

CHẾ TẠO KEO DÁN TRÊN CƠ SỞ POLY(ETHYLEN TEREPHTHALAT-CO-ETHYLEN SEBACAT) COPOLYESTE

Vũ Ngọc Duy¹, Nguyễn Tuấn Hồng², Nguyễn Văn Thao², Nguyễn Xuân Anh²,
Đào Văn Chương³, Lê Văn Long⁴, Nguyễn Văn Tú⁵, Nguyễn Thế Hữu^{6*}

Tóm tắt: Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu về tổng hợp và đánh giá một số tính chất theo yêu cầu kỹ thuật của nhựa TΦ-60 (LB Nga) đối với nhựa poly(ethylen terephthalat-co-ethylen sebacat) copolyeste được tổng hợp trong phòng thí nghiệm. Cấu trúc và tỷ lệ của thành phần terephthalat (T) và sebacat (S) đã được chứng minh và xác định bằng phổ ¹H NMR. Ảnh hưởng của tỷ lệ T/S lên các tính chất nhựa, tính chất keo dán cũng được khảo sát. Từ các kết quả này chỉ ra rằng, nhựa poly(ethylen terephthalat-co-ethylen sebacat) copolyeste có tỷ lệ T/S từ 60/40 đến 70/30 đáp ứng được các yêu cầu kỹ thuật của nhựa TΦ-60 và có thể sử dụng để thay thế loại nhựa này.

Từ khóa: TΦ-60; Poly(ethylen terephthalat-co-ethylen sebacat); Copolyeste; Keo dán.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Polyeste là sản phẩm phản ứng từ diaxit và các hợp chất mang nhiều nhóm hydroxyl. Keo dán polyeste được phân thành hai loại: polyeste no (nhựa nhiệt dẻo) và polyeste chưa no (nhựa nhiệt rắn). Polyeste chưa no là các oligome được làm từ các diol và các diaxit chưa no, thông thường là aldehyd maleic. Loại keo dán từ polyeste chưa no cần sử dụng thêm chất đóng rắn (xúc tác đóng rắn), thường là styren. Polyeste no là sản phẩm phản ứng của một di-axit và một di-alcohol no hoặc glycol, chúng có thể được sử dụng ở dạng keo dung môi hoặc keo chảy nóng [1]. Keo dán là một ứng dụng rất nhỏ trong rất nhiều ứng dụng của nhựa polyester như: sản xuất sợi, bao bì, màng bao gói và các loại vật liệu kỹ thuật tiên tiến khác như: vật liệu tổ hợp (composit), màng kỹ thuật dùng trong các ngành công nghệ cao. Keo dán polyester kết hợp được một số tính chất ưu việt mà nhờ đó các loại keo dán khác không thể thay thế được hoàn toàn chúng như: sử dụng được trên nhiều loại bề mặt khác nhau, kể cả bởi nhựa vinyl hóa dẻo; có khả năng chống nước cũng như nhiều loại hóa chất, dung môi tốt; khả năng chống nhiệt, chống UV cao; khả năng làm việc ở nhiệt độ rộng; tính chất điện tốt,... [1].

Nhựa polyethylen terephthalat (PET) là một polyester điển hình với nhiều tính chất ưu việt. Chúng được tìm thấy trong rất nhiều ứng dụng khác nhau và một phần rất nhỏ trong đó là keo dán. Tuy nhiên, do độ bền dung môi rất cao, rất khó để hòa tan loại nhựa này nên chúng không thể dùng ở dạng keo dung môi. Chúng cũng có nhiệt độ nóng chảy lên đến 265 °C nên không thuận tiện để làm keo chảy nóng. Để kết hợp được các tính chất ưu việt của nhựa PET trong ứng dụng keo dán, chúng thường được biến tính hóa học với một số tác nhân khác, trong đó có các loại monome là các diaxit mạch thẳng. K. W. Klimisch [2] đã sử dụng loại copolyeste từ sebacic axit và terephthalic axit làm keo dán để chế tạo vật liệu laminat từ các tấm đồng và nhựa PET.

Nhựa TΦ-60 là một trong một số ít loại keo dán trên cơ sở copolyeste được chế tạo từ rất lâu sử dụng cho các mối dán nhựa-kim loại và được sử dụng khá nhiều trong các trang bị kỹ thuật quân sự. Nhựa TΦ-60 được tổng hợp từ quá trình đồng trùng ngưng dimethyl terephthalate, sebacic axit và ethylene glycol [3]. Một số tính chất của nhựa này được trình bày như trong bảng 1. Nhựa TΦ-60 hiện nay vẫn đang được sử dụng trong một số nhà máy quốc phòng cho mục đích sản xuất và sửa chữa các loại vũ khí trang bị kỹ thuật. Loại vật tư này vẫn đang phụ thuộc vào nguồn nhập khẩu từ LB Nga. Tuy nhiên, nhựa TΦ-60 hiện nay không còn được tổng hợp nhiều, chủ yếu chỉ được chế tạo khi có đơn đặt hàng chứ không có sẵn nên thời gian chờ đáp ứng của loại nhựa này rất lâu. Bởi thế, việc nghiên cứu chế tạo loại nhựa tương đương TΦ-60 nhằm thay thế nguồn nhập khẩu là một yêu cầu cấp thiết.

Bảng 1. Tính chất keo TΦ-60 [3].

Tính chất	Mức	Phương pháp
Ngoại quan	Viên màu vàng đến nâu nhạt	TY 6-05-211-895-79, Mục 4.3
Độ tan trong dung môi methylen chlorid	Tan hoàn toàn	TY 6-05-211-895-79, Mục 4.4
Nhiệt độ nóng chảy, °C, không nhỏ hơn	145	ГОСТ 18995.4-73
Độ nhớt, dL/g	70-120	ГОСТ 18249-72

Trong nghiên cứu này, nhựa copolyeste trên cơ sở DMT, SbA và EG với tỷ lệ DMT/SbA khác nhau được tổng hợp. Một số tính chất đặc trưng của nhựa TΦ-60 được sử dụng để đánh giá từ đó lựa chọn được loại copolyeste có tỷ lệ DMT/SbA phù hợp để chế tạo nhựa copolyeste cho mục đích làm keo dán thay thế cho TΦ-60.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

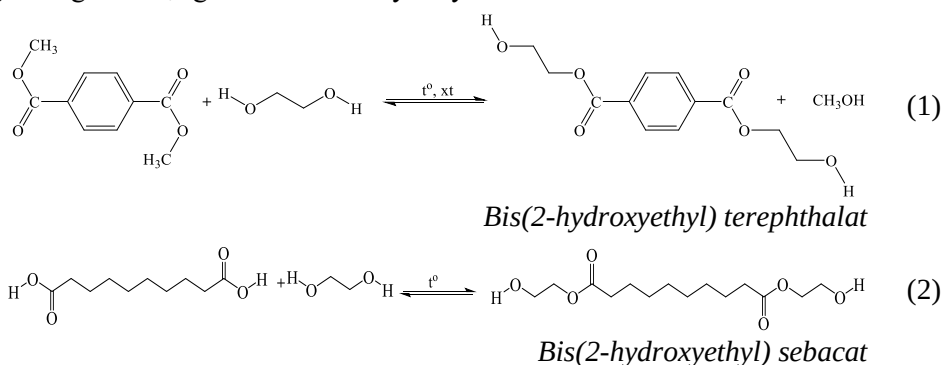
2.1. Hóa chất

- Dimethyl terephthalate (DMT, 99%, Macklin – Trung Quốc);
- Sebacic axit (SbA, 98,5%, Macklin – Trung Quốc);
- Ethylen glycol (EG, 99%, Macklin – Trung Quốc);
- Tetrabutyl titanat (TBT, 99%, Macklin – Trung Quốc);
- m-cresol (98,5%, Macklin – Trung Quốc);
- Methylen chlorid (98,5%, Macklin – Trung Quốc);
- Diethyl ether (98,5%, Macklin – Trung Quốc).

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Tổng hợp copolyeste [4]

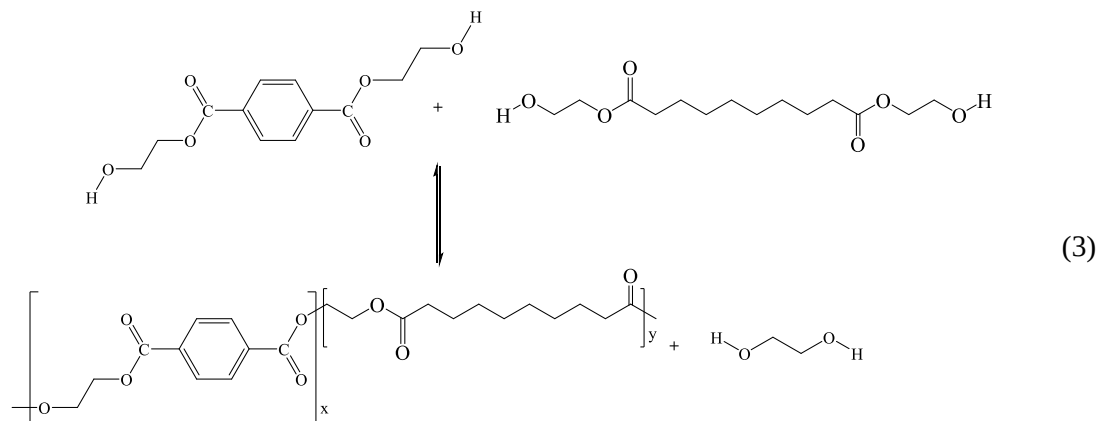
Nhựa copolyeste được tổng hợp trong bình cầu 3 cổ được gắn cánh khuấy cơ học, đầu cất (nối sinh hàn và bình cầu), đầu sục khí N₂. Cho hóa chất gồm: DMT, SbA, EG, TBT vào bình cầu, trong đó: tỷ lệ DMT/SbA thay đổi từ 75/25 đến 45/55 theo số mol, tỷ lệ EG sử dụng bằng 2 lần tổng số mol DMT và SbA, tỷ lệ xúc tác TBT 1,5 g/mol (tổng DMT và SbA). Hỗn hợp phản ứng được gia nhiệt lên 150 °C kết hợp khuấy trộn và thổi khí N₂. Lúc này, các tiền chất đều hòa tan tạo thành dung dịch đồng nhất. Phản ứng diễn ra đồng thời tăng dần nhiệt độ phản ứng lên 200 °C, sản phẩm phụ được cất ra bình cầu qua bộ cất. Quá trình tăng nhiệt độ tiến hành chậm để tránh sự thăng hoa của DMT. Phản ứng hoàn thành khi lượng sản phẩm phụ (gồm nước, methanol) được cất ra tương đương với lượng tính toán theo lý thuyết.



Hình 1. Phản ứng trong giai đoạn 1.

Sau khi kết thúc giai đoạn este hóa (và trao đổi este), chuyển sang giai đoạn trùng ngưng: ngắt đầu thổi khí, kết nối bộ cất với bơm hút chân không. Tiến hành tăng dần nhiệt độ từ 200 °C lên

260-270 °C (phụ thuộc xúc tác) đồng thời giảm áp suất xuống 100 Pa. Quá trình thay đổi nhiệt độ và áp suất của hệ phản ứng phải tiến hành rất chậm để tránh hiện tượng trào hỗn hợp phản ứng sang bộ cất.



Hình 2. Phản ứng trùng ngưng tổng hợp PET-co-PES.

2.2.2. Phân tích phổ ^1H NMR [5]

Sản phẩm sau phản ứng được để nguội và hòa tan trong dung môi methylene chlorid sau đó kết tủa bằng dung môi diethyl ether. Kết tủa được lọc hút chân không, rửa lại nhiều lần bằng dung môi diethyl ether sau đó sấy ở nhiệt độ 55°C trong 4 giờ. Mẫu nghiên cứu được ghi phổ ^1H NMR trên nền dung môi CDCl_3 sử dụng tetramethylsilan (TMS) làm chất chuẩn. Các đỉnh tín hiệu phổ ^1H NMR của mẫu đặc trưng cho số lượng và vị trí của nguyên tử H trong mạch chính. Do cấu trúc hóa học nên nguyên tử H trong các đoạn của terephthalate, sebacat và ethylen sẽ có độ dịch chuyển hóa học khác nhau. Dựa vào cường độ tín hiệu của phổ có thể xác định được thành phần các đoạn này trong mạch chính của copolyeste.

2.2.3. Phương pháp xác định độ nhớt nội [11]

Độ nhớt nội là đại lượng đặc trưng cho khối lượng phân tử của copolyeste. Có nhiều phương pháp khác nhau để xác định độ nhớt nội. Trong nghiên cứu này, độ nhớt nội được xác định sử dụng nhớt kế mao quản Ostwald, dung dịch 0,5 % theo khối lượng nhựa copolyeste trong m-cresol. Độ nhớt nội được tính theo phương trình Billmeyer [6]:

$$\eta = \frac{0,25(\eta_r - 1 + 3\ln\eta_r)}{C} \quad (4)$$

Trong đó: η là độ nhớt nội của copolyeste, cm^3/g ;

η_r là độ nhớt tương đối, $\eta_r = t/t_0$ với t , t_0 lần lượt là thời gian chảy trong nhớt kế mao quản của dung dịch và dung môi, s;

C là nồng độ dung dịch copolyeste, g/cm^3 .

2.3.4. Phương pháp xác định nhiệt độ nóng chảy

Nhiệt độ nóng chảy của nhựa copolyeste được xác định bằng phương pháp ống mao quản theo tiêu chuẩn GOST 18995.4-73 [7]. Mẫu nhựa được nghiền mịn trước khi cho vào ống mao quản. Kết quả đo lấy là trung bình số học của hai lần đo sai lệch nhau không quá 0,5 °C.

2.3.5. Độ bền kéo bóc

Độ bền kéo bóc được xác định trên mỗi dán nhựa-kim loại. Độ bền này được xác định theo tiêu chuẩn GOST 411-77 [8]. Các mẫu kim loại được rửa sạch dầu mỡ, bụi bẩn. Cả mẫu kim loại và nhựa đều rửa lại sạch bằng dung môi acetone. Độ bền kéo bóc của mỗi dán được xác định theo công thức:

$$\eta\sigma = \frac{F}{b} \quad (5)$$

Trong đó: σ là độ bền kéo bóc của mỗi dán; F lực kéo cực đại đạt được; b kích thước chiều ngang của mỗi dán.

2.3.6. Phương pháp xác định tính tan của nhựa copolyeste

Tính tan của nhựa copolyeste trung dung môi methylen chlorid được xác định theo tiêu chuẩn TY 6-05-211-895-79 (mục 4.4) [3]. Theo đó, tính tan được thử với một lượng $(4,000 \pm 0.005)$ g nhựa copolyeste trong 73 cm^3 dung môi methyl chlorid, ngâm và lắc trong vòng 2 giờ. Mẫu nhựa được coi là tan nếu toàn bộ lượng nhựa tan tạo thành dung dịch đồng nhất.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả phân tích phổ ^1H NMR

Phổ ^1H NMR của mẫu copolyeste được trình bày như trong hình 4. Trong đó, các đỉnh cực đại tại vị trí $\delta=8,1$ ppm đặc trưng cho các nguyên tử H trong vòng thơm của đoạn terephthalat-T (4H), các đỉnh cực đại tại $\delta=4,2 \div 4,7$ ppm đặc trưng cho nguyên tử H trong đoạn ethylen-E (4H), đỉnh cực đại tại vị trí $\delta=2,30 \div 2,4$ ppm đặc trưng cho nguyên tử H tại các nhóm CH_2 cạnh nhóm carboxyl trong đoạn sebacat (4H), các đỉnh cực đại tại $\delta=1,2 \div 1,6$ ppm đặc trưng cho các nhóm CH_2 ở giữa trong đoạn sebacat-S (12H).

Các thông số về giá trị tích phân của các đỉnh cực đại đặc trưng được chỉ ra trong bảng 1. Tỷ lệ trung bình giữa đoạn terephthalat (T) và đoạn sebacat (S) trong cấu trúc của mạch copolyeste được tính theo công thức:

$$\text{Tỷ lệ } T/S = \frac{I_T/n_T}{I_S/n_S} \quad (6)$$

Trong đó: I_T, I_S lần lượt là chỉ số tích phân trong đoạn T và đoạn S;

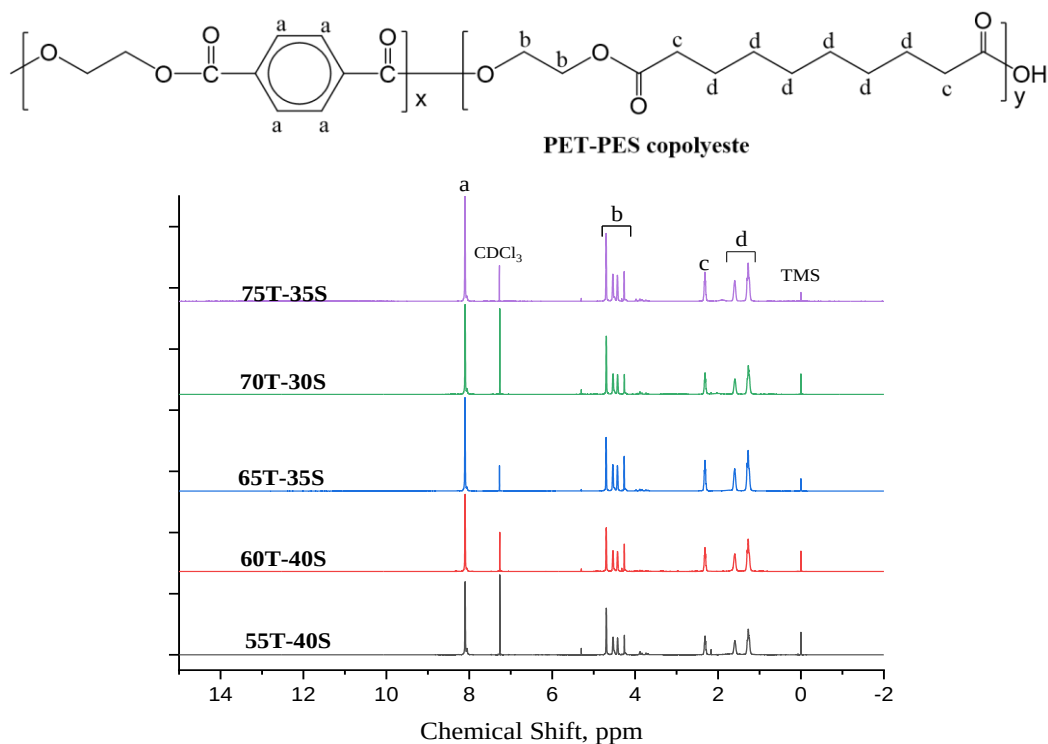
n_T, n_S lần lượt là số nguyên tử H trong đoạn T và đoạn S.

Bảng 2. Các đặc trưng phổ ^1H NMR của copolyeste.

Tỷ lệ DMT/SbA	75/25	70/30	65/35	60/40	55/45
Giá trị tích phân					
- Đoạn (T)	4,32	5,5	4,81	2,62	3,28
- (Đoạn S)	4,54	7,42	7,89	5,68	8,13
Tỷ lệ T/S*	74,1/25,9	69,0/31,0	64,7/35,35	58,1/41,9	54,8/45,2

Phổ ^1H NMR trong hình 1 cho thấy các loại copolyeste với tỷ lệ DMT/SbA khác nhau nhưng các đỉnh cực đại đều tập trung ở các vùng chính có độ dịch chuyển hóa học đặc trưng cho các thành phần terephthalat, ethylen, sebacat trong mạch chính của copolyeste. Ngoài ra, chỉ có thêm các tín hiệu pic tại vị trí $\delta=7,26-7,27$ ppm đặc trưng cho dung môi CDCl_3 và vị trí $\delta=0$ đặc trưng cho chất chuẩn TMS. Không có sự xuất hiện các đỉnh cực đại đặc trưng cho nguyên tử H trong nhóm hydroxyl (khoảng 5,4 ppm) hoặc carboxyl (khoảng 11,8 ppm) hoặc methyl trong phân tử dimethyl terephthalat (khoảng 3,8 ppm) [9].

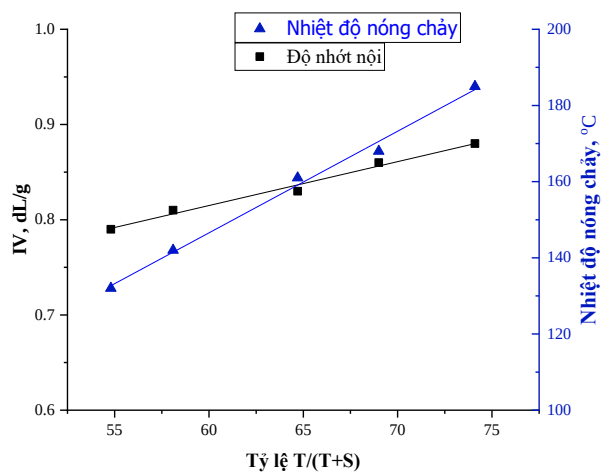
Giá trị tích phân của các đỉnh cực đại được thể hiện như trong bảng 1. Từ các giá trị này tính được tỷ lệ các đoạn terephthalat (T) và đoạn sebacat (S) trong phân tử copolyeste theo công thức (1). Tỷ lệ T/S tính toán được cho thấy luôn có một sự suy giảm nhỏ đối với thành phần terephthalat trong sản phẩm so với trong tiền chất ban đầu. Điều này được lý giải là do sự mất mát tiền chất DMT từ quá trình thăng hoa của chúng [10].



Hình 3. Phổ cộng hưởng từ ^1H NMR nhựa polyeste tỷ lệ DMT/SbA khác nhau.

3.2. Ảnh hưởng của tỷ lệ T/S lên tính chất nhựa copolyeste

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ T/(T+S) lên độ nhớt nội của copolyeste được thể hiện như trong đồ thị hình 4.



Hình 4. Ảnh hưởng của tỷ lệ T/S lên độ nhớt nội.

Kết quả này cho thấy, với mạch copolyeste có tỷ lệ T càng cao thì độ nhớt nội có xu hướng tăng nhẹ. Trong khoảng thành phần khảo sát, độ nhớt nội của copolyeste tăng từ 79 đến 88 cm^3/g khi tăng tỷ lệ terephthalat từ 54 đến 74 %. Khoảng độ nhớt nội này hoàn toàn đáp ứng được yêu cầu kỹ thuật của nhựa TΦ-60 như trong bảng 1. Sự gia tăng tỷ lệ phần terephthalat cũng làm tăng nhiệt độ nóng chảy của copolyeste. Sự ảnh hưởng này được giải thích là do hiệu ứng làm cứng của nhóm phenyl gây ra [4, 6]. Nhiệt độ nóng chảy của nhựa copolyeste tăng gần như tuyến tính

từ 132 °C lên 185 °C khi tỷ lệ terephthalat trong nhựa copolyeste tăng từ 54 lên 74%. Tại tỷ lệ terephthalat chiếm 58% thì nhiệt độ nóng chảy của nhựa là 142 °C, bằng phép nội suy có thể thấy được rằng, với hàm lượng terephthalat từ xấp xỉ 60% trở lên thì nhiệt độ nóng chảy của nhựa sẽ cao hơn 145 °C, đáp ứng yêu cầu kỹ thuật của nhựa TΦ-60 như trong bảng 1. Qua kết quả khảo sát này cho thấy, để nhựa copolyeste đáp ứng được yêu cầu về nhiệt độ nóng chảy thì hàm lượng phần terephthalat trong mạch chính nên lớn hơn 60%.

3.3. Ảnh hưởng của tỷ lệ T/S lên tính chất keo dán

Ảnh hưởng của tỷ lệ T/S trong thành phần copolyeste lên tính tan và độ bền mỗi dán của chúng được trình bày như trong bảng 3. Kết quả khảo sát cho thấy, với nhựa copolyeste có tỷ lệ T/S=74,1/25,9 không tan trong dung môi methyl chlorid, trong khi đó, nhựa copolyeste có tỷ lệ T/S=69/31 và thấp hơn đều tan hoàn toàn trong dung môi này. Kết quả khảo sát cũng cho thấy, độ bền mỗi dán giảm từ 7,8 kg/cm xuống chỉ còn 5,2 kg/cm khi tăng tỷ lệ S từ 31% lên 45,2%. Như vậy tỷ lệ S tăng làm giảm tính chất của keo, tuy nhiên, nếu tỷ lệ S thấp quá thì nhựa copolyeste lại không tan trong dung môi.

Bảng 3. Tính tan và độ bền mỗi dán nhựa copolyeste tại các tỷ lệ T/S khác nhau.

Tỷ lệ T/S	74,1/25,9	69,0/31,0	64,7/35,35	58,1/41,9	54,8/45,2
Tan trong CH ₂ Cl ₂	-	+	+	+	+
Độ bền mỗi dán, kg/cm	-	7,8	7,1	6,5	5,2

Chú thích: (-) không tan; (+) tan hoàn toàn.

4. KẾT LUẬN

Poly(ethylen terephthalat-co-ethylen sebacat) copolyeste với tỷ lệ terephthalat/sebacat khác nhau đã được tổng hợp và đánh giá một số tính chất dựa trên nền tảng yêu cầu kỹ thuật dành cho nhựa TΦ-60. Phổ ¹H NMR đã được sử dụng và chứng minh được cấu trúc của nhựa copolyeste tổng hợp được. Kết quả phổ này cũng xác định được tỷ lệ thành phần terephthalat/sebacat (T/S) của sản phẩm nhựa tổng hợp được. Kết quả khảo sát tính độ nhớt nội cho thấy các copolyeste tổng hợp được đều thỏa mãn về tính chất này. Đối với nhiệt độ nóng chảy, chỉ những copolyeste có thành phần terephthalat không nhỏ hơn 60% (tỷ lệ T/S ≥ 60/40) mới đáp ứng được yêu cầu đối với nhựa TΦ-60. Kết quả xác định tính tan của nhựa copolyeste cho thấy với nhựa có thành phần terephthalat 74% thì tính tan trong dung môi methylen chlorid rất kém, với nhựa có tỷ lệ này từ 69% và thấp hơn đều tan tốt trong dung môi trên. Kết quả xác định độ bền mỗi dán cho thấy tỷ lệ thành phần sebacat tăng làm giảm độ bền mỗi dán. Từ các kết quả này có thể thấy rằng với nhựa poly(ethylen terephthalat-co-ethylen sebacat) copolyeste có tỷ lệ T/S trong khoảng 60/40 đến xấp xỉ 70/30 đáp ứng được các yêu cầu kỹ thuật của nhựa TΦ-60.

Lời cảm ơn: Nhóm tác giả cảm ơn sự tài trợ về kinh phí và cơ sở vật chất của Hợp phần Dự án KH & CN trọng điểm cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam mã số TĐANQP.01/20-22.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. I. Skeist, "Handbook of Adhesives". Springer US, 2012.
- [2]. Kenneth W Klimisch (1971), "Adhesive for system copper-polyethylene terephthalate laminates".
- [3]. TỶ 6-05-211-895-79 (2014), "Смола полиэфирная марки ТΦ-60".
- [4]. Nguyễn Văn Thao, Hoàng Thị Thu Linh, Vũ Ngọc Doãn, Nguyễn Thế Hữu, Nguyễn Minh Việt, Lê Duy Bình, "Nghiên cứu tổng hợp poly(ethylene terephthalate-co-ethylene sebacate) copolyeste", Tạp chí Nghiên cứu KH&CN quân sự, số 71, 2-2021.
- [5]. A. Richard Donovan, Graeme Moad, "A novel method for determination of polyester end-groups by NMR spectroscopy", Polymer, June 2005.
- [6]. Fred W. Billmeyer Jr. (1949), "Methods for estimating intrinsic viscosity", Journal of Polymer Science, 4 (1), pp. 83-86.
- [7]. GOST 18995.4-73. "Organic chemical products. Methods for determination of melting point interval".

- [8]. GOST 411-77. "Rubber and glue. Methods for determination of metal bond strength at separation".
[9]. R.J. Abraham, M. Mobli (2008), "Modelling 1H NMR Spectra of Organic Compounds: Theory, Applications and NMR Prediction Software", Wiley.
[10]. Richard J. Sheehan (2011), "Terephthalic Acid, Dimethyl Terephthalate, and Isophthalic Acid", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.
[11]. GOST 18249-72. "Plastics. Method for viscosity determination of diluted polymer solution".

ABSTRACT

PREPARING ADHESIVE BASED ON POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE-CO-ETHYLENE SEBACAT) COPOLYESTER

The paper presents research results on synthesis and evaluation of some properties according to the technical requirements of TΦ-60 resin (Russian Federation) for poly (ethylene terephthalate-co-ethylene sebacate) copolyesters that were synthesized in the laboratory. The chemical structure and ratio of terephthalate (T) and sebacate (S) components were proved and determined by 1H NMR spectroscopy. The effect of the T / S ratio on the resin and adhesive properties was also investigated. The survey results showed that poly (ethylene terephthalate-co-ethylene sebacate) copolyesters with a T / S ratio of 60/40 to 70/30 meet the TΦ-60 resin specifications and can be used to replace this plastic.

Keywords: TΦ-60; Poly(ethylen terephthalate-co-ethylene sebacate); Copolyeste; Adhesives.

Nhận bài ngày 20 tháng 3 năm 2021

Hoàn thiện ngày 29 tháng 4 năm 2021

Chấp nhận đăng ngày 10 tháng 6 năm 2021

Địa chỉ: ¹Đại học Khoa học tự nhiên/Đại học quốc gia Hà Nội;

²Trung tâm Phát triển công nghệ cao/Viện Hàn lâm KHCN Việt Nam;

³Học Viện Khoa học Công nghệ/Viện Hàn lâm KHCN Việt Nam;

⁴Viện Vật liệu xây dựng;

⁵Cục Kỹ thuật/ Bộ Tư lệnh Công binh;

⁶Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội;

*Email: huudhcnhn@gmail.com.