

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC PHENIKAA**



ĐỖ DUY KHÁNH

**NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG MỘT SỐ AXIT ANHYDRIDE
ĐẾN QUÁ TRÌNH TỔNG HỢP VÀ TÍNH CHẤT NHỰA
POLYESTER KHÔNG NO**

LUẬN VĂN THẠC SĨ KỸ THUẬT HÓA HỌC

HÀ NỘI – 2023

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC PHENIKAA**

ĐỖ DUY KHÁNH

**NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG MỘT SỐ AXIT ANHYDRIDE
ĐẾN QUÁ TRÌNH TỔNG HỢP VÀ TÍNH CHẤT NHỰA
POLYESTER KHÔNG NO**

Ngành: Kỹ thuật hóa học

Mã số: 8520301

LUẬN VĂN THẠC SĨ KỸ THUẬT HÓA HỌC

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

TS. Phạm Anh Tuấn

HÀ NỘI - 2023

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan tuân thủ quy định về liêm chính học thuật và các quy định hiện hành của pháp luật về sở hữu trí tuệ, việc sử dụng hoặc trích dẫn kết quả nghiên cứu của người khác đã được dẫn nguồn đầy đủ, rõ ràng tại vị trí trích dẫn và tại danh mục tài liệu tham khảo. Kết quả nghiên cứu trong luận văn là kết quả lao động của chính tôi, chưa được người khác công bố trong bất cứ một công trình nghiên cứu nào.

Hà Nội, ngày 05 tháng 12 năm 2023

Người cam đoan

Đỗ Duy Khánh

LỜI CẢM ƠN

Trước tiên, tôi xin gửi lời cảm ơn chân thành nhất đến TS. Phạm Anh Tuấn, người thầy trực tiếp hướng dẫn, định hướng nghiên cứu và tạo mọi điều kiện thuận lợi nhất để tôi hoàn thành luận văn. Xin cảm ơn thầy đã luôn đồng hành, động viên, khích lệ cả về chuyên môn lẫn tinh thần trong suốt quá trình em học tập và nghiên cứu.

Tiếp theo, tôi xin trân trọng cảm ơn Ban Lãnh đạo Công ty Cổ Phần Tập đoàn Phụng Hoàng Xanh A&A, Ban Giám hiệu Trường Đại học Phenikaa, Khoa Công nghệ sinh học, Hóa học và Kỹ thuật môi trường đã dành sự quan tâm và tạo điều kiện cho học viên trong quá trình học tập và công tác tại trường.

Tôi cũng xin đặc biệt cảm ơn TS. Hà Thu Hường, các đồng nghiệp tại Nhà máy Hóa chất Phenikaa và Trung tâm Polymer đã hỗ trợ nhiệt tình trong quá trình thực nghiệm giúp tôi hoàn thành luận văn đúng thời hạn.

Lời kết, xin gửi lời cảm ơn đến gia đình thân yêu đã luôn là điểm tựa vững chắc, nơi giông bão dừng lại sau cánh cửa, động lực giúp tôi vượt qua mọi khó khăn để đi đến đích.

Tác giả

Đỗ Duy Khánh

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	i
LỜI CẢM ƠN	ii
MỤC LỤC.....	iii
DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT	vii
DANH MỤC BẢNG.....	viii
DANH MỤC HÌNH	ix
MỞ ĐẦU.....	1
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN.....	4
1.1. Giới thiệu chung về nhựa polyester không no	4
1.1.1. Khái niệm	4
1.1.2. Tính chất đặc trưng	4
1.1.3. Ứng dụng.....	5
1.1.4. Nguyên liệu tổng hợp nhựa polyester không no	6
1.2. Quá trình trùng ngưng và đóng rắn nhựa polyester không no	9
1.2.1. Khái niệm.....	9
1.2.2. Quá trình trùng ngưng nhựa polyester không no	9
1.2.3. Các phương pháp tổng hợp nhựa polyester không no	14
1.2.4. Quá trình khâu mạch nhựa polyester không no	20
1.2.5. Tác nhân khâu mạch.....	21
1.3. Hiện tượng lão hóa ở nhựa polyester không no	22
1.3.1. Cơ chế gây lão hóa ở nhựa polyester không no	23
1.3.2. Các tác nhân gây lão hóa thường gặp	23
1.4. Tình hình nghiên cứu, ứng dụng nhựa polyester không no	24

1.4.1. Tình hình nghiên cứu nhựa PEKN trên thế giới	24
1.4.2. Tình hình nghiên cứu nhựa PEKN tại Việt Nam	25
CHƯƠNG 2: HÓA CHẤT VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU.....	27
2.1. Hóa chất	27
2.2. Phương pháp tổng hợp nhựa polyester không no	27
2.3. Phương pháp xác định các chỉ tiêu kỹ thuật của nhựa PEKN dạng lỏng.....	29
2.3.1. Phương pháp xác định chỉ số acid.....	29
2.3.2. Phương pháp xác định chỉ số màu sắc theo đơn vị Hazen.....	30
2.3.3. Phương pháp xác định tỷ trọng lỏng	30
2.3.4. Phương pháp xác định độ nhớt	31
2.3.5. Phương pháp xác định hàm lượng styrene.....	31
2.3.6. Phương pháp xác định biến đổi nhiệt độ của quá trình đóng rắn của nhựa PEKN	32
2.4. Phương pháp xác định tính chất cơ lý của vật liệu	32
2.4.1. Phương pháp xác định độ bền kéo, module kéo	32
2.4.2. Phương pháp xác định độ bền uốn, module uốn.....	33
2.4.3. Phương pháp xác định độ bền va đập Izod	33
2.5. Phương pháp phân tích phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR)	33
2.6. Phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA).....	34
2.7. Phương pháp xác định khả năng chịu thời tiết của vật liệu	34
2.8. Phương pháp xác định tính chất cách điện.....	34
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	35
3.1. Tổng hợp và khảo sát tính chất của nhựa PEKN biến tính bằng adipic acid (AD)	35

3.1.1. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol AD đến các thông số của quá trình tổng hợp nhựa PEKN	35
3.1.2. Thông số kỹ thuật nhựa và cấu trúc hóa học của nhựa PEKN dạng lỏng biến tính bằng AD	36
3.1.3. Ảnh hưởng của tỷ lệ AD đến tính chất cơ lý của nhựa PEKN	38
3.1.4. Ảnh hưởng của tỷ lệ AD đến độ bền nhiệt của nhựa PEKN.....	40
3.1.5. Nhận xét chung	42
3.2. Tổng hợp và khảo sát tính chất của nhựa PEKN biến tính bằng tetrahydrophthalic anhydride (THPA)	43
3.2.1. Ảnh hưởng của hàm lượng THPA đến thông số của quá trình tổng hợp nhựa PEKN	43
3.2.2. Ảnh hưởng của hàm lượng THPA đến thông số kỹ thuật và cấu trúc hóa học của nhựa PEKN dạng lỏng	44
3.2.3. Ảnh hưởng của hàm lượng THPA đến tính chất cơ lý của nhựa PEKN	47
3.2.4. Ảnh hưởng của hàm lượng THPA đến tính chất nhiệt của nhựa PEKN	48
3.2.5. Khả năng chịu bức xạ UV của nhựa PEKN biến tính bằng THPA	50
3.2.6. Nhận xét chung	52
3.3. Tổng hợp và khảo sát tính chất của nhựa PEKN biến tính bằng methylhexahydrophthalic anhydride (MHHPA).....	52
3.3.1. Ảnh hưởng của hàm lượng MHHPA đến thông số của quá trình tổng hợp nhựa PEKN	53
3.3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng MHHPA đến thông số kỹ thuật và cấu trúc hóa học của nhựa PEKN dạng lỏng	54
3.3.3. Ảnh hưởng của hàm lượng MHHPA đến tính chất cơ lý của nhựa PEKN	57

3.3.4. Ảnh hưởng của hàm lượng MHHPA đến tính chất nhiệt của nhựa PEKN	58
3.3.5. Ảnh hưởng của hàm lượng MHHPA đến tính chất điện của nhựa PEKN	60
3.3.6. Khả năng chịu bức xạ UV của nhựa PEKN biến tính bằng MHHPA	61
3.3.7. Nhận xét chung	64
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....	66
1. Kết luận	66
2. Kiến nghị.....	66
CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ CỦA LUẬN VĂN	67
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	68

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

Chữ viết tắt	Tên tiếng Anh	Tên tiếng Việt
AD	Adipic acid	Acid adipic
AM	Maleic anhydride	Anhydride maleic
AP	Phthalic anhydride	Anhydride phtalic
DTG	Derivative thermogravimetry	Tốc độ phân hủy nhiệt
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy	Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
HQ	Hydroquinone	Hidroquinon
MHHPA	Methylhexahydrophthalic anhydride	Anhydride metylhexahidrophtalic
PEKN	Unsaturated polyester	Polyester không no
PG	Propylene glycol	Propylen glycol
PTSA	p-Toluenesulfonic acid	p-Toluensulfonic acid
SM	Styrene monomer	Styren monome
TBPB	tert-Butyl peroxybenzoate	Tert-butyl peoxitbenzoat
TGA	Thermogravimetric analysis	Phân tích nhiệt trọng lượng
THPA	Tetrahydrophthalic anhydride	Anhydride tetrahidrophtalic
UV	Ultraviolet	Tia cực tím

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1. Đặc trưng tính chất nhựa PEKN thông dụng.....	5
Bảng 1.2. Một số nguyên liệu thường dùng trong tổng hợp nhựa PEKN	8
Bảng 1.3. Các chất xúc tác thường dùng để đóng rắn nhựa PEKN [23].....	22
Bảng 1.4. Các chất xúc tiến dùng trong đóng rắn nhựa PEKN [23]	22
Bảng 3.1. Tỷ lệ mol các mẫu PEKN biến tính bằng AD.....	35
Bảng 3.2. Thông số của quá trình tổng hợp nhựa PEKN biến tính bằng AD	35
Bảng 3.3. Thông số kỹ thuật của nhựa PEKN biến tính bằng AD.....	36
Bảng 3.4. Ảnh hưởng đến độ bền nhiệt của mẫu nhựa PEKN	40
Bảng 3.5. Tỷ lệ mol các mẫu PEKN biến tính bằng THPA	44
Bảng 3.6. Thông số của quá trình tổng hợp nhựa PEKN biến tính bằng THPA.....	44
Bảng 3.7. Thông số kỹ thuật của nhựa PEKN biến tính bằng THPA.....	45
Bảng 3.8. So sánh độ bền nhiệt của nhựa PEKN biến tính bằng THPA ở các tỷ lệ mol khác nhau	49
Bảng 3.9. Tỷ lệ mol các mẫu PEKN biến tính bằng MHHPA	53
Bảng 3.10. Thông số của quá trình tổng hợp nhựa PEKN biến tính bằng MHHPA.....	53
Bảng 3.11. Thông số kỹ thuật của nhựa PEKN biến tính bằng MHHPA.....	54
Bảng 3.12. Ảnh hưởng đến độ bền nhiệt của mẫu nhựa PEKN	58
Bảng 3.13. Vùng điện áp đánh thủng của nhựa PEKN ở các tỷ lệ biến tính MHHPA	60

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1. Phản ứng hóa học hình thành phân tử PEKN.....	10
Hình 1.2. Phản ứng hình thành monoester (R là nhóm alkyl).....	11
Hình 1.3. Phản ứng polyester hóa trong tổng hợp nhựa PEKN (R là nhóm alkyl) .	12
Hình 1.4. Sơ đồ phản ứng đồng phân hóa cis-trans (chuyển hóa maleate-fumarate)	12
Hình 1.5. Phản ứng Ordelt giữa monoester và diol (R là nhóm alkyl)	13
Hình 1.6. Phản ứng Ordelt giữa monoester và monoester (R là nhóm alkyl)	13
Hình 1.7. Sơ đồ phản ứng trao đổi ester trong quá trình tổng hợp PEKN (R là nhóm alkyl).....	14
Hình 1.8. (a) Cấu trúc nhựa PEKN trước khi đóng rắn (A) phân tử polyester không no, (B) dung môi styrene, (C) chất xúc tác;	21
Hình 2.1. Sơ đồ hệ thống tổng hợp nhựa PEKN trong phòng thí nghiệm.....	28
Hình 3.1. Màu sắc các mẫu nhựa PEKN lỏng biến tính bằng AD.....	36
Hình 3.2. Phổ hồng ngoại FIIR của các mẫu PEKN biến tính bằng AD.....	37
Hình 3.3. Tính chất cơ lý của các mẫu nhựa PEKN biến tính bằng AD (a) Độ bền kéo; (b) Module kéo; (c) Độ bền uốn; (d) Module uốn (e) Độ bền va đập.....	39
Hình 3.4. Đường cong TGA của mẫu nhựa PEKN biến tính bằng AD.....	41
Hình 3.5. Đường cong DTG của mẫu nhựa PEKN biến tính bằng AD	41
Hình 3.6. Màu sắc của nhựa PEKN sau tổng hợp khi biến tính bằng THPA	45
Hình 3.7. Phổ hồng ngoại của mẫu nhựa PEKN biến tính và không biến tính bằng THPA ở các tỷ lệ mol khác nhau.....	46
Hình 3.8. Tính chất cơ lý của các mẫu nhựa PEKN biến tính bằng THPA (a) Độ bền kéo; (b) Module kéo; (c) Độ bền uốn; (d) Module uốn (e) Độ bền va đập.....	47
Hình 3.9. Đường cong TGA của nhựa PEKN biến tính bằng THPA ở các tỷ lệ mol khác nhau	48
Hình 3.10. Đường cong DTG của nhựa PEKN biến tính bằng THPA ở các tỷ lệ mol khác nhau.	49

Hình 3.11. Sự biến đổi màu sắc của nhựa PEKN trước và sau khi biến tính THPA	50
Hình 3.12. Độ suy giảm tính chất cơ lý của nhựa PEKN trước và sau khi biến tính THPA (a) Độ bền kéo; (b) Module kéo; (c) Độ bền uốn; (d) Module uốn; (e) Độ bền va đập	51
Hình 3.13. Màu sắc các mẫu nhựa PEKN lỏng biến tính bằng MHHPA	55
Hình 3.14. Phổ hồng ngoại FTIR của các mẫu PEKN biến tính bằng MHHPA	56
Hình 3.15. Tính chất cơ lý của các mẫu nhựa PEKN biến tính bằng MHHPA (a) Độ bền kéo; (b) Module kéo; (c) Độ bền uốn; (d) Module uốn (e) Độ bền va đập.....	57
Hình 3.16. Đường cong TGA của mẫu nhựa PEKN biến tính bằng MHHPA	59
Hình 3.17. Đường cong DTG của nhựa PEKN biến tính bằng MHHPA ở các tỷ lệ mol khác nhau.	59
Hình 3.18. (a) Hằng số điện môi và (b) tổn hao điện môi ở nhiệt độ phòng của nhựa PEKN biến tính bằng MHHPA	61
Hình 3.19. Sự biến đổi màu sắc của nhựa PEKN trước và sau khi biến tính MHHPA	62

MỞ ĐẦU

1. Lý do chọn đề tài

Trong số các loại nhựa tổng hợp thì nhựa polyester không no (PEKN) là loại nhựa nhiệt rắn được ứng dụng rộng rãi, phổ biến ngày nay và kể cả trong tương lai. Polyester không no có bản chất là nhựa nhiệt rắn với tầm quan trọng đặc biệt sánh ngang với nhựa epoxy nhưng lại được sản xuất với khối lượng lớn, giá thành thấp và tính chất cơ lý của nhựa sau đóng rắn tương đối tốt nên được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực. Đặc biệt trong công nghiệp vật liệu composite, nhựa PEKN là loại nhựa nền phổ biến nhất, chiếm 80% sản lượng nhựa nền nhiệt rắn [1]. Tuy nhiên, nhựa PEKN có nhược điểm là khả năng chịu tia tử ngoại (UV) và bền thời tiết kém do trong phân tử của nhựa chứa các liên kết đôi kém bền dễ bị biến đổi dưới tác động của môi trường. Điều này khiến cho nhựa PEKN khó được ứng dụng vào các công trình ngoài trời, đòi hỏi độ ổn định cao. Để giải quyết vấn đề trên, hoạt động biến tính nhựa PEKN theo hai hướng sử dụng phụ gia chịu UV hoặc thay đổi thành phần cấu trúc nhựa đang ngày càng được quan tâm nghiên cứu [2]–[4]. Trong đó, phương pháp biến đổi cấu trúc có ưu điểm cho hiệu quả cao, dễ dàng thực hiện, sản phẩm thu được có tính chất ổn định nên thường được sử dụng hơn. Một số nghiên cứu gần đây cho thấy, carbon đen và graphene oxide khi thêm vào thành phần nhựa PEKN có thể cải thiện khả năng chịu UV [5], [6]. Tuy nhiên, các chất này có nhược điểm gây màu cho nhựa sau khi biến tính, làm mất tính trong suốt của sản phẩm, ảnh hưởng tới khả năng ứng dụng sau này. Trong khi đó, sử dụng acid/anhydride chứa mạch vòng no để thay thế cấu trúc vòng thơm trong nhựa PEKN không chỉ cải thiện khả năng chịu UV mà còn không gây ảnh hưởng đến ngoại quan sản phẩm [4], [7]. Do đó, đề tài "*Nghiên cứu ảnh hưởng của một số anhydride acid đến quá trình tổng hợp và tính chất của nhựa polyester không no*" được tiến hành với mục đích tìm kiếm thay thế cấu trúc truyền thống là anhydride phthalic chứa vòng thơm bằng các acid no hoặc anhydride vòng no nhằm cải thiện tính chất cho nhựa PEKN.

2. Mục tiêu nghiên cứu

2.1. Mục tiêu chung

Tổng hợp nhựa PEKN bằng một số anhydride acid nhằm cải thiện khả năng chịu tia tử ngoại và tăng cường tính chất cơ lý cho nhựa, đồng thời đánh giá ảnh hưởng của việc biến tính đến các chỉ tiêu kỹ thuật trong quá trình polymer hóa.

2.2. Mục tiêu cụ thể

- Tăng khả năng chịu tia tử ngoại cho nhựa PEKN bằng cách thay thành phần phthalic anhydride trong nguyên liệu bằng tetrahydrophthalic anhydride và methylhexahydrophthalic anhydride.

- Tăng cơ lý tính cho nhựa PEKN bằng cách thay thành phần phthalic anhydride trong nguyên liệu bằng adipic acid.

- Đánh giá sự thay đổi các thông số trong quá trình tổng hợp nhựa ở từng tỷ lệ biến tính.

3. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

3.1. Đối tượng nghiên cứu

Nghiên cứu tiến hành trên mẫu nhựa PEKN tự tổng hợp ở quy mô phòng thí nghiệm theo tỷ lệ thành phần các nguyên liệu tương đương nhựa thương mại.

3.2. Phạm vi nghiên cứu

Nghiên cứu này được thực hiện tại phòng thí nghiệm Trung tâm Polymer thuộc Công ty Cổ phần Phượng hoàng xanh A&A trong khoảng thời gian từ tháng 03/2022 đến tháng 08/2023. Nội dung tập trung chủ yếu vào việc biến tính để nâng cao cơ lý tính và kháng tia UV cho nhựa PEKN.

4. Phương pháp nghiên cứu

- Biến tính nhựa PEKN bằng cách thay đổi thành phần và tỷ lệ nguyên liệu tổng hợp. Khảo sát ảnh hưởng của việc biến tính đến quá trình tổng hợp thông qua các thông số: chỉ số acid, thời gian phản ứng, khối lượng dịch ngưng tụ.

- Nghiên cứu ảnh hưởng của nhựa PEKN biến tính đến các thông số kỹ thuật của nhựa dạng lỏng qua các chỉ tiêu: Màu sắc, tỷ trọng, độ nhớt, hàm lượng chất bay hơi, thời gian gel hóa, thời gian đóng rắn, cực đại tỏa nhiệt, số vết nứt mẫu nhựa sau đóng rắn.

- Xác định tính chất cơ lý của vật liệu qua độ bền kéo, module kéo, độ bền uốn, module uốn, độ bền va đập Izod. Phân tích đặc trưng liên kết hóa học bằng phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR), phân tích khả năng phân hủy nhiệt bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA), đường cong vi phân nhiệt (DTG).

- Nghiên cứu khả năng chịu tia tử ngoại UV của nhựa PEKN bằng cách đưa mẫu vào thiết bị chiếu tia UV, sau đó đánh giá các thông số độ biến đổi màu sắc, độ suy giảm cơ lý tính của nhựa thu được.

5. Ý nghĩa khoa học của đề tài

Kết quả nghiên cứu trong luận văn này góp phần đưa nhựa PEKN ứng dụng vào các vật liệu ngoài trời hoặc các vật liệu yêu cầu độ chịu lực cao. Việc kết hợp nhiều loại acid trong thành phần ban đầu mở ra hướng đi mới thay thế nguyên liệu truyền thống nhằm đạt được tính chất mong muốn ở sản phẩm cuối cùng. Dữ liệu về các thông số trong quá trình tổng hợp là cơ sở để triển khai sản xuất nhựa biến tính ở quy mô lớn.

6. Cấu trúc luận văn

Ngoài phần mục lục, mở đầu, danh mục bảng, danh mục hình, kết luận, tài liệu tham khảo, luận văn gồm có 3 chương chính như sau:

Chương 1: Tổng quan về nhựa PEKN: Chương này trình bày các khái niệm, lý thuyết về quá trình trùng ngưng, quá trình đóng rắn PEKN. Sơ lược hiện tượng lão hóa ở nhựa PEKN và các công trình nghiên cứu có liên quan đến đề tài.

Chương 2: Hóa chất và phương pháp nghiên cứu: Chương này trình bày các loại hóa chất sử dụng để nghiên cứu luận văn. Đồng thời là các phương pháp thực nghiệm, phương pháp đo, xác định tính chất của PEKN và vật liệu với những thiết bị, máy móc đi kèm theo từng phương pháp.

Chương 3: Kết quả và thảo luận: Trong chương này tác giả trình bày chi tiết các kết quả nghiên cứu và phân biện giải các kết quả đó theo mục tiêu nghiên cứu.

Kết luận: Tổng kết các kết quả nghiên cứu của đề tài và đề xuất, kiến nghị hướng nghiên cứu tiếp theo.

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

1.1. Giới thiệu chung về nhựa polyester không no

1.1.1. Khái niệm

Polyester không no (PEKN) là một loại polymer có khối lượng phân tử lớn (từ 1000 Dalton đến 3000 Dalton), hình thành từ phản ứng trùng ngưng acid hai chức hoặc anhydride không no với ancol hai chức. Ở nhiệt độ thường, PEKN là một chất lỏng độ nhớt cao hoặc một sản phẩm giống thủy tinh có nhiệt độ nóng chảy thấp [8], [9].

Nhựa PEKN là dung dịch của polyester không no hòa tan trong monomer độ nhớt thấp có chứa liên kết đôi C=C trong công thức phân tử. Monomer thường được sử dụng nhất là styrene. Liên kết đôi C=C trong PEKN có thể phản ứng với liên kết đôi trong monomer thông qua phản ứng polymer hóa khơi mào bằng gốc tự do tạo thành cấu trúc mạng không gian ba chiều. Quá trình này được gọi là quá trình đóng rắn hay khâu mạch nhựa PEKN. Sản phẩm tạo thành chất rắn không có khả năng nóng chảy khi gia nhiệt (trái ngược với nhựa nhiệt dẻo) [9].

1.1.2. Tính chất đặc trưng

Nhựa PEKN dạng lỏng có độ nhớt từ 50 centipoise đến 4000 centipoise hoặc cao hơn. Màu sắc nhựa lỏng có thể từ vàng rất nhạt đến nâu cánh gián. Màu nền của nhựa có thể bị ảnh hưởng khi thêm các chất phụ gia mang màu như chất xúc tiến đóng rắn.

Nhựa PEKN thông dụng có đặc trưng tính chất trình bày ở Bảng 1.1 [1]

Bảng 1.1. Đặc trưng tính chất nhựa PEKN thông dụng

Tên	Giá trị
Hàm lượng styrene, % khối lượng	32
Độ nhớt, Pa.s	1,1
Tỉ trọng	1,14
Màu sắc	Vàng nhạt
Thời gian gel hóa, phút	5-7
Thời gian đạt nhiệt độ cực đại, phút	6-8
Cực đại tỏa nhiệt, °C	171-182
Điểm chớp cháy, °C (hệ cốc kín)	31-35

Sau khi kết thúc quá trình khâu mạch, nhựa PEKN có những đặc điểm nổi bật như: Độ bền, độ cứng và khả năng chịu va đập cao. Các đặc tính này có thể được điều chỉnh bằng cách thay đổi công thức của nhựa và kết hợp các chất độn gia cường như sợi thủy tinh. Nhựa PEKN cũng thể hiện khả năng kháng tốt với nhiều loại hóa chất bao gồm acid, kiềm và dung môi. Đặc tính này làm cho nhựa phù hợp cho các ứng dụng trong ngành công nghiệp hóa chất và chống ăn mòn. Nhựa PEKN có độ ổn định nhiệt vừa phải, có thể chịu được nhiệt độ cao mà không bị biến đổi đáng kể. Tuy nhiên, nhựa có thể bị phân hủy nhiệt ở nhiệt độ rất cao. Về ổn định kích thước, nhựa PEKN có độ co ngót thấp trong quá trình đóng rắn, dẫn đến độ ổn định kích thước tuyệt vời của sản phẩm cuối cùng được đóng rắn. Nhựa PEKN cũng thể hiện các đặc tính cách điện tốt, do đó thường được ứng dụng vào làm vật liệu cách điện, điện tử.

1.1.3. Ứng dụng

Nhựa polyester không no là một trong những loại polymer linh hoạt nhất hiện nay. Chúng thường được ứng dụng trong các lĩnh vực như hàng hải, giao thông đường bộ, công nghiệp xây dựng, nội thất, hàng không vũ trụ,... với sản lượng tiêu thụ hơn 13 triệu tấn mỗi năm [8]. Trong ngành công nghiệp hàng hải, do đặc tính nhẹ, chịu ăn mòn tốt nên nhựa PEKN được sử dụng rộng rãi làm vỏ tàu thủy cỡ vừa và nhỏ, sàn boong tàu, cột buồm [10]. Với sự phát triển của hệ thống giao thông trên biển kéo

theo số lượng các phương tiện đường thủy ngày một gia tăng hứa hẹn đây là một trong những thị trường tiêu thụ PEKN hàng đầu trong thập kỉ sắp tới. Bên cạnh đó, các nghiên cứu cũng chỉ ra rằng nhựa PEKN có độ co ngót thấp, khả năng chịu lực tốt nên đã được ứng dụng phổ biến trong sản xuất bê tông dân dụng [11], hầm chứa chất thải, ống dẫn nước, tấm lợp, giá đỡ, máng thoát nước. Khi kết hợp với phụ gia tạo màu, phụ gia chống cháy, chất diệt khuẩn hoặc chất tự làm sạch, nhựa PEKN có tiềm năng rất lớn trong sản xuất đồ nội thất như đá ốp lát, giường, tủ, chao đèn... Theo số liệu thống kê năm 2021, chỉ riêng ngành đá nhân tạo đã sử dụng 30% tổng sản lượng nhựa PEKN trên toàn thế giới [12]. Trong giao thông vận tải, PEKN có mặt trong các chi tiết tạo nên vỏ xe máy và ô tô, cánh gió, một số bộ phận trên cửa xe, nắp động cơ. Các bộ phận làm từ nhựa PEKN có ưu điểm nhẹ, chịu va đập tốt, bền thời tiết và tuổi thọ dài do đó ngày càng được khai thác và ứng dụng trong thực tế nhiều hơn.

1.1.4. Nguyên liệu tổng hợp nhựa polyester không no

Các nguyên liệu chính dùng để sản xuất nhựa PEKN bao gồm maleic anhydride, phthalic anhydride, propylene glycol và dung môi styrene. Hiện nay, trên toàn thế giới lựa chọn acid không no là maleic anhydride (AM) vì dễ kiếm, giá thành tương đối thấp và cải thiện tính chất bề mặt khi gia cường các loại sợi khác nhau [13]–[15]. Maleic acid và fumaric acid ít được sử dụng hơn do hoạt tính thấp, dễ hút ẩm và giá thành cao hơn AM. Trong khi đó, phthalic anhydride (AP) có vai trò tạo độ cứng và độ bóng cho sản phẩm sau đóng rắn do AP có chứa vòng thơm trong mạch phân tử. Tuy nhiên, nhựa PEKN trên nền AP có nhược điểm là: độ giòn cao, chịu va đập kém và dễ bị bức xạ tử ngoại phá hủy cấu trúc [16]. Để cải thiện những hạn chế của nhựa PEKN, có thể thay thế một phần hoặc hoàn toàn AP bằng các acid/anhydride no để đạt được tính chất mong muốn. Trong nghiên cứu này đã sử dụng adipic acid (AD) để biến tính nhựa PEKN nhằm mục đích gia tăng tính chất cơ lý và cải thiện độ bền va đập do AD là một acid có mạch phân tử dài, tạo sự linh hoạt cho mạch carbon. Ngoài ra, THPA và MHHPA cũng được sử dụng để biến tính nhựa PEKN nhờ sở hữu mạch vòng no nên có đặc tính ít hấp thụ năng lượng ở bước sóng tử ngoại vì thế tăng khả năng chịu tia tử ngoại UV và chịu nhiệt cho nhựa [7]. Khi kết hợp cả 3 loại acid

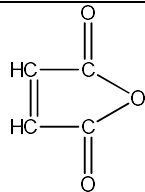
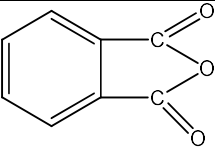
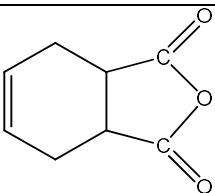
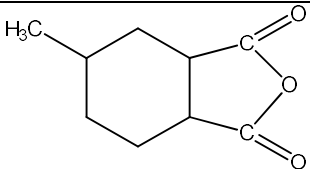
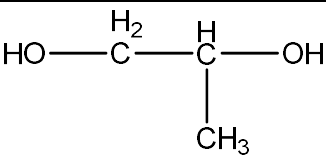
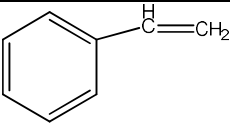
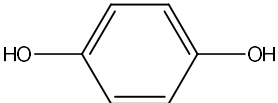
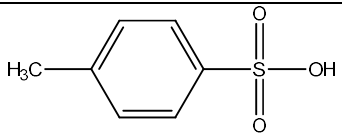
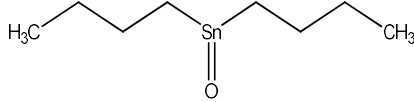
này lại sẽ thu được nhựa PEKN biến tính vừa có cơ lý tính tốt, vừa có khả năng chịu UV, khắc phục được các bất cập mà AP mạng lại, mở ra hướng mới ứng dụng PEKN cho các mục đích ngoài trời.

Propylene glycol là glycol phổ biến nhất trong công nghiệp sản xuất PEKN do chúng vừa dễ kiếm, giá thành rẻ vừa tạo ra nhựa có tính chất ổn định [17], [18]. Ngoài anhydride, các glycol cũng ảnh hưởng không nhỏ đến tính chất của PEKN như độ giòn, độ bóng, khả năng tương hợp với dung môi. Từ đó, việc lựa chọn glycol phù hợp là rất quan trọng, ảnh hưởng trực tiếp đến tính chất cuối cùng của nhựa tổng hợp được. Đôi khi, để đạt được cùng lúc nhiều tính chất, người ta có thể kết hợp từ hai loại glycol trở lên đồng thời. Một số sản phẩm nhựa PEKN hiện nay còn sử dụng olefin oxide (propylene oxide) thay thế glycol [17]–[20].

Styrene monomer (SM) là dung môi quan trọng bậc nhất của nhựa PEKN. SM vừa đóng vai trò làm chất pha loãng giảm độ nhớt cho PEKN vừa tham gia trực tiếp vào phản ứng đóng rắn của nhựa [2], [8], [9]. Styrene monomer là chất kém bền nhiệt, có thể tự trùng hợp tạo polystyrene gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến chất lượng nhựa PEKN, do đó cần phải bảo quản ở nhiệt độ thấp, tránh ánh sáng và sử dụng chất ức chế 4-tert-Butyl catechol để tăng thời gian bảo quản [21], [22]. Nhựa PEKN thương mại hiện nay có hàm lượng SM dao động từ 30-40% tùy vào mục đích sử dụng.

Ngoài ra, nhựa PEKN còn sử dụng một số nguyên liệu phụ như: Hydroquinone (HQ), p-Toluenesulfonic acid, dibutyl thiếc oxide nhằm tăng tốc phản ứng ester hóa trong quá trình tổng hợp và kìm hãm sự hình thành gốc tự do trong quá trình bảo quản [8], [23], [24].

Bảng 1.2. Một số nguyên liệu thường dùng trong tổng hợp nhựa PEKN

Tên	Công thức cấu tạo	Đặc điểm
Maleic anhydride		Giá thành thấp, hoạt tính cao
Phthalic anhydride		Giá thành thấp, tăng độ cứng
Adipic acid	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	Tăng độ mềm dẻo
Tetrahydrophthalic anhydride		Chịu UV, bền nhiệt
Methylhexahydrophthalic anhydride		Chịu UV, bền nhiệt
Propylene glycol		Giá thành thấp, tương hợp tốt với styrene
Styrene monomer		Sử dụng phổ thông, đóng rắn tốt
Hydroquinone		Ức chế hình thành gốc tự do
p-Toluenesulfonic acid		Tăng tốc ester hóa
Dibutyl thiếc oxide		Tăng tốc ester hóa

1.2. Quá trình trùng ngưng và đóng rắn nhựa polyester không no

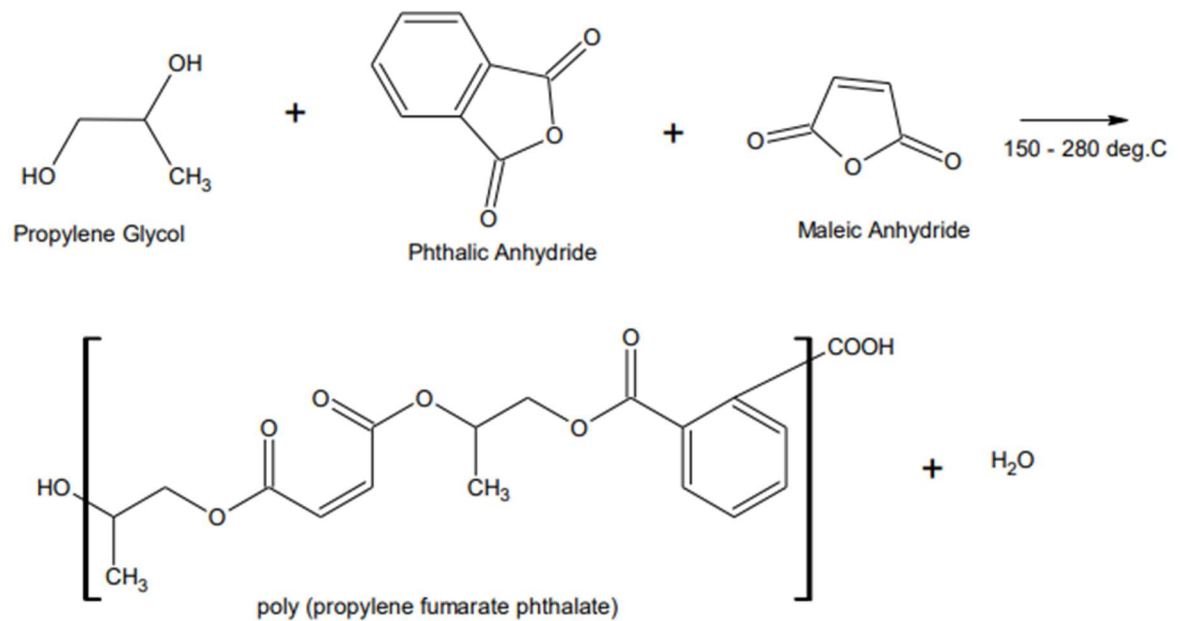
1.2.1. Khái niệm

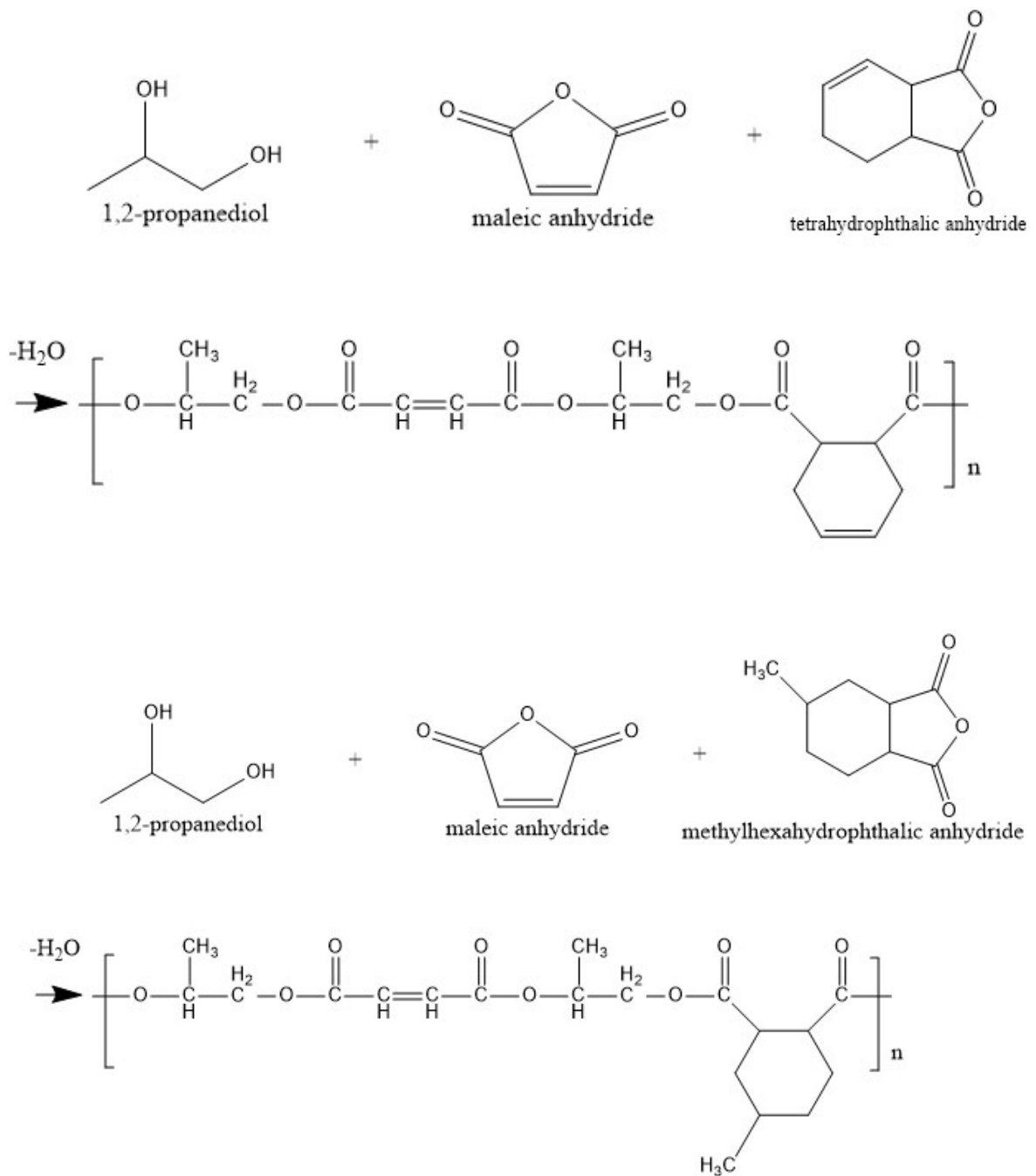
Phản ứng trùng ngưng nhựa PEKN là quá trình kết hợp giữa các acid hai chức hoặc anhydride với glycol tạo mạch phân tử polyester và giải phóng nước.

Phản ứng đóng rắn PEKN là quá trình đồng trùng hợp bất thuận nghịch xảy ra giữa polyester không no và dung môi styrene. Quá trình này hình thành liên kết ngang giữa các vị trí nối đôi trong phân tử polymer và monomer tạo mạng lưới polymer 3 chiều giúp cho nhựa có độ cứng vượt trội.

1.2.2. Quá trình trùng ngưng nhựa polyester không no

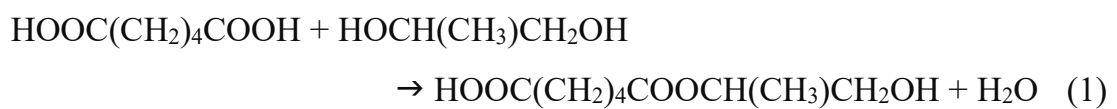
Phản ứng trùng ngưng polyester không no điển hình xảy ra giữa anhydride không no (AM), anhydride no (AP, THPA, MHHPA) với glycol (PG) ở nhiệt độ từ 150-280 °C [25]–[28], trong áp suất khí quyển được minh họa ở Hình 1.1.

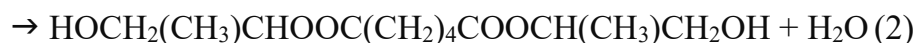




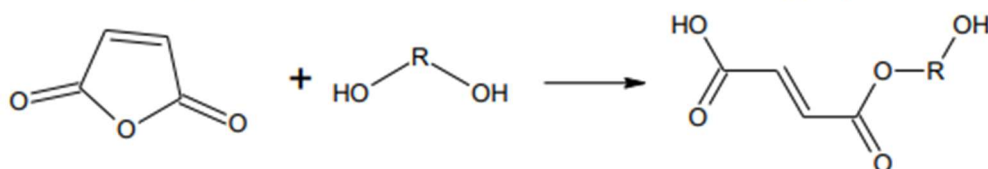
Hình 1.1. Phản ứng hóa học hình thành phân tử PEKN

Đối với thành phần adipic acid, phản ứng ester hóa xảy ra qua hai giai đoạn được mô tả như sau [29]:



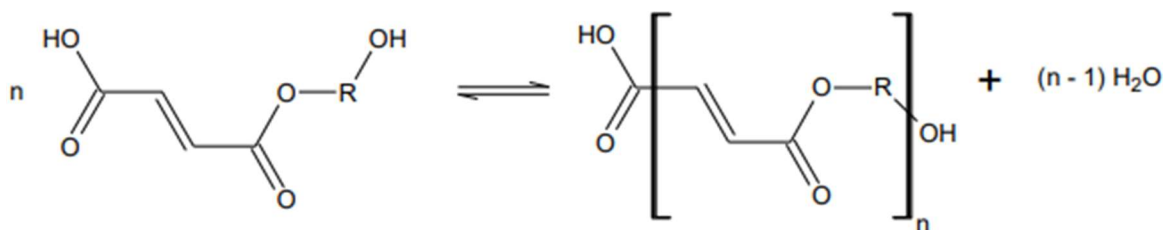


Nhìn chung, quá trình tổng hợp PEKN diễn ra ba loại phản ứng bao gồm: Phản ứng mở vòng (tạo monoester), phản ứng polyester hóa và phản ứng phụ. Ở phản ứng mở vòng, các anhydride và glycol kết hợp với nhau sinh ra monoester có nhóm carboxylic (COOH) và hydroxyl (OH) đầu mạch tạo thành cầu nối ester mà không giải phóng nước [25], [26] (Hình 1.2). Phản ứng tạo monoester thông thường xảy ra ở nhiệt độ trong khoảng từ 60 – 130 °C. Động học của phản ứng cho thấy đây là phản ứng bậc hai, bất thuận nghịch. Sự hình thành monoester phụ thuộc vào khả năng phản ứng của glycol với các anhydride, ví dụ, ethylene glycol và propylene glycol được cho là có khả năng tham gia phản ứng mở vòng như nhau, trong khi các anhydride lại có khả năng phản ứng khác nhau. Tốc độ phản ứng của AM với ethylene glycol tương đương propylene glycol, tuy nhiên EG và PG lại phản ứng với AP ở tốc độ khác nhau [30]. Trong hầu hết các trường hợp, sự hình thành monoester sẽ theo sau bởi phản ứng polyester hóa giữa monoester, acid và rượu, sản phẩm phụ (nước) được tách ra khỏi hỗn hợp [31].



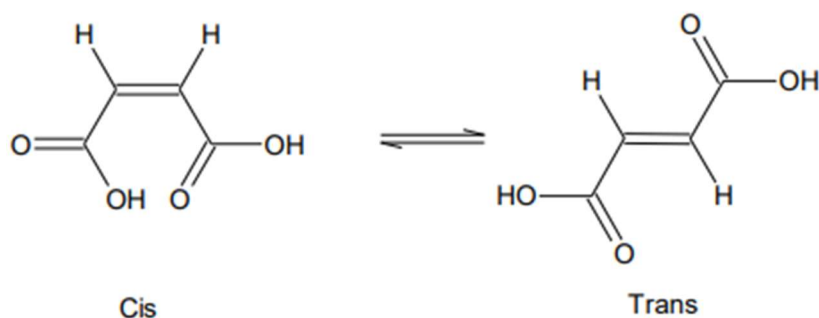
Hình 1.2. Phản ứng hình thành monoester (*R* là nhóm alkyl)

Phản ứng ester hóa diễn ra giữa một nhóm hydroxyl đầu mạch và một phân tử có nhóm carboxylic đầu mạch tạo thành ester và nước [30]. Hình 1.3 minh họa quá trình polyester hóa xảy ra ở nhiệt độ từ 160 đến 220 °C [25]. Mức độ polyester hóa cao đạt được khi việc loại bỏ nước hiệu quả. Tuy nhiên, ở giai đoạn cuối phản ứng quá trình tách nước trở nên khó khăn do độ nhớt hỗn hợp tăng cao [25], [31].



Hình 1.3. Phản ứng polyester hóa trong tổng hợp nhựa PEKN (R là nhóm alkyl)

Các phản ứng phụ xảy ra trong quá trình polyester hóa có thể kể đến như: Phản ứng đồng phân hóa, phản ứng bão hòa liên kết đôi (phản ứng Ordelt), phản ứng trao đổi ester và phản ứng đóng vòng. Phản ứng đồng phân hóa diễn ra ở giai đoạn sau của quá trình polyester hóa liên quan đến phản ứng thuận nghịch chuyển hóa giữa hai dạng maleate (cis) và fumarate (trans) của cấu tử AM ở nhiệt độ trên 200 °C [32], [33] (Hình 1.4).



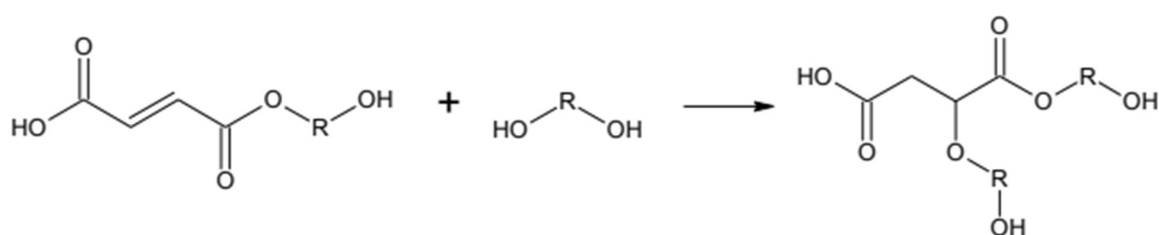
Hình 1.4. Sơ đồ phản ứng đồng phân hóa cis-trans (chuyển hóa maleate-fumarate)

Khi kết thúc quá trình tổng hợp PEKN, hơn 90% đồng phân maleate (trạng thái năng lượng cao) chuyển thành dạng fumarate (trạng thái năng lượng thấp) [34], [35]. Đồng phân fumarate tham gia phản ứng tạo liên kết ngang với styrene tốt hơn khoảng 20 lần so với dạng maleate [15], [36]. Sự gia tăng hoạt tính của đồng phân fumarate được giải thích là do mật độ electron được phân bố đều trên khắp mạch phân tử khi ở dạng cấu hình trans dẫn tới sản phẩm có tính chất cơ lý, tính chất nhiệt và khả năng chịu hóa chất được cải thiện [36]–[39].

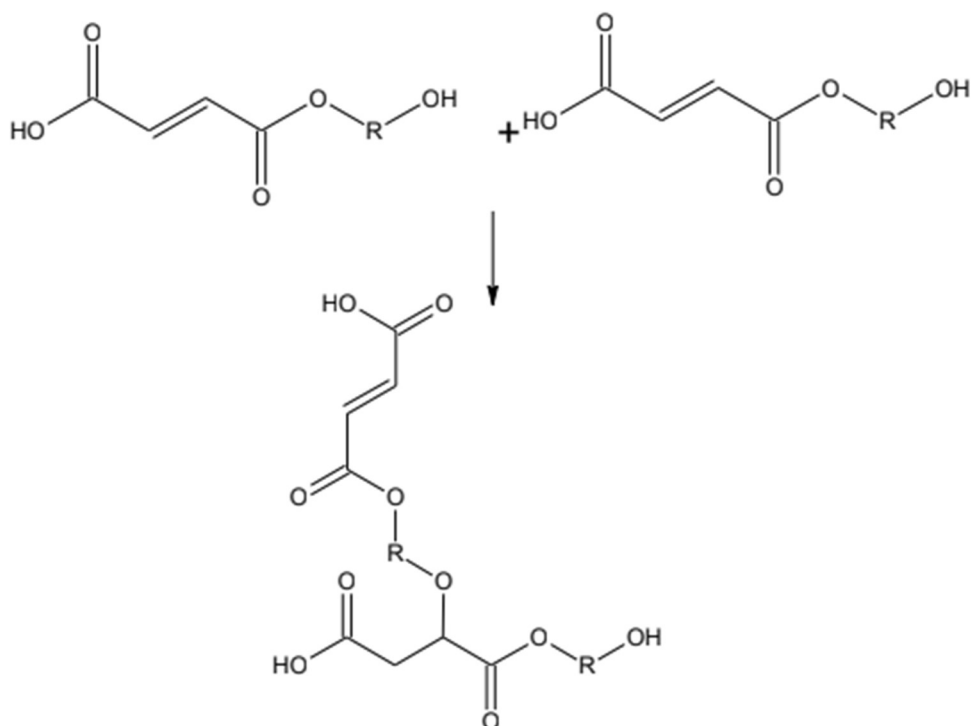
Phản ứng Ordelt chủ yếu xảy ra ở giai đoạn polyester hóa được mô tả là quá trình làm bão hòa liên kết đôi trong thành phần maleate hoặc fumarate bằng cách cộng hợp nhóm hydroxyl từ phân tử glycol [3], [40]. Động học của phản ứng được

Fradet và Marechal nghiên cứu đã chỉ ra tốc độ phản ứng theo phương trình bậc một tỷ lệ thuận với lượng acid và alcohol đưa vào [41].

Phản ứng bão hòa liên kết đôi xảy ra ở số lượng lớn có thể gây sai lệch cấu trúc phân tử nhựa PEKN ảnh hưởng tới tính chất cuối cùng của sản phẩm đóng rắn [25], [38]. Hình 1.5 và 1.6 lần lượt biểu diễn phản ứng Ordelt xảy ra giữa monoester với diol mạch ngắn và monoester với monoester.



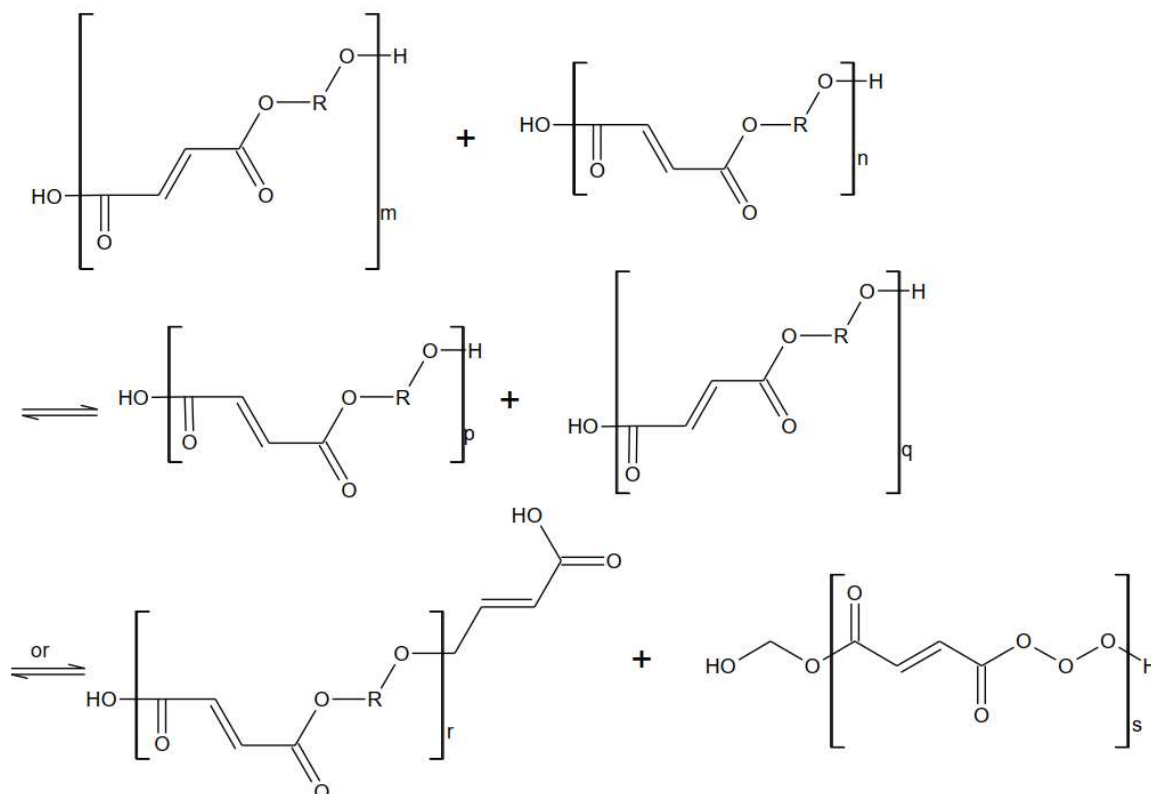
Hình 1.5. Phản ứng Ordelt giữa monoester và diol (*R* là nhóm alkyl)



Hình 1.6. Phản ứng Ordelt giữa monoester và monoester (*R* là nhóm alkyl)

Phản ứng trao đổi ester xảy ra khi chuỗi polyester bị rượu phân hoặc acid phân bởi nhóm hydroxyl hoặc carboxyl ở nhiệt độ cao. Trao đổi ester dẫn tới sự phân bố

các nhóm chức đầu mạch hoặc đoạn mạch carbon lặp lại [25]. Hình 1.7 mô tả cơ chế phản ứng trao đổi ester ở nhiệt độ cao.



Hình 1.7. Sơ đồ phản ứng trao đổi ester trong quá trình tổng hợp PEKN (R là nhóm alkyl)

Sự hình thành cấu trúc vòng trong phản ứng polyester hóa bị chi phối bởi độ linh động của mạch chính. Cấu trúc vòng có thể tạo thành bằng hai cách chính: Thứ nhất, cấu trúc được hình thành ở giai đoạn đầu phản ứng trùng ngưng giữa các oligoester có nhóm chức đầu mạch giống nhau. Cách thứ hai hình thành cấu trúc vòng khi các nhóm carboxylic đầu mạch phản ứng với chính phần ester của mạch đó [42].

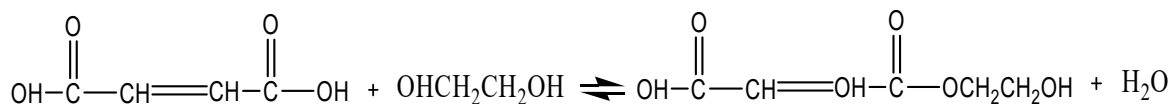
1.2.3. Các phương pháp tổng hợp nhựa polyester không no

❖ Tổng hợp PEKN bằng phương pháp trùng ngưng cân bằng

Thông thường, PEKN được tổng hợp với phản ứng polyester hóa acid lưỡng chức bằng glycol. Đây là trường hợp cá biệt của phản ứng trùng ngưng cân bằng. Các đặc điểm chính của phản ứng tổng hợp PEKN như sau:

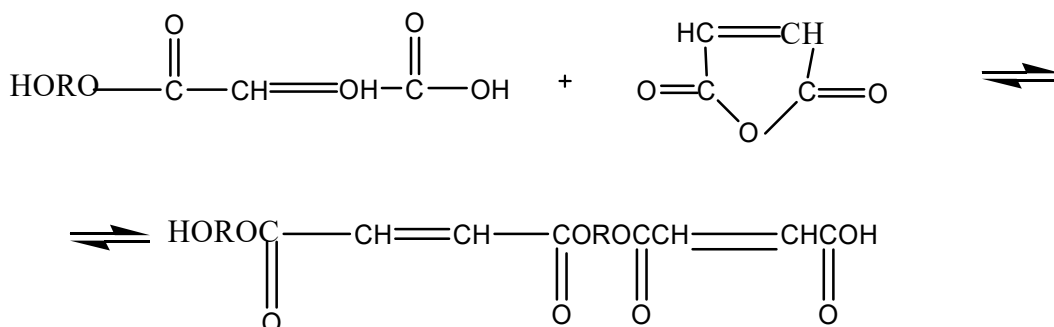
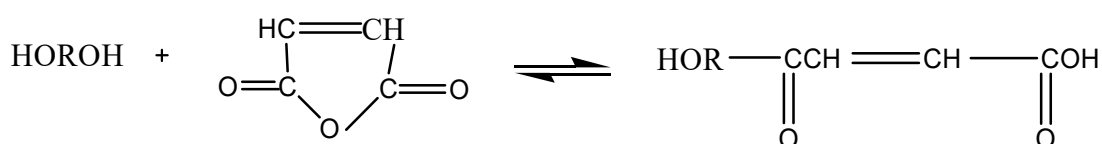
Sự phát sinh và phát triển mạch ester

Sự tương tác của acid lưỡng chức không no với glycol là tác động cơ bản đầu tiên của phản ứng ester hóa và dẫn tới sự tạo thành ester acid [43]:

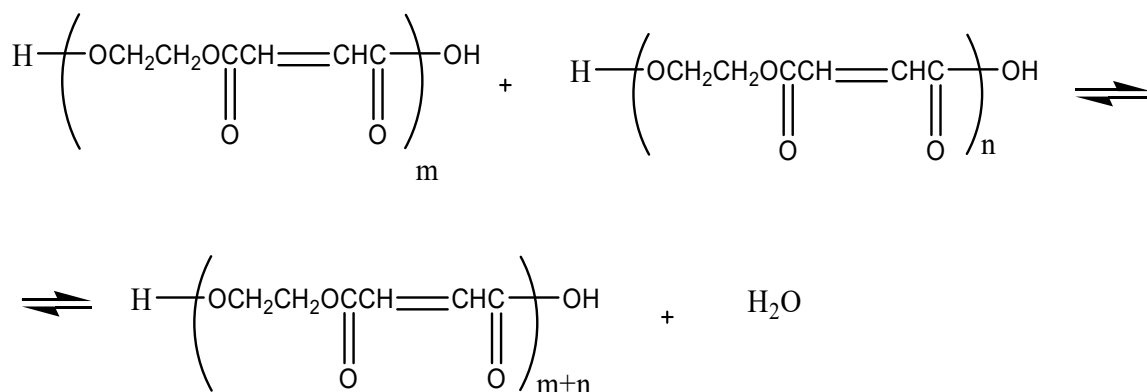


Phân tử ester acid tạo thành có thể tiếp tục phản ứng với glycol, với acid hoặc giữa chúng với nhau.

Khi sử dụng anhydride của acid không no lưỡng chức thì giai đoạn đầu tiên là phản ứng kết hợp anhydride với glycol:

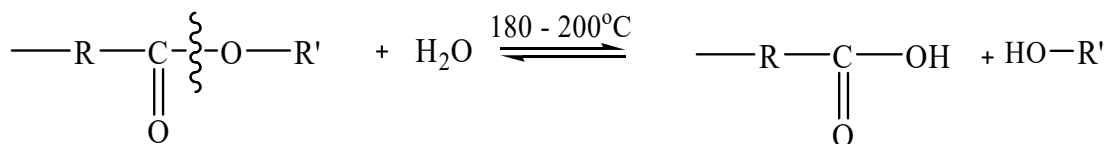


Phản ứng kết hợp anhydrit với glycol là phản ứng tỏa nhiệt. Sau khi các cấu tử ban đầu gần như tiêu hao hết, các ester có khối lượng phân tử thấp tương tác với các oligoester, và nhờ đó mà khối lượng phân tử tăng lên [44]:



Khi đó, có thể xảy ra không chỉ phản ứng ester hóa mà còn xảy ra phản ứng este hóa với việc tạo thành các sản phẩm có nhóm cacboxyl và hydroxyl.

Thí dụ:



Maleic anhydride tương đối dễ bay hơi vì thế trong quá trình tổng hợp polymaleinat cần lưu ý khả năng este hóa ester acid.

Trong phản ứng polyester hóa acid lưỡng chức đóng vai trò xúc tác hoặc có thể sử dụng các chất xúc tác khác.

Các phản ứng xảy ra đồng thời với phát triển mạch

Các nhóm ester không chỉ tham gia phản ứng với các nhóm chức của các nguyên liệu ban đầu và oligomer mà còn với các hợp chất phân tử thấp thoát ra từ phản ứng. Thí dụ: nước gây ra phản ứng thủy phân nhóm ester được xúc tác bởi ion H^+ và OH^- , vì thế để tạo được sản phẩm có khối lượng phân tử cao cần loại bỏ nước ra khỏi môi trường phản ứng. Độ nhạy với phản ứng thủy phân, phần lớn phụ thuộc vào thành phần và cấu tạo PEKN.

Phản ứng thủy phân với tốc độ thấp hơn khi độ dài của mạch glycol và acid biến tính tăng do ảnh hưởng của hiệu ứng cảm ứng giữa nhóm cacbonyl kế bên kém đi và tác dụng xúc tác của ion H^+ của acid và ester acid cũng yếu đi.

Maleate thủy phân chậm hơn fumarate là do ảnh hưởng của yếu tố không gian. Trong quá trình tương tác với acid hay glycol nhóm ester có thể bị ancol phân hoặc axyl phân. Quá trình trên được xúc tác bởi ion H^+ .

Ngừng phát triển mạch

Phản ứng ngừng phát triển mạch khi đạt cân bằng với sản phẩm hợp chất phân tử thấp của phản ứng, thí dụ nước phản ứng chuyển dịch cân bằng về phía tạo polymer khi loại nước ra khỏi môi trường phản ứng. Với mục đích này giai đoạn cuối phản ứng được tiến hành ở nhiệt độ cao hoặc trong chân không. Mặc dù vậy polymaleate vẫn chứa một lượng nhỏ nước (0,1 ÷ 0,5%) [45].

Một trong những nguyên nhân ngừng phát triển mạch là tỷ lệ các chất tham gia phản ứng bất đương lượng. Do đó để đạt được khối lượng phân tử cao cần thiết phải đưa các chất tham gia phản ứng ở tỷ lệ đương lượng. Khi đưa một lượng dư thừa một chất tham gia phản ứng (trừ trường hợp nó thoát ra khỏi phản ứng) làm giảm đáng kể khối lượng phân tử của PEKN. Nguyên nhân dừng phát triển mạch là sự biến mất của các nhóm chức một loại do chúng bị khóa bởi sự dư thừa cấu tử thứ hai.

Trong quá trình tổng hợp PEKN (polymaleate) một phần các chất tham gia phản ứng bay hơi cụ thể là glycol tổn hao ~ 5% trong khi đó acid và anhydride là 2 ÷ 3% [26].

Ethylene glycol và 1,2 propylene glycol là những glycol dễ bay hơi nhất, còn đối với anhydride là maleic, phthalic và tetraclophtalic. Thông thường người ta đưa vào phản ứng tổng hợp PEKN với một lượng dư glycol ~ 5%. Đôi khi để giảm độ nhớt sản phẩm tỷ lệ mol của glycol: acid bằng 1,1 : 1.

Nguyên nhân dừng phát triển mạch PEKN có thể do sự chuyển hóa hóa học các nhóm chức

- Decarboxyl
- Dehydrat
- Tạo vòng

Thí dụ như khi trùng ngưng anhydride maleic với 1,2 propylene glycol có thể xảy ra thủy phân một phần glycol thành andehyde propionic [24].

Giai đoạn đầu của phản ứng ở 60 ÷ 70 °C, anhydride maleic “kết hợp ngay với” glycol để tạo polyester và điều này cho phép tránh được phản ứng dehydrat hóa trong quá trình trùng ngưng ở nhiệt độ cao.

Trong quá trình tổng hợp PEKN trên cơ sở ethylene glycol, trong thành phần nước ngưng, người ta tìm thấy một lượng nhỏ acetandehyde sản phẩm dehydrat hóa glycol [46].

Một số glycol có khả năng vòng hóa với sự tạo thành ester mạch vòng, còn acid lưỡng chức có thể decarboxyl hóa. Kết quả là những phản ứng trên phá vỡ tỷ lệ các nhóm chức tham gia phản ứng polyester hóa.

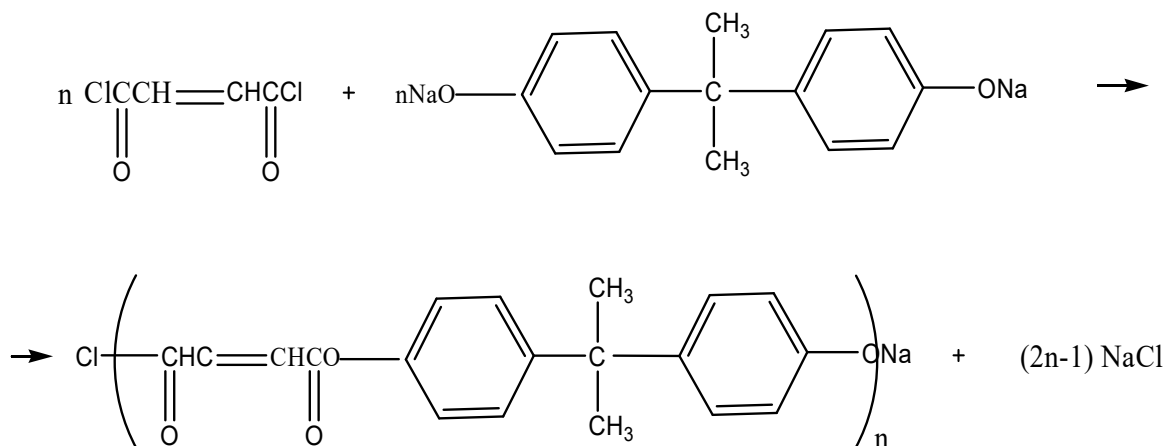
Sự ngừng phát triển mạch còn có thể gây ra bởi sự tương tác các nhóm chức cuối mạch với hợp chất một nhóm chức (tạp chất trong hỗn hợp phản ứng hay sản phẩm phụ của phản ứng) và tạo nên các nhóm cuối mạch không hoạt động. Đôi khi hợp chất một nhóm chức được đưa vào phản ứng nhằm điều chỉnh khối lượng phân tử của PEKN hoặc để tạo sản phẩm có những tính chất đặc biệt. Thí dụ như khi tổng hợp polymaleate chứa các nhóm chức caboxyl ở cuối mạch một phần bị “khóa” bằng ancol đơn chức như rượu butanol hoặc các loại ancol khác. Để khóa nhóm hydroxyl người ta sử dụng anhydride acetic hoặc acid methacrylic.

❖ Tổng hợp PEKN bằng phương pháp trùng ngưng không cân bằng và đồng trùng hợp

Trùng ngưng không cân bằng

Tổng hợp PEKN bằng phản ứng trùng ngưng không cân bằng trên bề mặt phân chia pha hai chất lỏng không trộn lẫn với nhau không phải là phương pháp truyền thống.

Một số PEKN được tổng hợp trên cơ sở cloanhydride của acid fumaric [47]:



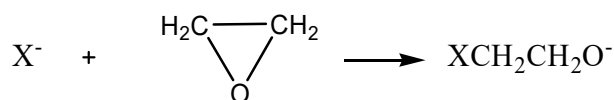
Ưu điểm của trùng ngưng không cân bằng là quá trình xảy ra với tốc độ rất cao (chỉ trong vài phút) ở nhiệt độ thấp $0 \div 40^\circ\text{C}$ không nhạy cảm với các tạp chất và tỷ lệ đương lượng các chất tham gia phản ứng và có thể sử dụng để tổng hợp PEKN có khối lượng phân tử cao. Tuy nhiên do giá thành của cloanhydride cao, độ bền nước của nó kém và lượng muối tạo thành sau phản ứng lớn, cũng như phải hoàn lưu một

lượng lớn dung môi nên phương pháp này không được ứng dụng ở quy mô công nghiệp.

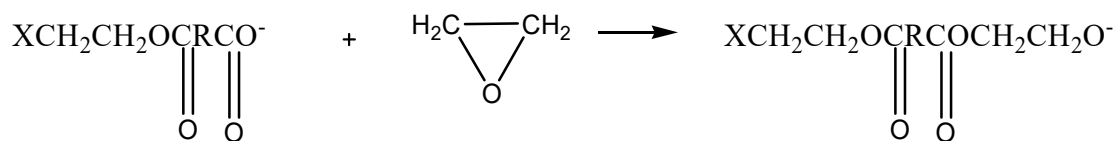
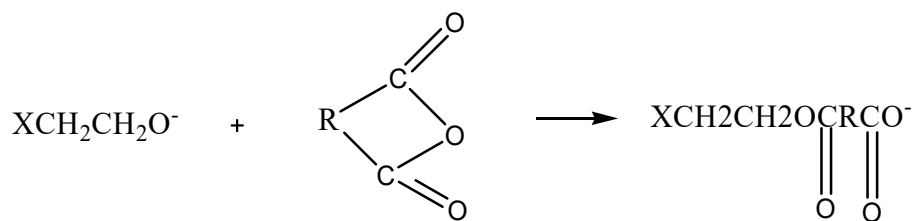
Đồng trùng hợp anhydride của các acid không no với oxit aliphatic

Đây là phương pháp tổng hợp PEKN có triển vọng. Nó dựa trên cơ sở tương tác của anhydride của acid không no lưỡng chức với α - ankylen oxide. Phản ứng xảy ra với tốc độ cao ở nhiệt độ phòng hoặc ở nhiệt độ nâng cao ($30 \div 150$ °C) không thoát ra sản phẩm phụ và có thể nhận được sản phẩm có khối lượng phân tử cao. Phản ứng giữa anhydride và α - oxide xảy ra theo cơ chế trùng hợp anion và có thể biểu diễn theo sơ đồ sau [40]:

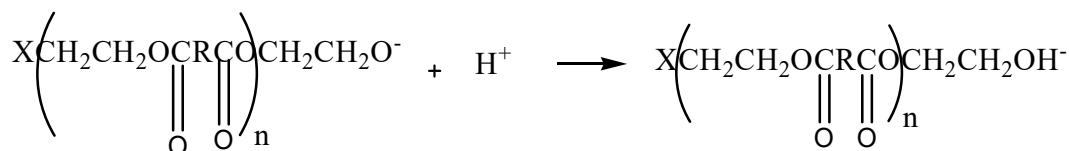
Khởi mào:



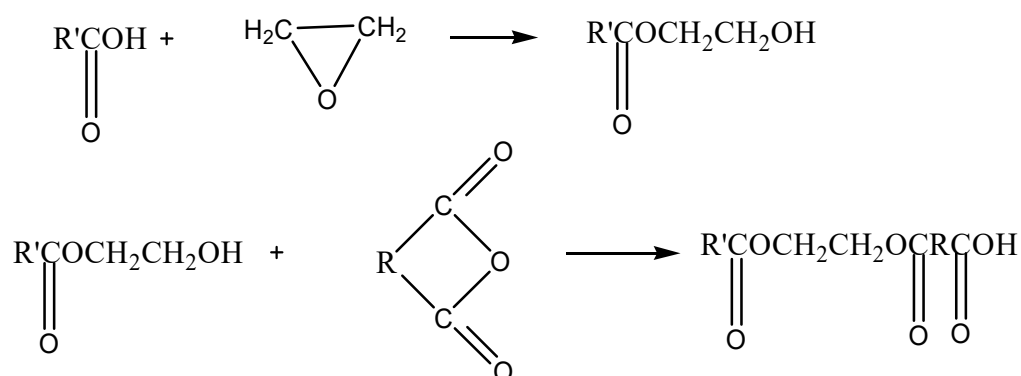
Phát triển mạch:



Đứt mạch:



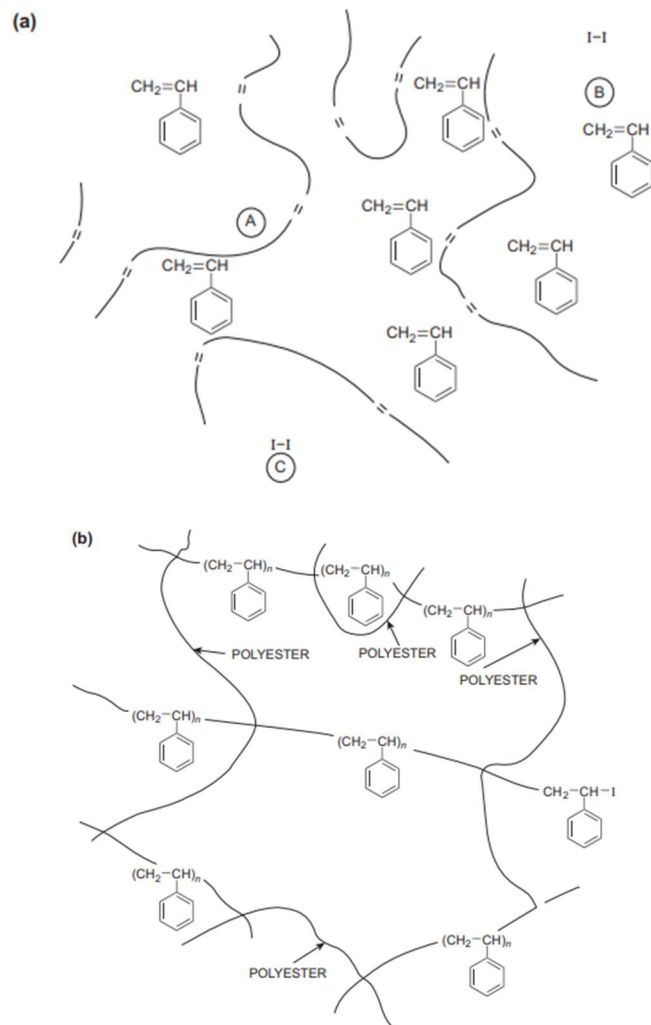
Khi không có chất kích hoạt (acid, rượu, nước...) phản ứng xảy ra theo cơ chế từng bậc giống như phản ứng kết hợp:



Phương pháp này được sử dụng để tổng hợp PEKN trên cơ sở maleic anhydride, đôi khi kết hợp với các anhydride khác (thường là phthalic anhydride) và với các loại oxide khác nhau như ethylene oxide, propylene, cyclohexene, epichlorhydrin...

1.2.4. Quá trình khâu mạch nhựa polyester không no

Phản ứng đóng rắn xảy ra giữa các liên kết đôi của acid không no trong PEKN (maleate hoặc fumarate) và liên kết đôi của styrene theo cơ chế gốc tự do. Phản ứng đồng trùng hợp bắt đầu bằng việc phân hủy các chất xúc tác peroxide để giải phóng gốc tự do. Sau đó, các phân tử PEKN liên kết với styrene thông qua gốc tự do để tạo thành cấu trúc mạng không gian ba chiều [48]. Phản ứng khâu mạch thông thường diễn ra ở nhiệt độ phòng nhờ sự kết hợp hệ xúc tác methyl-ethyl ketone peroxide (MEKP) và xúc tiến cobalt naphthenate [49]. Trong suốt quá trình khâu mạch, các liên kết vinylene, styrene-styrene, polyester-vinylene-polyester-vinylene có thể được hình thành. Mạch polystyrene gắn vào vị trí không no trong mạch polyester kéo dài đến vị trí không no của mạch polyester bên cạnh, hay hiểu cách khác là liên kết các mạch polyester với nhau. Mỗi liên kết ngang được tạo thành từ 2 - 3 phân tử styrene và tỷ lệ liên kết đôi trong polyester với styrene thường là 2/3 [35]. Mức độ khâu mạch (mật độ liên kết ngang) và chiều dài mạch polystyrene là hai yếu tố ảnh hưởng trực tiếp đến tính chất nhựa sau đóng rắn. Hình 1.8 mô tả cấu trúc nhựa PEKN trước và sau khi đóng rắn.



Hình 1.8. (a) Cấu trúc nhựa PEKN trước khi đóng rắn (A) phân tử polyester không no, (B) dung môi styrene, (C) chất xúc tác;
(b) Cấu trúc nhựa PEKN sau khi đóng rắn

1.2.5. Tác nhân khâu mạch

Hệ chất đóng rắn nhựa PEKN bao gồm hai thành phần: Chất xúc tác (khởi mào phản ứng) và chất xúc tiến (tăng tốc phản ứng). Khi không có chất xúc tiến, nhựa PEKN chỉ có thể đóng rắn ở nhiệt độ cao, tuy nhiên khi có mặt chất xúc tiến, phản ứng khâu mạch có thể xảy ra ngay tại nhiệt độ thường. Chất xúc tác có bản chất là các peroxide, thông dụng nhất là methyl ethyl ketone peroxide (MEKP) cho đóng rắn nguội và benzoyl peroxide (BP) cho đóng rắn nóng [23]. Các chất xúc tiến điển hình được liệt kê trong Bảng 1.4, trong đó cobalt naphthenate và dimethylaniline thường được sử dụng hơn. Việc trộn trực tiếp chất xúc tác và xúc tiến có thể gây nổ do đó vì

lý do an toàn, người ta thường trộn chất xúc tiến vào nhựa PEKN trước, sau đó mới pha chất xúc tác vào hỗn hợp. Thời gian đóng rắn có thể được điều chỉnh bằng cách thay đổi hàm lượng xúc tiến mà không điều chỉnh hàm lượng xúc tác.

Bảng 1.3. Các chất xúc tác thường dùng để đóng rắn nhựa PEKN [23]

Chất xúc tác	Nhiệt độ phân hủy, °C	Đặc điểm
Benzoyl peroxide	70	Đóng rắn nóng
Cyclohexanone peroxide	90	Gel chậm, tốc độ đóng rắn nhanh
Methyl ethyl ketone peroxide	80	Hoạt tính trung bình, gel nhanh, tốc độ đóng rắn vừa phải
Acetyl acetone peroxide	65	Hoạt tính cao
Tertiary butyl peroctoate	70	Đóng rắn nóng
Tertiary butyl perbenzoate	90	Đóng rắn nóng

Bảng 1.4. Các chất xúc tiến dùng trong đóng rắn nhựa PEKN [23]

Chất xúc tiến	Dung môi	Ứng dụng
Cobalt naphthenate	Styrene	Khuôn sợi thủy tinh
Cobalt octoate	Dimethyl phthalate	Đá nhân tạo
Vanadium napthenate	Styrene	Khuôn sợi thủy tinh
Dimethyl aniline	Styrene	Đóng rắn nhựa có chất độn

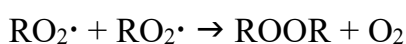
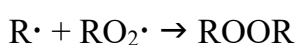
1.3. Hiện tượng lão hóa ở nhựa polyester không no

Hiện tượng lão hóa (hoặc suy thoái) ở nhựa polyester là hiện tượng nhựa sau khi đóng rắn chất lượng của nó sẽ giảm dần do bị biến đổi cấu trúc hóa học bởi các tác động bên ngoài. Việc ứng dụng rộng rãi nhựa PEKN trong nhiều lĩnh vực từ bồn chứa, thùng chứa, đường ống đến tàu thuyền hay bể bơi ngoài trời đặt ra yêu cầu phải hiểu rõ về tính ổn định của loại vật liệu này khi có tác động từ các yếu tố môi trường (nhiệt độ, oxy, nước, hóa chất, ánh sáng,...).

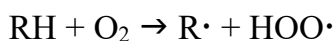
1.3.1. Cơ chế gây lão hóa ở nhựa polyester không no

Nhìn chung, quá trình lão hóa của nhựa PEKN dưới sự tác động đồng thời của tia UV, nhiệt và oxy xảy ra theo hai hướng như sau [50]:

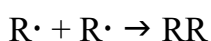
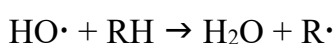
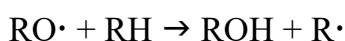
- Phản ứng quang hóa theo cơ chế gốc tự do



- Phản ứng oxy hóa theo cơ chế chuỗi gốc



Nếu nồng độ ROOH vượt quá mức nhất định, nó sẽ phân hủy tạo ra gốc tự do mới, gọi là phản ứng bất cân xứng gốc:



1.3.2. Các tác nhân gây lão hóa thường gặp

Quá trình thủy phân là một trong những tác nhân chính gây suy giảm tính chất cho nhựa PEKN [51]. Trước tiên, nước sẽ thẩm thấu qua bề mặt vào bên trong vật liệu gây hiện tượng tăng khối lượng và trương nở polymer. Sau đó, phân tử nước phản ứng với glycol hoặc acid tự do bên trong phân tử nhựa, phá vỡ cấu trúc không gian hình thành khi đóng rắn và dẫn đến hiện tượng nứt cho nhựa.

Quá trình lão hóa do nhiệt xảy ra theo cơ chế gốc trên mạch chính. Ở nhiệt độ cao ($>200\text{ }^{\circ}\text{C}$), quá trình phân hủy nhiệt phá vỡ cấu trúc polymer sinh ra các gốc tự do. Trong khi đó, ở nhiệt độ thấp ($<150\text{ }^{\circ}\text{C}$), sản phẩm chủ yếu là hydroperoxide [52].

Quá trình quang hóa xảy ra ở nhựa PEKN trong các phản ứng chuyển hóa fumarate thành maleate, phản ứng dimer hóa phân hủy maleate và phản ứng phân tách ester [53].

1.4. Tình hình nghiên cứu, ứng dụng nhựa polyester không no

1.4.1. Tình hình nghiên cứu nhựa PEKN trên thế giới

Trên thế giới, các nghiên cứu cơ bản chủ yếu tập trung vào thay đổi thành phần nguyên liệu ban đầu cũng như tỷ lệ hỗn hợp nguyên liệu với mục đích nâng cao chất lượng cho nhựa PEKN phù hợp với từng ứng dụng cụ thể như: tàu thủy, bồn chứa, đá ốp lát, ống dẫn,... Việc biến tính nhựa bằng cách thay đổi thành phần và tỷ lệ nguyên liệu ban đầu có ưu điểm là dễ dàng thực hiện, đem lại hiệu quả cao, chi phí thấp, khả năng ứng dụng cao. Do đó, đây đang là lĩnh vực ngày càng thu hút được nhiều nhà khoa học tham gia nghiên cứu và phát triển.

Avella và cộng sự [4] đã tổng hợp nhựa từ các loại anhydride khác nhau như: hexahydrophthalic (HHPA), methyl-hexahydrophthalic (MHHPA), endomethylenetetrahydrophthalic(nadic), methyl-endomethylenetetrahydrophthalic (Me-nadic) và thu được nhựa biến tính có tính chất cơ lý tốt hơn nhựa ban đầu từ 10-30% khi sử dụng HHPA, Me-HHPA và nadic. Ở một nghiên cứu khác, Benny Cherian và đồng nghiệp [43] đã kết hợp đồng thời nhiều glycol và acid để tối ưu các tính chất của nhựa thu được. Kết quả cho thấy, hầu hết các tính chất của nhựa đều đạt tối đa ở tỷ lệ maleic anhydride/phtalic anhydride là 60/40. Cùng với đó, tỷ lệ tối ưu của propylene glycol, ethylene glycol và diethylene glycol trong công thức lần lượt là 50%, 30%, 20%. Tác giả Abdeen Ahamad và cộng sự [13] đã sử dụng phtalic anhydride và maleic anhydride ở nhiều tỉ lệ khác nhau kết hợp với propylene glycol để thu được resin có tính chất tốt nhất khi tỉ lệ maleic anhydride từ 60-70%. Rajarshi N Patel [54] đã chỉ ra rằng sử dụng adipic acid thay cho một phần phtalic anhydride trong thành phần nhựa polyester không no có thể làm tăng tính đàn hồi cho nhựa.

1.4.2. Tình hình nghiên cứu nhựa PEKN tại Việt Nam

Tại Việt Nam cũng đã có một số công trình nghiên cứu về nhựa PEKN như: Năm 2020 nghiên cứu của nhóm tác giả Hồ Xuân Năng [7] đã thành công đưa methylhexahydro phthalic anhydride (MHHPA) vào thành phần nhựa polyester không no (PEKN) nhằm tăng khả năng chịu UV cho sản phẩm. Mẫu nhựa thay thế 100% phthalic anhydride bằng methylhexahydrophthalic anhydride (MHHPA) sau 1000 giờ chiếu xạ UV có độ biến màu ΔE^* giảm 66,27% so với mẫu không biến tính dùng 100% phthalic anhydride. Ở một nghiên cứu khác, nhóm nghiên cứu của tác giả Hồ Xuân Năng đã thiết lập chương trình nhiệt độ tổng hợp nhựa PEKN với nhiệt độ tối đa của phản ứng trùng ngưng ở 200 °C, đồng thời khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ glycol/anhydride đến tính chất nhựa [55]. Qua đó các tác giả kết luận chương trình nhiệt độ tổng hợp nhựa gồm 5 giai đoạn nâng nhiệt từng bậc đến 200 °C có độ ổn định cao, nhựa nhận được đạt các yêu cầu về chỉ tiêu chất lượng. Tổng tỷ lệ mol của nhóm glycol : nhóm anhydride acid là 1,1:1,0 cho sản phẩm nhựa có các thông số kỹ thuật tốt nhất. Tác giả Nguyễn Anh Sơn và cộng sự đã sử dụng e-GO làm nguyên liệu tổng hợp nhựa PEKN và cho kết quả mẫu sử dụng 0,2% khối lượng e-GO tăng được tất cả tính chất khảo sát. Theo đó, khi sử dụng 0,2% khối lượng e-GO, nhựa biến tính có độ bền uốn tăng 32,2%, độ bền kéo tăng 27,7% và khả năng chịu UV của nhựa biến tính tốt hơn nhựa nền lên đến hơn 96% [6]. Năm 2021, tác giả Phạm Thanh Nhựt tại Trường Đại học Nha Trang đã đánh giá độ bền tấm đáy tàu cá vỏ composite từ nhựa polyester không no và sợi thủy tinh để đưa ra phương pháp tính toán độ bền tấm vỏ tàu nhằm đảm bảo tính an toàn, giải quyết bài toán thiết kế kết cấu thân tàu [56]. Nhóm tác giả Nguyễn Thị Mỹ Linh và Phạm Thị Hồng Phượng đã khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dung dịch polyester không no đến tính chất của vật liệu composite có thành phần từ xơ da thuộc [57]. Kết quả thu được mẫu composite sử dụng 60% PEKN, 1% methyl ethyl ketone peroxide (MEKP), 7% xơ da có tính chất cơ học tốt nhất với độ bền kéo 79,91 MPa, độ giãn dài 5,32%, độ bền va đập Izod 1,70 KJ/m² và độ bền nén 77,30 kPa.

Có thể thấy rằng, các kết quả nghiên cứu về biến tính nhựa PEKN theo hướng tổ hợp nhiều loại nguyên liệu trong thành phần ban đầu còn hạn chế, chưa đề cập một cách hệ thống và đầy đủ các tính chất của nhựa như: thông số kỹ thuật nhựa lỏng, tính chất cơ lý, khả năng chịu tia UV,...Do đó, việc nghiên cứu biến tính nhựa trên cơ sở kết hợp vật liệu chịu tia UV (MHHPA, HHPA) và vật liệu gia tăng tính chất cơ lý (AD) nhằm thu được sản phẩm mang đầy đủ ưu điểm của hai loại vật liệu cũng như đánh giá tính chất toàn diện cho nhựa là rất cần thiết.

CHƯƠNG 2: HÓA CHẤT VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất

Nhóm glycol

1,2-Propylene glycol (PG): Chất lỏng trong suốt không màu, nhiệt độ sôi 188 °C, độ tinh khiết 99,9%, Dow Chemical pacific.

Nhóm anhydride/acid

Maleic anhydride (AM): Chất rắn, màu trắng, độ tinh khiết 99,5%; nhiệt độ nóng chảy 52,8 °C, nhiệt độ sôi 199,9 °C, Shanghai zhanyun chemical Co., Ltd.

Phthalic anhydride (AP): Chất rắn, màu trắng, độ tinh khiết 99,85%; nhiệt độ nóng chảy 131,8 °C; nhiệt độ sôi 281 °C, Henan GP chemical Co., Ltd.

Adipic acid (AD): Chất rắn, màu trắng, độ tinh khiết 99,85%; nhiệt độ nóng chảy 152 °C; nhiệt độ sôi 337,5 °C, Rainbow Chemical Industry Co., Ltd.

Methylhexahydrophthalic anhydride (MHHPA): Là chất lỏng, trong suốt; có độ tinh khiết khoảng 99,5%; khối lượng riêng $\rho = 1,15 \text{ g/cm}^3$; nhiệt độ sôi 254 °C; nhiệt độ nóng chảy -32 °C; Henan GP chemical Co., Ltd..

Tetrahydrophthalic anhydride (THPA): Là chất rắn, màu trắng; có độ tinh khiết khoảng 99,5%; khối lượng riêng $\rho = 1,17 \text{ g/cm}^3$; nhiệt độ sôi 307 °C; nhiệt độ nóng chảy 62 °C; Nan Ya Plastic.

Nhóm phụ gia và hóa chất khác

Hydroquinone (HQ): 99,5%; Mainchem, Đài Loan.

Styrene monomer (SM): 99,5%, Shell Chemicall, Singapore.

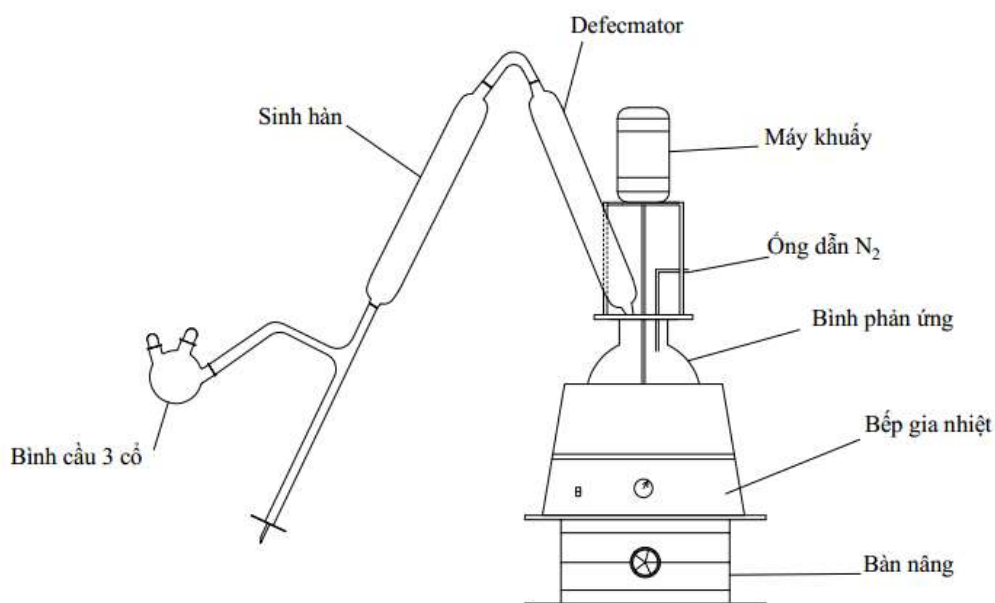
Chất xúc tác: tert-Butyl Peroxybenzoate 80%; hàm lượng oxi hoạt động 6,5%, AkzoNobel.

Chất xúc tiến: Coban (II) 2-ethylhexanoate, AkzoNobel.

3- (Trimethoxysilyl) propyl methacrylate, 99,5%, Evonik.

2.2. Phương pháp tổng hợp nhựa polyester không no

Nhựa PEKN được tổng hợp trong bình cầu dung tích 1000 ml, các thiết bị và cách lắp đặt hệ thống thí nghiệm được mô tả trong Hình 2.1.



Hình 2.1. Sơ đồ hệ thống tổng hợp nhựa PEKN trong phòng thí nghiệm

Hệ thống thiết bị thí nghiệm tổng hợp nhựa bao gồm: Bình phản ứng, bếp gia nhiệt, máy khuấy, defecmator, sinh hàn, bình cầu 3 cổ và bàn nâng. Bình phản ứng được làm bằng thủy tinh chịu nhiệt, có dạng hình cầu dung tích 1000 ml, có 4 cổ để kết nối với các bộ phận của hệ thống. Bình cầu là phần quan trọng nhất của hệ thống, có tác dụng chứa hỗn hợp phản ứng và là nơi xảy ra quá trình ester hóa. Máy khuấy gồm động cơ khuấy, trục khuấy và cánh khuấy dùng để đảo trộn liên tục hỗn hợp trong quá trình phản ứng, đảm bảo phản ứng hóa học diễn ra đồng nhất tại mọi điểm trong bình phản ứng. Defecmator là một ống sinh hàn thẳng, bên trong có chứa các hạt đệm bằng sứ nhằm tăng hiệu quả trao đổi nhiệt. Vai trò của defecmator nhằm tách sản phẩm phụ và hạn chế glycol thất thoát do bay hơi trong quá trình phản ứng. Sinh hàn có tác dụng ngưng tụ nước sinh ra trong phản ứng trùng ngưng, tách sản phẩm phụ giúp quá trình ester hóa diễn ra triệt để. Bình cầu 3 cổ dùng để chứa dịch ngưng tụ phục vụ việc đánh giá thông số trong quá trình phản ứng. Ống dẫn nito cung cấp khí nito tinh khiết duy trì môi trường trơ cho hỗn hợp phản ứng. Bàn nâng và bếp gia nhiệt dùng để điều chỉnh nhiệt độ hỗn hợp trong quá trình phản ứng.

Quy trình tổng hợp:

Giai đoạn 1: Nạp các glycol, anhydride đồng thời vào bình phản ứng và nâng nhiệt độ hỗn hợp lên 100 °C để đồng nhất nguyên liệu

Giai đoạn 2: Nâng từ từ nhiệt độ từ 100 °C lên 220 °C, trong khoảng thời gian 8 giờ với tốc độ gia nhiệt là 0,25 °C / phút. Nhiệt độ defecmator được giữ trong khoảng 100-105 °C để hơi nước thoát ra và glycol được hồi lưu lại bình phản ứng.

Giai đoạn 3: Duy trì nhiệt độ bình phản ứng ở 220 °C trong 2 giờ để phản ứng đồng phân hóa và ester hóa xảy ra triệt để. Kết thúc quá trình duy trì nhiệt chỉ số acid của hỗn hợp có giá trị nhỏ hơn 30 mgKOH/g

Giai đoạn 4: Làm mát hỗn hợp phản ứng xuống 130 °C, bổ sung hydroquinone theo khối lượng trong Bảng 2.4 sau đó pha loãng sản phẩm bằng styrene monomer với tỷ lệ styrene trong khoảng 30-32% khối lượng.

2.3. Phương pháp xác định các chỉ tiêu kỹ thuật của nhựa PEKN dạng lỏng

2.3.1. Phương pháp xác định chỉ số acid

Chỉ số acid của nhựa PEKN thu được khi kết thúc quá trình duy trì nhiệt được xác định theo tiêu chuẩn BS EN ISO 2114:2000 như sau:

Bước 1: Pha KOH trong nước cất để thu được dung dịch có nồng độ 0,1 N. Chuẩn độ lại dung dịch KOH vừa pha bằng 10 ml dung dịch chuẩn HCl 0,1 N với chất chỉ thị phenolphthalein hết V ml KOH. Hệ số điều chỉnh k của dung dịch KOH được tính theo công thức 2.1.

$$k = \frac{C_{HCl} \times V_{HCl}}{V_{KOH}} \times 10 \quad (2.1)$$

Trong đó: k là hệ số điều chỉnh dung dịch KOH đúng 0,1 N

C_{HCl} là nồng độ đương lượng dung dịch HCl chuẩn, N

V_{HCl} là thể tích dung dịch HCl đã dùng, ml

V_{KOH} là thể tích dung dịch KOH đã tiêu tốn, ml

Bước 2: Cân khối lượng mẫu nhựa PEKN cần chuẩn độ vào bình tam giác, chính xác đến 1 mg.

Bước 3: Hòa tan hoàn toàn mẫu cần chuẩn độ bằng 10 ml aceton phân tích.

Bước 4: Nhỏ từ từ dung dịch KOH pha ở bước 1 vào mẫu nhựa PEKN đã hòa tan trong acetone có sẵn 2-3 giọt chỉ thị bromothymol blue. Lắc đều bình tam giác cho đến khi hỗn hợp chuyển từ màu vàng sang màu xanh lục bền trong 30 giây. Thể tích KOH tiêu tốn là x ml. Chỉ số acid C_A của nhựa PEKN tính theo công thức 2.2.

$$C_A = \frac{5,6 \times x \times k}{m} \quad (2.2)$$

Trong đó: 5,6 là lượng KOH cần thiết để trung hòa một nhóm carboxyl, g
 x : Thể tích của dung dịch KOH đã sử dụng, ml
 k : Hệ số điều chỉnh của dung dịch KOH.
 m : Khối lượng mẫu chuẩn độ, g

2.3.2. Phương pháp xác định chỉ số màu sắc theo đơn vị Hazen

Phương pháp xác định chỉ số màu được thực hiện theo tiêu chuẩn ASTM D 1209 trên máy đo màu BYK LCM - IV, xuất xứ Đức. Thang màu Hazen dao động từ 0 đến 500 với giá trị thấp nhất là “0” tương đương nước cất. Giá trị 500 trên thang có nghĩa là nước có màu vàng rõ rệt. Màu sắc của chất lỏng kỹ thuật thường được phân loại theo thang màu APHA/Hazen/Pt-Co.

2.3.3. Phương pháp xác định tỷ trọng lỏng

Áp dụng tiêu chuẩn ASTM D1475-13 để xác định tỷ trọng lỏng của nhựa PEKN. Quy trình được tóm tắt như sau:

Bước 1: Cân khối lượng cốc chuyên dụng (thể tích chính xác 100 ml) trên cân phân tích chính xác đến 1 mg.

Bước 2: Đổ đầy mẫu nhựa cần đo tỷ trọng vào cốc. Đậy nắp cốc để nhựa thừa thoát ra qua lỗ thoát tràn ở nắp cốc. Lau sạch phần nhựa thừa bằng giấy khô.

Bước 3: Đưa nhiệt độ cốc đo và mẫu nhựa trong cốc về nhiệt độ cần xác định tỷ trọng.

Bước 4: Cân lại khối lượng cốc sau khi điều nhiệt và ghi lại khối lượng. Tỷ trọng mẫu nhựa PEKN được tính theo công thức 2.3.

$$D_m = (W - w)/V \quad (2.3)$$

Trong đó: D_m là tỷ trọng của nhựa, g/mL

W là khối lượng cốc khi chứa đầy nhựa, g

W là khối lượng cốc rỗng, g

V là thể tích cốc đo tỷ trọng, mL

2.3.4. Phương pháp xác định độ nhớt

Xác định độ nhớt của nhựa PEKN dựa theo tiêu chuẩn ASTM D1824-16 trên máy đo độ nhớt của hãng Brookfield model LVDVE, Hoa Kỳ với trình tự thực hiện như sau:

Bước 1: Điều nhiệt mẫu nhựa cần đo về nhiệt độ cần xác định độ nhớt.

Bước 2: Chọn trục quay số 63 để đo độ nhớt.

Bước 2: Đưa trục quay vào mẫu theo một góc để làm ướt trục. Rút trục quay và gắn vào động cơ đo độ nhớt.

Bước 3: Hạ thấp dần trục quay vào cốc chứa mẫu đo độ nhớt đến vạch định mức trên trục sao cho trục quay nằm giữa cốc đo và không có bọt khí trong cốc.

Bước 4: Bắt đầu quay trục ở tốc độ 100 vòng/phút trong 2 phút.

Bước 5: Ghi lại giá trị độ nhớt và nhiệt độ mẫu.

2.3.5. Phương pháp xác định hàm lượng styrene

Phương pháp xác định hàm lượng styrene được thực hiện theo tiêu chuẩn ADTM 1259-06.

Bước 1: Sử dụng quy trình sau với các tờ giấy bạc 150 x 300 mm và các khay 165 x 300 mm. Ngoài ra, có thể sử dụng hai tờ giấy bạc 150 x 150 mm (6 x 6 inch) theo cách tương tự với các khay 165 x 165 mm. Khi xử lý giấy bạc, tránh làm nhăn hoặc nhàu các tờ giấy cho đến sau khi mẫu thử đã được làm khô. Các tấm có thể được cuộn lại để thuận tiện cho việc xử lý và cân ban đầu, nhưng phải được giữ phẳng trong suốt quá trình ép và sấy khô.

Bước 2: Cân giấy bạc chính xác đến 0,1 mg. Mở và đặt một nửa tờ giấy bạc, với mặt sáng bóng hướng lên trên, trên tấm kính 180 x 180 mm. Nếu cần thiết, lăn mịn bằng con lăn kim loại. Bằng thiết bị cân, cân các mẫu thử khác nhau từ 0,9 đến 1,1 g dung dịch nhựa, chính xác đến 0,1 mg. Đặt mẫu thử vào giữa khu vực của giấy bạc bao phủ tấm kính. Đặt nửa giấy bạc còn lại lên trên. Đặt tấm thủy tinh thứ hai lên

tấm giấy bạc, đặt tấm kính ở giữa tấm giấy bạc và ấn xuống đủ để mẫu trải đều thành một màng mỏng, có đường kính khoảng 75 mm. Áp suất phải được tạo ra phụ thuộc vào độ nhớt của mẫu. Trong trường hợp mẫu có độ nhớt thấp vượt ra ngoài mép của giấy bạc, hãy lặp lại phép xác định, để vài phút cho một phần dung môi bay hơi khỏi mẫu đã cân trước khi đập và ép mẫu.

Bước 3: Sau khi ép, mở giấy bạc hết chiều dài và đặt vào khay giấy bạc. Đặt khay vào lò đối lưu trọng lực hoặc lò thông gió cưỡng bức ở $105 \pm 2^\circ\text{C}$ trong 30 phút

Bước 4: Lấy khay ra khỏi lò rồi cẩn thận gỡ tờ giấy bạc ra khỏi khay. Trả các bề mặt giấy bạc đã khô về vị trí mặt đối mặt. Trong khi giấy bạc vẫn còn ẩm, gấp các cạnh lại với nhau để bọc hoàn toàn lớp màng khô. Cân ngay, chính xác đến 0,1 mg.

Tính % thành phần PEKN, C, như sau:

$$C = [(A - B) \times 100]/S \quad (2.4)$$

Trong đó: A = trọng lượng của giấy bạc cộng với chất rắn khô, g,

B = trọng lượng của giấy bạc, g,

S = khối lượng mẫu lấy, g.

2.3.6. Phương pháp xác định biến đổi nhiệt độ của quá trình đóng rắn của nhựa PEKN

Nhựa PEKN được đóng rắn theo phương pháp đóng rắn nóng với 1,0%KL chất xúc tác Tert-Butylperoxybenzoate và 0,01%KL chất xúc tiến cobalt octoate ở nhiệt độ 80°C trong 45 phút [58].

Phương pháp xác định biến thiên nhiệt độ theo thời gian đóng rắn: Quá trình biến thiên nhiệt độ theo thời gian phản ứng của hệ nhựa nền PEKN được xác định bằng thiết bị ghi nhiệt Testo, Genlab, Anh theo tiêu chuẩn EN 584-00.

2.4. Phương pháp xác định tính chất cơ lý của vật liệu

Để xác định tính chất cơ học, các mẫu nhựa được đóng rắn trong khuôn bằng thép không gỉ ở 110°C với 1% xúc tác TBPB và 0,01% octoate Cobalt với khoảng thời gian là 30 phút. Mẫu được để ổn định trong khoảng 7 ngày.

2.4.1. Phương pháp xác định độ bền kéo, module kéo

Độ bền kéo được xác định theo tiêu chuẩn ISO 527-1993.

Mẫu đo độ bền kéo đứt có dạng hình mác chèo có kích thước: Chiều dài: 150 mm, chiều rộng: 10 mm, chiều dày: 4 mm, đường kính góc lượn: 20 - 25 mm, chiều rộng khoảng làm việc (gauge length): 10 mm, vận tốc kéo 2 mm/phút.

Độ bền kéo đứt được tính theo công thức:

$$\delta_k = \frac{F}{A} \text{ (MPa)} \quad (2.5)$$

Trong đó:

δ_k : Độ bền kéo đứt (Mpa)

F: Lực tác dụng (N)

A: Tiết diện ngang của mẫu (mm²)

2.4.2. Phương pháp xác định độ bền uốn, module uốn

Mẫu đo bền uốn có hộp hình chữ nhật có kích thước như sau: Chiều dài: 65 mm, chiều rộng: 10 mm, chiều dày: 4 mm, vận tốc uốn 2 mm/phút

Độ bền uốn của mẫu được tính theo công thức:

$$\sigma_u = \frac{3FL}{2bh^2} \text{ (MPa)} \quad (2.6)$$

Trong đó : σ_u - độ bền giới hạn khi uốn (MPa)

F - tải trọng phá hủy mẫu (N)

b - chiều rộng của mẫu (mm)

h - chiều dày của mẫu (m)

2.4.3. Phương pháp xác định độ bền va đập Izod

Độ bền và đập Izod được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D4812: 1999 trên máy Tinius Olsen model 92T, hãng Tinius Olsen, Hoa Kỳ.

2.5. Phương pháp phân tích phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR)

Phương pháp phân tích phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR): Cấu trúc hóa học của nhựa PEKN được xác định trên thiết bị phân tích phổ hồng ngoại Spectrum Two, Hãng Perkin Elmer, Hoa Kỳ, tại tần số sóng từ 4000 đến 450 cm⁻¹.

2.6. Phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA)

Phương pháp TGA được thực hiện trên máy TG1600 Setagram, Pháp theo chế độ bất đẳng nhiệt (nhiệt độ tăng từ nhiệt độ phòng đến 900 °C với vận tốc 10 °C/phút), lưu lượng không khí 2,5 l/h. Sử dụng chén platin dung tích 10 ml.

2.7. Phương pháp xác định khả năng chịu thời tiết của vật liệu

Phương pháp đánh giá khả năng chịu thời tiết và tia bức xạ tử ngoại được thực hiện theo tiêu chuẩn: ASTM G154-06: 2006: Tiêu chuẩn hoạt động của thiết bị phát ánh sáng huỳnh quang đối với vật liệu phi kim phơi nhiễm tia tử ngoại, trên thiết bị đo khả năng chịu thời tiết UV Test, ATLAS, Hoa Kỳ với 4 chế độ mô phỏng thời tiết: Chiếu UV (bước sóng 313; 340; 351 nm), tạo hơi nóng ẩm; phun mưa; bóng tối.

Điều kiện thử nghiệm: Đèn chiếu UV340; bước sóng: 340 nm; năng lượng bức xạ: 0,89 W/m²/nm; chu kỳ thử: chu kỳ 1 (8h chiếu UV ở 60 ± 3 °C, 4h ngưng tụ ở 50 ± 3 °C).

2.8. Phương pháp xác định tính chất cách điện

Hằng số điện môi và hao tổn điện môi được đo trên thiết bị Agilent model E4980A và hệ điện cực 16451B dành cho chất điện môi dạng rắn. Phương pháp xác định tính chất dựa theo tiêu chuẩn ASTM D150, trong dải tần số từ 100 Hz đến 1 MHz, ở 25 °C, độ ẩm khoảng 60%. Điện thế đánh thủng (U_{max}) và độ lớn điện trường (E_{max}) được đo trên thiết bị Aii-70 (Nga), theo tiêu chuẩn ASTM D149, sử dụng nguồn điện xoay chiều có tần số 50 Hz với tốc độ tăng điện thế 1 kV/giây ở 25 °C và độ ẩm khoảng 60%.

CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tổng hợp và khảo sát tính chất của nhựa PEKN biến tính bằng adipic acid (AD)

Đã tiến hành biến tính nhựa PEKN bằng cách thay thế cấu tử AP bằng cấu tử AD ở các tỷ lệ mol khác nhau. Mẫu nhựa PEKN được tổng hợp bằng bình cầu thủy tinh 4 cổ dung tích 1000 ml trong môi trường khí trơ (N₂), thời gian phản ứng 10 giờ. Quy trình tổng hợp và sơ đồ nhiệt tổng hợp nhựa PEKN theo mục 2.2.

3.1.1. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol AD đến các thông số của quá trình tổng hợp nhựa PEKN

Tỷ lệ chi tiết các nguyên liệu được trình bày trong Bảng 3.1.

Bảng 3.1. Tỷ lệ mol các mẫu PEKN biến tính bằng AD

Mẫu	PG	AM	AP	AD
M0	1,20	0,40	0,60	0,00
M1	1,20	0,40	0,54	0,06
M2	1,20	0,40	0,51	0,09
M3	1,20	0,40	0,48	0,12
M4	1,20	0,40	0,45	0,15

Để đánh giá hiệu suất phản ứng trùng ngưng từ đó xác định khả năng tham gia phản ứng của AD, thông số chỉ số acid và khối lượng nước sinh ra trong quá trình tổng hợp (sản phẩm phụ) được theo dõi và cho kết quả trình bày ở Bảng 3.2.

Bảng 3.2. Thông số của quá trình tổng hợp nhựa PEKN biến tính bằng AD

Ký hiệu mẫu	Tỷ lệ AD thay thế, % mol	Chỉ số acid, mgKOH/g	Khối lượng nước ngưng, g
M0	0	28,42	58,62
M1	10	25,63	60,51
M2	15	24,27	63,33
M3	20	23,35	65,67
M4	25	22,12	72,25

Từ Bảng 3.2 có thể thấy, khi tăng dần tỷ lệ thay thế cấu tử AP bằng cấu tử AD lần lượt ở các tỷ lệ mol là: 0; 10; 15; 20 và 25% mol, chỉ số acid của mẫu nhựa PEKN thu được giảm từ 28,42 xuống 25,63; 24,27; 23,35 và 22,12 mg KOH/g nhựa ở cùng

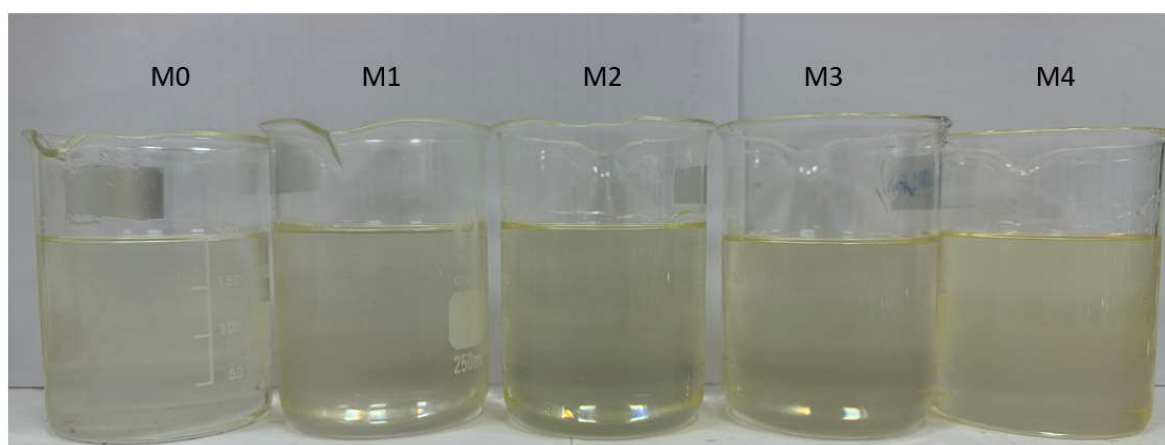
điều kiện thời gian phản ứng. Ngoài ra, khi tăng tỷ lệ cấu tử AD trong thành phần nguyên liệu, khối lượng sản phẩm phụ tăng từ 3 đến 24% so với mẫu không sử dụng AD ban đầu. Điều này được giải thích do trong phản ứng ester hóa tạo thành nhựa PEKN, mỗi phân tử AD chứa hai nhóm cacboxylic (-COOH) nên khi kết hợp với nhóm hydroxyl (-OH) sẽ sinh ra hai phân tử nước thay vì một phân tử ở trường hợp anhydride [59][60].

3.1.2. Thông số kỹ thuật nhựa và cấu trúc hóa học của nhựa PEKN dạng lỏng biến tính bằng AD

Tiến hành khảo sát ảnh hưởng của việc đưa phân tử AD vào cấu trúc nhựa đến thông số kỹ thuật sản phẩm nhận được sau tổng hợp, phương pháp đánh giá theo mục 2.3 Chương 2, kết quả thu được trình bày ở Bảng 3.3 và Hình 3.1:

Bảng 3.3. Thông số kỹ thuật của nhựa PEKN biến tính bằng AD

Chỉ tiêu kỹ thuật	M0	M1	M2	M3	M4
Tỷ trọng lỏng ở 23 °C, g/cm ³	1,137	1,133	1,134	1,128	1,124
Độ nhớt ở 25 °C, cP	619	505	465	392	365
Màu sắc, Hazen	80,7	85,8	90,3	96,9	103,0
Hàm lượng styren, %KL	31,86	31,52	31,06	30,80	30,50
Thời gian gel hóa, phút	7,20	10,25	11,50	13,33	14,45
Thời gian đóng rắn, phút	15,20	16,00	17,45	21,25	22,50
Nhiệt độ cực đại, °C	203,4	207,2	206,4	206,1	204,2
Số vết nứt	0	0	0	0	0



Hình 3.1. Màu sắc các mẫu nhựa PEKN lỏng biến tính bằng AD

Từ Bảng 3.3 nhận thấy, khi thay thế một phần cấu tử AP bằng cấu tử AD ở các tỷ lệ mol khác nhau thông số kỹ thuật của nhựa có sự biến đổi so với mẫu sử dụng 100% cấu tử AP trong công thức phối liệu, cụ thể:

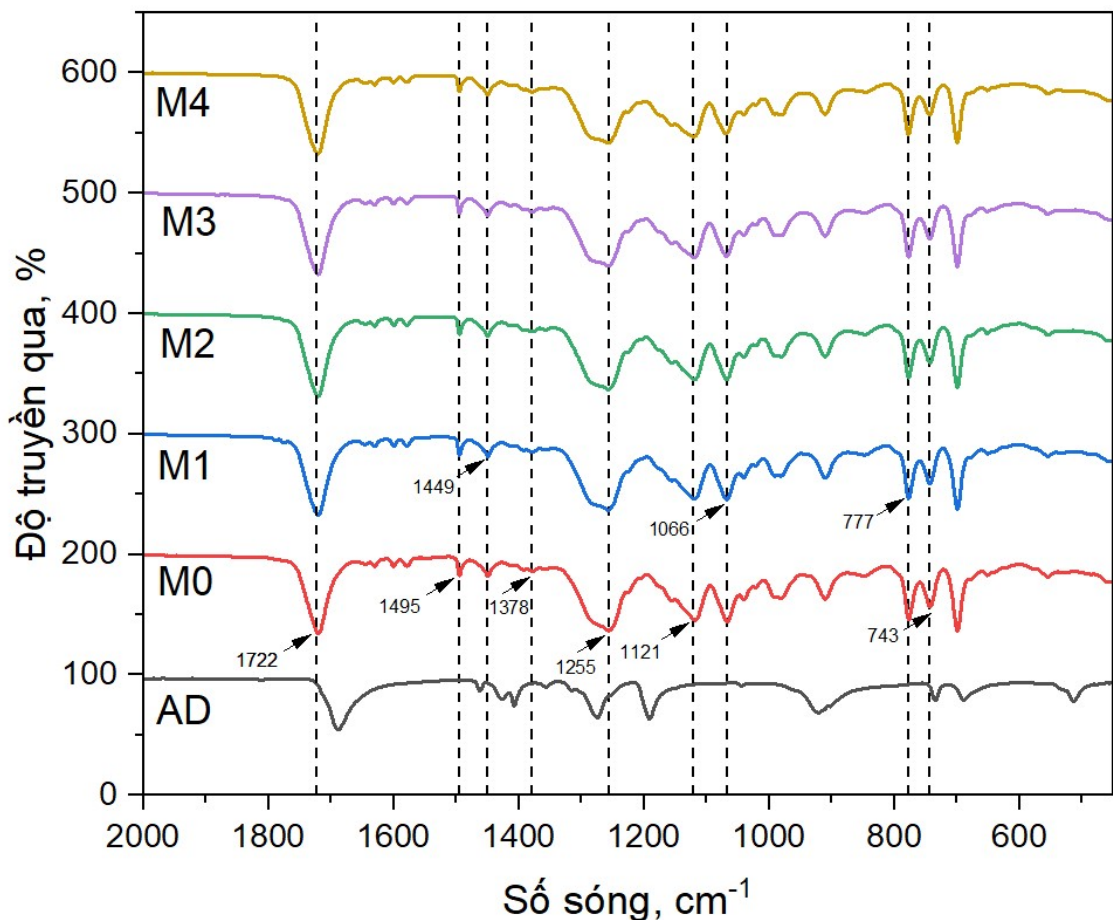
Tỷ trọng lỏng: Ở cùng 1 tỷ lệ nguyên liệu khi thay thế 0; 10; 15; 20; 25% cấu tử AP bằng AP tỷ trọng lỏng ở 23 °C của nhựa giảm dần từ 1,137 xuống 1,124 g/cm³.

Độ nhớt: Ở cùng một hàm lượng styrene khi thay thế 10 ÷ 25% mol cấu tử AP bằng AD độ nhớt của nhựa PEKN nhận được giảm 114 ÷ 254 cP, hàm lượng AD càng tăng độ nhớt của nhựa PEKN nhận được càng giảm mạnh.

Màu sắc: Khi biến tính cấu tử AP bằng AD màu sắc của nhựa PEKN nhận được có màu vàng sáng.

Thời gian đóng rắn: Khi biến tính cấu tử AP bằng AD đã làm tăng thời gian đóng rắn của nhựa PEKN. Ở tỷ lệ mol 10%, 15% thời gian đóng rắn tăng không đáng kể so với mẫu M0. Khi tăng tỷ lệ mol cấu tử AD lên 20%, 25% thời gian đóng rắn tăng 7 ÷ 8 phút so với mẫu M0.

Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) là một phương pháp phổ biến để xác định các liên kết trong vật liệu. Do đó, để xác định các liên kết trong các PEKN, tiến hành phân tích phổ FTIR của nhựa PEKN chế tạo được khi thay thế cấu tử AP bằng cấu tử AD ở các tỷ lệ mol khác nhau, kết quả thể hiện ở Hình 3.2.

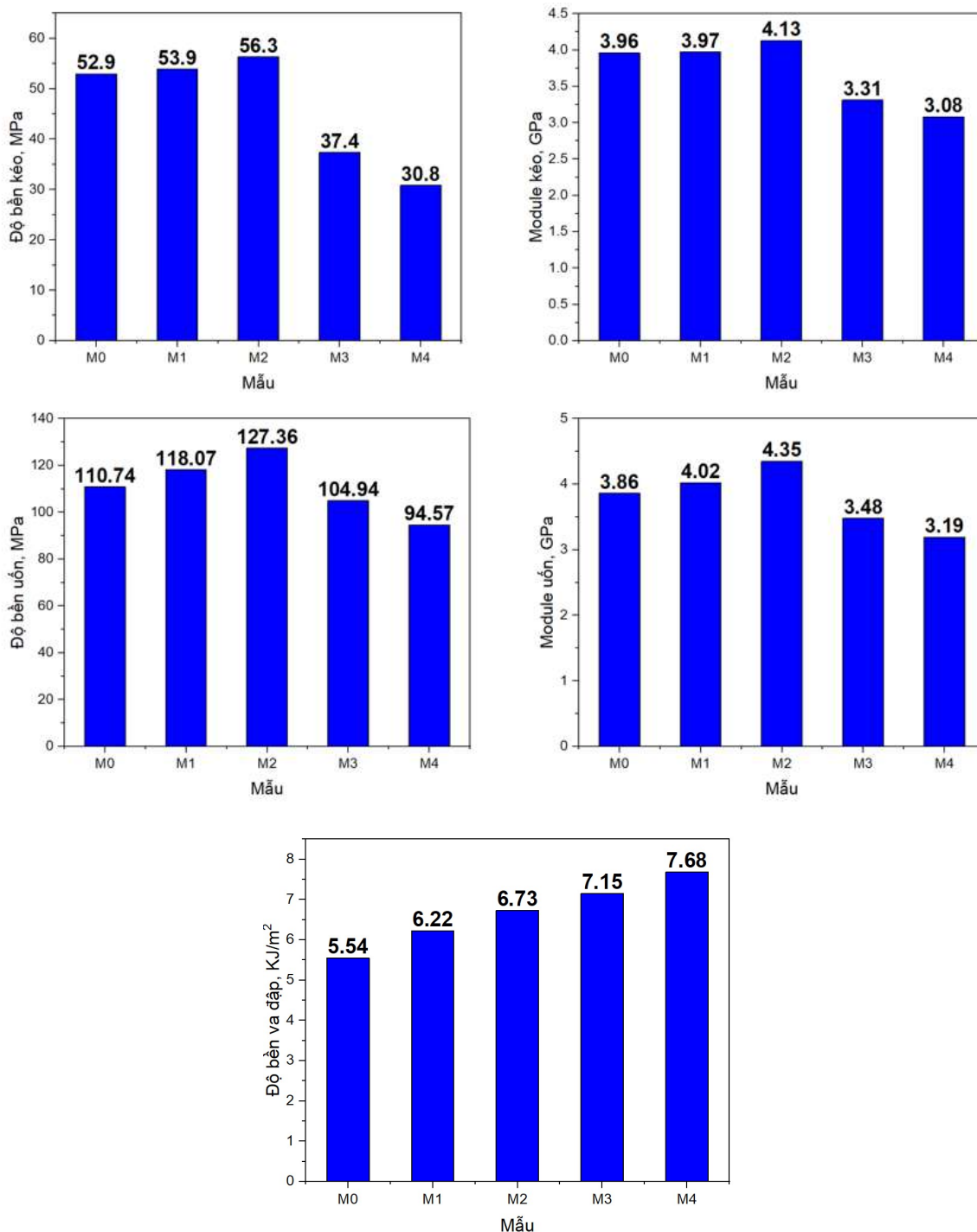


Hình 3.2. Phổ hồng ngoại FTIR của các mẫu PEKN biến tính bằng AD

Kết quả cho thấy các mẫu nhựa PEKN biến tính đều có đỉnh hấp thụ ở mức 743 cm^{-1} và 777 cm^{-1} được đại diện cho liên kết C-H bên ngoài vòng thơm của AP [61]. Đỉnh hấp thụ tại $1722,00\text{ cm}^{-1}$ khẳng định sự có mặt của liên kết không no α,β C=O trong liên kết ester [62]. Liên kết ankan $-\text{CH}_2$ của PG và AD được xác nhận bởi sự có mặt của đỉnh ở 1495 cm^{-1} và 1449 cm^{-1} [63], số sóng 1255 cm^{-1} , 1378 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C=C trong phân tử AM [64]. Ngoài ra, còn quan sát thấy đỉnh hấp thụ ở 1121 cm^{-1} , 1066 cm^{-1} của liên kết C-O [65]. Từ đó có thể kết luận cấu tử AD đã tham gia vào cấu trúc mạch phân tử nhựa PEKN.

3.1.3. Ảnh hưởng của tỷ lệ AD đến tính chất cơ lý của nhựa PEKN

Tính chất cơ lý của nhựa PEKN biến tính được khảo sát ở các tỷ lệ thay thế AD khác nhau. Trước tiên, các mẫu đo tính chất cơ lý được chế tạo theo phương pháp đã nêu ở mục 2.4. Sau khi để ổn định mẫu 7 ngày, tiến hành kiểm tra tính chất cơ lý của nhựa, kết quả thể hiện qua Hình 3.3 sau:



Hình 3.3. Tính chất cơ lý của các mẫu nhựa PEKN biến tính bằng AD (a) Độ bền kéo; (b) Module kéo; (c) Độ bền uốn; (d) Module uốn (e) Độ bền va đập

Từ Hình 3.3 nhận thấy, khi thay thế cấu tử AP bằng cấu tử AD ở tỷ lệ mol 10% và 15% đã làm tăng tính chất cơ học của nhựa PEKN thể hiện ở độ bền uốn và độ bền va đập. Ở tỷ lệ 15% mol AD độ bền kéo tăng 7,7%, độ bền uốn tăng 15%, độ bền va đập tăng 17,6% so với mẫu nhựa PEKN sử dụng 100% cấu tử AP (M0) trong công thức phối liệu. Sự có mặt của AD trong mạch chính nhựa PEKN làm tăng chiều dài mạch do AD có dạng mạch thẳng thay vì vòng thom như ở AP, từ đó gia tăng độ

đàn hồi, cải thiện tính chất cơ học cho nhựa [66]. Ngoài ra, việc một phần AD tạo liên kết ngang khi nhựa đóng rắn đóng vai trò như những "cánh tay mềm" khiến cấu trúc mạng hoàn thiện hơn tăng độ bền cho nhựa [67]. Khi tăng tiếp tỷ lệ mol AD lên 20% và 25% độ bền kéo của nhựa PEKN nhận được giảm 34 ÷ 46%, độ bền uốn giảm 18 ÷ 25% so với mẫu M2 và bền kéo của nhựa PEKN nhận được giảm 38 ÷ 42%, độ bền uốn giảm 5 ÷ 14% so với mẫu M0. Điều này được giải thích do cấu tử AP, đặc trưng bởi vòng thơm quyết định tính cứng và độ giòn của nhựa, bị acid mạch dài (ở nghiên cứu này là AD) thay thế quá nhiều dẫn tới suy cơ lý tính [68][69]. Tuy độ bền va đập ở tỷ lệ mol AD 20% và 25% tăng 6 ÷ 14% so với mẫu M2 nhưng để đảm bảo tính chất cơ học của nhựa PEKN nhận được sau khi tổng hợp đều tăng, lựa chọn tỷ lệ mol cấu tử AD thay thế là 15% cho hướng nghiên cứu tiếp theo.

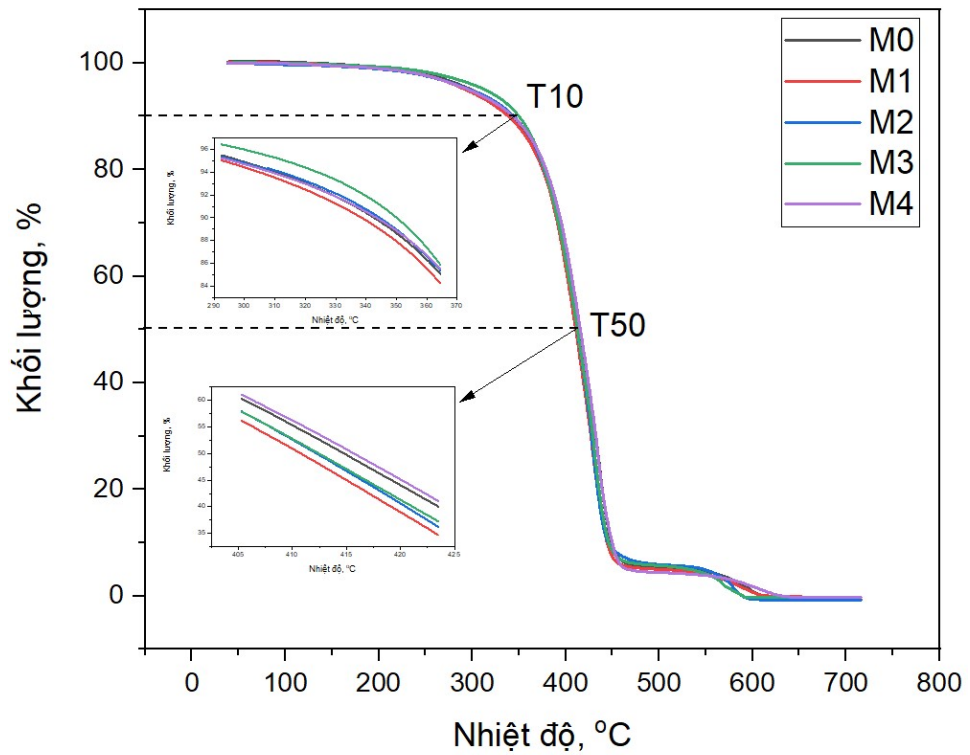
3.1.4. Ảnh hưởng của tỷ lệ AD đến độ bền nhiệt của nhựa PEKN

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của AD đến độ bền nhiệt của nhựa PEKN được thể hiện qua Hình 3.4, Hình 3.5 và Bảng 3.4.

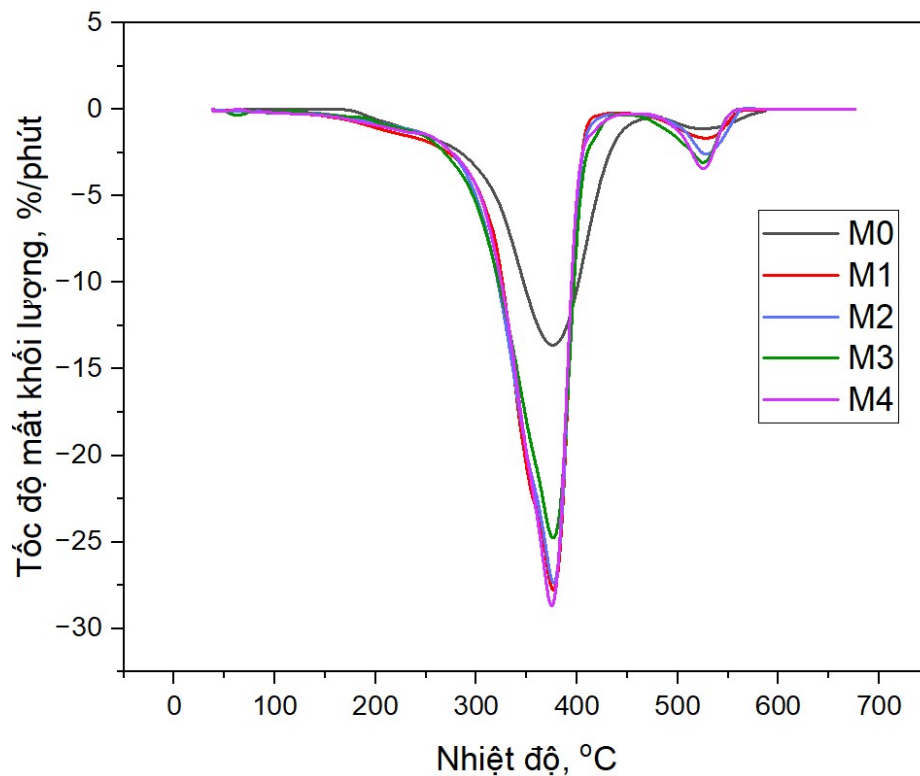
Bảng 3.4. Ảnh hưởng đến độ bền nhiệt của mẫu nhựa PEKN

Mẫu	Nhiệt độ, °C				Hàm lượng than ở 700 °C
	T10	T50	T ₁ đìnhh	T ₂ đìnhh	
M0	342,42	414,71	375,87	523,38	0
M1	338,33	410,67	376,43	528,33	0
M2	344,46	412,35	376,77	528,33	0
M3	349,90	412,35	376,43	525,26	0
M4	343,44	415,72	375,09	525,26	0

Trong đó: T_{10} – Nhiệt độ tại đó mà mẫu mất 10% khối lượng (là nhiệt độ mẫu bắt đầu phân hủy), T_{50} – Nhiệt độ tại đó mẫu mất 50% khối lượng, $T_{1\text{ đìnhh}}$ – Nhiệt độ tại đó tốc độ mất mát khối lượng tối đa ở giai đoạn 1, $T_{2\text{ đìnhh}}$ – Nhiệt độ tại đó tốc độ mất mát khối lượng tối đa ở giai đoạn 2.



Hình 3.4. Đường cong TGA của mẫu nhựa PEKN biến tính bằng AD



Hình 3.5. Đường cong DTG của mẫu nhựa PEKN biến tính bằng AD

Hình 3.4 và Hình 3.5 minh họa đường cong TGA và DTG của các mẫu PEKN cung cấp thông tin về độ ổn định nhiệt và các phản ứng xảy ra. Đường cong mẫu M0 cho thấy sự giảm trọng lượng dưới 200 °C do sự bay hơi ẩm và các chất phản ứng

không hoạt động của các mẫu. Có thể thấy, sự biến đổi hóa học của các mẫu PEKN xảy ra theo hai giai đoạn riêng biệt, thể hiện trên đường cong TGA. Như Yolanda Bautista và cộng sự [70] được trình bày trong công trình của họ, sự phân hủy của nhóm đầu tiên bắt đầu ở 200°C và tương đối nhanh từ 300 đến 450°C; tổng tổn thất khối lượng được xác định lớn hơn 90% khối lượng ban đầu. Đỉnh có thể được nhìn thấy với hình dạng không đối xứng, là kết quả của một số phản ứng. Giai đoạn thứ hai diễn ra ở nhiệt độ trên 450°C và chiếm phần khối lượng bị mất còn lại. Nó chỉ ra rằng quá trình phân hủy nhiệt với sự có mặt của oxy tạo ra các sản phẩm đốt cháy. Anderson và cộng sự [71] đã nghiên cứu quá trình nhiệt phân PEKN trong không khí và nhận thấy các sản phẩm chủ yếu có thể phân hủy được tạo ra bao gồm benzaldehyde, hydroxyesters không bão hòa, anhydride phthalic và các sản phẩm cháy như carbon dioxide, hydro và một ít khí methane. Learmonth và cộng sự [72] đề xuất rằng giai đoạn đầu tiên liên quan đến việc loại bỏ liên kết ngang styrene, có thể bằng cách peroxide hóa thành benzaldehyde. Sau đó, quá trình phân hủy các chuỗi polyester chính diễn ra tạo thành sản phẩm nhiệt phân. Từ hình 3.4 và bảng 3.3 cho thấy, nhiệt độ tại thời điểm mất 10% khối lượng và 50% khối lượng của mẫu PEKN biến tính bằng AD gần tương đương mẫu chưa biến tính M0. Cụ thể các mẫu nhựa PEKN có nhiệt độ bắt đầu phân hủy lần lượt là 342,42; 338,33; 344,46; 349,90; 343,44 tương ứng với các mẫu M0, M1, M2, M3 và M4. T_1 đỉnh và T_2 đỉnh của các mẫu nhựa PEKN cũng không có khác biệt lớn ở các mẫu PEKN biến tính bằng AD. Điều này chứng tỏ nhựa PEKN sử dụng AD không cải thiện được tính chất nhiệt.

3.1.5. Nhận xét chung

Trong nghiên cứu này, nhựa PEKN đã được biến tính thành công bằng phương pháp thay một phần AP bằng AD trong thành phần nguyên liệu ban đầu. Qua đó tác giả rút ra một số nhận xét như sau:

- Việc thay thế một phần AD bằng AP làm cho chỉ số acid giảm nhanh hơn và khối lượng nước ngưng tăng lên so với khi không có AD. Sau cùng một thời gian phản ứng 10 giờ, chỉ số acid của các tỷ lệ khi thay 0; 10; 15; 20; 25% AP bằng AD lần lượt là 28,42; 25,63; 24,27; 23,35; 22,12 mgKOH/g và tương ứng với các giá trị khối lượng nước thu được 58,62; 60,51; 63,33; 65,67; 72,25 g.

- Tính chất cơ lý của nhựa biến tính bằng AD đạt giá trị lớn nhất ở tỷ lệ biến tính 15% AD với độ bền kéo 56,3 MPa, module kéo 4,13 Gpa, độ bền uốn 127,36 Mpa, module uốn 4,35 GPa.

- Độ bền va đập có xu hướng tăng khi tăng dần tỷ lệ thay thế AP bằng AD và có giá trị là 5,54; 6,22; 6,73; 7,15; 7,68 KJ/m² tương ứng với các tỷ lệ AD 0; 10; 15; 20; 25%.

- Tính chất nhiệt của nhựa PEKN biến tính bằng AD chưa có sự khác biệt rõ rệt. Các mẫu nhựa PEKN có nhiệt độ bắt đầu phân hủy lần lượt là 342,42; 338,33; 344,46; 349,90; 343,44 °C tương ứng với các tỷ lệ AD 0; 10; 15; 20; 25%.

3.2. Tổng hợp và khảo sát tính chất của nhựa PEKN biến tính bằng tetrahydrophthalic anhydride (THPA)

Theo kết quả nghiên cứu ở mục 3.1, nhựa PEKN biến tính bằng AD đã cải thiện tính chất cơ lý, song tính chất nhiệt của sản phẩm vẫn chưa được tăng cường. Do đó, để đạt được mục tiêu nghiên cứu ban đầu, mục 3.2 sẽ tập trung tăng tính bền nhiệt cũng như nâng cao khả năng chịu bức xạ UV cho nhựa. Dựa theo các nghiên cứu trước đây, một số anhydride/acid có mạch vòng no hoặc thế một phần vòng thơm như tetrahydrophthalic anhydride, hexahydrophthalic anhydride, 2,5-furandicarboxylic acid [69], [73] có thể giải quyết vấn đề này do các liên kết bão hòa trong mạch vòng thường bền nhiệt hơn liên kết đôi của nhân thơm [74]. Trên cơ sở đó, nghiên cứu sẽ lựa chọn THPA để khảo sát và biến tính nhựa PEKN.

3.2.1. Ảnh hưởng của hàm lượng THPA đến thông số của quá trình tổng hợp nhựa PEKN

Nhựa PEKN biến tính bằng THPA với tỷ lệ mol thay thế AP lần lượt là 15; 25; 50; 75% được tổng hợp trong bình cầu 4 cổ dung tích 1000 ml ở môi trường khí trơ (N₂). Phương pháp tổng hợp nhựa PEKN được trình bày ở mục 2.2. Tỷ lệ chi tiết các nguyên liệu được trình bày trong Bảng 3.5. Ảnh hưởng của cấu tử THPA đến quá trình tổng hợp nhựa PEKN thể hiện qua Bảng 3.6.

Bảng 3.5. Tỷ lệ mol các mẫu PEKN biến tính bằng THPA

Mẫu	PG	AM	AP	THPA
M0	1,20	0,40	0,60	0,00
M5	1,20	0,40	0,51	0,09
M6	1,20	0,40	0,45	0,15
M7	1,20	0,40	0,30	0,30
M8	1,20	0,40	0,15	0,45

Bảng 3.6. Thông số của quá trình tổng hợp nhựa PEKN biến tính bằng THPA

Ký hiệu mẫu	Tỷ lệ THPA thay thế, % mol	Chỉ số acid, mgKOH/g	Khối lượng nước ngưng, g
M0	0	28,42	58,62
M5	15	27,05	60,93
M6	25	28,12	59,84
M7	50	29,34	58,70
M8	75	28,00	60,11

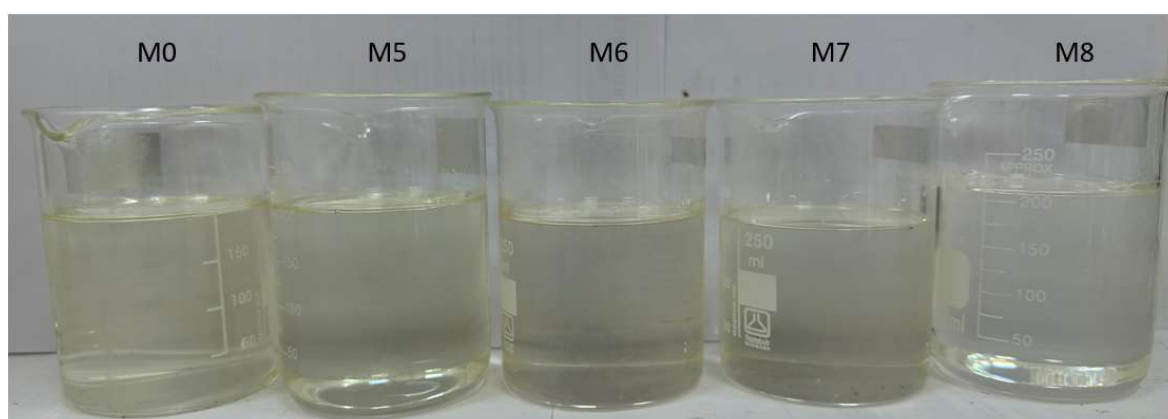
Từ Bảng 3.6 nhận thấy, chỉ số acid và khối lượng nước ngưng thay đổi không đáng kể khi tăng hàm lượng THPA thay thế. Chỉ số acid của các mẫu nhựa tổng hợp M0, M5, M6, M7, M8 lần lượt là 28,42; 27,05; 28,12; 29,34 và 28,00 mg KOH/g. Khối lượng nước ngưng thu được sau 10 giờ phản ứng theo thứ tự tỷ lệ thay thế 0; 15; 25; 50; 75% là 58,62; 60,93; 58,84; 58,70 và 60,11 g. Chỉ số acid giảm, khối lượng nước ngưng không biến đổi nhiều do cấu trúc phân tử THPA tương đồng với AP nên phản ứng ester hóa hình thành liên kết -ROOR'- không bị ảnh hưởng [75].

3.2.2. Ảnh hưởng của hàm lượng THPA đến thông số kỹ thuật và cấu trúc hóa học của nhựa PEKN dạng lỏng

Đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ THPA đến các thông số kỹ thuật của nhựa PEKN nhận được. Kết quả đạt được thể hiện qua Bảng 3.7 và Hình 3.6:

Bảng 3.7. Thông số kỹ thuật của nhựa PEKN biến tính bằng THPA

Chỉ tiêu kỹ thuật	M0	M5	M6	M7	M8
Tỷ trọng lỏng ở 23 °C, g/cm ³	1,137	1,138	1,139	1,141	1,143
Độ nhớt ở 25 °C, cP	619	625	630	633	638
Màu sắc Hazen, APHA	80,7	80,8	75,6	75,0	70,2
Hàm lượng styrene, %KL	31,86	32,03	31,95	32,06	31,64
Thời gian gel hóa, phút	7,20	7,02	7,76	7,53	7,13
Thời gian đóng rắn, phút	15,20	15,11	15,32	15,41	15,02
Nhiệt độ cực đại, °C	203,4	215,7	208,7	203,2	216,0
Số vết nứt	0	1	0	0	1



Hình 3.6. Màu sắc của nhựa PEKN sau tổng hợp khi biến tính bằng THPA

Dựa vào kết quả thu được có thể thấy việc thay thế THPA vào thành phần AP trong công thức phối liệu không làm ảnh hưởng nhiều đến thông số kỹ thuật so với nhựa không biến tính, cụ thể như sau:

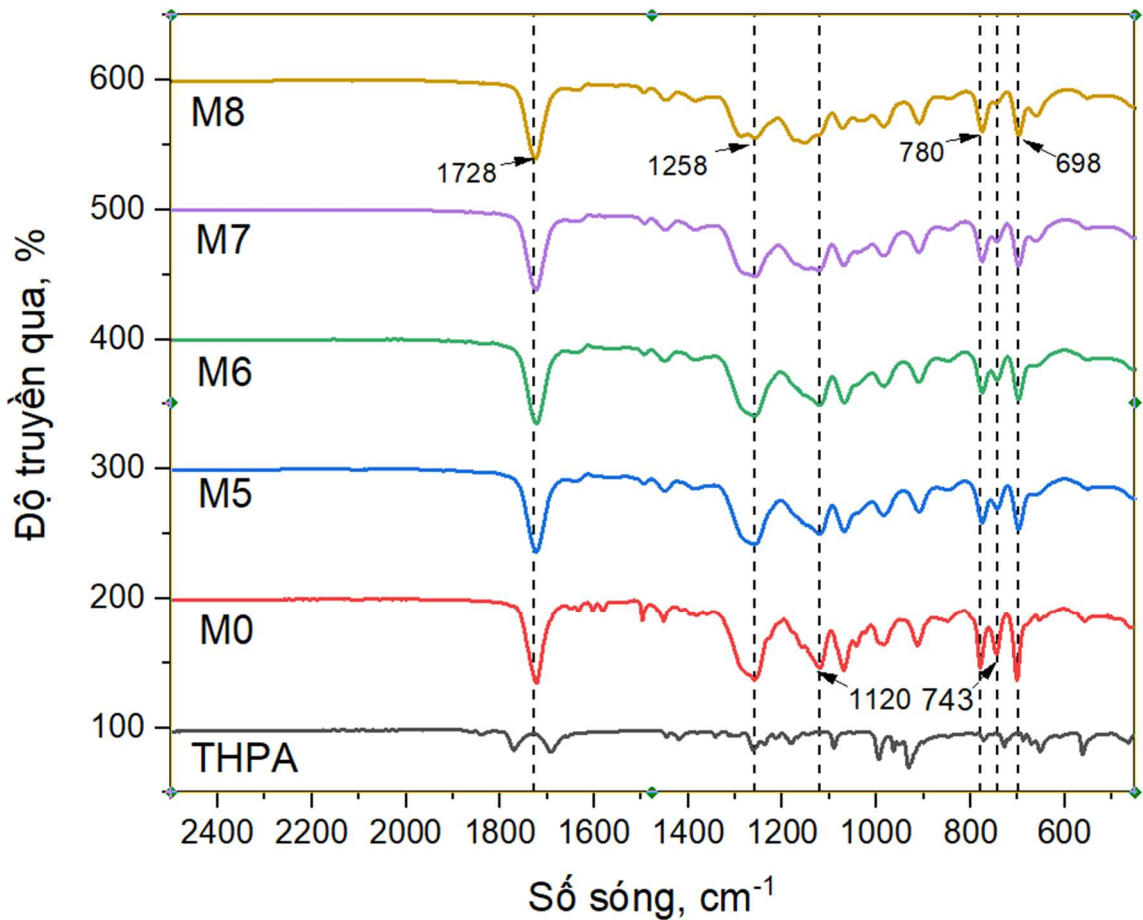
- Tỷ trọng lỏng: Khi tăng tỷ lệ thay thế THPA từ 15; 25; 50; 75% tỷ trọng lỏng của nhựa tăng tương ứng 1,138; 1,139; 1,141; 1,143 g/cm³ do khối lượng phân tử của THPA (152 đ.v.C) nặng hơn AP (148 đ.v.C).

- Độ nhớt: Với cùng hàm lượng dung môi styrene, độ nhớt ở 23 °C của các mẫu M5, M6, M7, M8 không chênh lệch đáng kể so với mẫu M0 và có giá trị lần lượt là 625; 630; 633; 638 cP.

- Màu sắc: Nhựa biến tính bằng THPA đều có màu vàng sáng, chỉ số màu tương đương mẫu trắng.

- Thời gian đóng rắn: Khi biến tính cấu tử AP bằng THPA không làm thay đổi thời gian đóng rắn của nhựa PEKN. Thời gian đóng rắn của nhựa biến tính dao động từ 15,02 phút (75%) đến 15,41 phút (50%) và tương đương mẫu không biến tính.

Phân tích phổ hồng ngoại của các mẫu nhựa biến tính ở các tỷ lệ mol THPA kết quả thu được thể hiện qua Hình 3.7.

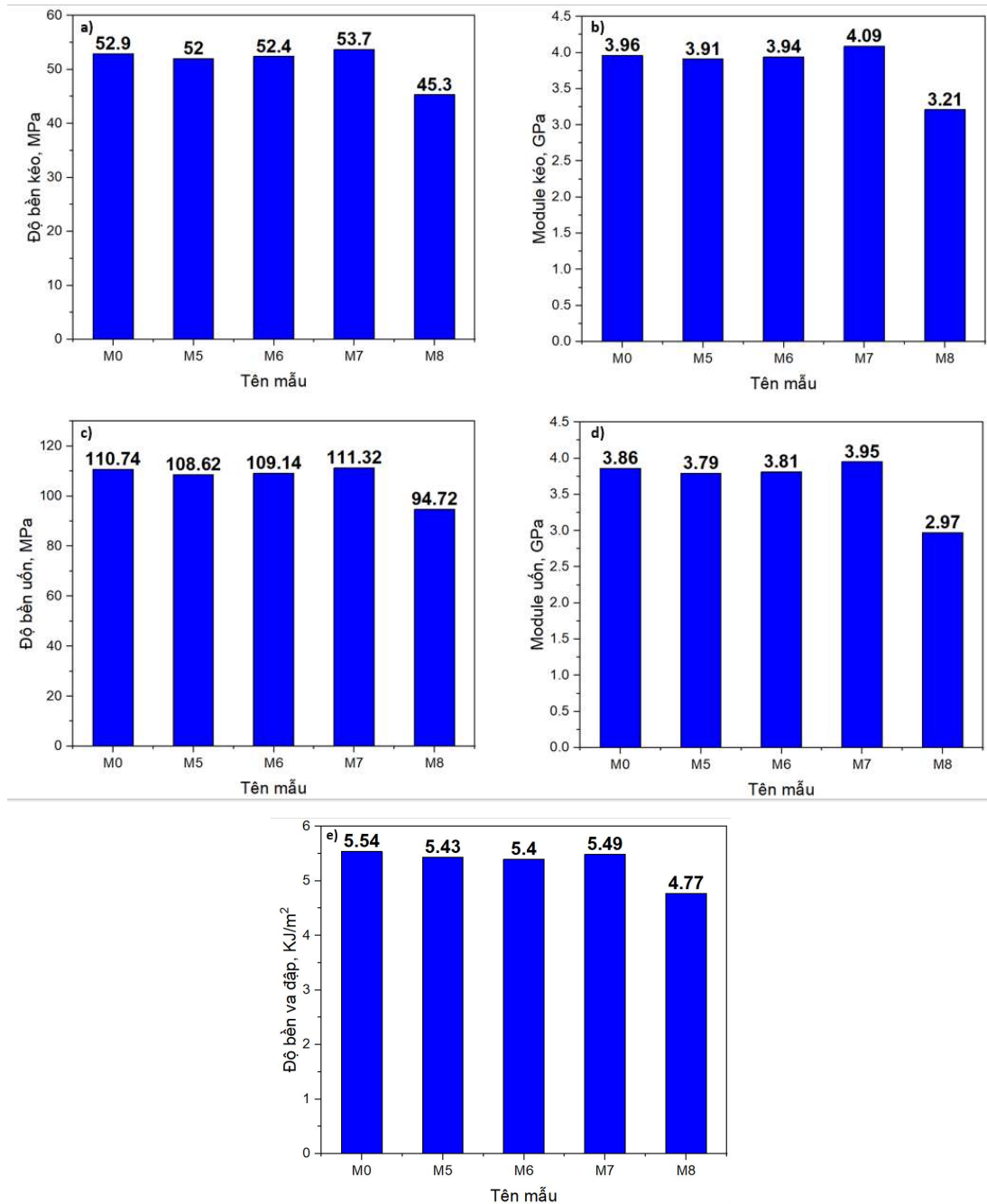


Hình 3.7. Phổ hồng ngoại của mẫu nhựa PEKN biến tính và không biến tính bằng THPA ở các tỷ lệ mol khác nhau

Cấu trúc hóa học của mẫu M0 và nhựa biến tính bằng THPA có thể quan sát được qua Hình 3.7. Sự hấp thụ mạnh mẽ ở số sóng 1728 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết carbonyl (C=O) trong nhóm ester của nhựa PEKN [76]. Dao động ở tần số 1258 cm^{-1} và 1120 cm^{-1} đã chứng tỏ có sự hình thành liên kết C-O-C trong phản ứng ester hóa [77], [78]. Thêm vào đó, việc không quan sát thấy đỉnh hấp thụ tại tần số 1756 cm^{-1} đặc trưng cho cấu trúc maleic anhydride và ortho-phthalic anhydride càng khẳng định rõ ràng sự hình thành sản phẩm polyester không no sau quá trình tổng hợp [79]. Ở tần số 780 cm^{-1} và 698 cm^{-1} đều xuất hiện đỉnh hấp thụ với tất cả các mẫu nhựa PEKN cho thấy có sự thế vị trí meta trong vòng thơm đặc trưng cho nhóm ester phthalate [80]. Đỉnh đặc trưng tại 743 cm^{-1} gây ra bởi dao động của liên kết C-H trong nhân thơm [81] có sự suy giảm cường độ khi tăng dần tỷ lệ thay thế AP bằng THPA chứng tỏ việc biến tính đã thành công.

3.2.3. Ảnh hưởng của hàm lượng THPA đến tính chất cơ lý của nhựa PEKN

Đã tiến hành chế tạo mẫu để xác định các tính chất cơ lý của nhựa PEKN tổng hợp được khi biến tính bằng cấu tử THPA với các tỷ lệ khác nhau. Mẫu nhựa PEKN sau khi tổng hợp được đóng rắn bằng chất xúc tiến cobalt 0,01%KL; chất xúc tác trigonox 93 (TBPB): 1%KL, ở nhiệt độ 110 °C trong khuôn tạo mẫu. Các mẫu sau khi chế tạo để ổn định trong 07 ngày sau đó tiến hành kiểm tra các tính chất cơ lý. Kết quả thu được thể hiện ở Hình 3.8.

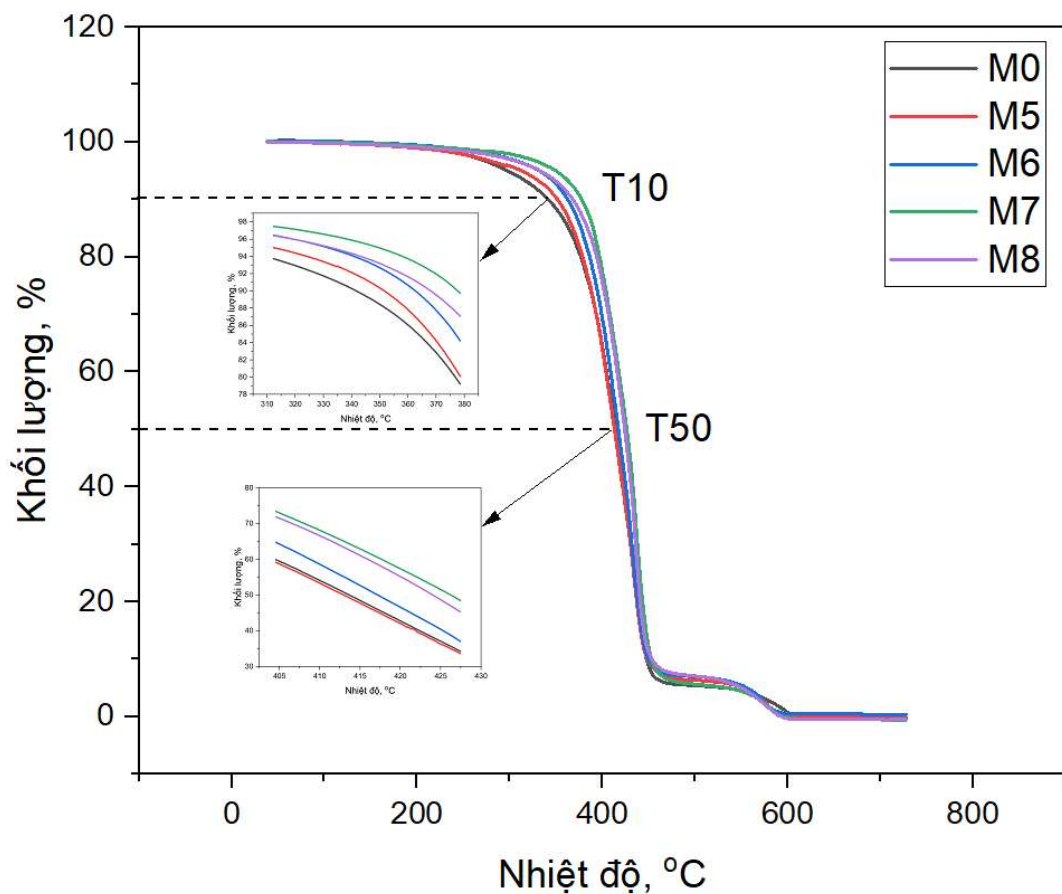


Hình 3.8. Tính chất cơ lý của các mẫu nhựa PEKN biến tính bằng THPA (a) Độ bền kéo; (b) Module kéo; (c) Độ bền uốn; (d) Module uốn (e) Độ bền va đập

Từ Hình 3.8 nhận thấy, tính chất cơ lý của các mẫu M5, M6, M7 biến đổi không đáng kể. Cụ thể ở mẫu M5, độ bền kéo của nhựa biến tính giảm 1,7%, độ bền uốn giảm 1,9%, độ bền va đập giảm 2,0% so với mẫu M0. Mẫu M6 có độ bền kéo giảm 0,9%, độ bền uốn giảm 1,4%, độ bền va đập giảm 2,5% so với M0. Tuy nhiên, mẫu ở tỷ lệ thay thế 50% (M7) độ bền uốn đạt 111,32 MPa, độ bền kéo đạt 53,7 Mpa tăng lần lượt 1,5 và 0,5% so với mẫu nhựa không biến tính. Tiếp tục thay thế THPA ở tỷ lệ 75%, tính chất cơ lý của nhựa giảm mạnh, độ bền kéo giảm 14,3%, độ bền uốn giảm 14,5%, độ bền va đập giảm 14,0%. Sự suy giảm tính chất cơ lý khi sử dụng lượng lớn THPA có thể do hai nguyên nhân chính: i) Cấu trúc mạch vòng no trong phân tử THPA đóng góp ít hơn trong việc tạo độ bền cơ lý cho vật liệu so với mạch vòng thơm [69]; ii) Trong quá trình phản ứng một số phân tử THPA bị phân hủy phá vỡ cấu trúc mạch vòng dẫn tới không đem lại hiệu quả độ bền như mong muốn [82].

3.2.4. Ảnh hưởng của hàm lượng THPA đến tính chất nhiệt của nhựa PEKN

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của THPA đến độ bền nhiệt của nhựa PEKN được thể hiện qua Hình 3.9; 3.10 và Bảng 3.6.

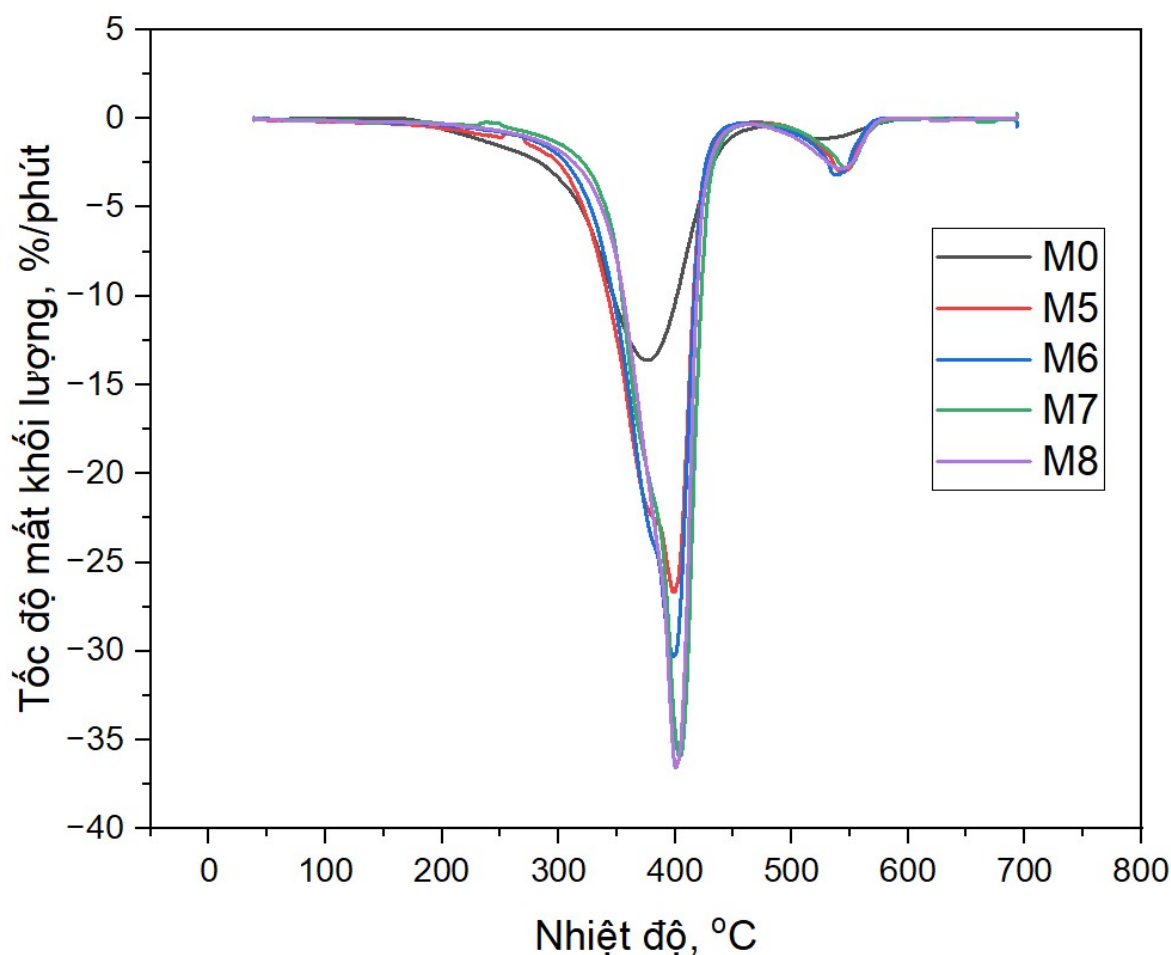


Hình 3.9. Đường cong TGA của nhựa PEKN biến tính bằng THPA ở các tỷ lệ mol khác nhau

Bảng 3.8. So sánh độ bền nhiệt của nhựa PEKN biến tính bằng THPA ở các tỷ lệ mol khác nhau

Mẫu	Nhiệt độ, °C				Hàm lượng than ở 700 °C
	T10	T50	T ₁ đỉnh	T ₂ đỉnh	
M0	342,42	414,71	375,87	523,38	0
M5	351,28	412,96	399,25	541,73	0
M6	362,37	417,33	398,91	538,97	0
M7	377,43	426,42	403,96	545,52	0
M8	368,06	424,06	400,59	541,73	0

Trong đó: T₁₀ – Nhiệt độ tại đó mẫu mất 10% khối lượng (là nhiệt độ mẫu bắt đầu phân hủy), T₅₀ – Nhiệt độ tại đó mẫu mất 50% khối lượng, T₁ đỉnh – Nhiệt độ tại đó tốc độ mất mát khối lượng tối đa ở giai đoạn 1, T₂ đỉnh – Nhiệt độ tại đó tốc độ mất mát khối lượng tối đa ở giai đoạn 2.

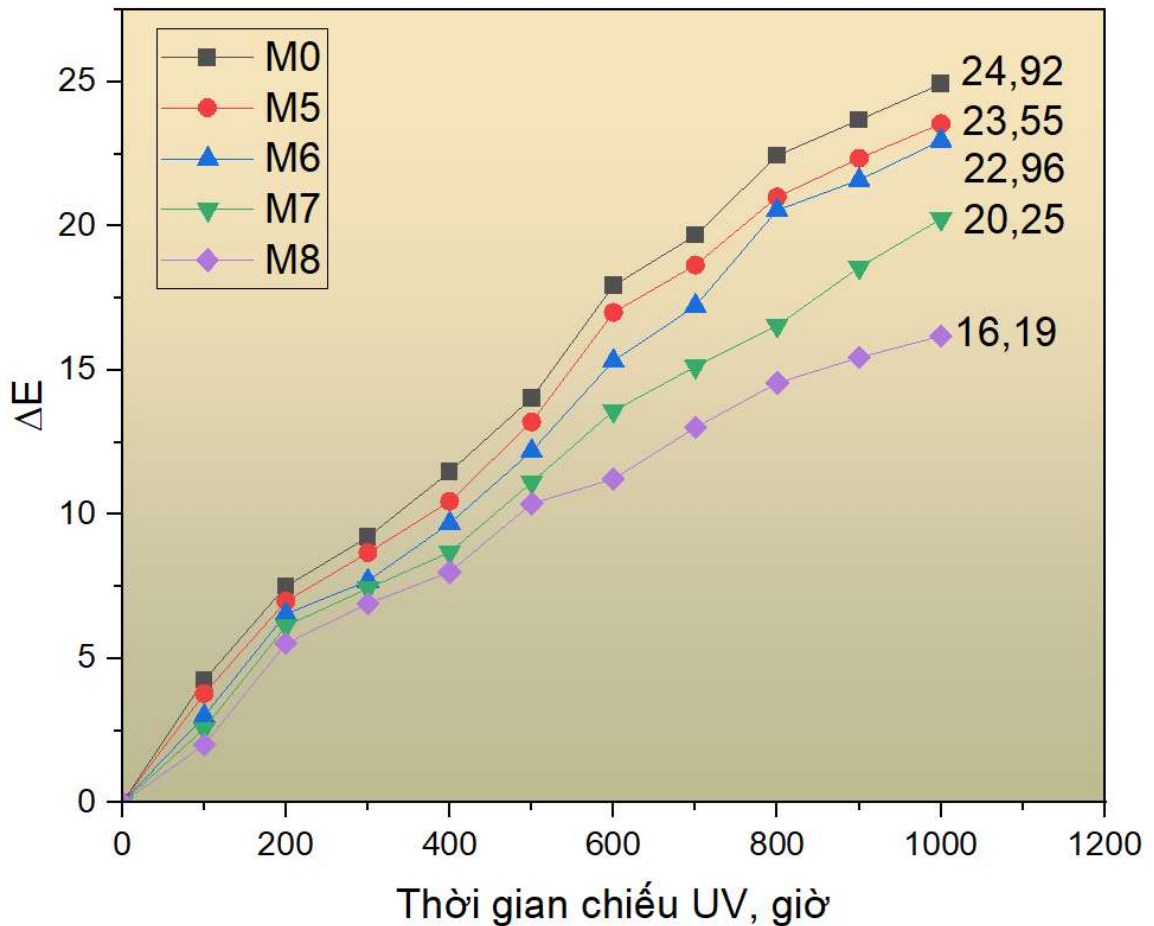


Hình 3.10. Đường cong DTG của nhựa PEKN biến tính bằng THPA ở các tỷ lệ mol khác nhau.

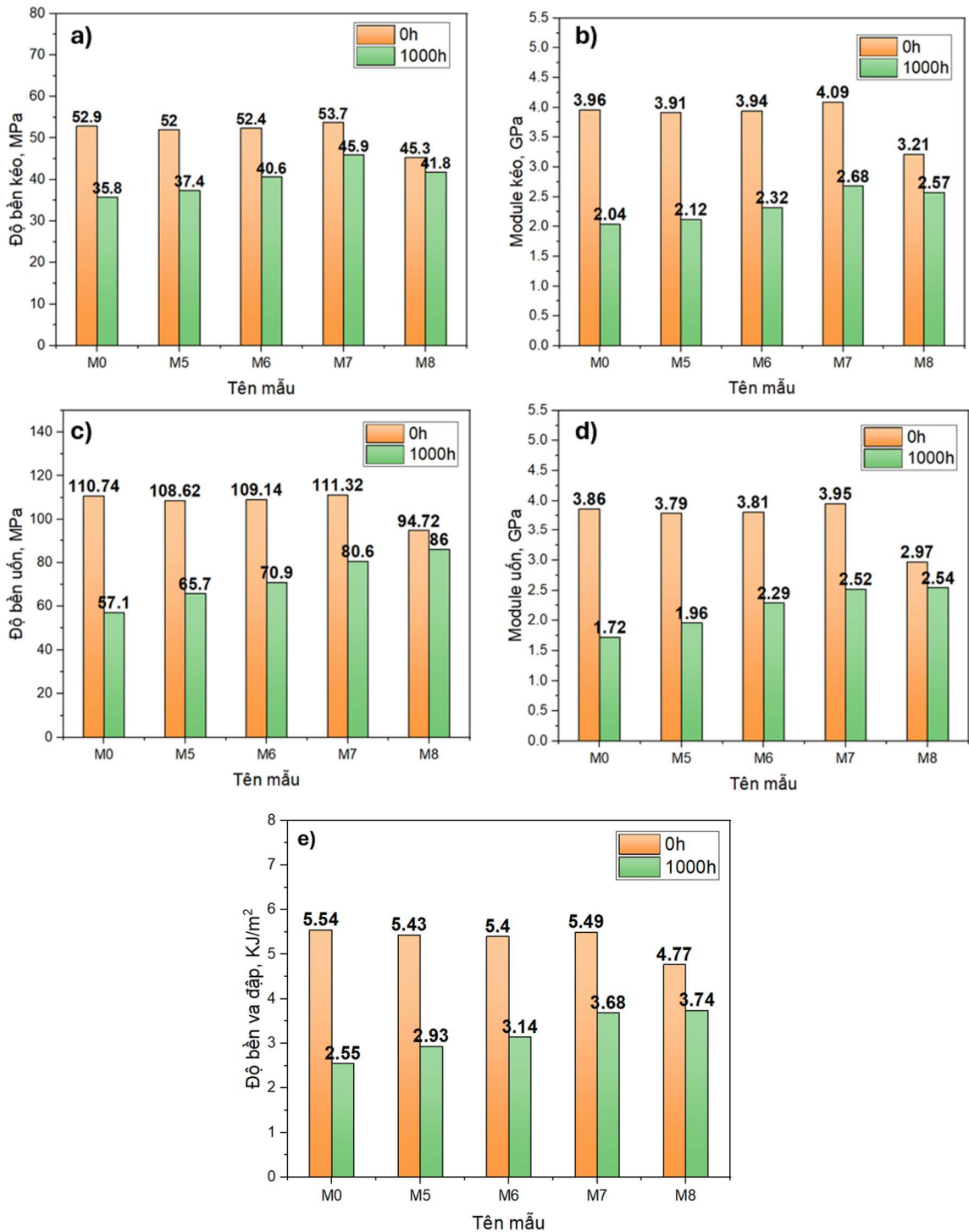
Từ hình 3.9 và bảng 3.6 cho thấy, nhiệt độ tại thời điểm mất 10% khối lượng và 50% khối lượng của mẫu PEKN của các mẫu biến tính bằng THPA đã được cải thiện. Cụ thể mẫu biến tính bằng THPA tăng từ 9 đến 36 °C so với mẫu không biến tính. $T_{1\text{đỉnh}}$ và $T_{2\text{đỉnh}}$ của các mẫu nhựa M5, M6, M7, M8 đều cao hơn mẫu M0. Điều này chứng tỏ nhựa PEKN biến tính bằng THPA có khả năng chịu nhiệt tốt hơn nhựa ban đầu.

3.2.5. Khả năng chịu bức xạ UV của nhựa PEKN biến tính bằng THPA

Khả năng chịu bức xạ UV của mẫu nhựa PEKN chưa biến tính và sau khi biến tính bằng THPA ở các tỷ lệ khác nhau được đánh giá thông qua chỉ số biến đổi màu sắc ΔE và độ suy giảm tính chất cơ lý khi chiếu xạ các mẫu vật liệu trên thiết bị UV Test theo tiêu chuẩn ASTM G154-06:2006 trong thời gian từ 0 đến 1000 giờ. Kết quả được thể hiện trên Hình 3.11 và Hình 3.12.



Hình 3.11. Sự biến đổi màu sắc của nhựa PEKN trước và sau khi biến tính THPA



Hình 3.12. Độ suy giảm tính chất cơ lý của nhựa PEKN trước và sau khi biến tính THPA (a) Độ bền kéo; (b) Module kéo; (c) Độ bền uốn; (d) Module uốn; (e) Độ bền va đập

Dựa vào kết quả ở Hình 3.11 có thể thấy, giá trị ΔE có xu hướng tăng dần ở tất cả các mẫu khi tăng thời gian chiếu UV. Tuy nhiên, mẫu không biến tính (M0) có độ biến màu nhiều nhất đạt giá trị 24,92 sau 1000 giờ chiếu. Trong khi đó, các mẫu biến tính có ΔE thấp hơn và tỷ lệ thuận với %mol thay thế AP bằng THPA. Kết quả thu được khi kết thúc chiếu UV lần lượt là 23,55; 22,96; 20,25; 16,19 ứng với các tỷ

lệ biến tính 15; 25; 50; 75%. Độ suy giảm tính chất cơ lý thể hiện qua Hình 3.12 cho thấy, ở các mẫu M0, M5, M6, M7 có thông số ban đầu gần tương đương nhau nhưng sau khi chiếu UV tính chất cơ lý có sự khác nhau rõ rệt. Mẫu M0 bị suy giảm tính chất mạnh nhất: Độ bền kéo giảm 32,3%, module kéo giảm 48,5%, độ bền uốn giảm 48,4%, module uốn giảm 55,4%, độ bền va đập giảm 54,0%. Các mẫu M5, M6, M7, M8 có mức độ suy giảm ít hơn tỷ lệ theo hàm lượng chất biến tính. Mẫu M8 (biến tính bằng 75% THPA) suy giảm tính chất cơ lý ít nhất tuy nhiên do tính chất mẫu trước khi chiếu UV của mẫu M8 thấp hơn các mẫu còn lại nên kết quả chỉ tương đương mẫu M7. Sự tăng cường khả năng chịu UV của nhựa PEKN biến tính được giải thích do nhựa PEKN tổng hợp từ AP có chứa mạch vòng thơm dễ hấp thụ năng lượng của tia UV gây ra các biến đổi không mong muốn. Ở nhựa PEKN có thành phần THPA, số lượng liên kết đôi trong mạch vòng giảm đáng kể nên khả năng hấp thụ tia tử ngoại kém, cải thiện khả năng chịu UV cho nhựa [83].

3.2.6. Nhận xét chung

Từ các kết quả nghiên cứu trong mục 3.2, có thể kết luận như sau:

- Nhựa PEKN đã được biến tính thành công bằng cách thay cấu tử AP bằng THPA. Việc biến tính bằng THPA không gây ảnh hưởng đến thông số trong quá trình tổng hợp cũng như thông số kỹ thuật của nhựa thu được.

- Nhựa PEKN sử dụng THPA đã cải thiện đáng kể tính bền nhiệt và khả năng chịu UV so với nhựa dùng AP. Mẫu biến tính bằng 50% THPA có độ bền nhiệt cao nhất với nhiệt độ bắt đầu phân hủy (T10) ở 377,43 °C. Mẫu thay 75% AP bằng THPA có khả năng chịu UV tốt nhất với ΔE đạt giá trị 16,19.

- Tỷ lệ thay thế 50% AP bằng THPA cho nhựa có tính chất tốt nhất với độ bền kéo 53,7 MPa, độ bền uốn 111,32 MPa và độ bền va đập 5,49 KJ/m², ở tỷ lệ cao hơn sẽ gây giảm tính chất cơ lý của nhựa.

3.3. Tổng hợp và khảo sát tính chất của nhựa PEKN biến tính bằng methylhexahydrophthalic anhydride (MHHPA)

Theo như kết quả đã đạt được ở mục 3.2, nhựa PEKN có thể cải thiện được độ bền nhiệt và khả năng chịu bức xạ UV bằng cách thay thế cấu tử AP bằng THPA. Tuy nhiên, khi sử dụng THPA để biến tính với hàm lượng lớn hơn 50% tổng số mol AP sẽ dẫn đến việc giảm mạnh tính chất cơ lý của nhựa. Đồng thời, hiệu quả tăng cường khả năng chịu UV của THPA chưa đạt được mục đích của luận văn. Do đó, ở

nội dung này sẽ triển khai biến tính nhựa PEKN bằng MHHPA để thay thế hoàn toàn thành phần AP trong công thức phối liệu và gia tăng mạnh mẽ khả năng chịu UV cho nhựa bởi phân tử MHHPA chứa mạch vòng no, ít hoạt động hơn vòng benzene của AP.

3.3.1. Ảnh hưởng của hàm lượng MHHPA đến thông số của quá trình tổng hợp nhựa PEKN

Nhựa PEKN được tổng hợp bằng phương pháp trùng ngưng một giai đoạn theo quy trình đã nêu ở mục 2.2. Các mẫu nhựa PEKN biến tính thay thế cấu tử AP bằng MHHPA với các tỷ lệ mol khác nhau ở cùng điều kiện chương trình nhiệt độ và thời gian tổng hợp là 10 giờ. Tỷ lệ chi tiết các nguyên liệu được trình bày trong Bảng 3.9. Chỉ số acid và khối lượng nước ngưng ở cuối quá trình được thể hiện trong bảng 3.10.

Bảng 3.9. Tỷ lệ mol các mẫu PEKN biến tính bằng MHHPA

Mẫu	PG	AM	AP	MHHPA
M0	1,20	0,40	0,60	0,00
M9	1,20	0,40	0,45	0,15
M10	1,20	0,40	0,30	0,30
M11	1,20	0,40	0,15	0,45
M12	1,20	0,40	0,00	0,60

Bảng 3.10. Thông số của quá trình tổng hợp nhựa PEKN biến tính bằng MHHPA

Ký hiệu mẫu	Tỷ lệ MHHPA thay thế (% mol)	Chỉ số acid (mgKOH/g)	Khối lượng nước ngưng (g)
M0	0	28,42	58,62
M9	25	25,51	59,41
M10	50	23,82	60,24
M11	75	22,74	60,86
M12	100	20,44	61,10

Qua dữ liệu của Bảng 3.10 nhận thấy, chỉ số acid của mẫu nhựa PEKN sau phản ứng có chiều hướng giảm khi tăng tỷ lệ MHHPA. Giá trị chỉ số acid lần lượt là 28,42; 25,51; 23,82; 22,74; 20,44 mgKOH/g tương ứng với các tỷ lệ MHHPA thay thế 0; 25; 50; 75; 100%. Điều này cho thấy phản ứng ester hóa của nhựa biến tính diễn ra triệt để hơn so với nhựa ban đầu. Nguyên nhân của hiện tượng này do

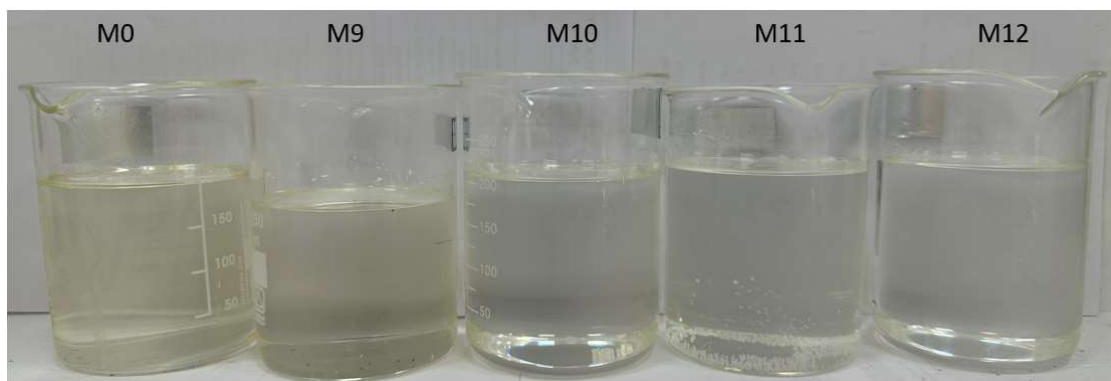
sự suy giảm số lượng nhóm carboxylic (COOH) hay nói cách khác là giảm lực tương tác nội phân tử trong nhựa dẫn tới phân tử MHHPA linh động, dễ tham gia phản ứng hơn AP. Ngoài ra, khối lượng nước ngưng thu được khi tổng hợp các mẫu nhựa PEKN biến tính (M9-M12) đều cao hơn mẫu trống (M0) càng khẳng định khả năng tham gia trùng hợp của MHHPA tốt hơn.

3.3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng MHHPA đến thông số kỹ thuật và cấu trúc hóa học của nhựa PEKN dạng lỏng

Đã tiến hành xác định các thông số kỹ thuật của nhựa PEKN được biến tính bằng cấu tử MHHPA ở các tỷ lệ khác nhau (M9-M12). Trong đó bao gồm, tỷ trọng lỏng, hàm lượng styrene, chỉ số acid và các thông số trong quá trình đóng rắn của mẫu nhựa PEKN với chất xúc tác TBPB và chất xúc tiến cobalt theo phương pháp được trình bày ở mục 2.3. Kết quả phân tích các chỉ tiêu kỹ thuật của các mẫu nhựa PEKN được so sánh với mẫu nhựa chưa biến tính và trình bày ở Bảng 3.11.

Bảng 3.11. Thông số kỹ thuật của nhựa PEKN biến tính bằng MHHPA

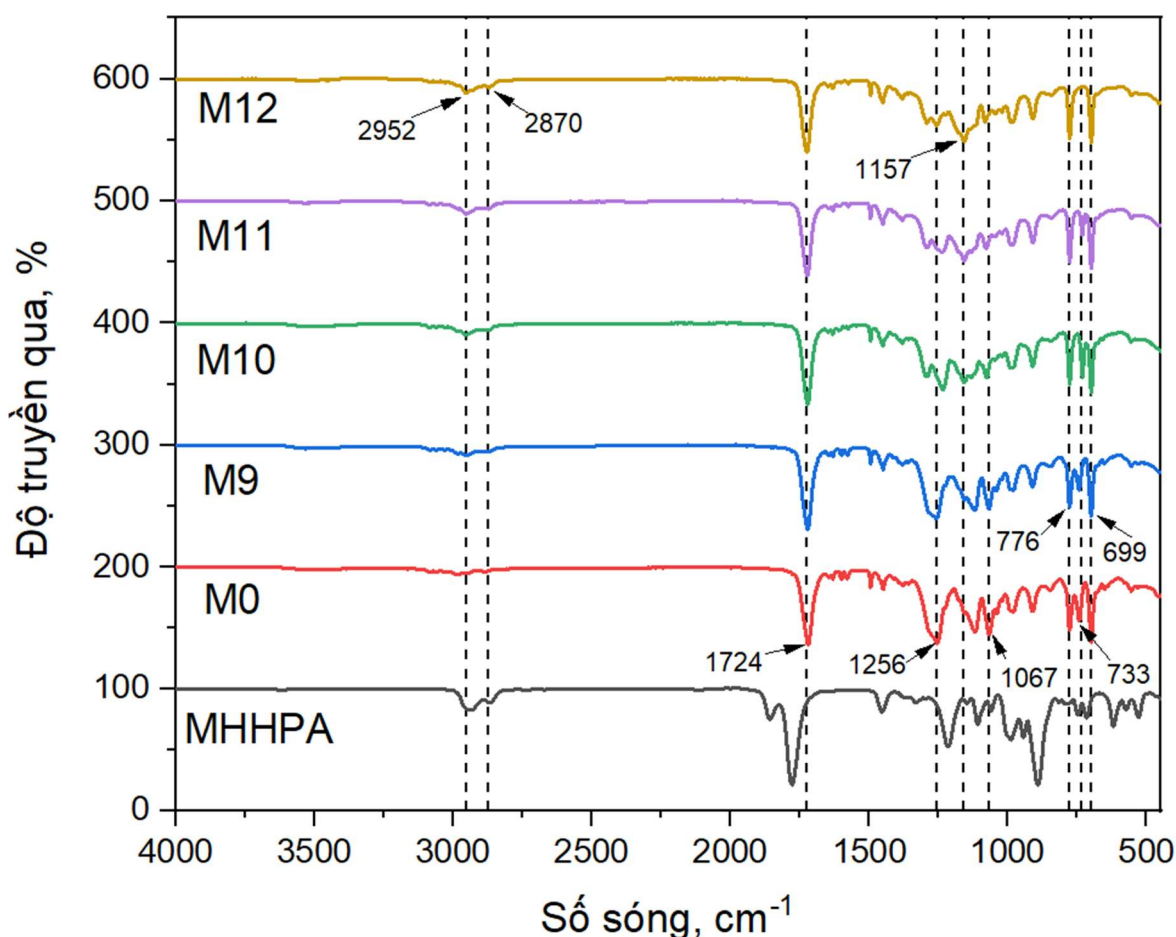
Chỉ tiêu kỹ thuật	Kết quả phân tích				
	M0	M9	M10	M11	M12
Tỷ trọng lỏng ở 23 °C, g/cm ³	1,137	1,138	1,139	1,140	1,141
Độ nhớt ở 25°C, cP	619	604	583	567	545
Màu sắc, Hazen	80,7	73,3	62,1	58,0	41,5
Hàm lượng styren, %KL	31,86	31,50	31,35	31,60	31,32
Thời gian gel hóa, phút	7,20	6,35	5,75	5,25	4,25
Thời gian đóng rắn, phút	15,20	14,75	13,15	11,75	10,25
Nhiệt độ cực đại, °C	203,4	206,3	205,6	201,6	200,5
Số vết nứt	0	0	0	0	0



Hình 3.13. Màu sắc các mẫu nhựa PEKN lỏng biến tính bằng MHHPA

Từ Bảng 3.11 nhận thấy, khi thay nguyên liệu AP bằng MHHPA đã làm ảnh hưởng đáng kể đến thông số kỹ thuật nhựa thu được. Cụ thể, tỷ trọng lỏng ở 23 °C các mẫu M0 đến M12 tăng từ 1,137 g/cm³ lên 1,141 g/cm³ do phân tử khối của MHHPA lớn hơn AP. Trong khi đó, độ nhớt của các mẫu biến tính giảm dần theo chiều tăng tỷ lệ MHHPA có thể giải thích bởi hai nguyên nhân: Thứ nhất, quá trình biến tính đã làm giảm số lượng liên kết π trong vòng thơm của AP dẫn tới liên kết nội phân tử bị yếu đi, giảm độ nhớt của nhựa. Thứ hai, chỉ số acid nhựa biến tính thấp hơn đồng nghĩa với lượng liên kết hydro tạo thành ít hơn cũng gây suy giảm lực ma sát nội phân tử [84], [85]. Tiếp đến, màu sắc Hazen của nhựa biến tính được cải thiện rõ rệt, ở tỷ lệ thay thế 100% AP bằng MHHPA chỉ số màu sắc đạt 41,5 APHA, giảm 48,6% so với mẫu ban đầu. Thời gian đóng rắn của các mẫu từ M0 đến M12 lần lượt là 15,20; 14,75; 13,15; 11,75; 10,25 phút. Điều này cho thấy, việc thay đổi cấu trúc vòng benzene sang cycloalkane trong nhựa PEKN giúp phản ứng khâu mạch xảy ra dễ dàng hơn.

Tiến hành so sánh phổ hồng ngoại của nhựa PEKN nhận được (đã pha loãng bằng styrene) khi sử dụng các hàm lượng MHHPA khác nhau trên thiết bị đo phổ hồng ngoại. Kết quả thể hiện qua Hình 3.14.



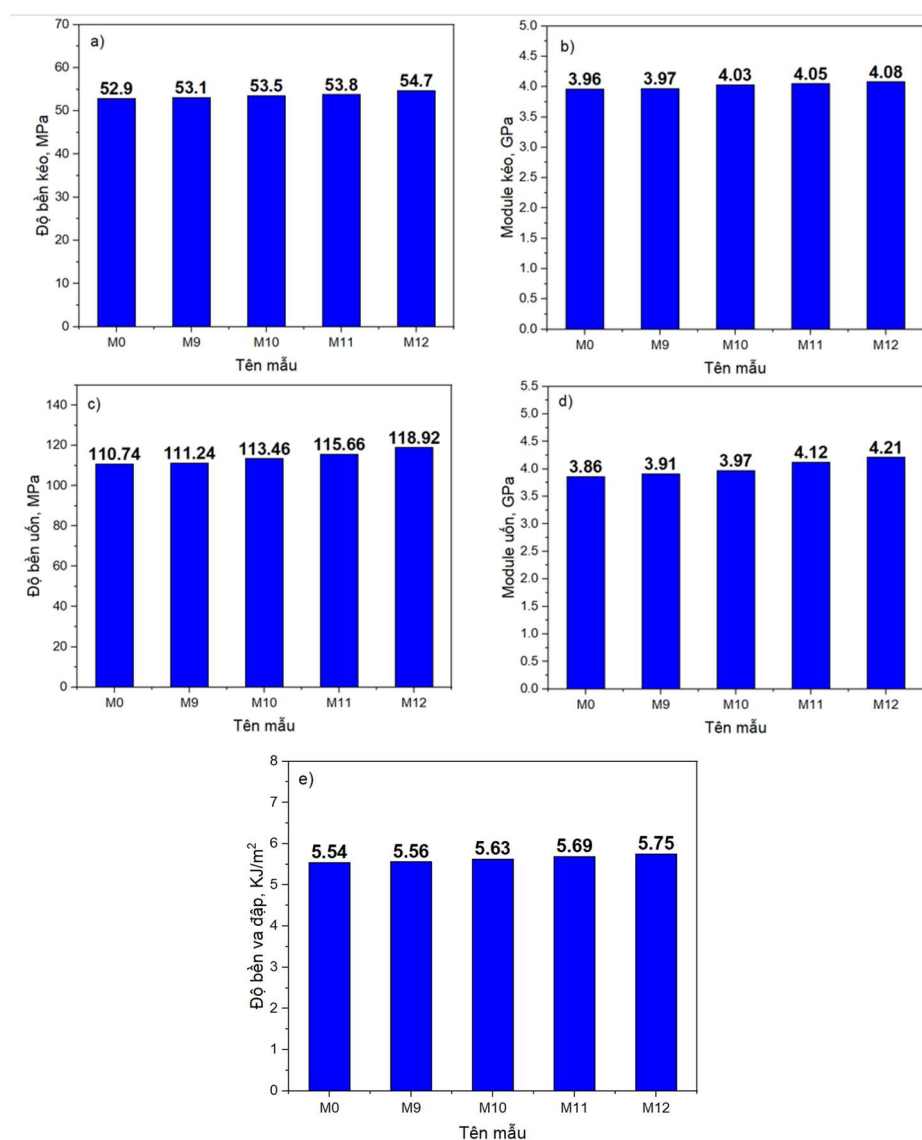
Hình 3.14. Phổ hồng ngoại FTIR của các mẫu PEKN biến tính bằng MHHPA

Sự thay thế thành công vòng thơm của AP bằng vòng no của MHHPA có thể quan sát qua phổ FTIR các mẫu nhựa biến tính MHHPA thể hiện qua Hình 3.11. Phổ hồng ngoại các mẫu nhựa đều cho thấy có đỉnh hấp thụ tại 1724 cm^{-1} và đỉnh bất đối xứng 1256 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết C=O và C=C trong cấu trúc nhựa PEKN. Sự gia tăng cường độ ở tần số 1067 cm^{-1} gây ra bởi nhóm ester (-C-O-C-), trong khi hai đỉnh ở số sóng 776 và 699 cm^{-1} cho thấy sự xuất hiện của nhóm ester phthalate trong mạch phân tử. Tần số dao động 733 cm^{-1} đại diện cho liên kết C-H trong vòng thơm của AP. Đỉnh hấp thụ tại tần số này giảm dần cường độ khi tăng tỷ lệ MHHPA và biến mất ở mẫu biến tính 100% MHHPA. Thêm vào đó, xu hướng tương tự cũng được quan sát thấy với hai đỉnh ở vị trí 2870 cm^{-1} và 2952 cm^{-1} là đỉnh đặc trưng của nhóm CH_3 trong phân tử MHHPA. Sự biến mất dần dần các đỉnh đặc trưng của AP và gia tăng đặc trưng của MHHPA đã chứng minh AP đã bị thay thế bởi MHHPA trong cấu trúc mạch carbon. Ngoài ra, với sự tăng dần của MHHPA, đỉnh có tần số 1067 cm^{-1} của nhóm ester -C-O-C- chuyển dịch nhẹ đến vùng số sóng cao hơn, trong khi đỉnh bất đối xứng tại 1256 cm^{-1} của nhóm C=C đã tách đôi hoàn

toàn. Điều này biểu thị ảnh hưởng của liên kết mạch vòng no trong MHHPA đến các liên kết bên cạnh trong mạch PEKN. Dựa các phân tích trên có thể khẳng định, thành phần MHHPA đã tham gia hình thành liên kết vào cấu trúc nhựa PEKN.

3.3.3. Ảnh hưởng của hàm lượng MHHPA đến tính chất cơ lý của nhựa PEKN

Đã tiến hành chế tạo mẫu để xác định các tính chất cơ lý của nhựa PEKN tổng hợp được khi biến tính bằng cấu tử MHHPA với các tỷ lệ khác nhau. Mẫu nhựa PEKN sau khi tổng hợp được đóng rắn bằng chất xúc tiến cobalt 0,01%KL; chất xúc tác trigonox 93 (TBPB): 1%KL, ở nhiệt độ 110 °C trong khuôn tạo mẫu. Các mẫu sau khi chế tạo để ổn định trong 07 ngày sau đó tiến hành kiểm tra các tính chất cơ lý. Kết quả thu được thể hiện ở Hình 3.15.



Hình 3.15. Tính chất cơ lý của các mẫu nhựa PEKN biến tính bằng MHHPA (a) Độ bền kéo; (b) Module kéo; (c) Độ bền uốn; (d) Module uốn (e) Độ bền va đập

Kết quả đo tính chất cơ lý ở Hình 3.15 cho thấy, độ bền kéo, module kéo, độ bền uốn, module uốn, độ bền va đập của nhựa biến tính có xu hướng tăng nhẹ so với mẫu ban đầu. Độ bền kéo của các mẫu từ M9 đến M12 tăng lần lượt 0,3; 1,1; 1,7; 3,4% và đạt giá trị cực đại 54,7 MPa. Module kéo mẫu không biến tính có giá trị 3,96 Gpa, khi được biến tính bằng cấu tử MHPA với tỷ lệ 25; 50; 75 và 100% module kéo tăng lên tương ứng là 3,97; 4,03; 4,05; 4,08 Gpa. Giá trị độ bền uốn và module uốn của nhựa PEKN M9, M10, M11, M12 theo thứ tự là 111,24; 113,46; 115,66; 118,92 MPa và 3,91; 3,97; 4,12; 4,21 Gpa. Độ bền va đập được cải thiện nhất ở mẫu biến tính bằng 100% MHPA đạt 5,75 KJ/m² tăng 3,8% so với nhựa chưa biến tính. Có thể giải thích tính chất cơ lý của nhựa biến tính bằng MHPA tăng bởi vì khả năng đóng rắn của mạch carbon có cấu trúc mạch vòng no tốt hơn nhân thơm, quá trình tạo liên kết ngang giữa các polymer triệt để hơn dẫn tới khả năng chịu tác động của ngoại lực tăng lên.

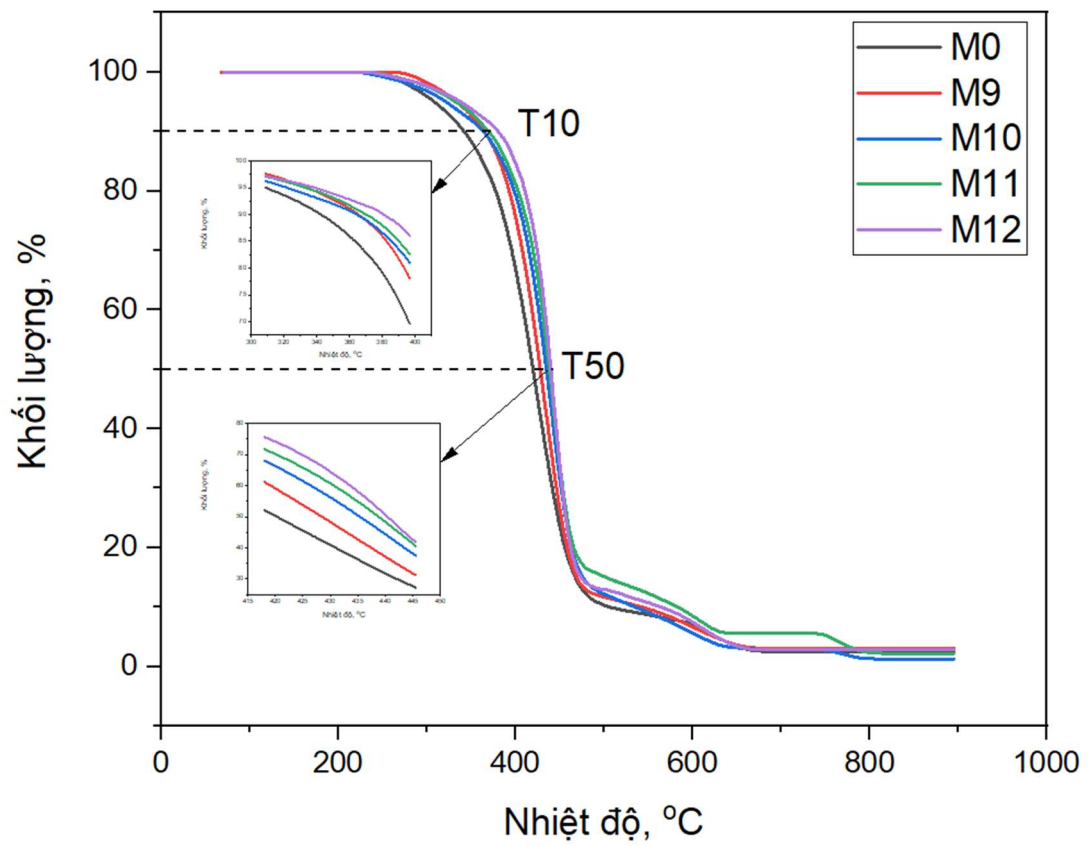
3.3.4. Ảnh hưởng của hàm lượng MHPA đến tính chất nhiệt của nhựa PEKN

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của MHPA đến độ bền nhiệt của nhựa PEKN được thể hiện qua Hình 3.16, Hình 3.17 và Bảng 3.12.

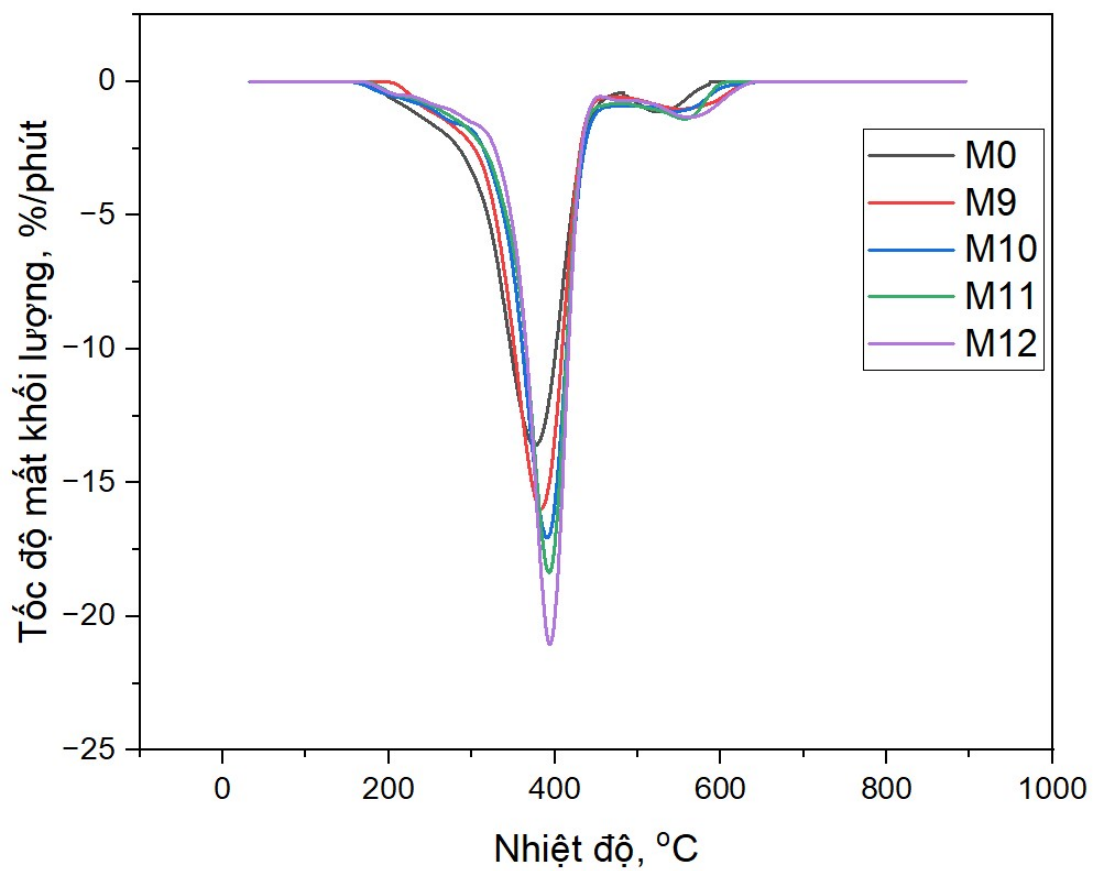
Bảng 3.12. Ảnh hưởng đến độ bền nhiệt của mẫu nhựa PEKN

Mẫu	Nhiệt độ, °C				Hàm lượng than ở 700 °C
	T10	T50	T ₁ đỉnh	T ₂ đỉnh	
M0	342,42	414,71	375,87	523,38	0
M9	347,37	313,24	383,68	551,56	0
M10	349,05	419,82	390,99	545,40	0
M11	355,80	422,18	393,25	557,12	0
M12	365,67	431,25	394,18	561,73	0

Trong đó: T₁₀ – Nhiệt độ tại đó mà mẫu mất 10% khối lượng (là nhiệt độ mẫu bắt đầu phân hủy), T₅₀ – Nhiệt độ tại đó mẫu mất 50% khối lượng, T₁ đỉnh – Nhiệt độ tại đó tốc độ mất mát khối lượng tối đa ở giai đoạn 1, T₂ đỉnh – Nhiệt độ tại đó tốc độ mất mát khối lượng tối đa ở giai đoạn 2.



Hình 3.16. Đường cong TGA của mẫu nhựa PEKN biến tính bằng MHPA



Hình 3.17. Đường cong DTG của nhựa PEKN biến tính bằng MHPA ở các tỷ lệ mol khác nhau.

Bảng 3.12 cho thấy dữ liệu thu được từ phân tích TGA và DTG, được đặc trưng ở nhiệt độ giảm khối lượng. Chứng tỏ nhiệt độ ở mức giảm trọng lượng 10% đặc trưng cho nhiệt độ phân hủy ban đầu tăng lên khi hàm lượng MHHPA trong các mẫu PEKN tăng lên, từ 342,42 °C của M0 lên 365,67 °C của M12, mức tăng 6,79%. Điều đó có nghĩa là PEKN ban đầu bị phân hủy sớm hơn PEKN biến tính. Hơn nữa, T1 đỉnh của mẫu PEKN chứa MHHPA cũng cao hơn mẫu PEKN ban đầu.

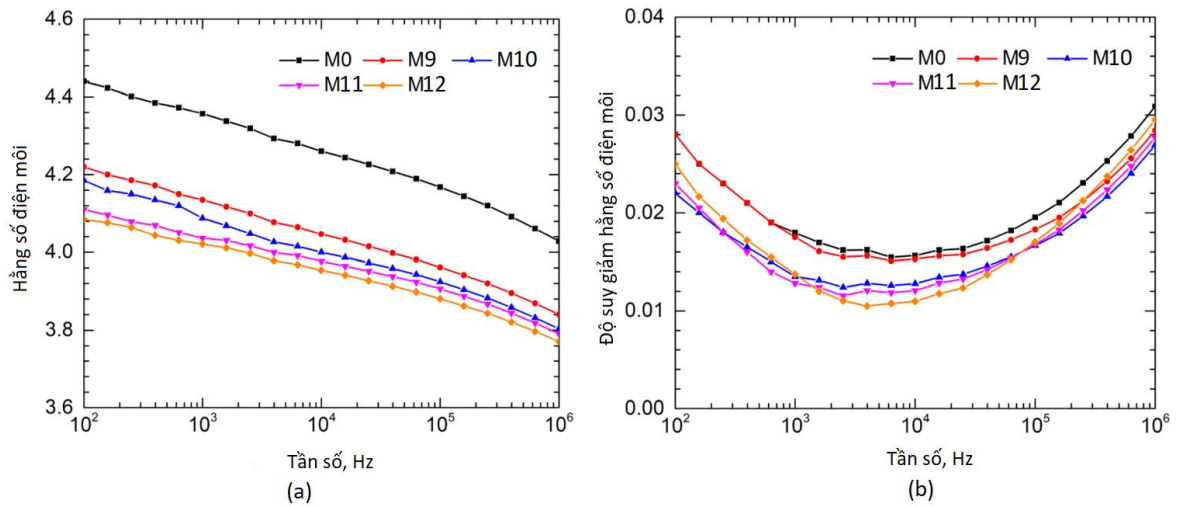
Kết quả thu được từ các phép đo TGA và DTG cho thấy thành phần MHHPA được đưa vào các mẫu đã ảnh hưởng đến hoạt động phân hủy nhiệt của PEKN. Sự phân hủy nhiệt độ ban đầu của các mẫu UPR tăng lên rõ rệt khi tăng nồng độ MHHPA và đạt 365,67 °C ở tỷ lệ biến tính 100% MHHPA. Và T1 đỉnh được quan sát thấy cao hơn trong các mẫu đã biến tính, điều này cho thấy chuỗi polyme biến tính ổn định hơn chuỗi polyme ban đầu.

3.3.5. Ảnh hưởng của hàm lượng MHHPA đến tính chất điện của nhựa PEKN

Tính chất điện của nhựa PEKN biến tính bằng MHHPA được đánh giá qua giá trị hằng số điện môi (ϵ), vùng điện áp đánh thủng (E) và tổn hao điện môi khi đặt mẫu trong dòng điện xoay chiều với tần số từ 10^2 - 10^6 Hz. Các kết quả được trình bày trong Bảng 3.13 và Hình 3.18.

Bảng 3.13. Vùng điện áp đánh thủng của nhựa PEKN ở các tỷ lệ biến tính MHHPA

Mẫu	Vùng điện áp đánh thủng, kV/mm
M0	14,93±0,30
M9	15,16±0,30
M10	16,51±0,30
M11	17,54±0,35
M12	19,14±0,38



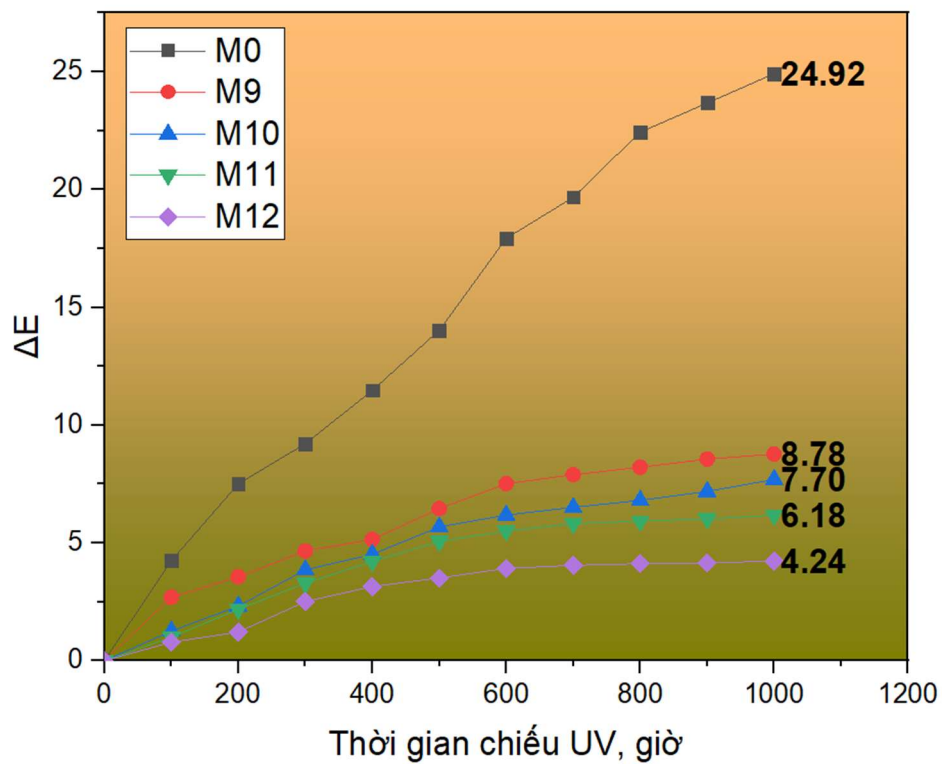
Hình 3.18. (a) Hằng số điện môi và (b) tổn hao điện môi ở nhiệt độ phòng của nhựa PEKN biến tính bằng MHPA

Dựa vào kết quả từ Bảng 3.13 và Hình 3.18 có thể thấy, với việc tăng nồng độ MHPA hằng số điện môi giảm trong khoảng tần số được khảo sát. Điều này phù hợp với xu hướng tăng của điện áp đánh thủng tăng từ 14,93 lên 19,14 kV/mm (tức là khoảng 28%). Hằng số điện môi thấp hơn của các mẫu PEKN được biến tính bằng MHPA có thể được giải thích dựa trên phản ứng của các phân tử kích thước lớn trong điện trường. Nói chung, hằng số điện môi của vật liệu phụ thuộc vào độ phân cực cũng như sự định hướng của các phân tử trong điện trường. Các phân tử PEKN tổng hợp từ AP chứa các electron π trong nhân thơm còn các phân tử PEKN biến tính bằng MHPA thì không. Do đó, dưới tác dụng của một điện trường, tính phân cực và mức độ định hướng của các phân tử PEKN được biến tính bằng MHPA thấp hơn so với các phân tử PEKN tổng hợp từ AP, dẫn đến hằng số điện môi thấp hơn và điện áp đánh thủng cao hơn. Mặt khác, tổn hao điện môi cho thấy xu hướng giảm ở dải tần số thấp (100 – 5000 Hz), có thể gây ra bởi sự phân cực bề mặt phân cách. Sự suy giảm ngày càng tăng nhanh trong vùng tần số cao được cho là do sự giảm phân cực lưỡng cực của các phân tử PEKN, trong đó độ phân cực cao hơn đi kèm với mức tổn hao điện môi lớn hơn [86]. Thay thế AP bằng MHPA làm tăng tỷ trọng nhựa PEKN. Khi tỷ lệ của MHPA tăng, tỷ trọng nhựa PEKN tăng dẫn đến tổn hao điện môi giảm do khả năng định hướng giảm. Số đo giá trị tổn hao điện môi trong khoảng 5000 – 10^6 Hz phù hợp với xu hướng này và cũng phù hợp với các tác giả khác [87].

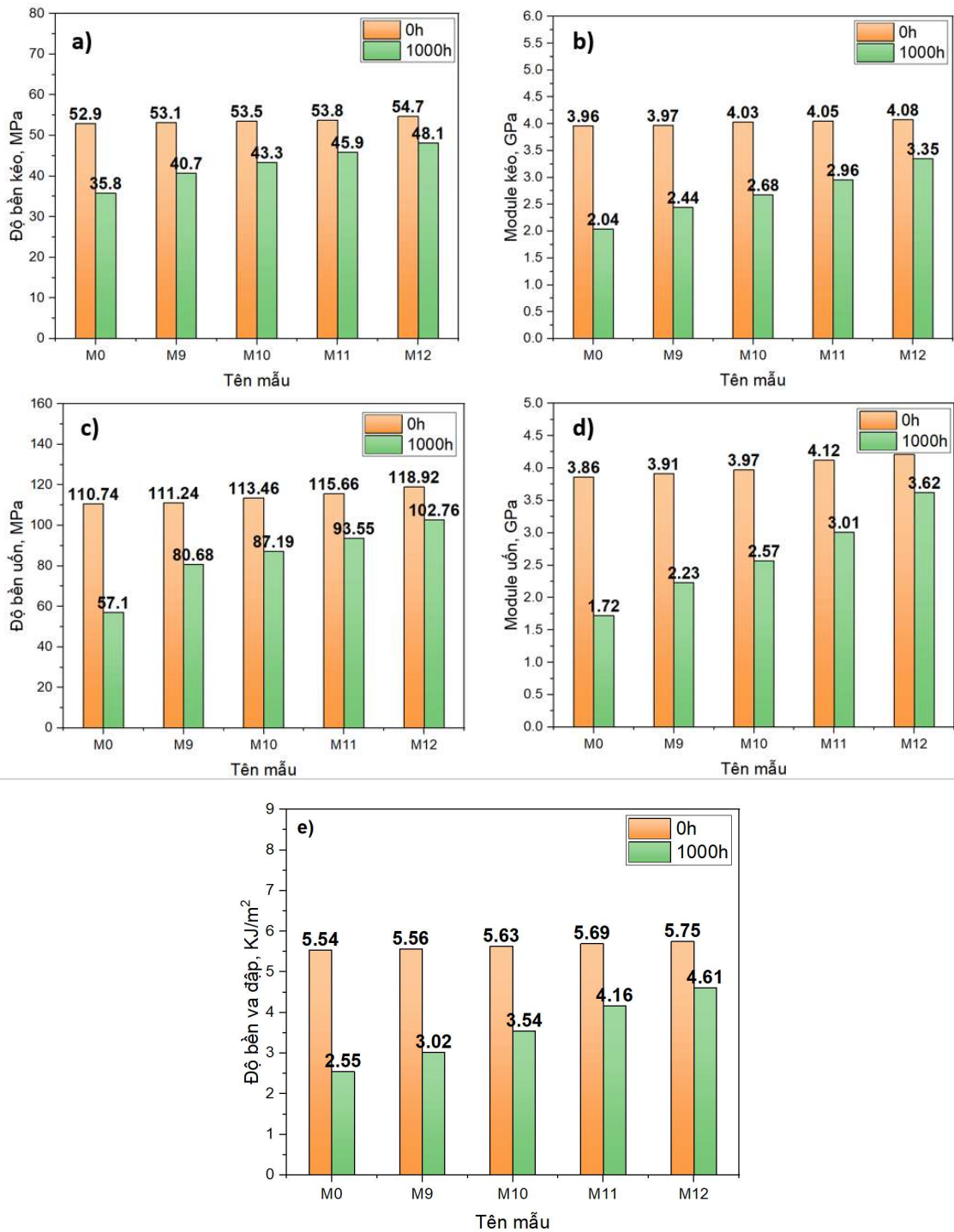
3.3.6. Khả năng chịu bức xạ UV của nhựa PEKN biến tính bằng MHPA

Đã tiến hành thử nghiệm khả năng chịu bức xạ UV của các mẫu nhựa PEKN biến tính bằng MHPA thông qua việc xác định chỉ số biến đổi màu sắc ΔE và độ

suy giảm tính chất cơ lý ở mẫu chiếu 0h và 1000h. Kết quả được trình bày ở Hình 3.19 và Hình 3.20.



Hình 3.19. Sự biến đổi màu sắc của nhựa PEKN trước và sau khi biến tính MHPA



Hình 3.20. Độ suy giảm tính chất cơ lý của nhựa PEKN trước và sau khi biến tính MHHPA (a) Độ bền kéo; (b) Module kéo; (c) Độ bền uốn; (d) Module uốn; (e) Độ bền va đập

Dựa vào kết quả ở Hình 3.19 có thể thấy, giá trị ΔE đã có sự chênh lệch lớn giữa nhựa PEKN trên nền AP và nhựa PEKN biến tính MHHPA. Theo đó, sau khi chiếu UV 1000 giờ, ΔE của mẫu M0 là 24,92 trong khi các mẫu M9, M10, M11, M12 có giá trị lần lượt là 8,78; 7,70; 6,18; 4,24. Ở tỷ lệ biến tính thay 100% AP bằng MHHPA cho kết quả tốt nhất, ΔE của mẫu so sánh cao hơn 5,88 lần mẫu biến tính,

chứng tỏ khả năng chịu UV đã tăng vượt trội. Hiện tượng biến đổi màu sắc ở nhựa là kết quả của quá trình oxy hóa mạch carbon dưới tác động của bức xạ tử ngoại hoặc tác nhân nhiệt độ tạo thành các nhóm mang màu như nhóm carbonyl hoặc nhóm chứa liên kết đôi. Các nhóm này chứa liên kết có khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến ở những bước sóng nhất định. Sau đó nhựa hiển thị màu bổ sung (trong trường hợp này là màu vàng) của ánh sáng bị hấp thụ [88]. So với kết quả ΔE khi biến tính bằng THPA ở mục 3.2.5 có thể thấy, MHHPA giúp tăng khả năng chịu UV cho nhựa tốt hơn rõ rệt. Với tỷ lệ tối ưu của THPA (mẫu M7) ΔE đạt 20,25 (thấp hơn 1,23 lần mẫu trắng), trong khi tỷ lệ tối ưu của MHHPA cho giá trị $\Delta E = 4,24$ (thấp hơn 5,88 lần mẫu trắng).

Ngoài ra, độ bền của nhựa PEKN biến tính dưới tác động của tia UV còn được đánh giá qua mức độ suy giảm tính chất cơ lý thể hiện trong Hình 3.20. Ở tất cả các mẫu PEKN sử dụng MHHPA đều cho thấy mức độ suy giảm tính chất được cải thiện so với nhựa chưa biến tính. Tính chất cơ lý của nhựa chiếu UV 1000 giờ tăng tỷ lệ thuận với hàm lượng MHHPA thay thế. Đặc biệt, mẫu M12 sử dụng 100% MHHPA thay cho AP có độ bền kéo suy giảm 12,06%, độ bền uốn giảm 13,59%, độ bền va đập giảm 19,83% sau 1000 giờ chiếu UV.

3.3.7. Nhận xét chung

Mục 3.3 của luận văn đã tiến hành biến tính nhựa PEKN bằng cấu tử MHHPA. Dựa vào các kết quả nhận được, tác giả rút ra một số nhận xét như sau:

- Phổ hồng ngoại FTIR đã xác nhận nhựa PEKN được biến tính thành công bằng cách thay thành phần AP trong nguyên liệu bằng MHHPA.

- Việc biến tính PEKN sử dụng MHHPA làm chỉ số acid giảm nhanh và khối lượng nước ngưng tăng lên. Ở tỷ lệ biến tính bằng 100% MHHPA chỉ số acid giảm còn 20,44 mgKOH/g, khối lượng nước ngưng tăng lên 61,10 g.

- Khi tăng tỷ lệ MHHPA, độ nhớt và thời gian đóng rắn của nhựa PEKN có xu hướng giảm. Mẫu nhựa PEKN thay hoàn toàn AP bằng MHHPA có độ nhớt 545 cP và thời gian đóng rắn 10,25 phút.

- Độ bền nhiệt của nhựa PEKN có chứa thành phần MHHPA đã được cải thiện rõ rệt so với nhựa nền và nhựa thu được ở mục 3.1 và 3.2. Mẫu biến tính 100% bằng MHHPA có nhiệt độ bắt đầu phân hủy (T10) tăng 23,25 °C, nhiệt độ T50 tăng 16,54 °C.

- Nhựa biến tính bằng MHHPA có tính cách điện tốt hơn nhựa sử dụng AP thể hiện qua hằng số điện môi và vùng điện áp đánh thủng của mẫu M12 tăng 28% so với nhựa ban đầu.

- Tỷ lệ tối ưu khi thay AP bằng MHHPA là 100%. Với tỷ lệ này độ biến màu sau khi chiếu UV giảm 5,88 lần, độ suy giảm tính chất cơ lý sau 1000 giờ chiếu UV tốt hơn từ 20-35% so với nhựa nền.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

1. Kết luận

Dựa vào các kết quả đã trình bày ở trên, đối chiếu với mục tiêu và nội dung nghiên cứu đặt ra ban đầu, luận văn đã thu được các kết quả như sau:

1. Đã thực hiện thành công việc biến tính nhựa PEKN bằng phương pháp thay thế thành phần AP bằng AD, THPA và MHHPA. Đã khảo sát và đánh giá ảnh hưởng của từng tỷ lệ chất thay thế AP đến thông số trong quá trình tổng hợp.

2. Tăng được tính chất cơ lý cho nhựa PEKN bằng cách thay thành phần AP bằng AD. Kết quả thu được mẫu PEKN biến tính có tỷ lệ thay thế AP bằng 15,00% mol AD có độ bền uốn tăng 15,00%, module uốn tăng 12,69% so với mẫu không biến tính; độ bền kéo tăng từ 52,94 Mpa lên 56,29 Mpa (tăng 6%); độ bền va đập của mẫu biến tính tăng 21,48% so với mẫu ban đầu.

3. Thay thế cấu tử AP bằng cấu tử THPA theo tỷ lệ mol là 25% và 50%, nhựa PEKN nhận được có khả năng chịu UV tăng từ 12% ÷ 48% so với mẫu nhựa PEKN tổng hợp từ AP.

4. Thay thế cấu tử AP bằng cấu tử MHHPA với tỷ lệ mol thay thế là 100%. Nhựa PEKN sau khi tổng hợp khả năng chịu UV tăng 26% ÷ 69%, khả năng cách điện tăng 28% so với mẫu PEKN tổng hợp từ AP.

Từ các kết quả trên có thể khẳng định đã tổng hợp được nhựa PEKN có tính chất cơ lý phù hợp nhưng khả năng chịu nhiệt và kháng tia UV vượt trội. Từ đó có thể dùng nhựa PEKN cho các mục đích sử dụng ngoài trời, mở ra khả năng ứng dụng PEKN rộng lớn với nhiều mục đích khác nhau.

2. Kiến nghị

Trong công trình, đã nghiên cứu thay thế AP bằng 3 cấu tử AD, THPA, MHHPA một cách độc lập. Tác giả kiến nghị tiếp tục nghiên cứu phương án phối hợp ba cấu tử này đồng thời trong quá trình tổng hợp PEKN để đánh giá sự ảnh hưởng của chúng khi cùng có mặt trong thành phần tổng hợp nhựa PEKN ở giai đoạn nghiên cứu tiếp theo.

CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ CỦA LUẬN VĂN

Anh Tuan Pham, **Khanh Duy Do**, Huong Thu Ha, Quan Doan Mai, and Dieu Vinh Tran, “Enhancing mechanical and electrical properties of phthalic anhydride-based unsaturated polyester resin by structural modification using methylhexahydrophthalic anhydride,” *Polym. Eng. Sci.*, no. December 2022, pp. 1–9, 2023, doi: 10.1002/pen.26333.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A. Kandelbauer, G. Tondi, O. C. Zaske *et al* (2014), “Unsaturated Polyesters and Vinyl Esters,” *Handbook of Thermoset Plastics*, pp. 111–172.
- [2] R. Alabbas, W. Khalil, and S. Alhariry (2011), “Synthesis and characterization of unsaturated polyester resin and studying their thermo properties,” *Chemistry and Materials Research*, vol. 9, no. 10, pp. 15–20.
- [3] I. Schoon, M. Kluge, S. Eschig *et al* (2017), “Catalyst influence on undesired side reactions in the polycondensation of fully bio-based polyester itaconates,” *Polymers*, vol. 9, no. 12.
- [4] M. Avella *et al.* (1996), “New formulations for unsaturated polyester resins and their interactions with low-profile agents and glass fibres,” *Journal of Materials Science*, vol. 31, no. 19, pp. 5135–5145.
- [5] N. Maheshwari, S. Thakur, P. Neogi *et al* (2015), “UV resistance and fire retardant property enhancement of unsaturated polyester composite,” *Polymer Bulletin*, vol. 72, no. 6, pp. 1433–1447.
- [6] Son Anh Nguyen, Thuc Dong Quang, Mai Quan Doan, Ngoc Huyen Nguyen, Tuan Anh Nguyen, Xuan Dinh Ngo, Anh Tuan Pham, Anh Tuan Le (2023), “Boosting the ultraviolet shielding and thermal retardancy properties of unsaturated polyester resin by employing electrochemically exfoliated e-GO nanosheets,” *RSC Advances*, vol. 13, no. 37, pp. 25762–25777.
- [7] Nang Xuan Ho, Tuan Anh Pham, Huong Thu Ha, Thuc Dong Quang, Nam Hoai Nguyen, and Dieu Vinh Tran (2021), “Enhancement of uv resistance and thermal stability of the unsaturated polyester material by introducing MHHPA fragment into the molecular skeleton,” *Lecture Notes in Mechanical Engineering*, vol. Proceeding, pp. 428–436, 2021.
- [8] Bharat Dholakiya (2012), “Unsaturated polyester resin for speciality applications,” *Polyester*, vol. 7, pp. 167–202.
- [9] J. H. Aurer and A. Kasper (2003), “Unsaturated Polyester Resins: Polymers with unlimited possibilities,” *Verlag Moderne Industrie*, pp. 1–72.

- [10] M. Ali Mutar, F. Safi Khliwi, and R. J. Kamel (2019), “Mechanical Properties of new Composite Unsaturated Polyesters Based on Nano Fillers for Marine application,” *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1294, no. 5.
- [11] Y. Gao, P. Romero, H. Zhang *et al* (2019), “Unsaturated polyester resin concrete: A review,” *Construction and Building Materials*, vol. 228.
- [12] G. M. Monitor (2021), “Unsaturated Polyester Resin with Wide Application,” 2021.
- [13] A. Ahamad, C. Mary Lubi, A. Mohan *et al* (2001), “Synthesis of unsaturated polyester resin - Effect of anhydride composition,” *Designed Monomers and Polymers*, vol. 4, no. 3, pp. 260–267.
- [14] A. M. Atta, I. F. Nassar, and H. M. Bedawy (2007), “Unsaturated polyester resins based on rosin maleic anhydride adduct as corrosion protections of steel,” *Reactive and Functional Polymers*, vol. 67, no. 7, pp. 617–626.
- [15] C. J. Larez V. and G. A. P. Mendoza (1991), “Unsaturated polyesters, III. Polyester from maleic anhydride and 1,4-butylene glycol,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 43, no. 9, pp. 1605–1607.
- [16] B. Z. Fidanovski, P. M. Spasojevic, V. V. Panic *et al* (2018), “Synthesis and characterization of fully bio-based unsaturated polyester resins,” *Journal of Materials Science*, vol. 53, no. 6, pp. 4635–4644.
- [17] V. Pimpan, R. Sirisook, and S. Chuayjuljit (2003), “Synthesis of unsaturated polyester resin from postconsumer PET bottles: Effect of type of glycol on characteristics of unsaturated polyester resin,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 88, no. 3, pp. 788–792.
- [18] K. Kaisha, R. U. S. A. Data, and P. E. Short (1991), “United States Patent (19),” vol. 45, no. 19.
- [19] J. G. Rivero (2005), “(12) United States Patent,” vol. 2, no. 12.
- [20] M. L. Heilig (1994), “United States Patent Office,” *ACM SIGGRAPH Computer Graphics*, vol. 28, no. 2, pp. 131–134.
- [21] “Styrene Monomer: Safe Handling Guide Styrene Producers Association

- (SPA),” no. July, 2022.
- [22] L. Zhao, W. Zhu, M. I. Papadaki *et al* (2019), “Probing into Styrene Polymerization Runaway Hazards: Effects of the Monomer Mass Fraction,” *ACS Omega*, vol. 4, no. 5, pp. 8136–8145.
- [23] F. R. Jones (2017), “Unsaturated Polyester Resins,” *Brydson’s Plastics Materials: Eighth Edition*. pp. 743–772.
- [24] J. Dai *et al.* (2015), “Synthesis of bio-based unsaturated polyester resins and their application in waterborne UV-curable coatings,” *Progress in Organic Coatings*, vol. 78, pp. 49–54.
- [25] Y. S. Yang and J. P. Pascault (1997), “Modeling of unsaturated polyester prepolymer structures. II. Hydroxyl and carboxyl functionalities,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 64, no. 1, pp. 147–156.
- [26] J. Korbar, J. Golob, and A. Šebenik (1993), “Process of unsaturated polyester resin synthesis on a laboratory and industrial scale,” *Polymer Engineering & Science*, vol. 33, no. 18, pp. 1212–1216.
- [27] B. Tylkowski, K. Wieszczycka, R. Jastrzab *et al* (2022), *Polymer engineering*.
- [28] A. Kandelbauer, G. Tondi, O. C. Zaske *et al* (2014), “Unsaturated Polyesters and Vinyl Esters,” *Handbook of Thermoset Plastics*. pp. 111–172.
- [29] L. Chen, J. Xu, W. Xue *et al* (2018), “Mechanism and kinetics of esterification of adipic acid and ethylene glycol by tetrabutyl titanate catalyst,” *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 35, no. 1. pp. 82–88.
- [30] E. E. Parker (1966), “Unsaturated polyesters, Reinforced Plast. Symp.” pp. 53–58.
- [31] J. Kaska and F. Lešek (1991), “Processes and equipment for alkyd and unsaturated polyester resin manufacture,” *Progress in Organic Coatings*, vol. 19, no. 4, pp. 283–331.
- [32] L. S. YANG (2003), “Preparation properties and-applications of unsaturated polyester.” *Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*.
- [33] L. G. Curtis, D. L. Edwards, R. M. Simons *et al* (1964), “Investigation of

- maleate-fumarate isomerization in unsaturated polyesters by nuclear magnetic resonance,” *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, vol. 3, no. 3. pp. 218–221.
- [34] B. Cherian and E. T. Thachil (2005), “Synthesis of unsaturated polyester resin - Effect of sequence of addition of reactants,” *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, vol. 44, no. 5. pp. 931–938.
- [35] S. H. G. Andreas Kandelbauer, Gianluca Tondi, Oscar C. Zaske (2022), “Unsaturated polyesters and vinyl esters,” in *Handbook of Thermoset Plastics (Fourth Edition)*, Elsevier, pp. 97–158.
- [36] Amoco Chemical Co. (1989), “Processing Unsaturated Polyesters based on Amoco Isophthalic acid.” pp. 1–19.
- [37] T. Matynia, M. Worzakowska, and W. Tarnawski (2006), “Synthesis of unsaturated polyesters of increased solubility in styrene,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 101, no. 5, pp. 3143–3150.
- [38] J. Grobelny and A. Kotas (1995), “Compositional sequence distribution in unsaturated polyesters as revealed by ^{13}C n.m.r. spectroscopy,” *Polymer*, vol. 36, no. 7, pp. 1363–1374.
- [39] E. . Gamstedt, M. Skrifvars, T. . Jacobsen *et al* (2002), “Synthesis of unsaturated polyesters for improved interfacial strength in carbon fibre composites,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 33, no. 9, pp. 1239–1252.
- [40] T. J. Farmer, R. L. Castle, J. H. Clark *et al* (2015), “Synthesis of unsaturated polyester resins from various bio-derived platform molecules,” *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 16, no. 7, pp. 14912–14932.
- [41] A. Fradet and E. Marechal (1982), “Study on models of double bond saturation during the synthesis of unsaturated polyesters,” *Die Makromolekulare Chemie*, vol. 183, no. 2, pp. 319–329.
- [42] L. Ahjopalo (2000), “Cyclic oligomers in saturated polyesters,” *Polymer*, vol. 41, no. 23, pp. 8283–8290.

- [43] B. Cherian and E. T. Thachil (2004), "Synthesis of unsaturated polyester resin - Effect of choice of reactants and their relative proportions," *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, vol. 53, no. 10, pp. 829–845.
- [44] Sudirman, M. Anggaravidya, E. Budianto (2012), "Synthesis and Characterization of Polyester-Based Nanocomposite," *Procedia Chemistry*, vol. 4, pp. 107–113.
- [45] N. a. b. mohammad (2007), "Synthesis , characterization and properties of the new unsaturated polyester resins for composite by noorshashillawati azura binti mohammad Thesis submitted in fulfilment of the requirements for the degree of Master of Science," *Analyzer*.
- [46] I. Duque-Ingunza, R. López-Fonseca, B. de Rivas *et al* (2013), "Synthesis of unsaturated polyester resin from glycolysed postconsumer PET wastes," *Journal of Material Cycles and Waste Management*, vol. 15, no. 3, pp. 256–263.
- [47] M. S. Farahat, A. A. A. Abdel-Azim, and M. E. Abdel-Raowf (2000), "Modified unsaturated polyester resins synthesized from poly(ethylene terephthalate) waste, 1: Synthesis and curing characteristics," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 283, pp. 1–6.
- [48] C. P. Hsu and L. J. Lee (1991), "Structure formation during the copolymerization of styrene and unsaturated polyester resin," *Polymer*, vol. 32, no. 12, pp. 2263–2271.
- [49] B. Parkyn (1972), "Chemistry of polyester resins," *Composites*, vol. 3, no. 1, pp. 29–33.
- [50] W. Yunying and M. Jiangyan (2010), "Ageing mechanism of ortho-phthalic anhydride unsaturated polyester resin," *WIT Transactions on the Built Environment*, vol. 112, pp. 355–364.
- [51] L. Gautier, B. Mortaigne, and V. Bellenger (1999), "Interface damage study of hydrothermally aged glass-fibre-reinforced polyester composites," *Composites*

Science and Technology, vol. 59, no. 16, pp. 2329–2337.

- [52] E. Richaud and J. Verdu (2019), *Aging behavior and modeling studies of unsaturated polyester resin and unsaturated polyester resin-based blends*.
- [53] S. Michaille, P. Arlaud, and J. Lemaire (1993), “Photolyse et photo-oxydation de polyesters insatures-3. comportement du poly(maleate orthophtalate) de propylene glycol, reticule ou non,” *European Polymer Journal*, vol. 29, no. 8, pp. 1053–1058.
- [54] R. Article (2014), “International Journal for Pharmaceutical Research Scholars (IJPRS),” *International Journal for Pharmaceutical research Scholars*, vol. 3, no. 2, pp. 540–550.
- [55] Trần Vĩnh Diệu, Hồ Xuân Năng, Phạm Anh Tuấn, Hà Thu Hương (2021), “Nghiên cứu tổng hợp nhựa polyester không no với các đặc trưng được cải thiện và ứng dụng trong đá nhân tạo.” *Tạp chí xúc tác và hấp phụ Việt Nam*.
- [56] Phạm Thanh Nhựt (2021), “Đánh độ bền tấm đáy tàu cá vỏ composite từ nhựa polyester”.
- [57] Phan Thị Hồng Phượng, Nguyễn Thị Mỹ Linh (2020), “Nghiên cứu sử dụng xơ da thuộc phế liệu để chế tạo vật liệu composite nền nhựa polyester không no” .
- [58] Đoàn Thị Yến Oanh, Trần Vĩnh Diệu, Hồ Xuân Năng, Phạm Anh Tuấn (2020), *Vật liệu polymer composite*. NXB Khoa học tự nhiên và Công nghệ.
- [59] A. Ahamad, C. Mary Lubi, A. Mohan *et al* (2001), “Synthesis of unsaturated polyester resin - Effect of anhydride composition,” *Designed Monomers and Polymers*, vol. 4, no. 3. pp. 260–267.
- [60] M. Shah, E. Zondervan, M. L. Oudshoorn *et al* (2011), “A novel process for the synthesis of unsaturated polyester,” *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 50, no. 8. pp. 747–756.
- [61] Q. Mo *et al.* (2022), “Study on Microwave Curing of Unsaturated Polyester Resin and Its Composites Containing Calcium Carbonate,” *Polymers*, vol. 14, no. 13.

- [62] J. H. Meng, H. Y. Li, and Y. Y. Chen (2013), "Preparation of self curable unsaturated polyester with pendant hydroxyl groups and investigation of its curing properties," *Advanced Materials Research*, vol. 699, pp. 161–166.
- [63] Q. Bao, W. Wong, S. Liu, and X. Tao (2022), "Accelerated Degradation of Poly(lactide acid)/Poly(hydroxybutyrate) (PLA/PHB) Yarns/Fabrics by UV and O₂ Exposure in South China Seawater," *Polymers*, vol. 14, no. 6.
- [64] C. Arumugam, S. Arumugam, and S. Muthusamy (2020), "Mechanical, thermal and morphological properties of unsaturated polyester/chemically treated woven kenaf fiber/AgNPs@PVA hybrid nanobiocomposites for automotive applications," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 9, no. 6, pp. 15298–15312.
- [65] A. M. Saat, A. A. Malik, A. Azmi *et al* (2017), "Effect of aluminum phosphate on structural and flame retardant properties of composites fibreglass," *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences*, vol. 12, no. 4, pp. 1237–1240.
- [66] R. U. S. A. Data (1975), "Unsaturated polyesters having high impact strength and low water absorption," *United State Patent*, no. 19.
- [67] X. Ren, S. Peng, W. Zhang *et al* (2017), "Preparation of adipic acid-polyoxypropylene diamine copolymer and its application for toughening epoxy resins," *Composites Part B: Engineering*, vol. 119, pp. 32–40.
- [68] S. N. E. Naqvi, S. Naveed, S. H. Javaid *et al* (2014), "Enhancing the Chemical and Mechanical Properties of Upr," *Journal of Quality and Technology Management*, vol. X, no. I, pp. 1–15.
- [69] S. Akbari, A. Root, M. Skrifvars *et al* (2023), "Novel Bio-based Branched Unsaturated Polyester Resins for High-Temperature Applications," *Journal of Polymers and the Environment*.
- [70] Y. Bautista, A. Gozalbo, S. Mestre *et al* (2017), "Thermal degradation mechanism of a thermostable polyester stabilized with an open-cage oligomeric silsesquioxane," *Materials*, vol. 11, no. 1.
- [71] E. Aydoğmuş and H. Arslanoğlu (2021), "Kinetics of thermal decomposition

- of the polyester nanocomposites,” *Petroleum Science and Technology*, vol. 39, no. 13–14, pp. 484–500.
- [72] G. S. Learmonth and A. Nesbit (1972), “Flammability of polymers. v. thermal volatilisation analysis of polyester resin compositions,” *British Polymer Journal*, vol. 4, no. 4. pp. 317–325.
- [73] Marta Worzakowska (2008), “Synthesis, Characterization, Thermal, and Viscoelastic Properties of an Unsaturated Epoxy Polyester Cured with Different Hardeners.” *Wiley InterScience*, Poland.
- [74] A. rank Fekete, Monroeville, and John S. McNally (1971), “High temperature unsaturated polyester.” *United States Patent Office*.
- [75] Z. Wang *et al.* (2019), “Effect of the chain structure of self-emulsifying polyester sizing agent on ILSS of carbon fiber/unsaturated polyester resin composites,” *Polymers*, vol. 11, no. 9.
- [76] J. M. Arias, M. E. Tuttolomondo, S. B. Díaz *et al* (2018), “Reorganization of Hydration Water of DPPC Multilamellar Vesicles Induced by 1 -Cysteine Interaction,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 122, no. 20, pp. 5193–5204.
- [77] C. H. 2 Lijie Huang 1,* , Hanyu Zhao 1 , Tan Yi 1 *et al* (2020), “Preparation and Properties of Cassava Residue Cellulose Nanofibril/Cassava Starch Composite Films,” *Nanomaterials*.
- [78] A. Thakur, S. Ranote, D. Kumar *et al* (2018), “Synthesis of a PEGylated Dopamine Ester with Enhanced Antibacterial and Antifungal Activity,” *ACS Omega*, vol. 3, no. 7, pp. 7925–7933.
- [79] W. G. Jang (2001), “Infrared spectroscopic study of molecular hydrogen bonding in chiral smetic liquid crystals,” *Journal of Information Display*, vol. 2, no. 3. pp. 18–31.
- [80] C. Singh (2023), “Infrared spectroscopy,” *Analytical Methods in Chemical Analysis: An Introduction*. pp. 81–116.
- [81] V. Athanasiou *et al.* (2020), “Synthesis and characterization of the novel Nε-9-fluorenylmethoxycarbonyl-L-lysine N-carboxy anhydride. Synthesis of

- well-defined linear and branched polypeptides,” *Polymers*, vol. 12, no. 12, pp. 1–28.
- [82] K. Dai *et al.* (2013), “Unsaturated polyester resins modified with phosphorus-containing groups: Effects on thermal properties and flammability,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, no. 10, pp. 2033–2040.
- [83] S. Michaille, Z. Khalil, J. Lemaire *et al.* (1989), “Photolysis and photo-oxidation of unsaturated polyesters,” *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*, vol. 25, no. 1, pp. 263–269.
- [84] J. D. H. Ruihan Wei¹, Ji-Hong Chen² (2014), “On the Relationship Between Viscosity and Surface Tension,” *Journal of Emerging Investigators*. p. 5.
- [85] H. Fang, K. Ni, J. Wu *et al.* (2019), “The effects of hydrogen bonding on the shear viscosity of liquid water,” *International Journal of Sediment Research*, vol. 34, no. 1, pp. 8–13.
- [86] Z. Wang, T. Wang, C. Wang *et al.* (2017), “The effect of interfacial interaction-induced soft percolation regime on dielectric properties in Ba(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃/P(VDF-TrFE) nanocomposites,” *Journal of Materials Science*, vol. 52, no. 19, pp. 11496–11505.
- [87] K. Sałasińska *et al.* (2021), “Moisture Resistance, Thermal Stability and Fire Behavior of Unsaturated Polyester Resin Modified with L-histidinium Dihydrogen Phosphate-Phosphoric Acid,” *Molecules (Basel, Switzerland)*, vol. 26, no. 4.
- [88] C. Wu, B. C. Meng, L. ho Tam (2022), “Yellowing mechanisms of epoxy and vinyl ester resins under thermal, UV and natural aging conditions and protection methods,” *Polymer Testing*, vol. 114.

BẢN NHẬN XÉT LUẬN VĂN THẠC SĨ
(Dùng cho người phản biện)

- Đề tài: Nghiên cứu ảnh hưởng một số axit anhydride đến quá trình tổng hợp và tính chất nhựa polyester không no
- Tác giả: *(Họ và tên, nơi đào tạo)*: Đỗ Duy Khánh, Trường đại học Phenikaa
- Ngành: Kỹ thuật Hóa học
- Người nhận xét: *(Họ và tên, học vị, chức danh)*: PGS.TS. Nguyễn Phạm Duy Linh
- Đơn vị: *(Khoa, viện, trường)*: Khoa Vật liệu Hóa học và ứng dụng, Trường Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội

Nhận xét:

1. Tổng quan chung

Nhựa polyester không no là một loại nhựa nhiệt rắn được sử dụng rất phổ biến hiện nay ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau. Tuy nhiên, nhựa PEKN có nhược điểm là khả năng chịu tia tử ngoại (UV) và bền thời tiết kém do trong phân tử của nhựa chứa các liên kết đôi kém bền dễ bị biến đổi dưới tác động của môi trường. Do đó việc nghiên cứu nâng cao được các tính chất của nhựa PEKN là một vấn đề đáng được quan tâm.

Luận văn cao học được trình bày với 03 Chương trong 75 trang và 76 tài liệu tham khảo.

Luận văn được trình bày rõ ràng, logic, ít lỗi chính tả in ấn.

Luận văn đã nghiên cứu biến tính được nhựa PEKN trong quá trình tổng hợp bằng việc sử dụng các nguyên liệu thay thế Anhydrit Phtalic bằng AD, THPA, MHPA là những kết quả đáng được ghi nhận.

Luận văn đã công bố được 01 công bố khoa học trên tạp chí quốc tế có uy tín.

2. Ưu điểm, nhược điểm của luận văn về nội dung, hình thức

- Tính cấp thiết của đề tài?

Việc nâng cao tính chất và khả năng ứng dụng của nhựa PEKN đặc biệt là khả năng chịu môi trường, thời tiết đang là vấn đề được quan tâm nghiên cứu cả trong và ngoài nước hiện nay.

Các phương pháp nâng cao khả năng chịu tia UV, khả năng chịu nhiệt của PEKN cũng như tính chất cơ lý của vật liệu cũng đã được nghiên cứu và đề xuất nhiều trong các nghiên cứu trước đây. Tuy nhiên, việc biến tính nhựa ngay trong quá trình tổng hợp nhựa là một vấn đề mới đem lại định hướng ứng dụng cao và hoàn toàn nên làm.

- Nội dung luận văn có phù hợp với đề tài và đáp ứng yêu cầu?

Nội dung của luận văn đã đánh giá ảnh hưởng của các nguyên liệu dùng để thay thế anhydrit phtalic trong thành phần phối liệu tổng hợp nhựa PEKN đến tính chất cơ lý, khả năng chịu nhiệt, khả năng chịu UV của nhựa PEKN chế tạo được do đó là phù hợp với đề tài và đáp ứng yêu cầu.

- Kết quả mới, có ý nghĩa khoa học về lý thuyết, ứng dụng?

Ghi chú: Bản nhận xét yêu cầu đánh máy từ 1-2 trang và gửi cho Phòng đào tạo dtqlsv@phenikaa-uni.edu.vn trước ngày bảo vệ ít nhất 02 ngày.



Luận văn đã xác định được tỷ lệ thích hợp giữa các nguyên liệu thay thế cho AP là AD, THPA và MHPA đem lại các tính chất tốt cho PEKN là những kết quả mới và có ý nghĩa cả về tính khoa học và ứng dụng.

- Những vấn đề cần bổ sung và sửa chữa?

- + Phần Tổng quan còn quá nhiều lỗi danh pháp, tiếng Anh và tiếng Việt lẫn lộn
- + Tổng phần Mở đầu cần viết lại mô tả phương pháp cho rõ nghĩa
- + Phần tài liệu tham khảo cần bổ sung tài liệu tham khảo tiếng Việt
- + Phần phương pháp nghiên cứu mục 2.4.3 cần làm rõ về hình dạng của mẫu đo tính chất va đập (có khía hay không có khía).
- + Phần kết quả thảo luận Mục 3.1 cần xem xét lại thông số về thời gian phản ứng, cần có nhưng giải thích cụ thể hơn về cơ chế tham gia phản ứng của axit adipic.
- + Cần rà soát xem lại các luận giải để mang tính thống nhất trong phần kết quả và thảo luận
- + Xem lại số liệu trong bảng 3.13

3. Kết luận

Tôi đồng ý để tác giả Đỗ Duy Khánh được bảo vệ luận văn trước Hội đồng chấm luận văn thạc sĩ.

XÁC NHẬN CỦA ĐƠN VỊ



PHÓ CHÁNH VĂN PHÒNG ĐẠI HỌC
ThS. Hoàng Thu Phương

Hà Nội, ngày tháng năm

Người nhận xét

(Ký và ghi rõ họ tên)

Nguyễn Phạm Duy Linh



Ghi chú: Bản nhận xét yêu cầu đánh máy từ 1-2 trang và gửi cho Phòng đào tạo dtqlsv@phenikaa-uni.edu.vn trước ngày bảo vệ ít nhất 02 ngày.

CỘNG HOÀ XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM
Độc lập – Tự do – Hạnh phúc

BẢN NHẬN XÉT LUẬN VĂN THẠC SĨ
(Dùng cho người phản biện)

- Đề tài: Nghiên cứu ảnh hưởng của một số axit anhydride đến quá trình tổng hợp và tính chất nhựa polyester không no
- Tác giả: Đỗ Duy Khánh, Trường Đại học Phenikaa
- Ngành: Kỹ thuật hóa học
- Người nhận xét: TS. Vũ Ngọc Hùng
- Đơn vị: Khoa Công nghệ sinh học, Hóa học và Kỹ thuật môi trường

Nhận xét:

1. Tổng quan chung

Luận văn gồm 75 trang, chia thành 3 chương, kèm theo phần mở đầu và kết luận. Chương 1 gồm 18 trang, tác giả đi tổng quan về nhựa polyester không no (PEKN) theo hướng nghiên cứu của đề tài. Nội dung tổng quan phù hợp, đầy đủ, có cập nhật các tài liệu tham khảo trong 5 năm gần đây. Chương 2 gồm 8 trang, tác giả mô tả quá trình thực nghiệm, phương pháp đánh giá nhựa theo các quy chuẩn kỹ thuật. Chương 3 là chương chính của luận văn, gồm 38 trang, tác giả đi phân tích và thảo luận các kết quả thực nghiệm ở chương 2 và so sánh với tính chất nhựa đã tìm hiểu ở chương 1 cho các nghiên cứu trước đó. Luận văn bố cục rõ ràng, hợp lý giữa các chương, tài liệu tham khảo trích dẫn đầy đủ, có cập nhật những báo cáo trong 5 năm gần đây.

2. Ưu điểm, nhược điểm của luận văn về nội dung, hình thức

- Tính cấp thiết của đề tài?

Đề tài có tính cấp thiết cao trong điều kiện sản xuất của tập đoàn. Ngoài ra, việc thay đổi thành phần monomer để biến tính nhựa PEKN là hướng đi được quan tâm trên thế giới nhưng còn rất hạn chế ở Việt Nam.

- Nội dung luận văn có phù hợp với đề tài và đáp ứng yêu cầu?

Nội dung luận văn hoàn toàn phù hợp với đề tài và đáp ứng yêu cầu của một luận văn cao học

- Kết quả mới, có ý nghĩa khoa học về lý thuyết, ứng dụng?

Đề tài có một số kết quả mới, có ý nghĩa về lý thuyết và ứng dụng như: Tăng cường tính chất cơ lý cho nhựa PEKN (độ bền uốn tăng 6%, độ bền va đập tăng 21,48% với sự có mặt của AD; tính chất cơ lý tăng từ 12-48% với sự có mặt của THPA và 26-69 % với sự có mặt của MHHPA). Nhựa tổng hợp ra đã được ứng dụng cho sản phẩm đá thạch anh nhân tạo và cho kết quả tốt. Ngoài ra, tác giả cũng đã có 1 công bố khoa học liên quan đến nội dung nghiên cứu của luận văn.

- Những vấn đề cần bổ sung và sửa chữa?

Một số hình vẽ cần để cỡ chữ to hơn để dễ quan sát (ví dụ: hình 3.3, 3.4...)

3. Kết luận

Tôi đồng ý đề tác giả Đỗ Duy Khánh được bảo vệ luận văn trước Hội đồng chấm luận văn thạc sĩ.

Ghi chú: Bản nhận xét yêu cầu đánh máy từ 1-2 trang và gởi cho Phòng đào tạo dtqlsv@phenikaa-uni.edu.vn trước ngày bảo vệ ít nhất 02 ngày.

QT.ĐT.SDH.05.M05

Câu hỏi trao đổi: Trong thành phần PEKN, hàm lượng của Styrene chiếm đến 32%, vậy khi hàm lượng Styrene thay đổi có ảnh hưởng gì đến tính chất nhựa không? Đã có nghiên cứu nào thay thế một phần dung môi styrene trong nhựa PEKN chưa?

Hà Nội, ngày 12 tháng 01 năm 2024

Người nhận xét
(Ký và ghi rõ họ tên)






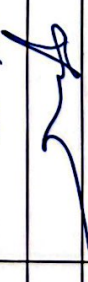

Vũ Ngọc Hùng

Ghi chú: Bản nhận xét yêu cầu đánh máy từ 1-2 trang và gửi cho Phòng đào tạo dtqlsv@phenikaa-uni.edu.vn trước ngày bảo vệ ít nhất 02 ngày.

QT.ĐT.SĐH.05.M05

DANH SÁCH HỘI ĐỒNG ĐÁNH GIÁ LUẬN VĂN THẠC SĨ

(Ban hành kèm theo Quyết định số:/QĐ-DHP-DT ngày ... tháng ... năm 202
của Hiệu trưởng Trường Đại học Phenikaa)

STT	Họ và tên	Cơ quan công tác	Trách nhiệm trong Hội đồng	Ký xác nhận	Ghi chú
1	PGS.TS. Đào Văn Dương	Đại học Phenikaa	Chủ tịch		
2	PGS.TS. Nguyễn Phạm Duy Linh	Đại học Bách khoa Hà Nội	Phản biện 1		
3	TS. Vũ Ngọc Hùng	Đại học Phenikaa	Phản biện 2		
4	TS. Vũ Ngọc Phan	Đại học Phenikaa	Thư ký		
5	TS. Bùi Thị Thu Trang	Đại học Công nghiệp Hà Nội	Ủy viên		

Hội đồng gồm 05 thành viên./.

BIÊN BẢN CỦA HỘI ĐỒNG CHẤM LUẬN VĂN THẠC SĨ

Căn cứ Quyết định số: 2437/QĐ-ĐHP-SĐH ngày 29 tháng 12 năm 2023 của Hiệu trưởng Trường Đại học PHENIKAA về việc thành lập Hội đồng chấm luận văn Thạc sĩ gồm 5 thành viên. Hội đồng đã họp vào ngày 13 tháng 01 năm 2024 tại phòng họp số 3, tầng 28 tòa nhà A9 Trường Đại học PHENIKAA, để chấm luận văn Thạc sĩ cho học viên:

Học viên: Đỗ Duy Khánh


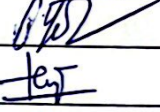
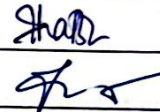
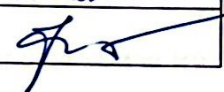
Tên đề tài: Nghiên cứu ảnh hưởng một số axit anhydride đến quá trình tổng hợp và tính chất của nhựa polyester không no

Ngành: Kỹ thuật hóa học

Mã số: 8520301

Họ tên và chức danh người hướng dẫn: TS. Phạm Anh Tuấn

Số thành viên có mặt trong phiên họp chấm luận văn là: 5 người, vắng mặt: 0

STT	Họ và tên	Chức vụ hội đồng	Chữ ký
1	PGS. TS. Đào Văn Dương	Chủ tịch Hội đồng	
2	PGS. TS. Nguyễn Phạm Duy Linh	Phản biện 1	
3	TS. Vũ Ngọc Hùng	Phản biện 2	
4	TS. Bùi Thị Thu Trang	Ủy viên	
5	TS. Vũ Ngọc Phan	Thư kí	

TIẾN TRÌNH CỦA HỘI ĐỒNG

1. Hội đồng nghe tác giả trình bày tóm tắt nội dung của luận văn

Luận văn gồm 4 phần, cụ thể:

- Tổng quan
- Chương 2: Hóa chất và phương pháp nghiên cứu
- Kết quả và thảo luận
- Kết luận

2. Nhận xét của từng thành viên trong Hội đồng

2.1. Phản biện 1

PGS. TS. Nguyễn Phạm Duy Linh đọc nhận xét và đặt câu hỏi:

- Luận văn được trình bày tốt dù còn nhiều lỗi chính tả.
- Nội dung luận văn đã đánh giá được ảnh hưởng của các hợp chất trên cơ sở anhydride tới tính chất của nhựa PEKN.
- Cần bổ sung các tài liệu tham khảo do các nhóm nghiên cứu trong nước thực hiện.
- Cần giải thích kỹ hơn về cơ chế phản ứng của axit adipic.

Câu hỏi:

- Học viên hay cho biết Trigonox 93 là gì?
- Học viên có đo khối lượng phân tử của PEKN, nếu có thì dùng phương pháp nào?

2.2. Phản biện 2

TS. Vũ Ngọc Hùng đọc nhận xét và đặt câu hỏi:

Thư ký hội đồng phải ghi đầy đủ vào các mục của Biên bản

Page 1 of 3

- Luận văn có bố cục hợp lý, tài liệu tham khảo cập nhật
- Nội dung nghiên cứu có tính cấp thiết cao, vừa có ý nghĩa khoa học, vừa có ý nghĩa ứng dụng thực tế.

Câu hỏi:

- Trong thành phần nhựa PEKN, khi hàm lượng styrene thay đổi thì có ảnh hưởng đến tính chất của PEKN không?

2.3. Các câu hỏi khác trong Hội đồng

TS. Bùi Thị Thu Trang - ủy viên

- Phần tài liệu tham khảo cần viết đúng mẫu và thống nhất.
- Học viên nên giải thích rõ hơn vai trò của AD và AP trong phản ứng ester hóa tổng hợp nhựa PEKN.

TS. Vũ Ngọc Phan – Thư ký

- Cần bổ sung nhiều hơn các nghiên cứu trong và ngoài nước để đưa ra lý do chọn đề tài.
- Lý do học viên chọn tỷ lệ AD/THPA/MHHPA 15/50/35?
- Cần chỉnh sửa một số lỗi chính tả.

PGS. TS. Đào Văn Dương – Chủ tịch

- Cần viết lại tổng quan để nói rõ hơn về các phương pháp tổng hợp nhựa PEKN.
- Học viên có thể làm rõ hơn sự thay đổi về cấu trúc nhựa PEKN khi thay thế AP bằng các hợp chất anhydride.

3. Tác giả luận văn trả lời

- Trigonox 93 là tên thương mại của Tert-butyl peroxybenzoate.
- Em chưa thực hiện phép đo khối lượng phân tử nhựa PEKN.
- Hàm lượng styrene có ảnh hưởng đến tính chất của PEKN vì đây là hợp chất có vai trò đóng rắn.
- Đây là những kết quả thực nghiệm ban đầu nên em mới chọn tỷ lệ này.

4. Đánh giá của Hội đồng chấm luận văn Thạc sĩ (Chủ tịch hội đồng kết luận)

4.1. Ưu điểm

- Luận văn có hình thức và bố cục hợp lý.
- Kết quả đã đánh giá được đã đánh giá được ảnh hưởng của các hợp chất trên cơ sở anhydride tới tính chất của nhựa PEKN.

4.2. Thiếu sót, tồn tại

- Còn một số lỗi in ấn.

4.3. Ý kiến của Hội đồng về việc học viên phải sửa chữa và nộp lại luận văn

- Học viên cần bổ sung các tài liệu tham khảo để tổng quan rõ hơn về hướng nghiên cứu.
- Học viên cần chỉnh sửa một số lỗi in ấn.

5. Hội đồng tiến hành cho điểm, bỏ phiếu

Kết quả Điểm trung bình của các Ủy viên trong Hội đồng:

Điểm Luận văn: 8,36/9 điểm
Điểm công trình khoa học: 1/1 điểm

6. Kết luận

Hội đồng đề nghị công nhận học vị Thạc sĩ cho ông Đỗ Duy Khánh

THƯ KÍ HỘI ĐỒNG



TS. Vũ Ngọc Phan

Hà Nội, ngày 13 tháng 01 năm 2024

CHỦ TỊCH HỘI ĐỒNG



PGS. TS. Đào Văn Dương

**BIÊN BẢN HỌP BAN KIỂM PHIẾU
HỘI ĐỒNG CHẤM LUẬN VĂN THẠC SĨ**

Căn cứ Quyết định số: 2437/QĐ-ĐHP-SDH ngày 29 tháng 12 năm 2023 của Hiệu trưởng Trường Đại học PHENIKAA về việc thành lập Hội đồng chấm luận văn Thạc sĩ gồm 5 thành viên. Hội đồng đã họp vào ngày 13 tháng 01 năm 2024 tại phòng họp số 3, tầng 28 tòa nhà A9 Trường Đại học PHENIKAA, để chấm luận văn Thạc sĩ cho học viên: **Đỗ Duy Khánh**

Với đề tài: **Nghiên cứu ảnh hưởng một số axit anhydride đến quá trình tổng hợp và tính chất của nhựa polyester không no**

Ngành:Kỹ thuật hóa học.....Mã số:....8520301

Số thành viên có mặt:5..... người; vắng.....0

Hội đồng đã bầu ban kiểm phiếu gồm:

1. Trưởng ban: PGS. TS. Nguyễn Phạm Duy Linh

2. Ủy viên: TS. Bùi Thị Thu Trang

3. Thư kí: TS. Vũ Ngọc Phan

- Số phiếu phát ra: 5

- Số phiếu thu về: 5

Kết quả bỏ phiếu:

- Số phiếu hợp lệ: 5

- Số phiếu không hợp lệ: 0

- Điểm trung bình của luận văn: 8,36

- Điểm trung bình của các công trình khoa học: 1,0

THƯ KÍ BAN KIỂM PHIẾU

(Ký và ghi rõ họ tên)



TS. Vũ Ngọc Phan

TRƯỞNG BAN KIỂM PHIẾU

(Ký và ghi rõ họ tên)



PGS. TS. Nguyễn Phạm Duy Linh

PHIẾU NHẬN XÉT VÀ CHẤM ĐIỂM LUẬN VĂN THẠC SĨ

Họ và tên học viên: Đỗ Duy Khánh
Ngành/chuyên ngành: Kỹ thuật hóa học Mã số: 8520301
Tên đề tài luận văn: Nghiên cứu ảnh hưởng một số axit anhydride đến quá trình tổng hợp và tính chất của nhựa polyester không no
Ngày họp Hội đồng đánh giá luận văn: 13/01/2024
Địa điểm họp: phòng họp số 3, tầng 28 tòa nhà A9, Trường Đại học Phenikaa.

1. Nhận xét

Một số hình vẽ cần đề cập chi tiết hơn để dễ quan sát

2. Kết quả chấm điểm

TT	Nội dung đánh giá	Điểm tối đa	Điểm đánh giá
1	Nội dung luận văn: - Ý nghĩa khoa học của đề tài; sự phù hợp của tên đề tài, nội dung, ngành đào tạo; trích dẫn tài liệu tham khảo; phương pháp nghiên cứu; kết quả nghiên cứu mới.	6,0	5,5
2	Hình thức luận văn: - Cấu trúc, nội dung của luận văn; hình thức trình bày.	1,0	1,0
3	Kỹ năng báo cáo: - Nội dung bài báo cáo; tác phong trình bày; khả năng trả lời câu hỏi của Hội đồng.	2,0	2,0
4	Thành tích nghiên cứu: - Bài báo khoa học liên quan đến luận văn công bố trên tạp chí khoa học chuyên ngành (trong nước, quốc tế) hoặc đề tài được chuyển giao, sử dụng trong thực tế (đã được nơi ứng dụng xác nhận bằng văn bản).	1,0	1,0
	Tổng cộng (có thể lẻ đến một chữ số thập phân)	10	9,5

Điểm bằng chữ: Chín rưỡi

Ngày 13 tháng 01 năm 2024

Thành viên Hội đồng
(Ký và ghi rõ họ tên)

Vũ Ngọc Hùng

PHIẾU NHẬN XÉT VÀ CHẤM ĐIỂM LUẬN VĂN THẠC SĨ

Họ và tên học viên: Đỗ Duy Khánh

Ngành/chuyên ngành: Kỹ thuật hóa học

Mã số: 8520301

Tên đề tài luận văn: Nghiên cứu ảnh hưởng một số axit anhydride đến quá trình tổng hợp và tính chất của nhựa polyester không no

Ngày họp Hội đồng đánh giá luận văn: 13/01/2024

Địa điểm họp: phòng họp số 3, tầng 28 tòa nhà A9, Trường Đại học Phenikaa.

1. Nhận xét

.....
.....
.....
.....

2. Kết quả chấm điểm


TT	Nội dung đánh giá	Điểm tối đa	Điểm đánh giá
1	Nội dung luận văn: - Ý nghĩa khoa học của đề tài; sự phù hợp của tên đề tài, nội dung, ngành đào tạo; trích dẫn tài liệu tham khảo; phương pháp nghiên cứu; kết quả nghiên cứu mới.	6,0	5,5
2	Hình thức luận văn: - Cấu trúc, nội dung của luận văn; hình thức trình bày.	1,0	1,0
3	Kỹ năng báo cáo: - Nội dung bài báo cáo; tác phong trình bày; khả năng trả lời câu hỏi của Hội đồng.	2,0	2,0
4	Thành tích nghiên cứu: - Bài báo khoa học liên quan đến luận văn công bố trên tạp chí khoa học chuyên ngành (trong nước, quốc tế) hoặc đề tài được chuyển giao, sử dụng trong thực tế (đã được nơi ứng dụng xác nhận bằng văn bản).	1,0	1,0
Tổng cộng (có thể lẻ đến một chữ số thập phân)		10	9,5

Điểm bằng chữ: ...Chín...phẩy...năm.....

Ngày 13 tháng 01 năm 2024

Thành viên Hội đồng

(Ký và ghi rõ họ tên)


Đào Văn Dũng

PHIẾU NHẬN XÉT VÀ CHẤM ĐIỂM LUẬN VĂN THẠC SĨ

Họ và tên học viên: Đỗ Duy Khánh

Ngành/chuyên ngành: Kỹ thuật hóa học

Mã số: 8520301

Tên đề tài luận văn: Nghiên cứu ảnh hưởng một số axit anhydride đến quá trình tổng hợp và tính chất của nhựa polyester không no

Ngày họp Hội đồng đánh giá luận văn: 13/01/2024

Địa điểm họp: phòng họp số 3, tầng 28 tòa nhà A9, Trường Đại học Phenikaa.

1. Nhận xét

Một số luận văn nhiều kết quả, có độ tin cậy
và có tính khoa học
chính nên thua góp ý của hội đồng

2. Kết quả chấm điểm

TT	Nội dung đánh giá	Điểm tối đa	Điểm đánh giá
1	Nội dung luận văn: - Ý nghĩa khoa học của đề tài; sự phù hợp của tên đề tài, nội dung, ngành đào tạo; trích dẫn tài liệu tham khảo; phương pháp nghiên cứu; kết quả nghiên cứu mới.	6,0	5.4
2	Hình thức luận văn: - Cấu trúc, nội dung của luận văn; hình thức trình bày.	1,0	1.0
3	Kỹ năng báo cáo: - Nội dung bài báo cáo; tác phong trình bày; khả năng trả lời câu hỏi của Hội đồng.	2,0	1.8
4	Thành tích nghiên cứu: - Bài báo khoa học liên quan đến luận văn công bố trên tạp chí khoa học chuyên ngành (trong nước, quốc tế) hoặc đề tài được chuyên giao, sử dụng trong thực tế (đã được nơi ứng dụng xác nhận bằng văn bản).	1,0	1.0
	Tổng cộng (có thể lẻ đến một chữ số thập phân)	10	9.2

Điểm bằng chữ: Chín phẩy hai.....

Ngày 13 tháng 01 năm 2024

Thành viên Hội đồng

(Ký và ghi rõ họ tên)

Bui Thi Thu Trang

PHIẾU NHẬN XÉT VÀ CHẤM ĐIỂM LUẬN VĂN THẠC SĨ

Họ và tên học viên: Đỗ Duy Khánh

Ngành/chuyên ngành: Kỹ thuật hóa học

Mã số: 8520301

Tên đề tài luận văn: Nghiên cứu ảnh hưởng một số axit anhydride đến quá trình tổng hợp và tính chất của nhựa polyester không no

Ngày họp Hội đồng đánh giá luận văn: 13/01/2024

Địa điểm họp: phòng họp số 3, tầng 28 tòa nhà A9, Trường Đại học Phenikaa.

1. Nhận xét

Học viên nêu rõ mong các nghiên cứu trong cơ sở nghiên cứu của mình có thể có lợi cho thực tiễn.

2. Kết quả chấm điểm

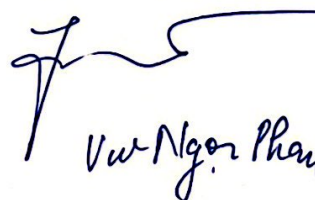
TT	Nội dung đánh giá	Điểm tối đa	Điểm đánh giá
1	Nội dung luận văn: - Ý nghĩa khoa học của đề tài; sự phù hợp của tên đề tài, nội dung, ngành đào tạo; trích dẫn tài liệu tham khảo; phương pháp nghiên cứu; kết quả nghiên cứu mới.	6,0	5,5
2	Hình thức luận văn: - Cấu trúc, nội dung của luận văn; hình thức trình bày.	1,0	1,0
3	Kỹ năng báo cáo: - Nội dung bài báo cáo; tác phong trình bày; khả năng trả lời câu hỏi của Hội đồng.	2,0	1,8
4	Thành tích nghiên cứu: - Bài báo khoa học liên quan đến luận văn công bố trên tạp chí khoa học chuyên ngành (trong nước, quốc tế) hoặc đề tài được chuyển giao, sử dụng trong thực tế (đã được nơi ứng dụng xác nhận bằng văn bản).	1,0	1,0
	Tổng cộng (có thể lẻ đến một chữ số thập phân)	10	9,3

Điểm bằng chữ: Chín phẩy ba

Ngày 13 tháng 01 năm 2024

Thành viên Hội đồng

(Ký và ghi rõ họ tên)


Vu Ngoc Phan

PHIẾU NHẬN XÉT VÀ CHẤM ĐIỂM LUẬN VĂN THẠC SĨ

Họ và tên học viên: Đỗ Duy Khánh
Ngành/chuyên ngành: Kỹ thuật hóa học Mã số: 8520301
Tên đề tài luận văn: Nghiên cứu ảnh hưởng một số axit anhydride đến quá trình tổng hợp và tính chất của nhựa polyester không no
Ngày họp Hội đồng đánh giá luận văn: 13/01/2024
Địa điểm họp: phòng họp số 3, tầng 28 tòa nhà A9, Trường Đại học Phenikaa.

1. Nhận xét

.....*Huấn viên đáp ứng yêu cầu của luận văn Thạc sĩ*.....
.....*Cần chỉnh sửa trước khi nộp lưu chiểu*.....
.....

2. Kết quả chấm điểm

TT	Nội dung đánh giá	Điểm tối đa	Điểm đánh giá
1	Nội dung luận văn: - Ý nghĩa khoa học của đề tài; sự phù hợp của tên đề tài, nội dung, ngành đào tạo; trích dẫn tài liệu tham khảo; phương pháp nghiên cứu; kết quả nghiên cứu mới.	6,0	5,3
2	Hình thức luận văn: - Cấu trúc, nội dung của luận văn; hình thức trình bày.	1,0	1,0
3	Kỹ năng báo cáo: - Nội dung bài báo cáo; tác phong trình bày; khả năng trả lời câu hỏi của Hội đồng.	2,0	2,0
4	Thành tích nghiên cứu: - Bài báo khoa học liên quan đến luận văn công bố trên tạp chí khoa học chuyên ngành (trong nước, quốc tế) hoặc đề tài được chuyên giao, sử dụng trong thực tế (đã được nơi ứng dụng xác nhận bằng văn bản).	1,0	1,0
Tổng cộng (có thể lẻ đến một chữ số thập phân)		10	9,3

Điểm bằng chữ:.....

Ngày 13 tháng 01 năm 2024
Thành viên Hội đồng
(Ký và ghi rõ họ tên)


Nguyễn Phạm Duy Linh

CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM
Độc lập – Tự do – Hạnh phúc

BẢN XÁC NHẬN CHỈNH SỬA LUẬN VĂN THẠC SĨ

Họ và tên tác giả luận văn: Đỗ Duy Khánh Ngày sinh: 25/09/1998
Khóa: 2021-2023 Mã học viên: 21800062
Ngành/Định hướng: Kỹ thuật hóa học Mã số ngành: 8520301
Đề tài luận văn: "Nghiên cứu ảnh hưởng một số axit anhydride đến quá trình tổng hợp và tính chất nhựa polyester không no"

Người hướng dẫn, đơn vị công tác: TS. Phạm Anh Tuấn – Trường Đại học Phenikaa
Người hướng dẫn khoa học và Hội đồng chấm luận văn xác nhận học viên đã sửa chữa, bổ sung luận văn theo biên bản họp Hội đồng ngày 13/01/2024 với các nội dung sau:

- 1: Bổ sung tình hình nghiên cứu về nhựa PEKN trong mục lý do chọn đề tài
- 2: Bổ sung các nghiên cứu trong nước liên quan đến nhựa PEKN trong tiểu mục 1.4.2
- 3: Giải thích cơ chế phản ứng của adipic acid ở trang 10 và 11
- 4: Bổ sung thêm tiểu mục 1.2.3: "Các phương pháp tổng hợp nhựa PEKN"
- 5: Trình bày sự biến đổi cấu trúc nhựa PEKN khi thay AP bằng THPA và MHHPA ở trang 10
- 6: Loại bỏ mục 3.4 và 3.5 liên quan đến phần kết hợp các axit/anhydride
- 7: Sắp xếp và trình bày lại tài liệu tham khảo theo đúng quy định
- 8: Chỉnh sửa các lỗi in ấn trong luận văn

Hà Nội, ngày 19 tháng 01 năm 2024

**XÁC NHẬN (TẬP THỂ) NGƯỜI HƯỚNG DẪN
KHOA HỌC**

(Ghi ý kiến, ký và ghi rõ họ tên)

Xác nhận bổ sung đề chửi của thầy Tuấn

Phạm Anh Tuấn

TS. Phạm Anh Tuấn

TÁC GIẢ LUẬN VĂN
(Ký và ghi rõ họ tên)

Đỗ Duy Khánh

Đỗ Duy Khánh

XÁC NHẬN CỦA CHỦ TỊCH HỘI ĐỒNG
(Ghi ý kiến, ký và ghi rõ họ tên)

Đào Văn Dương

PGS.TS. Đào Văn Dương