểm của phản ứng kết quả được trình bày trong hình 3.2 và hình 3.3.



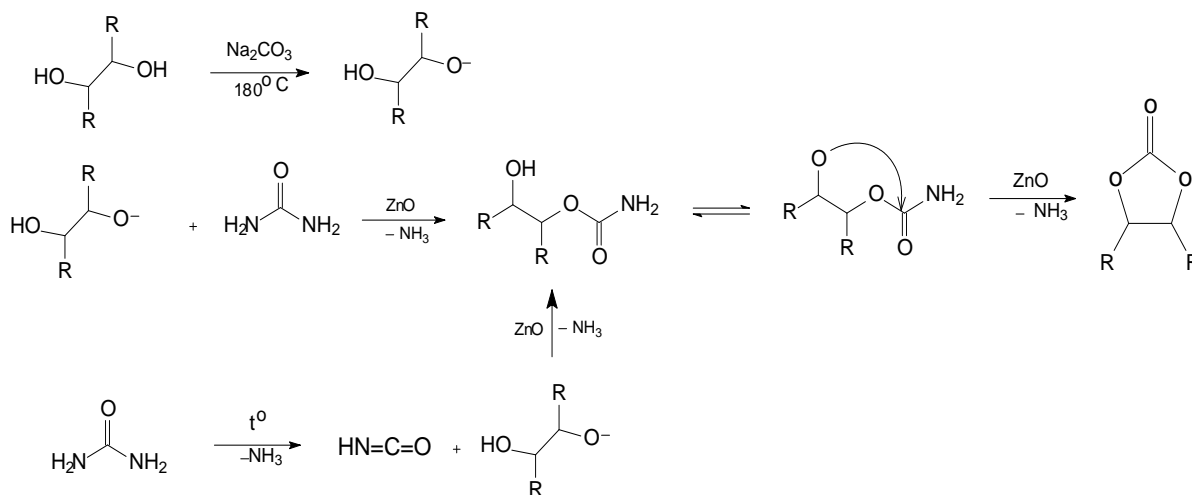
Hình 3.2 Phổ IR của hỗn hợp tại 180⁰C ở các thời gian khác nhau.



Hình 3.3 Phổ IR của hỗn hợp tại 160⁰C ở các thời gian khác nhau.

Theo kết quả phân tích phổ hồng ngoại của mẫu tại 180⁰C ta thấy ở thời gian 40, 100 phút xuất hiện đám hấp thụ tại 2160,93 cm⁻¹ và 2214,83cm⁻¹ đặc trưng cho nhóm

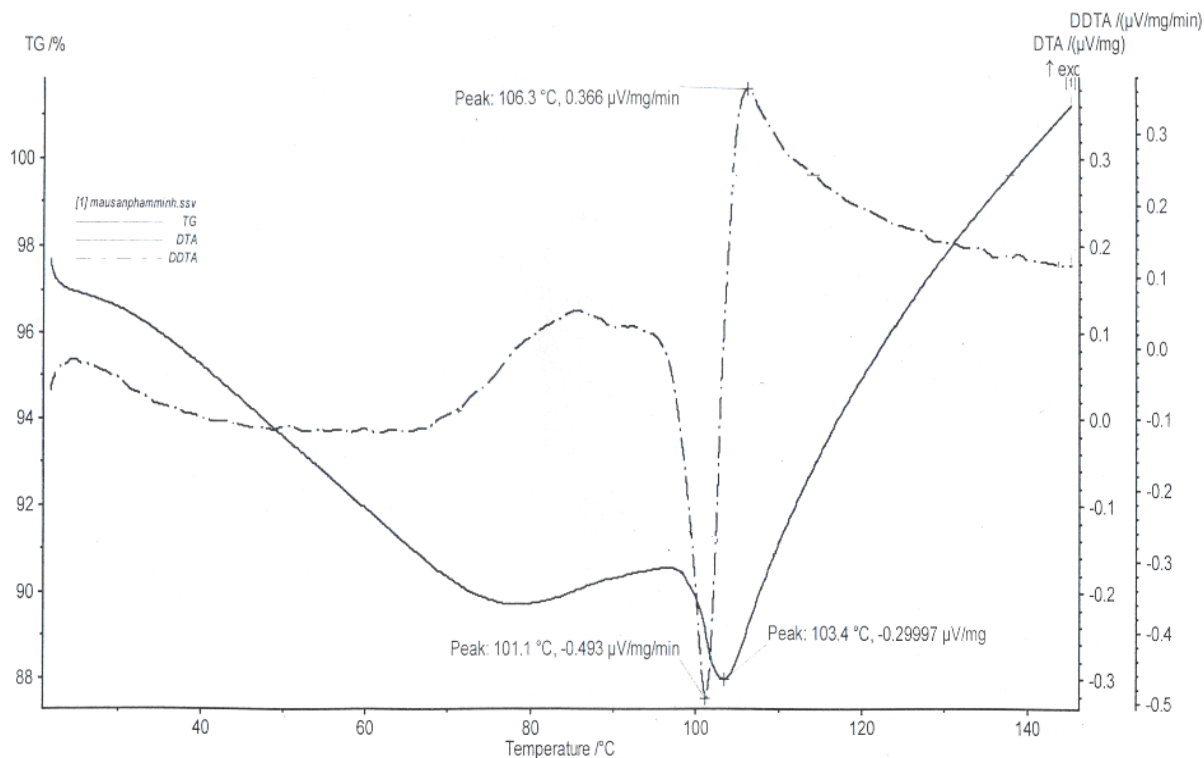
HNCO và đồng phân của nó CNOH được tạo ra do quá trình phân hủy nhiệt trực tiếp của ure [2, 3, 16]. Đồng thời trong thời gian này cũng xảy ra phản ứng giữa urê và etylen glycol hình thành etylencacbonat quan sát được đám hấp thụ tại 1802 cm^{-1} và 1726 cm^{-1} . Phản ứng xảy ra theo sơ đồ sau [14,16].



Còn với hỗn hợp phản ứng tại 160°C ta thấy không xuất hiện các đám hấp thụ tại $2200\text{-}2200\text{cm}^{-1}$ của nhóm HNCO và đồng phân của nó CNOH trong suốt quá trình duy trì nhiệt độ. Tuy nhiên trong phổ vẫn xuất hiện đám hấp thụ tại $1700\text{ - }1802\text{cm}^{-1}$ đặc trưng của EC. Điều đó chứng tỏ phản ứng thứ tạo thành etylen cacbonat vẫn xảy ra. Như vậy, nếu quá trình alkoxy hóa được tiến hành tại 180°C thì có 2 phản ứng để tạo EC còn nếu tiến hành tại nhiệt độ nhỏ hơn cụ thể là $< 160^\circ\text{C}$ thì chỉ xảy ra phản ứng thứ nhất, đây cũng chính là nguyên nhân làm cho hiệu suất phản ứng thấp.

3.2 Xác định điểm nóng chảy của sản phẩm thu được

Qua các phân tích trên chúng tôi chọn mẫu sản phẩm ở giai đoạn alkoxy hóa tại 180°C M3 để tiến hành đem xác định điểm nóng chảy bằng phương pháp phân tích nhiệt vi sai thực hiện trên máy NETZCH STA 409 tại Viện Hóa Học- Vật liệu, Viện KHCNQS tốc độ gia nhiệt $10^\circ\text{C}/\text{phút}$, nhiệt độ khảo sát từ $0\text{ - }140^\circ\text{C}$. Kết quả được trình bày trong hình 3.4.



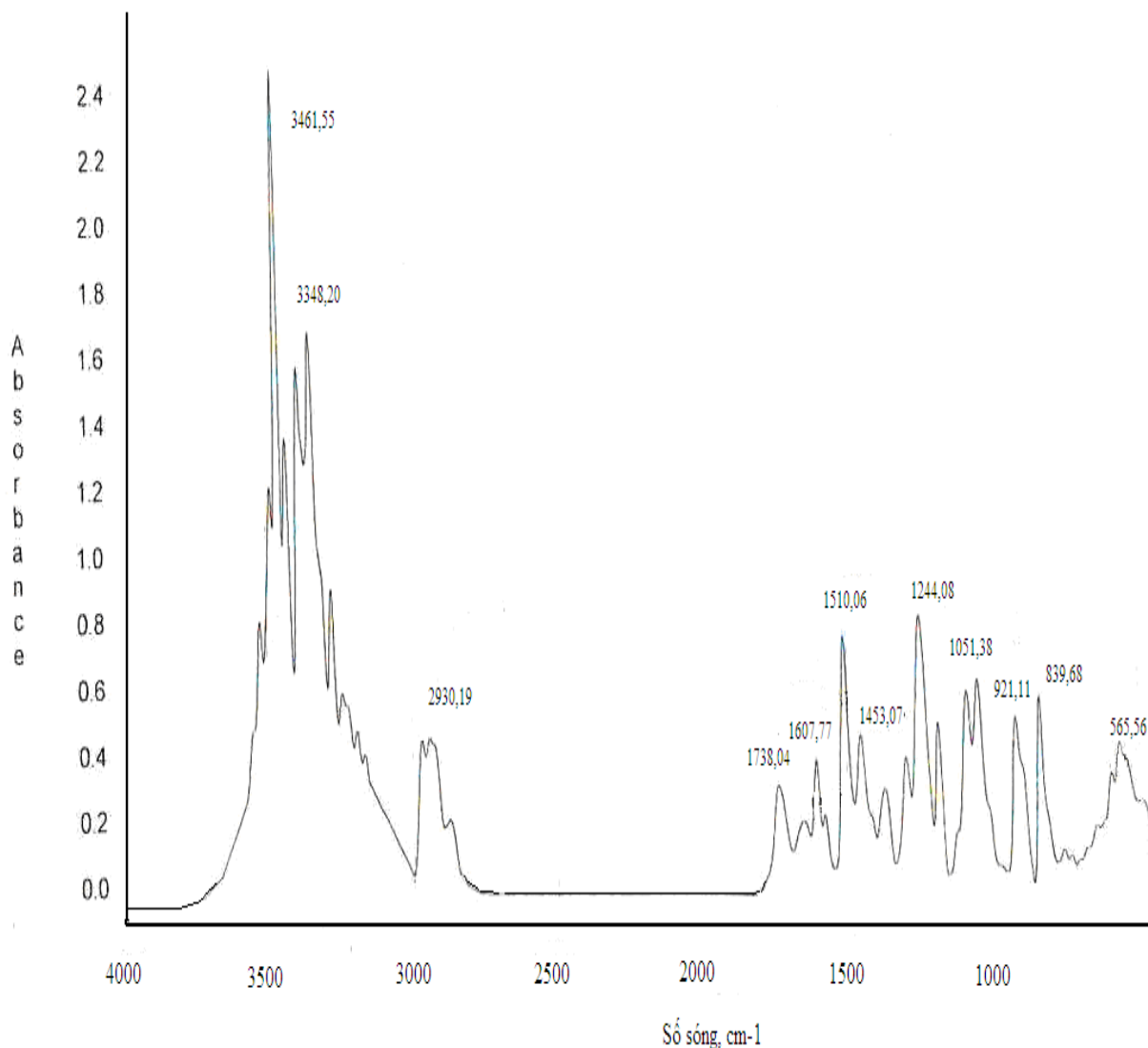
Hình 3.4 Giải đồ phân tích nhiệt sản phẩm BHE-BPA

Qua giải đồ đường DTA ta thấy chỉ xuất hiện một pic thu nhiệt duy nhất tại 103,4⁰C, chứng tỏ mẫu sản phẩm là đơn chất, nhiệt độ nóng chảy của sản phẩm là 103,4⁰C hoàn toàn phù hợp với các nghiên cứu BHE-BPA công bố trên thế giới [16,23]

3.3 Khảo sát phổ hồng ngoại của sản phẩm BHE-BPA thu được

Sản phẩm BHE-BPA thu được sau khi thực hiện phản ứng ở 180⁰C, đem sấy khô và bảo quản trong bình hút ẩm sau 48h đem chụp phổ hồng ngoại.

Phổ hồng ngoại được đo trên máy Nexus 670 của Mỹ tại Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, bằng phương pháp ép viên với KBr trong vùng từ 400-4000cm⁻¹. Kết quả chụp phổ thể hiện tại hình 3.5



Hình 3.5 Phổ hồng ngoại sản phẩm BHE-BPA

Từ phổ hồng ngoại ta có bảng quy ghép các nhóm chức trong sản phẩm thu được tại bảng 3.4

Qua hình dạng phổ và nhóm dao động đặc trưng ta thấy đây là kiểu phổ của một đơn chất, điều này càng khẳng định BHE-BPA thu được là duy nhất với các tần số dao động đặc trưng của các nhóm nguyên tử và liên kết chính của phân tử BHE -BPA đều xuất hiện trên phổ hồng ngoại.

Bảng 3.4 Các nhóm chức và đám hấp thụ tương ứng trong phổ hồng ngoại

Số sóng (cm ⁻¹)	Nhóm dao động đặc trưng	Nhận xét
-----------------------------	-------------------------	----------

3348-3461	- OH	Chân pic rộng
2930.19	Nhóm alkyl no -CH ₂	Cường độ hấp thụ trung bình
1453-1710	C=C vòng benzen	Cường độ yếu
1250	C-O	Cường độ mạnh
1050	C-O	Cường độ trung bình
839	Nhóm thế ở vị trí para của vòng benzen	Hấp thụ mạnh

Đám hấp thụ tại 3361 cm⁻¹ đến 3384 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị của 2 nhóm -OH trong phân tử BHE-BPA.

Đám hấp thụ tại 2930cm⁻¹ đặc trưng của nhóm ankyl no - CH₂

Các đám hấp thụ tại 1453cm⁻¹ đến 1710 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm C=C vòng benzen.

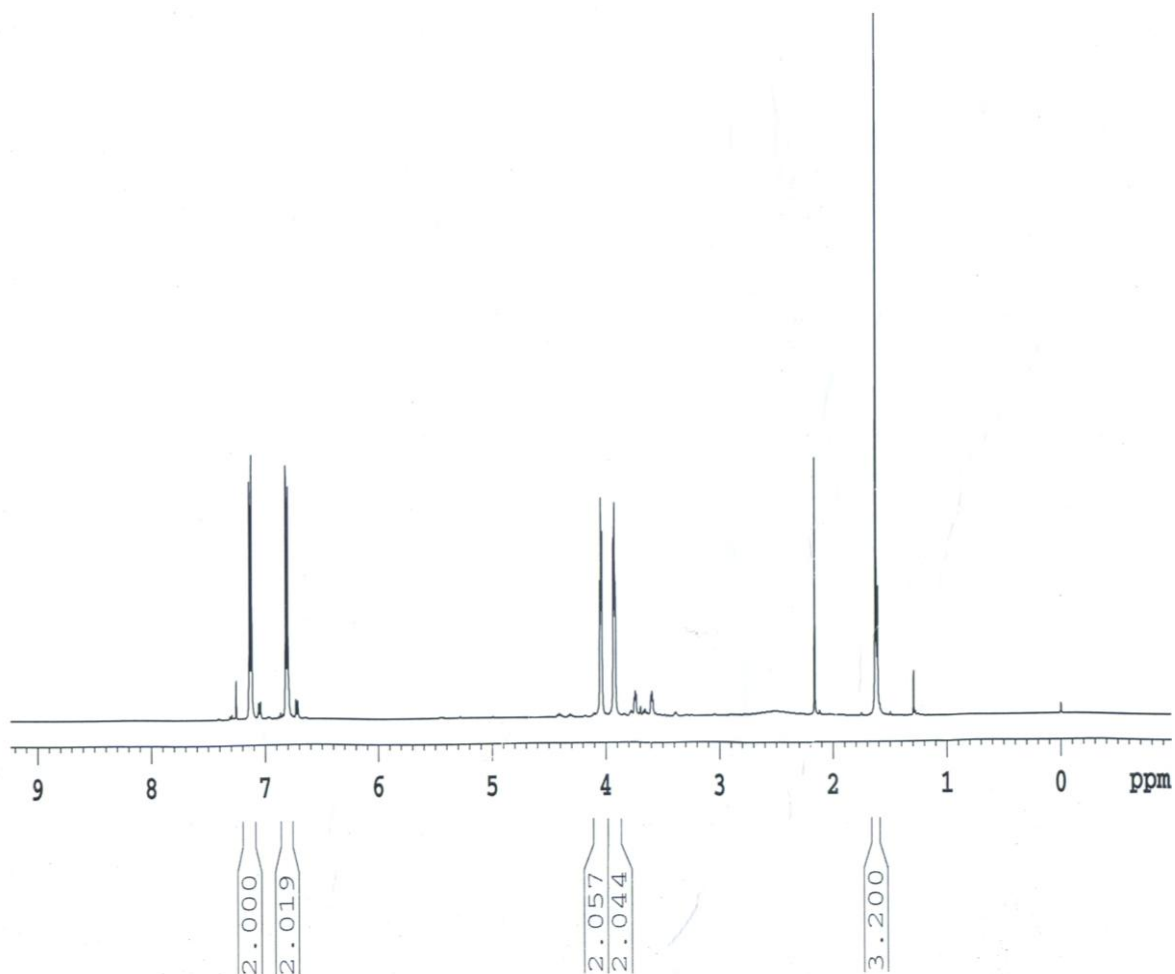
Các đám hấp thụ tại 1250 cm⁻¹ và 1050 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C-O trong phân tử BHE-BPA.

Ngoài ra trên phổ có đám hấp thụ tại 839 cm⁻¹ chứng tỏ vòng benzen thế kiểu para.

3.4 Khảo sát phổ cộng hưởng từ hạt nhân ¹H-NMR của BHE-BPA

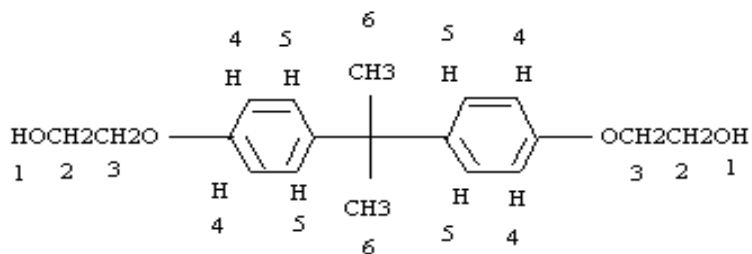
Mẫu M3 sau khi sấy khô đem đi chụp phổ ¹H-NMR trên máy Bruker đặt tại Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam với dung môi CDCl₃.

Kết quả được trình bày trong hình 3.6



Hình 3.6 Phổ cộng hưởng từ hạt nhân $^1\text{H-NMR}$ của sản phẩm BHE-BPA

Phân tử BHE-BPA với các proton được đánh số như sau:



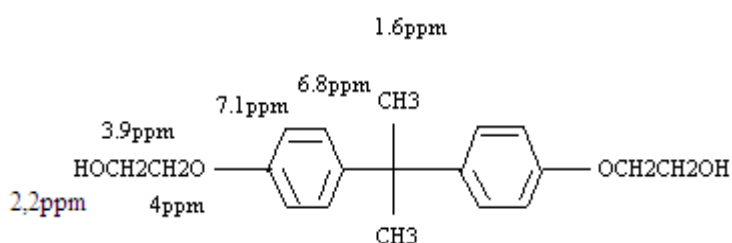
Theo kết quả phân tích phổ $^1\text{H-NMR}$ ta có bảng quy ghép sau:

Bảng 3.5 Quy ghép tín hiệu phổ cộng hưởng từ hạt nhân phân tử BHE-BPA

$\delta(\text{ppm})$	Số proton	Quy ghép
----------------------	-----------	----------

7,1	4	4 proton trong nhân benzen tại vị trí 4
6,8	4	4 proton trong nhân benzen tại vị trí 5
4,05	4	4 proton trong 2 nhóm –CH ₂ tại vị trí 3
3,9	4	4 proton trong 2 nhóm –CH ₂ tại vị trí 2
2,16	2	2 proton trong 2 nhóm –OH tại vị trí 1
1,6	6	6 proton trong 2 nhóm –CH ₃ tại vị trí 6

Công thức tương ứng:



Dựa vào kết quả phổ cộng hưởng từ hạt nhân ta thấy sản phẩm thu được hoàn toàn phù hợp với công thức cấu tạo của BHE-BPA và sản phẩm tương đối sạch không chứa tạp chất hay sản phẩm phụ nào khác.

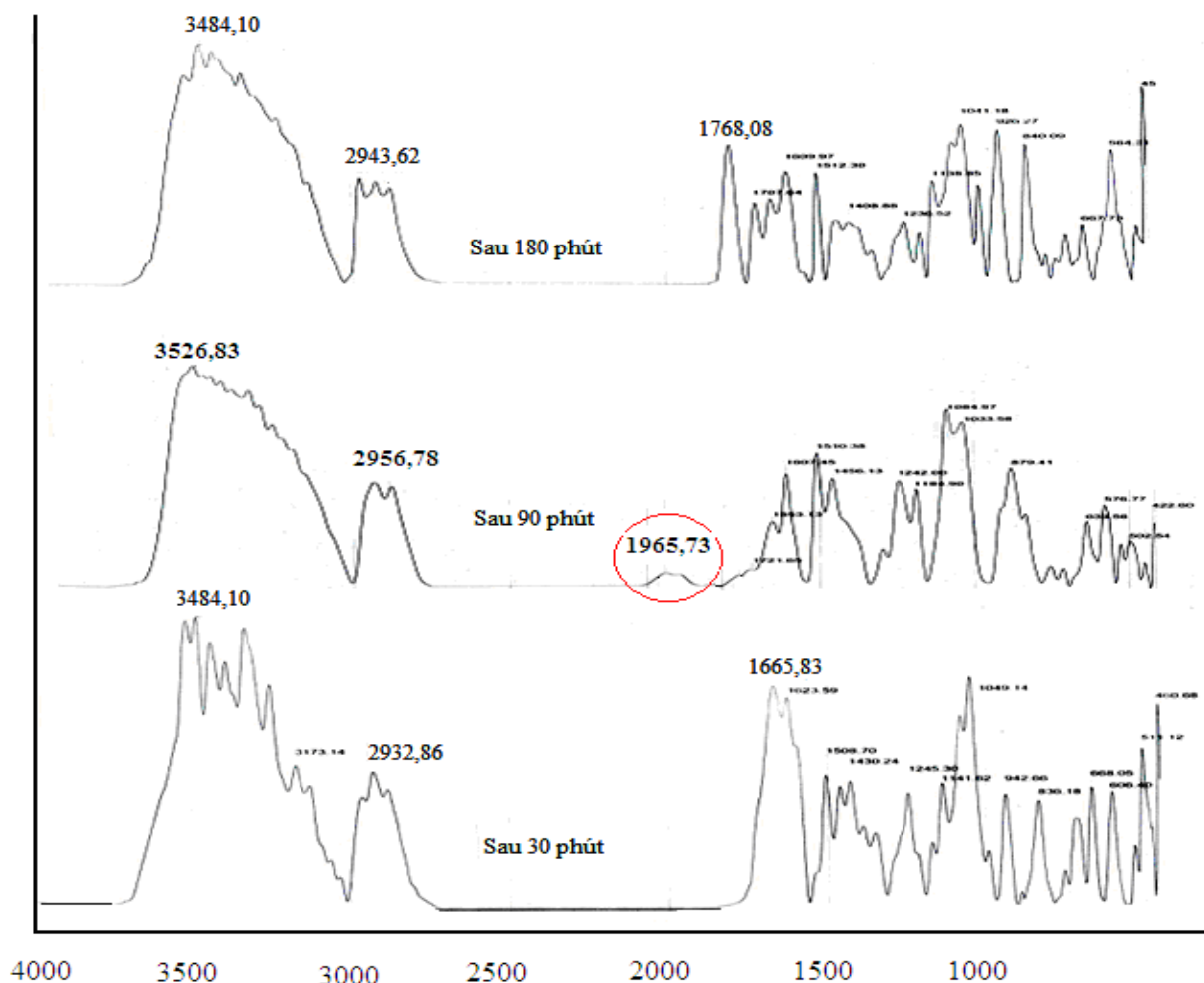
3.5 Một số kết quả khảo sát phổ hồng ngoại quá trình tổng hợp BHP-BPA

Sản phẩm BHP-BPA tổng hợp được có một số đặc trưng cơ bản sau

Bảng 3.6 Một số đặc trưng của sản phẩm BHP-BPA thu được

Đặc trưng của sản phẩm BHP-BPA		
Ngoại quan	Tỷ trọng (g/cm ³)	Hiệu suất phản ứng
Dạng lỏng sánh, màu vàng sáng	1,12	> 90%

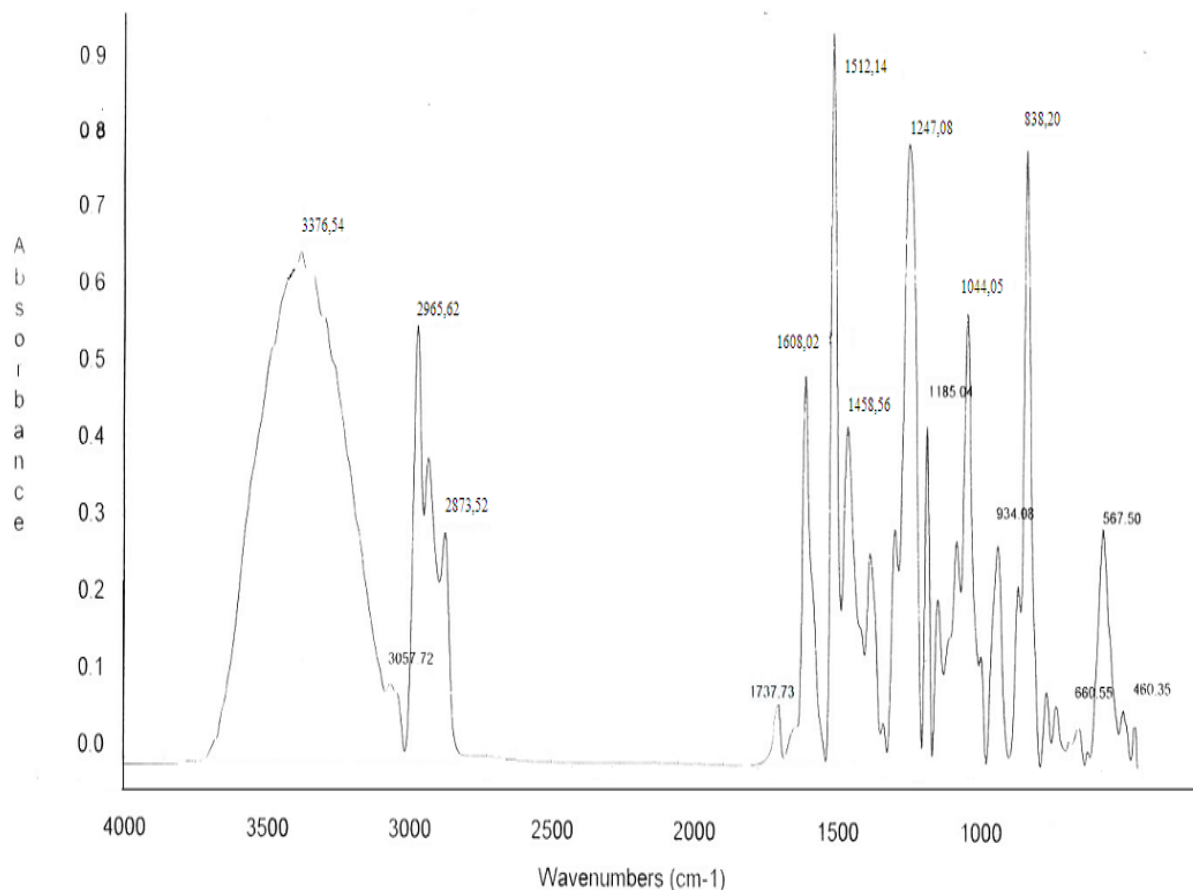
Trong hai giai đoạn của phản ứng lần lượt lấy mẫu tại các thời điểm 30 phút, 90 phút và 180 phút, đem chụp phổ hồng ngoại kết quả được trình bày trong hình 3.6



Hình 3.7 Phổ hồng ngoại hỗn hợp sản phẩm tại 180⁰C

Quan sát trên phổ hồng ngoại xếp chồng của mẫu tại 180⁰C ta thấy ở thời gian 90 phút xuất hiện đám hấp thụ tại 1944,35 cm⁻¹ đặc trưng cho nhóm HNCO và đồng phân của nó CNOH được tạo ra do quá trình phân hủy nhiệt trực tiếp của ure. Đồng thời trong thời gian này cũng xảy ra phản ứng giữa urê và etylen glycol hình thành etylencacbonat quan sát được đám hấp thụ tại 1786,05 cm⁻¹ ở 180 phút.

Sản phẩm BHE-BPA thu được sau khi thực hiện phản ứng ở 180⁰C, được bảo quản trong bình hút ẩm sau 48h, rồi đem chụp phổ hồng ngoại. Phổ hồng ngoại được đo trên máy Nexus 670 của Mỹ tại Viện Hóa học, Viện KHCNVN, bằng phương pháp ép viên với KBr trong vùng từ 400-4000cm⁻¹. Kết quả chụp phổ thể hiện tại hình 3.7



Date: Thu Oct 27 04:05:46 2011

BHP-BPA. Film

Hình 3.8 Phổ hồng ngoại của sản phẩm BHP-BPA

Quan sát trên phổ ta thấy đặc trưng của các nhóm nguyên tử và liên kết chính của phân tử BHP -BPA đều xuất hiện trên phổ hồng ngoại.

Đám hấp thụ tại $3376,54\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị của 2 nhóm - OH trong phân tử BHP-BPA.

Đám hấp thụ tại 2930 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết CH trong vòng benzen

Đám hấp thụ tại $2965,62$ và $2873,52\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng của nhóm ankylo - CH_2 , - CH_3

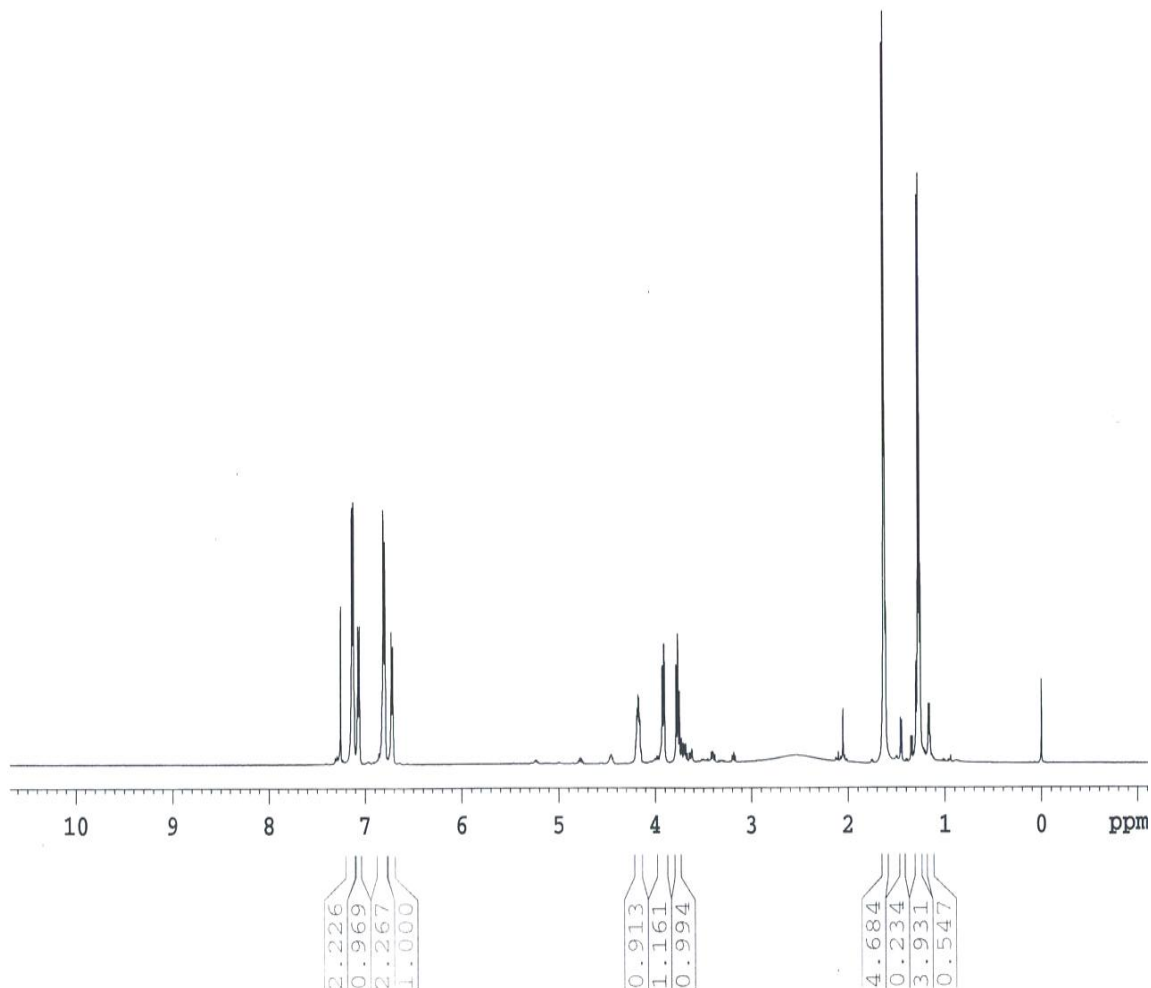
Các đám hấp thụ tại $1458,56\text{ cm}^{-1}$ đến $1608,2\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C=C vòng benzen.

Các đám hấp thụ tại $1247,08\text{ cm}^{-1}$ và $1185,04\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C-O trong phân tử BHP-BPA.

Trên phổ có đám hấp thụ tại $838,2\text{ cm}^{-1}$ chứng tỏ vòng benzen thế kiểu para.

3.6 Phổ cộng hưởng từ hạt nhân $^1\text{H-NMR}$ của mẫu sản phẩm BHP-BPA

Mẫu BHP-BPA sau khi tổng hợp đem chụp phổ $^1\text{H-NMR}$ trên máy Bruker, tại Viện Khoa Học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam với dung môi CDCl_3 .



Hình 3.9 Phổ cộng hưởng từ hạt nhân của sản phẩm BHP-BPA

Theo kết quả phân tích phổ cộng hưởng từ hạt nhân $^1\text{H-NMR}$ ta có bảng quy ghép tín hiệu như sau:

Bảng 3.7 Quy ghép tín hiệu phổ cộng hưởng từ hạt nhân phân tử BHP-BPA

$\delta(\text{ppm})$	Số proton	Quy ghép
7,1-7,2	4	4 proton trong nhân benzen tại vị trí 6
6,7- 6,8	4	4 proton trong nhân benzen tại vị trí 7

4,05	4	4 proton trong 2 nhóm – CH ₂ tại vị trí 4
3,7- 3,9	4	4 proton trong 2 nhóm – CH ₂ tại vị trí 2
2,1	2	2 proton trong 2 nhóm – OH tại vị trí 1
1,6	6	6 proton trong 2 nhóm – CH ₃ tại vị trí 3 hoặc 5
1,3	6	6 proton trong 2 nhóm – CH ₃ tại vị trí 8

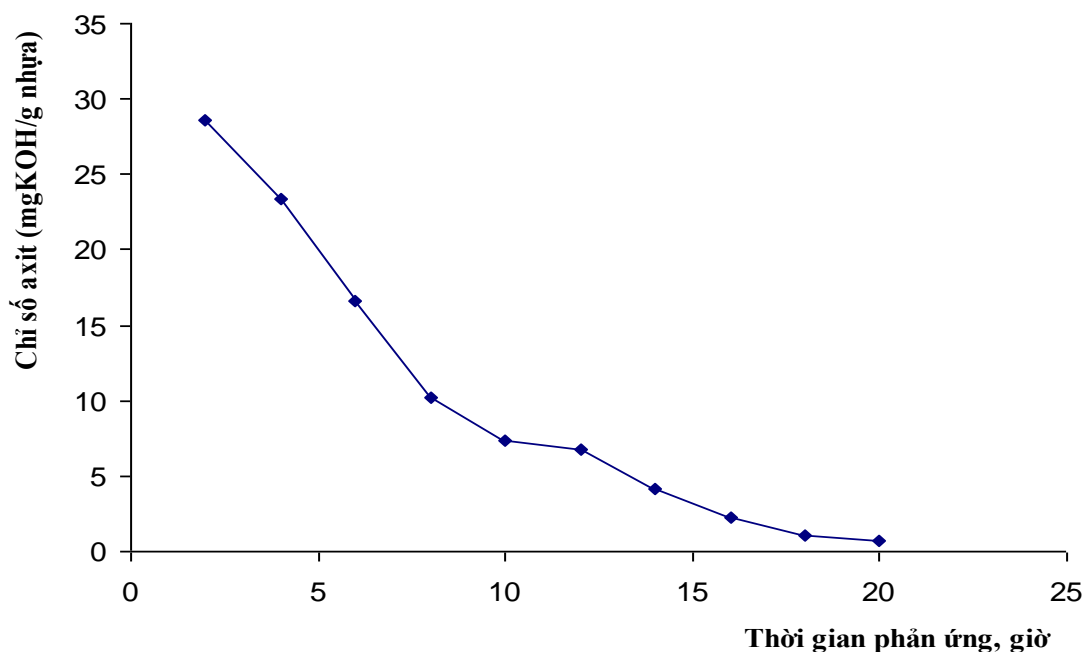
Các tín hiệu trên phổ cộng hưởng từ hạt nhân hoàn toàn tương thích với sản phẩm BHP-BPA.

3.7 Tổng hợp polyeste-polyol phân nhánh từ BHE-BPA (PE1).

Sản phẩm polyeste PE1 được tổng hợp từ phản ứng của BHE-BPA với axit adipic và glycerin, theo hai giai đoạn, trong quá trình phản ứng cách 2 giờ lấy mẫu đem phân tích chỉ số axit. Một số đặc trưng của hệ phản ứng tổng hợp polyeste PE1 và sự thay đổi chỉ số axit của hỗn hợp phản ứng được trình bày trong bảng 3.9 và hình 3.9

Bảng 3.8 Một số đặc trưng của hệ phản ứng tổng hợp polyeste PE1.

Thời gian phản ứng, giờ		Chỉ số axit, mgKOH/g Polyeste	Chỉ số hydroxyl, mgKOH/g Polyeste	Đặc điểm của sản phẩm
Giai đoạn I	2	28,6	---	Dạng lỏng, màu vàng sáng
	4	21,4	---	
	6	16,6	---	
	8	10,2	---	Dạng đặc sánh, màu vàng sáng
	10	7,3	---	
	12	6,8	---	
Giai đoạn II	14	4,2	---	Dạng mạch nha, màu vàng sáng
	16	2,3	---	
	18	1,2	---	Dạng mạch nha cứng, màu vàng
	20	0,7	65	



Hình 3.10 Sự thay đổi chỉ số axit của hỗn hợp theo thời gian phản ứng

Qua các số liệu thực nghiệm ta thấy chỉ số axit (CA) của hệ giảm nhanh ở giai đoạn đầu của phản ứng, tương ứng với sự đa tụ các sản phẩm tạo thành các oligome, lượng nước sinh ra nhiều. Khi thời gian phản ứng tăng (10-12 giờ), chỉ số axit giảm chậm, sau 2 giờ CA chỉ giảm 0,5 đơn vị, tương ứng với sự giảm nhanh của tốc độ phản ứng, hệ đang dần đạt đến cân bằng.

Chuyển sang giai đoạn 2 phản ứng được tiến hành trong điều kiện áp suất thấp, nước tạo thành bị loại ra khỏi hệ tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình đa tụ kéo dài mạch tạo polime, chỉ số axit tiếp tục giảm. Khi thời gian phản ứng đạt khoảng 8 giờ $CA < 2$, lúc này polyeste tạo thành đã thích hợp cho chế tạo chất tạo màng [5,10,13], đây cũng là thời điểm thích hợp cho việc kết thúc phản ứng. Polyeste PE1 tổng hợp được có một số đặc trưng trình bày trong bảng 3.10.

Bảng 3.10 Một số đặc trưng của polyeste PE1 tổng hợp được

STT	Các đặc trưng	Polyeste tổng hợp được
1	Dạng bề ngoài	Dạng mạch nha, màu vàng sáng
2	Chỉ số axit, mgKOH/g polyeste	0,7

3	Chỉ số hydroxyl	65
4	Khả năng tan trong axeton	Tan tốt
5	Khả năng tan trong etylaxetat	Tan tốt
6	Khả năng tan trong dimetyl focmamid	Tan tốt

3.8 Tổng hợp polyeste-polyol phân nhánh từ BHE-BPA (PE1).

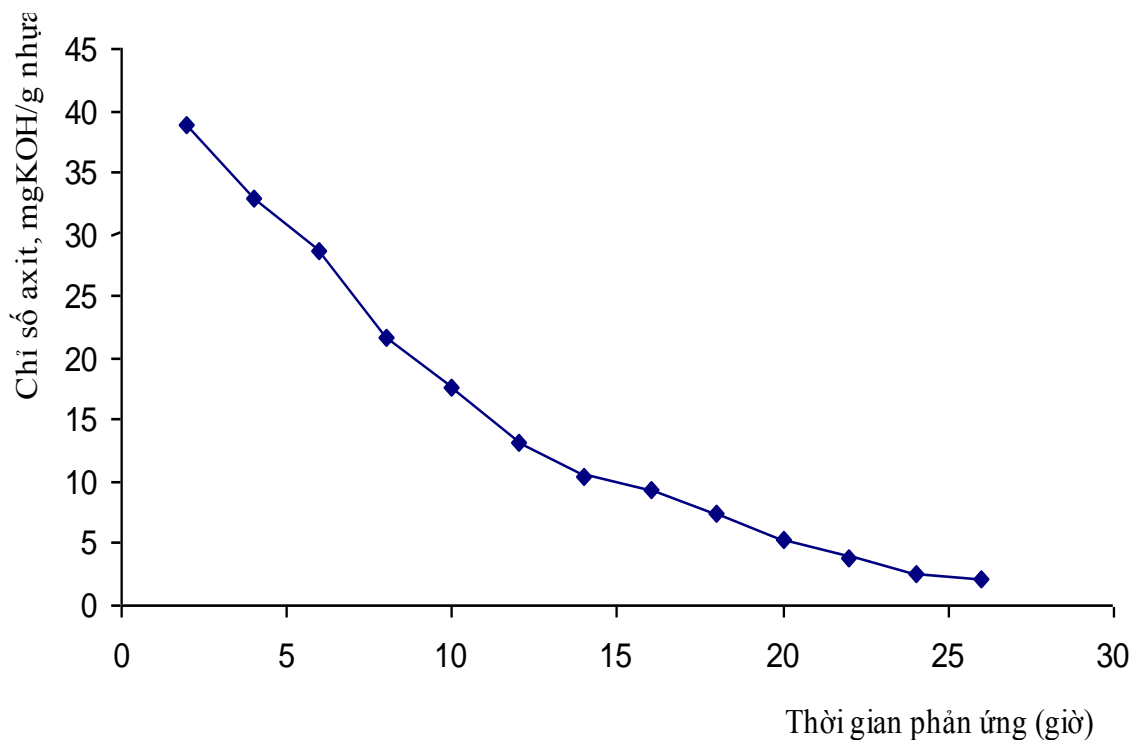
Tương tự như điều chế PE1 phản ứng điều chế polyeste từ BHP-BPA tiến hành qua 2 giai đoạn, giai đoạn 1 của phản ứng phải kéo dài thêm 4 giờ CA của hỗn hợp khi kết thúc giai đoạn 1 là 9,6. Giai đoạn 2 của phản ứng kéo dài thêm 2 giờ để polyeste đạt được CA mong muốn. Điều này được giải thích do các nhóm hydroxyl trong BHP-BPA đều là bậc 2, nên khả năng phản ứng yếu hơn các nhóm hydroxyl bậc 1 trong BHE-BPA.

Bảng 3.11 Một số đặc trưng của hệ phản ứng tổng hợp polyeste PE2.

Thời gian phản ứng, giờ		Chỉ số axit, mgKOH/g	Chỉ số hydroxyl, mgKOH/g	Đặc điểm của sản phẩm
Giai đoạn I	2	38,8	---	Dạng lỏng, màu vàng sáng
	4	32,9	---	
	6	28,6	---	
	8	21,6	---	Dạng đặc sánh, màu vàng sáng
	10	17,7	---	
	12	13,2	---	
	14	10,3	---	
Giai đoạn	16	9,6	---	Dạng mạch nha, màu vàng sáng
	18	7,5	---	
	20	5,3	---	
	22	3,8	---	Dạng mạch nha

II	24	2,6	---	cứng hơn, màu vàng
	26	2,1	80	

Hình 3.11 Sự thay đổi chỉ số axit của hỗn hợp theo thời gian phản ứng



Polyeste tổng hợp được có một số đặc trưng trình bày trong bảng 3.14.

Bảng 3.12 Một số đặc trưng của polyeste PE2 tổng hợp được

STT	Các đặc trưng	Polyeste tổng hợp được
1	Dạng bề ngoài	Dạng mạch nha cứng, màu vàng sáng
2	Chỉ số axit, mgKOH/g polyeste	2,1
3	Chỉ số hydroxyl	80,3
4	Khả năng tan trong axeton	Tan tốt
5	Khả năng tan trong etylaxetat	Tan tốt

6	Khả năng tan trong dimetyl focmamid	Tan tốt
---	-------------------------------------	---------

3.9 Xác định khối lượng phân tử các polyeste PE1, PE2 bằng phương pháp sắc ký thẩm thấu gel (GPC).

Các mẫu polyeste PE1, PE2 sau khi tổng hợp được bảo quản trong bình hút ẩm, sau 48 giờ đem xác định trọng lượng phân tử bằng phương pháp GPC kết quả được trình bày trong hình 3.11 và hình 3.12

Qua các sắc đồ ta thấy:

- Polyeste PE1 có khối lượng phân tử trung bình trọng là $M_w = 7548$ đvC, với độ đa phân tán bằng 7,25.
- Polyeste PE2 có khối lượng phân tử trung bình trọng là 6910 đvC với độ đa phân tán bằng 9,05. Như vậy hai polyeste tổng hợp được có khối lượng phân tử trung bình khá đồng đều 7548/ 6910.

Polime thu được từ phản ứng ngưng tụ của BHE-BPA có khối lượng phân tử lớn hơn một chút, là do khả năng phản ứng với axit hữu cơ của ancol bậc 1 tốt hơn so với ancol bậc 2.

GPC Report Version 1.03

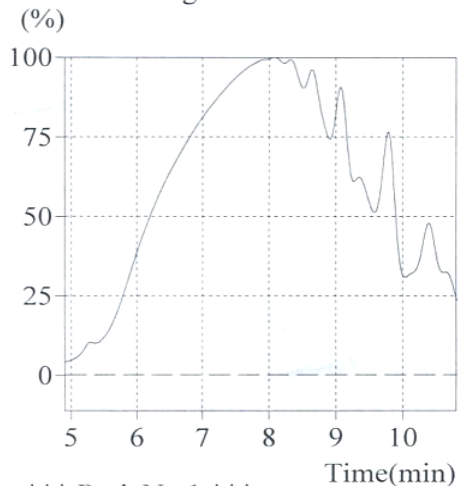
*** Title ***

Date/Time : 11/11/01 15:43:02

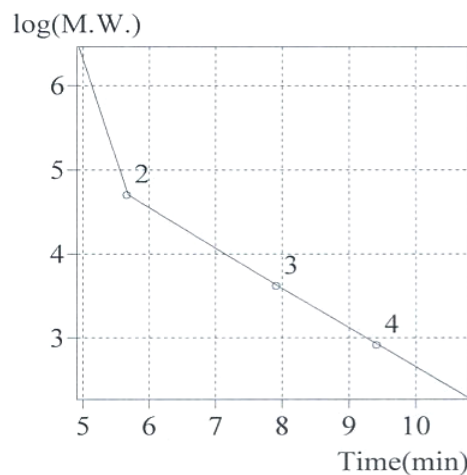
Comment :

Sample Name : PE1

** Chromatogram **



** Calibration Curve **



*** Peak No.1 ***

[Peak Information]

	Time	Molecular Weight
Start	4.908	2.94626E+06
Top	8.073	3,461
End	11.658	73

[Ave. Molecular Weight]

Number-A.M.W.(Mn) :	1,042
Weight-A.M.W.(Mw) :	7,548
Z-A.M.W.(Mz) :	204,116
(Z+1)-A.M.W.(Mz1) :	1.02965E+06
Mw/Mn :	7.24662
Mv/Mn :	0.00000
Mz/Mw :	27.04281

Hình 3.12 Phổ GPC của mẫu polyeste PE1

GPC Report Version 1.03

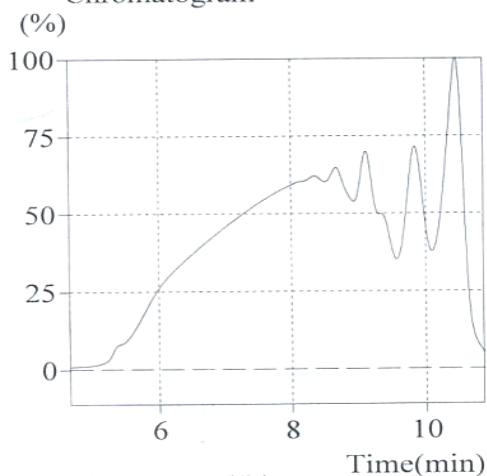
*** Title ***

Date/Time : 11/11/01 15:50:51

Comment :

Sample Name : PE2

** Chromatogram **



*** Peak No.1 ***

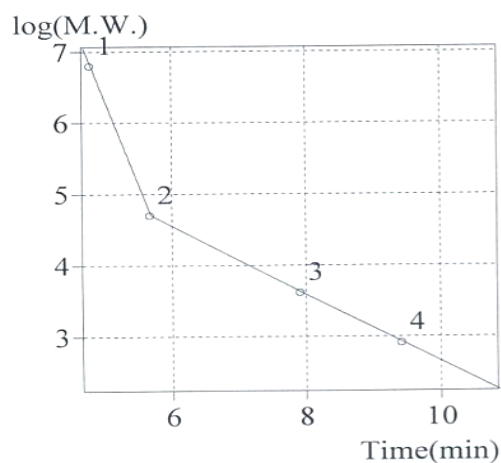
[Peak Information]

	Time	Molecular Weight
Start	4.650	1.19366E+07
Top	8.336	2,608
End	10.917	163

[Ave. Molecular Weight]

Number-A.M.W.(Mn)	:	764
Weight-A.M.W.(Mw)	:	6,910
Z-A.M.W.(Mz)	:	355,778
(Z+1)-A.M.W.(Mz1)	:	3.46158E+06
Mw/Mn	:	9.04573
Mv/Mn	:	0.00000
Mz/Mw	:	51.49110

** Calibration Curve **

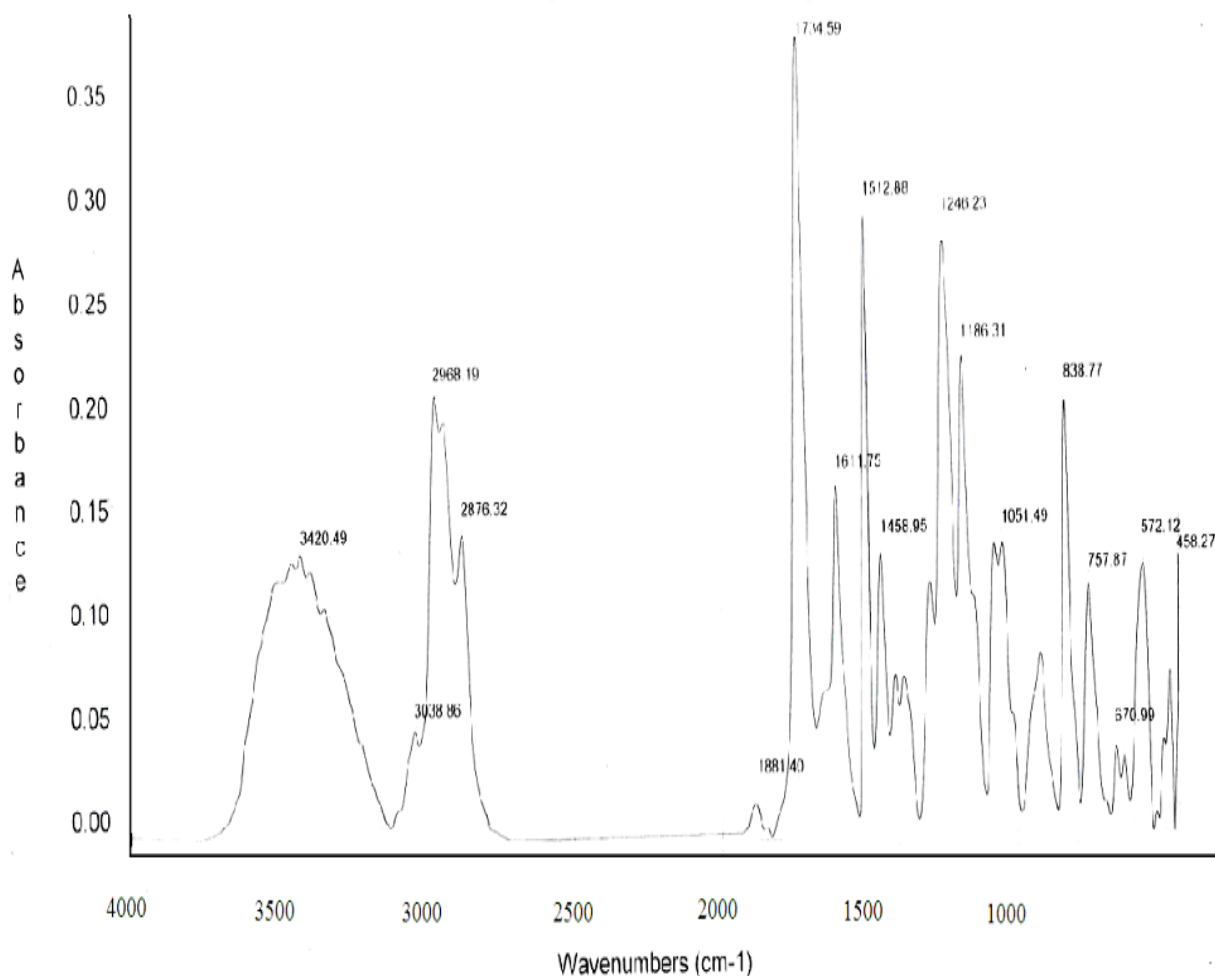


Hình 3.13 Phổ GPC của mẫu polyeste PE2

3.10 Phân tích phổ hồng ngoại polyeste PE1

Mẫu sản phẩm sau khi bảo quản 48 giờ trong bình hút ẩm, đem chụp phổ hồng ngoại trên máy Nexus 670 của Mỹ tại Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam kết quả được trình bày trong hình 3.13.

Hình 3.14 Phổ hồng ngoại của mẫu polyeste PE1



Date Wed Oct 26 23:46:01 2011

PE1. Film

Quan sát trên phổ hồng ngoại của mẫu ta thấy [1,2,3]:

- Đám hấp thụ tại $3420,49 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động nhóm -OH .
- Đám hấp thụ tại $3038,86 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động của nhóm C-H trong nhân thơm.
- Đám hấp thụ tại $2968,18$ và $2876,32 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động của nhóm -CH_2 .

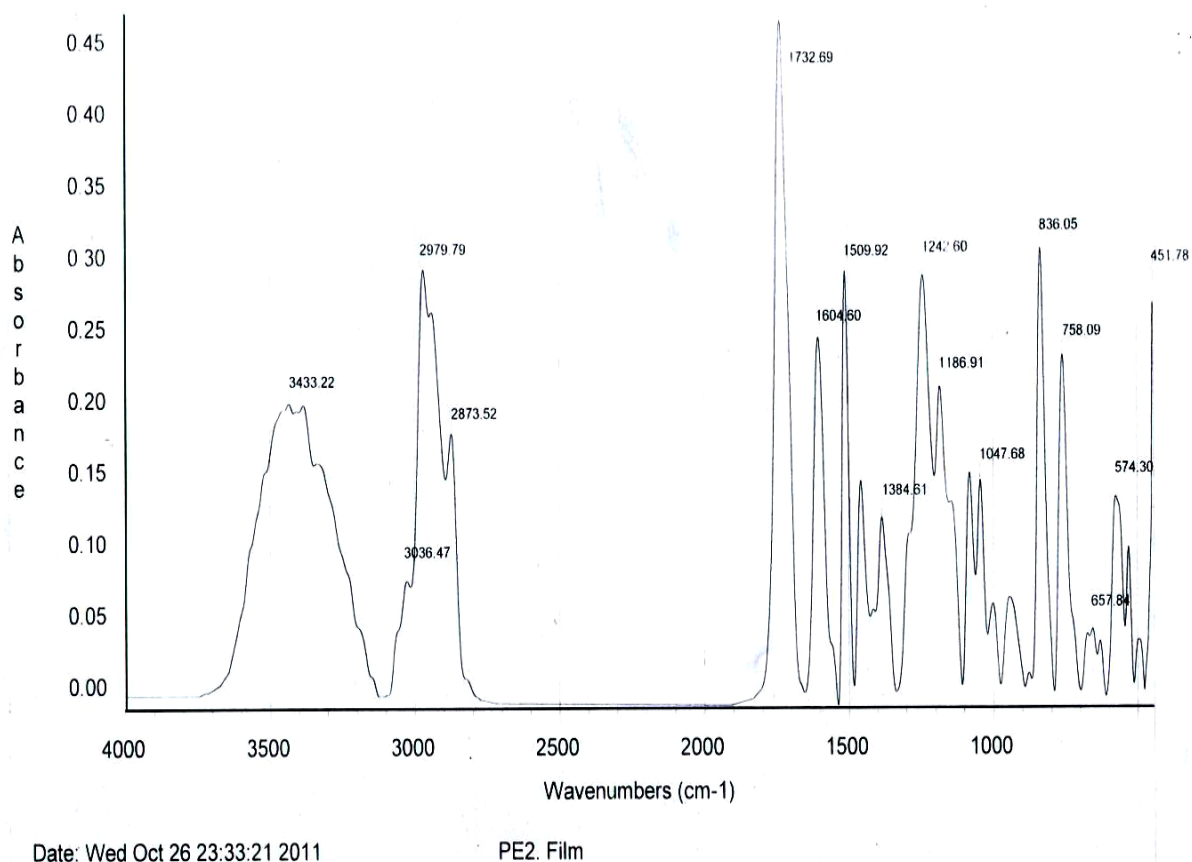
- Đám hấp thụ tại $1734,59\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động của nhóm cacbonyl ($>\text{C}=\text{O}$) trong polyeste, với cường độ hấp thụ rất lớn.
- Đám hấp thụ tại $1611,75$; $1502,88\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động của liên kết $>\text{C}=\text{C}<$ trong nhân thơm.
- Đám hấp thụ tại $1246,23$; $1051,49$ và $1186,334\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động liên kết C-O trong este.

3.11 Phân tích phổ hồng ngoại polyeste PE2

Mẫu sản phẩm sau khi bảo quản 48 giờ trong bình hút ẩm, đem chụp phổ hồng ngoại trên máy Nexus 670 của Mỹ tại Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam kết quả được trình bày trong hình 3.14.

Ta thấy phổ hồng ngoại của hai mẫu polyeste tương đối giống nhau, do thành phần diol chỉ khác nhau một nhóm $-\text{CH}_3$, các đám hấp thụ trong PE2 tương ứng như sau:

- Đám hấp thụ tại $3433,22\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động nhóm $-\text{OH}$ trong polyeste.
- Đám hấp thụ tại $3036,47\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động của nhóm C-H trong nhân thơm.
- Đám hấp thụ tại $2979,79$ và $2873,52\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động của nhóm C-H no ($-\text{CH}_2$ và $-\text{CH}_3$).
- Đám hấp thụ tại $1732,69\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động của nhóm cacbonyl ($>\text{C}=\text{O}$) trong polyeste, với cường độ hấp thụ rất lớn



Hình 3.15 Phổ hồng ngoại của mẫu polyste PE2

- Đám hấp thụ tại 1604,60; 1509,92 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết đôi $>\text{C}=\text{C}<$ trong nhân thơm.
- Đám hấp thụ tại 1242,60; 1186,91 và 1047,68 cm^{-1} đặc trưng cho dao động liên kết C-O trong este.

3.12 Chế tạo chất tạo màng polyuretan.

Từ các polyeste tổng hợp được, chúng tôi chế tạo sơn PU hai thành phần bằng cách phối trộn cùng với chất đóng rắn Toluen diisoxianat (TDI), trong dung môi DMF. Sự tạo màng trong sơn là do phản ứng giữa nhóm isoxyanat ($-\text{NCO}$) với nhóm $-\text{OH}$ của polyeste, nên tỷ lệ giữa các thành phần phải đảm bảo chính xác.

3.12.1 Khảo sát tỷ lệ thành phần giữa polyeste polyol PE1 và TDI.

Để tìm ra tỷ lệ thích hợp giữa Polyeste/ TDI chúng tôi tiến hành khảo sát tỷ lệ theo phần trọng lượng khác nhau giữa chúng. Các thành phần sơn PU chọn khảo sát chỉ ra trong bảng 3.13.

Bảng 3.13 Tính chất màng sơn PU-PE1 hai thành phần với các tỷ lệ khác nhau

Các đặc trưng của màng sơn	Tỷ lệ Polyeste PE1/ TDI (phần trọng lượng)			
	80/20	70/30	60/40	55/45
Thời gian khô mặt, phút	33	26	20	15
Độ bám dính, điểm	1	1	1	1
Độ bền va đập, KG.cm	50	50	50	50
Độ bền uốn, mm	1	1	1	2
Độ cứng	0,41	0,52	0,58	0,61
Thời gian sống, phút	150	125	100	80
Đặc điểm của màng sơn đã đóng rắn	Màng trong không bọt khí.	Màng trong rất ít bọt khí.	Màng trong ít bọt khí.	Màng trong nhiều bọt khí.

Từ các số liệu thực nghiệm ở bảng ta thấy độ bám dính (đo theo phương pháp cắt ô vuông) của sơn hai thành phần PU-PE1 là rất tốt, ở các tỷ lệ khảo sát khác nhau mẫu đều đạt độ bám dính cao nhất, điểm 1.

Độ cứng của các màng sơn tăng cùng hàm lượng chất đóng rắn TDI, là do có sự tăng mật độ liên kết ngang trong màng bởi phản ứng của nhóm $-OH$ và $-NCO$.

Đáng chú ý là khi tăng hàm lượng TDI độ bền va đập của các mẫu sơn vẫn đạt rất cao 50KG.cm, chứng tỏ khả năng bền dai và kết dính nội của màng sơn rất lớn.

Tuy nhiên, khi hàm lượng chất đóng rắn vượt quá 50% ta thấy độ bền uốn của màng giảm, thời gian sống của sơn ngắn, màng có nhiều bọt khí do dư TDI. Nên tỷ lệ giữa chất tạo màng và chất đóng rắn phù hợp là:

$$\text{TDI /Polyeste PE1} = 30 - 40\%$$

Ở tỷ lệ này sơn có thời gian sống dài đảm bảo quá trình thi công, màng sơn tạo thành có chất lượng tốt không bọt khí, đồng thời các tính năng cơ lý đều đạt cao.

3.12.2 Khảo sát tỷ lệ thành phần giữa polyeste polyol PE2 và TDI.

Quá trình khảo sát được tiến hành giống như phần trên, kết quả thí nghiệm được trình bày trong bảng 3.14.

Bảng 3.14 Tính chất màng sơn PU-PE2 hai thành phần với các tỷ lệ khác nhau

Các đặc trưng của màng sơn	Tỷ lệ Polyeste PE2/ TDI			
	80/20	70/30	60/40	55/45
Thời gian khô mặt, phút	75	60	45	35
Độ bám dính, điểm	1	1	1	1
Độ bền va đập, KG.cm	50	40	30	20
Độ bền uốn, mm	1	1	1	2
Độ cứng	0,31	0,42	0,48	0,55
Thời gian sống, phút	180	150	125	110
Đặc điểm của màng sơn đã đóng rắn	Màng trong không bọt khí.	Màng trong rất ít bọt khí.	Màng trong ít bọt khí.	Màng trong nhiều bọt khí.

Đối với sơn PU-PE2 ta nhận thấy màng cũng có khả năng bám dính rất tốt với bề mặt kim loại, ở các tỷ lệ khác nhau độ bám dính đều đạt điểm 1, nhưng độ bền cơ lý của màng thì kém hơn hẳn sơn PU-PE1, điều này có thể do khả năng phản ứng kém của nhóm hydroxyl bậc 2 trong polyeste với isoxyanat, làm mật độ khâu mạng khi sơn khi đóng rắn thấp dẫn đến sự giảm các tính năng cơ lý của vật liệu.

Tỷ lệ thích hợp giữa thành phần polyeste PE2 và TDI là:

$$\text{TDI /Polyeste PE1} = 20- 30 \%$$

Ở tỷ lệ này sơn có thời gian sống dài đảm bảo quá trình thi công, màng sơn khi khô có chất lượng tốt không bọt khí, đồng thời các tính năng cơ lý đều đạt cao.

3.13 Khảo sát khả năng bảo vệ, chống ăn mòn kim loại của màng sơn polyuretan chế tạo được

Các mẫu sơn chế tạo ra được đánh giá khả năng bảo vệ chống ăn mòn kim loại bằng phép thử mù muối, và ngâm trong môi trường ăn mòn dung dịch NaCl 5%.

3.13.1 Đánh giá độ bền mù muối của màng sơn

* **Chuẩn bị mẫu:** Các mẫu thép CT3 dày 0,5mm được cắt thành các miếng hình chữ nhật kích thước 7,5cm x 15cm, đánh rỉ, rửa sạch, sấy khô và tiến hành sơn phủ hai lớp sơn PU-PE1 và PU-PE2 với tỷ lệ:

+ **TDI /Polyeste PE1 = 30 %.**

+ **TDI /Polyeste PE2 = 30 %.**

Các mẫu sơn xong được để đóng rắn ổn định ở nhiệt độ phòng trong 3 ngày, sau đó tiến hành thử độ bền mù muối trong tủ gia tốc Salt spray test chamber type S1000 tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

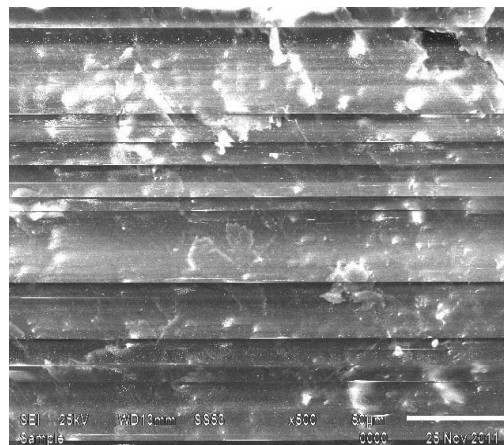
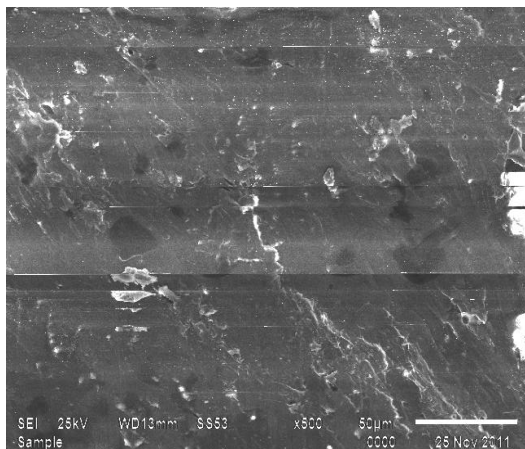
Sau 30 chu kỳ thử nghiệm lấy mẫu, quan sát thấy bề mặt các mẫu hoàn toàn không thấy xuất hiện vết rỉ, mà chỉ suy giảm độ bóng của màng. Kết quả được trình bày trong bảng 3.15

Bảng 3.15 Một số đặc trưng của màng sơn sau khi thử mù muối

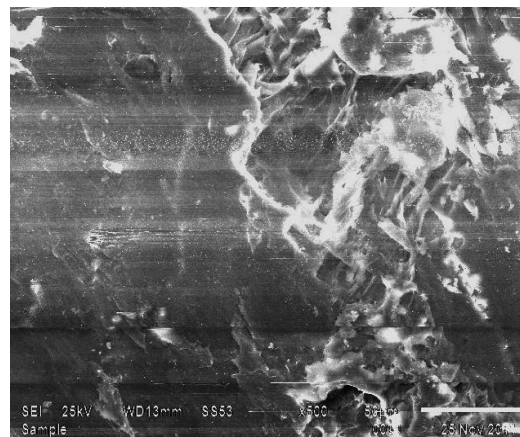
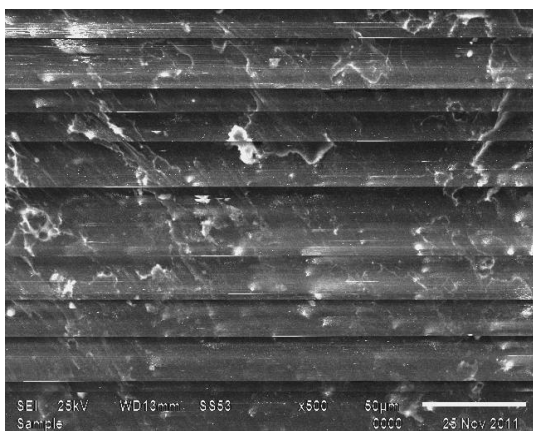
Tên mẫu	Chiều dày màng, μm	Đặc trưng của màng sau 30 chu kỳ thử	Độ bám dính, điểm	Độ bền va đập, KG.cm
PU-PE1	67,5	- Không xuất hiện rỉ. - Độ bóng giảm. - Bề mặt bạc trắng	Điểm 1	50
PU-PE2	72,1	- Không xuất hiện rỉ. - Độ bóng giảm nhiều - Bề mặt bạc trắng	Điểm 1	35

Như vậy, ta thấy khả năng bảo vệ chống ăn mòn của hai loại sơn PU chế tạo được là khá tốt, đến 30 chu kỳ thử nghiệm màng sơn vẫn chưa thấy xuất hiện rỉ sắt. Với các

màng sơn Alkyd thông thường số chu kỳ thử < 15 đã xuất hiện rỉ trên bề mặt mẫu, còn với các loại sơn điện di cao cấp khả năng chịu mù muối cũng lên đến trên 30 chu kỳ. Tiến hành chụp ảnh SEM bề mặt mẫu trước và sau khi thử mù muối, với độ phóng đại 500 lần cho thấy:



Hình 3.16 Bề mặt mẫu sơn PU-PE1 trước và sau khi thử gia tốc



Hình 3.17 Bề mặt mẫu sơn PU-PE2 trước và sau khi thử gia tốc

Ban đầu màng sơn khá chặt xít, đồng đều, ít xốp chứng tỏ khả năng tạo màng tốt. Sau 30 chu kỳ thử nghiệm nhận thấy bề mặt mẫu không có biến đổi lớn, có quan sát thấy xuất hiện các vùng đốm bạc trắng trên màng, là do tác động của mù muối làm chất lượng một vài điểm trên bề mặt của màng biến đổi, giảm độ bóng.

Độ bền va đập của màng PU-PE2 sau 30 chu kỳ thử nghiệm giảm đôi chút 40KG.cm xuống còn 35KG.cm.

Với mẫu PU-PE1 độ bền cơ lý của màng hoàn toàn không giảm chứng tỏ khả năng khâu mạng tốt, màng chỉ bị biến đổi bề mặt, giảm độ bóng trong thử nghiệm. Như vậy có thể thấy chất tạo màng PU từ PE1 có các tính năng tốt hơn màng PU từ PE2.

3.13.2 Đánh giá khả năng bảo vệ của màng khi ngâm trong dung dịch NaCl 5%

Vẫn các mẫu thép sau khi sơn phủ ở trên, tiến hành ngâm trong dung dịch NaCl 5%. Sau mỗi chu kỳ 24 giờ lấy mẫu ra để khô và kiểm tra, tiến hành thử mẫu trong 7200 giờ (30 ngày) mỗi loại sơn thử 03 mẫu.

Kết quả được trình bày trong bảng 3.20.

Bảng 3.16 Đặc trưng các mẫu sơn sau 30 chu kỳ ngâm trong dung dịch NaCl 5%

Loại mẫu	Đặc trưng của mẫu sau 7200 giờ thử nghiệm		
	Bề mặt mẫu	Độ bám dính,	Độ bền va đập
PU-PE1	Vẫn bóng đẹp, không bong tróc, không thấy xuất hiện rỉ	Điểm 1	50 KG.cm
PU-PE2	Vẫn bóng đẹp, không bong tróc, không thấy xuất hiện rỉ	Điểm 1	40 KG.cm

Qua ngâm các mẫu trong môi trường NaCl 5% cho thấy sau 7200 giờ thử nghiệm, các màng sơn vẫn giữ được các tính năng cơ lý như độ bền va đập, độ bám dính, và khả năng bảo vệ bề mặt kim loại được sơn phủ là rất tốt.

3.14 Đánh giá khả năng bền nhiệt của màng sơn PU.

Các mẫu sơn PU-PE1 và PU-PE2 với tỷ lệ:

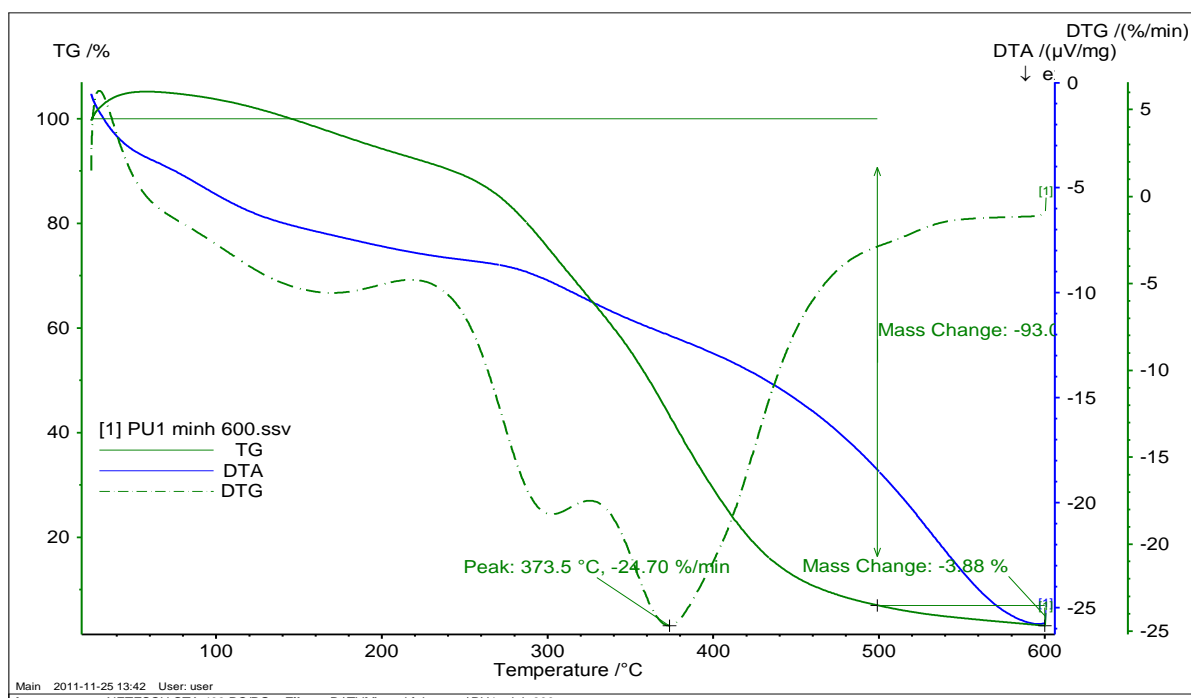
+ **TDI /Polyeste PE1 = 30 %.**

+ **TDI /Polyeste PE2 = 30 %.**

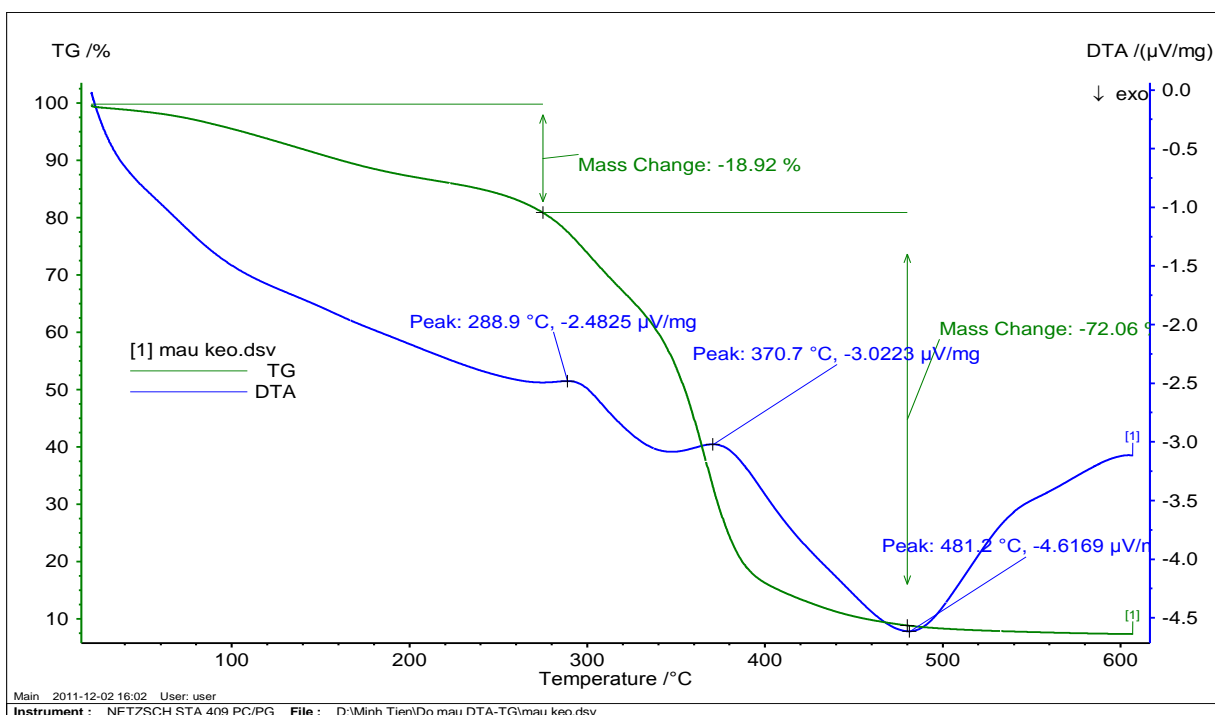
được đóng rắn trên đĩa thủy tinh, để ổn định 02 ngày, sau đó sấy khô ở 80⁰C trong 2h và bảo quản trong desicator trong 24 giờ mới đem phân tích nhiệt, với tốc độ đốt nóng 10⁰C/phút trong môi trường không khí.

Kết quả được trình bày trong hình 3.16 và 3.17

Qua giản đồ phân tích nhiệt của mẫu PU-PE1 và PU-PE2 ta thấy hai mẫu có kết quả phân tích nhiệt khá tương đồng, trong khoảng nhiệt độ < 200⁰C độ giảm khối lượng của màng nhựa là rất nhỏ khoảng 4-5%, khi tăng dần nhiệt độ, tốc độ giảm



Hình 3.18 Giản đồ phân tích nhiệt của mẫu PU-PE1



Hình 3.19 Giải đồ phân tích nhiệt của mẫu PU-PE2

trọng lượng của màng (đường DTG) nhanh dần và có một pick tại 373,5⁰C tại đây tốc độ phân hủy nhựa là lớn nhất, độ giảm trọng lượng tổng khoảng 60%. Đến 500⁰C thì màng nhựa phân hủy hết lượng tro than hóa còn lại khoảng 7,0%. Như vậy với màng sơn PU-PE1, PU-PE2 có độ bền nhiệt tốt, khoảng nhiệt độ làm việc của màng < 200⁰C.

KẾT LUẬN

Qua quá trình nghiên cứu, tiến hành thí nghiệm, xử lý và đánh giá các kết quả thu được của đề tài nghiên cứu, chúng tôi đã thu được các kết quả như sau:

1. Đã xác định được các điều kiện kỹ thuật và quy trình cho việc chế tạo các sản phẩm BHE-BPA, BHP-BPA từ nhựa polycacbonat phế thải, với hiệu suất cao > 90% .
2. Bằng các phương pháp phân tích phổ hồng ngoại, phổ cộng hưởng từ hạt nhân, phân tích nhiệt đã xác định được các sản phẩm BHE-BPA, BHP-BPA thu được là tinh khiết, không có lẫn các tạp chất.
3. Xây dựng được quy trình tổng hợp các sản phẩm polyeste-polyol phân nhánh có nhóm -OH từ BHE-BPA và BHP-BPA với axit adipic và glyxerin là PE1, PE2:
 - PE1 thu được có khối lượng phân tử 7548 đvC, chỉ số axit bằng 0,7 mgKOH/g, chỉ số hydroxyl 65mmg KOH/g.
 - PE2 thu được có khối lượng phân tử 6910 đvC, chỉ số axit bằng 2,1 mmg KOH/g, chỉ số hydroxyl 80 mmgKOH/g.
4. Đã khảo sát xác định được được tỷ lệ thích hợp (theo khối lượng) giữa TDI và PE1, PE2 cho chế tạo sơn polyuretán hai thành phần:
 - Tỷ lệ TDI/ PE1 = 30 -40%.
 - Tỷ lệ TDI/PE2 = 25 -30%.
5. Xác định các tính năng cơ lý và khả năng bảo vệ chống ăn mòn kim loại của hai loại sơn PU chế tạo được, sau 30 chu kỳ trong tủ muối bề mặt các mẫu sắt có sơn phủ hoàn toàn không xuất hiện các vết rỉ. Với phép thử ngâm trong môi trường dung dịch NaCl 5% đến 7200 giờ các mẫu vẫn ổn định không có hiện tượng rỉ trên bề mặt.
6. Các số liệu phân tích nhiệt cho thấy màng PU chế tạo được có độ bền nhiệt khá lớn có khả năng làm việc trong khoảng nhiệt độ < 200⁰C.
7. Qua các khảo sát thử nghiệm nhận thấy màng sơn PU-PE1 có khả năng bền va đập, chịu tác động muối, tốt hơn màng sơn PU-PE2.

References**Tiếng Việt**

1. Ngô Duy Cường (2004), *Hóa học các hợp chất cao phân tử*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội.
2. 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.
3. Nguyễn Đình Triệu (1999), *Các phương pháp vật lý ứng dụng trong hóa học*, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội.

Tiếng Anh

- 4 Aguado, Serrano, Escola (2008), “ Fuels from waste plastic by thermal and catalytic processes”, *Ind. Eng. Chem. Res*, 47, pp 7982-7992.
- 5 Buist. J.M. (1978), *Developments in Polyurethanes*, Applied Science Publishers, London, UK.
- 6 Chao-Hsing Lin, Hsing-Yo Lin, Wei-Zhi Liao and Shenghong A (2006), “Novel chemical recycling of polycarbonate waste into bis-hydroxylalkyl ethers of bisphenol A for use as PU raw materials”, *Green Chem*, 9, pp 38-43.
- 7 David D.J. and H.B. Staley (1969), *Analytical Chemistry of the Polyurethanes*, Wiley-Interscience, New York.
- 8 Dietrich Braun, Harald Cherdron, Werner Kern (1972), *Techniques of polymer syntheses and characterization*, Wiley-Interscience, New York.
- 9 Edward Kosior, Greg Shah, Nikolay Stepanov (1997), *Recycling of compact discs*, RMIT technology polymer center.
- 10 Evans R.M. (1993), *Polyurethane Sealants, Technology and Applications*, Technomic Publishing, USA.
- 11 Freitag. D, V. Grigo, W Nouvertne (1990), *Encyclopedia of polymer science and engineering*, Vol 11, J Wiley and Sons Inc, New York.
- 12 Gao Weibin, Han Shimin, Yang Minisao, Jang Long, Dan Yi* (2009), “The effects of hydrothermal aging on properties and structure of bisphenol A polycarbonate”, *Polymer Degradation and Stability*, 94, pp 13 -17.

- 13 Guido Grause, Katsuya Sugawara, Tadaaki Mizoguchi, Toshiaki Yohioka (2009), “Pyrolytic hydrolysis of polycarbonate in the presence of earth-alkali oxides and hydroxides”, *Polymer Degradation and Stability*, 94, pp 1119 – 1124.
- 14 Hait S.B, S. Sivaran (1999), “Synthesis of bis(hydroxyethyl ether)s of aromatic dihydroxy compounds and Poly(ether-carbonate)s with bisphenol A”, *Green chemistry*, 35, pp 1732-142.
- 15 Herrington. R and K. Hock (1997), *Flexible Polyurethane Foams*, Second Edition, Eds., Dow Chemical Company, Midland, MI, USA.
- 16 Hsing-Yo Lin and Shenghong A (2010), “One – pot alkoxylation of phenols with urea and 1,2 glycol”, *Journal of the Chinese chemical society*, 57, 167 – 173.
- 17 Ikeda, Akio, Kimura, Takato, Shimoda, Tomoaki (2006) United States Patent No 7105632, *Recycle method for polycarbonate resin waste*.
- 18 Mihail Ionescu (2005), *Chemistry and technology of polyols for polyurethanes*, Rapra Technology Limited, UK.
- 19 Oku*. A, S.Tanaka, S. Hata (2000), “ Chemical conversion of poly(carbonate) to bis(hydroxyethyl) ether of bisphenol A. An approach to the chemical recycling of plastic wastes as monomers, *Polymer*, 41, pp 6749 – 6753.
- 20 Qingliang He, Lei Song, Yuan Hu, Shun Zhon (2009), “Synergistic effects of polydedral oligomeric silsesquioxane (POSS) and oligomeric bisphenol A bis(diphenyl phosphate) (BDP) on thermal and flame retardant properties of polycarbonate”, *J Master Science*, 44, pp 1308-1316.
- 21 Rafael Balart, Juan Lo’ pez, David Garc (2005), “Recycling of ABS and PC from electrical and electronic waste. Effect of miscibility and previous degradation on final performance of industrial blends ”, *European Polymer Journal*, 41, pp 2150–2160.
- 22 Saunders. H and K.C. Frisch (1964), *Polyurethane chemistry and technology*, Interscience publishers, New York.
- 23 Shenghong A. Dai, Chao-Hsing Lin, Hsing-yo Lin, Wei-Zhi Liao, United States Patent No 568640 (USPTO) (2008), *Process for producing bis-alkoxylated diols of bisphenol a from spent polycarbonate discs(PC) or pc waste*.

- 24 Tager. A (1972), *Physical chemistry of polymer*, Mir, Moscow.
- 25 Tanaka Saki, Yamada Etsu (1999), "Chemical recycling of Poly(carbonate). Transformation to Bisphenol-A Bis(hydroxyethyl) Ether", *Green chemistry*, 15, pp 339-348.
- 26 Trishul Artham, Mukesh Doble* (2008), "Biodegradation of Aliphatic and Aromatic Polycarbonates", *Macromolecular Bioscience*, 8, pp 14-24.
- 27 Ulrich. H (1996), *Chemistry and Technology of Isocyanates*, J. Wiley and Sons, Chichester, UK.
- 28 <http://www.researchandmarkets.com>, "Polycarbonate Market Forecasts and Growth Trends to 2015 - Increased Growth in Electronic Applications Driving the Market".
- 29 <http://en.wikipedia.org/wiki/Polycarbonate>.