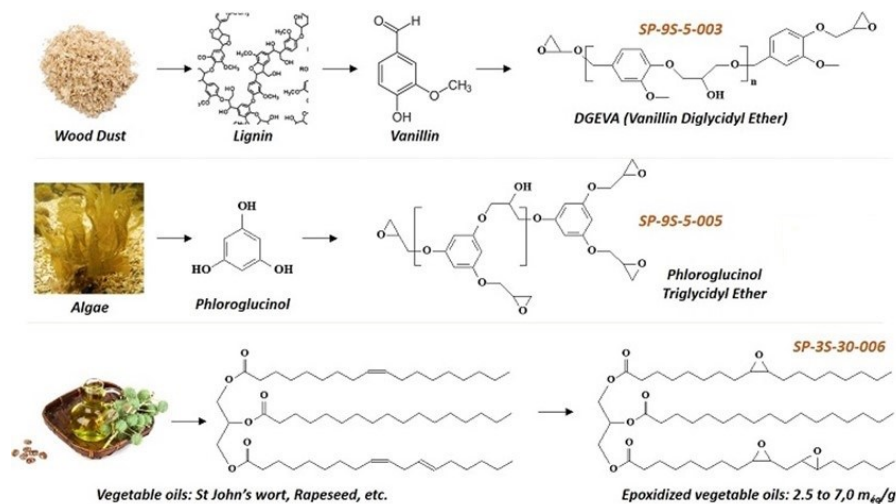


Nguồn Nguyên Liệu Sinh Học cho Sản Xuất Nhựa Epoxy Sinh Học

I. Giới thiệu

Epoxy resin (nhựa epoxy) là một trong những nền tảng chất kết dính nhiệt rắn quan trọng nhất, ứng dụng rộng rãi trong xây dựng, hàng không, điện tử và nhiều ngành công nghiệp khác (Petrie, 2007). Tuy nhiên, epoxy truyền thống dựa chủ yếu **trên** bisphenol-A (BPA) và epichlorohydrin từ dầu mỏ. Những lo ngại về tính bền vững, độc tính tiềm ẩn của BPA, cùng áp lực cắt giảm carbon, đã thúc đẩy xu hướng nghiên cứu bio-epoxy – epoxy từ nguồn nguyên liệu sinh học (Auvergne et al., 2014).



Nhựa epoxy từ các nguồn nguyên liệu sinh học

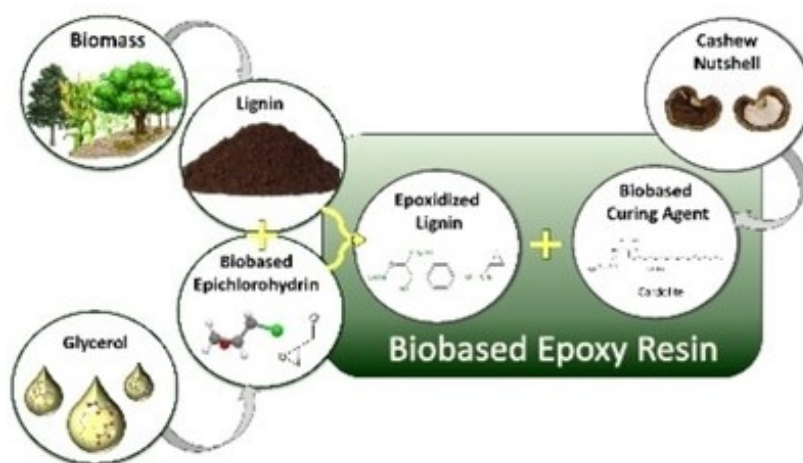
Trong xu thế đó, Công ty Cổ phần Đầu tư và Thương mại Quốc tế VCC – một trong những doanh nghiệp tiên phong trong lĩnh vực chất kết dính tại Việt Nam – đã định hướng trở thành đơn vị dẫn đầu nghiên cứu và ứng dụng keo epoxy sinh học. Hiện nay, VCC đang phối hợp cùng Trường Đại học Vật liệu – Đại học Bách khoa Hà Nội triển khai đề tài phát triển keo epoxy sinh học từ nguồn nguyên liệu tái tạo, nhằm vừa giải quyết bài toán môi trường vừa tạo lợi thế cạnh tranh công nghệ trong tương lai.



II. Các nguồn nguyên liệu sinh học

1. Lignin – Nguồn Nguyên Liệu Từ Gỗ

Lignin là polyme phenolic tự nhiên chiếm khoảng 15–30% khối lượng gỗ, cùng với cellulose và hemicellulose[1]. Cấu trúc lignin rất phức tạp: gồm các đơn vị phenylpropanol liên kết không theo trật tự, tạo thành mạng polymer thơm ba chiều. Để sản xuất nhựa epoxy từ lignin, hướng tiếp cận phổ biến là **glycidyl hóa** các nhóm hydroxyl phenolic của lignin bằng epichlorohydrin – tương tự phản ứng tổng hợp epoxy glycerol-ether thông thường[2]. Quy trình này thường đòi hỏi phải **phân mảnh hoặc khử trùng hợp trước** (depolymerization) nhằm giảm kích thước phân tử và tăng số nhóm –OH phản ứng trong lignin[3]. Chẳng hạn, lignin organosolv đã được khử trùng hợp và sau đó phản ứng với epichlorohydrin để tạo nhựa epoxy sinh học, cho thấy hiệu quả cải thiện phân bố khối lượng phân tử và hiệu suất epoxy hóa đạt ~63–68%[4][5]. Tuy nhiên, việc thu được **nhựa epoxy lignin đồng nhất** vẫn là thách thức lớn do cấu trúc bất định hình và độ không đồng nhất cao của nguyên liệu lignin thô[6].



Nhựa epoxy sinh học trên cơ sở lignin đi từ nguyên liệu sinh khối

Ưu điểm: Lignin có hàm lượng nhân thơm cao, giúp *tăng độ cứng và tính chịu nhiệt* cho nhựa epoxy. Các nghiên cứu cho thấy epoxy từ dẫn xuất lignin có thể đạt **nhiệt độ chuyển thủy tinh T_g rất cao** – ví dụ epoxy từ vanillin (một sản phẩm phân hủy lignin) có $T_g \approx 214^\circ\text{C}$, cao hơn hẳn epoxy Bisphenol A truyền thống[7]. Mạng lưới polymer chứa cấu trúc lignin thơm còn có **khả năng chống cháy** tốt nhờ dễ tạo than hóa khi nung – vật liệu epoxy nguồn gốc vanillin đã đạt cấp V-0 trong thử nghiệm cháy UL-94[7]. Lignin cũng *dồi dào và giá rẻ* (là sản phẩm phụ của công nghiệp giấy), góp phần giảm phụ thuộc vào nguyên liệu hóa thạch.

Nhược điểm: Do cấu trúc polymer phức tạp, lignin *khó epoxy hóa hoàn toàn* – các nhóm phenolic phân bố ngẫu nhiên, có thể gây cản steric và phản ứng không triệt để[6]. Lignin thô từ các quy trình khác nhau (Kraft, organosolv, v.v.) có cấu trúc và hàm lượng nhóm chức khác nhau, làm **giảm tính đồng nhất** của nhựa epoxy thu được[8][9]. Nhựa epoxy lignin thường có *độ nhớt rất cao* hoặc thậm chí ở trạng thái rắn, do khối lượng phân tử lớn và đa chức năng, gây khó khăn cho xử lý và phối trộn. Mạng epoxy từ lignin có mật độ liên kết ngang cao nên có thể *giòn* nếu không được điều chỉnh công thức (cần phối trộn với chất làm dẻo hoặc đơn monomer linh hoạt hơn).

Mức độ nghiên cứu & ứng dụng: Hiện nay, **nhựa epoxy lignin vẫn ở giai đoạn nghiên cứu phòng thí nghiệm**. Nhiều công trình đã công bố tính năng ưu việt của epoxy lignin (T_g cao, bền nhiệt) và khả năng thay thế một phần bisphenol A[10], nhưng *chưa có sản phẩm thương mại* do trở ngại về kỹ thuật xử lý lignin[6]. Việc tối ưu hóa quy trình xử lý (phân mảnh, tinh chế) và epoxy hóa lignin đang được tích cực nghiên cứu nhằm tiến tới ứng dụng thực tế[10]. Một hướng khác là sử dụng *đơn thể thơm từ lignin* (như vanillin, guaiacol...) để tổng hợp epoxy monomer, giúp tận dụng ưu điểm cấu trúc của lignin mà giảm bớt nhược điểm về độ phức tạp[11]. Tuy nhiên, ở thời điểm hiện tại lignin mới chỉ được ứng dụng thí điểm trong một số hệ epoxy ở quy mô phòng thí nghiệm hoặc bán kỹ thuật, *chưa có mặt rộng rãi trên thị trường*[12].

Trong đề tài với ĐH Bách Khoa, VCC định hướng khai thác lignin từ phụ phẩm nông nghiệp – ví dụ bã mía, rơm rạ – để phát triển epoxy sinh học có tính kháng nhiệt cao, phục vụ cho các ứng dụng kết cấu.

2. Cardanol – Nguyên Liệu Từ Dầu Vỏ Hạt Điều (CNSL)

Cardanol là **phenol tự nhiên** thu được từ dầu vỏ hạt điều (cashew nutshell liquid, CNSL). Về cấu trúc, cardanol gồm một vòng phenol gắn chuỗi aliphatic C15 không no (1–3 liên kết đôi) ở vị trí meta. Để tạo nhựa epoxy từ cardanol, người ta tiến hành **glycidyl hóa cardanol** bằng epichlorohydrin, tương tự phản ứng với bisphenol A[13]. Phản ứng này gắn nhóm epoxy (glycidyl ether) vào vị trí –OH phenolic của cardanol, tạo thành *cardanol glycidyl ether*. Nhờ có sẵn một nhóm –OH, mỗi phân tử cardanol có thể tạo ít nhất một nhóm epoxy; ngoài ra, các chuỗi C15 có thể được *epoxy hóa tại các liên kết đôi* để tăng số chức epoxy[14]. Hiện nay đã có nhiều **sản phẩm epoxy từ cardanol**: từ **mono-chức** (một vòng epoxy trên mỗi phân tử) đến **đa chức** (nhiều vòng epoxy trên mỗi phân tử) – điển hình như các epoxy monomer và diluent do Cardolite Corporation thương mại hóa[14]. Ví dụ, **epoxy đơn chức cardanol** (NC-513 của Cardolite) là chất lỏng có độ nhớt thấp, được dùng làm chất pha loãng phản ứng (reactive diluent) trong hệ epoxy[15]. Cũng có các nhựa epoxy **di- và tri-chức** dựa trên cardanol (như sản phẩm LITE 513DF) nhằm tăng khả năng tạo mạng liên kết ngang[16][17].



Nhựa epoxy từ cardanol

Ưu điểm: Cấu trúc cardanol kết hợp *nhân thơm cứng* (phenol) với *chuỗi dài linh hoạt* (C15 aliphatic), tạo cho nhựa epoxy tính chất cân bằng giữa độ cứng và độ dẻo dai. **Độ nhớt thấp** là ưu điểm nổi bật – epoxy cardanol đơn chức có độ nhớt rất nhỏ, giúp *pha loãng nhựa epoxy chính*, cải thiện thi công và cho phép hệ sơn/keo có hàm lượng rắn cao (giảm dung môi VOC)[18][19]. Mặt khác, *tính hydrophobic* của chuỗi aliphatic dài làm **tăng khả năng chống ẩm và ăn mòn** cho

màng epoxy[20][17]. Vòng phenolic trong cardanol đóng góp vào *tính bền nhiệt và kháng hóa chất* (tương tự nhựa thơm)[17], đồng thời chuỗi linh hoạt giúp **tăng độ dai va đập và độ bền uốn** (giảm giòn) cho vật liệu epoxy so với hệ epoxy hoàn toàn thơm[21][22]. Đặc biệt, cardanol có nguồn gốc tự nhiên 100%, không độc hại, có thể thay thế nonylphenol (một chất tăng tốc độc hại) trong công thức epoxy với hiệu quả tương đương[19]. Các epoxy/diluent từ cardanol khi liên kết vào mạng polymer vẫn duy trì được những ưu điểm này, giúp vật liệu epoxy cải thiện *khả năng chịu nước, chịu môi trường axit/muối* vượt trội so với các diluent thương mại gốc dầu mỏ (như C12-C14 glycidyl ether hoặc Cardura E10P)[23].

Nhược điểm: Nhựa epoxy từ cardanol thường có **độ bền nhiệt và cơ học kém hơn** epoxy bisphenol-A, do chuỗi aliphatic dài làm *giảm mật độ liên kết ngang* và T_g của mạng polymer[24]. Thực nghiệm cho thấy khi tăng tỷ lệ epoxy cardanol trong hệ epoxy, mô đun đàn hồi và độ bền kéo giảm tuyến tính so với epoxy thuần túy gốc bisphenol-A[25]. Ngay cả ở dạng đa chức, xương sống phân tử cardanol vẫn linh hoạt hơn so với bisphenol-A, dẫn đến **T_g thấp hơn và độ cứng kém hơn** cho nhựa đã đóng rắn[24]. Do đó, ứng dụng cardanol epoxy đòi hỏi phải *cải thiện tính chất cơ lý* – ví dụ bổ sung hạt nano sét, chất độn hoặc đồng polymer để bù đắp nhược điểm[24]. Ngoài ra, cardanol thương mại là hỗn hợp (có thể chứa 10–15% cardol và các thành phần khác trong CNSL), cần tinh chế cao để đảm bảo chất lượng sản phẩm epoxy. Mặt khác, **mùi và màu** cũng là vấn đề: cardanol có mùi hơi hắc và màu nâu; tuy nhiên hiện đã có các biến thể **màu sáng, ít mùi** (Ultra LITE cardanol) được phát triển để khắc phục vấn đề này[26][27].

Mức độ nghiên cứu & ứng dụng: Cardanol là một trong những nguyên liệu sinh học **thành công nhất trong thương mại epoxy** hiện nay. Các sản phẩm epoxy và chất đóng rắn *gốc cardanol* đã được **công ty Cardolite và những hãng khác thương mại hóa** rộng rãi, dùng trong sơn bảo vệ, keo dán và vật liệu composite[14][28]. Ví dụ, Cardolite cung cấp dòng sản phẩm NX-202x (dầu cardanol tinh chế) làm chất pha loãng và tăng dẻo, cũng như các **dung dịch epoxy hoạt tính NC-513 (mono-epoxy)** và LITE-513DF (đa epoxy) cho hệ nhựa epoxy[29][16]. Trong học thuật, cardanol đã thu hút nhiều nghiên cứu về cải tiến nhựa epoxy sinh học, như biến tính cardanol với silic/hợp phần photpho để tăng chịu nhiệt và chống cháy[30]. Hiện nay, **epoxy cardanol đã sẵn sàng cho các ứng dụng thực tế**: nó thường được dùng làm chất pha loãng không độc thay thế epoxy phenyl glycidyl ether hay nonylphenol, và góp mặt trong nhiều hệ sơn phủ, keo dán có hàm lượng sinh học cao. Tuy vẫn cần cải thiện thêm (về T_g , độ cứng) để hoàn toàn sánh ngang nhựa epoxy dầu mỏ, cardanol được đánh giá là nguyên liệu sinh học tiềm năng và đã có chỗ đứng vững chắc trên thị trường ngách của ngành epoxy[14][31].

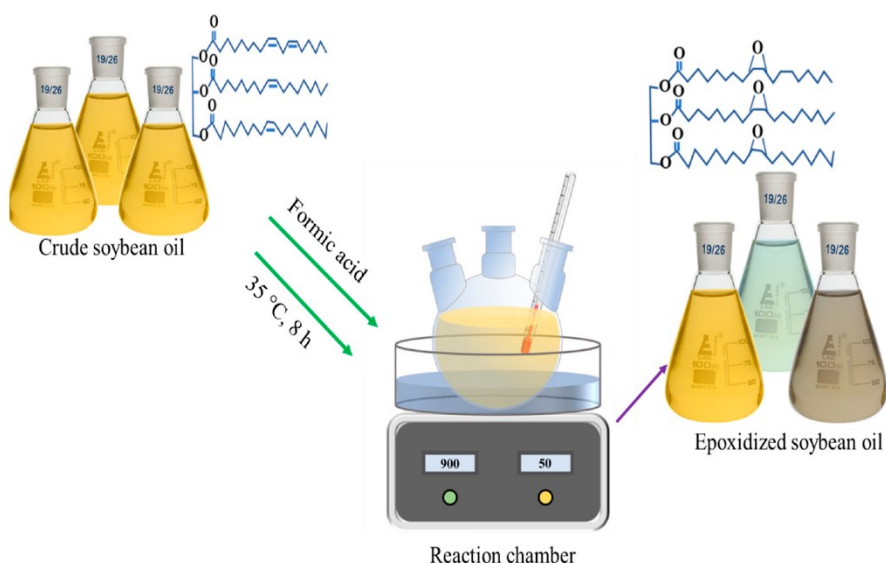
VCC quan tâm đến nguồn cardanol vì Việt Nam là quốc gia xuất khẩu hạt điều lớn, tạo lợi thế về nguyên liệu. Việc sử dụng cardanol trong hệ epoxy không chỉ giảm phụ thuộc dầu mỏ mà còn gia tăng giá trị phụ phẩm nông nghiệp trong nước.

3. Dầu Thực Vật (đậu nành, thầu dầu, lanh, v.v.)

Dầu thực vật là nguồn nguyên liệu tái tạo phong phú để sản xuất nhựa epoxy sinh học nhờ chứa nhiều acid béo không no có thể **epoxy hóa**. Hai phương pháp chính để tạo epoxy từ dầu thực vật gồm: (1) **Epoxi hóa trực tiếp liên kết đôi** trong acid béo (epoxidation) và (2) **Glycidyl hóa các nhóm chức có sẵn** (hydroxyl, acid) trên phân tử dầu hoặc dẫn xuất của nó.

Phương pháp epoxidation: Các dầu thực vật nhiều nối đôi như dầu đậu nành, dầu lanh, dầu cải... được **epoxy hóa bằng peracid** (ví dụ axit formic + H_2O_2) theo phản ứng Prilezhaev, biến nối đôi

C=C thành vòng epoxy (oxirane)[32][33]. Sản phẩm là **dầu thực vật epoxy hóa (EVO)**, điển hình như **epoxidized soybean oil (ESO)** từ dầu đậu nành và **epoxidized linseed oil (ELO)** từ dầu lanh. Các EVO này thường có hàm lượng epoxy (oxirane oxygen content) khoảng 5–7%, được coi là tối ưu để đạt cân bằng giữa mật độ mạng và độ bền kéo của nhựa đóng rắn[34]. Epoxy hóa dầu là phương pháp đơn giản, chi phí thấp và đã được thương mại hóa từ lâu (ESO được sản xuất quy mô lớn làm chất hóa dẻo cho PVC). Tuy nhiên, nhựa epoxy tạo ra khi **đóng rắn trực tiếp EVO thường có tính chất kém**: do các vòng oxirane nội phân tử trên mạch béo *ít phản ứng với amine hơn* so với epoxy glycidyl ether, mạng tạo thành có Tg rất thấp (~17 °C với ESO) và độ bền cơ học không đạt yêu cầu[35]. Thực tế, **nhựa epoxy từ ESO nguyên chất quá mềm dẻo** (tensile strength ~3 MPa) và **thiếu ổn định nhiệt**[36], nên thường chỉ dùng làm **chất bổ trợ** (plasticizer, toughener) chứ ít khi dùng làm nền epoxy chính. Nhiều hướng nghiên cứu tìm cách cải thiện nhược điểm này, ví dụ **phối trộn EVO với nhựa epoxy thơm** hoặc **sử dụng tác nhân đóng rắn cứng** (như tannic acid hoặc lignin biến tính) để tăng Tg và độ bền cơ học cho mạng epoxy dầu thực vật[37]. Kết quả cho thấy bổ sung lignin có cấu trúc cứng vào ESO có thể nâng Tg từ 16,9 °C lên ~118,6 °C và tăng bền kéo hơn 10 lần[38], chứng tỏ tiềm năng cải thiện tính chất của epoxy dầu thực vật bằng cách kết hợp với các thành phần cứng hơn.



Quá trình tổng hợp dầu đậu nành epoxy hoá để sản xuất nhựa epoxy sinh học

Phương pháp glycidyl hóa: Thay vì epoxy hóa liên kết đôi, có thể **chuyển hóa dầu thực vật thành các polyol hoặc dẫn xuất rồi glycidyl hóa** bằng epichlorohydrin. Một số ví dụ tiêu biểu đã được thương mại: **Triglycidyl ether của dầu thầu dầu** – dầu thầu dầu tự nhiên có nhóm –OH trên acid ricinoleic, sau khi xử lý tạo tri-alcohol có thể phản ứng với epichlorohydrin tạo epoxy ba chức[39][40]. Sản phẩm này là nhựa epoxy lỏng **tri-chức** giúp *tăng độ dẻo dai và giảm giòn* cho hệ epoxy[40]. Tương tự, **glycidyl ether của alcohol C12–C14 từ dầu cọ** (các alcohol béo tách từ dầu cọ) là epoxy **đơn chức** có độ nhớt *cực thấp*, chuyên dùng làm chất pha loãng nhựa epoxy[41][42]. **Glycidyl ether của acid dimer** (dimer hóa từ acid béo dầu thông) là epoxy **di-chức** với một chuỗi linh hoạt rất dài ở giữa, đã được dùng từ lâu để *tăng độ dai và độ bền va đập* cho epoxy (do chuỗi dimer linh động hấp thụ ứng suất)[43][44]. Ngoài ra, **triglycidyl ether của poly(glycerol)** (thu từ glycerol oligomer của dầu cọ) cũng là epoxy **đa chức** thương mại nhằm cải thiện độ bền va đập của vật liệu[45][43]. Những ví dụ này cho thấy bằng cách *biến đổi chức năng*

có sẵn trong dầu ($-OH$, $-COOH$) thành cầu nối glycidyl, ta thu được các epoxy sinh học có *chỉ số chức năng từ 1 đến 3*, tùy ý điều chỉnh cho phù hợp ứng dụng. Kết hợp sử dụng **epichlorohydrin sinh học** (sản xuất từ glycerol) còn giúp các epoxy gốc dầu này đạt **đến 100% carbon sinh học**[46][47].

Ưu điểm: Dầu thực vật rất *phong phú, tái tạo nhanh* và giá rẻ, khiến chúng trở thành nguồn nguyên liệu hấp dẫn cho nhựa epoxy xanh[48]. Nhiều loại dầu (đậu nành, lanh, cải dầu, hướng dương...) chứa *hàm lượng nối đôi cao*, nghĩa là **mật độ nhóm epoxy tiềm năng lớn** sau epoxy hóa[48]. Ví dụ, dầu lanh có thể epoxy hóa gần như toàn bộ 3 acid béo (mỗi acid ~ 3 nối đôi) tạo ra nhựa epoxy chức năng cao. Nhờ *bản chất mạch thẳng linh hoạt*, epoxy từ dầu cho **độ dai, độ giãn dài cao, giảm giòn** so với epoxy thuần aromatic. Thêm vào đó, các chuỗi hydrocarbon dài tạo cho vật liệu **tính kỵ nước tốt**, ít thấm ẩm – một số nghiên cứu ghi nhận nhựa epoxy có thành phần dầu epoxy hóa hấp thụ nước ít hơn và bền môi trường hơn so với epoxy truyền thống[20][17]. Về **khả năng biến tính**, dầu thực vật rất đa dụng: có thể biến đổi qua nhiều bước hóa học (epoxy hóa, hydroxyl hóa, transester hóa, urethan hóa, v.v.) để tạo ra các monomer hoặc oligomer mong muốn. Chẳng hạn, từ dầu có thể thu polyol (như polyol soyolia) rồi tiếp tục epoxy hóa; hoặc epoxy hóa rồi acrylat hóa để làm nhựa composite tia UV. *Tính linh hoạt trong hóa học* này cho phép *thiết kế nhựa epoxy* với tính chất theo yêu cầu (mềm dẻo hay cứng chắc tùy tỷ lệ dầu epoxy). Đặc biệt, vì dầu epoxy hóa thường *tương thích tốt* với nhựa epoxy gốc Bis-A, nên có thể pha trộn dễ dàng để nâng cao **hàm lượng sinh học** trong sản phẩm mà không làm thay đổi nhiều quy trình sản xuất hiện có.

Nhược điểm: *Nhược điểm chính của epoxy từ dầu thực vật là tính chất cơ học và nhiệt kém hơn hẳn hệ epoxy thơm*. Các phân đoạn aliphatic dài không có vòng cứng nên mạng polymer tạo thành **mềm và Tg thấp** – ví dụ nhựa ESO đóng rắn bằng polyamine có Tg chỉ $\sim 17^\circ C$ [49]. Mật độ liên kết ngang hiệu quả cũng thấp do mỗi phân tử dầu (triglyceride) công kênh chỉ mang vài nhóm epoxy, dẫn đến **cường độ cơ học thấp** (cường độ kéo, mô đun đàn hồi thấp)[36]. Hơn nữa, *các epoxy nội mạch* (như epoxy cycloaliphatic trên chuỗi dầu) thường **kém hoạt động hơn** epoxy glycidyl ether: nhóm epoxy bị ảnh hưởng bởi hiệu ứng đẩy điện tử của chuỗi alkyl, khó mở vòng với chất đóng rắn amin thông thường ở nhiệt độ phòng. Do đó, **mức chuyển hóa khi đóng rắn có thể không cao**, khiến vật liệu còn dư epoxy chưa phản ứng, ảnh hưởng đến tính chất dài hạn. Về **chịu nhiệt**, mạng aliphatic hoàn toàn dễ bị phân hủy nhiệt hơn so với mạng chứa vòng thơm – epoxy dầu thường bắt đầu phân hủy ở nhiệt độ thấp hơn và tạo ít cặn than hơn, dẫn đến *khả năng chống cháy kém*. Một hạn chế khác là **tính không đồng nhất**: dầu thực vật là hỗn hợp nhiều acid béo (ví dụ dầu đậu nành chứa $\sim 15\%$ acid linolenic C18:3, 50% linoleic C18:2, 25% oleic C18:1, v.v.). Sự phân bố khác nhau của các acid béo trong mỗi phân tử triglyceride dẫn đến sản phẩm epoxy hóa có *phân tử lượng và số nhóm epoxy thay đổi*, khó kiểm soát hoàn toàn. Tuy nhiên, nhược điểm này phần nào được khắc phục bằng cách *chuẩn hóa nguồn dầu nguyên liệu* (chọn giống thực vật cho thành phần acid béo ổn định) và quy trình epoxy hóa hiệu quả (đạt hàm lượng oxirane mục tiêu).

Mức độ nghiên cứu & ứng dụng: Epoxy gốc dầu thực vật đã có mặt trên thị trường ở dạng một số sản phẩm thương mại cũng như phụ gia. **Epoxidized soybean oil (ESO)** được sản xuất công nghiệp với sản lượng lớn, chủ yếu làm chất hóa dẻo trong nhựa PVC và chất pha loãng trong sơn epoxy. Nhiều hãng nhựa epoxy (hãng Anh, Đức, Nhật) đã giới thiệu **nhựa epoxy sinh học chứa dầu epoxy hóa**. Chẳng hạn, Sicomin (Pháp) có dòng Greenpoxy chứa $\sim 30\text{--}50\%$ carbon sinh học từ dầu thực vật epoxy hóa, dùng trong ván lướt sóng và thuyền buồm; hãng Entropy Resins (Mỹ) cũng có nhựa epoxy SuperSap một phần gốc dầu cho ván trượt. Ngoài ra, các epoxy glycidyl từ dầu cọ, dầu thầu dầu... đã được **nhiều nhà cung cấp epoxy truyền thống thương mại hóa**

(vd. sản phẩm glycidyl ether C12-C14, triglycidyl thầu dầu của Huntsman)[41][40]. Mặt học thuật, **nghiên cứu về epoxy dầu thực vật rất sôi động**: hàng trăm công bố mỗi năm về cải thiện quá trình epoxy hóa (dùng xúc tác xanh, enzyme)[33][50], cải thiện tính năng cơ lý (kết hợp sợi tự nhiên, nano-cellulose, nano-clay)[51][52], và khả năng tái chế, phân hủy của epoxy dầu. Xu hướng hiện nay tập trung vào **vật liệu epoxy lai** (hybrid) kết hợp dầu epoxy hóa với các thành phần sinh học cứng (như tannin, lignin, acid citric...) để đạt tính năng tương đương nhựa epoxy truyền thống nhưng hàm lượng sinh học cao. Tóm lại, dầu thực vật là nhóm nguyên liệu sinh học *đã ứng dụng thực tế ở mức độ nhất định* (trong phụ gia và nhựa epoxy một phần sinh học), nhưng việc phát triển **nhựa epoxy hoàn toàn từ dầu** để thay thế epoxy gốc Bisphenol A còn cần thêm nghiên cứu để khắc phục các hạn chế về tính năng[36][53].

4. Hợp Chất Dẫn Xuất Carbohydrate (Glycerol, Sorbitol, Glucose, Isosorbide, v.v.)

Các polyol và dẫn xuất từ carbohydrate đóng vai trò **nguồn monomer nhiều nhóm chức** cho nhựa epoxy sinh học. Đại diện tiêu biểu gồm **glycerol** (triol 3 nhóm –OH, sản phẩm phụ từ sản xuất biodiesel), **sorbitol** (hexol 6 –OH, thu từ hydrogen hóa glucose của tinh bột ngô/khoai[54]), và **isosorbide** (diol 2 –OH, thu từ khử nước sorbitol)[54]. Ngoài ra, glucose và các đường khác có thể được **chuyển hóa thành polyol** (như sorbitol, mannitol) hoặc các hợp chất mạch vòng (như isosorbide, furan derivative) để làm nguyên liệu nhựa epoxy. Cách tổng hợp epoxy phổ biến từ nhóm này là **glycidyl hóa các nhóm –OH** bằng epichlorohydrin (tương tự phản ứng với phenol nhưng áp dụng cho alcohol nhiều chức).

Glycerol: Là polyol 3 chức, glycerol có thể phản ứng với epichlorohydrin sinh ra **triglycidyl ether của glycerol** – một epoxy **tri chức**. Tuy sản phẩm này ít được nhắc đến thương mại riêng lẻ, nhưng glycerol lại có đóng góp quan trọng: **glycerol là nguyên liệu để sản xuất epichlorohydrin sinh học**. Quy trình Epicerol đã thương mại hóa, trong đó glycerol (từ dầu cọ hoặc mỡ động vật) phản ứng với HCl tạo 1,3-dichloropropanol và chuyển hóa thành epichlorohydrin[55][56]. Hiện nay phần lớn epichlorohydrin sinh học 100% (bio-ECH) đều dựa trên công nghệ này, cho phép sản xuất **nhựa epoxy Bisphenol A “xanh”** với ~28% carbon sinh học (toàn bộ phần epichlorohydrin)[57][58]. Như vậy, glycerol gián tiếp giúp tích hợp carbon tái tạo vào các **hệ epoxy truyền thống** mà không đổi cấu trúc hóa học[59]. Ở góc độ monomer mới, glycerol glycidyl ether có *độ nhớt khá cao* và phản ứng đóng rắn nhanh (do 3 nhóm epoxy gần nhau), thường được dùng ở tỷ lệ nhỏ để tăng mật độ mạng cho epoxy (ví dụ trong nhựa epoxy novolac có một phần đơn vị glycerol). Một biến thể hữu ích là **polyglycerol** (trùng ngưng vài đơn vị glycerol) rồi glycidyl hóa, cho epoxy tri hoặc tetra chức có *xương sống dài hơn*, nhờ đó *giảm giòn* so với glycerol glycidyl ether thuần túy[45][43].

Sorbitol & Glucose: Sorbitol ($C_6H_{14}O_6$) có 6 nhóm –OH, do đó sau glycidyl hóa có thể tạo ra epoxy **đa chức (lên đến 6 epoxy)**. Thực tế, epoxy sorbitol thương mại thường có hàm lượng epoxy thấp hơn lý thuyết (một số nhóm –OH không phản ứng hết hoặc tạo vòng nội) nhưng vẫn là nhựa epoxy **đa chức năng** rất đáng chú ý[60][61]. **Nhựa epoxy sorbitol đã được thương mại hóa** (cung cấp bởi vài nhà sản xuất chuyên dụng) với hàm lượng carbon sinh học gần 100%[60]. Đây là epoxy dạng nhựa rắn hoặc bán rắn, đa chức, thường được dùng để *tăng mật độ liên kết ngang* cho hệ epoxy (nhằm nâng cao T_g , độ cứng, và cải thiện bám dính). So với bisphenol A (chỉ 2 chức), sorbitol epoxy có thể tạo mạng lưới rất dày đặc, giúp **T_g cao và độ bền nhiệt tốt**. Thậm chí, một dẫn xuất từ glucose khác là **sucrose octa-glycidyl ether** (8 chức) đã được báo cáo cho T_g vượt

150 °C khi đóng rắn bằng anhydride[62]. Tuy nhiên, **điểm yếu** của epoxy đa chức như sorbitol là *quá trình đóng rắn tỏa nhiệt mạnh và mạng bị giòn do mật độ liên kết ngang quá cao*. Do đó, epoxy sorbitol thường được *phối trộn với epoxy linh hoạt hơn* (ví dụ epoxy dầu) để đạt sự cân bằng tính chất. Về nguyên liệu glucose: trực tiếp glycidyl hóa glucose tự do ít được làm do glucose có dạng vòng hemiacetal dễ mở, và đa số nhóm –OH ở dạng thứ cấp, phản ứng phức tạp. Thay vào đó, **glucose được chuyển hóa thành sorbitol** (bằng hydro hóa) rồi xử lý tiếp, hoặc lên men thành các polyacid rồi dùng trong epoxy (như acid itaconic từ đường để tạo epoxy itaconate). Tóm lại, *glucose là nguyên liệu gốc để thu được nhiều monomer/polyol có ích* (sorbitol, isosorbide, furfural, itaconic acid...), đóng vai trò gián tiếp trong việc cung cấp nền tảng carbohydrate cho nhựa epoxy sinh học.

Isosorbide: Đây là hợp chất dị vòng (dẫn xuất từ đường) đang nổi lên như *một lựa chọn thay thế Bisphenol A*. Isosorbide ($C_{12}H_{14}O_6$) được điều chế qua phản ứng khử nước kép sorbitol, tạo cấu trúc bicyclic cứng với 2 nhóm –OH ở vị trí cầu nối. Khi phản ứng với epichlorohydrin, isosorbide cho **isosorbide diglycidyl ether** – một epoxy **hai chức**. Do isosorbide có cấu trúc *cứng và đối xứng tương đối*, nhựa epoxy isosorbide có độ bền nhiệt và cơ học rất đáng chú ý. Thật vậy, isosorbide epoxy được đánh giá có cấu trúc “khô xây” vững chắc, *có thể dùng làm nhựa nền chính thay cho Bisphenol A*[63]. Một số báo cáo cho thấy mạng epoxy isosorbide đạt T_g và độ cứng tương đương epoxy Bis-A, với ưu điểm *ít độc tính và ít ngả vàng* hơn do không chứa vòng thơm hấp thụ UV[64]. **Nhựa epoxy isosorbide đã bước vào giai đoạn thương mại:** ví dụ Huntsman đã giới thiệu epoxy tên thương mại “Epilox” dựa trên isosorbide (công bố tại Woodlands, TX)[28]. Sản phẩm này có hàm lượng carbon sinh học xấp xỉ 100% (nếu dùng epichlorohydrin sinh học) và có thể phối trộn dễ dàng với các tác nhân đóng rắn thông dụng. Ưu điểm nổi bật của epoxy isosorbide là **độ bền nhiệt, bền hóa chất cao** (do khung bicyclic bão hòa rất ổn định) và *không chứa bisphenol A* (loại bỏ lo ngại về tác động nội tiết của BPA). Bên cạnh đó, isosorbide còn *bền UV* hơn epoxy thơm – phù hợp cho sơn phủ không ố vàng[65][66]. Dù vậy, **epoxy isosorbide có độ nhớt khá lớn** và nhiệt độ hóa mềm cao, đôi khi gây khó khăn cho thi công nếu dùng 100% isosorbide epoxy. Do đó, một số công thức kết hợp isosorbide epoxy với epoxy lỏng khác (như epoxy aliphatic hoặc epoxy Novolac) để điều chỉnh độ nhớt. Một nhược điểm nữa là *giá thành isosorbide còn cao* so với BPA, do quy trình sản xuất isosorbide từ sorbitol chưa thực sự rẻ ở quy mô lớn.

Ưu điểm chung: Nhóm nguyên liệu carbohydrate cho phép tạo ra **nhựa epoxy hoàn toàn không phụ thuộc dầu mỏ**, với *đa dạng mức độ chức năng*. Tùy polyol 3, 4, 6 hay 8 chức, ta có thể thu nhựa epoxy có *mật độ liên kết khác nhau*, từ đó tinh chỉnh được T_g , độ cứng, độ giòn theo ý muốn. Các dẫn xuất đường (isosorbide, sorbitol) có *cấu trúc no* (không chứa nhân thơm), do đó **nhựa epoxy của chúng có độ trong suốt cao và ít vàng hóa** khi phơi sáng. Chúng cũng **không độc hại** (nhiều chất là phụ gia thực phẩm, ví dụ sorbitol dùng trong kẹo, isosorbide an toàn sinh học), giúp cải thiện an toàn cho vật liệu tiếp xúc thực phẩm hoặc thiết bị y tế. Đặc biệt, **khả năng chịu nhiệt của epoxy từ polyol carbohydrate có thể rất cao** nếu thiết kế hợp lý – do nhiều nhóm chức cho phép mạng polymer hóa *dày đặc*, cộng thêm một số cấu trúc vòng (như isosorbide) gia cố độ cứng. Thêm nữa, các polyol này thường có nhiều tâm bất đối (chiral), dẫn đến mạng polymer có thể *phân hủy sinh học từng phần* khi xúc tác thích hợp (một số nghiên cứu cho thấy polyether từ isosorbide có thể thủy phân chậm, thuận lợi cho end-of-life của sản phẩm epoxy).

Nhược điểm chung: *Độ nhớt và khả năng gia công* là thách thức lớn với epoxy đa chức từ carbohydrate – ví dụ sorbitol epoxy ở dạng rắn, khó nóng chảy và hòa trộn nếu không dùng dung môi. Khi đóng rắn, **nhiệt tỏa ra rất lớn** (do nhiều nhóm epoxy phản ứng tỏa nhiệt), dễ gây *ứ nhiệt*

cục bộ làm giảm chất lượng mạng (hiện tượng quá nhiệt). **Độ giòn** cũng là vấn đề: epoxy đa chức thường cho vật liệu giòn, *ít chịu va đập* nếu không kết hợp chất làm dai. Về nguyên liệu, dù glucose và tinh bột rất sẵn, nhưng các bước chuyển hóa (hydro hóa thành sorbitol, khử nước thành isosorbide) làm *đội chi phí*. Hiện nay giá isosorbide vẫn cao hơn nhiều lần bisphenol A, hạn chế ứng dụng rộng. Ngoài ra, một số polyol có xu hướng hút ẩm (ưa nước), cần được *biến tính kịp thời* thành epoxy để tránh hấp thụ nước gây phản ứng phụ (như trong quá trình glycidyl hóa).

Mức độ nghiên cứu & ứng dụng: Nhìn chung, **các epoxy từ polyol carbohydrate đang chuyển từ pha nghiên cứu sang ứng dụng**. Epoxy isosorbide là điển hình đã có sản phẩm thương mại (Huntsman, Cargill) và được thử nghiệm trong sơn powder coating, điện tử do tính chịu nhiệt cao. Epoxy sorbitol và polyol tương tự hiện có mặt trong một số *hệ sơn epoxy chịu hóa chất* (do mạng ngang dày đặc, thích hợp cho sơn chịu dung môi). Tuy chưa phổ biến, nhưng vài nhà cung cấp epoxy chuyên dụng ở Nhật và châu Âu đã bán nhựa epoxy sorbitol như một thành phần tăng cứng cho keo epoxy. Về phía nghiên cứu, nhiều công trình tập trung vào **tối ưu hóa epoxy đa chức**: Pan và Webster (2011) đã khảo sát loạt epoxy từ polyol 3 đến 8 chức và nhận thấy epoxy sucrose 8 chức cho cơ tính cao nhất nhưng giòn, còn epoxy glycerol 3 chức cho độ dai tốt hơn nhưng Tg thấp[67]. Gần đây, hướng **epoxy vitrimers** (nhựa epoxy có liên kết động) sử dụng isosorbide làm mắt xích cũng nhận được quan tâm, do isosorbide cung cấp độ cứng và khả năng phân hủy khi kết hợp nhóm trao đổi[68]. Tính đến nay, **ứng dụng thực tế của epoxy carbohydrate chủ yếu ở quy mô nhỏ hoặc trong các sản phẩm đòi hỏi tính năng đặc thù** (như sơn không BPA cho thực phẩm, linh kiện điện tử chịu nhiệt). Tuy nhiên, với áp lực loại bỏ BPA và nhu cầu vật liệu xanh, các monomer epoxy từ glycerol, sorbitol, isosorbide đang được phát triển nhanh. Việc đã có **nhà máy sản xuất epichlorohydrin sinh học từ glycerol quy mô công nghiệp** cũng là bước tiến lớn, gián tiếp khẳng định vai trò của nguồn carbohydrate trong ngành epoxy[55][56]. Trong tương lai, sự kết hợp giữa các nhóm nguyên liệu sinh học – lignin (thơm), dầu thực vật (mềm dẻo) và polyol đường (đa chức) – hứa hẹn tạo ra **nhựa epoxy sinh học** tối ưu, vừa có *tính năng cao* vừa *thân thiện môi trường*.



III. Kết luận

Bio-epoxy là hướng đi tất yếu trong ngành chất kết dính nhằm thay thế nhựa epoxy hóa dầu, giảm phụ thuộc vào BPA và dầu mỏ. Với ưu thế về nguyên liệu nông nghiệp phong phú, Việt Nam có tiềm năng trở thành trung tâm sản xuất nhựa epoxy sinh học trong khu vực. VCC, thông qua hợp

tác chiến lược với **Trường Đại học Vật liệu – Đại học Bách Khoa Hà Nội**, đang đặt nền móng để phát triển thế hệ **keo epoxy sinh học** mới, góp phần thúc đẩy xu hướng **công nghiệp xanh – bền vững** tại Việt Nam.

Nguồn tài liệu tham khảo:

[1] [2] [6] [10] [12] [13] [14] [15] [28] [31] [39] [40] [41] [42] [43] [44] [45] [46] [47] [54] [55] [56] [57] [58] [59] [60] [61] [63] [69] Sustainable Bio-Based Epoxy Technology Progress

[3] [4] [5] [7] [8] [9] [11] A Review of Recent Research on Bio-Based Epoxy Systems for Engineering Applications and Potentialities in the Aviation Sector

[16] [17] [18] [19] [20] [21] [22] [23] [26] [27] [29] Cardanol Epoxy Resins, Diluents, and Modifiers | Cardolite

[24] Enhanced Thermal and Mechanical Properties of Cardanol Epoxy/Clay-Based Nanocomposite through Girard's Reagent

[25] Mechanical Characterization of Cardanol Bio-Based Epoxy Resin ...

[30] Synthesis and Properties of Organosilicon-Grafted Cardanol ...

[32] [33] [34] [50] [51] [52] A Systematic Review of Epoxidation Methods and Mechanical Properties of Sustainable Bio-Based Epoxy Resins - PMC

[35] [36] [37] [38] [49] [53] [62] [67] Fully bio-based epoxy resins from lignin and epoxidized soybean oil: Rigid-flexible, tunable properties and high lignin content - PubMed

[48] Oil-based epoxy and their composites: A sustainable alternative to ...

[64] Full article: The future of isosorbide as a fundamental constituent for ...

[65] [66] Isosorbide: A Sustainable, Safe, High-Performance Plant-Based ...

[68] High-Tg and Degradable Isosorbide-Based Polybenzoxazine Vitrimer