

TỔNG HỢP NHỰA BAKELITE TỪ DẦU VỎ HẠT ĐIỀU ỨNG DỤNG PHỦ TRÊN BỀ MẶT VẬT LIỆU SHEET MOLDING COMPOUND (SMC)

● HUỖNH THÀNH CÔNG - NGUYỄN THỊ THU THẢO - ĐOÀN NGỌC GIANG
- HUỖNH HOÀNG HẠNH - TRƯƠNG THANH NGỌC

TÓM TẮT:

Bài viết tập trung nghiên cứu quá trình tổng hợp nhựa bakelite từ dầu vỏ hạt điều (DVHĐ) ứng dụng phủ trên bề mặt vật liệu sheet molding compound (SMC). Kết quả cho thấy, vật liệu Bakelite tổng hợp có độ bền nhiệt cao lên đến 425,39°C được xác định bằng phương pháp nhiệt vi sai, bên cạnh đó khi phủ vật liệu Bakelite tổng hợp lên bề mặt SMC với tỷ lệ thích hợp (3%) thì nhận được vật liệu có độ mài mòn thấp (độ giảm khối lượng ít) chứng tỏ hiệu quả mang lại của vật liệu Bakelite tổng hợp có nguồn gốc từ DVHĐ.

Từ khóa: dầu vỏ hạt điều, bakelite, SMC, composite.

1. Đặt vấn đề

Những năm gần đây, sự tiến bộ của khoa học công nghệ cùng với những yêu cầu kỹ thuật khắt khe đã giúp ngành khoa học vật liệu ngày càng phát triển. Trong đó, việc nghiên cứu vật liệu composite ngày càng mở rộng, điển hình là vật liệu SMC (sheet molding compound), là hợp chất được gia cố bằng sợi thủy tinh trên nền nhựa nhiệt rắn, với các chất độn khoáng và các chất phụ gia khác nhau, các chất nền hữu cơ thường được sử dụng là polyester không bão hòa nhiệt rắn hoặc vinylester.

Với mục đích nâng cao đặc tính và cải thiện sự biến đổi của vật liệu, các thành phần khác cũng được thêm vào: chất xúc tác, chất ức chế, phụ gia nhựa nhiệt dẻo, chất khử khuôn, chất làm đặc, chất màu và gần đây phụ gia gia cường bề mặt vật liệu

từ DVHĐ được nghiên cứu nhằm cải thiện tính mài mòn của vật liệu.

DVHĐ là một phụ phẩm của ngành Điều Việt Nam [1-4], phần lớn được dùng làm chất đốt hay xuất thô cho các nước khác trên thế giới [3-4]. Đây là một nguồn nguyên liệu tái sinh và được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực công nghiệp để tạo bột ma sát, sơn, keo dán... [8-10]. Hàm lượng dầu có trong vỏ hạt điều chiếm khoảng 10-15% trọng lượng hạt [1]. Dầu vỏ hạt điều là chất lỏng có màu nâu đen được chiết tách từ vỏ của hạt điều, mùi hăng tan trong dung môi như xylene, n-hexane và không tan trong ethanol, nước. Thành phần chính của DVHĐ là 70% acid anacardic, 5% carnadol và 18% cardol [4-8]. Thành phần của DVHĐ thay đổi dựa trên phương pháp chiết xuất của nó, do đó thành phần hóa học

của chúng khác nhau. DVHĐ được phân thành hai loại chính là DVHĐ thương phẩm và DVHĐ tự nhiên. Trong đó DVHĐ thương phẩm rẻ, dễ tìm kiếm trên thị trường và thường được ép nhiệt, nên có thành phần chủ yếu là carnadol [8-10V] vậy, tác giả chọn sử dụng dầu thương phẩm để tiến hành tổng hợp nhựa Bakelite.

2. Thực nghiệm

2.1. Nguyên liệu

Nguyên liệu chính là DVHĐ thương phẩm trên thị trường Việt Nam, được cung cấp từ Công ty Dầu điều Cát Lợi, các chỉ tiêu hóa lý được trình bày trong Bảng 1.

Bảng 1. Các thông số hóa lý của DVHĐ

TT	Các chỉ tiêu	Đơn vị	Giá trị	Phương pháp thử
1	Màu sắc	-	Nâu sẫm	
2	Tỷ trọng	g/mL	0.93	ASTM D4052-18a
3	Độ nhớt	mm ² /s	55.48	ASTM D445-18
4	Trị số acid mgKOH/g	-	0.7	ASTM D664-18c2
5	Chỉ số iod	wijs	236	TCVN 7869:2008
6	Hàm lượng nước	% (v/v)	0.1	ASTM D95-13(2018)
7	Hàm lượng tro	% (m/m)	0.015	ASTM D482-13

Các nguyên liệu khác bao gồm: acid sulfuric kỹ thuật (H₂SO₄ đậm đặc 98%), base kỹ thuật (NaOH 98%), Formaldehyde (FM 37%), SMC được nhập từ Trung Quốc với hàm lượng sợi thủy tinh là 16%.

2.2. Các phương pháp phân tích

Phân tích phổ hồng ngoại (FT-IR) và phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) được tiến hành ở trung tâm phân tích hóa sinh lý của Viện Khoa học vật liệu ứng dụng.

Độ mài mòn của vật liệu được đo theo tiêu chuẩn ASTM - D4060 tại trung tâm Nghiên cứu Vật liệu Polymer.

2.3. Quy trình biến tính DVHĐ

Đầu tiên cho lượng DVHĐ và dung dịch Formaldehyde (FM) (37%) vào thiết bị phản ứng. Tiến hành khuấy trộn, lượng xúc tác acid sulfuric theo tính toán được cho từ từ, hỗn hợp được khuấy trộn tại 40°C trong thời gian 30 phút.

Sau đó gia nhiệt phản ứng, sau thời gian 4h phản ứng, lượng chất trong thiết bị phản ứng vẫn đục và tách lớp, điều chỉnh pH từ 8.0 đến 8.5 bằng dung dịch NaOH loãng, để lắng qua đêm. Phần nước được tách ra, rửa sản phẩm với nước cất đưa về môi trường trung tính.

Nhựa Bakelite thu được được hòa tan trong hỗn hợp dung môi xylene/butanol với tỷ lệ 1:1, tiến hành chưng cất với áp suất chân không để loại hết lượng nhỏ nước còn nằm lại và lượng DVHĐ không phản ứng ra. Sản phẩm thu được được bảo quản trong bình hút ẩm ở nhiệt độ phòng.

2.4. Quy trình gia công tạo mẫu liên kết bề mặt giữa SMC và Bakelite

Vì quá trình liên kết giữa polyester chưa bão hòa trong SMC và nhựa Bakelite xảy ra trong quá trình nóng chảy, do đó chọn phương pháp phủ Bakelite trên nền vật liệu SMC là ép nhiệt thủy lực. Các điều kiện thí nghiệm ép:

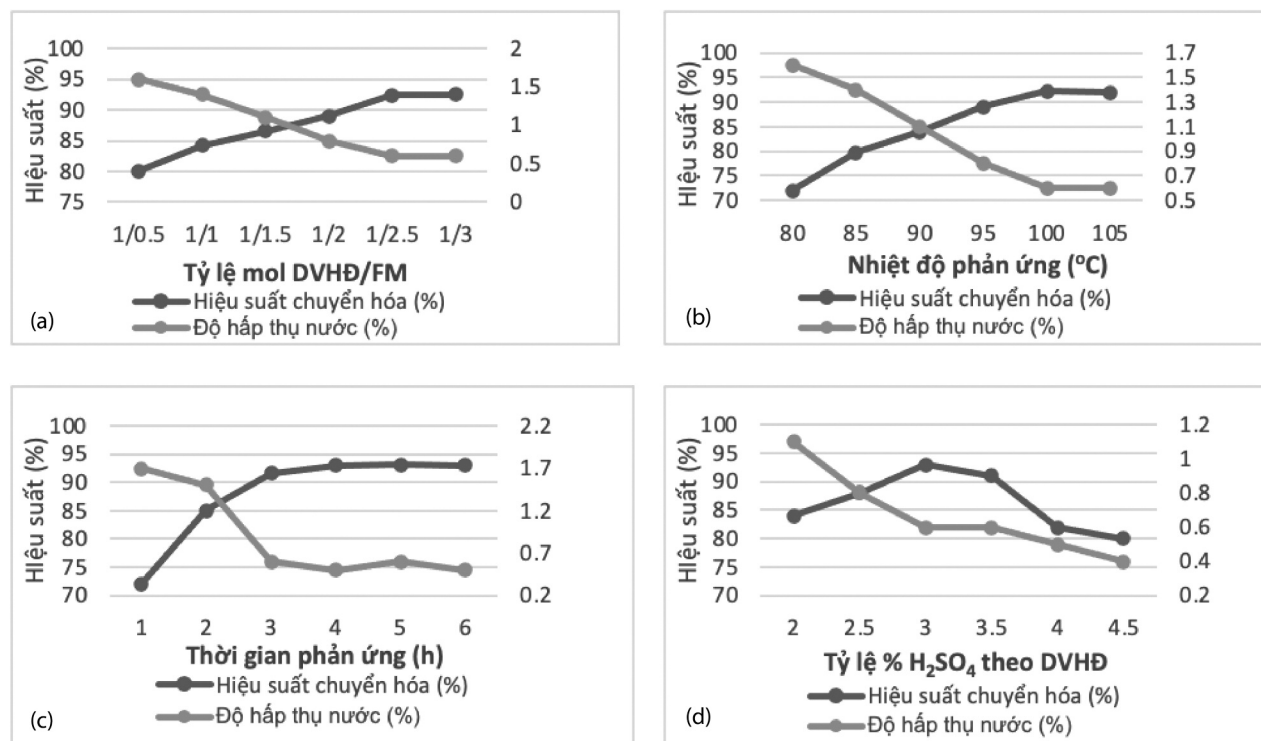
- Khuôn ép có kích thước: 100x100x10 mm.
- Lực ép: 500 kg/cm².
- Nhiệt độ ép: 180°C.
- Thời gian ép: 15 phút.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Kết quả khảo sát các điều kiện tổng hợp nhựa Bakelite từ DVHĐ (Hình 1)

Hình 1a cho thấy, phản ứng đa tụ giữa DVHĐ và FM cho một hiệu suất chuyển hóa cao (80 - 92,5%). Với hàm lượng FM tăng, sản phẩm có khả năng liên kết mạng không gian tăng theo, thể hiện ở độ

Hình 1: Đồ thị biểu diễn sự ảnh hưởng tỷ lệ mol (a), nhiệt độ (b), thời gian phản ứng (c) và tỷ lệ xúc tác (d) đến độ chuyển hóa



rắn và khả năng ngăn cản hấp thụ nước sau 24h của sản phẩm sau sấy khô, chứng tỏ các nhóm methylol (-CH₂OH) được hình thành và liên kết với vòng thơm của DVHĐ. Điều đó cho thấy, cấu trúc mạng lưới của nhựa khi đóng rắn đã được ổn định dần trong trường hợp hàm lượng FM tăng.

Từ Hình 1b cho thấy, khi nhiệt độ tăng, tốc độ phản ứng đa tụ tăng theo, đồng thời hiệu suất chuyển hóa tăng từ 72% đến 92,2%. Khi hiệu suất phản ứng tăng, sản phẩm Bakelite thu được có khả năng hấp thụ nước sau 24h giảm. Khi nhiệt độ tăng tiếp đến 100°C và 105°C, hiệu suất chuyển hóa không thay đổi (92,2% và 92%). Do đó, chọn nhiệt độ đa tụ tại 100°C là thích hợp nhất.

Hình 1c cho thấy, hiệu suất chuyển hóa tạo thành nhựa tăng theo thời gian phản ứng đa tụ. Khi thời gian phản ứng kéo dài đến 5h và 6h, hiệu suất chuyển hóa không thay đổi (93,1% và 93%) đồng thời kéo theo độ hấp thụ nước sau 24h cũng giảm nhưng không đáng kể.

Trong Hình 1d, ta thấy với hàm lượng chất xúc tác là 2%, hiệu suất chuyển hóa đạt 84%. Hiệu suất

chuyển hóa tăng dần với chiều tăng của hàm lượng chất xúc tác và đạt cao nhất (93%) tại hàm lượng xúc tác là 3%; có dấu hiệu giảm hiệu suất 91% khi xúc tác tăng lên 3,5%. Khi hàm lượng xúc tác tăng trên 3,5%, hiệu suất chuyển hóa giảm nhanh xuống 82% và 80%. Nguyên nhân có thể do việc hình thành nhiều tâm phản ứng carbonium -ion (-CH₂⁺-OH) đồng thời cùng một thời điểm, tạo ra nhiều sản phẩm trung gian trong khi đó sản phẩm Bakelite chưa được tạo thành. Hiện tượng này làm giảm hiệu suất tạo thành nhựa Bakelite. Trong khi độ hấp thụ nước sản phẩm Bakelite sau 24h giảm tịnh tiến, tỷ lệ xúc tác tăng do khả năng đóng mạch polymer nhanh.

Trên các cơ sở trên, tác giả chọn điều kiện tổng hợp Bakelite là tỷ lệ mol DVHĐ/ FM là 1/1.25, nhiệt độ phản ứng là 100°C, thời gian là 4h với xúc tác acid.

3.2. Bakelite sau tổng hợp

3.2.1. Kết quả FT-IR (Hình 2)

Phổ FT-IR của Bakelite tổng hợp được xuất hiện peak đặc trưng ở vùng 3.300, đặc trưng cho nhóm -OH của nhóm phenolic. Peak tại 3.020 cm⁻¹

đặc trưng cho liên kết -CH của vòng thơm, ở peak 2.928 cm^{-1} đặc trưng dao động -CH của các nhóm methylen, dải dao động ở vùng 1.039 cm^{-1} là dải hấp thụ điển hình của $\text{Ar-CH}_2\text{-OH}$. Ngoài ra, xuất hiện thêm hai peak tại 798 cm^{-1} và 1.018 cm^{-1} . Điều này xác nhận có sự thay thế trong nhân benzen và đặc trưng cho liên kết của -C-O-C-. Như vậy có thể khẳng định, đã có phản ứng giữa nhóm FM và nhóm hydroxyl của cardanol. Kết quả này phù hợp với sự hình thành Bakelite từ DVHĐ và FM với hiệu suất phản ứng 92,5%.

3.2.2. Kết quả TGA (Hình 3)

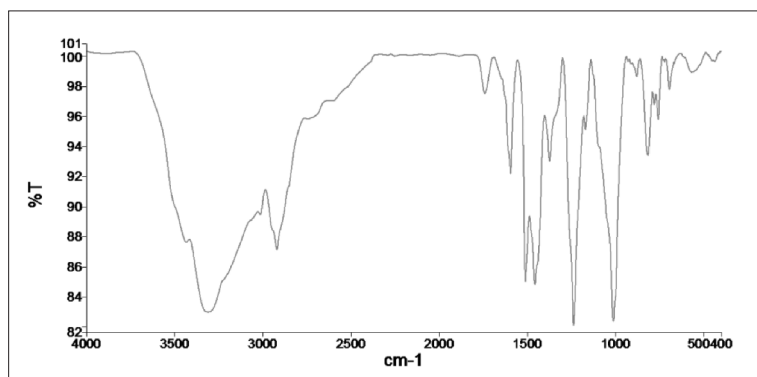
Độ bền nhiệt của vật liệu là một trong những thông số hóa - lý quan trọng trong việc đánh giá độ bền và khả năng ứng dụng của vật liệu đó. Kết quả phân tích TGA cho thấy vật liệu bền nhiệt đến $415,27^\circ\text{C}$. Có khoảng 17,97% khối lượng bị mất ở nhiệt độ $106,4^\circ\text{C}$, tương ứng lượng nước và lượng tác chất còn lại chưa phản ứng. Khi đạt đến nhiệt độ $296,9^\circ\text{C}$, vật liệu có biến đổi khối lượng thêm khoảng 14,94%, lúc này vật liệu bắt đầu phân hủy do các cầu nối liên kết hữu cơ bị phân hủy. Tiếp theo có sự giảm khối lượng đáng kể 45,72%, khối lượng vật liệu bị mất đi khi nhiệt độ đạt đến $425,39^\circ\text{C}$ chứng tỏ vật liệu bị phá hủy hoàn. Kết thúc quá trình phân hủy từ nhiệt độ $425,39^\circ\text{C}$ đến 900°C , chứng tỏ vật liệu có độ bền nhiệt khá cao.

3.2.3. Kết quả khảo sát độ mài mòn

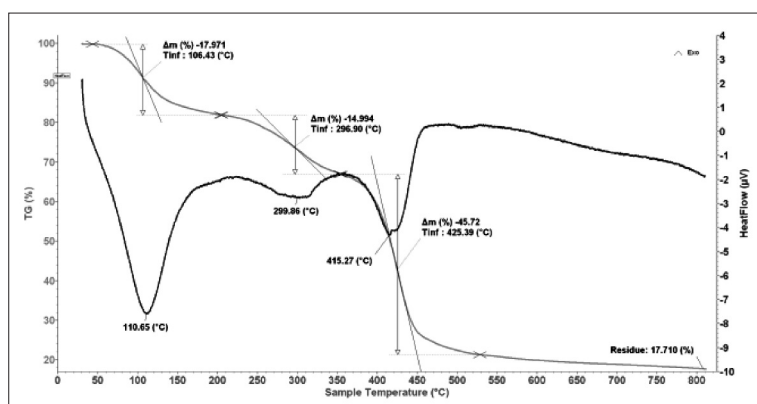
a. Kết quả phân tích bề mặt bằng kính hiển vi soi nổi (Hình 4)

Từ Hình 4 cho thấy, với các tỷ lệ Bakelite từ 1% - 7% về mặt khối lượng so với vật liệu SMC, qua quan sát bằng kính hiển vi soi nổi bề mặt vật liệu kiểm tra sự kết dính giữa 2 vật liệu cho thấy từ 1% - 3% Bakelite thì bề mặt vật liệu vẫn đồng nhất, không thấy hiện tượng nứt gãy. Khi tiếp tục tăng đến 5% Bakelite, bề mặt vật liệu khi quan sát bằng kính hiển vi soi nổi bắt đầu có hiện tượng nứt gãy

Hình 2: Phổ FT-IR của Bakelite tổng hợp từ acid H_2SO_4



Hình 3: Kết quả phân tích nhiệt trọng lượng của vật liệu Bakelite

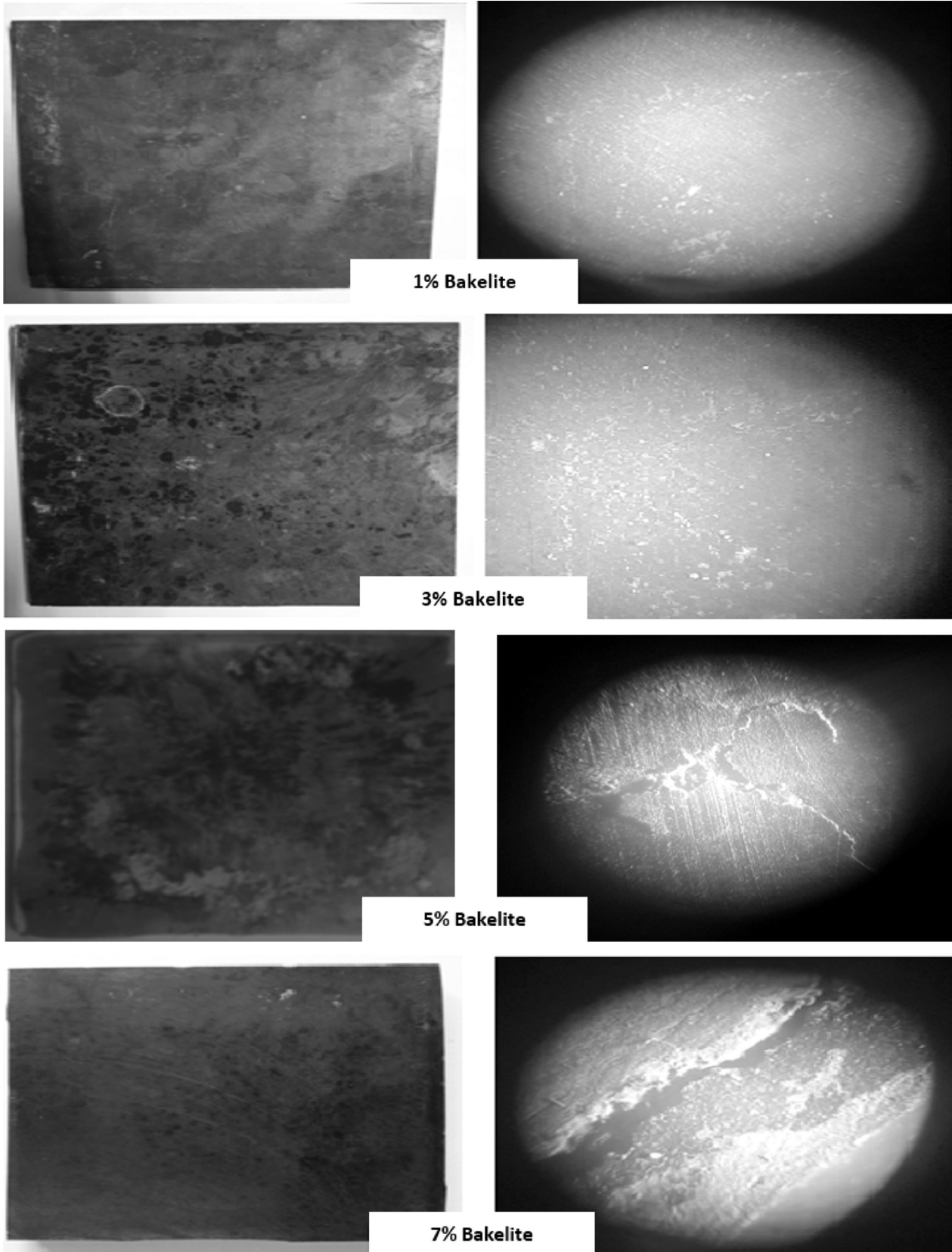


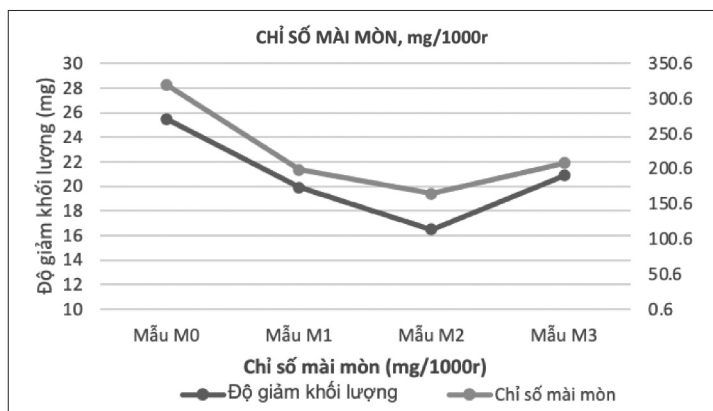
giữa 2 vật liệu, và hiện tượng nứt gãy được thể hiện rõ ở tỷ lệ 7% Bakelite. Sự nứt gãy vật liệu xảy ra là do hiện tượng co ngót của 2 dòng polymer khác nhau dẫn đến hiện tượng vật liệu không thể kết dính với nhau. Do đó, tỷ lệ tối đa mà vật liệu Bakelite dùng với vật liệu SMC không vượt quá 5% khối lượng.

b. Kết quả phân tích chỉ số mài mòn vật liệu (Hình 5)

Khi vật liệu càng ít mất khối lượng càng chứng tỏ vật liệu có độ kháng mài mòn cao. Qua kết quả khảo sát, chỉ số mài mòn của vật liệu theo tiêu chuẩn ASTM D4060 - 2010 (Hình 5) cho thấy, khi vật liệu từ 0% Bakelite (M0) đến mẫu 5% Bakelite (M3) thì vật liệu có sự giảm khối lượng thấp nhất ở vị trí mẫu M2 (3% Bakelite) chỉ giảm 16.5 mg so với vật liệu không phủ Bakelite (M0) - 100% SMC là 25.5 mg. Điều này chứng tỏ, khi vật liệu SMC được phủ 1 lớp Bakelite 3% (M2) thì vật liệu đạt

Hình 4: Bề mặt vật liệu dưới kính hiển vi soi nổi



Hình 5: Độ chịu mài mòn của lớp phủ Bakelite/SMC

được chỉ số mài mòn 165.0 thấp hơn các tỷ lệ phủ còn lại, nhưng khi đến mẫu 5% Bakelite (M3), vật liệu giảm khối lượng nhanh 20.9 mg. Điều này phù hợp với kết quả phân tích bằng kính hiển vi soi nổi ở vật liệu phủ 5% Bakelite bắt đầu có sự nứt gãy

vật liệu, dẫn đến độ giảm khối lượng tăng lên kèm theo chỉ số mài mòn cao hơn.

4. Kết luận

Từ các kết quả thực nghiệm thu được, nhựa Bakelite được tổng hợp thành công với hiệu suất 92% từ DVHĐ và Formaldehyde ở các điều kiện tối ưu là: tỷ lệ DVHĐ/FM = 1: 2.5, nhiệt độ phản ứng 100°C, thời gian phản ứng 4h, tỷ lệ xúc tác $H_2SO_4/DVHĐ = 1:3,5\%$ kh.l. Vật liệu Bakelite tổng hợp có độ bền nhiệt cao, lên đến 425,39°C được xác định bằng phương pháp nhiệt vi sai. Bên cạnh đó, khi phủ vật liệu Bakelite tổng hợp lên bề mặt SMC với tỷ lệ thích hợp (3%) thì nhận được vật liệu có độ mài mòn thấp (độ giảm khối lượng ít), chứng tỏ hiệu quả mang lại của vật liệu Bakelite tổng hợp có nguồn gốc từ DVHĐ ■

Lời cảm ơn:

Nhóm tác giả cảm ơn các đồng nghiệp tại Trung tâm Tiêu chuẩn và Đo lường chất lượng 3, Trung tâm Nghiên cứu Vật liệu polymer Đại học Bách khoa Thành phố Hồ Chí Minh, Trung tâm Phân tích hóa sinh lý của Viện Khoa học vật liệu ứng dụng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO:

- Phan Hữu Trinh (1988). *Cây Điều: Gieo trồng, chăm sóc, chế biến*. TP. Hồ Chí Minh: NXB tổng hợp Phú Khánh.
- Nguyễn Bội Quỳnh, Phạm Đình Thanh (1983). *Cây đào lộn hột: cây Điều*. Hà Nội: NXB Nông nghiệp.
- Mazzetto SE, Lomonaco D, Mele G. (2009). Cashew nut oil: opportunities and challenges in the context of sustainable industrial. *Quim Nova*, 32, 732–41.
- Tyman JH, Kiong LS. Long chain phenols: Part X.Y. (1978). Composition of natural cashew nutshell liquid (*Anacardium occidentale*) from various sources. *Lipids*, 13, 525-32.
- Francisco H. A. Rodrigues; Francisco C. F. França; José R. R. Souza; Nágila M. P. S. Ricardo; Judith P. A. Feitosa. (2011). Comparison between physico-chemical properties of the technical Cashew Nut Shell Liquid (CNSL) and those natural extracted from solvent and pressing. *Polímeros*, 21, 156-60.
- Akinhanmi T.F., Atasié V.N. (2008). Chemical composition and physicochemical properties of cashew nut (*Anacardium occidentale*) oil and cashew nut shell liquid. *J. Agric. Food Environ. Sci.*, 2, 1-10.
- Chaudhari A.P., Thakor N.J., Mahale D.M., Haldankar P.M., Sonawane S.P. (2012). Physical properties of cashew nut shell. *Int. J. Innov. Eng. Res. Manag.*, 1, 172-5.
- Trịnh Văn Dũng (2007). Nghiên cứu công nghệ sản xuất bột má phanh từ dầu vỏ hạt điều. *Tạp chí Phát triển Khoa học và Công nghệ*, 10(6), 59-65.
- Bùi Văn Ái, Nguyễn Thị Bích Ngọc (2010). Kết quả nghiên cứu sử dụng dầu vỏ hạt Điều tạo chế phẩm bảo quản lâm sản. Truy cập tại http://vaf.gov.vn/wp-content/uploads/sites/2/2010/10/64BVAi_TBQ.pdf
- Clegg, Brian. (2014). *Chemistry in its element - bakelite*, Royal Society of Chemistry - RSC.org. Archived from the original on May 4, 2014.

11. Percy Reboul, Rob Perree. (1997). *Bakelite: The material of a thousand uses (Advertisement)*. USA: Snoeck-Ducaju & Zoon.
12. Meikle, Jeffrey L. (1995). *American Plastic: A Cultural History*. New Brunswick, NJ: Rutgers University Press.

Ngày nhận bài: 22/1/2022

Ngày phản biện đánh giá và sửa chữa: 25/2/2022

Ngày chấp nhận đăng bài: 15/3/2022

Thông tin tác giả:

1. HUỲNH THÀNH CÔNG^{1(*)}

2. NGUYỄN THỊ THU THẢO¹

3. ĐOÀN NGỌC GIANG¹

4. HUỲNH HOÀNG HẠNH¹

5. TRƯƠNG THANH NGỌC¹

¹**Viện Khoa học vật liệu ứng dụng - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam**

SYNTHESIZING BAKELITE RESIN FROM CASHEW NUT SHELL LIQUID APPLIED TO THE SURFACE OF SHEET MOLDING COMPOUND (SMC)

- HUYNH THANH CONG¹
- NGUYEN THI THU THAO¹
- DOAN NGOC GIANG¹
- HUYNH HOANG HANH¹
- TRUONG THANH NGOC¹

¹Institute of Applied Materials Science
Vietnam Academy of Science and Technology

ABSTRACT:

This study examines the process of synthesizing bakelite resin from cashew nut shell liquid applied to the surface of sheet molding compound (SMC). This study's results show that the synthetic Bakelite material has a high thermal stability up to 425.39°C. This thermal stability was determined by the differential heat method. In addition, when the synthetic Bakelite material was coated on the surface of SMC with an appropriate ratio (3%), a material with low abrasion (low mass loss) was obtained. It demonstrates the effectiveness of synthetic Bakelite materials made from cashew nut shell liquid.

Keywords: cashew nut shell liquid, bakelite, SMC, composite.