

## TÁC ĐỘNG CỦA TỶ LỆ BUTYLACRYLATE/STYRENE TRONG POLYMER LỖI ĐẾN NHỰA NHỮ TƯƠNG STYRENE-ACRYLIC VỚI CẤU TRÚC LỖI-VỎ

Nguyễn Hưng Thủy

Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm TP.HCM

Email: [thuynh@cntp.edu.vn](mailto:thuynh@cntp.edu.vn)

Ngày nhận bài: 30/01/2019; Ngày chấp nhận đăng: 06/3/2019

### TÓM TẮT

Bài báo nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng butylacrylate/styrene trong polymer lõi đến quá trình tổng hợp và tính chất của nhựa nhũ tương có cấu trúc lõi-vỏ poly(n-butylacrylate-styrene-methacrylic acid)(1)/poly(styrene-methacrylic acid)(2). Phương pháp trùng hợp nhũ tương được thực hiện theo 2 giai đoạn liên tục ở áp suất khí quyển. Kết quả nghiên cứu cho thấy khi thay đổi tỷ lệ khối lượng butylacrylate/styrene trong polymer lõi theo hướng giảm nhiệt độ thủy tinh hóa ( $T_g$ ) đã góp phần cải thiện đáng kể tính chịu va đập và khả năng tạo màng ở nhiệt độ thấp 5 °C, độ bền ngâm hóa chất tăng nhưng độ cứng và độ kháng bám bụi giảm.

*Từ khóa:* Poly(n-butylacrylate-styrene-methacrylic acid)/poly(styrene-methacrylic acid), nhựa nhũ tương styrene-acrylic, copolymer, blend, phương pháp trùng hợp liên tục 2 giai đoạn cấu trúc lõi-vỏ.

### 1. MỞ ĐẦU

Xuất phát từ nhu cầu giảm thiểu ô nhiễm môi trường đồng thời nâng cao tính năng của nhựa nhũ tương dùng cho sơn, một trong những hướng nghiên cứu mới trong lĩnh vực sơn phủ là tổng hợp polymer nhũ tương có cấu trúc lõi-vỏ [1-7]. Polymer có cấu trúc lõi-vỏ là loại polymer blend có nhân bên trong dạng cầu là một polymer (core) và một polymer làm lớp phủ bên ngoài (shell). Tùy vào mục đích sử dụng cụ thể mà có thể lớp lõi cứng và lớp vỏ mềm hoặc ngược lại. Việc tổng hợp polymer có cấu trúc lõi-vỏ nhằm thay đổi hình thái học hoặc tăng cường một số tính chất mong muốn như: khả năng chịu môi trường, chịu va đập, độ cứng bề mặt, tính thẩm mỹ cho bề mặt, độ bóng, khả năng thấm ướt và tính dẫn điện [8, 9].

Theo xu hướng đó, polymer acrylic biến tính dùng cho sơn phủ ngoài trời có yêu cầu nhiệt độ thủy tinh hóa  $T_g$  thấp để có thể phối trộn tạo ra loại sơn có hàm lượng hữu cơ bay hơi VOC (volatile organic compound) thấp, thân thiện với môi trường. Các bài báo nghiên cứu trước đây đã xác định được tỷ lệ lõi/vỏ tốt nhất là 80/20 và methacrylic acid (MAA) phát huy tốt vai trò chất liên diện cho blend polymer có cấu trúc lõi-vỏ ở hàm lượng trong polymer vỏ là 12%. Tuy nhiên, các nhựa nhũ tương poly(n-butylacrylate-styrene-methacrylic acid)(1)/poly(styrene-methacrylic acid)(2) đã được tổng hợp ở điều kiện trên đều không tạo màng được ở nhiệt độ thấp < 10 °C và độ bền va đập của màng giảm mạnh [10, 11].

Với mong muốn cải thiện độ bền va đập và khả năng tạo màng ở nhiệt độ thấp, polymer nhũ tương styrene-acrylic được tổng hợp theo tỷ lệ lõi/vỏ là 80/20 và hàm lượng MAA trong polymer vỏ 12% nhưng thay đổi tỷ lệ khối lượng butylacrylate/styrene trong polymer lõi ( $BA/SM_c$ ) theo hướng giảm  $T_g$  của hệ. Bài báo này trình bày khảo sát ảnh hưởng của sự thay

đôi tỷ lệ BA<sub>c</sub>/SM<sub>c</sub> lên quá trình tổng hợp và tính chất màng, đặc biệt là các tính chất cơ lý hóa theo hướng ứng dụng cho sơn.

## 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Cơ sở lý thuyết

Dựa trên kết quả nghiên cứu trước đây [10, 11], tiến hành tổng hợp và kiểm tra tính chất các nhựa nhũ tương với tỷ lệ khối lượng BA<sub>c</sub>/SM<sub>c</sub> tăng từ 1,41 – 3,49 theo hướng giảm T<sub>g</sub> của hệ. Các tỷ lệ BA<sub>c</sub>/SM<sub>c</sub> được xác định thông qua phân tích lý thuyết về khả năng phản ứng trình bày trong Bảng 1 [12-14].

Các thông số được giữ cố định:

- Tỷ lệ lõi/vỏ = 80/20.
- Tỷ lệ monomer trong phần vỏ không đổi, hàm lượng MAA trong vỏ 12%.
- Hàm lượng MAA trong lõi 1,3%.

Bảng 1. Khả năng phản ứng theo lý thuyết của các monomer core theo tỷ lệ BA<sub>c</sub>/SM<sub>c</sub>

Tỷ lệ khối lượng BA <sub>c</sub> /SM <sub>c</sub>	1,41	1,82	2,29	3,49
T <sub>g</sub> lý thuyết của polymer lõi (°C)	-8,02	-15,69	-21,85	-31,11
[BA <sub>c</sub> ]/[SM <sub>c</sub> ] (1)	1,15	1,48	1,86	2,84
d[BA <sub>c</sub> ]/d[SM <sub>c</sub> ] (2)	0,69	0,77	0,85	1,01
{[BA <sub>c</sub> ]/[SM <sub>c</sub> ]} / {d[BA <sub>c</sub> ]/d[SM <sub>c</sub> ]}	0,60	0,52	0,46	0,36
[BA <sub>c</sub> ]/[MAA <sub>c</sub> ] (1)	29,90	32,96	35,54	39,68
d[BA <sub>c</sub> ]/d[MAA <sub>c</sub> ] (2)	4,13	4,55	4,90	5,47
{[BA <sub>c</sub> ]/[MAA <sub>c</sub> ]} / {d[BA <sub>c</sub> ]/d[MAA <sub>c</sub> ]}	0,14	0,14	0,14	0,14
[MAA <sub>c</sub> ]/[SM <sub>c</sub> ] (1)	0,04	0,04	0,05	0,07
d[MAA <sub>c</sub> ]/d[SM <sub>c</sub> ] (2)	0,21	0,24	0,27	0,34
{[MAA <sub>c</sub> ]/[SM <sub>c</sub> ]} / {d[MAA <sub>c</sub> ]/d[SM <sub>c</sub> ]}	5,45	5,29	5,12	4,74

Ghi chú: (1): tỷ lệ nồng độ các monomer trong hỗn hợp nguyên liệu

(2): tỷ lệ mol các thành phần trong copolymer tạo thành

Tỷ lệ (2)/(1): đánh giá khả năng phản ứng của các monomer với nhau.

### 2.1. Thực nghiệm

#### 2.1.1. Nguyên liệu và thiết bị

Các monomer dùng để tổng hợp polymer lõi (Styrene (SM), Methacrylic acid, Butyl acrylate (BA)) và polymer vỏ (Styrene, Methacrylic acid) xuất xứ từ BASF. Các chất khơi mào, chất ổn định pH, hệ chất khử (tert-butyl hydroperoxyt + natri bisulfate) được sản xuất bởi MERCK. Chất nhũ hóa của Cognis và dung dịch ammoniac 25% được dùng làm chất ổn định nhựa nhũ tương.

Kích thước hạt và độ phân tán về kích thước hạt được xác định trên máy đo kích thước hạt Horiba. Nhiệt độ hóa thủy tinh (T<sub>g</sub>) của màng nhựa đo bằng máy DSC hiệu NETZSCH 204-Thermal Analysis của hãng Bruker Analytische Messtechnik GMBH (Đức). Mẫu đo cơ lý tính được chuẩn bị theo JIS K 5400. Kiểm tra độ bền hóa chất theo JIS K 5663-95.

### 2.1.2. Tổng hợp

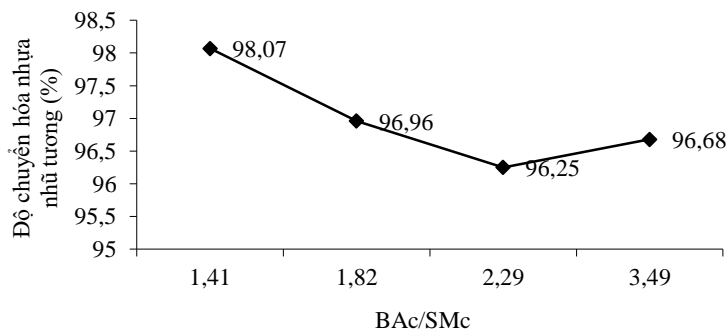
Tổng hợp hệ nhũ tương cấu trúc lõi-vỏ bằng phương pháp trực tiếp liên tục, gồm 2 giai đoạn: tổng hợp polymer lõi và polymer vỏ. Đầu tiên, sử dụng một phần monomer tạo lõi để tạo mầm cho hệ phản ứng trong khoảng 6 đến 10 phút. Sau đó monomer lõi được cho vào để phản ứng tạo polymer lõi ở 78-80 °C. Sau khi tạo polymer lõi xong, nâng nhiệt độ lên 80-83 °C, cho tiếp monomer tạo vỏ vào để tiếp tục phản ứng tạo polymer vỏ. Kết thúc phản ứng đồng trùng hợp lớp vỏ, khử monomer dư ở 65 °C. Hạ nhiệt độ xuống 35 °C và ổn định nhựa nhũ tương thu được bằng dung dịch amoniac [12-14].

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

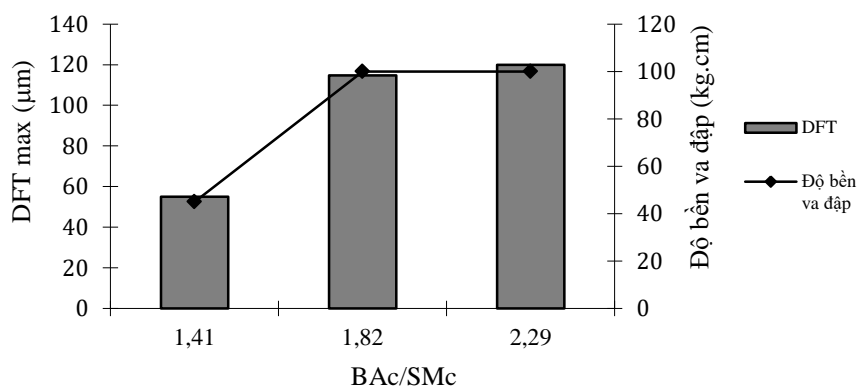
Mỗi tỷ lệ BA<sub>c</sub>/SM<sub>c</sub> được tổng hợp nhiều lần với thời gian duy trì phần vỏ không đổi nhằm tối ưu các chỉ tiêu: hàm lượng gel, độ chuyển hóa và kích thước hạt.

Độ chuyển hóa nhựa nhũ tương có xu hướng giảm dần từ 98,07% xuống 96,68% theo chiều tăng tỷ lệ BA<sub>c</sub>/SM<sub>c</sub> từ 1,41 đến 3,49 (Hình 1) do khả năng phản ứng của hợp phần lõi giảm dần (Bảng 1).

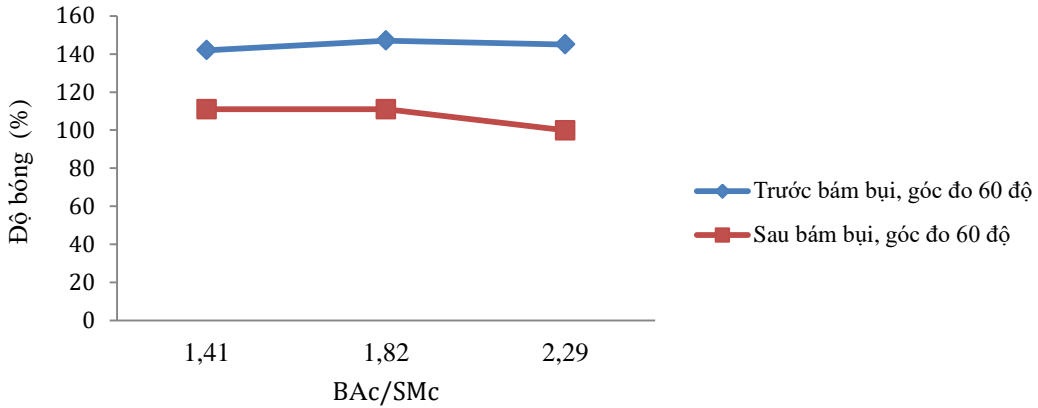
Các sản phẩm thí nghiệm đều tạo được màng phẳng liên tục ở nhiệt độ phòng. Tuy nhiên, ở nhiệt độ thấp 5 °C, polymer nhũ tương với tỷ lệ BA<sub>c</sub>/SM<sub>c</sub> = 1,41 không tạo được màng liên tục. Điều này đã được cải thiện khi tăng tỷ lệ BA<sub>c</sub>/SM<sub>c</sub>. Ở các tỷ lệ BA<sub>c</sub>/SM<sub>c</sub> cao hơn, polymer nhũ tương đã hình thành được màng liên tục nhưng sản phẩm tổng hợp ở tỷ lệ BA<sub>c</sub>/SM<sub>c</sub> = 3,49 thì khó gia công. Do vậy, các tính chất khác được khảo sát với 3 tỷ lệ còn lại.



Hình 1. Độ biến thiên độ chuyển hóa nhựa nhũ tương theo tỷ lệ BA<sub>c</sub>/SM<sub>c</sub>



Hình 2. Ảnh hưởng của tỷ lệ BA<sub>c</sub>/SM<sub>c</sub> đến khả năng chịu va đập

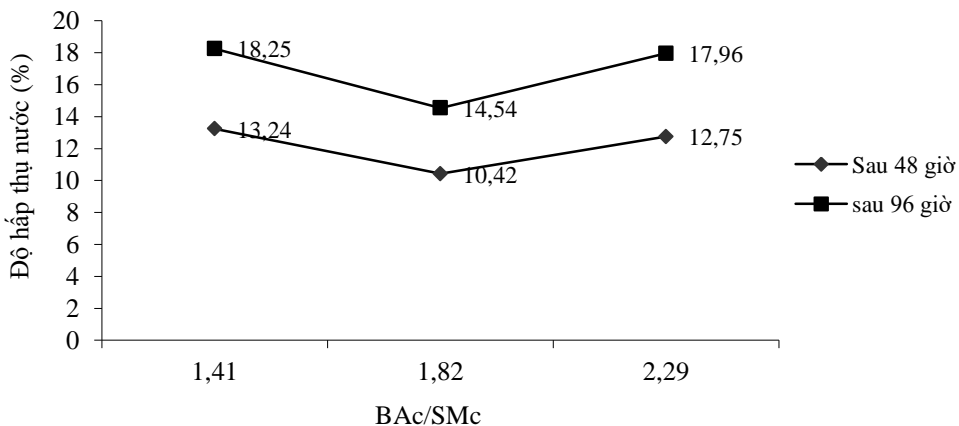


Hình 3. Ảnh hưởng của tỷ lệ BA<sub>c</sub>/SM<sub>c</sub> lên độ bóng của màng polymer

Khi tăng tỷ lệ BA<sub>c</sub>/SM<sub>c</sub> từ 1,41 lên 2,29 thì độ bền va đập được cải thiện rõ rệt: giá trị công va đập tăng từ 45 kg.cm (BA<sub>c</sub>/SM<sub>c</sub> = 1,41) lên 100 kg.cm (BA<sub>c</sub>/SM<sub>c</sub> = 1,82) và giữ nguyên giá trị này khi tiếp tục tăng BA<sub>c</sub>/SM<sub>c</sub> lên 2,29. Độ dày màng sơn khô DFT (dry film thickness) tăng dần tỷ lệ thuận với tỷ lệ BA<sub>c</sub>/SM<sub>c</sub> (Hình 2).

Độ bám dính của các màng nhựa ở các tỷ lệ khảo sát đều rất tốt, đạt 10 điểm theo thang đo. Tuy nhiên, độ cứng bề mặt giảm khi tăng tỷ lệ BA<sub>c</sub>/SM<sub>c</sub>. Độ cứng kháng cắt màng nhựa giảm từ 3B (BA<sub>c</sub>/SM<sub>c</sub> = 1,41) xuống < 6B ở hai polymer còn lại (BA<sub>c</sub>/SM<sub>c</sub> là 1,82 và 2,29). Do vậy, khả năng kháng bám bụi của màng nhựa giảm dần thể hiện qua khoảng cách giữa 2 đồ thị độ bóng góc 60° trước và sau bám bụi tăng dần. Ở tỷ lệ BA<sub>c</sub>/SM<sub>c</sub> = 1,82, độ giảm bóng góc 60° sau bám bụi có tăng không nhiều so với tỷ lệ BA<sub>c</sub>/SM<sub>c</sub> = 1,41 (Hình 3).

Tất cả các kết quả trên có thể giải thích là do khi tăng tỷ lệ BA<sub>c</sub>/SM<sub>c</sub> từ 1,41 đến 2,29 thì polymer lõi tạo thành có T<sub>g</sub> tính toán lý thuyết giảm dần nên màng mềm hơn chịu va đập tốt hơn, dễ bị trầy xước hơn. Ngoài ra, tỷ lệ BA<sub>c</sub>/SM<sub>c</sub> tăng làm giảm khả năng phản ứng giai đoạn tạo polymer lõi, tác động theo hướng giảm hiệu quả bọc lớp vỏ polystyrene PS. Do vậy, độ bám bụi tăng do tính chất bề mặt màng kém đi.



Hình 4. Đồ thị độ hấp thụ nước của màng polymer theo tỷ lệ BA<sub>c</sub>/SM<sub>c</sub>

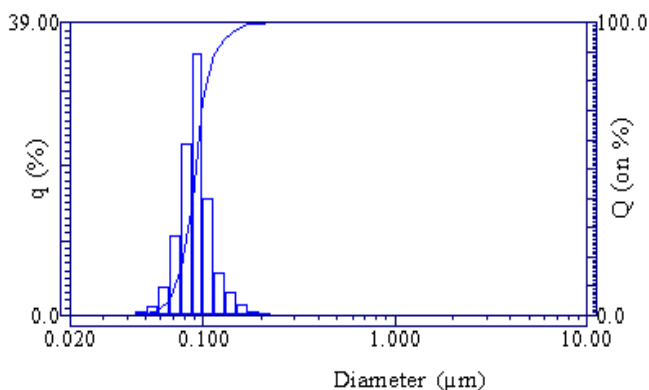
Với các tỷ lệ BA<sub>c</sub>/SM<sub>c</sub> khác nhau, độ kháng nước và kháng kiềm (ngâm trong dung dịch Ca(OH)<sub>2</sub> bão hòa) của màng polymer về định tính gần như nhau. Trong 3 tỷ lệ khảo sát, polymer tổng hợp với tỷ lệ BA<sub>c</sub>/SM<sub>c</sub> = 1,82 tạo được màng polymer có độ hấp thụ nước thấp nhất. Tỷ lệ BA<sub>c</sub>/SM<sub>c</sub> = 2,29 hấp thụ nước nhiều hơn nhưng vẫn ít hơn so BA<sub>c</sub>/SM<sub>c</sub> = 1,41 (Hình 4).

Như vậy, polymer nhũ tương với tỷ lệ  $BA_c/SM_c = 1,82$  cho kết quả kiểm tra tương đối tốt so với các tỷ lệ  $BA_c/SM_c$  khác: tạo được màng liên tục ở nhiệt độ thấp 5 °C, kháng va đập tốt, độ bóng cao và chống bám bụi tốt, kháng nước tốt nhất. Điều này được giải thích do hiệu quả của  $T_g$  lý thuyết thấp -15,69 °C, polymer lõi mềm dẻo, liên kết tốt với lớp vỏ bên ngoài. Tuy nhiên, do khả năng phản ứng của hỗn hợp monomer tạo polymer lõi giảm (Bảng 1) nên độ cứng bề mặt giảm.

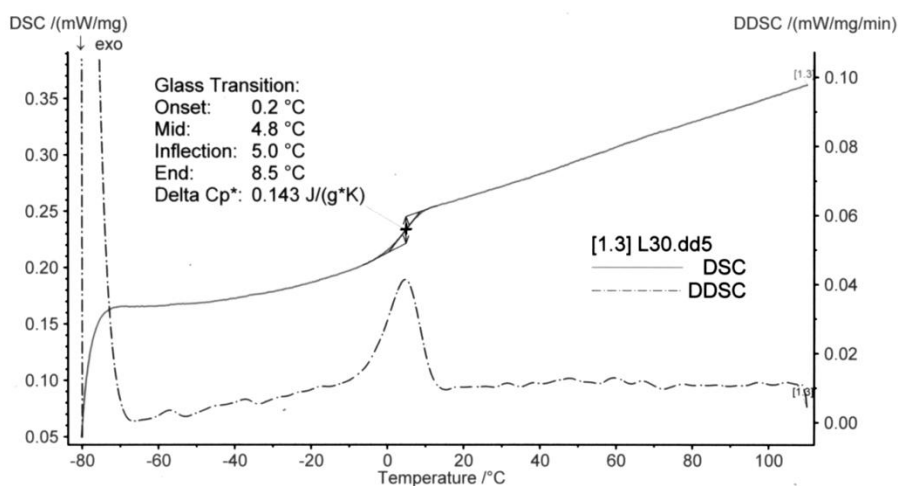
Chọn tỷ lệ  $BA_c/SM_c = 1,82$  để khảo sát tiếp về hiệu quả trùng hợp core-shell. Các kết quả phân tích hiệu quả trùng hợp core-shell của polymer nhũ tương với tỷ lệ  $BA_c/SM_c = 1,82$  được trình bày trong Bảng 2, Hình 5 và 6.

Bảng 2. Kết quả đánh giá hiệu quả trùng hợp core-shell của polymer nhũ tương với tỷ lệ  $BA_c/SM_c = 1,82$

STT	Tên chỉ tiêu	Kết quả
1	Kích thước hạt (µm) (Hình 5)	0,0911
2	$T_g$ (°C) (Hình 6)	5
3	Khối lượng phân tử: Mn g/mol Mw g/mol D	114880 339560 2,9558



Hình 5. Phân bố kích thước hạt polymer nhũ tương tổng hợp với tỷ lệ  $BA_c/SM_c = 1,82$



Hình 6. Biểu đồ DSC của polymer nhũ tương tổng hợp với tỷ lệ  $BA_c/SM_c = 1,82$

Phân bố kích thước hạt polymer nhũ tương BA<sub>c</sub>/SM<sub>c</sub> = 1,82 có dạng đơn phân tán với kích thước hạt trung bình nhỏ ở cấp độ nanometer 0,0911 μm (Hình 5). Do vậy, màng tạo thành từ polymer nhũ tương này sẽ phẳng, mịn, liên kết bền chắc nên có các tính chất cơ lý cao và bền môi trường.

Biểu đồ DSC (Hình 6) cho thấy polymer tổng hợp với BA<sub>c</sub>/SM<sub>c</sub> = 1,82 chỉ có một giá trị T<sub>g</sub> = 5 °C. Điều này thể hiện lớp lõi được liên kết với lớp vỏ và tương hợp tốt. Ngoài ra, trong polymer nhũ tương còn có các chất hoạt động bề mặt nên nhiệt độ tạo màng tối thiểu MFFT (Minimum film forming temperature) của hệ thấp hơn giá trị T<sub>g</sub>, nghĩa là MFFT của polymer nhũ tương < 5 °C. Do vậy ở nhiệt độ môi trường 5 °C, polymer nhũ tương tổng hợp với tỷ lệ BA<sub>c</sub>/SM<sub>c</sub> = 1,82 tạo được màng liên tục.

#### 4. KẾT LUẬN

Khi thay đổi tỷ lệ khối lượng BA/SM trong tổng hợp polymer lõi theo hướng giảm T<sub>g</sub> đã góp phần cải thiện đáng kể tính chịu va đập và khả năng tạo màng ở nhiệt độ thấp 5 °C cho các polymer nhũ tương acrylic biến tính tổng hợp với hàm lượng chất liên diện MAA trong lớp vỏ là 12%. Theo đó, độ bền ngâm hóa chất tăng (kháng nước, kháng kiềm và độ hấp thụ nước) nhưng độ cứng và độ kháng bám bụi giảm khi tăng tỷ lệ khối lượng BA/SM trong polymer lõi. Polymer nhũ tương thí nghiệm ở tỷ lệ BA<sub>c</sub>/SM<sub>c</sub> = 1,82 có thông số tổng hợp ổn định, dễ gia công tạo màng ở các nhiệt độ khác nhau, kích thước hạt nhỏ và đồng đều. Copolymer blend thu được với BA<sub>c</sub>/SM<sub>c</sub> = 1,82 tương hợp tốt. Ngoài ra, polymer nhũ tương này cho kết quả đánh giá cơ lý tính và độ bền môi trường tốt nhất trong các tỷ lệ monomer BA/SM trong lõi được khảo sát.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lan Jin, Yonghui Deng, Jianhua Hu, Changchun Wang - Preparation and characterization of core-shell polymer particles with protonizable shells prepared by oxianionic polymerization, *Journal of polymer science, Part A: Polymer chemistry* **42** (2004) 6081-6088.
2. Chen Lijun, Wu Fengqin, Zhuang Xinyu, Yang Jian, Li Rongxian - Preparation of styrene-acrylate latex used in ultralow VOC building internal wall coating, *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* **23** (1) (2008) 65-70.
3. Rios L., Hidalgo M., Cavaille J. Y., Guillot J., Guyot A., Pichot C. - Polystyrene(1)/poly(butyl acrylate-methacrylic acid)(2) core-shell emulsion polymers, Part I. Synthesis and colloidal characterization, *Colloid & Polymer Science* **269** (8) (1991) 812-824.
4. M. Hidalgo, J. Y. Cavaille, J. Guillot, A. Guyot, C. Pichot, L. Rios, R. Vassoille - Polystyrene(1)/poly(butyl acrylate-methacrylic acid)(2) core-shell emulsion polymers, Part II. Thermomechanical properties of latex films, *Colloid & Polymer Science* **270** (12) (1992) 1208-1221.
5. Michael J. Devon, John L. Gardon, Glen Roberts, Alfred Rudin - Effects of core-shell latex morphology on film forming behavior, *Journal of Applied Polymer Science* **39** (10) (1990) 2119-2128.
6. Ozari Yehuda, Barabas Eugene S. - Core-shell composite polymers having high amounts of carboxylic acid units in the shell, United States Patent 4315085 (1982). <http://www.freepatentsonline.com/4315085.html>.
7. Victoria Dimonie, Mohamed S. El-Aasser, Andrew Klein, John W. Vanderhoff - Core-shell emulsion copolymerization of styrene and acrylonitrile on polystyrene

- seed particles, Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition 22 (9) (Published Online: 11 Mar 2003 (John Wiley & Sons, Inc., 1984)) 2197 – 2215.
8. Surface Coatings Association of Australia (Ed.) - Surface coating Vol.1: Raw materials and their usage, Chapman & Hall, London, 1993, pp. ix + 622.
  9. Roy Miller - Painting the Greener Picture: Reducing VOCs in DIY paint, B&Q Company, UK (2007).
  10. La Thị Thái Hà, Nguyễn Hưng Thủy - Tổng hợp nhựa latex styrene acrylic với cấu trúc core – shell, Tạp chí Khoa học công nghệ và Thực phẩm Trường Đại học Công nghiệp thực phẩm TP.HCM **1** (2013) 6-11.
  11. Nguyễn Hưng Thủy - Ảnh hưởng của acid methacrylic đến latex styrene-acrylic với cấu trúc core-shell, Tạp chí Khoa học công nghệ và Thực phẩm Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm TP.HCM **10** (2016) 2-13.
  12. George Odian - Principles of Polymerization, John Wiley & Son, Inc., USA, 2004.
  13. Manfred Schwartz, Roland Baumstark - Waterbased acrylates for decorative coatings, Europeane Coatings Literature, 2001.
  14. Peter A. Lovell, Mohamed S. El-Aasser - Emulsion polymerization and emulsion polymers, John Wiley and sons, England, 1997.

## ABSTRACT

### EFFECT OF IN-CORE BUTYLACRYLATE/STYRENE MASS RATIOS TO CORE-SHELL BASED STYRENE-ACRYLIC LATEX

Nguyen Hung Thuy

*Ho Chi Minh City University of Food Industry*

Email: *thuynh@cntp.edu.vn*

The paper researched the effect of mass fraction of butylacrylate/styrene in core polymer on the synthesis and properties of emulsion resins with a core-shell structure poly(n-butylacrylate–styrene–methacrylic acid)(1)/poly(styrene–methacrylic acid)(2). Emulsion polymerization method is carried out in two continuous stages at atmospheric pressure. The study results showed that when changing the mass ratio of butylacrylate/styrene in core polymer in the direction of reduced glass temperature ( $T_g$ ), it significantly contributed to the impact resistance and the ability to create films at low temperature 5 °C, chemical immersion durability increases but hardness and dust resistance decrease.

*Keywords:* poly(n-butylacrylate–styrene–methacrylic acid)/poly(styrene–methacrylic acid), styrene-acrylic latex, copolymer, blend, core-shell- two-stage continuous polymerization