

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA TỶ LỆ PHỐI TRỘN VÀ NHIỆT ĐỘ ĐÓNG RẮN TỚI TÍNH CHẤT CỦA KEO POLYURETAN HAI THÀNH PHẦN ỨNG DỤNG TRONG KẾT BAO MÀNG LỌC SỢI RỒNG

EFFECT OF MIXING RATIO AND GEL TEMPERATURE ON THE PERFORMANCE OF TWO-COMPONENT POLYURETHANE APPLYING IN POTTING HOLLOW FIBER MEMBRANE MODULE

Trần Hùng Thuận, Trương Thị Nguyệt Ánh, Nguyễn Hoài Trang, Nguyễn Văn Tuyến,
Phạm Ngọc Khánh, Chu Xuân Quang*

Trung tâm Công nghệ vật liệu, Viện Ứng dụng công nghệ

Đến Tòa soạn ngày 27/12/2021, chấp nhận đăng ngày 25/02/2022

Tóm tắt: Keo polyuretan (PU) là sản phẩm tạo thành khi trộn Polyisocyanat có chứa nhóm chức NCO với polyol có chứa các nhóm chức OH. Tỷ lệ NCO/OH ảnh hưởng lớn đến các tính chất của keo PU tạo thành. Trong nghiên cứu này, ảnh hưởng của tỷ lệ phối trộn hai thành phần keo đến đặc tính cơ lý của keo đã được khảo sát. Từ đó lựa chọn được tỷ lệ phối trộn thích hợp để sử dụng trong nghiên cứu xây dựng quy trình kết bao và chế tạo đơn nguyên màng lọc sợi rồng ứng dụng trong xử lý nước thải. Tỷ lệ NCO/OH trong khoảng 0,5 – 3,0 đã được khảo sát trong khoảng nhiệt độ 50 - 80°C. Kết quả nghiên cứu cho thấy, tỷ lệ NCO/OH và nhiệt độ gia công có ảnh hưởng mạnh đến thời gian gel hoá, đến hàm lượng phần gel, độ bền kéo và độ bám dính của keo PU. Với tỷ lệ NCO/OH là 2,5, gia công trong điều kiện nhiệt độ 60°C, mẫu keo có độ bền kéo và độ bền bám dính lớn nhất, lần lượt đạt 7,73 MPa và 9,51 MPa.

Từ khóa: Isocyanat, Polyeuratan, Polyol, kết bao, môđun màng lọc.

Abstract: Polyurethane (PU) adhesives are formulated by mixing polyisocyanate containing NCO functional groups with polyols containing OH functional groups. The NCO/OH ratio significantly affects the properties of PU adhesives. This study focused on the impact of mixing ratio of the main constituents on the mechanical and physical characteristics of PU adhesives that is applying to manufacture hollow fiber membranes modules. The mixing ratios in range of 1.0 - 3.0 were investigated with different temperature conditions in range of 50 - 80°C. It was found that the sample prepared with the mixing ratio of 2,5 and at the temperature of 60°C has the greatest tensile strength and adhesion strength, reaching 7,73 MPa and 9,51 MPa respectively.

Keywords: Isocyanate, polyeurathane, polyol, potting, membrane module.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Màng lọc polyme dạng sợi rồng hiện nay đã được sử dụng rộng rãi cho nhiều mục đích lọc khác nhau. Thông thường, các sợi màng được bó lại và chế tạo thành các đơn nguyên với các kích thước lớn nhỏ tùy thuộc vào từng

mục đích và nhu cầu của thị trường. Vật liệu sử dụng trong kết bao chế tạo các đơn nguyên thông thường là các chất kết dính kết nối các sợi màng, đồng thời không gây cản trở đến quá trình lọc của màng. Các chất kết dính thông thường được sử dụng là các loại nhựa nhiệt

rắn như epoxy, polyuretan, polyester không no... Đây là những loại polyme khi đông rắn có khả năng kháng nước tốt, độ bền cao [1, 2].

Polyuretan hai thành phần (PU) là một trong số những loại keo kết dính quan trọng và được sử dụng rộng rãi trong sản xuất công nghiệp. Thành phần chính và quan trọng nhất để tạo nên keo PU là polyol và isocyanate. Polyol là các oligome hay các polyme chứa ít nhất hai nhóm hydroxyl ($-OH$). Polyol có vai trò quan trọng ảnh hưởng tới cấu trúc và tính chất của polyuretan tạo thành. Thay đổi cấu trúc của polyol có thể điều chỉnh tính chất sản phẩm polyuretan như độ bền kéo, độ chịu va đập, khả năng chịu nhiệt độ thấp, hạ nhiệt độ thủy tinh hóa (T_g)... (3). Ảnh hưởng của polyol tới cấu trúc và tính chất của polyuretan đã được Ako và Kennedy (4) nghiên cứu và chỉ ra rằng các polyol càng có nhiều nhóm hydroxyl sẽ cho độ bền kéo càng cao, độ đàn hồi và độ thấm nước thấp nhưng độ ổn định không khí cao.

Isocyanat có chứa nhóm chức cyanat ($-NCO$). Sản phẩm thông dụng nhất là diisocyanat với 2 nhóm NCO ở đầu mạch. Các loại diisocyanat phổ biến để chế tạo PU có thể ở dạng thẳng hoặc dạng vòng. Thông dụng nhất là toluen diisocyanat (TDI); 1,6 hexametylen diisocyanat (HDI); 4,4'-diphenyl meta diisocyanat (MDI); izophoron diisocyanat (IPDI); para-phenyl diisocyanat (PPDI)... Các hỗn hợp isocyanat có khả năng phản ứng với các hợp chất có chứa hidro linh động, tiêu biểu là H_2O , để tạo ra amin và CO_2 , phản ứng với amin tạo ra ure. Isocyanate là thành phần chủ yếu để tạo nên các liên kết polyuretan và ảnh hưởng đến tính chất sản phẩm tạo thành. Khi tăng hàm lượng của isocyanate, sẽ làm tăng khả năng kết tinh, làm giảm sự tách pha, tăng độ cứng, tăng độ bền kéo và môđun đàn hồi. Nhiều nghiên cứu chỉ ra rằng cấu trúc

isocyanate ảnh hưởng tới cấu trúc và tính chất polyuretan. Tỷ lệ hàm lượng NCO/OH trong đơn phối liệu là một trong những yếu tố quan trọng quyết định tới tính chất cơ lý của sản phẩm, quyết định tới mức độ khâu mạch của keo PU, đặc biệt là khả năng bám dính của keo.

Trong nghiên cứu này, ảnh hưởng của tỷ lệ phối trộn keo PU hai thành phần đến đặc tính cơ học của keo đã được khảo sát. Từ đó lựa chọn tỷ lệ phối trộn cũng như nhiệt độ gia công phù hợp để chế tạo keo PU ứng dụng trong quy trình kết bao màng lọc sợi rỗng.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên vật liệu

Nguyên vật liệu gồm: polyol (tên thương mại: anhydrit, pyridin, tetrahydrofuran, POL DU-6104, tỉ trọng $0,98 \text{ g/cm}^3$, độ nhớt ở 25°C là 700-2000 mPa.s) và isocyanat (tên thương mại: ISO DU-51, tỉ trọng $1,08 \text{ g/cm}^3$, độ nhớt ở 25°C là 2000-5000 mPa.s). Đây là các hóa chất công nghiệp được cung cấp bởi Haeun, Hàn Quốc. Các hóa chất sử dụng chính khác: dung môi diclometane, axetic dibutyl amin, bromphenol blue,... các hóa chất này đều ở dạng tinh khiết phân tích (Trung Quốc).

2.2. Phương pháp thực nghiệm

Độ nhớt của polyol được xác định theo phương pháp ASTM D4878 Phương pháp A: sử dụng nhớt kế quay, ổn nhiệt 25°C bằng máy đo độ nhớt NDJ 8S. Chỉ số hydroxyl của polyol được xác định theo phương pháp ASTM D4274 Phương pháp A: Axetyl hóa.

Độ nhớt của isocyanat được xác định theo phương pháp ASTM D4889 bằng máy đo độ nhớt NDJ 8S. Hàm lượng NCO của isocyanat được xác định theo phương pháp ASTM D5155.

Để đánh giá ảnh hưởng của tỷ lệ phối trộn hai thành phần tới đặc tính cơ lý của keo PU, các thí nghiệm đa yếu tố xác định ảnh hưởng của tỷ lệ phối trộn hai thành phần keo tại các điều kiện nhiệt độ khác nhau (50°C, 60°C, 70°C, 80°C) đến thời gian gel hóa, hàm lượng phần gel, tính chất cơ lý và độ bền bám dính keo PU đã được thực hiện.

2.3. Phương pháp thử nghiệm, đánh giá

Thời gian gel hóa của keo PU được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D2471.

Hàm lượng phần gel của keo PU được xác định bằng phương pháp trích ly sử dụng hệ chiết Soxhlet. Chế tạo các mẫu keo PU với các tỷ lệ phối trộn hai thành phần trong những điều kiện khảo sát khác nhau, sau đó cắt thành các mẫu nhỏ có khối lượng khoảng 1 g và tiến hành trích ly trong dung môi diclormethane với khoảng thời gian 24 giờ. Các mẫu sau trích ly được làm khô và cân lại. Hàm lượng phần gel của keo PU được tính theo công thức:

$$G = \frac{g_2 - g_0}{g_1 - g_0} \times 100\%$$

Trong đó: G (%) là hàm lượng phần gel của keo PU; g_1 và g_2 lần lượt là khối lượng của mẫu trước và sau trích ly.

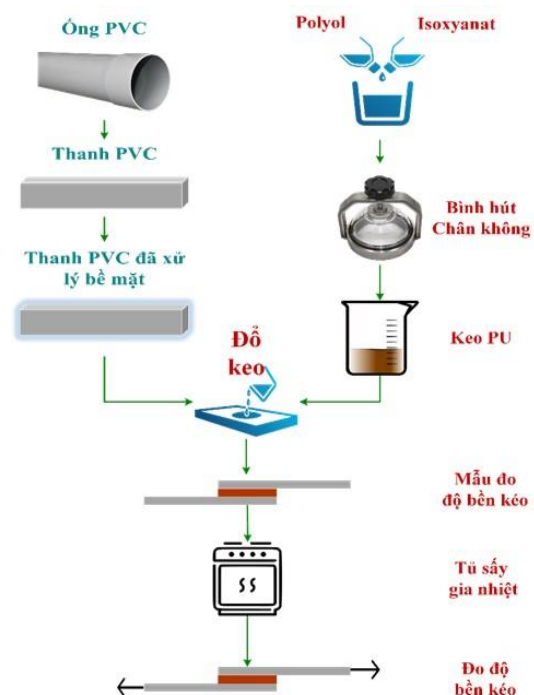


Hình 1. Hệ chiết Soxhlet sử dụng để xác định hàm lượng phần gel

Độ bền kéo của keo PU được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D638 trên máy đo cơ tính Instron 5900. Mẫu được đo ở nhiệt độ 25°C với tốc độ kéo 5 mm/phút.

Độ bền bám dính của keo PU được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D3163: Hệ keo và mẫu vật liệu chế tạo đơn nguyên màng lọc được kết dính và định hình thành các thanh trượt theo tiêu chuẩn, đo độ bám dính bằng phương pháp kéo theo chiều dọc với tốc độ 5mm/phút. Các đặc điểm chính của mẫu như sau:

- Chiều dài bám dính keo: 15 mm;
- Mẫu xử lý bề mặt được mài tạo rãnh nhám với khoảng cách 3 mm;
- Mẫu khảo sát PU15, PU20, PU25.



Hình 2. Quy trình chế tạo mẫu đo độ bền bám dính

Ống nhựa PVC được cắt thành các thanh có chiều dài 125 ± 5 mm, chiều rộng 25 ± 5 mm. Các thanh PVC được xử lý bề mặt bằng cách mài nhám, tạo thành các rãnh cách nhau khoảng 3mm. Sau đó, thanh PVC được vệ sinh sạch và sấy khô ở nhiệt độ 40°C trước khi được sử dụng để làm mẫu.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Xác định thông số đặc trưng của hai thành phần chế tạo keo PU

Các thông số đặc trưng của hai thành phần chế tạo keo PU: Polyols và Isocyanate được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Các thông số đặc trưng của Polyols và Isocyanate

Polyol		Isocyanat	
Chỉ số OH, mKOH/g	239,67	Hàm lượng NCO, %	35,9
Độ nhớt, mPa.s	1250	Độ nhớt, mPa.s	3070

Từ chỉ số OH của polyol và hàm lượng NCO của isocyanate, tiến hành tính toán đương lượng gam của polyol và isocyanat theo các công thức dưới đây để xác định được tỷ lệ đương lượng giữa NCO/OH.

- Công thức tính đương lượng gam của NCO

$$\text{ĐLG NCO} = (42 \times 100) / (\% \text{NCO}) = 116,98$$

- Công thức tính đương lượng gam của OH

$$\text{ĐLG OH} = 56100 / (\text{Chỉ số OH}) = 234,07$$

- Tỷ lệ đương lượng NCO/OH

$$\text{NCO/OH} = (\text{ĐLG NCO}) / (\text{ĐLG OH}) = 0,5$$

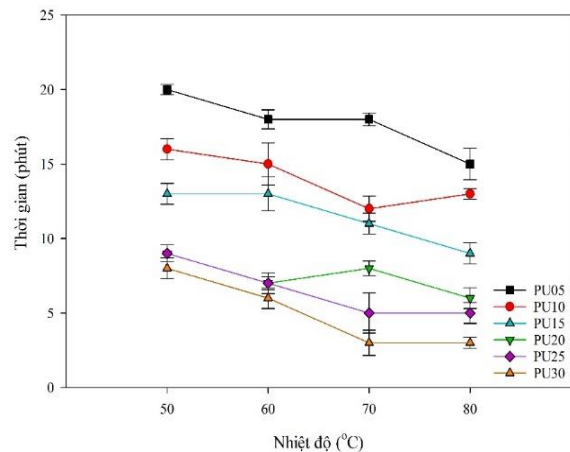
Dựa vào tỷ lệ đương lượng NCO/OH có thể tính được khối lượng của các thành phần tạo keo PU khi thay đổi tỷ lệ này. Tiến hành bố trí thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ NCO/OH (bảng 2).

Bảng 2. Bảng bố trí thí nghiệm tỷ lệ phối trộn hai thành phần keo PU

Kí hiệu mẫu	Tỷ lệ NCO/OH
PU05	0,5
PU10	1,0
PU15	1,5
PU20	2,0
PU25	2,5
PU30	3,0

3.2. Ảnh hưởng của tỷ lệ phối trộn hai thành phần chế tạo keo PU đến thời gian gel hóa

Để khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ phối trộn hai thành phần và nhiệt độ chế tạo keo đến thời gian gel hóa của keo PU, tiến hành gel hóa các mẫu ở các nhiệt độ 50°C, 60°C, 70°C, 80°C. Kết quả thu được thể hiện trên như sau:



Hình 3. Ảnh hưởng của tỷ lệ phối trộn và nhiệt độ đến thời gian gel hóa của keo PU

Kết quả thể hiện trên hình 3 cho thấy, ở cùng điều kiện về nhiệt độ chế tạo keo, khi tăng tỷ lệ NCO/OH từ 0,5 đến 3,0, thời gian gel hóa của keo giảm nhanh. Ở cùng tỷ lệ NCO/OH, khi tăng nhiệt độ từ 50 lên 80°C, khả năng gel hóa của keo cũng diễn ra rất nhanh.



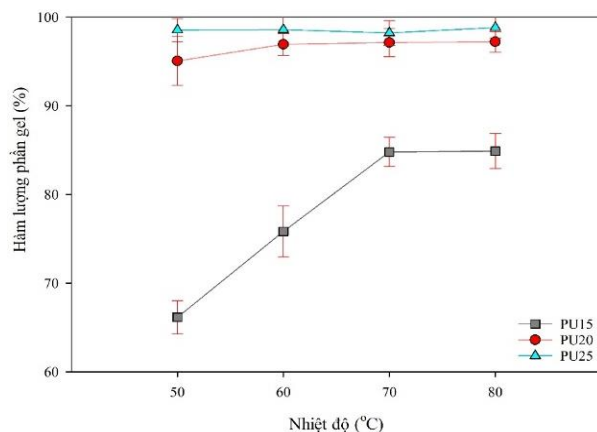
Hình 4. Mẫu đo thời gian gel hóa của keo PU

Tỷ lệ NCO/OH cao có thể hình thành nhiều liên kết ngang hơn giữa các nhóm NCO của isocyanat và nhóm OH của polyol. Sự hình

thành nhiều liên kết ngang hơn trong quá trình tạo keo làm giảm thời gian gel hóa của keo. Nhận thấy rằng, PU05 có thời gian gel hóa lớn nhất, PU30 gel hóa nhanh nhất ở tất cả các điều kiện nhiệt độ khác nhau. Tuy nhiên, đối với mẫu PU05 và PU10, trạng thái gel hóa của keo kéo dài, keo không đạt được trạng thái đóng rắn hoàn toàn. Đối với mẫu PU30, thời gian gel hóa diễn ra rất nhanh, vì vậy dẫn tới sự khó khăn trong quá trình gia công mẫu. Do vậy, không tiếp tục nghiên cứu khảo sát thực nghiệm đối với các tỷ lệ PU05, PU10, PU30.

3.3 Ảnh hưởng của tỷ lệ phối trộn hai thành phần chế tạo keo PU đến hàm lượng phần gel

Để khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ phối trộn hai thành phần và nhiệt độ chế tạo keo đến hàm lượng phần gel của keo PU, tiến hành trích ly bằng dung môi diclormethane trong 24 giờ đối với các mẫu PU15, PU20, PU25. Kết quả đo hàm lượng phần gel của các mẫu thu được sau quá trình trích ly thể hiện như sau:



Hình 5. Kết quả xác định hàm lượng phần gel của các mẫu

Từ đồ thị nhận thấy, trong cùng điều kiện nhiệt độ và thời gian gia nhiệt, PU25 có khả năng tạo gel tốt hơn thể hiện thông qua hàm lượng phần gel luôn lớn hơn 97%. Đối với mẫu PU20, khi tăng nhiệt độ 50°C lên 60°C, hàm lượng phần gel của keo PU20 tăng lên

sau đó giữ nguyên không đổi. Điều này chứng tỏ mẫu đã gel hóa hoàn toàn. Riêng đối với mẫu PU15 khi tạo keo ở 50°C, hàm lượng phần gel còn thấp, lớn hơn 65%. Khi tiếp tục tăng nhiệt độ gia công lên đến 70°C khả năng gel hóa đạt khoảng 85% và gần như không thay đổi khi tạo mẫu ở 80°C.



Hình 6. Mẫu PU20

(a) Trước trích ly, (b) Sau trích ly

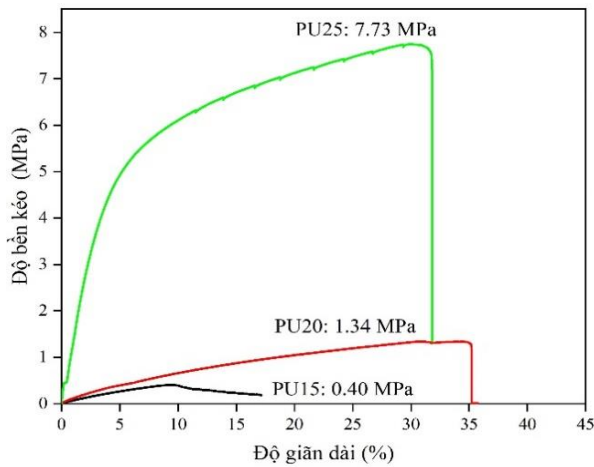
Khi trích ly trong dung môi diclormethane sử dụng hệ Soxhlet, các thành phần chưa đóng rắn sẽ bị hòa tan trong dung môi. Phần còn lại là keo PU đã đóng rắn. Mẫu PU sau trích ly tuy có bị hòa tan bởi dung môi, các mạch polyme trong keo PU bị cắt thể hiện thông qua việc mẫu bị vỡ ra thành những mảnh nhỏ song vẫn có thể nhận thấy việc trích ly có hiệu quả rõ rệt.

Thông qua việc khảo sát hàm lượng phần gel của keo PU với tỷ lệ phối trộn hai thành phần khác nhau trong các điều kiện nhiệt độ gia công khác nhau nhận thấy khoảng nhiệt độ từ 60°C đến 70°C là tối ưu cho tất cả các tỷ lệ khảo sát. Trong khoảng nhiệt độ này, hàm lượng phần gel của các mẫu đạt tới giá trị bão hòa. Tuy nhiên, ở nhiệt độ 70°C, thời gian gel hóa của keo PU ở mọi tỷ lệ thành phần đều ngắn, gây khó khăn trong thao tác gia công. Do đó lựa chọn nhiệt độ 60°C là nhiệt độ thích hợp cho việc chế tạo mẫu keo cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.4 Ảnh hưởng của tỷ lệ phối trộn hai thành phần chế tạo keo PU đến độ bền kéo của keo

Để khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ phối trộn hai

thành phần keo đến độ bền kéo của keo, tiến hành chế tạo mẫu PU15, PU20, PU25 ở nhiệt độ 60°C. Kết quả nhận được thể hiện trên hình 5.



Hình 7. Độ bền kéo của các mẫu

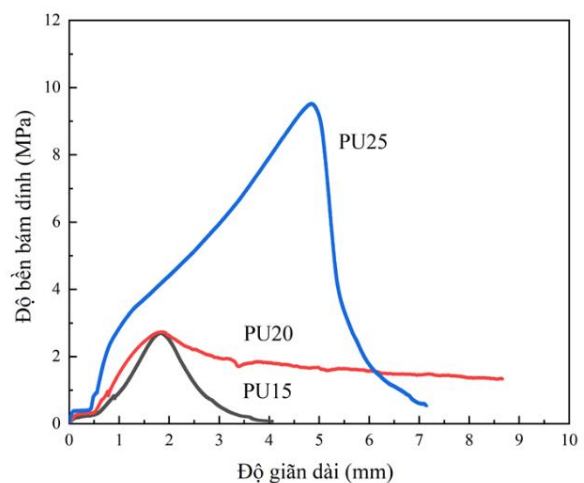
Qua đồ thị trên hình cho thấy sự ảnh hưởng của tỷ lệ phối trộn thành phần keo đến độ bền kéo của keo. Theo kết quả thu được, tỷ lệ NCO/OH tăng từ 1,5 đến 2,5 đã làm tăng độ bền kéo của keo PU. Điều này có thể được giải thích rằng: Ở tỷ lệ phối trộn thấp, các nhóm NCO tự do không đủ để phản ứng với các nhóm OH của polyol dẫn tới mật độ hình thành các liên kết trong cấu trúc keo thấp do đó độ bền liên kết giữa các phân tử keo PU thấp. Khi tăng tỷ lệ phối trộn lên 2,0 tương ứng với PU20, độ bền kéo của PU cũng được cải thiện, đã tăng từ 0,4 MPa lên 1,43 MPa, đồng thời độ giãn dài khi đứt cũng tăng lên đáng kể, từ 17% lên tới 35%. Đặc biệt đối với mẫu PU25 có độ bền kéo cao nhất, cao gấp gần 7 lần so với mẫu PU20 và hơn 19 lần so với mẫu PU15. Tuy độ bền kéo của mẫu PU25 tăng mạnh so với hai mẫu còn lại, song mẫu vẫn có khả năng đàn hồi, thể hiện thông qua độ giãn dài khi đứt của PU25 đạt hơn 30%. Điều này được cho là do ở tỷ lệ NCO/OH cao hơn, hàm lượng các nhóm NCO tự do của isocyanat cũng tăng lên dẫn đến tăng mật độ liên kết ngang do sự hình thành liên kết keo PU do vậy cải thiện rõ rệt độ bền kéo của PU.

3.5. Ảnh hưởng của tỷ lệ phối trộn hai thành phần chế tạo keo PU đến độ bền bám dính của keo

Polyol và isocyanat là hai thành phần tạo keo PU được đặt trong bình hút chân không để loại bỏ ẩm. Sau khoảng thời gian 3 giờ, tiến hành trộn hợp hai thành phần để tạo keo PU với các tỷ lệ khảo sát đã lựa chọn (bảng 2). Tiến hành chế tạo mẫu đo độ bền kết dính của keo PU theo tiêu chuẩn ASTM D3163-01. Sau khi chế tạo, các mẫu vật liệu này được gia nhiệt ở nhiệt độ 60°C trong thời gian 60 phút. Sau đó, mẫu vật liệu được lấy ra và làm mát ở nhiệt độ phòng và ổn định tính chất trong vòng 48 giờ.



Hình 8. Mẫu đo độ bền bám dính



Hình 9. Mối quan hệ giữa độ bền bám dính và độ giãn dài của các mẫu vật liệu

Qua đồ thị trên hình 9 cho thấy ảnh hưởng của tỷ lệ phối trộn thành phần keo đến độ bền bám dính keo. Khi tăng hàm lượng isocyanat có trong keo, độ bền bám dính keo tăng lên đáng kể. Cụ thể là, độ bền bám dính của keo PU25 với tỷ lệ khối lượng isocyanat/polyol là 5/4 có giá trị cao nhất, đạt 9,51 MPa. Trong khi đó, keo PU20 và PU15 với tỷ lệ khối lượng isocyanat/polyol là 4/4 và 3/4 có giá trị thấp hơn, lần lượt đạt 2,73 và 2,69 MPa. Từ kết quả các thực nghiệm trên, tỷ lệ phối trộn thành phần keo PU25 được lựa chọn là tỷ lệ tối ưu cho xây dựng quy trình kết bao và chế tạo đơn nguyên màng lọc sợi rỗng.

4. KẾT LUẬN

Qua thực nghiệm nghiên cứu tỷ lệ phối trộn hai thành phần tạo keo PU ứng dụng trong kết bao màng lọc sợi rỗng nhận thấy:

- Tỷ lệ NCO/OH ảnh hưởng đến thời gian gel hóa của keo PU. Đối với tỷ lệ cao có thể hình thành nhiều liên kết ngang hơn giữa các nhóm NCO của isocyanate và nhóm OH của polyol. Sự hình thành nhiều liên kết ngang

hơn trong quá trình tạo keo làm giảm thời gian tạo gel của keo.

- Tỷ lệ NCO/OH và nhiệt độ ảnh hưởng đến hàm lượng gel hóa của keo. Khoảng nhiệt độ 60°C đến 70°C là tối ưu cho tất cả các tỷ lệ khảo sát, tại khoảng nhiệt độ này, hàm lượng phần gel của các mẫu đạt tới giá trị bão hòa. Tuy nhiên, ở nhiệt độ 70°C, khả năng gel hóa của keo PU ở mọi tỷ lệ thành phần đều diễn ra rất nhanh, gây khó khăn quá trình gia công. Do đó lựa chọn nhiệt độ 60°C là nhiệt độ thích hợp cho việc chế tạo mẫu keo.
- Tỷ lệ NCO/OH = 2,5 tương ứng với mẫu PU25 là tỷ lệ tối ưu cho giá trị độ bền kéo và độ bền bám dính keo cao nhất.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được thực hiện trong khuôn khổ đề tài cấp Bộ Khoa học và Công nghệ “Nghiên cứu xây dựng quy trình kết bao và chế tạo đơn nguyên màng lọc sợi rỗng ứng dụng trong xử lý nước thải sinh hoạt” do Trung tâm Công nghệ vật liệu chủ trì.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Wan CF, Yang T, Lipscomb GG, Stookey DJ, Chung T-S (2021). "Design and fabrication of hollow fiber membrane modules". *Hollow Fiber Membranes*, 2. 225-252.
- [2] Günther J, Schmitz P, Albasi C, Lafforgue C (2010). "A numerical approach to study the impact of packing density on fluid flow distribution in hollow fiber module", *Journal of membrane science*; 348(1-2):277-286
- [3] Sidek N, Bakar IAA, Azman AA, Rahman ASA, Austin WA, editors (2017). "Strength characteristic of polyurethane with variation of polyol to isocyanate mix ratio: A numerical analysis". 2017 IEEE 2nd International Conference on Automatic Control and Intelligent Systems (I2CACIS).
- [4] Ako M, Kennedy JP (1989). "Polyisobutylene - based urethane foams. II. Synthesis and properties of novel polyisobutylene - based flexible polyurethane foams". *Journal of applied polymer science*, 37(5):1351-61.

Thông tin liên hệ: **Chu Xuân Quang**

Điện thoại: 0912417741; Email: cxquang@most.gov.vn

Trung tâm Công nghệ vật liệu - Viện Ứng dụng công nghệ.

