

# NGHIÊN CỨU PHẢN ỨNG KHÂU MẠCH QUANG HÓA CỦA MỘT SỐ HỆ KHÂU MẠCH QUANG TRÊN CƠ SỞ GLYXYDYL ETE CỦA NHỰA O-CREZOLFOMANDEHYT

## I - ẢNH HƯỞNG CỦA TỶ LỆ CHẤT KHƠI MÀO QUANG CATION TAS ĐẾN PHẢN ỨNG KHÂU MẠCH QUANG HÓA CỦA HỆ CG-BCDE-TAS

Đến Tòa soạn 5-5-2008

LÊ XUÂN HIỀN, ĐỖ THỊ NGỌC MINH, NGUYỄN THỊ VIỆT TRIỀU

Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

### ABSTRACT

*The influence of the content of cationic photoinitiator-triarylsulfonium salt (TAS) on the photocrosslinking of the systems containing glyxydyl ete of o-crezolfomaldehyde resine (CG), bis-cycloaliphatic diepoxy monome (BCDE) with the mass ratio CG/BCDE = 1/1 has been studied. The study of the photopolymerization of the epoxy group in the 20  $\mu\text{m}$  thickness film of the system by IR - Spectroscopy in the presence of TAS in the range from 1% to 7% of the total mass of the CG and BCDE showed the fastest conversion rate of the TAS and epoxy groups at the content of TAS 5%, leading to the final conversion of TAS, epoxy groups of BCDE and the total epoxy groups of CG and BCDE 99%, 98% and 82% respectively after exposure under 250  $\text{mW/cm}^2$  intensity UV - lamp.*

### I - MỞ ĐẦU

Do có nhiều ưu điểm nổi bật, việc chế tạo các lớp phủ bảo vệ, trang trí bằng phương pháp quang hóa đang có tốc độ phát triển nhanh và ứng dụng trong nhiều lĩnh vực kỹ thuật, đời sống [1, 2]. Trong đó, khâu mạch quang hóa các hợp chất chứa nhóm epoxy có hiệu quả cao, tạo màng đóng rắn chất lượng tốt đang thu hút sự quan tâm chú ý của nhiều nhà nghiên cứu [3, 4].

Nhựa epoxy novolac sau khi đóng rắn có nhiều tính năng quý, có độ bền hóa chất, bền nhiệt cao [5]. Tuy nhiên, các kết quả nghiên cứu khâu mạch quang hóa nhựa epoxy novolac và tính chất của sản phẩm còn ít được công bố.

Phản ứng khâu mạch quang hóa của hệ khâu mạch quang trên cơ sở nhựa và monome chứa nhóm epoxy, chất khơi mào quang cation chịu

ảnh hưởng của nhiều yếu tố như bản chất và tỷ lệ các hợp phần, chiều dày màng, cường độ bức xạ... [1 - 4, 6 - 11]. Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng chất khơi mào quang cation TAS đến quá trình khâu mạch của hệ khâu mạch quang trên cơ sở glyxydyl ete của nhựa o-crezolfomandehyt, bis-cycloaliphatic diepoxy monome và chất khơi mào quang cation - muối triarylsunfoni.

### II - THỰC NGHIỆM

#### 1. Nguyên liệu và hóa chất

- Glyxydyl ete của nhựa o-crezolfomandehyt (CG) của hãng Sigma-Aldrich, Đức, hàm lượng nhóm epoxy 2,7 mol/kg.

- Monome bis-cycloaliphatic diepoxy (BCDE) - loại Cyracure 6105 của hãng UCB, có hàm

lượng nhóm epoxy = 7,9 mol/kg.

- Chất khơi mào quang cation: muối triarylsunfoni (TAS) - loại Cyracure UVI - 6974 của hãng Ciba.

- Clorofom - loại P của Ba Lan.

## 2. Tạo hệ khâu mạch quang

Hệ khâu mạch quang được tạo bằng cách trộn đều các tổ hợp nhựa CG với monome BCDE và chất khơi mào quang cation TAS theo tỷ lệ trọng lượng CG/BCDE = 50/50, chứa từ 1 - 7% TAS so với tổng trọng lượng của CG và BCDE.

## 3. Khâu mạch quang

Mẫu khâu mạch quang được tạo màng có độ dày 20  $\mu\text{m}$  trên viên KBr, được chiếu dưới đèn tử ngoại cường độ 250  $\text{mW}/\text{cm}^2$  trên máy FUSION UV model F 300S (Mỹ) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới (Viện KTND), Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam (Viện KH&CNVN).

## 4. Phân tích hồng ngoại

Phân tích hồng ngoại được thực hiện trên máy FT-IR NEXUS 670 NICOLET (Mỹ) tại Viện KTND, Viện KH&CNVN. Biến đổi các nhóm định chức của hệ khâu mạch quang trong thời gian chiếu tia tử ngoại được xác định dựa vào sự thay đổi cường độ hấp thụ đặc trưng của chúng trên phổ hồng ngoại. Các biến đổi này còn được xác định định lượng theo phương pháp nội chuẩn dựa vào hấp thụ đặc trưng của dao động hóa trị của liên kết đôi trong vòng thơm tại 1506  $\text{cm}^{-1}$ , không thay đổi trong quá trình chiếu tia tử ngoại.

## III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Nghiên cứu phổ hồng ngoại của màng trong quá trình chiếu tia tử ngoại cho thấy các hấp thụ đặc trưng cho liên kết C-H no trong dải 2847 - 2935  $\text{cm}^{-1}$ , 1470 - 1434  $\text{cm}^{-1}$ , 1393 - 1300  $\text{cm}^{-1}$  và hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết đôi trong vòng thơm tại 1506  $\text{cm}^{-1}$  cũng như cường độ của chúng không thay đổi. Cường độ các hấp thụ có số sóng 3475  $\text{cm}^{-1}$  và 1084  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho nhóm hydroxyl và nhóm ete tăng lên. Các hấp thụ có số sóng 914, 790, 1798  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho tổng lượng nhóm epoxy của

CG và BCDE, nhóm epoxy của BCDE và TAS giảm rất mạnh. Vì vậy, sự thay đổi cường độ của các hấp thụ này đã được khảo sát bằng phương pháp nội chuẩn theo cường độ hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết đôi trong vòng thơm tại 1506  $\text{cm}^{-1}$ .

Biến đổi hàm lượng TAS trong các hệ có tỷ lệ chất khơi mào khác nhau khi chiếu tia tử ngoại màng dày 20  $\mu\text{m}$  được trình bày trên hình 1.

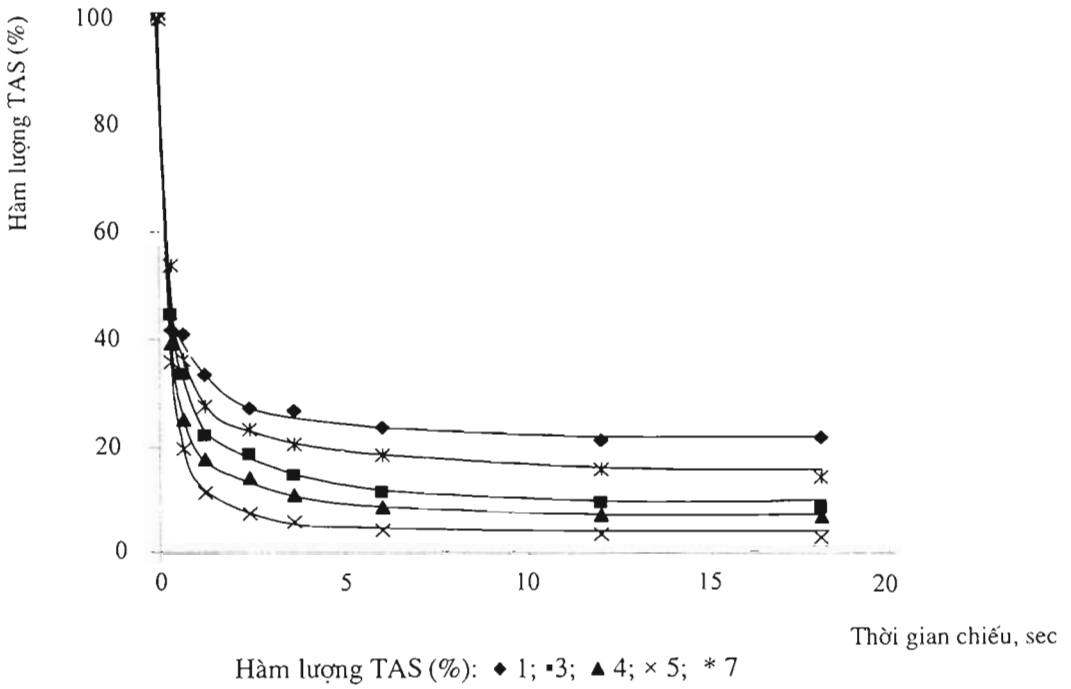
Từ hình 1 có thể thấy khi hàm lượng TAS trong hệ có giá trị 1%, 3%, 4%, 5%, 7% lượng TAS còn lại sau 18 giây chiếu tử ngoại tương ứng 22%, 8%, 6%, 1%, 15% giá trị ban đầu.

Biến đổi tổng lượng nhóm epoxy của nhựa CG và monome BCDE cũng như biến đổi hàm lượng nhóm epoxy của monome BCDE trong các hệ có tỷ lệ chất khơi mào khác nhau khi chiếu tia tử ngoại màng dày 20  $\mu\text{m}$  được trình bày trên hình 2 và 3.

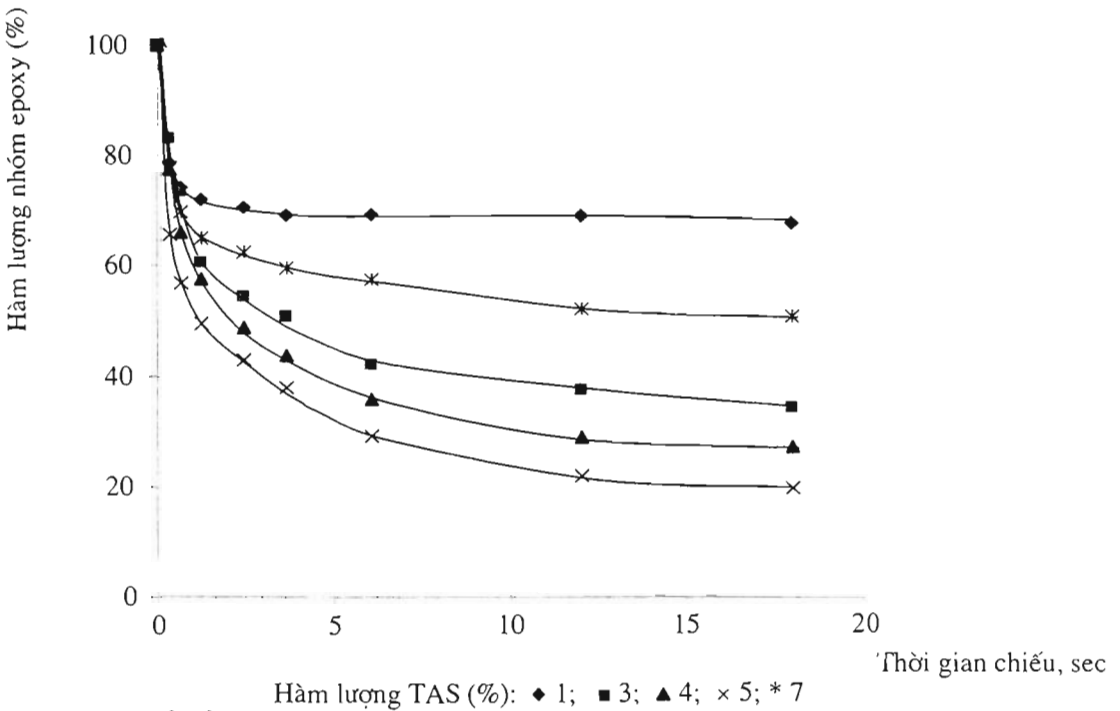
Từ hình 2 có thể thấy khi hàm lượng TAS thay đổi từ 1% đến 7%, tổng lượng nhóm epoxy của nhựa CG và monome BCDE giảm nhanh trong khoảng từ 0,3 - 1,2 giây đầu của phản ứng, đạt các độ chuyển hoá 22%, 38%, 42%, 54%, 30% tương ứng với hàm lượng TAS trong hệ 1%, 3%, 4%, 5%, 7%. Sau đó, chuyển hoá nhóm epoxy chậm dần và hầu như biến đổi không đáng kể, đạt các giá trị 28%, 64%, 72%, 82%, 46% sau 18 giây.

Chuyển hoá nhóm epoxy của BCDE trong quá trình chiếu tia tử ngoại cũng có quy luật tương tự như chuyển hóa tổng lượng nhóm epoxy của nhựa CG và monome BCDE (hình 3), giảm mạnh trong khoảng 1,2 giây đầu của phản ứng với mức chuyển hoá 64%, 76%, 82%, 86%, 66% khi hàm lượng TAS tương ứng 1%, 3%, 4%, 5%, 7%, biến đổi chậm dần và hầu như không thay đổi, đạt các giá trị chuyển hoá 73%, 92%, 94%, 98%, 82% sau 3,6; 6; 12; 18 giây chiếu.

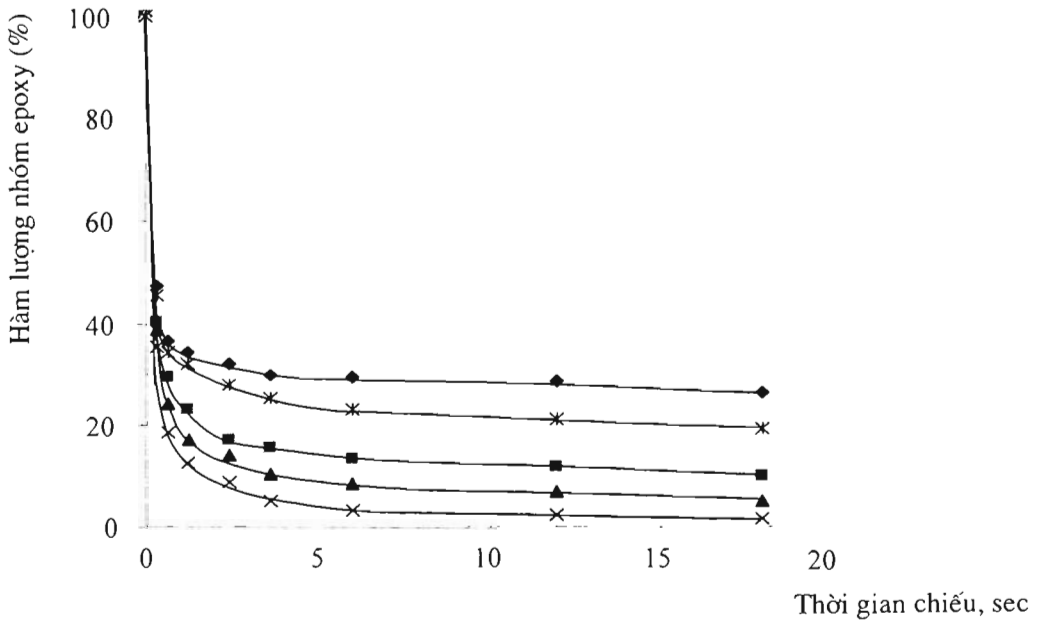
Cùng với biến đổi hàm lượng nhóm epoxy, mật độ quang tại 1084  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho hấp thụ của liên kết ete C-O-C (hình 4) và tại 3475  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho hấp thụ của liên kết O-H (hình 5) tăng lên rõ rệt trong quá trình chiếu tia tử ngoại.



Hình 1: Biến đổi hàm lượng TAS trong quá trình chiếu tia tử ngoại hệ khâu mạch quang CG-BCDE-TAS

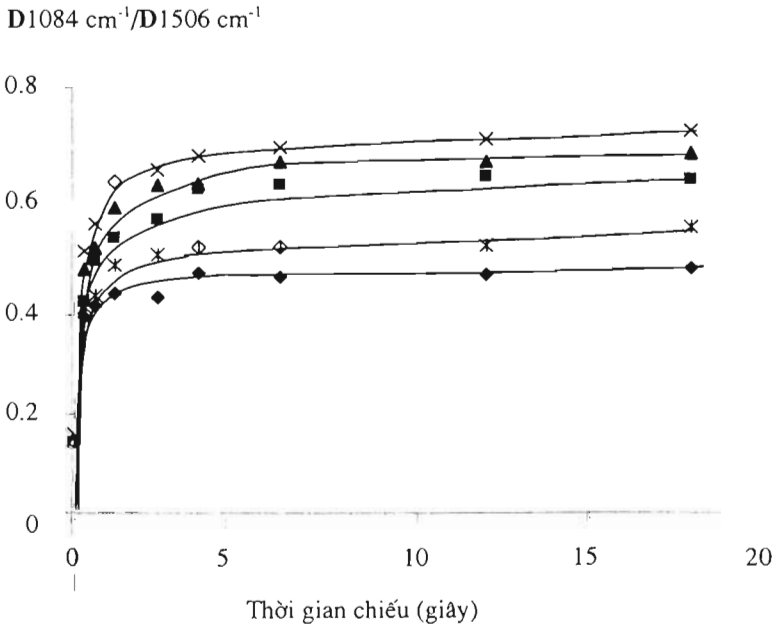


Hình 2: Biến đổi tổng lượng nhóm epoxy của CG và BCDE trong quá trình chiếu tia tử ngoại hệ khâu mạch quang CG-BCDE-TAS



Hàm lượng TAS (%): ♦ 1; ■ 3; ▲ 4; × 5; \* 7

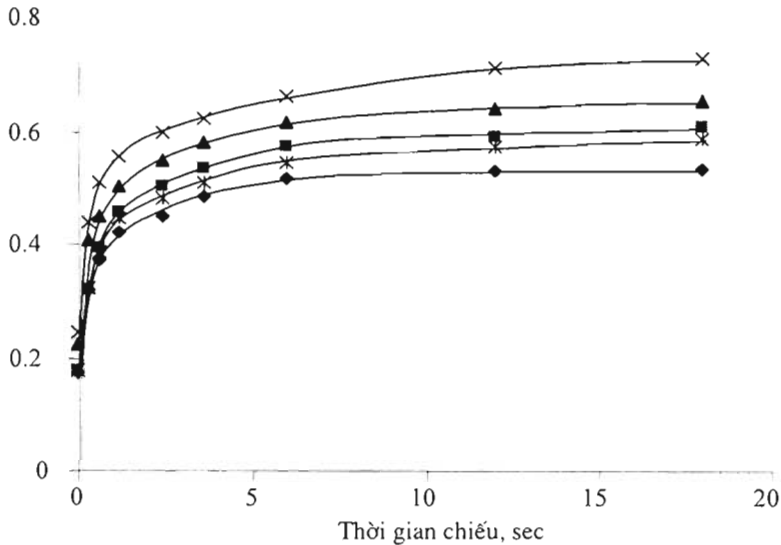
Hình 3: Biến đổi hàm lượng nhóm epoxy của BCDE trong quá trình chiếu tia tử ngoại hệ khâu mạch quang CG-BCDE-TAS



Hàm lượng TAS (%): ♦ 1; ■ 3; ▲ 4; × 5; \* 7

Hình 4: Biến đổi tỉ số  $D1084\text{ cm}^{-1}/D1506\text{ cm}^{-1}$  trên phổ hồng ngoại của hệ khâu mạch quang CG-BCDE-TAS trong quá trình chiếu tia tử ngoại

D3475 cm<sup>-1</sup> / D1506 cm<sup>-1</sup>



Hàm lượng TAS (%): ◆ 1; ■ 3; ▲ 4; × 5; \* 7

Hình 5: Biến đổi tỉ số D3475 cm<sup>-1</sup>/D1506 cm<sup>-1</sup> trên phổ hồng ngoại của hệ khâu mạch quang CG-BCDE-TAS trong quá trình chiếu tia tử ngoại

Những kết quả trình bày trên các hình 1 - 5 cho thấy hệ với hàm lượng TAS 5% có chuyển hóa nhóm epoxy cao, tạo nên nhiều liên kết ete và lượng TAS dư sau khi chiếu tia tử ngoại không nhiều. Kết quả này được giải thích bằng hiệu ứng chắn ánh sáng của các phân tử trong chất khơi mào quang. Hàm lượng chất khơi mào tăng thúc đẩy phản ứng trùng hợp quang do tăng khả năng tạo thành proton để khơi mào phản ứng nhưng đồng thời cũng tăng sự che chắn ánh sáng tử ngoại làm giảm tốc độ phân quang của chất khơi mào. Sự cạnh tranh của hai xu thế này là nguyên nhân làm hệ chứa hàm lượng TAS ban đầu 5% có chuyển hoá TAS, các nhóm epoxy nhanh và nhiều nhất trong quá trình chiếu tia tử ngoại.

#### IV - KẾT LUẬN

Đã khảo sát quá trình khâu mạch quang của màng trên cơ sở nhựa epoxy novolac CG, monome epoxy Cyacure BCDE, chất khơi mào quang cation - muối triarylsunfoni TAS với tỷ lệ chất khơi mào khác nhau.

Đã lựa chọn được hệ khâu mạch quang với

tỷ lệ các hợp phần CG/BCDE/TAS = 50/50/5 có tốc độ chuyển hoá TAS, các nhóm epoxy cao và có giá trị chuyển hoá TAS cao nhất, có chuyển hoá nhóm epoxy của BCDE và tổng lượng nhóm epoxy tương ứng 99%, 98% và 82% khi chiếu tia tử ngoại.

**Lời cảm ơn:** Tập thể tác giả chân thành cảm ơn chương trình nghiên cứu cơ bản trong lĩnh vực Khoa học Tự nhiên đã hỗ trợ kinh phí để hoàn thành công trình này.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Christian Decker. Radiation Curing: Science and Technology, New York (1992).
2. Christian Decker. Effect of UV Radiation on Polymer, 579 - 608 (1993).
3. J. V. Crivello, K. Dietliker. Photoinitiators for Free Radical, Cationic and Anionic Photopolymerization, John Wiley & Sons, 53 (1998).
4. James V. Crivello. Nuclear Instruments and Methods in physics research B, 151, 8 - 21 (1999).

5. Anthony Kelly, Carl Zweben, *Comprehensive composite materials*, Vol. II, 3 - 18, ELSEVIER (2000).
6. Lê Xuân Hiền, Nguyễn Thiên Vương, Phạm Thị Hồng, Nguyễn Thị Việt Triều, Thái Doãn Tĩnh, Cù Thị Vân Anh, *Tạp chí Hóa học*, 42(2), 303 - 307 (2004).
7. Lê Xuân Hiền, Vũ Minh Hoàng, Nguyễn Thị Việt Triều. *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, 43(2B), 131 - 136 (2005).
8. Lê Xuân Hiền, Nguyễn Thị Thanh Phong, Đỗ Thu Hiền, Nguyễn Thị Việt Triều. *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, 43 (2B), 137 - 142 (2005).
9. N. B. Colthup, L. H. Daly and S. E. Wiberley. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic, New York (1975).
10. C. Decker, H. Le Xuan, T. Nguyen Thi Viet. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 33, 2759 - 2772 (1995).
11. Christian Decker. *Polym. Int*, 51, 1141 - 1150 (2002).