

PHẢN ỨNG GHEP GLYCIDYLMETACRYLAT LÊN POLYETYLEN

PHẦN I. ẢNH HƯỞNG CỦA CÁC YẾU TỐ CÔNG NGHỆ ĐẾN PHẢN ỨNG GHEP

Nguyễn Thị Thủy, Nguyễn Huy Tùng, Bùi Chương

Trung tâm Nghiên cứu vật liệu polyme, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Đến Tòa soạn 10-8-2010

Abstract

Grafting reactions of glycidylmethacrylate on polyethylene were carried out in a Brabender internal mixer with capacity of 50 ml. There are strong and sharp peak in the PE-g-GMA IR spectra at about 1730 cm^{-1} corresponding to carbonyl group (C=O) and at 850 và 910 cm^{-1} corresponding epoxy group, but these peaks have not seen in neat PE spectra. The parameters of process condition were selected to achieve the highest grafting content: the temperature at 185°C , rotor speed of 40 rpm for 11 min. The received PE-g-GMA possessed: grafting content 1.705 wt.%, melt flow index 5.27 g/10 min and contact angle 45.21°

1. MỞ ĐẦU

Phần lớn các polyme không tương hợp với các polyme khác do yếu tố entropy và entalpy thường khác nhau. Có một số lượng hạn chế các blend tương hợp ví dụ như blend của polystyren và polyphenylen oxit. Các blend này có tính chất thường là trung gian giữa hai polyme thành phần. Các blend thương mại phần lớn là không tương hợp nhưng vẫn có các tính chất hữu ích [1]. Và do vậy các nhà khoa học đã tìm cách cải thiện khả năng tương hợp của các polyme trong blend không tương hợp bằng cách thêm vào đó cấu tử thứ ba-chất trợ tương hợp. Yêu cầu đối với chất này là phải có một đầu tương hợp được với cấu tử thứ nhất của blend và đầu kia có khả năng tương hợp với cấu tử thứ hai của blend. poly(etylen-co-glycidyl metacrylat) (PE-g-GMA) là một trong những chất đó.

Ở Việt Nam, việc nghiên cứu chế tạo chất trợ tương hợp cho blend mới chỉ được bắt đầu trong những năm gần đây tại một số cơ sở nghiên cứu và đào tạo như Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Viện Hoá học Công nghiệp Việt Nam... Tác giả Thái Hoàng và các cộng sự đã thực hiện phản ứng ghép axit acrylic lên PE có và không có mặt styren [2, 3]. Tác giả Phạm Ngọc Lân và Nguyễn Châu Giang đã thực hiện phản ứng ghép dị thể anhydrit maleic lên PE [4]. Tuy nhiên hiện ở Việt Nam vẫn chưa có công trình nào nghiên cứu phản ứng ghép của GMA lên PE công bố. Chính vì vậy, nghiên cứu một cách có hệ thống các yếu tố ảnh hưởng để đưa ra quy trình chuẩn chế tạo chất trợ tương hợp PE-g-GMA là nội dung của bài báo này.

Sự thành công của phản ứng ghép thường được xác định thông qua hàm lượng ghép-là lượng GMA tính theo khối lượng hoặc theo mol ghép lên PE so với lượng PE. Có nhiều yếu tố phụ thuộc lẫn nhau ảnh hưởng tới hiệu suất ghép và do đó ảnh hưởng tới hàm lượng ghép. Để có được hàm lượng ghép cao nhất thì các yếu tố này cần được đánh giá một cách khắt khe để giảm tới thiểu các phản ứng phụ và kiểm soát đặc trưng của sản phẩm ghép. Các yếu tố này bao gồm: yếu tố công nghệ và yếu tố hóa học. Với một thiết bị phản ứng cụ thể, các yếu tố công nghệ ảnh hưởng tới phản ứng ghép bao gồm: nhiệt độ ghép, thời gian ghép và tốc độ trục quay của thiết bị.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu

Polyetylen tỷ trọng thấp (LDPE) của hãng Sasol, Dubai, Ả Rập: $T_m \sim 150^\circ\text{C}$, MFI 4,54 g/10 phút (190°C , 2,16 kg); glycidyl metacrylat (Merck, Đức): lỏng, $T_s = 189^\circ\text{C}$, $d = 1,073\text{ g/cm}^3$ Dicumyl peoxyt (Aldrich, Đức); NaOH và HCl 0,1 N (Việt Nam); etanol, xylene, axeton (Trung Quốc). Poly(etylen-co-glycidylmetacrylat) 8% GMA (Aldrich) (PE-g-GMA8).

2.2. Tổng hợp PE-g-GMA

Phản ứng ghép được thực hiện trong máy trộn Brabender với dung tích buồng 50 cm^3 Monome lỏng (GMA và có hoặc không có styren) và peroxyt được trộn với PE ở nhiệt độ phòng rồi ủ trong khoảng 15 phút. Sau đó phản ứng ghép được thực hiện trên máy trộn tại các điều kiện xác định. Sự

thay đổi momen xoắn được quan sát trong suốt quá trình thực hiện phản ứng ghép. Sản phẩm để ổn định trong thời gian một ngày rồi cắt nhỏ để thực hiện các quá trình tiếp theo.

2.3. Phương pháp phân tích

2.3.1. Chuẩn độ hóa học

Mẫu sản phẩm của quá trình ghép được hòa tan trong xylene (4 g/100 ml dung môi) ở 120°C có hồi lưu, sau đó kết tủa trong axeton. Lọc và rửa kết tủa trong axeton từ ba đến năm lần rồi sấy khô ở 100°C tới khối lượng không đổi. Thu được “mẫu sạch”

Lấy khoảng 1 g “mẫu sạch” ($m_{PE-g-GMA}$) hòa tan trong 50 ml xylene nóng trong bình tam giác 100 ml. Bổ sung 1,0 ml dung dịch HCl 0,1 N trong etanol. Phản ứng mở vòng epoxy được thực hiện trong thời gian 45 phút tại 80°C. Lượng HCl dư được chuẩn độ bằng dung dịch NaOH 0,1 N với sự có mặt của chất chỉ thị phenolphthalein. Quá trình chuẩn độ kết thúc khi màu hồng xuất hiện và không mất đi sau 30 giây. Thể tích dung dịch NaOH tham gia chuẩn độ là V_{td} . Tiến hành tương tự với mẫu trống. Thể tích NaOH tham gia chuẩn độ là V_0 . Hàm lượng ghép xác định theo công thức [2, 3]:

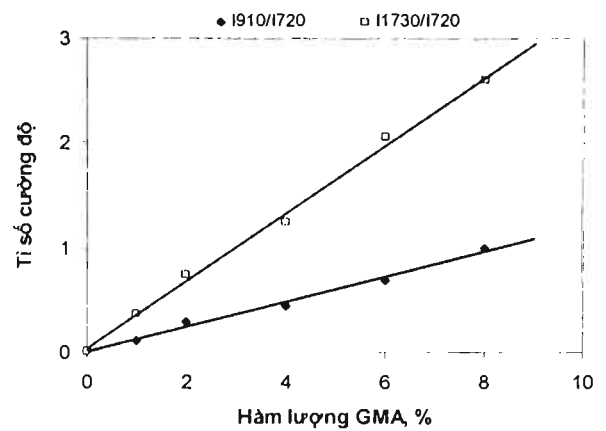
$$[GMA] \% = \frac{(V_0 - V_{td}) \times 0,1 \times 10^{-3} \times M_{GMA} \times 100}{m_{PE-g-GMA}}$$

2.3.2. Phổ hồng ngoại IR [5, 6, 7]

Sử dụng máy Tensor 27 (Bruker) để tiến hành phân tích phổ hồng ngoại của sản phẩm ghép (ở dạng màng mỏng) để định tính và định lượng cho phản ứng ghép GMA lên PE.

Để định lượng GMA ghép lên PE cần tiến hành xây dựng đường chuẩn FTIR [5]: sử dụng PE-g-GMA8 kết hợp với LDPE để tạo ra các sản phẩm chuẩn với hàm lượng GMA trong đó là 1, 2, 4 và 6% khối lượng và tiến hành phân tích phổ hồng ngoại. Xác định tỉ số cường độ pic tại 910 cm^{-1} và 720 cm^{-1} hoặc 1730 cm^{-1} và 720 cm^{-1} . Trong đó pic tại 910 cm^{-1} đặc trưng cho phổ hồng ngoại của nhóm epoxy, pic tại 1730 cm^{-1} đặc trưng cho phổ hồng ngoại nhóm carbonyl của GMA được ghép và pic tại 720 cm^{-1} liên quan tới liên kết CH_2 trong mạch PE. Xây dựng đường chuẩn với đồ thị có trục hoành là hàm lượng GMA được ghép, trục tung là tỉ số cường độ pic I_{910}/I_{720} hoặc I_{1730}/I_{720} .

Với các sản phẩm thực nghiệm ghép khác: tiến hành phân tích phổ hồng ngoại. Xác định tỉ số cường độ pic I_{910}/I_{720} hoặc I_{1730}/I_{720} . Sử dụng đường chuẩn FTIR ở trên để xác định hàm lượng GMA được ghép.



Hình 1: Đồ thị đường chuẩn FTIR

2.3.4. Xác định góc tiếp xúc

Góc tiếp xúc được xác định trên máy Cahn, Radian series 300, Mỹ.

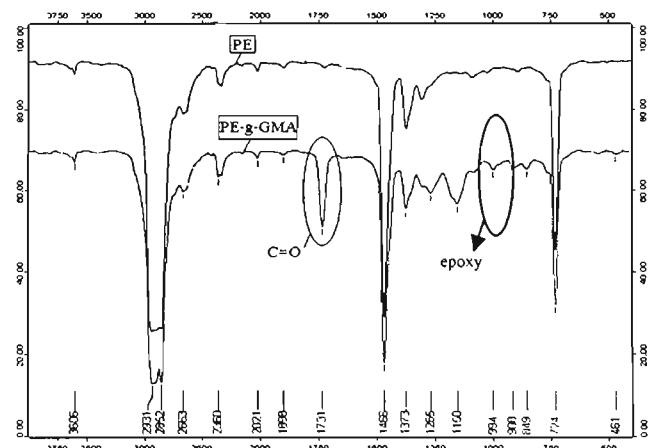
2.3.5. Xác định chỉ số chảy

Chỉ số chảy được xác định trên máy Tinius Olsen của Mỹ với điều kiện đo: tải trọng 5 kg và nhiệt độ 230°C.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phổ hồng ngoại của PE và PE-g-GMA

Để chứng minh sự thành công của phản ứng ghép GMA lên PE đã tiến hành ép “mẫu sạch” thành dạng màng mỏng cỡ $90 \div 100 \mu\text{m}$ để phân tích phổ hồng ngoại. Kết quả phân tích trình bày trên hình 2.



Hình 2: Phổ hồng ngoại: (a) PE, (b) PE-g-GMA

Từ phổ IR của PE-g-GMA thấy xuất hiện pic có cường độ hấp thụ rất mạnh nằm tại vị trí 1730 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm C=O của GMA và hai pic hấp thụ tại 850 và 910 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm epoxy của GMA. Các pic này hoàn toàn không có trong phổ IR của PE. Điều này chứng minh rằng phản ứng ghép GMA lên PE đã thực hiện thành công.

3.2. Ảnh hưởng của yếu tố công nghệ đến quá trình ghép

3.2.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến

a. Hàm lượng ghép

Phản ứng ghép được tiến hành trong 10 phút, duy trì ở tốc độ trục quay 50 vòng/phút, với hàm lượng chất khơi mào DCP dùng cho tất cả các mẫu là 0,5 PKL, GMA 10 PKL, nhiệt độ quá trình ghép thay đổi từ 170 ÷ 185°C. Sản phẩm sau khi ghép được làm sạch rồi tiến hành chuẩn độ và phân tích phổ hồng ngoại để xác định hàm lượng GMA được ghép lên PE. Kết quả xác định hàm lượng ghép được trình bày trên bảng 1.

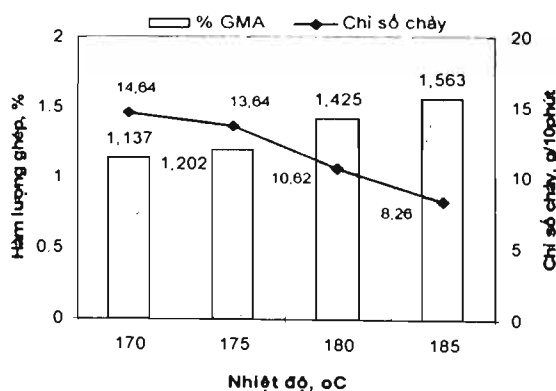
Bảng 1: Ảnh hưởng của nhiệt độ tới hàm lượng ghép

Nhiệt độ, °C	%GMA (I ₉₁₀ /I ₇₂₀)	%GMA (I ₁₇₃₀ /I ₇₂₀)	%GMA (chuẩn độ)
170			1,137
175	1,228	1,211	1,202
180	1,454	1,416	1,421
185	1,535	1,573	1,563

Từ bảng 1 nhận thấy hàm lượng ghép GMA lên LDPE xác định theo hai phương pháp: chuẩn độ và phổ hồng ngoại cho kết quả với độ sai khác nhỏ hơn 3%. Hàm lượng GMA ghép lên LDPE phụ thuộc rất nhiều vào nhiệt độ. Cùng với sự tăng nhiệt độ hàm lượng GMA ghép lên LDPE cũng tăng và đạt 1,535÷1,573% với nhiệt độ ghép 185°C. Trong nghiên cứu này không tiến hành ở nhiệt trên 185°C vì nhiệt độ sôi của GMA là 189°C.

b. Chỉ số chảy của sản phẩm ghép

Sản phẩm ghép với các nhiệt độ khác nhau được xác định chỉ số chảy tại nhiệt độ 230°C và tải trọng 5 kg. Kết quả đo trình bày trên hình 3.



Hình 3: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến chỉ số chảy

Từ hình 3 nhận thấy, cùng với sự tăng nhiệt độ, hàm lượng GMA ghép lên LDPE tăng. Điều này dẫn tới KLPT của mạch polyme tăng nên chỉ số chảy của

sản phẩm ghép giảm từ 14,64 g/10 phút với nhiệt độ ghép 170°C xuống còn 8,26 g/10 phút với nhiệt độ ghép 185°C.

c. Góc tiếp xúc của sản phẩm ghép

Để khẳng định thêm về sự thành công của phản ứng ghép, đã tiến hành đo góc tiếp xúc của các mẫu sản phẩm PE-g-GMA trong môi trường nước. Kết quả đo góc tiếp xúc được trình bày trong bảng 2.

Bảng 2: Góc tiếp xúc của PE và PE -g-GMA

Mẫu	PE	PE-g-GMA			
		170°C	175°C	180°C	185°C
GMA,%	0	1,137	1,202	1,421	1,563
0°	80,27	72,34	66,11	50,24	49,6

Từ bảng 2 nhận thấy, khi hàm lượng GMA được ghép lên PE tăng, góc tiếp xúc của sản phẩm ghép đều giảm xuống so với PE và mẫu sản phẩm tại 185°C có góc tiếp xúc nhỏ nhất 49,6° tức là có khả năng thấm ướt cao. Điều này được hiểu rằng, hàm lượng nhóm epoxy (nhóm ưa nước) trên mạch PE tăng dần từ mẫu ghép tại 170°C đến mẫu ghép tại 185°C.

3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến

a. Hàm lượng ghép

Để khảo sát ảnh hưởng của thời gian phản ứng tới quá trình ghép GMA lên PE, tiến hành phản ứng ghép ở 185°C, tốc độ trục quay 50 vòng/phút với hàm lượng DCP sử dụng trong hỗn hợp 0,5 PKL, GMA 10 PKL, với những khoảng thời gian khác nhau. Kết quả xác định hàm lượng ghép được trình bày ở bảng 3.

Bảng 3: Ảnh hưởng của thời gian đến hàm lượng ghép

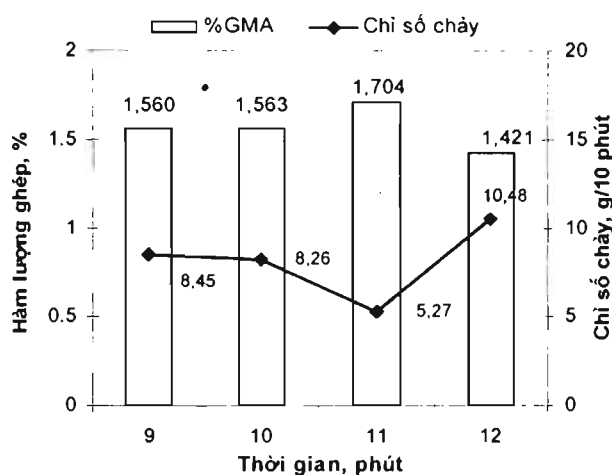
Thời gian, phút	%GMA (I ₉₁₀ /I ₇₂₀)	%GMA (I ₁₇₃₀ /I ₇₂₀)	%GMA (chuẩn độ)
9	1,519	1,570	1,560
10	1,535	1,573	1,563
11	1,680	1,699	1,704
12	1,454	1,432	1,421

Từ bảng 3 nhận thấy phản ứng ghép được tiến hành trong khoảng thời gian từ 9 đến 10 phút thì hiệu suất phản ứng biến đổi không nhiều và hàm lượng ghép đạt thấp khoảng 1,519 ÷ 1,573%. Nhưng khi kéo dài thời gian phản ứng ghép tới 11 phút thì khả năng ghép của GMA lên PE tăng và đạt hàm lượng ghép khoảng 1,680 ÷ 1,704%. Tuy nhiên, nếu tiếp tục kéo dài thời gian phản ứng thì hàm lượng ghép lại giảm. Điều đó hoàn toàn phù hợp với kết

quả thực nghiệm của Kuk Young Cho và cộng sự. Ông nhận thấy, việc kéo dài thời gian phản ứng không làm phá vỡ vòng epoxy của GMA mà xảy ra quá trình khử trùng hợp của GMA. Ông cho rằng khi GMA ghép lên PE thì có thể xảy ra theo hai phản ứng khác nhau: phản ứng 1 là sự mở rộng chuỗi nhánh của GMA và phản ứng 2 là ghép đơn phân từ monome GMA lên mạch PE. Cả hai phản ứng này đều diễn ra ở giai đoạn đầu của quá trình ghép. Tuy nhiên nếu kéo dài thời gian và nhiệt độ trên nhiệt độ trần thì chỉ có phản ứng 2 tiếp tục diễn ra còn chuỗi nhánh dài của GMA sẽ bị khử trùng hợp. Cuối cùng phản ứng 2 cũng dừng khi các gốc tự do của chất khơi mào hết, chính vì vậy hàm lượng GMA ghép lên PE giảm [8].

b. Chỉ số chảy của sản phẩm ghép

Cùng với việc xác định hàm lượng ghép, tiến hành xác định chỉ số chảy của các sản phẩm ghép với thời gian khác nhau tại nhiệt độ 230°C và tải trọng 5 kg. Kết quả đo trình bày trên hình 4.



Hình 4: Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến chỉ số chảy

Từ hình 4 nhận thấy, trái ngược với hàm lượng GMA ghép lên PE, cùng với việc kéo dài thời gian phản ứng chỉ số chảy của sản phẩm ghép giảm dần và có giá trị nhỏ nhất 5,27 g/10 phút tại thời gian phản ứng là 11 phút sau đó chỉ số chảy lại tăng lên nếu tiếp tục kéo dài thời gian.

c. Góc tiếp xúc của sản phẩm ghép

Song song với việc xác định chỉ số chảy, tiến hành đo góc tiếp xúc của các sản phẩm ghép trong môi trường nước. Kết quả trình bày trên bảng 4.

Bảng 4: Góc tiếp xúc của PE và PE-g-GMA

Mẫu	PE	PE-g-GMA			
		9 phút	10 phút	11 phút	13 phút
GMA, %	0	1,560	1,563	1,704	1,421
θ°	80,27	50,21	49,60	45,56	52,83

Cũng giống như chỉ số chảy, góc tiếp xúc của sản phẩm ghép giảm dần khi tăng thời gian phản ứng và đạt giá trị nhỏ nhất 45,56° cũng với thời gian phản ứng là 11 phút. Giá trị góc tiếp xúc cũng tăng lên nếu tiếp tục kéo dài thời gian phản ứng.

3.2.3. Ảnh hưởng của tốc độ trục quay đến

a. Hàm lượng ghép

Tiến hành phản ứng ghép với hàm lượng DCP là 0,5 PKL, GMA là 10 PKL tại 185°C trong thời gian 11 phút với tốc độ trục quay biến đổi từ 30 ÷ 60 vòng/phút. Sản phẩm ghép được xác định mức độ ghép GMA lên PE. Kết quả ghép được trình bày trên bảng 5.

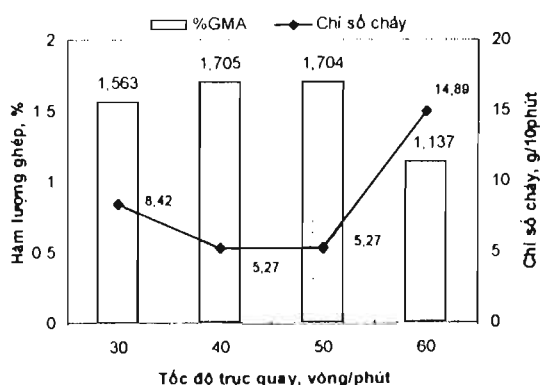
Bảng 5: Ảnh hưởng của tốc độ trục quay (v/p) đến hàm lượng ghép

Tốc độ trục quay, v/p	%GMA (I_{910}/I_{720})	%GMA (I_{1730}/I_{720})	%GMA (chuẩn độ)
30	1,527	1,580	1,563
40	1,737	1,724	1,705
50	1,680	1,699	1,704
60	1,123	1,164	1,137

Khi tăng tốc độ trục quay từ 30 đến 50 vòng/phút thì mức độ ghép tăng lên và ổn định trong khoảng 1,680 ÷ 1,737% ứng với tốc độ trộn 40 ÷ 50 vòng/phút. Điều này có thể giải thích bởi sự tăng hiệu quả trộn của các chất phản ứng trong polyme nóng chảy. Tuy nhiên, nếu tăng tốc độ quay trên 50 vòng/phút sẽ làm tăng nhiệt độ phản ứng do tăng nhiệt của momen xoắn trạng thái nhớt cao. Điều này sẽ làm tăng tốc độ bay hơi các chất phản ứng, do đó làm giảm hiệu suất của phản ứng ghép và tăng khả năng xảy ra phản ứng phụ như phản ứng khâu mạch PE, phản ứng đồng trùng hợp GMA.... Thêm nữa, vì độ nhớt khác nhau giữa chất thấp phân tử (GMA ở trạng thái lỏng) và polyme ở trạng thái chảy nhớt làm cho tốc độ tương đối giữa chúng với nhau sẽ thay đổi khi tốc độ trộn thay đổi (hoặc dưới tác động của các tốc độ trộn khác nhau), ảnh hưởng rất lớn tới khả năng tương tác của monome lên gốc PE thứ cấp. Tốc độ trộn quá cao làm giảm xác suất thành công của tương tác này.

b. Chỉ số chảy của sản phẩm ghép

Tốc độ trục quay tăng, hàm lượng ghép thay đổi và chỉ số chảy của sản phẩm ghép cũng vậy. Chỉ số chảy của sản phẩm ghép giảm khi tăng tốc độ trục quay từ 30 v/p đến 40 v/p, ổn định với tốc độ trục quay trong khoảng 40 ÷ 50 v/p và lại tăng lên nếu tiếp tục tăng tốc độ trục quay. Điều này được thể hiện rất rõ trên hình 5.



Hình 5: Ảnh hưởng của tốc độ trực quay đến chỉ số chảy

c. Góc tiếp xúc của sản phẩm ghép

Ảnh hưởng của tốc độ trực quay đến hàm lượng ghép còn được khẳng định một lần nữa thông qua giá trị góc tiếp xúc của các sản phẩm ghép. Với tốc độ trực quay phù hợp (40 – 50 vòng/phút) thì sản phẩm ghép cho góc tiếp xúc nhỏ khoảng $45,21 \div 45,56^\circ$. Với tốc độ trực quay lớn (60 vòng/phút) thì góc tiếp xúc của sản phẩm ghép lớn tới $60,45^\circ$ (bảng 6).

Bảng 6: Góc tiếp xúc của PE và PE-g-GMA

Mẫu	PE	PE-g-GMA			
		30 v/p	40 v/p	50 v/p	60 v/p
GMA,%	0	1,563	1,710	1,704	1,137
θ°	80,27	47,72	45,21	45,56	63,45

4. KẾT LUẬN

1. Kết quả phân tích phổ hồng ngoại cho thấy

Liên hệ: Bùi Chương

Trung tâm Nghiên cứu vật liệu polyme
 Trường Đại học Bách khoa Hà Nội
 Số 1 Đại Cồ Việt, Hà Nội
 Email: buichuong-pc@mail.hut.edu.vn

phản ứng ghép glycidylmetacrylat lên poly-etylen đã được thực hiện thành công.

2. Các yếu tố ảnh hưởng công nghệ như: nhiệt độ, thời gian, tốc độ trực quay đến hiệu quả ghép được xác định bằng IR, phân tích hóa học, chỉ số chảy và góc tiếp xúc. Hàm lượng ghép cao nhất đạt 1,705% khối lượng ở nhiệt độ 185°C và tốc độ trực quay 40 v/p trong thời gian 11 phút.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. NatureWorks® Technology Focus Report: Blend of PLA with Other Thermoplastics. Ver. 2/7/2007. (<http://www.natureworkslc.com/product-and-applications/ingeo-biopolymer/technical-publications/~media/Files/Blends-Technology-Focus-Report-pdf.ashx>)
2. Thái Hoàng, Đỗ Văn Công, Lê Văn Toàn. Tạp chí Hoá học, T. 42(3), 332 - 336 (2004).
3. Thái Hoàng, Nguyễn Vũ Giang, Đỗ Quốc Mạnh, Trịnh Sơn Hà. Tạp chí Khoa học và Công nghệ, T. 41(2), 16 - 21 (2003).
4. Phạm Ngọc Lân, Trần Vĩnh Diệu, Phan Thị Loan, Nguyễn Châu Giang. Tạp chí Hoá học, T. 45(5A), 149 - 154 (2007).
5. M. R. Saeb, H. Garmabi. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 111, 1600 - 1605 (2009).
6. Young Fil Kim, Chang Nam Choi, Young Dae Kim, Ki Young Lee and Moo Sung Lee. Fibers and Polymers, Vol. 5(4), 270 - 274 (2004).
7. G. Moad. Prog. Polym. Sci, Vol. 24, 81 - 142 (1998).
8. Kuk Young Cho, Ji-Yong Eom, Chang-Hyeon Kim, Jung-Ki Park, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 108, 1093 - 1099 (2008).