

CHẤT TRÁM POLYURETAN TRÊN CƠ SỞ CAO SU POLYBUTADIEN CÓ HAI NHÓM HYDROXYL ĐẦU CUỐI MẠCH

Hồ Ngọc Minh*, Chu Chiên Hữu, Đỗ Đình Trung

Tóm tắt: Trong bài báo này, hệ chất trám đặc biệt trên cơ sở cao su butadien có hai nhóm hydroxyl cuối mạch (HTPB) đã được chế tạo thành công. Trong đó, thành phần A (còn gọi là prepolymer), được tổng hợp bằng phản ứng của HTPB với toluendiisocyanat (TDI) trong môi trường khí trơ ni tơ. Thành phần B (chất đóng rắn) được chế tạo từ hỗn hợp của polyoxypropylene triol với 4,4-diamino-3,3-dichlorodiphenylmethane, 4,4-diamino-3,3-dichloro triphenylmethane và cacbon đen. Ảnh hưởng tỷ lệ TDI/HTPB lên độ bền cơ học của chất trám được xác định theo sự biến đổi của độ bền kéo. Độ bền nhiệt của mẫu được đánh giá bằng phép phân tích nhiệt (TGA). Vì cấu trúc sản phẩm được nghiên cứu bởi phổ hồng ngoại (FT-IR). Các kết quả thu được chỉ ra rằng đã chế tạo thành công chất chất trám với độ bền cơ học cao.

Từ khoá: Polyuretan; HTPB; Độ bền cơ học.

1. MỞ ĐẦU

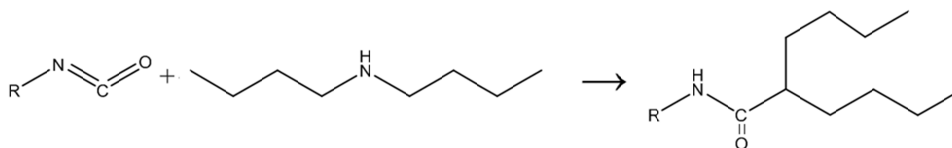
Chất trám và keo dán trên cơ sở Polyuretan ngày càng được sử dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp từ dân dụng đến an ninh-quốc phòng, do có nhiều ưu điểm nổi bật như khả năng đàn hồi và hồi phục tuyệt vời ngay cả ở nhiệt độ thấp, kết dính được với hầu hết các nền vật liệu, bền bỉ với thời tiết và hóa chất,... Chất trám PU được chia thành hai loại: một thành phần và hai thành phần. Trong đó, loại một thành phần với các nhóm chức chứa hidro linh động như nhóm amin hoặc hydroxyl bị khóa, khi tiếp xúc với môi trường ẩm trong không khí quá trình thủy phân sẽ tạo ra các nhóm chức cần thiết phản ứng với nhóm isocyanat bắt đầu quá trình đóng rắn, chất trám loại này được ưu tiên sử dụng trong công nghiệp keo dán, da giày do ưu điểm: sử dụng đơn giản không cần pha trộn, giá thành thấp. Loại hai thành phần thường có chất lượng cao hơn hẳn, gồm hai thành phần riêng biệt chỉ được trộn lẫn trước khi sử dụng, được ưu tiên dùng tại các vị trí cần độ bền cao[1-4].

Polybutadien có hai nhóm hydroxyl đầu cuối mạch là cao su ở dạng lỏng, khối lượng phân tử thấp được sử dụng chủ yếu làm chất kết dính cho nhiên liệu tên lửa [5-7]. Cao su loại này có khả năng duy trì tính đàn hồi thậm chí ở nhiệt độ rất thấp, cách âm tuyệt vời và bền vững trong các môi trường hóa chất khắc nghiệt. Việc chế tạo các loại keo dán và chất trám trên cơ sở cao su HTPB cho phép tạo ra các dòng sản phẩm chất lượng cao vượt trội dùng cho lĩnh vực hàng không, hàng hải đã được nêu lên trong khá nhiều công bố trên các tạp chí uy tín [5, 8, 9]. Mặc dù sở hữu những tính chất ưu việt như vậy, nhưng hiện tại ở Việt Nam có rất ít nghiên cứu về vật liệu polyuretan trên cơ sở HTPB. Bài báo này tập trung vào một số kết quả nghiên cứu chế tạo và khảo sát các tính chất của polyuretan trên cơ sở HTPB chế tạo trong nước.

2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất

Polybutadien có hai nhóm hydroxyl ở đầu mạch, do Viện Hóa học - Vật liệu chế tạo với các thông số: Dạng lỏng, không màu: Độ nhớt động học ở 20°C, cP: 8,2; Hàm lượng nhóm hydroxyl: 1,52 %, ký hiệu là HTPB.VH; Toluene 2,4-Diisocyanat (TDI) 80/20: Dow Chemical, Mỹ; Chất hóa rắn O-32D.VH của Việt Nam do Viện HH-VL chế tạo, dạng lỏng nhớt, là hỗn hợp của 35% của 4,4-diamino-3,3-dichlorodiphenylmetan và 4,4-diamino-3,3-dichloro triphenylmetan (tỷ lệ mol 1:2) trong polyoxypropylen và 6% than đen ký hiệu O-32D.VH.



Hình 2. Phản ứng giữa N-Dibutylamin và isocyanat.

Cân khoảng 0,3g mẫu vào bình nón, thêm 25ml dung dịch N-Dibutylamin (3% trong butanone), khuấy đều bằng máy khuấy từ ở nhiệt độ phòng trong 30 phút, sau đó thêm 25ml isopropanol và chuẩn độ bằng dung dịch HCl 0,1M với chỉ thị bromocresol xanh (1% trong EtOH), mẫu được chuẩn 3 lần lấy kết quả trung bình. Khối lượng đương lượng và hàm lượng % của nhóm isocyanat được tính theo phương trình (1) và (2).

$$En_{ISO} = \frac{1000 \cdot m}{M(B - A)} \quad (1)$$

$$\% \text{ Isocyanat} = \frac{100 \cdot M_{NCO}}{En_{ISO}} = \frac{4200}{En_{ISO}} \quad (2)$$

Trong đó: En_{ISO} là đương lượng nhóm isocyanat (g/mol); m là khối lượng của mẫu (g); M là khối lượng mol của HCl (g/mol); B là trung bình giá trị chuẩn độ của mẫu trắng; A là giá trị chuẩn độ của mẫu sản phẩm.

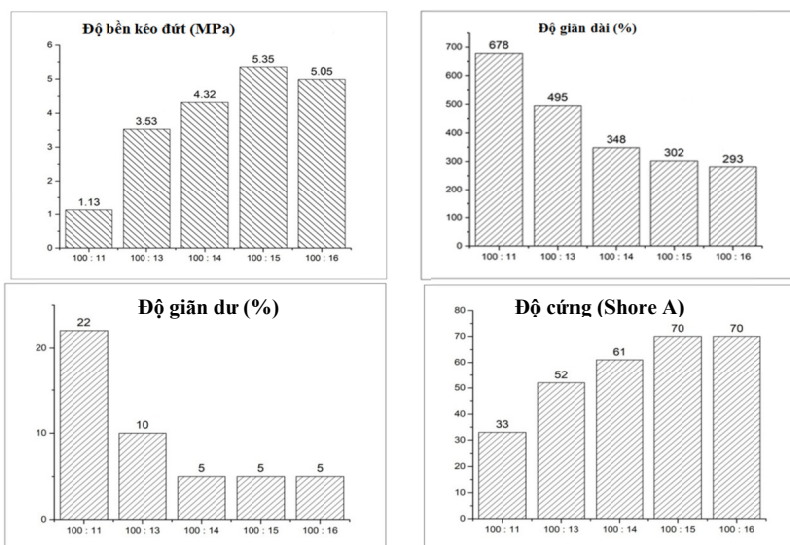
2.3.4. Phương pháp xác định độ bền cơ học

Độ bền kéo đứt độ giãn dài khi đứt, độ giãn dư của mẫu được xác định theo TCVN 4509: 2003, thực hiện trên máy Zwick (Đức), mỗi mẫu được kéo 06 lần và lấy kết quả trung bình. Độ cứng được thực hiện theo TCVN 1595: 2003

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của tỷ lệ HTPB.VH/TDI đến độ bền cơ học của chất trám

Thành phần prepolymer trong chất trám PU hai thành phần có vị trí đặc biệt quan trọng, nó quyết định tới việc sắp xếp các đoạn ‘cứng’ và ‘mềm’ trong mạch phân tử [10, 11]. Ảnh hưởng tỷ lệ HTPB.VH/TDI khi điều chế prepolymer đến độ bền cơ học của sản phẩm chất trám được đánh giá thông qua độ bền kéo đứt, độ giãn dài đến đứt và độ cứng. Kết quả trình bày tại hình 3.

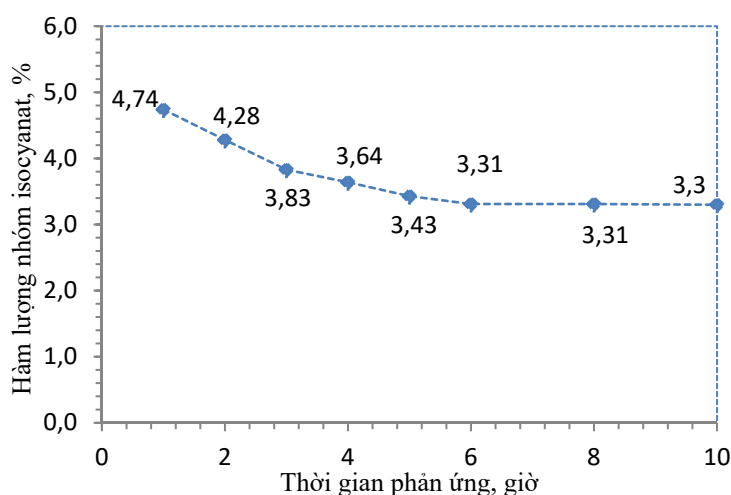


Hình 3. Độ bền kéo đứt, độ giãn dài khi đứt, độ cứng và độ giãn dư của các mẫu chất trám có tỷ lệ HTPB.VH/TDI khác nhau.

Nhận thấy, khi tăng dần hàm lượng TDI trong quá trình chế tạo prepolymer độ bền kéo đứt và độ cứng của sản phẩm tăng mạnh, đạt giá trị lớn nhất tại tỷ lệ HTPB.VH/TDI = 100: 15 song song với đó độ đàn dư và độ giãn dài giảm. Ở tỷ lệ HTPB.VH/TDI = 100: 11 mẫu có độ bền kéo thấp 1,13 MPa và độ giãn dài lớn 678 %, do lúc này lượng TDI thấp chưa đủ để phản ứng hết với các nhóm hydroxyl trong HTPB.VH tạo thành prepolymer có hai nhóm isocyanat đầu mạch, dẫn tới khi trộn cùng chất hóa rắn O-32D.VH mẫu chất trám chỉ khô mạch một phần (chưa triệt để) làm độ bền cơ học thấp, độ giãn dài cao, đồng thời khả năng hồi phục của mẫu kém, đặc trưng bằng độ đàn dư khá lớn đến 22 %. Đến tỷ lệ HTPB.VH/TDI = 100: 15 mẫu đạt được độ bền, độ cứng, độ đàn dư tốt nhất, đây là tỷ lệ thích hợp giữa HTPB.VH và TDI để thu được prepolymer hoàn chỉnh với hai nhóm isocyanat ở đầu mạch, khi tương tác với hydro linic động trong amin của đóng rắn O-32D.VH sẽ tạo thành chất trám có độ bền cơ học cao. Khi tỷ lệ HTPB.VH/TDI = 100: 16 lúc này lượng TDI dư hoạt động như một tác nhân độc lập kết hợp trước cùng nhóm $-NH_2$ và $-OH$ trong chất đóng rắn tạo thành các dạng mạch ngắn, làm giảm độ bền cơ học của vật liệu.

3.2. Ảnh hưởng của thời gian đến phản ứng tổng hợp prepolymer

Trong prepolymer hàm lượng nhóm isocyanat là một thông số rất quan trọng mang tính chất quyết định đến phản ứng đóng rắn. Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình tổng hợp prepolymer được khảo sát ở tỷ lệ HTPB.VH: TDI = 100: 15, thông qua sự biến đổi hàm lượng nhóm isocyanat được chỉ ra tại hình 4.



Hình 4. Sự biến đổi hàm lượng nhóm isocyanat theo thời gian phản ứng.

Kết quả cho thấy, sau 1 giờ đầu, hàm lượng nhóm isocyanat khoảng 4,74 %, 3 giờ tiếp theo phản ứng diễn ra nhanh chóng biểu thị bằng sự thay đổi nhiều hàm lượng isocyanat trong mẫu, đến 6 giờ sự biến đổi chậm dần tương ứng với giai đoạn phản ứng bão hòa (hàm lượng nhóm isocyanat 3,31 %), lúc này TDI đã tương tác hết với các nhóm hydroxyl trong HTPB.VH hình thành prepolymer có hai nhóm isocyanat cuối mạch, sau đó không ghi nhận sự thay đổi của $-NCO$ trong hỗn hợp.

3.3. Khảo sát thời gian bảo quản của các mẫu prepolymer.

Sau khi điều chế được prepolymer ở các tỉ lệ HTPB.VH: TDI khác nhau, sản phẩm được bảo quản ở nhiệt độ phòng trong bình hút ẩm. Theo dõi thời gian bảo quản của các mẫu qua sự chuyển trạng thái từ lỏng nhớt sang gel. Kết quả được trình bày trong bảng 1. Nhận thấy, sau 1 tháng các mẫu prepolymer điều chế được ở tỷ lệ HTPB.VH: TDI là 100:11; 100:13 có hiện tượng gel hóa. Mẫu 100: 14 có thời gian bảo quản cao hơn một chút được 2

tháng sau đó chuyển sang trạng thái gel. Đối với các mẫu có hàm lượng TDI lớn hơn, mẫu 100:15 và 100:16 thời gian sống của sản phẩm được cải thiện rõ rệt, đến 06 tháng vẫn giữ được trạng thái lỏng nhớt, không bị gel. Như vậy, sự thay đổi tỷ lệ nhóm hydroxyl/isocyanat đã làm thay đổi thời gian bảo quản của dạng prepolymer. Nguyên nhân được giải thích do ở tỷ lệ HTPB.VH: TDI nhỏ hơn 100: 15 lúc này hàm lượng nhóm –NCO/-OH < 1, nên prepolymer tạo thành chứa đồng thời hai nhóm chức trên, theo thời gian chúng sẽ tham gia phản ứng kéo dài mạch tạo mạng không gian làm thời gian bảo quản của sản phẩm thấp. Khi tăng tỷ lệ HTPB.VH và TDI đến 100: 15 lúc này TDI phản ứng vừa đủ để tạo thành prepolymer có hai nhóm isocyanat đầu mạch, chính điều này làm cho sản phẩm có thời gian bảo quản dài hơn khi không có mặt ẩm.

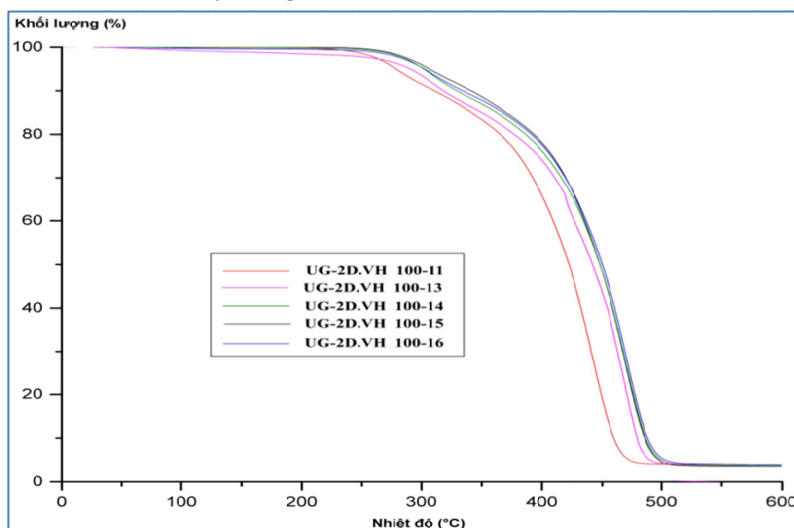
Bảng 1. Thời gian bảo quản của các mẫu prepolymer.

Thời gian bảo quản (tháng)	Mẫu				
	100:11	100:13	100:14	100:15	100:16
< 1	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)
1	-	-	(+)	(+)	(+)
2	-	-	(+)	(+)	(+)
3	-	-	-	(+)	(+)
4	-	-	-	(+)	(+)
5	-	-	-	(+)	(+)
6	-	-	-	(+)	(+)

Chú thích: (-) : Mẫu bị gel hóa (+) : Mẫu vẫn tồn tại ở dạng lỏng

3.4. Xác định độ bền nhiệt của sản phẩm chất trám

Sau khi hóa rắn khả năng bền nhiệt của các chất trám được đánh giá bằng phương pháp nhiệt trọng lượng (TGA), tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút từ 30 đến 600 °C trong môi trường N₂. Kết quả thu được trình bày trong hình 5.



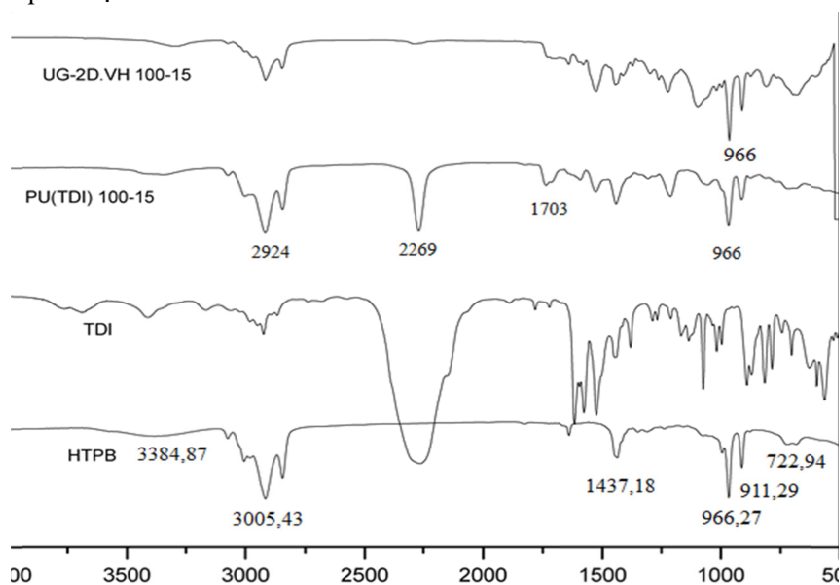
Hình 5. Giảm đồ phân tích nhiệt mẫu chất trám với tỷ lệ HTPB.VH/TDI khác nhau.

Qua các giảm đồ thu được, cho thấy ở các tỷ lệ TDI và HTPB.VH khác nhau, sau khi kết hợp cùng hóa rắn độ bền nhiệt của sản phẩm có sự thay đổi đáng kể, mẫu 100:11 có nhiệt độ bắt đầu phân hủy (253,6 °C) và nhiệt độ phân hủy cực đại (451,2 °C) thấp nhất, hai nhiệt độ này tăng dần khi tăng lượng TDI phản ứng, mẫu 100: 15 có nhiệt độ bắt đầu phân hủy (315,5 °C) và nhiệt độ phân hủy cực đại (470,1 °C) lớn nhất khi tăng đến 16 %

TDI không ghi nhận thấy sự tăng độ bền nhiệt. Nguyên nhân liên quan chặt chẽ đến mật độ khâu mạng không gian trong hệ, ở tỷ lệ TDI thấp hàm lượng nhóm isocyanat trong prepolymer nhỏ hơn so với các nhóm amin và hydroxyl trong chất hóa rắn dẫn đến mật độ khâu mạng thấp, dẫn đến hệ có độ bền nhiệt và bền cơ học thấp. prepolymer 100: 15 có hàm lượng nhóm isocyanat phân bố đều ở hai đầu mạch polymer, tỷ lệ của chúng so với các nhóm chức trong hóa rắn thích hợp để tạo thành hệ có mật độ khâu mạng cao làm cho độ bền nhiệt và bền cơ học của chất trám cao hơn. Các mẫu đều ghi nhận nhiệt độ phân hủy cực đại trong khoảng 400-500 °C tương ứng với quá trình đứt gãy mạch polymer ở nhiệt độ cao. Lớn hơn 500 °C các mẫu bị phân hủy hoàn toàn với lượng tro còn lại rất thấp khoảng 3÷4 %.

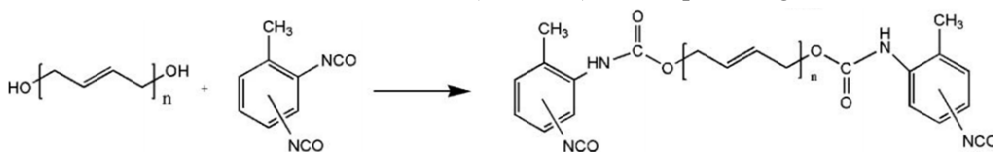
3.5. Cấu trúc sản phẩm

Cấu trúc của nguyên liệu đầu và sản phẩm được xác định bằng phương pháp phổ hồng ngoại. Kết quả được chỉ ra trên hình 6.



Hình 6. Phổ hồng ngoại của sản phẩm prepolymer tỷ lệ 100:15, TDI và HTPB.VH.

Từ phổ hồng ngoại cho thấy, với cao su HTPB.VH xuất hiện pic hấp thụ đặc trưng cho dao động của các nhóm chức trong polymer này cụ thể như sau: Pic hấp thụ có cường độ nhỏ tại 3384,87 cm⁻¹ khá rộng đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết -OH. Pic hấp thụ tại 3005,43 cm⁻¹ do dao động hóa trị của liên kết C-H no trong polymer. Pic hấp thụ tại 1437,18 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động biến dạng của nhóm CH₂ trong mạch đại phân tử butadien. Các Pic hấp thụ tại 966,27 cm⁻¹; 911,29 cm⁻¹; 722,94 cm⁻¹ là dao động hóa trị của các đồng phân cis, trans và vinyl trong HTPB.VH. Đối với sản phẩm prepolymer xuất hiện pic hấp thụ lớn, nhọn tại 2269,85 cm⁻¹, đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm isocyanat -NCO và một pic mới ở 1703 cm⁻¹ đặc trưng cho nhóm cacboxyl (>C=O) vừa tạo ra, tương ứng với quá trình phản ứng của nhóm TDI với nhóm chức hydroxyl trong cao su HTPB.VH tạo thành liên kết uretan (-CONH-). Sơ đồ phản ứng như hình 7.



Hình 7. Phản ứng của HTPB.VH với Toluen diisocyanat.

Sau khi kết hợp với chất hóa rắn, phổ hồng ngoại cho thấy nhóm isocyanat tại vị trí $2269,85\text{ cm}^{-1}$ của prepolymer không còn chứng tỏ quá trình đóng rắn đã xảy ra triệt để, đồng thời xuất hiện thêm pic hấp thụ tại 3424 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết N-H trong ure tan ($-\text{COONH}-$) và ure ($-\text{NH-CO-NH}-$) được tạo thành (hình 1), và pic hấp thụ tại 1700 cm^{-1} , đặc trưng cho nhóm cacboxyl với cường độ mạnh. Như vậy, kết quả phổ hồng ngoại cho thấy quá trình phản ứng giữa cao su HTPB.VH và TDI diễn ra thuận lợi, hình thành dạng prepolymer có hai nhóm isocyanat ở cuối mạch dùng làm chất trung gian cho quá trình chế tạo chất trám, quá trình hóa rắn được đặc trưng bởi sự biến mất của pic hấp thụ nhóm isocyanat trên phổ hồng ngoại.

4. KẾT LUẬN

Đã khảo sát và điều chế thành công thành phần prepolymer từ cao su HTPB.VH và TDI sản phẩm tạo thành ở dạng lỏng, có hàm lượng nhóm isocyanat 3,2% thích hợp cho chế tạo chất trám hai thành phần.

Prepolymer với tỷ lệ TDI và HTPB.VH nhỏ hơn 14: 100 có thời gian sống ngắn chỉ lưu trữ được tại nhiệt độ phòng nhỏ hơn 1 tháng. Với các mẫu có tỷ lệ HTPB.VH: TDI lớn hơn 100:14 thời gian bảo quản mẫu được lâu hơn, trên 06 tháng mẫu chỉ tăng nhẹ độ nhớt.

Chất trám chế tạo được có độ bền cơ học sau hóa rắn tăng cùng với sự tăng của hàm lượng TDI tham gia phản ứng tạo prepolymer và đạt cực đại tại tỷ lệ HTPB.VH: TDI là 100: 15 với độ bền kéo đứt đạt 5,35 MPa; độ giãn dài khi đứt 302 %; độ giãn dư 5 %, độ cứng 70 Shore A.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. N.S. Schneider, C.M. Brunette, “*Structure and Properties of Polybutadiene Polyurethanes*”, Adv. Urethane Sci. Technol., Vol 8, 1981, pp. 49-74.
- [2]. Hepburn, C, “*Polyurethane Elastomers*”, Elsevier Science: London, 1992.
- [3]. C. Boyers, K. Klager, “*Propellants, manufacture, hazards and testing*”, American Chemical Society, 1969.
- [4]. K. C. Frisch, S. L. Reegen, “*Effect of isocyanate structure on Properties in Advances in urethane science and technology*”, Technomic Publishers, 1971.
- [5]. S. Reshmi, E. Arunan, C. P. Reghunadhan Nair, et al, “*Terminated Polybutadiene Binders: Synthesis, Cross-linking, and Propellant Studies*”, Ind. Eng. Chem. Res., 2014, pp. 16612-16620.
- [6]. A.Davenas, “*Solid Rocket Propulsion Technology*”, Pergamon Press: Oxford, UK, 1993.
- [7]. S. K. Rath, U. G. Suryavansi, M. Patri, “*Polyurethane based on hydroxyl terminated Polybutadiene*”, J. Polym. Mater., 25, 2008, pp. 85-92.
- [8]. V. Sekkar, S. Gopalakrishnan, K. A. Devi, “*Studies on allophanate-urethane networks based on hydroxyl terminated polybutadiene: effect of isocyanate type on the network characteristics*”, European Polymer Journal 39, 2003, pp. 1281-1290.
- [9]. P. Santhana Gopala Krishnan, Kavitha Ayyaswamy, S. K. Nayak. “*Hydroxy Terminated Polybutadiene: Chemical Modifications and Applications*” Journal of Macromolecular Science A, 50:1, 2013, pp. 128-138.
- [10]. C. Hepburn. “*Polyurethane Elastomers*”. 1992, Springer Netherlands, 1992.
- [11]. Sykes, Paul A. “*Structure-property relationships of chain-extended thermoplastic Polyurethane elastomers*”. Loughborough University, Leicestershire, UK, 1999.
- [12]. Xiaochuan Wang, Yuanjie Shu, Xianming Lu, Hongchang Mo, Minghui Xu, “*Synthesis and Characterization of PolyNIMMOHTPB-polyNIMMO Triblock Copolymer as a Potential Energetic Binder*”, Cent. Eur. J. Energ. Mater. 2018, 15(3): 456-467.

ABSTRACT

POLYURETHANE SEALANT BASED ON HYDROXYL-TERMINATED POLYBUTADIENE

In this paper, a special two-component polyurethane sealant based on hydroxy-terminated polybutadiene (HTPB) has been prepared. Component A, known as prepolymer, is synthesized by the reaction of HTPB with toluene diisocyanate (TDI) in an inert gas (nitrogen). Component B, known as a hardener, is a mixture of a polyol (polyoxypropylene triol) as a crosslinker and 4,4-diamino-3,3-dichlorodiphenylmethane and 4,4-diamino-3,3-dichloro triphenylmethane as chain extenders and fillers. Effect of TDI/HTPB ratio on mechanical properties of the sealant has been measured according to tensile strength. Thermal behaviour of the sealants was determined by thermogravimetric analysis methods. Finally, the microstructure of the prepolymer and were studied by Fourier Transform Infrared (FT-IR). The obtained results showed that high performance sealant was successful.

Keywords: Polyurethane; HTPB; Mechanical strength.

Nhận bài ngày 24 tháng 12 năm 2019

Hoàn thiện ngày 13 tháng 01 năm 2020

Chấp nhận đăng ngày 10 tháng 4 năm 2020

Địa chỉ: Viện Hóa học-Vật liệu/ Viện Khoa học và Công nghệ quân sự.

**Email:* minhquang8188@yahoo.com.