

Nghiên cứu phản ứng đóng rắn dầu đậu nành epoxy hóa ứng dụng cho chế tạo đá nhân tạo

The Investigation of the Curing Reaction of Epoxidized Soybean Oil for Engineered Stone Application

Nguyễn Thị Thủy*, Vũ Minh Đức, Nguyễn Thanh Liêm

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội - Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

Đến Tòa soạn: 08-9-2016; chấp nhận đăng: 25-01-2018

Tóm tắt

Metyl hexahydro phtalic anhydrit (MHHPA) được sử dụng làm chất đóng rắn cho dầu đậu nành epoxy hóa với sự có mặt của xúc tác metyl imidazon (NMI). Ảnh hưởng của hàm lượng MHHPA, NMI, glycerin và nhiệt độ tới quá trình đóng rắn dầu đậu nành epoxy hóa đã được nghiên cứu thông qua nhiệt tỏa ra của phản ứng đóng rắn. Phân tích nhiệt vi sai DSC đã được sử dụng để tính toán mức độ đóng rắn theo thời gian cho hệ dầu đậu nành epoxy hóa – MHHPA với sự có mặt của NMI và glycerin. Điều kiện đóng rắn tối ưu $n_{\text{epoxy}}/n_{\text{MHHPA}}$: 1,05/1; NMI: 2% ($m_{\text{DĐN-E}} + m_{\text{MHHPA}}$); glycerin: 1,5% ($m_{\text{DĐN-E}} + m_{\text{MHHPA}}$); 165°C, 40 phút được sử dụng để chế tạo đá nhân tạo nhựa nền dầu đậu nành epoxy hóa. Kết quả về các tính chất của đá nhân tạo mở ra hướng thay thế nhựa polyester không no độc hại bằng dầu đậu nành epoxy hóa thân thiện môi trường trong chế tạo đá nhân tạo.

Từ khóa: Dầu đậu nành epoxy hóa, MHHPA, imidazon, đá nhân tạo, mức độ đóng rắn

Abstract

Methylhexahydrophthalic anhydride (MHHPA) is used as the hot curing agent for epoxidized soybean oil with the presence of methyl imidazole (NMI). Effect of MHHPA, NMI, glycerine content and temperature on the hardening process were studied through the peak exothermic temperature of curing reaction. Moreover, differential scanning calorimetry analysis (DSC) was used to calculate a curing degree over time for epoxidized soybean oil-MHHPA system with the presence of NMI and glycerine. The obtained optimal conditions ($n_{\text{epoxy}}/n_{\text{MHHPA}}$: 1.05/1; NMI: 2% ($m_{\text{DĐN-E}} + m_{\text{MHHPA}}$); glycerine: 1.5% ($m_{\text{DĐN-E}} + m_{\text{MHHPA}}$); 165°C, 40 minutes) was used for manufacturing the engineered stone. The results of characterizing of this stone showed that this study could open up the new pathway of replacing a hazardous unsaturated polyester resin with the environment-friendly epoxidized soybean oil in manufacturing the engineered stone.

Keywords: epoxidized soybean oil, MHHPA, imidazole, engineered stone, curing degree

1. Mở đầu

Cũng giống như nhựa epoxy tổng hợp có nguồn gốc từ dầu mỏ, nhựa epoxy có nguồn gốc từ nguồn tái tạo - dầu thực vật epoxy hóa (EVO) cũng được khâu mạch tạo cấu trúc không gian ba chiều. Quá trình đóng rắn nhựa EVO là sự hình thành liên kết thông qua phản ứng trùng hợp từng bậc. Do độ phân cực của liên kết C-O nên nguyên tử C của vòng oxiran sẽ thiếu hụt electron và hình thành vị trí hoạt động đối với phản ứng nucleophil trong khi nguyên tử O giàu electron lại có khả năng vào vị trí phản ứng electrophil. Tốc độ đóng rắn EVO phụ thuộc vào nhiệt độ, tác nhân đóng rắn và cơ chế cũng như loại và số lượng nhóm epoxy có mặt trong EVO.

Đã có rất nhiều các công trình nghiên cứu về hoạt tính của EVO với các hướng tiếp cận khác nhau nhưng đều có kết luận giống nhau đó là do sự che

chắn không gian và nhóm thế ankyl đẩy electron nên nhóm epoxy nội mạch trong EVO (nhóm epoxy trong EVO nằm ở giữa mạch - gọi là nhóm epoxy nội mạch) ít hoạt tính hơn nhóm epoxy trong nhựa epoxy có nguồn gốc từ dầu mỏ (nhóm epoxy nằm ở đầu mạch - gọi là nhóm epoxy ngoại mạch). Vì vậy, tốc độ phản ứng của EVO với chất đóng rắn nucleophil thấp hơn nhưng với chất đóng rắn electrophil lại cao hơn so với nhóm epoxy ngoại mạch. Do đó EVO phản ứng đặc biệt chậm với chất đóng rắn polyamin. Không những thế, hoạt tính của nhóm epoxy trong một số loại EVO còn giảm hơn nữa nếu hàm lượng nhóm oxiran thấp. Trong một số trường hợp ứng xử đóng rắn của EVO tương tự như epoxy vòng no hơn là epoxy dian. Chính vì vậy, polyaxit và dẫn xuất anhydrit với sự có mặt của xúc tác cation thường được sử dụng để đóng rắn EVO [1].

Anhydrit là tác nhân đóng rắn chính cho EVO do khả năng phản ứng của chúng với nhóm epoxy nội mạch. Phản ứng của anhydrit với nhóm epoxy bao gồm một loạt các phản ứng phức tạp và cách tranh

* Địa chỉ liên hệ: Tel: (+84) 904505335
Email: thuy.nguyenthi1@hust.edu.vn

nhau diễn ra cùng một thời điểm [2]. Nếu không có mặt xúc tác phản ứng diễn ra chậm và không triệt để. Dưới điều kiện của xúc tác như amin bậc 3 hoặc imidazon phản ứng diễn ra nhanh hơn [3]. Cơ chế khởi đầu cùng với amin bậc 3 hoặc imidazon rất phức tạp và chưa được thống nhất. Theo S. G. Tan và W. S. Chow: (1) xúc tác phản ứng với anhydrit tạo ra anion cacboxyl, (2) ion cacboxylat này sau đó mới đóng vai trò như nucleophil để mở vòng epoxy sinh ra anion alkoxit, (3) anion alkoxit này lại quay trở lại mở vòng nhóm anhydrit và tiếp tục sinh ra anion cacboxylat... và kết quả là hình thành nhựa epoxy đã đóng rắn [4]. Nhưng theo Günter Wuzella cơ chế đóng rắn đầu lạnh epoxy hóa bằng nadic methyl anhydrit và xúc tác imidazon qua ba giai đoạn: (1) bước khởi đầu imidazon phản ứng với nhóm epoxy, (2) bước este hóa và (3) bước ete hóa [5]. Còn với Dean C. Webster có ba phản ứng khởi đầu có thể xảy ra: (1) phản ứng của nhóm epoxy và amin bậc 3, (2) phản ứng của nhóm HO-C- với nhóm anhydrit và (3) phản ứng của amin bậc 3 với nhóm anhydrit [6].

Công trình này tập chung vào nghiên cứu ảnh hưởng của chất đóng rắn, xúc tác, nhiệt độ, thời gian... đến quá trình đóng rắn dầu đậu nành epoxy hóa (ĐĐN-E) để từ đó ứng dụng làm nhựa nền cho sản xuất đá nhân tạo.

2. ThỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu

Dầu đậu nành epoxy hóa được tổng hợp tại trung tâm Polyme đại học Bách khoa Hà Nội từ dầu đậu nành Việt Nam có chỉ số iốt 131 cgI₂/g. Muối Na₂WO₄ của Merck (Đức). H₃PO₄ 85% Việt Nam). Thuốc thử Wijs của Merck (Đức). Axit bromic 33% của Sigma-Aldrich (Mỹ). Hydro peroxit 30% của Xilong (Trung Quốc). Metyl hexahydro phtalic anhydrit (MHHPA) (Mỹ), 1- metyl imidazon (NMI), glyxerin (Trung Quốc) và một số hóa chất khác.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phân tích dầu đậu nành epoxy hóa

Chỉ số oxy-oxiran và chỉ số iốt được xác định lần lượt theo tiêu chuẩn ASTM D5768 và ASTM D1652. Tỷ trọng được xác định bằng tỷ trọng kế 25ml (Trung Quốc). Độ nhớt và chiết suất lần lượt được đo trên nhớt kế Brookfield Model RVT (Mỹ) và máy Atago 1T (Nhật Bản).

2.2.2. Các phương pháp nghiên cứu đóng rắn

Phương pháp tỏa nhiệt cực đại được thực hiện theo tiêu chuẩn ASTM D2471. Phương pháp xác định mức độ đóng rắn bằng phân tích nhiệt vi sai (DSC) được xác định theo tiêu chuẩn ASTM E 2160.

2.2.3. Phương pháp chế tạo đá nhân tạo

Đá nhân tạo được chế tạo tại công ty cổ phần đá ốp lát cao cấp Vicostone ở Việt Nam theo đúng quy trình của công ty.

2.2.4. Phương pháp xác định tính chất đá nhân tạo

Độ hấp thụ nước, độ bền uốn, độ bền va đập, độ chịu mài mòn sâu, độ cứng bề mặt Mohs được xác định lần lượt theo tiêu chuẩn EN-14617-1, EN-14617-2, EN-14617-4, EN-14617-9, TCVN 6414-18.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tổng hợp, đặc trưng dầu đậu nành epoxy hóa

Tiến hành tổng hợp dầu đậu nành epoxy hóa với tỉ lệ thành phần nguyên liệu và điều kiện phản ứng theo tài liệu [7]. Sản phẩm sau khi rửa sạch, sấy khô tiến hành phân tích các tính chất đặc trưng, kết quả nhận được trình bày trên bảng 1.

Bảng 1: Thông số đặc trưng dầu đậu nành epoxy hóa

Thông số	Dầu đậu nành epoxy hóa
Chỉ số oxy-oxiran (%)	6,68
Chỉ số iốt (gI ₂ /100g)	7,5
Tỷ trọng 20°C	1,02
Chiết suất	1,471
Độ nhớt (cP) 20°C	375

Từ bảng 1 nhận thấy, sản phẩm dầu đậu nành epoxy hóa nhận được có chỉ số oxy-oxiran đạt 6,68 %. Nếu tiến hành quy đổi chỉ số oxy-oxiran sang hàm lượng nhóm epoxy thì sản phẩm nhận được có hàm lượng nhóm epoxy đạt 17,95%.

3.2. Nghiên cứu đóng rắn dầu đậu nành epoxy hóa

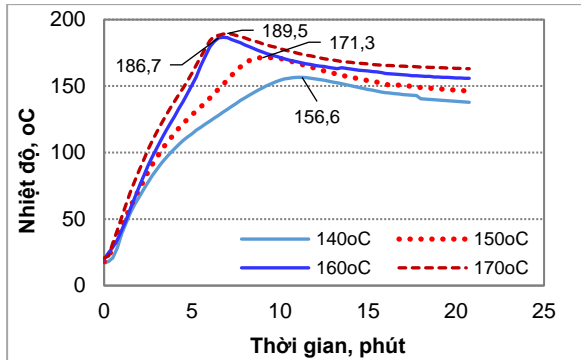
3.2.1. Nghiên cứu phản ứng đóng rắn

a. Ảnh hưởng của nhiệt độ thực hiện đóng rắn

Tiến hành đóng rắn ĐĐN-E sử dụng hệ đóng rắn MHHPA, NMI, glyxerol theo tỷ lệ mol: n_{epoxy}/n_{MHHPA} là 1,05/1; khối lượng NMI là 2% tổng khối lượng của ĐĐN-E và MHHPA (m_{ĐĐN-E} + m_{MHHPA}); khối lượng glyxerol là 1,5% (m_{ĐĐN-E} + m_{MHHPA}). Quá trình đóng rắn được thực hiện ở các nhiệt độ từ 140°C đến 170°C. Nhiệt độ tỏa ra do phản ứng đóng rắn đo trong lòng khối mẫu được trình bày trên hình 1.

Từ hình 1 nhận thấy, khi thực hiện đóng rắn dầu đậu nành epoxy hóa ở 140°C, nhiệt độ trong lòng khối mẫu tăng chậm và đạt nhiệt độ cực đại 156,6°C sau 11,25 phút thực hiện đóng rắn, tức là tăng 16,6°C so với nhiệt độ thực hiện phản ứng đóng rắn. Tăng nhiệt độ thực hiện đóng rắn tới 150°C, nhiệt độ trong lòng khối mẫu tăng nhanh hơn một chút và đạt nhiệt độ cực đại 171,3°C sau 9,25 phút thực hiện đóng rắn. Trong trường hợp này, nhiệt độ trong lòng khối mẫu

tăng 21,3°C so với nhiệt độ thực hiện đóng rắn, chứng tỏ phản ứng đóng rắn dầu đậu nành epoxy hóa diễn ra mạnh hơn khi thực hiện đóng rắn ở 140°C.



Hình 1. Ảnh hưởng của nhiệt độ thực hiện đóng rắn

Tiếp tục tăng nhiệt độ thực hiện đóng rắn tới 160°C và 170°C, nhiệt độ trong lòng khối mẫu đều tăng nhanh và đạt nhiệt độ cực đại lần lượt tại 186,7°C và 189,5°C chỉ sau 7 phút thực hiện đóng rắn. Chứng tỏ với khoảng nhiệt độ thực hiện đóng rắn này phản ứng đóng rắn diễn ra rất mãnh liệt. Nhiệt độ thực hiện đóng rắn tăng từ 160°C tới 170°C, thời gian đạt nhiệt độ cực đại đều sau 7 phút thực hiện đóng rắn nhưng lại làm tăng không nhiều nhiệt độ cực đại (từ 186,7°C tới 189,5°C). Chênh lệch giữa nhiệt độ cực đại và nhiệt độ thực hiện đóng rắn lần lượt là 26,7°C (với nhiệt độ thực hiện đóng rắn 160°C) và 19,5°C (với nhiệt độ thực hiện đóng rắn 170°C) chứng tỏ 160°C cho phản ứng diễn ra mãnh liệt hơn. Vì vậy chọn 160°C làm nhiệt độ đóng rắn dầu đậu nành epoxy hóa cho nghiên cứu tiếp theo.

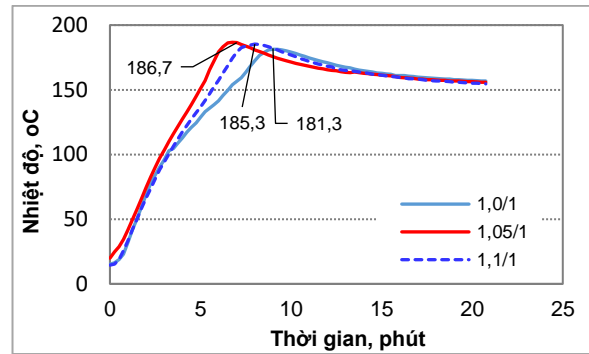
b. Ảnh hưởng của hàm lượng MHHPA

Tiến hành đóng rắn ĐĐN-E sử dụng hệ đóng rắn MHHPA, NMI, glycerol theo tỷ lệ: $n_{\text{epoxy}}/n_{\text{MHHPA}}$ là 1/1; 1,05/1; 1,1/1 khối lượng NMI là 2% ($m_{\text{ĐĐN-E}} + m_{\text{MHHPA}}$); khối lượng glycerol là 1,5% ($m_{\text{ĐĐN-E}} + m_{\text{MHHPA}}$). Quá trình đóng rắn được thực hiện ở nhiệt độ 160°C. Nhiệt độ tỏa ra do phản ứng đóng rắn đo trong lòng khối mẫu được trình bày trên hình 2.

Từ hình 2 nhận thấy, với tỉ lệ mol epoxy của dầu đậu nành epoxy hóa và MHHPA tương đương (1/1) thì sau 9 phút nhiệt thực hiện đóng rắn nhiệt độ cực đại đạt 181,3°C, tăng 21,3°C so với nhiệt độ thực hiện đóng rắn. Tăng tỉ lệ $n_{\text{epoxy}}/n_{\text{MHHPA}}$ tới 1,05/1, thời gian nhiệt độ đạt cực đại 186,7°C giảm xuống còn 7 phút nhưng chênh lệch so với nhiệt độ thực hiện đóng rắn tăng tới 26,7°C chứng tỏ tỉ lệ $n_{\text{epoxy}}/n_{\text{MHHPA}}$ là 1,05/1 cho khả năng đóng rắn cao hơn tỉ lệ 1/1.

Tiếp tục tăng tỉ lệ $n_{\text{epoxy}}/n_{\text{MHHPA}}$ tới 1,1/1, thời gian nhiệt độ đạt cực đại 185,3°C lại tăng tới 9 phút trong khi chênh lệch nhiệt độ so với nhiệt độ thực hiện đóng rắn lại giảm còn 25,3°C. Điều này cho thấy

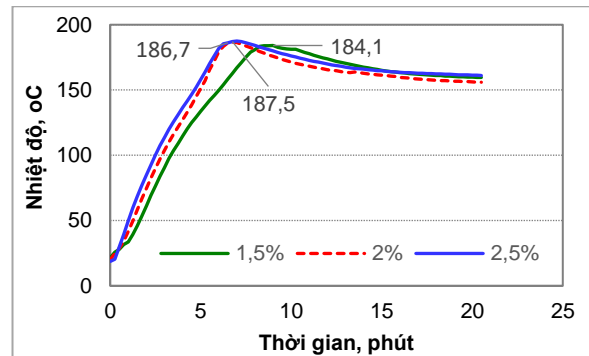
tỉ lệ $n_{\text{epoxy}}/n_{\text{MHHPA}}$ là 1,1/1 cho khả năng đóng rắn kém hơn so với tỉ lệ 1,05/1 vì vậy tỉ lệ $n_{\text{epoxy}}/n_{\text{MHHPA}} = 1,05/1$ được chọn để thực hiện các nghiên cứu tiếp theo.



Hình 2. Ảnh hưởng của hàm lượng MHHPA

c. Ảnh hưởng của hàm lượng NMI

Tiến hành đóng rắn dầu đậu nành epoxy hóa sử dụng hệ đóng rắn MHHPA, NMI, glycerol theo tỷ lệ: $n_{\text{epoxy}}/n_{\text{MHHPA}}$ là 1,05/1 khối lượng NMI là 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5% ($m_{\text{ĐĐN-E}} + m_{\text{MHHPA}}$); khối lượng glycerol là 1,5% ($m_{\text{ĐĐN-E}} + m_{\text{MHHPA}}$). Quá trình đóng rắn được thực hiện ở nhiệt độ 160°C.

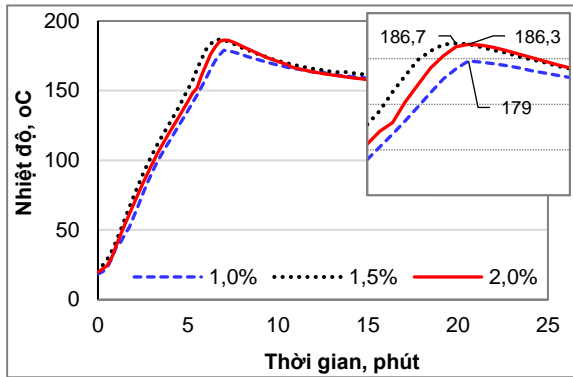


Hình 3. Ảnh hưởng của hàm lượng NMI

Từ hình 3 nhận thấy, với hàm lượng xúc tác thấp (1,5%), sau 9 phút thực hiện đóng rắn nhiệt độ đạt cực đại 184,1°C tăng 24,1°C so với nhiệt độ thực hiện đóng rắn. Tăng hàm lượng xúc tác NMI tới 2%, thời gian đóng rắn để đạt nhiệt độ cực đại 186,7°C rút xuống còn 7 phút và chênh lệch nhiệt độ khi đó là 26,7°C, cao hơn 2,6°C so với trường hợp 1,5% NMI. Điều này cho thấy 2% xúc tác NMI cho khả năng đóng rắn cao hơn. Tiếp tục tăng hàm lượng xúc tác tới 2,5%, cũng sau 7 phút thực hiện đóng rắn, nhiệt độ đạt cực đại 187,5°C, cao không nhiều so với khi thực hiện với 2% NMI chứng tỏ 2% và 2,5% NMI cho khả năng xúc tác như nhau cho quá trình đóng rắn dầu đậu nành epoxy hóa. Chọn hàm lượng xúc tác 2% NMI cho nghiên cứu tiếp theo.

d. Ảnh hưởng của hàm lượng glycerin

Tiến hành đóng rắn ở 160°C dầu đậu nành epoxy hóa sử dụng hệ đóng rắn MHHPA, NMI, glyxerol theo tỷ lệ: $n_{\text{epoxy}}/n_{\text{MHHPA}}$ là 1,05/1, khối lượng NMI là 2% ($m_{\text{DDN-E}} + m_{\text{MHHPA}}$); khối lượng glyxerol là 1; 1,5; 2% ($m_{\text{DDN-E}} + m_{\text{MHHPA}}$).



Hình 4. Ảnh hưởng của hàm lượng glyxerol

Hình 4 cho thấy, với mọi hàm lượng glyxerol thời gian thực hiện đóng rắn đạt nhiệt độ cực đại đều vào khoảng 7 phút nhưng với hàm lượng glyxerol 1% nhiệt độ cực đại đạt 179°C, thấp hơn so với khi đóng rắn với hàm lượng glyxerol 1,5% (186,7°C) và 2% (186,3°C). Với hàm lượng glyxerol 1,5% và 2% cho cả thời gian thực hiện đóng rắn đạt nhiệt độ cực đại và cả nhiệt độ cực đại rất gần nhau nên chọn hàm lượng glyxerol 1,5% cho quá trình đóng rắn dầu đậu nành epoxy hóa.

Kết quả nghiên cứu mục b, c, d. cho phép rút ra tỉ lệ thành phần nguyên liệu tối ưu cho quá trình đóng rắn dầu đậu nành epoxy hóa:

- $n_{\text{epoxy}}/n_{\text{MHHPA}}$: 1,05/1
- NMI: 2% ($m_{\text{DDN-E}} + m_{\text{MHHPA}}$)
- Glyxerol: 1,5% ($m_{\text{DDN-E}} + m_{\text{MHHPA}}$)

3.2.2. Nghiên cứu mức độ đóng rắn

Mức độ đóng rắn của dầu đậu nành epoxy hóa với chất đóng rắn MHHPA, xúc tác NMI với sự có mặt của glyxerol theo thời gian được nghiên cứu bằng phương pháp phân tích nhiệt vi sai quét.

Mức độ đóng rắn được tính theo công thức:

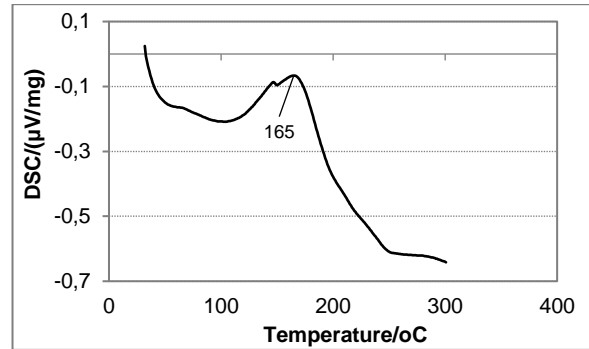
$$\alpha = \frac{\Delta H_T - \Delta H_R}{\Delta H_T} \times 100\%$$

Trong đó: ΔH_T là tổng entanpy của phản ứng với mẫu chưa đóng rắn, ΔH_R là nhiệt còn lại của phản ứng với mẫu đã đóng rắn một phần trong một thời gian nhất định.

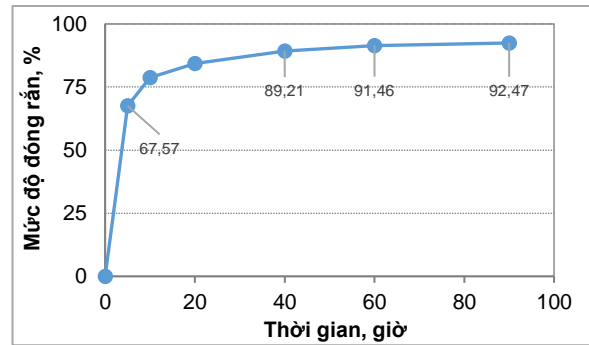
Phối trộn dầu đậu nành epoxy hóa, MHHPA, NMI và glyxerol theo tỉ lệ tối ưu ở mục 3.2.1. (gọi tắt là hệ nhựa nền) và tiến hành phân tích DSC trên máy NETZSCH STA 409 PC của Đức từ nhiệt độ phòng

tới 300°C với tốc độ tăng nhiệt 10°C/phút. Kết quả phân tích trình bày trên hình 5.

Kết quả về tỏa nhiệt cực đại ở mục 3.2.1.a. đã cho thấy khi thực hiện đóng rắn tại nhiệt độ 160°C hay 170°C thì nhiệt độ cực đại đều đạt được sau 7 phút thực hiện đóng rắn. Nhưng khi xét về mức độ chênh lệch nhiệt độ cực đại so với nhiệt độ thực hiện đóng rắn thì 160°C cho khả năng đóng rắn cao hơn. Tuy nhiên, để xác định chính xác hơn nữa nhiệt độ đóng rắn thích hợp cho dầu đậu nành epoxy hóa bằng MHHPA và xúc tác NMI với sự có mặt của glyxerol phải dựa vào kết quả phân tích DSC.



Hình 5. Giảm đồ phân tích DSC



Hình 6. Mức độ đóng rắn

Hình 5 cho thấy, trên giảm đồ phân tích DSC xuất hiện đỉnh pic tại nhiệt độ 165°C chứng tỏ phản ứng đóng rắn dầu đậu nành epoxy hóa bởi MHHPA và xúc tác NMI với sự có mặt của glyxerol diễn ra mãnh liệt nhất tại nhiệt độ 165°C.

Tiến hành đóng rắn một phần hệ nhựa nền tại 165°C trong thời gian 5, 10, 20, 40, 60 và 90 phút. Mẫu sau khi đã đóng rắn một phần được đem phân tích DSC và xác định nhiệt còn lại của phản ứng đóng rắn ΔH_R . Kết hợp các giá trị ΔH_R với tổng entanpy của phản ứng đóng rắn ΔH_T để tính toán mức độ đóng rắn. Kết quả tính toán trình bày trên hình 6.

Từ hình 6 nhận thấy, sau 40 phút thực hiện đóng rắn hệ nhựa nền đã khâu mạch tạo mạng không gian được 89%, tăng thời gian đóng rắn, mức độ tạo mạng

không gian tiếp tục tăng nhẹ tới 91% sau 60 phút và 92% sau 90 phút.

3.3. Nghiên cứu đá nhân tạo

Tiến hành chế tạo đá nhân tạo tại công ty cổ phần đá ốp lát cao cấp Vicostone ở Việt Nam với thành phần nhựa nền theo tỉ lệ tối ưu ở mục 3.2.1. tại nhiệt độ 165°C trong thời gian 40 phút. Ngoài ra còn sử dụng thành phần cốt (hạt thạch anh) và một số phụ gia khác của công ty Vicostone với tỉ lệ thành phần theo đơn phối liệu sản xuất của công ty. Đá nhân tạo nhận được được đem chuẩn bị mẫu để xác định các tính chất đặc trưng của đá. Kết quả phân tích trình bày trên bảng 2.

Bảng 2. Các tính chất đặc trưng của đá nhân tạo

Chỉ tiêu	Đá nhân tạo			
	A	B	C	D
Độ hấp thụ nước, %	< 0,06	< 0,027	≤ 0,04 (W ₄)	0,025
Độ bền va đập, J	≥ 4	≥ 5	-	5,74
Độ bền uốn, MPa	> 40	≥ 57	≥ 40 (F ₄)	48,5
Độ mài mòn sâu, mm ³	< 175	< 175	≤ 205 (A ₄)	147
Độ cứng bề mặt, Mohs	-	≥ 6	-	7

A: Đá nhân tạo nhựa nền PEKN - Essastone Cộng Hoà Séc

B: Đá nhân tạo nhựa nền PEKN - Vicostone Việt Nam

C: Tiêu chuẩn vật liệu ốp lát Châu Âu EN15285:2008

D: Đá nhân tạo nhựa nền dầu đậu nành epoxy hóa

Từ bảng 2 nhận thấy, ngoại trừ độ bền uốn, các tính chất đặc trưng khác của đá nhân tạo sử dụng nhựa nền dầu đậu nành epoxy hóa tự tổng hợp đều đạt và vượt so với yêu cầu đối với đá nhân tạo nhựa nền polyeste không no (PEKN) của công ty Vicostone Việt Nam. Nhưng tất cả các tính chất đặc trưng đều vượt so với yêu cầu đối với đá nhân tạo nhựa nền PEKN của công ty Essastone Cộng Hoà Séc. Đặc biệt, cả độ hấp thụ nước, độ bền uốn và độ bền mài mòn sâu của đá nhân tạo nhựa nền dầu đậu nành epoxy hóa tự tổng hợp không những đáp ứng mà còn vượt xa so với yêu cầu về độ hấp thụ nước loại W₄, độ bền uốn loại F₄ và độ mài mòn sâu loại A₄ – đây là các cấp độ yêu cầu ngặt nghèo nhất đối với vật liệu đá nhân tạo theo tiêu chuẩn vật liệu ốp lát Châu Âu EN - 15285:2008.

4. Kết luận

Đã tìm được tỉ lệ thành phần (n_{epoxy}/n_{MHHPA}: 1,05/1; NMI: 2%(m_{DDN-E} + m_{MHHPA}); glycerin: 1,5% (m_{DDN-E} + m_{MHHPA}) và điều kiện tối ưu (165°C, 40 phút) cho đóng rắn dầu đậu nành epoxy hóa.

Đá nhân tạo được chế tạo từ dầu đậu nành epoxy hóa có các tính chất đặc trưng đáp ứng được yêu cầu đối với vật liệu đá nhân tạo theo tiêu chuẩn vật liệu ốp lát Châu Âu EN - 15285:2008. Vậy nên kết quả công trình nghiên cứu góp phần mở ra hướng thay thế nhựa polyeste không no độc hại có nguồn gốc từ dầu mỏ bằng dầu đậu nành epoxy hóa có nguồn gốc tái tạo trong sản xuất đá nhân tạo thân thiện môi trường.

Lời cảm ơn: Công trình được hỗ trợ bởi PTN Trọng điểm Polyme & Compozit, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, đề tài T2016-ĐT-04-PTNTĐ, Trung tâm nghiên cứu và phát triển (R&D center) của công ty cổ phần Vicostone, sinh viên Phan Ngọc Quý và Nguyễn Thị Hiền.

Tài liệu tham khảo

1. J. D. Earls, J. E. White, L. C. López, Z. Lysenko, M. L. Dettloff and M. J. Null, Analysing the Temperature Effect on the Competitiveness of the Amine Addition versus the Amidation Reaction in the Epoxidized Oil/Amine System by MCR-ALS of FTIR Data, *Polymer*, 48 (2007), 712-719
2. X. Fernández- Francos, X. Ramis and À. Serra, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 52 (2014), 61-75
3. N. Supanchaiyamat, P. S. Shuttleworth, A. J. Hunt, J. H. Clark and A.S. Matharu, *Thermosetting Resin based on Epoxidized Linseed Oil and Bio-derived Crosslinker Green Chemistry*, 14, (2012), 1759-1765
4. S. G. Tan and W. S. Chow, *eXPRESS Polymer Letters, Thermal Properties, Curing Characteristics and Water Absorption of Soybean Oil- based Thermoset 5(6)* (2011), 480-492
5. Arunjunai Raj Mahendran, Günter Wuzella, Andreas Kandelbauer, Nicolai Aust, *Thermal Cure Kinetics of Epoxidized Linseed Oil with Anhydrite Hardener, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 107 (2012) 989-998
6. Xiao Pan, Partha Sengupta, and Dean C. Webster, *High Biobased Sucrose Esters of Fatty Acids, Biomacromolecules*, 12 (2011), 2416-2428
7. Nguyễn Thị Thủy, Vũ Minh Đức, Nguyễn Thanh Liêm, *Nghiên cứu nhiệt động học của phản ứng epoxy hóa dầu đậu nành sử dụng hệ xúc tác muối wonfram, Tạp chí Khoa học ĐHQGHN: KHTN&CN*, 32(1) (2016), 86-93