

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO NHỰA EPOXY BIẾN TÍNH BẰNG HỢP CHẤT SILAN DỪNG TRONG SẢN XUẤT KEO DÁN HÀNG KHÔNG CHỊU NHIỆT

NGUYỄN ĐỨC ANH ⁽¹⁾, LƯU VĂN TUYNH ⁽²⁾, NGUYỄN PHI LONG ⁽¹⁾

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Ngày nay, cùng với nền khoa học hiện đại, lĩnh vực nghiên cứu và ứng dụng vật liệu cao phân tử có tốc độ phát triển rất nhanh. Một trong những sản phẩm của công nghệ polyme nhận được sự quan tâm lớn là epoxy.

Nhựa epoxy là loại polyme mạch thẳng có chứa các nhóm epoxy ở cuối mạch với các tính chất cơ lý đặc biệt như khả năng bám dính tốt với hầu hết các loại vật liệu, chịu tác dụng cơ học, bền nhiệt, bền hóa học, cách điện, khả năng chịu mài mòn... Vì vậy, nhựa epoxy được sử dụng rộng rãi trong mọi lĩnh vực kỹ thuật đặc biệt là công nghệ chế tạo màng phủ, vật liệu composit, keo dán kết cấu và các ngành kỹ thuật cao như điện, điện tử, hàng không, vũ trụ. Bên cạnh những ưu điểm nổi trội như trên, nhựa epoxy vẫn còn có một số nhược điểm như giòn, khả năng chịu nhiệt không cao và chỉ thể hiện các ưu điểm về tính chất cơ lý trong điều kiện tĩnh [1, 2, 6, 7, 8]. Vì vậy, việc nghiên cứu biến tính nhựa epoxy để khắc phục những nhược điểm trên đang thu hút sự quan tâm của các nhà khoa học vật liệu, đặc biệt là trong lĩnh vực sản xuất keo dán hàng không chịu nhiệt. Các giải pháp được công bố trong các công trình gần đây như dùng các hợp chất của photpho, hoặc những cấu trúc siloxan phức tạp để phản ứng với nhựa epoxy đều chưa thực sự cải thiện được tính chất nhiệt, cơ lý hoặc quy trình phản ứng đòi hỏi những điều kiện khó khăn, tốn kém.

Bài báo này trình bày một số kết quả nghiên cứu biến tính nhựa epoxy bằng một chất biến tính mới là hợp chất silan chứa clo, xây dựng đơn pha chế keo chịu nhiệt trên cơ sở nhựa epoxy biến tính và đánh giá một số tính chất cơ lý, nhiệt của keo chế tạo được.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu, hóa chất

Nhựa epoxy diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA) mác D.E.R 331 (Dow Chemical, Mỹ) với hàm lượng epoxy là 22.4÷23.6%, chất biến tính dichlorodiphenylsilan DCDPS (Merck, CHLB Đức), chất xúc tác triphenylphosphin TPP (Sigma-Aldrich, CHLB Đức), chất đóng rắn polyamide phân tử lượng thấp L-20 M (Liên bang Nga), toluen (Trung Quốc).

2.2. Phương pháp tiến hành

Hòa tan lượng nhựa xác định Epoxy D.E.R 331 bằng toluen khan. Sau đó, cho lượng nhựa đã hòa tan này cùng với chất biến tính DCDPS, xúc tác TPP vào bình phản ứng 4 cổ. Kết nối hệ phản ứng với sinh hàn, bật máy khuấy với tốc độ 220 vòng/phút, nhiệt độ phản ứng ở 60°C. Sau 24 giờ, kết thúc phản ứng, đem rửa, chiết bằng nước cất rồi đem cất quay ở 130°C, áp suất 70 kPa để loại nước, toluen để thu được sản phẩm tinh khiết.

Nhựa epoxy biến tính thu được là một chất lỏng nhớt màu nâu đỏ với các chỉ tiêu kỹ thuật: Hàm lượng epoxy 12,5%; hàm lượng silic 2,1%; phổ IR (KBr): $1248,39\text{ cm}^{-1}$ (C-O-C), $1120,39\text{ cm}^{-1}$ (Si-O), $915,4\text{ cm}^{-1}$ (nhóm epoxy).

2.3. Pha chế keo chịu nhiệt từ nhựa epoxy biến tính

Nhựa epoxy đã biến tính được thêm lượng chất đóng rắn L-20M theo tỷ lệ xác định rồi khuấy trộn đều bằng máy khuấy từ ở nhiệt độ phòng trong 5 phút. Các mẫu keo sau khi đóng rắn ở nhiệt độ phòng trong 36 giờ được đem đi đánh giá các chỉ tiêu về nhiệt và độ bền cơ lý.

2.4. Các phương pháp đo đạc, đánh giá

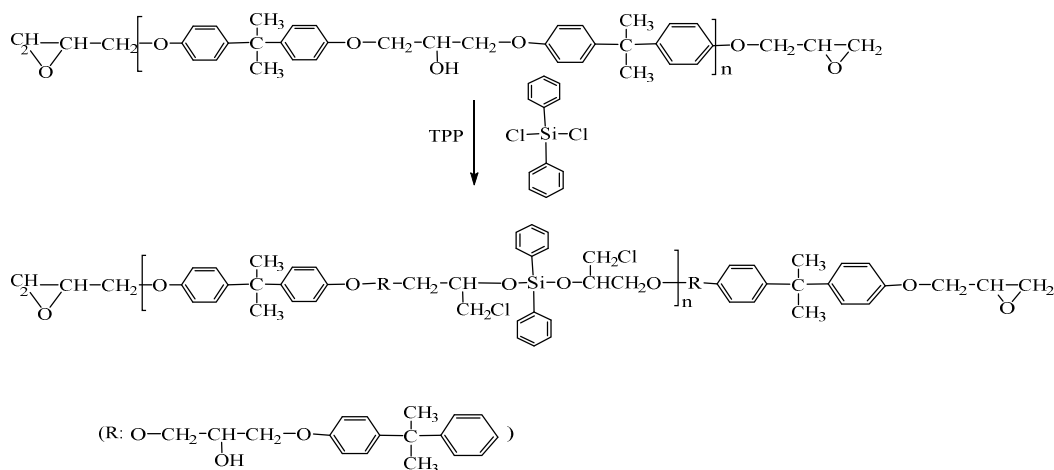
Hàm lượng nhóm epoxy được xác định theo tiêu chuẩn [11]. Hàm lượng Si được xác định theo tiêu chuẩn [10]. Phổ hồng ngoại của các mẫu được ghi trong vùng $4000\div500\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ trên máy FTIR, NEXUS 670, Nicolet (Mỹ). Độ bền kéo đứt được xác định bằng thiết bị GOTECH AI-7000-M (Đài Loan) [3]. Phân tích nhiệt TGA được tiến hành trên máy TGA209F1 của hãng NETZSCH (Đức).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Xây dựng quy trình phản ứng biến tính nhựa epoxy bằng DCDPS

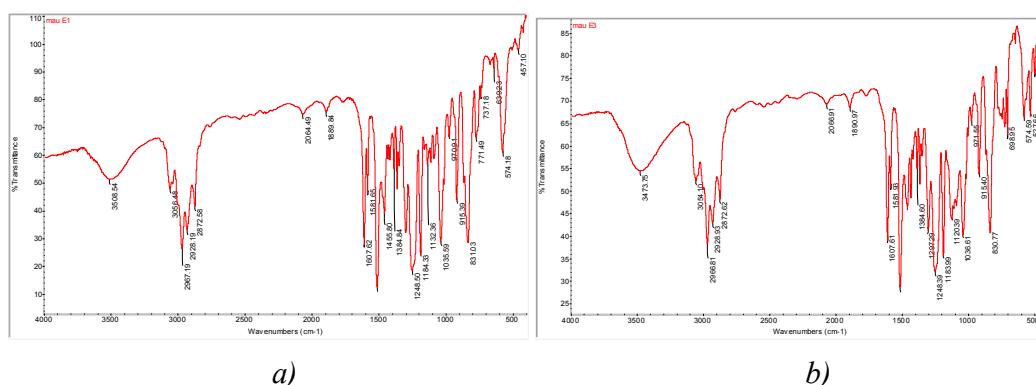
3.1.1. Khảo sát phản ứng biến tính bằng phổ hồng ngoại (IR)

Nhựa epoxy biến tính (DGEBA-Si), được tổng hợp bằng phản ứng cộng hợp của nhựa DGEBA với DCDPS sử dụng TPP làm chất xúc tác ở 60°C trong 24 giờ. Phương trình phản ứng của phản ứng biến tính được thể hiện trong hình 1.



Hình 1. Sơ đồ phản ứng biến tính nhựa epoxy bằng DCDPS

Theo [9], tỷ lệ khối lượng epoxy:DCDPS = 6,67:1 được lựa chọn làm cơ sở để khảo sát phản ứng biến tính nhựa epoxy D.E.R 331 bằng DCDPS. Kết quả chụp phổ hồng ngoại được thể hiện ở hình 2.



Hình 2. Phổ IR của nhựa epoxy khi chưa biến tính (a) và sau khi biến tính (b)

Hình 2a cho thấy ở mẫu nhựa epoxy chưa biến tính có các pic $915,39 \text{ cm}^{-1}$ và $831,03 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động của nhóm epoxy và pic $1248,50 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho nhóm C-O-C.

Hình 2b cho thấy ở mẫu nhựa epoxy sau khi biến tính vẫn có các pic $915,4 \text{ cm}^{-1}$, $830,77 \text{ cm}^{-1}$ và pic $1248,39 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng này. Tuy nhiên, một dải phổ mới xuất hiện ở $1120,39 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động của liên kết Si-O. Kết quả này cho thấy sự hiện diện của silan trong khung mạch epoxy và phản ứng biến tính nhựa epoxy bằng DCDPS đã xảy ra [4, 5].

3.1.2. Khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ hàm lượng nhựa epoxy:silan (E:S) đến phản ứng biến tính nhựa epoxy bằng DCDPS

Các phản ứng được thực hiện lần lượt với tỷ lệ nhựa epoxy:silan thay đổi, các điều kiện khác không đổi: Tỷ lệ xúc tác 1,5%; nhiệt độ phản ứng 55°C ; tốc độ khuấy 220 vòng/phút; thời gian 24 giờ. Kết quả khảo sát hàm lượng epoxy và hàm lượng silic của sản phẩm sau khi biến tính tại các tỷ lệ khác nhau được liệt kê trong bảng 1.

Bảng 1. Hàm lượng epoxy và hàm lượng silic của sản phẩm sau khi biến tính

Tỷ lệ E:S	3,6:1	4:1	5:1	6,67:1	7,5:1
Tên chỉ tiêu					
Hàm lượng epoxy (%)	6,41	6,45	8,25	12,5	13,2
Hàm lượng Silic (%)	3	2,7	1,8	2,1	1,4

Tùy theo mục đích sử dụng nhựa epoxy biến tính mà nhóm tác giả sẽ lựa chọn loại nhựa có hàm lượng epoxy và hàm lượng silic phù hợp để đảm bảo các tính chất cơ - lý, tính chịu nhiệt. Qua khảo sát hàm lượng epoxy và hàm lượng silic của nhựa SEDM-6 của Liên bang Nga với thành phần và tính năng tương tự [12, 13], nhóm tác giả lựa chọn tỷ lệ khối lượng nhựa epoxy:silan là 6,67:1 với hàm lượng epoxy khoảng 12,5% và hàm lượng silic khoảng 2,1% cho những nghiên cứu tiếp theo.

3.1.3. Khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ xúc tác đến thời gian phản ứng biến tính nhựa epoxy bằng DCDPS

Các phản ứng được thực hiện với tỷ lệ xúc tác thay đổi, các điều kiện khác không đổi: Tỷ lệ khối lượng epoxy:silan = 6,67:1; nhiệt độ phản ứng 55°C; tốc độ khuấy 220 vòng/phút. Thời gian phản ứng được kiểm soát bằng cách chuẩn độ hàm lượng epoxy còn lại trong hỗn hợp phản ứng sau các khoảng thời gian như nhau được liệt kê trong bảng 2.

Bảng 2. Thời gian phản ứng với các tỷ lệ khối lượng chất xúc tác khác nhau

Tỷ lệ xúc tác, % Hàm lượng epoxy, %	1,2	1,3	1,5	1,7	1,8
Sau 01h	21,90	21,90	21,80	21,80	21,79
Sau 02h	21,50	21,50	21,00	21,00	19,80
Sau 12h	16,20	16,10	15,30	15,10	15,00
Sau 15h	15,47	15,36	14,78	14,45	14,31
Sau 18h	14,23	14,02	13,35	13,19	12,93
Sau 20h	13,98	13,79	13,01	12,93	12,68
Sau 22h	13,67	13,48	12,83	12,71	12,59
Sau 23h	13,36	13,14	12,61	12,48	12,51
Sau 24h	13,05	12,86	12,47	12,48	12,49
Sau 25h	12,76	12,52	12,47	12,47	12,47

Kết quả trên cho thấy, tỷ lệ khối lượng xúc tác tại vùng khảo sát không ảnh hưởng nhiều đến thời gian phản ứng. Tuy nhiên, nếu lấy lượng xúc tác quá nhiều sẽ gây khó khăn cho quá trình lọc, tách sản phẩm. Tỷ lệ khối lượng của xúc tác so với khối lượng các chất tham gia phản ứng là 1,5% được lựa chọn.

3.1.4. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến phản ứng biến tính nhựa epoxy bằng DCDPS

Các phản ứng được thực hiện với điều kiện nhiệt độ thay đổi, các điều kiện khác không đổi: Tỷ lệ khối lượng epoxy:silan = 6,67:1; tỷ lệ xúc tác 1,5%; tốc độ khuấy 220 vòng/phút; thời gian 24 giờ.

Bảng 3. Kết quả khảo sát sản phẩm thu được với những điều kiện nhiệt độ phản ứng khác nhau

Nội dung \ Nhiệt độ (°C)	45 ± 2	50 ± 2	55 ± 2	60 ± 2	65 ± 2
Ngoại quan	Màu trắng trong suốt	Màu vàng nhạt, đục	Màu nâu, đục	Màu đỏ tía, trong suốt	Màu đỏ tía, trong suốt
Hàm lượng epoxy, %	21,9	12,67	12,53	12,32	12,31
Hiệu suất phản ứng, %	-	40	55	70	70

Kết quả khảo sát cho thấy, tại nhiệt độ phản ứng là 45°C, phản ứng hầu như không xảy ra. Khi nâng nhiệt độ lên 50°C và 55°C, phản ứng có xảy ra nhưng sản phẩm thu được cho hiệu suất thấp (tương ứng từ 40÷55%), và độ ổn định của sản phẩm không cao. Ngay sau khi kết thúc phản ứng, sản phẩm lúc đầu có màu vàng đậm, đục nhưng sau khoảng 48 giờ ở nhiệt độ phòng, sản phẩm bị nhạt màu. Điều này có thể là do cấu trúc phân tử của sản phẩm chưa ổn định.

Tại nhiệt độ 60°C và 65°C, phản ứng cho hiệu suất tương đối cao là 70%. Sản phẩm thu được sau phản ứng có màu nâu đỏ, trong suốt và bền màu. Nhóm tác giả lựa chọn nhiệt độ phản ứng là 60°C vì tại nhiệt độ này, sản phẩm phản ứng cho độ ổn định cao, bền màu, hiệu suất phản ứng tương đương so với nhiệt độ phản ứng ở 65°C.



a)



b)

Hình 3. a) Sản phẩm phản ứng tại 50°C; b) Sản phẩm phản ứng tại 60°C

3.1.5. Khảo sát ảnh hưởng của tốc độ khuấy đến phản ứng biến tính nhựa epoxy bằng DCDPS

Các phản ứng được thực hiện với tốc độ khuấy thay đổi, các điều kiện khác không đổi: Tỷ lệ khối lượng epoxy:silan = 6,67:1; tỷ lệ xúc tác 1,5%; nhiệt độ phản ứng 60°C; thời gian 24 giờ.

Bảng 4. Kết quả khảo sát sản phẩm thu được với những tốc độ khuấy khác nhau

Tốc độ khuấy, rpm Nội dung	180	200	220	240	260
Ngoại quan sản phẩm	Màu đỏ tía, trong suốt	Màu đỏ tía, trong suốt	Màu đỏ tía, trong suốt	Màu đỏ tía, trong suốt	Màu đỏ tía, trong suốt
Hàm lượng epoxy, %	12,67	12,63	12,53	12,53	12,52
Hiệu suất phản ứng, %	68	68	70	70	70

Kết quả khảo sát cho thấy ở tốc độ khuấy 220 vòng/phút đến 260 vòng/phút đều cho hiệu suất phản ứng tương đối cao là 70%. Vì vậy, nhóm tác giả lựa chọn tốc độ khuấy của phản ứng là 220 vòng/phút.

Từ các kết quả khảo sát như trên, nhóm tác giả lựa chọn điều kiện phản ứng như sau: Tỷ lệ khối lượng epoxy:silan = 6,67:1; nhiệt độ phản ứng 60°C; tỷ lệ xúc tác 1,5%; tốc độ khuấy 220 vòng/phút; thời gian 24 giờ.

3.2. Xây dựng đơn pha chế keo chịu nhiệt trên cơ sở nhựa epoxy biến tính với chất đóng rắn

3.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng chất đóng rắn đến tính chất cơ lý của keo được chế tạo từ nhựa biến tính

Nhựa epoxy đã biến tính được trộn thêm chất đóng rắn polyamid L-20M của Liên bang Nga với tỷ lệ theo phần khối lượng lần lượt là 100/35, 100/40, 100/45. Hỗn hợp được khuấy đều trong 5 phút. Các mẫu nhựa được đóng rắn ở nhiệt độ phòng sau 36 giờ được đem đi đo độ bền kéo đứt. Kết quả đo được trình bày trong bảng 5.

Bảng 5. Kết quả độ bền kéo đứt của mẫu DGEBA-Si/L-20M

TT	Mẫu	Độ bền kéo đứt, (MPa)
1	DGEBA-Si + 35 % L-20M	16,4
2	DGEBA-Si + 40 % L-20M	20,5
3	DGEBA-Si + 45 % L-20M	17,6
4	Keo K300-61 (*)	18,85

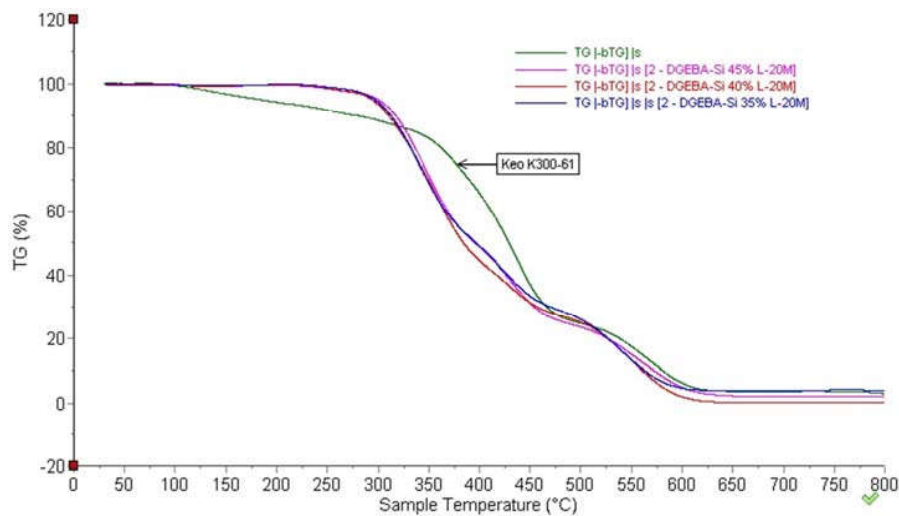
(*) Keo K300-61 của Liên bang Nga là loại keo được chế tạo trên cơ sở nhựa epoxy biến tính bằng siloxan và được sử dụng làm keo chịu nhiệt ứng dụng trong ngành hàng không.

Về nguyên tắc, lượng chất đóng rắn cho vào phải chính xác sao cho tỷ lệ nhóm epoxy (của nhựa):hydro hoạt động (của chất đóng rắn) trong khoảng 1,0÷1,02, vì dư hay thiếu đều ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm. Nếu cho dư amin thì các nhóm epoxy sẽ kết hợp với các amin này và hạn chế khả năng tạo thành cấu trúc không gian. Trong trường hợp thiếu amin thì cấu tạo lưới cũng kém chặt chẽ [2].

Kết quả khảo sát cho thấy keo có độ bền kéo đứt tốt nhất khi tỷ lệ theo phần khối lượng giữa nhựa epoxy biến tính và chất đóng rắn L-20M là 100/40.

3.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng chất đóng rắn tới tính chất nhiệt của keo được chế tạo từ nhựa biến tính

Các mẫu keo nói trên được khảo sát tính chất nhiệt bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút trong môi trường không khí. Giản đồ phân tích nhiệt được thể hiện trên hình 4.



Hình 4. Giản đồ phân tích nhiệt TGA của các hệ đóng rắn khác nhau

Từ giản đồ, độ bền nhiệt và phần khối lượng còn lại tại 800°C đã được xác định và trình bày tại bảng 6

Bảng 6. Kết quả khảo sát tính chất nhiệt của mẫu đóng rắn DGEBA-Si/L-20M

Mẫu	Nhiệt độ tương ứng với độ hụt khối						Phần KL còn lại tại 800°C (%)
	5%	10%	20%	30%	40%	50%	
DGEBA-Si /35% L-20M	298	313	332	348	367	397	4
DGEBA-Si /40% L-20M	295	311	332	350	366	384	0,2
DGEBA-Si /45% L-20M	301	318	337	352	369	396	2
Keo K300-61 (L.B Nga)	189	282	362	390	412	429	3

Kết quả tại bảng 6 cho thấy mẫu đóng rắn của nhựa biến tính DGEBA-Si với chất đóng rắn L-20M bắt đầu bị phân hủy ở nhiệt độ khoảng 300°C và bị suy giảm khối lượng gần như hoàn toàn ở nhiệt độ 800°C. Tuy nhiên, hàm lượng chất đóng rắn không ảnh hưởng nhiều tới tính chất nhiệt của keo được chế tạo từ nhựa biến tính.

Nhận xét: Từ kết quả khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng chất đóng rắn đến độ bền kéo đứt và tính chất nhiệt của keo được chế tạo từ nhựa biến tính, nhận thấy tại các tỷ lệ và điều kiện đóng rắn được khảo sát thì hàm lượng nhựa epoxy biến tính:chất đóng rắn L-20M = 100:40 theo phần khối lượng là phù hợp cho chế tạo keo chịu nhiệt.

4. KẾT LUẬN

- Đã nghiên cứu, xây dựng được quy trình biến tính nhựa epoxy D.E.R 331 bằng chất biến tính dichlorodiphenylsilan với các điều kiện phản ứng như sau: Tỷ lệ khối lượng epoxy:silan = 6,67:1; nhiệt độ phản ứng 60°C; tỷ lệ xúc tác 1,5%; tốc độ khuấy 220 vòng/phút; thời gian 24 giờ.

- Đã xây dựng được đơn pha chế keo chịu nhiệt trên cơ sở nhựa epoxy biến tính bằng dichlorodiphenylsilan với chất đóng rắn L-20M ở tỷ lệ theo phần khối lượng của nhựa epoxy biến tính:chất đóng rắn L-20M = 100:40, thời gian đóng rắn ở nhiệt độ phòng là 36 giờ.

- So sánh kết quả phân tích nhiệt và độ bền kéo đứt của keo chế tạo được tương đương với keo K300-61 của Liên bang Nga có thành phần và mục đích sử dụng tương tự. Keo chế tạo được bắt đầu bị phân hủy ở nhiệt độ khoảng 300°C, trong khi keo K300-61 là 189°C. Độ bền kéo đứt của keo chế tạo được là 20,5 MPa, còn keo K300-61 là 18,85 MPa. Các kết quả khảo sát này cho thấy keo chế tạo được có thể hướng tới mục đích sử dụng làm keo chịu nhiệt hàng không.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Phi Long, *Nghiên cứu chế tạo lớp phủ bảo vệ bo mạch điện tử trên cơ sở nhựa epoxy biến tính bằng cao su polysunphide lỏng*, Tạp chí Khoa học và Công nghệ Nhiệt đới, số 09, 2015, tr. 44-52.
2. Nguyễn Quang Huỳnh, *Công nghệ sản xuất sơn - vecni*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, 2010, tr. 173-178.
3. TCVN 4509-88. *Cao su. Phương pháp xác định độ bền khi kéo căng*, 1988.
4. Mouanda B., *Grafting polyvinylimidazole onto silicon wafers via a copolymer of methacrylate epoxy and methacrylate-functional silane coupling agents*, Polymer, 1997, **38**(21):5301-5306.
5. Liaw D. J., *Synthesis of poly(silyl ether) by the addition reaction of bisphenol-S diglycidyl ether and dichlorodiphenylsilane*, Polymer, 1997, **38**:5217-5219.
6. Sharif Ahmad, Gupta A. P., *Synthesis, characterization and development of high performance siloxane-modified epoxy paints*. Progress in Organic Coatings, 2005, **54**(3):248-255.

7. Shyue-Tzoo Lin, Steve K. Huang, *Study of curing kinetics of siloxane-modified DGEBA epoxy resins*, 1996, **62**(10):1641-1649.
8. Shyue-Tzoo Lin, Steve K. Huang, *Thermal degradation study of siloxane-DGEBA epoxy copolymers*, 1997, **33**(3):365-373.
9. Soo-Jin Park, Fan-Long Jin, Jae-Rock Lee, *Synthesis and characterization of a novel silicon-containing epoxy resin*. Macromolecular Research, 2005, **13**(1):8-13.
10. ГОСТ 20841.2-75. *Продукты кремнийорганические. Методы определения массовой доли кремния*, 1975.
11. ГОСТ 12497-78. *Пластмассы. Методы определения эпоксидных групп*, 1978.
12. ОСТ 6-05-5125-82. *Смола марки СЭДМ-6. Отраслевой стандарт*, 1982.
13. Петрова А.П., *Термостойкие клеи*, 1977.

SUMMARY

STUDY ON THE MODIFYING EPOXY RESIN WITH SILANE COMPOUND FOR FABRICATION OF AVIATION HEAT-RESISTANT ADHESIVE

This paper presents some results of the study on modifying epoxy resin with dichloro diphenyl silane and developing heat-resistant adhesive from this modified resin. Some important specifications such as the tensile strength and the heat resistance of the adhesive based on modified epoxy and curing agent of low-molecular polyamide resin have been tested. The tested results have shown that the obtained adhesives began to decompose at 300°C, the tensile strength is 20.5 MPa. The obtained adhesives can be used as aviation heat-resistant adhesive, replacing some imported adhesives.

Keywords: Silane-modified epoxy, heat-resistant adhesive.

Nhận bài ngày 03 tháng 11 năm 2017

Phản biện xong ngày 26 tháng 4 năm 2018

Hoàn thiện ngày 06 tháng 6 năm 2018

⁽¹⁾ *Viện Độ bền nhiệt đới, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga*

⁽²⁾ *Khoa Hóa Lý Kỹ thuật, Học viện Kỹ thuật Quân sự*