

ẢNH HƯỞNG CỦA ACID METHACRYLIC ĐẾN LATEX STYRENE-ACRYLIC VỚI CẤU TRÚC CORE-SHELL

Nguyễn Hưng Thủy

Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm TP.HCM

Ngày gửi bài: 19/6/2016

Ngày chấp nhận đăng: 07/11/2016

TÓM TẮT

Đề tài nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng acid methacrylic trong shell đến quá trình tổng hợp vật liệu latex có cấu trúc core-shell poly (n-butylacrylate – styrene – methacrylic acid)/poly (styrene – methacrylic acid). Phương pháp trùng hợp được thực hiện theo hai giai đoạn liên tục ở áp suất khí quyển. Kết quả nghiên cứu cho thấy vai trò rất quan trọng của acid methacrylic trong quá trình trùng hợp core-shell dù chỉ sử dụng một hàm lượng rất nhỏ. Hàm lượng acid methacrylic trong shell 8% là tốt nhất.

EFFECT OF METHACRYLIC ACID TO CORE-SHELL BASED STYRENE-ACRYLIC LATEX

ABSTRACT

Poly (n-butylacrylate – styrene – methacrylic acid)/poly (styrene – methacrylic acid) was made by the core-shell two-stage continuous emulsion polymerization process at atmosphere pressure. The tests were proceeded to research how and what in shell methacrylic acid contents affect to latex and film properties. The results showed that methacrylic acid is very important for core-shell emulsion polymerization although its content is usually used very lower than n-butylacrylate and styrene contents. In shell methacrylic acid content 8% is the best content from testing results.

1. MỞ ĐẦU

Xuất phát từ nhu cầu giảm thiểu ô nhiễm môi trường đồng thời nâng cao tính năng của nhựa latex dùng cho sơn, một trong những hướng nghiên cứu mới trong lĩnh vực sơn phủ là tổng hợp polymer latex có cấu trúc core-shell [1,4-6,8-10,13,15]. Polymer có cấu trúc core-shell 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 core cứng và lớp shell mềm hay ngược lại. Việc tổng hợp polymer có cấu trúc core-shell 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 [12,14,16].

Trên cơ sở kết quả của bài nghiên cứu trước đây [3], bài báo này sẽ tiếp tục khảo sát sâu hơn về ảnh hưởng của hàm lượng acid methacrylic (MAA) đến tính chất latex styrene acrylate tổng hợp với cấu trúc core-shell. Mục đích của việc khảo sát là tổng hợp acrylic biến tính dùng cho sơn phủ ngoài trời. Acrylic tạo thành phải có Tg thấp, có thể phối trộn thành sơn có hàm lượng VOC (volatile organic compound) thấp, thân thiện môi trường. Về lý thuyết, MAA nằm ở liên diện pha với vai trò chất tương hợp giữa core và shell [6,8]. Trong phương pháp đồng trùng hợp nhũ tương, MAA giúp cải thiện tính ổn định của latex nhưng làm giảm tính kháng kiềm của polymer [12]. MAA nằm ở phần core (MAAc) dùng với hàm lượng rất nhỏ và ở phía trong của hạt core-shell nên không ảnh hưởng nhiều đến tính chất của màng. Vì thế, trong bài này, các thí nghiệm sẽ được tiến hành để khảo sát các hàm lượng MAA trong shell (MAAs), đồng thời đánh giá ảnh hưởng của nó đến quá trình tổng hợp và tính chất màng, đặc biệt là các tính chất cơ lý hóa.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Cơ sở lý thuyết

Hỗn hợp monomer để tổng hợp:

- Polymer core (ký hiệu là –c): n-butylacrylate (BAc), styrene (SMc) và methacrylic acid (MAAc);

- Polymer shell (ký hiệu là –s): styrene (SMs) và methacrylic acid (MAAs).

Dựa theo kết quả trong bài nghiên cứu trước [3], chọn tỷ lệ core/shell = 80/20 và tỷ lệ monomer trong core được giữ cố định. Trong quá trình tổng hợp, MAAs cùng với MAAc đóng vai trò làm chất liên diện giữa phần core ở dạng gốc tự do với phần shell, đồng thời MAAs còn phản ứng đồng trùng hợp với SMs. Theo lý thuyết động học đồng trùng hợp của SM và MAA [2,11], khi tăng hàm lượng MAAs thì khả năng phản ứng tạo polymer shell giảm. Do vậy, các hàm lượng MAAs dự định khảo sát được chọn ở Bảng 1.

Bảng 1. Khả năng phản ứng của SMs và MAAs theo hàm lượng MAAs

Hàm lượng MAAs khảo sát (% khối lượng shell)	4	6	8	10	12
Ký hiệu công thức	L23	L24	L18	L25	L26
Tỷ lệ nồng độ monomer trong shell [MAAs]/[SMs] (1)	0,05	0,08	0,11	0,13	0,17
Tỷ lệ mol trong polymer shell d[MAAs]/d[SMs] (2) ($r_1 = 0,7$ $r_2 = 0,15$)	0,26	0,36	0,44	0,52	0,58
Tỷ lệ (2)/(1)*	5,17	4,64	4,21	3,85	3,54

(*): Tỷ lệ (2)/(1) càng lớn thì khả năng phản ứng của MAAs với SMs càng lớn.

2.2. Thực nghiệm

2.2.1. Nguyên liệu và thiết bị

Các monomer: core (Styrene, Methacrylic acid, Butyl acrylate), shell (Styrene, Methacrylic acid) của 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 latex.

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_g) 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.

2.2.2. Tổng hợp

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

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của hàm lượng MAAs đến quá trình tổng hợp latex

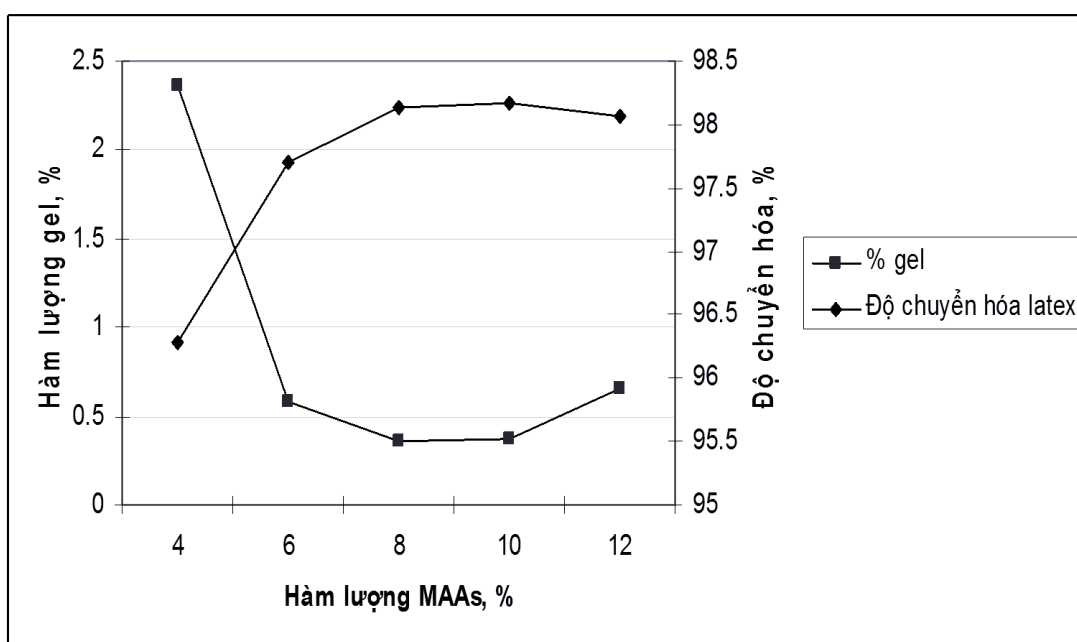
Các mẫu khảo sát hàm lượng MAAs từ 4% đến 12% lần lượt được tổng hợp ở điều kiện như nhau. Các latex thành phẩm được đo hàm lượng gel, độ nhớt, xác định độ chuyển hóa [15] và kích thước hạt. Đồng thời, trạng thái latex cũng được xác định cảm quan bằng cách chà xát latex bằng tay. Kết quả kiểm tra được trình bày trong Bảng 2.

Bảng 2. Các thông số của quá trình tổng hợp latex theo hàm lượng MAAs

Stt	Thông số	Mẫu khảo sát				
		L23	L24	L18	L25	L26
		Hàm lượng MAAs (% khối lượng shell)				
		4	6	8	10	12
1	Hàm lượng gel (%)	2,36	0,58	0,36	0,37	0,66
2	Độ nhớt (cP) (ASTM D2196)	1560	1240	1910	1760	1360
3	Độ chuyển hóa latex (% khối lượng)	96,28	97,70	98,13	98,17	98,07
4	Trạng thái latex	Lông	Lông	Sệt	Lông	Đều
		Dính, rít	Hơi dính rít	Chà xát trơn	Chà xát trơn	Chà xát trơn
		Dễ gel hạt lớn, cứng	Dễ gel hạt cứng	Tạo hạt cứng mịn đều	Tạo hạt mịn đều	Tạo hạt mịn đều
5	Kích thước hạt (nm)	88	91	94	-	-

Khi tăng hàm lượng MAAs từ 4% lên 12% thì độ chuyển hóa latex tăng dần và hàm lượng gel giảm dần. Sự biến thiên rõ rệt khi tăng hàm lượng MAAs từ 4% lên 8%. Tuy nhiên khi tăng hàm lượng MAAs trong khoảng 8% đến 10%, độ chuyển hóa latex và hàm lượng gel gần như không đổi. Ở hàm lượng MAAs 12% thì độ chuyển hóa giảm nhẹ và hàm lượng gel

tăng lên. (Xem Hình 1).



Hình 1. Sự thay đổi hàm lượng gel và độ chuyển hóa của latex theo hàm lượng MAAs

Điều này được giải thích là do vai trò liên diện của MAA. Ở các hàm lượng MAAs thấp, lượng chất liên diện không đủ để nối core và shell, dẫn đến phản ứng shell xảy ra không tốt, kết quả là hàm lượng gel cao, độ chuyển hóa latex thấp. Khi tăng dần hàm lượng MAAs, hàm lượng chất liên diện đủ để nối shell vào core, phần shell được tạo ra đồng đều và bọc tốt core. Kết quả là trạng thái latex giảm tính rít dính, hàm lượng gel giảm dần và độ chuyển hóa latex tăng dần. Độ chuyển hóa latex và hàm lượng gel đạt tối ưu ở hàm lượng MAAs là 8% và 10%. Sự giảm khả năng đồng trùng hợp SM-MAA theo lý thuyết động học chỉ ảnh hưởng nhẹ khi tăng MAAs đến 12%. Kết quả là độ chuyển hóa của mẫu MAAs 12% gần như không đổi, có xu hướng giảm nhẹ, hàm lượng gel tăng nhẹ so với MAAs 8 - 10%. Như vậy, trong quá trình tổng hợp thí nghiệm core-shell, khi tăng hàm lượng MAAs thì vai trò liên diện của MAAs giữa core và shell thể hiện rõ rệt hơn vai trò đồng trùng hợp với SMs.

3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng MAAs đến tính kháng hóa chất của màng

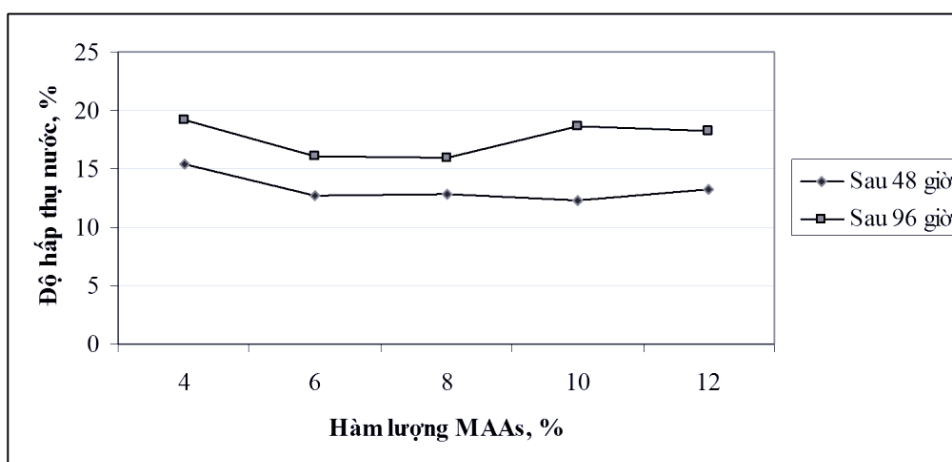
Các latex tổng hợp theo hàm lượng MAAs từ 4% cho đến 12% được tạo màng theo tiêu chuẩn tạo màng sơn JIS K 5663-95. Sau đó, các màng này được ngâm trong nước 96 giờ và trong kiềm 48 giờ liên tục. Độ kháng nước và kháng kiềm được đánh giá theo tiêu chuẩn JIS K 5663-95: trạng thái màng ngay sau khi lấy ra khỏi môi trường ngâm và sau 2 giờ để ráo, so sánh với trước khi ngâm. Riêng màng ngâm trong nước được lấy ra cân tại các thời điểm 48 giờ và 96 giờ để tính độ hấp thụ nước [7]. Đồng thời, các mẫu latex được chuẩn độ với dung dịch HCl 1N để xác định khả năng phản ứng với kiềm của latex thông qua chỉ số xà phòng hóa [7]. Kết quả kiểm tra các tính chất này được trình bày trong Bảng 3 và các Hình 2, 3 và 4.

Bảng 3. Kết quả đánh giá khả năng kháng hóa chất của màng theo MAAs

Stt	Thông số	Mẫu khảo sát				
		L23	L24	L18	L25	L26
		Hàm lượng MAAs (% khối lượng shell)				
		4	6	8	10	12
1	Trạng thái màng trước khi ngâm hóa chất	Phẳng, hơi bọt	Bóng, phẳng, hơi bọt	Phẳng, bọt nhiều	Bóng, bọt nhiều	Bóng, bọt ít
	Độ kháng kiềm (48 giờ)	Không: phồng, nứt, bong tróc, lỗ đinh, mềm				
	Ngay sau khi lấy mẫu ra	Không: phồng, nứt, bong tróc, lỗ đinh, mềm				
2		Độ bóng giảm	Độ bóng không đổi			
	Sau 2 giờ để ráo	Còn sọc trong đục	Còn vài đốm trắng trong ánh xanh	Có sọc trong xanh	Có vài sọc trắng đục	Có vài sọc trong đục
	Độ kháng nước (96 giờ)	Không co rút, phồng, nứt, bong tróc				
3		Độ bóng giảm	Độ bóng không đổi			
	Sau 2 giờ để ráo	Có sọc trắng đục	Còn sọc trắng trong ánh xanh	Có sọc trong xanh	Còn sọc trắng trong	Màu trong đục ánh xanh
	Độ hấp thụ nước (%)					
4	- Sau 48 giờ ngâm	15,36	12,77	12,83	12,30	13,24
	- Sau 96 giờ ngâm	19,17	16,14	15,93	18,60	18,25
5	Chỉ số xà phòng hóa STN* (ml HCl 1N)	49,21	49,96	50,00	49,01	48,86

(*): được tính trên 10g latex có hàm lượng rắn khoảng 50%

Theo bảng 3, độ hấp thụ nước trong khoảng MAAs 4% - 6% thì giảm dần, ở hàm lượng MAAs bằng 6% và 8% thì gần như không đổi và khi tiếp tục tăng MAAs từ 8% lên 12%, độ hấp thụ nước có xu hướng tăng lên. Thời gian ngâm dài hơn làm cho độ hấp thụ nước tăng lên. Theo Hình 2, màng polymer tổng hợp từ MAAs 8% có mức tăng độ hấp thụ nước thấp nhất thể hiện qua khoảng cách hai đường độ hấp thụ nước sau 48 giờ ngâm và sau 96 giờ ngâm ngắn nhất. Ngoài ra, chỉ số xà phòng hóa (STN) của latex với hàm lượng MAAs 8% đạt giá trị cao nhất là 50 mL HCl 1N. Ở các hàm lượng MAAs khác, giá trị STN giảm nhẹ. Kiểm tra định tính độ bền nước và kiềm, ở hàm lượng MAAs 4% bị giảm bóng, còn các hàm lượng MAAs khác không bị giảm bóng và trạng thái màng gần như nhau (Hình 3 và Hình 4).



Hình 2. Đồ thị độ hấp thụ nước theo hàm lượng MAAs



Hình 3. Trạng thái màng sau 96 giờ ngâm nước theo hàm lượng MAAs lần lượt là: 4%, 6%, 8%, 10% và 12% (tính từ trái sang phải): (a) Ngay sau khi lấy mẫu ra; (b) Sau 2 giờ để ráo

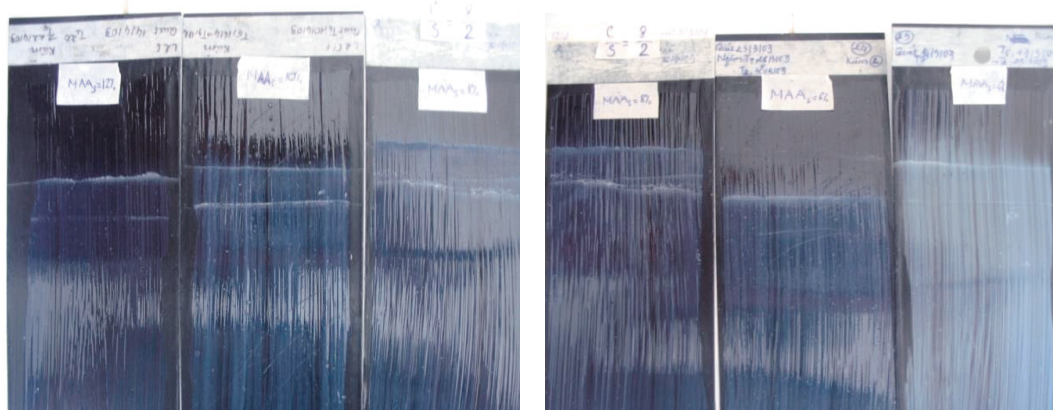
Các hiện tượng trên có thể giải thích như sau:

- Ở hàm lượng MAAs 4% do thiếu chất liên diện nên shell không bọc tốt core, phần core ảnh hưởng ra bề mặt ngoài của hạt polymer. Kết quả là latex tổng hợp với MAAs 4% có độ hấp thụ nước cao nhất và chỉ số STN thấp. Khi ngâm màng trong nước và kiềm có thể xảy ra phản ứng giữa thành phần của màng và môi trường ngâm dẫn đến độ bóng giảm.

- Khi tăng dần hàm lượng MAAs, lượng chất liên diện tăng, tốc độ phản ứng của shell chậm lại. Do vậy, lớp vỏ shell được trùng hợp đồng đều, cấu trúc blend polymer core-shell chặt chẽ hơn. Trong shell, hàm lượng MAA rất ít so với SM nên màng ngâm hóa chất không

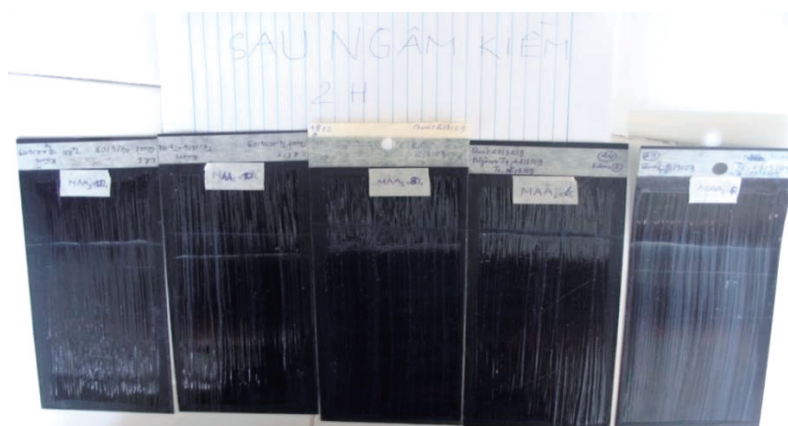
bị giảm bóng.

- Ở các hàm lượng MAAs cao trong khoảng 10 % và 12%, MAAs dần dần dư hơn lượng cần thiết. Điều này làm tăng độ hấp thụ nước của màng và hiện tượng hấp thụ và phản ứng với kiềm của latex tăng (chỉ số STN). Ảnh hưởng của lượng MAAs dư thể hiện rõ ở độ hấp thụ nước sau 96 giờ ngâm: các màng với hàm lượng MAAs 10 - 12% có độ hấp thụ 18,25–18,60% trong khi độ hấp thụ nước của màng ở hàm lượng MAAs 8% chỉ 15,93%.



(a)

(b)



(c)

Hình 4. Trạng thái màng sau 48 giờ ngâm trong dung dịch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bão hòa khảo sát theo hàm lượng MAAs sử dụng (tính từ trái sang phải):

(a) Ngay sau khi lấy ra từ dung dịch ngâm với hàm lượng MAAs lần lượt là: 12%, 10% và 8%;

(b) Ngay sau khi lấy ra từ dung dịch ngâm với hàm lượng MAAs lần lượt là: 8%, 6% và 4%;

(c) Sau 2 giờ để ráo với hàm lượng MAAs lần lượt là: 12%, 10%, 8%, 6% và 4%

3.3. Ảnh hưởng của hàm lượng MAAs lên tính chất cơ lý màng

3.3.1. Ảnh hưởng của hàm lượng MAAs lên một số tính chất cơ lý màng

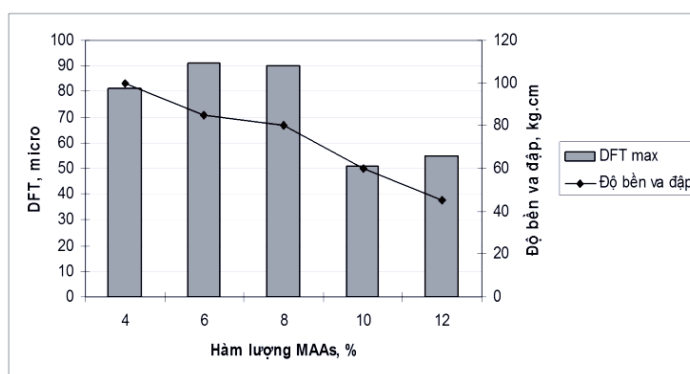
Để kiểm tra trạng thái màng polymer tạo thành, các latex tổng hợp theo hàm lượng MAAs từ 4% cho đến 12% được kéo tạo màng trên kính và cảm quan bằng mắt và tay sau khi màng khô hoàn toàn. Ngoài ra, các latex này còn được tạo màng trên thép và đo độ bền va đập, độ bám dính và độ cứng bút chì theo tiêu chuẩn phù hợp. (Xem Bảng 4 và Hình 5).

Bảng 4. Kết quả ảnh hưởng của hàm lượng MAAs lên một số tính chất cơ lý của màng

Stt	Thông số	Mẫu khảo sát				
		L23	L24	L18	L25	L26
		Hàm lượng MAAs (% khối lượng shell)				
		4	6	8	10	12
1	Trạng thái màng khô WFT [*] : 90 - 120 μm	Phẳng, trong, hơi mờ. Hơi dính tay	Phẳng bóng, trong, hơi nhẵn	Phẳng bóng, trong. Không dính tay		
2	Độ bền va đập (kg.cm)	100	85	80	60	45
3	DFT ^{**} (μm) (JIS K 5600-5-3 : 1999)	35 - 81	38 - 91	56 - 90	25 - 51	51 - 55
4	Độ bám dính (điểm) (DFT: 20 - 134μm) (JIS K 5600-5-6 : 1990)	10	10	10	10	10
5	Độ cứng bút chì - Trầy - Cắt (DFT 100 μm) (ASTM D 3363_92a)	<6B	<6B	<6B	4B	4B
		4B	4B	4B	3B	3B

(*): wet film thickness (độ dày màng ướt)

(**): dry film thickness (độ dày màng khô)



Hình 5. Ảnh hưởng của hàm lượng MAAs đến khả năng chịu va đập

Khi tăng hàm lượng MAAs từ 4 – 12%:

- Độ bền va đập giảm dần từ 100kg.cm xuống còn 45kg.cm (Hình 5);
- Độ cứng tăng dần: độ cứng kháng cắt màng từ 4B tăng lên 3B, kháng trầy từ <6B

tăng lên 4B (xem Bảng 5);

- Trạng thái màng sau khi khô đi từ hơi dính tay sang không dính tay.

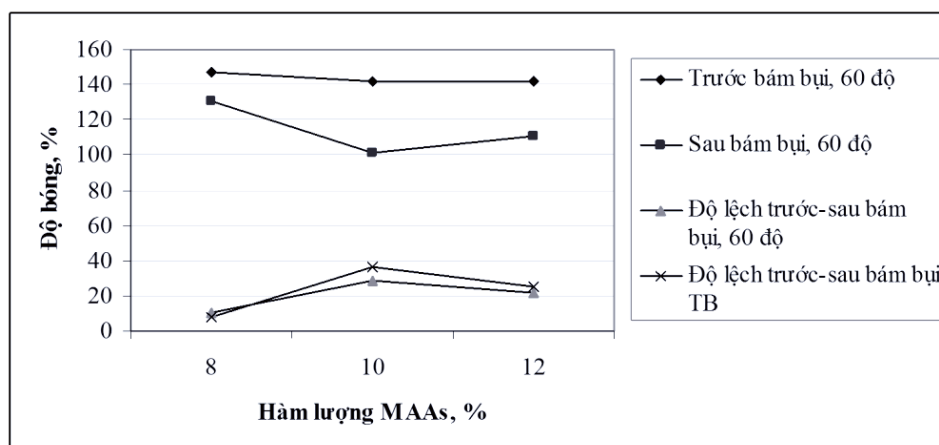
Như vậy khi tăng hàm lượng MAAs, lượng chất liên diện đủ dần, cấu trúc polymer shell chặt chẽ hơn và bọc tốt lõi core nên core ít ảnh hưởng ra ngoài.

3.3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng MAAs đến độ bóng

Ở các hàm lượng MAAs 4% và 6%, hiệu quả bọc core-shell không tốt, nên phần tiếp theo sẽ khảo sát độ bóng và khả năng bám bụi với các hàm lượng MAAs 8 – 12%. Độ bóng được đo ở các góc nhìn 20°, 60° và 85° sau khi tạo màng 7 ngày trên kính theo tiêu chuẩn JIS K 5400. Sau khi cho bám bụi đất cát, độ bóng sẽ được đo lại và xác định mức độ giảm độ bóng so với trước khi bám bụi (Bảng 5). Trong các góc nhìn màng sơn thì góc nhìn 60° là góc nhìn phổ biến nhất nên các kết quả đo độ bóng ở góc nhìn 60° được biểu diễn dạng đồ thị theo hàm lượng MAAs trong Hình 6. Ngoài ra, độ giảm bóng trung bình cũng được tính toán và biểu diễn trong Hình 6.

Bảng 5. Kết quả ảnh hưởng của hàm lượng MAAs lên độ bóng

Hàm lượng MAA (% khối lượng shell)	8	10	12
Ký hiệu công thức	L18	L25	L26
Độ bóng sau 7 ngày (%) (JIS K 5400)			
20°	157,00	147,00	141,90
60°	147,00	142,00	142,00
85°	96,00	100,00	98,90
Độ bóng sau khi cho bám bụi đất cát (%)			
20°	132,00	133,00	138,00
60°	131,00	101,00	111,00
85°	99,00	30,40	47,40
Độ giảm bóng sau bám bụi (%)			
20°	16,31	9,52	2,13
60°	10,45	28,87	21,83
85°	-2,81	69,60	52,07
TB	7,99	36,00	25,34



Hình 6. Ảnh hưởng của hàm lượng MAAs lên độ bóng

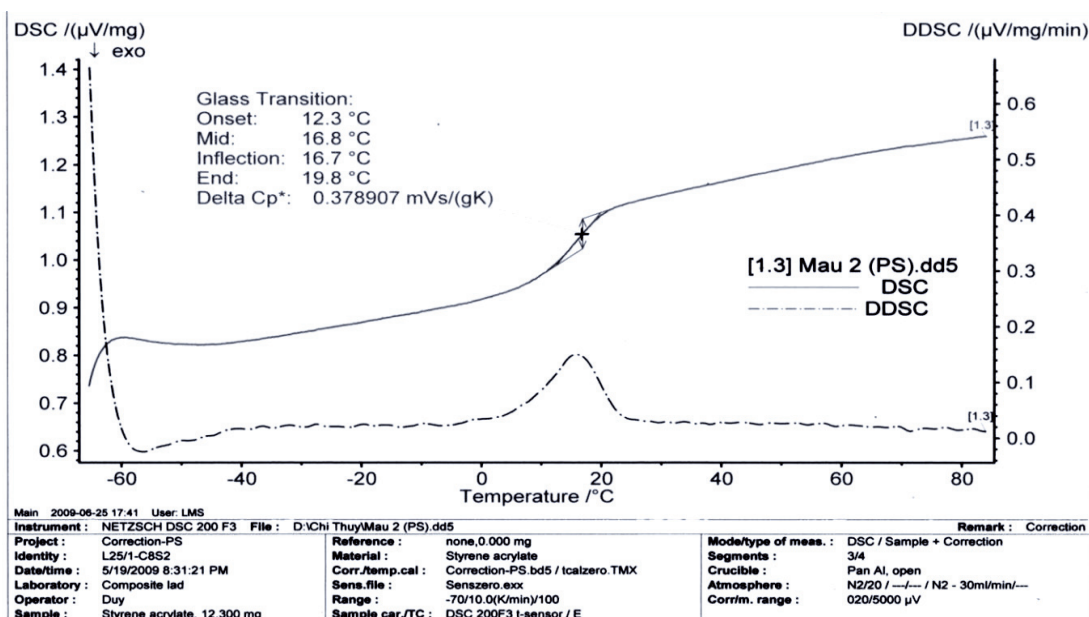
Theo các kết quả trong Bảng 5 và Hình 6, khi tăng MAAs từ 8 – 12%, độ bóng có xu hướng giảm dần. Độ bóng góc 60° của màng giảm nhẹ từ 147% xuống 142%. Sau khi cho bám bụi độ bóng 60° giảm từ 131% xuống còn 101 – 111%. Độ giảm bóng góc 60° tăng từ 10,45% (MAAs 8%) lên 21,83% (MAAs 12%) và 28,87% (MAAs 10%). Như vậy rõ ràng là theo chiều tăng hàm lượng MAAs sử dụng, một lượng nhỏ MAA đã bị dư ra làm cho lớp shell dễ hấp thụ hơi ẩm nên màng dễ bị trầy xước khi bám bụi và giảm độ bóng.

3.3.3. Ảnh hưởng của hàm lượng MAAs đến Tg

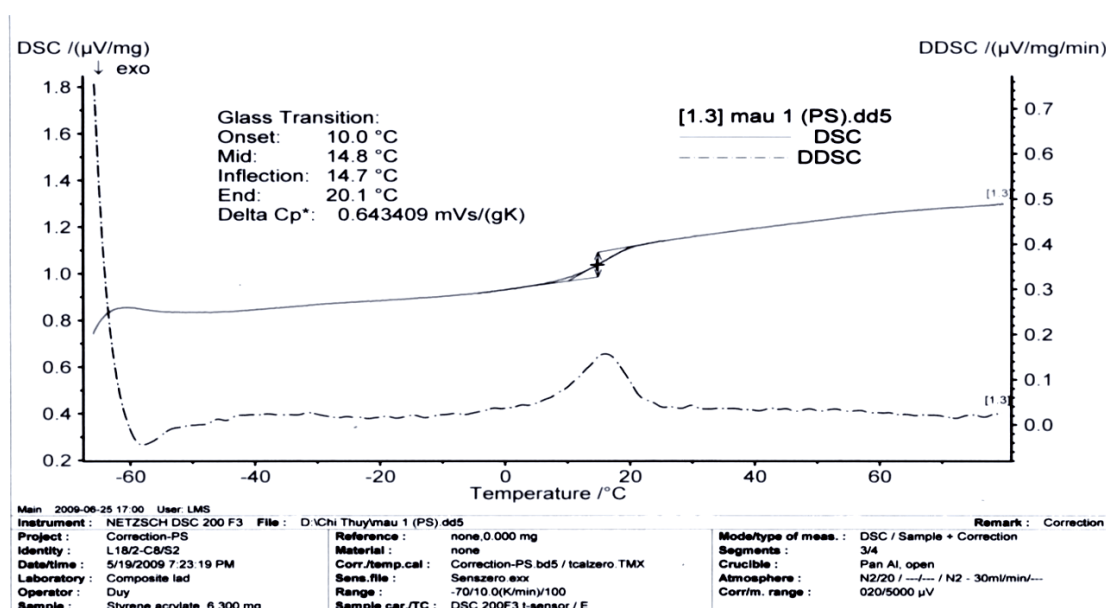
Bảng 6. Ảnh hưởng của hàm lượng MAAs lên Tg

Hàm lượng MAA(% khối lượng shell)	8	10	12
Ký hiệu công thức	L18	L25	L26
Tg tính toán [10], °C (A)	17,60	18,12	18,65
Tg thực nghiệm, °C (B)	14,70	16,70	-
(A) – (B), °C	2,90	1,42	-

Trên các Biểu đồ DSC của hai mẫu L18 và L25 (Hình 7 và Hình 8) đều cho thấy có duy nhất một điểm uốn nghĩa là mỗi mẫu khảo sát chỉ có duy nhất một giá trị Tg. Quá trình tổng hợp các latex này đã tạo được các polymer đồng nhất nối xuyên suốt từ core đến shell, chứng minh quy trình tổng hợp được đưa ra là phù hợp. Kết quả đo Tg của màng nhựa L18 và L25 (xem Bảng 6 và Hình 7 - 8) cho thấy giá trị Tg tăng dần theo chiều tăng hàm lượng MAAs. Điều này phù hợp với giá trị Tg tính toán. Độ sai lệch giữa Tg thực tế và Tg tính toán (A) – (B) của L25 (hàm lượng MAAs 10%) thấp hơn so với của L18 (MAAs 8%) trong khi hai latex này có các thông số quá trình tổng hợp như nhau (độ chuyển hóa, hàm lượng gel) và trạng thái latex gần như nhau (ngoại quan và độ nhớt) (xem Bảng 2). Điều này thể hiện cấu trúc polymer shell chặt chẽ hơn và bọc tốt lõi core khi tăng MAAs.



Hình 7. Biểu đồ DSC của màng L25 (hàm lượng MAAs 10%)



Hình 8. Biểu đồ DSC của màng nhựa L18 (hàm lượng MAAs 10%)

4. KẾT LUẬN

Chất liên diện MAAs và hàm lượng sử dụng của nó đóng vai trò rất quan trọng trong quá trình đồng trùng hợp core-shell. Nó ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp (hàm lượng gel, độ chuyển hóa) và trạng thái latex tạo thành (độ nhớt, trạng thái hạt polymer trong latex). Ngoài ra, hàm lượng MAAs còn tác động đến tính kháng hóa chất của màng (nước, kiềm), thay đổi độ bền cơ lý và khả năng sử dụng của vật liệu (Tg). Trong quá trình tổng hợp core-shell, khi tăng hàm lượng MAAs thì MAAs thể hiện rõ vai trò là chất liên diện giữa core và shell hơn là vai trò monomer đồng trùng hợp với SMs. Mẫu latex L18 với MAAs 8% là hàm lượng MAAs tốt nhất với hệ khảo sát.

Mẫu latex L25 với MAAs 10% thể hiện khả năng bọc phủ shell tốt nhất do đó độ cứng cao nhất và giá trị Tg thực nghiệm gần bằng với giá trị tính toán. Tuy nhiên, mẫu này có độ bám bụi cao, độ ổn định kiềm kém, độ hấp thụ nước cao cũng như kém chịu va đập. Kết quả này là cơ sở cho việc nghiên cứu làm giảm Tg trong core để cải thiện tính bền va đập.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Chee Swee Yong, Gan Seng Neon, Department of Chemistry, University of Malaya, (2005), Effects of monomer composition on the swelling of core-shell copolymers with high content of carboxylic groups, *Malaysian Journal of Chemistry*, Vol. 7 (No.1), Malaysia.
- [2]. George Odian, (2004), *Principles of Polymerization*, John Wiley & Son, Inc., USA.
- [3]. La Thị Thái Hà, Nguyễn Hưng Thủy, (2013), Tổng hợp nhựa latex styrene acrylic với cấu trúc core – shell, *Tạp chí Khoa học công nghệ Đại học Công nghiệp thực phẩm Tp.HCM*, (số 01).
- [4]. Hexion Specialty Chemicals, Inc., (2006), *Product Bulletin: Core/shell VeoVa Acrylic Polymers for High Performance Coatings*, Hexion Specialty Chemicals, Inc., Germany.

- [5]. Kees Caan, Hans Schellekens, Ad van Gaans, Rien Goedegebuure, Martin Bosma, (2007), *Resins for Waterborne Base Coats With Superior Application properties*, Nuplex resin.
- [6]. L. Rios, M. Hidalgo, J. Y. Cavaille, J. Guillot, A. Guyot và C. Pichot, (1991), Polystyrene(1)/poly(butyl acrylate-methacrylic acid)(2) core-shell emulsion polymers. Part I. Synthesis and colloidal characterization, *Colloid & Polymer Science*, Springer Berlin, Heidelberg.
- [7]. Manfred Schwartz, Roland Baumstark, (2001), *Waterbased Acrylates for Decorative Coatings*, Europeane Coatings Literature.
- [8]. M. Hidalgo, J. Y. Cavaille, J. Guillot, A. Guyot, C. Pichot, L. Rios và R. Vassoille, (1992), Polystyrene(1)/poly(butyl acrylate-methacrylic acid)(2) core-shell emulsion polymers. Part II: Thermomechanical properties of latex films, *Colloid & Polymer Science*, Springer Berlin, Heidelberg.
- [9]. Michael J. Devon, John L. Gardon, Glen Roberts, Alfred Rudin, Guelph-Waterloo Centre for Graduate Work in Chemistry, Department of Chemistry, University of Waterloo, Canada, (1989), *Effects of core-shell latex morphology on film forming behavior*, Akzo Coatings America Inc.
- [10]. Ozari, Yehuda (Louisville, KY, US), Barabas, Eugene S. (Watchung, NJ, US), (1982), "Core-shell composite polymers having high amounts of carboxylic acid units in the shell", United States Patent 4315085, <http://www.freepatentsonline.com/4315085.html>.
- [11]. Peter A. Lovell, Mohamed S. El-Aasser, (1997), *Emulsion polymerization and emulsion polymers*, John Wiley and sons, England.
- [12]. P. Parsons (chủ biên), (1993), *Surface coating V.1: Raw materials and their usage*, The New South Wales University Press, Australia.
- [13]. Roland Baumstark, Stefan Kirsch, Bernhard Schuler, Andreas Pfau, Albrecht Zosel, *Acrylic emulsion polymer for future paints*, BASF AG, Polymer Research Center, Germany.
- [14]. Roy Miller, (2007), *Painting the Greener Picture: Reducing VOCs in DIY paint*, B&Q Company.
- [15]. Victoria Dimonie, Mohamed S. El-Aasser, Andrew Klein, John W. Vanderhoff, Emulsion Polymers Institute and Departments of Chemical Engineering and Chemistry, Lehigh University, Bethlehem, "Core-shell emulsion copolymerization of styrene and acrylonitrile on polystyrene seed particles", *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, Volume 22, Issue 9, Pages 2197 – 2215, Published Online: 11 Mar 2003 (John Wiley & Sons, Inc., 1984).
- [16]. Xiang Liu, Xiao-Dong Fan, Min-Feng Tang, Ying Nie, (2008), *Synthesis and Characterization of Core-Shell Acrylate Based Latex and Study of Its Reactive Blends*, International Journal of Molecular Sciences.