

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO NHỰA EPOXY BIẾN TÍNH BẰNG THIOKOL LỎNG DÙNG ĐỂ SẢN XUẤT KEO DÁN TRONG NGÀNH HÀNG KHÔNG

ĐỖ THỊ THÙY TRANG ⁽¹⁾, PHẠM DUY NAM ⁽¹⁾, VƯƠNG VĂN TRƯỜNG ⁽¹⁾,
HOÀNG NHƯ KHA ⁽¹⁾, MAI THỊ NHÂM ⁽²⁾

1. MỞ ĐẦU

Ở Việt Nam, trong nhiều năm qua, vật liệu composit, sơn, keo trên cơ sở epoxy được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi. Keo epoxy là loại keo dán kim loại đầu tiên được sử dụng, với các tính chất ưu việt như cách điện, bám dính tốt, bền cơ học và không độc. Bên cạnh những ưu điểm trên, nhựa epoxy vẫn còn 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÷4]. 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.

Liên bang Nga có loại keo dán là K-153 được chế tạo trên cơ sở nhựa epoxy biến tính với chất đóng rắn là polyetylenpolyamin và chất độn xi măng pooc lăng. Keo K-153 đóng rắn sau 24 giờ ở nhiệt độ 20°C, 6 giờ ở 80°C và 4 giờ ở 100°C. Keo K-153 có thời gian sống 1÷1,5 giờ, có tính chảy và khả năng điền đầy các khe kẽ rất tốt. Keo làm việc tốt ở nhiệt độ từ -60°C đến 60°C. Keo thường được dùng để gắn vật liệu kim loại với phi kim, làm kín các liên kết ốc vít, đinh tán. Được sử dụng rộng rãi trong ngành chế tạo máy, điện tử và đặc biệt được sử dụng làm keo dán cho ngành hàng không.

Bài báo này trình bày các kết quả nghiên cứu biến tính nhựa epoxy bằng thiokol lỏng và polyeste acrylat tự tổng hợp nhằm thu được một loại nhựa sử dụng làm keo dán với các đặc tính tương tự loại keo K-153 của Liên bang Nga.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu, hóa chất

Nhựa epoxy DER 331 (hãng Dow Chemicals - Mỹ) với hàm lượng nhóm epoxy là 22,4÷23,6%, chất đóng rắn polyetilen polyamin PEPA (Liên bang Nga), cao su thiokol lỏng mác HBB-2.VN (Việt Nam), toluen (Trung Quốc), trietylen glycol (Merck, Đức), dimethylphtalat (Merck, Đức), metyl metacrylat (Merck, Đức).

Polyester acrylate MGF-9 (Liên bang Nga). Keo K-153 đối chứng là hỗn hợp của nhựa K-153 (Liên bang Nga), chất đóng rắn PEPA (Liên bang Nga) và xi măng pooc-lăng П400 (Liên bang Nga) theo tỷ lệ 10:1,2:8,5.

2.2. Phương pháp đo đạc, đánh giá

Các phương pháp phổ phân tích cấu trúc: *Phổ hồng ngoại* được ghi trên máy FT-IR NEXUS 670, Nicolet (Mỹ) trong vùng 4000÷500 cm⁻¹. *Phổ tử ngoại* được ghi trên máy quang phổ tử ngoại GBC Instrument - 2855. *Phổ cộng hưởng từ hạt nhân* ¹H và ¹³C-NMR được ghi trên máy AVANCE Spectrometer (BRUKER, Đức) (500MHz) tại Viện Hóa học - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Chất lượng của polyeste acrylat MGF-9.VN được xác định theo tiêu chuẩn [5]. Chất lượng của nhựa K-153.VN được xác định theo tiêu chuẩn [6]. Hàm lượng nhóm epoxy được xác định theo tiêu chuẩn [7]. Độ bền kéo trượt được đo trên thiết bị GOTECH AI-7000-M (Đài Loan) theo tiêu chuẩn [8]. Khối lượng phân tử của các chất được đo theo tiêu chuẩn [9].

2.3. Quy trình tổng hợp polyeste acrylat MGF-9.VN

Trong một bình cầu có lắp bếp khuấy từ, nhiệt kế được nối với cột cất phân đoạn. Cho hỗn hợp các chất gồm 19,41 g (0,1 mol) dimethylphtalat, 30,061 g (0,2 mol) trietylen glycol, 22,06 g (0,22 mol) metylmetacrylat, 0,36 g kali cacbonat, 0,02 g hidroquinon và 200 ml toluen. Hỗn hợp này được đun nóng, metanol được chưng cất hoàn toàn cùng với hỗn hợp toluen và metylmetacrylat ở nhiệt độ $64 \div 80^\circ\text{C}$, thời gian 5 h. Sau đó rửa sạch hỗn hợp bằng 50 ml dung dịch HCl 1÷2%, tiếp theo rửa thêm 3 lần bằng nước mỗi lần 50 ml đến môi trường trung tính. Hỗn hợp được làm khan bằng Na_2SO_4 khan và thêm vào 0,01 g hidroquinon, loại bỏ toluen bằng chưng cất chân không thu được 51,6 g (93,0%) oligoetheracrylat MGF-9.VN.

Công thức tính hiệu suất phản ứng:

$$H = \frac{m_{SP}}{M_{SP} * n_{DMP}} * 100$$

Trong đó:

H: hiệu suất phản ứng, %;

M_{SP} : phân tử khối trung bình của sản phẩm MGF-9.VN, đvC;

m_{SP} : khối lượng của sản phẩm thu được sau phản ứng, g;

n_{DMP} : số mol của dimethylphtalat, mol.

2.4. Quy trình biến tính nhựa epoxy thiokol lỏng và MGF-9.VN

Trong một bình cầu 3 cổ thể tích 1 lít, có lắp khuấy cơ, nhiệt kế và được nối với van khí trơ nitơ, cân 192 g DER 331, 40 g thiokol lỏng HBB-2.VN, 20 g MGF-9.VN. Hỗn hợp được gia nhiệt và khuấy, duy trì nhiệt độ phản ứng từ $130 \div 150^\circ\text{C}$ trong thời gian 3 giờ thu được hỗn hợp đồng nhất màu vàng nâu. Để nguội và chuyển sản phẩm vào bình kín bảo quản.

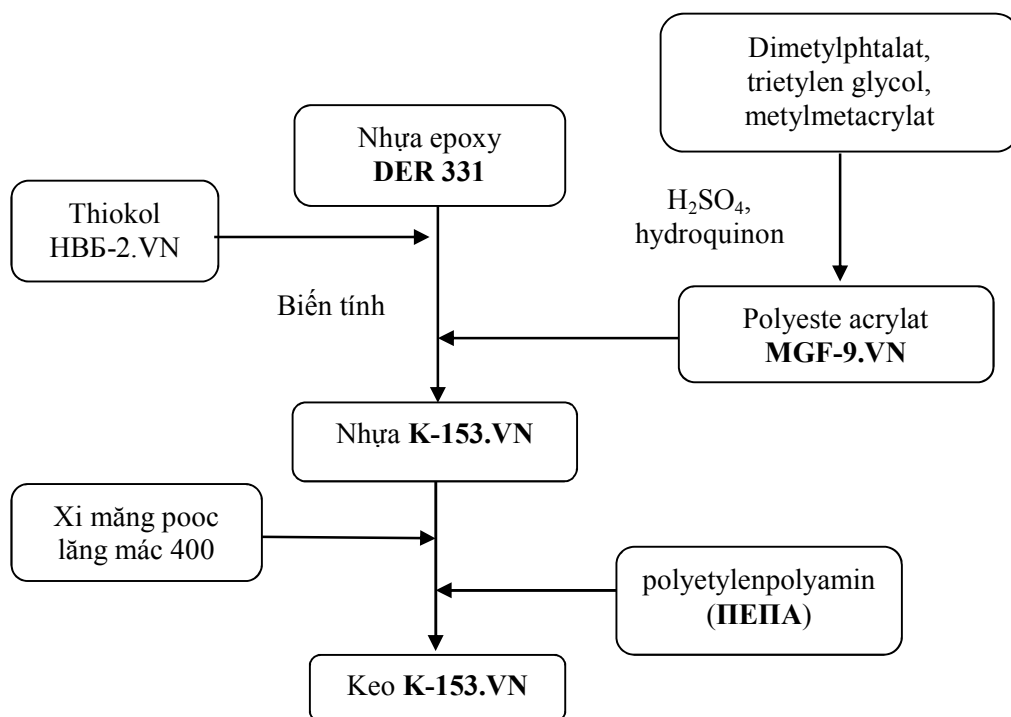
2.5. Quy trình pha chế keo dán sử dụng nhựa epoxy biến tính

Các thành phần keo được chuẩn bị trong chén nung bằng sứ gồm 10 phần khối lượng nhựa K-153.VN, 1,2 phần khối lượng polyethylenamin và 8,5 phần ximăng (ximăng được sàng trước và sấy trong khoảng 3 giờ ở nhiệt độ $105 \div 120^\circ\text{C}$). Sau đó được khuấy trộn cẩn thận bằng đũa thủy tinh ở nhiệt độ phòng trong khoảng 15 phút sao cho lượng bọt khí là ít nhất, thu được keo K-153.VN. Keo pha xong nên dùng ngay trong vòng 60 phút để đảm bảo chất lượng.

3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

Keo K-153.VN là keo dán hai thành phần trên cơ sở nhựa epoxy biến tính và chất đóng rắn là polyetylen polyamin. Ngoài ra tùy các yêu cầu cơ lý và mục đích sử dụng còn thêm chất độn là xi măng pooc-lăng mác 400 với hàm lượng khác nhau.

Sơ đồ chế tạo keo được trình bày trên hình 1. Theo đó, nhóm tác giả đã xây dựng quy trình tổng hợp polyester acrylat mác MGF-9.VN là một chất lỏng màu xanh sáng đến nâu đậm thường được sử dụng trong sản xuất vật liệu, nhựa cường lực, các lớp phủ bảo vệ và các loại keo đặc biệt, sau đó sử dụng sản phẩm này cùng với thiokol lỏng để biến tính nhựa epoxy DER 331 thu được nhựa K-153.VN (đạt tiêu chuẩn [6]). Mục đích của quá trình biến tính này là làm tăng cơ tính của sản phẩm keo cũng như tăng khả năng chống chịu với môi trường khắc nghiệt. Đồng thời làm giảm đáng kể mùi của sản phẩm nhựa chứa polysulfít. Cuối cùng, xây dựng quy trình pha chế keo dán sử dụng nhựa đã tổng hợp.



Hình 1. Sơ đồ chế tạo keo K-153.VN

3.1. Nghiên cứu quy trình tổng hợp polyester acrylate MGF-9.VN

Polyeste acrylat (MGF-9.VN) được tổng hợp bằng phản ứng ngưng tụ polyme hoá của dimethylphtalat, trietylen glycol và metylmetacrylat với xúc tác là axit sulfuric và chất làm chậm hydroquinon.

Nhóm tác giả đã tiến hành nghiên cứu dựa trên công bố [9]. Từ đó thực hiện các khảo sát khác nhau nhằm nâng cao hiệu suất cũng như chất lượng sản phẩm như: tăng thời gian phản ứng, thay đổi xúc tác và khảo sát tỷ lệ mol các chất tham gia phản ứng.

Nghiên cứu ảnh hưởng của xúc tác đến hiệu suất phản ứng

Theo lý thuyết, phản ứng này có thể thực hiện dưới sự hiện diện của một xúc tác axit hoặc bazo. Xúc tác được khảo sát bao gồm H_2SO_4 , $NaOH$, K_2CO_3 và natri metylat với lượng là 2,6% mol so với dimethylphthalat. Các kết quả được trình bày trên bảng 1.

Bảng 1. Ảnh hưởng của loại xúc tác đến hiệu suất tổng hợp MGF-9.VN

STT	Xúc tác	Khối lượng (g)	Độ nhớt (cSt)	Hiệu suất (%)
1	H_2SO_4	30,5	320	54,9
2	$NaOH$	25,5	287	45,8
3	K_2CO_3	34,4	189	62,0
4	Natri metylat	34,7	178	62,5

Từ kết quả trên có thể thấy rằng sử dụng K_2CO_3 và natri metylat cho hiệu suất phản ứng cao hơn các loại xúc tác khác. Ngoài ra sử dụng axit sulfuric đặc tạo ra sản phẩm có nhiều tạp màu, khó rửa và sản phẩm có thể chứa các ete của trietylen glycol do tạo phản ứng loại nước. Sử dụng $NaOH$ cũng cho hiệu suất thấp hơn. Nhóm tác giả lựa chọn sử dụng K_2CO_3 do giá thành rẻ và dễ sử dụng hơn so với natri metylat.

Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất phản ứng

Do đây là phản ứng ngưng tụ, diễn ra chậm, cần khảo sát thời gian phản ứng thích hợp để thu được sản phẩm có hiệu suất cao, chất lượng tốt. Các khoảng thời gian khảo sát từ 2÷10 giờ, sử dụng xúc tác K_2CO_3 . Kết quả được như sau:

Bảng 2. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất tổng hợp MGF-9.VN

STT	Thời gian (giờ)	Khối lượng (g)	Độ nhớt (cSt)	Hiệu suất (%)
1	2	34,4	98	62,0
2	3	35,5	104	63,9
3	4	41,6	123	75,1
4	5	51,6	169	93,0
5	10	51,7	197	93,1

Từ kết quả trên, có thể thấy rằng thời gian tối thiểu để thực hiện phản ứng là 5 giờ, tăng thêm thời gian hiệu suất phản ứng tăng không đáng kể. Hơn nữa việc tăng thời gian làm ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm (sản phẩm có màu đậm hơn, nhiều tạp chất và khó rửa hơn). Điều này có thể là do tăng thời gian làm tăng khả năng tạo các phân tử có khối lượng cao hơn (độ nhớt sản phẩm tăng).

Nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ mol các chất tham gia phản ứng

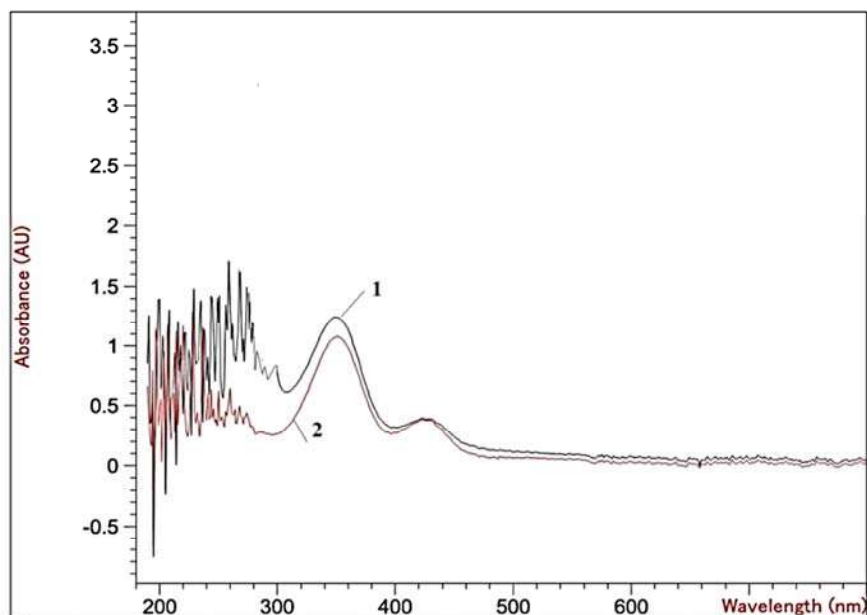
Tỷ lệ chất tham gia phản ứng ảnh hưởng nhiều đến chất lượng sản phẩm. Các tỷ lệ khảo sát lần lượt là dimetyl phtalat : trietylen glycol : metylmetacrylat = 1:(2 + x): (2,2 + 2 x); Trong đó x = 0; 0,1; 0,2; 0,3.

Bảng 3. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol các chất đến hiệu suất tổng hợp MGF-9.VN

STT	x	Khối lượng (g)	Độ nhớt (cSt)	Hiệu suất (%)
1	0	52,0	120	94,0
2	0,1	52,6	135	95,1
3	0,2	53,2	169	96,2
4	0,3	53,3	165	96,3

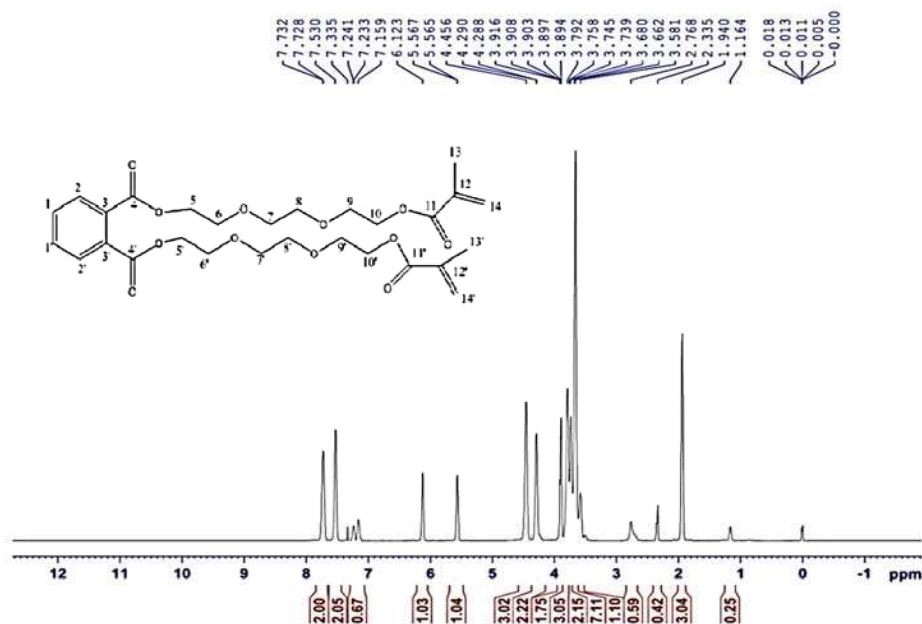
Sau phản ứng, lượng metylmetacrylat và trietylen glycol dư được xử lý bằng cách rửa trong dung dịch HCl, nước và cất loại trong chân không.

Từ kết quả trên có thể thấy rằng việc sử dụng dư metylmetacrylat và trietylen glycol mặc dù hiệu suất có tăng lên, nhưng không nhiều. Hơn thế nữa việc tinh chế sau phản ứng đòi hỏi phức tạp hơn, cộng thêm lãng phí hóa chất do đó tỷ lệ được chọn là x = 0. Phản ứng cho hiệu suất cao, ổn định (trung bình đạt 93%). Sản phẩm được khẳng định cấu trúc bằng phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân, phổ tử ngoại. So sánh với phổ tử ngoại của mẫu MGF-9 của Liên bang Nga cho thấy có hình dạng tương tự.



Hình 2. Phổ tử ngoại của MGF-9.VN (1) so sánh với phổ MGF-9 của Liên bang Nga (2)

Trên phổ $^1\text{H-NMR}$ của MGF-9.VN xuất hiện 10 tín hiệu H, các tín hiệu này phù hợp với công thức phân tử của sản phẩm như trong hình 3. Trong đó hai nguyên tử $\text{H}_{13,13'}$ có $\delta_{\text{H}} = 1,94$ ppm, hai nguyên tử $\text{H}_{7,7'}$ và $\text{H}_{8,8'}$ là tương đương có $\delta_{\text{H}} = 3,73$ ppm, hai nguyên tử $\text{H}_{9,9'}$ có $\delta_{\text{H}} = 3,75$ ppm, hai nguyên tử $\text{H}_{6,6'}$ có $\delta_{\text{H}} = 3,89$ ppm, hai nguyên tử $\text{H}_{10,10'}$ có $\delta_{\text{H}} = 4,28$ ppm, hai nguyên tử $\text{H}_{5,5'}$ có $\delta_{\text{H}} = 4,45$ ppm, hai nguyên tử $\text{H}_{14,14'}$ có $\delta_{\text{H}} = 5,56$ và 6,12 ppm, hai nguyên tử $\text{H}_{1,1'}$ có $\delta_{\text{H}} = 7,53$ ppm, hai nguyên tử $\text{H}_{2,2'}$ có $\delta_{\text{H}} = 7,73$ ppm.



Hình 3. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân $^1\text{H-NMR}$ của MGF-9.VN

Sản phẩm sau đó được kiểm tra các chỉ tiêu theo tiêu chuẩn [5].

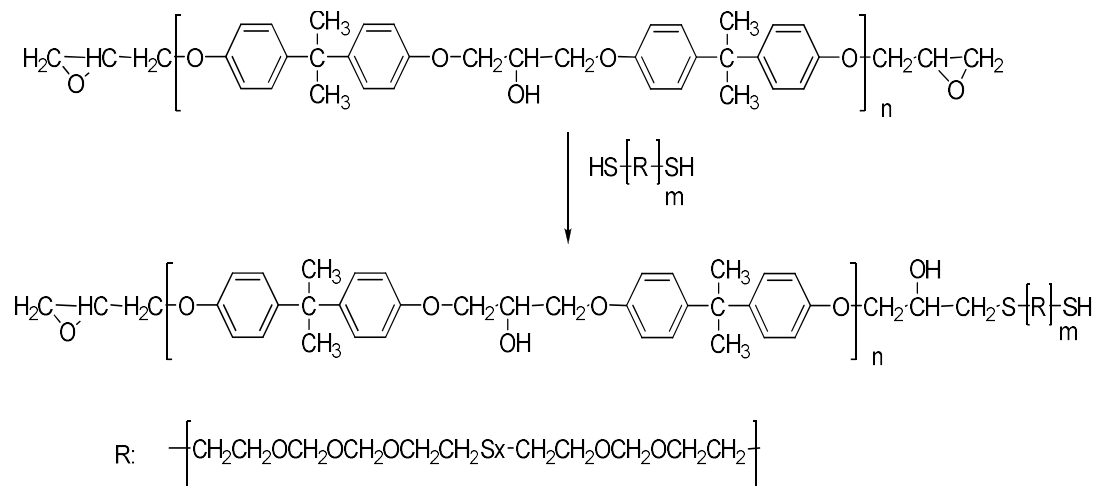
Bảng 4. Kết quả kiểm tra chất lượng MGF-9.VN theo [5]

TT	Tên chỉ tiêu	Mức		MGF-9.VN
		Loại đặc biệt	Loại 1	
1	Dạng ngoài	Chất lỏng nhớt	Chất lỏng nhớt	Chất lỏng nhớt
2	Độ nhớt ở $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$, cSt	100÷220	100÷250	160
3	Hàm lượng chất chính, %, không nhỏ hơn	98,0	97,5	97,51
4	Hàm lượng toluen, không lớn hơn	2,5	2,5	2,42
5	Hàm lượng hydroquinone, %, trong khoảng	0,030÷0,070	0,030÷0,075	0,058
6	Hàm lượng nước, %, không lớn hơn	0,1	Không quy định	0,067
7	Chỉ số axit, mg KOH/g, không lớn hơn	1,0	3,0	1,06

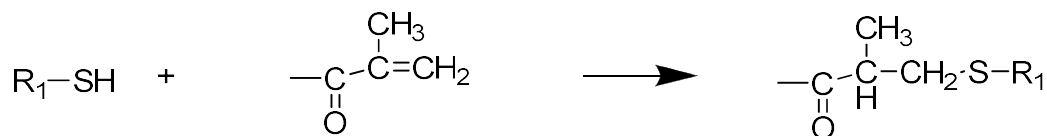
Từ các kết quả trên có thể thấy rằng sản phẩm MGF-9.VN đã tổng hợp đạt tiêu chuẩn [5] ở mức loại 1. Sản phẩm này là chất trung gian cho phản ứng tổng hợp nhựa K-153.VN do đó không cần phải tinh chế thêm mà được sử dụng trực tiếp cho phản ứng tiếp theo.

3.2. Nghiên cứu biến tính nhựa epoxy DER 331 bằng thiokol lỏng và MGF-9.VN để thu được sản phẩm nhựa K-153.VN

Bản chất của quá trình biến tính này là phản ứng đồng trùng hợp giữa nhóm epoxy và nhóm mecaptan của thiokol.



Tiếp theo, nhóm etylen không no ($-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$) trong polyeste acrylat sẽ phản ứng cộng với nhóm $-\text{SH}-$ đầu mạch còn lại của thiokol để khóa mạch. Mục đích của thao tác này là làm mất đi mùi khó chịu của nhựa do nhóm mecaptan.



Theo tài liệu [10] thì quá trình đồng trùng hợp này được thực hiện trong 1 môi trường khí trơ. Nhóm tác giả đã sử dụng khí ni tơ trong suốt quá trình phản ứng.

Ảnh hưởng nhiệt độ đến phản ứng biến tính

Nhiệt độ phản ứng là một yếu tố vô cùng quan trọng, quyết định phản ứng có xảy ra cũng như tốc độ phản ứng. Theo tài liệu [10] nhiệt độ phản ứng thích hợp từ khoảng 40°C đến khoảng 200°C được sử dụng cho quá trình đồng trùng hợp. Tốt hơn là nhiệt độ dao động từ khoảng 80°C đến khoảng 150°C . Đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến phản ứng trong khoảng này. Thời gian mỗi phản ứng là 3 giờ. Sản phẩm sau đó được kiểm tra các chỉ tiêu như trong bảng 5.

Bảng 5. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến phản ứng biến tính

STT	Nhiệt độ (°C)	Hàm lượng epoxy (%)	Độ nhớt (Pa.s)	Ngoại quan
1	80÷85	17,8	5,60	Chất lỏng nhớt màu nâu, mùi thiokol
2	90÷95	17,7	5,65	Chất lỏng nhớt màu nâu, mùi thiokol
3	100÷110	17,1	6,22	Chất lỏng nhớt màu nâu, mùi thiokol
4	120÷130	16,8	7,10	Chất lỏng nhớt màu vàng nâu, mùi nhẹ hơn
5	130÷140	16,5	8,84	Chất lỏng nhớt màu vàng nâu, mùi nhẹ
6	145÷150	15,9	9,93	Chất lỏng nhớt màu vàng nâu, mùi nhẹ

Từ kết quả trên có thể thấy rằng khi nhiệt độ thấp phản ứng chưa xảy ra hoàn toàn, sản phẩm có mùi đặc trưng của thiokol. Nhiệt độ thích hợp của phản ứng là từ 120÷150°C.

Ảnh hưởng của thời gian đến phản ứng biến tính

Tiếp theo nhóm tác giả tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất phản ứng. Các khoảng thời gian khảo sát từ 1 đến 5 giờ. Kết quả trình bày trên bảng 6.

Bảng 6. Ảnh hưởng của thời gian đến phản ứng tổng hợp nhựa K-153.VN

STT	Thời gian (giờ)	Hàm lượng epoxy (%)	Độ nhớt (Pa.s)	Ngoại quan
1	1	17,8	5,60	Chất lỏng nhớt màu nâu, mùi thiokol
2	2	16,9	6,40	Chất lỏng nhớt màu nâu, mùi nhẹ hơn
3	3	16,5	8,56	Chất lỏng nhớt màu vàng nâu, mùi nhẹ
4	4	16,4	8,62	Chất lỏng nhớt màu vàng nâu, mùi nhẹ hơn
5	5	16,4	9,84	Chất lỏng nhớt màu nâu đậm, mùi khét

Từ kết quả trên cho thấy, trong khoảng 1 giờ đầu phản ứng xảy ra chậm, thời gian phản ứng tốt nhất là 3 giờ, tăng thời gian phản ứng lên 5 giờ, hàm lượng epoxy cũng không giảm nhưng độ nhớt sản phẩm tăng, màu đậm hơn và có mùi khét chứng tỏ phản ứng đã xảy ra theo chiều hướng mới, tạo sản phẩm polyme mạch dài hơn.

Vì vậy nhóm tác giả lựa chọn thời gian thích hợp cho phản ứng là 3 giờ.

Để theo dõi tiến trình phản ứng, nhóm tác giả đã xác định hàm lượng epoxy trước và sau phản ứng. Kết quả đưa ra ở bảng 7:

Bảng 7. Kết quả phân tích hàm lượng nhóm epoxy trước và sau phản ứng

STT	Hàm lượng epoxy trước phản ứng (%)	Hàm lượng epoxy sau phản ứng (%)
1	17,80	16,50
2	17,92	16,62
3	17,76	16,45
Trung bình	17,82	16,52

Từ kết quả trên có thể thấy rằng sau phản ứng hàm lượng epoxy giảm (từ 17,82% xuống 16,52%) điều này chứng tỏ phản ứng đã xảy ra.

Ngoài ra mẫu nhựa DER 331 nhựa K-153.VN được đo khối lượng phân tử tại Viện hóa học Công nghiệp thông qua độ nhớt theo tiêu chuẩn [11] kết quả cho thấy mẫu DER 331 có khối lượng phân tử 396, còn mẫu nhựa K-153.VN có khối lượng phân tử trung bình là 595. Với những kết quả khảo sát ở trên có thể kết luận là phản ứng tổng hợp nhựa K-153.VN đã xảy ra. Sản phẩm sau đó được kiểm tra các chỉ tiêu theo tiêu chuẩn [6] (bảng 8).

Bảng 8. Kết quả kiểm tra chất lượng nhựa K-153.VN theo [6]

STT	Chỉ tiêu	Yêu cầu	K-153. LB Nga	K-153.VN
1	Dạng ngoài	Chất lỏng nhớt màu vàng đến nâu	Chất lỏng nhớt màu vàng	Chất lỏng nhớt màu vàng nâu
2	Hàm lượng nhóm epoxy, %	15÷18	16,99	16,50
3	Hàm lượng chất bay hơi, %, không lớn hơn	1,3	0,79	0,60
4	Độ nhớt động học ở $(25 \pm 0,1)^{\circ}\text{C}$, Pa.s	5÷16	6,35	9,51
5	Thời gian gel hoá, phút, ở $(21 \pm 2)^{\circ}\text{C}$	130÷250	178	168
6	Độ bền kéo trượt với polyethylenamin, MN/m^2 , không nhỏ hơn	5,86	6,75	11,5

Từ kết quả trên có thể thấy rằng sản phẩm nhựa K-153.VN sử dụng các nguyên liệu sẵn có trong nước đạt các yêu cầu theo tiêu chuẩn [6]. Sản phẩm có chất lượng tương đương sản phẩm nhựa K-153 của Liên bang Nga.

3.3. Chế tạo keo dán trên cơ sở nhựa eopxy biến tính và chất đóng rắn ПЕПА

Trên cơ sở các tài liệu đã công bố, nhóm tác giả đã tiến hành khảo sát để xác lập đơn pha chế keo, bằng cách thay đổi lần lượt các thành phần chất độn (xi măng pooc lăng) và chất đóng rắn (polyetylen polyamin). Từ đó đưa ra quy trình chế tạo keo như mục 2.5.

Chất lượng sản phẩm được đánh giá song song với sản phẩm keo K-153 của Liên bang Nga với một số chỉ tiêu như hàm khô, thời gian sống, độ bền kéo trượt của mỗi dán keo trên nền hợp kim nhôm, độ bền ẩm và độ bền xăng dầu. Các thử nghiệm được đo đạc tối thiểu 3 mẫu và lấy giá trị trung bình. Kết quả được trình bày ở bảng 9.

Bảng 9. Kết quả kiểm tra chất lượng sản phẩm có so sánh với keo K-153 của Liên bang Nga

STT	Chỉ tiêu	Cần đạt	K-153. LB Nga	K-153.VN
1	Dạng ngoài	Chất lỏng nhớt từ màu vàng nhạt đến đen	Chất lỏng nhớt màu xanh đen	Chất lỏng nhớt màu xanh đen
2	Hàm khô, %, không nhỏ hơn	99,5	99,67	99,66
3	Thời gian sống ở $(21\pm 2)^{\circ}\text{C}$, phút, không nhỏ hơn	60	83	125
4	Độ bền kéo trượt của mỗi dán keo trên nền hợp kim nhôm, kgf/cm^2 , không nhỏ hơn	58,8	67,5	115,0
5	Độ bền ẩm (Suy giảm độ bền kéo trượt sau 30 chu kỳ thử nghiệm)	Khá bền (30 ÷ 50)%	Bền (10,8%)	Bền (13,7%)
6	Độ bền xăng dầu (Suy giảm độ bền kéo trượt sau 30 chu kỳ thử nghiệm)	Bền (10 ÷ 20)%	Bền (15%)	Bền (12,7%)

Từ kết quả trên thấy rằng sản phẩm keo dán được chế tạo có độ bền kéo trượt của mỗi dán keo trên nền hợp kim nhôm đạt 115 kgf/cm^2 , trong khi đó mẫu keo đối chứng K-153 của Liên bang Nga đạt $67,5 \text{ kgf/cm}^2$, keo dán đã được thử nghiệm độ bền trong môi trường nước và dầu cho kết quả tốt.

4. KẾT LUẬN

Đã biến tính nhựa epoxy DER 331 bằng thiokol lỏng và polyeste acrylat (MGF-9.VN) với các điều kiện phản ứng như sau: tỷ lệ khối lượng epoxy : thiokol : MGF-9.VN = 19,2 : 4 : 2; nhiệt độ 130÷150°C; thời gian 3 giờ trong môi trường khí trơ. Sản phẩm nhựa là K-153.VN đạt chất lượng theo tiêu chuẩn [6].

Đã xây dựng đơn pha chế keo từ nhựa K-153.VN đã tổng hợp và chất đóng rắn polyetylen polyamin và chất độn là xi măng pooc-lăng với tỷ lệ theo phần khối lượng của nhựa epoxy biến tính : đóng rắn : độn = 10 : 1,2 : 8,5. Thời gian sống ở nhiệt độ (21±2)°C là 125 phút. Độ bền kéo trượt của keo chế tạo được là 115 kgf/cm² mỗi dán keo bền trong môi trường nước và xăng dầu. Các kết quả khảo sát cho thấy keo chế tạo được có thể thích hợp dùng làm keo dán hàng không.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bernard Boutevin, *Novel methods for producing thermosetting epoxy resins*, US 20120165429 A1.
2. Clinton J. Boriack, Zeng K. Liao, Thomas H. Kalantar, *Process for manufacturing an dihydroxy derivative and epoxy resins prepared therefrom*, EP 1406885 B1.
3. Koljamshin Oleg, *Epoxy glue*, RU 2520479 C1, 2006.
4. Shavyrin V.N., Andreyev N.Kh., Itskovich A.A., *Glue-composite joints in technology*, Ohio, 1970.
5. ТУ 113-0005761643-27-92, *Поставка олигоэфиракрилата МГФ-9*, 1992.
6. ТУ 6-05-1584-86, *Смола эпоксидная модифицированная марки К-153А*, 1986.
7. ГОСТ 12497-78, *Пластмассы. Методы определения эпоксидных групп*, 1978.
8. ГОСТ 14759-69, *Клеи. Метод определения прочности при сдвиге*, 1969.
9. Мойкин Г.В., Боднарчук Ф.Н., Киселев В.Я., Морозов Л.А., Сумин И.Г., *Способ получения олигоэфиракрилатов*, RU 309001.
10. Robert E. Hefner, *Polysulfide modified epoxy resins*, US 4755570, 1988.
11. ASTM D 2502-04, *Use of kinematic viscosity data for the evaluation of the molecular weight of petroleum oils*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.

SUMMARY

THE MANUFACTURE OF POLYSULFIDED MODIFIED EPOXY ADHESIVE

This study related to polysulfide modified epoxy resins and developing an adhesive from this modified resin. The composition comprises the copolymerization product of epoxy resin with polysulfide and polyester acrylate. Some mechanical properties of obtained adhesive has been enhanced such as tensile strength, chemical resistance and adhesion. The tested results have shown that the working life of the obtained adhesive is 125 mins, the tensile strength is 115 kgf/cm², watter and oil resistances are good level. Such adhesive can be useful in a wide variety of application such as electrical and aviation adhesives.

Keywords: Polysulfide modified epoxy adhesive, polyester acrylate, keo epoxy biến tính bằng polysulfid.

Nhận bài ngày 28 tháng 11 năm 2017

Phản biện xong ngày 14 tháng 12 năm 2018

Hoàn thiện ngày 25 tháng 12 năm 2018

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

⁽²⁾ *Bộ môn hóa học, Học viện Phòng không - Không quân*