

NGHIÊN CỨU KHÂU MẠCH QUANG HOÁ CỦA HỆ KHÂU MẠCH QUANG TRÊN CƠ SỞ NHỰA EPOXY BIẾN TÍNH DẦU TRẦU

V. NGHIÊN CỨU KHÂU MẠCH QUANG HOÁ CỦA HỆ KHÂU MẠCH QUANG ETT 39-HDDA-I.184-TAS

Đến Tòa soạn 6-4-2007

LÊ XUÂN HIỀN, VŨ MINH HOÀNG, NGUYỄN THỊ VIỆT TRIỀU

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

SUMMARY

The photocrosslinking of the coating on the base of epoxy resin modified by Tung oil (ETT39), Hexanediol diacrylate (HDDA), photoinitiators of radical and cationic polymerization I.184 and TAS with mass ratio ETT39/HDDA/I.184/TAS = 50/50/3/1 ÷ 5 have been studied. The fastest rate of the photopolymerization of the both acrylat, epoxy groups and their highest value of final conversion observed containing. When the content of TAS was 5% of the total contents of ETT39 and HDDA leading to the formation of a UV-cured coating with good physico mechanical properties.

I - MỞ ĐẦU

Do trong phân tử có cả liên kết đôi và nhóm epoxy, nhựa epoxy biến tính dầu trầu có thể tham gia phản ứng khâu mạch bằng các phản ứng đặc trưng cho hai nhóm định chức nói trên [1 - 4]. Bài báo này tiếp tục trình bày một số kết quả nghiên cứu khâu mạch quang hoá theo phương pháp kết hợp đồng thời trùng hợp gốc và cation của hệ khâu mạch quang trên cơ sở nhựa epoxi biến tính dầu trầu (ETT 39), monome Hexandiol diacrylat (HDDA), chất khơi mào quang Irgacure 184 (I-184) và muối triarylsulfoni (TAS).

II - THỰC NGHIỆM

1. Nguyên liệu và hoá chất

- Nhựa epoxi biến tính dầu trầu loại ETT39 được điều chế tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới có hàm lượng dầu trầu trong nhựa 39%, hàm lượng nhóm epoxi = 2,4 mol/kg.

- Monome Hexandiol diacrylat (HDDA), UCB chemical, Bỉ.

- Chất khơi mào quang dạng gốc Irgacure 184 (I-184) của hãng Ciba.

- Chất khơi mào quang-muối triarylsulfoni (TAS) Cyacure UVI - 6974 của hãng Ciba.

- Clorofom (CHCl_3) tinh khiết hoá học của Ba Lan.

2. Tạo hệ khâu mạch quang

Hệ khâu mạch quang được tạo bằng cách trộn đều các hợp phần nhựa ETT 39 với monome HDDA theo tỷ lệ trọng lượng ETT 39/HDDA = 50 / 50, chất khơi mào quang I-184 3% so với tổng trọng lượng của ETT 39 và HDDA, chất khơi mào quang TAS được sử dụng với các tỉ lệ : 1; 3; 5% so với tổng trọng lượng của ETT 39 và HDDA.

3. Khâu mạch quang

Mẫu khâu mạch quang I trong màng có độ dày 20µm trên viên KBr hoặc 30 µm trên kính, trên

thép CT3, được chiếu dưới đèn tử ngoại cường độ 250 mW/cm^2 trên máy FUSION UV model F 300S (Mỹ) tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới (Viện KTNĐ), Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam (Viện KH&CNVN).

4. Các phương pháp phân tích, thử nghiệm

- Phân tích hồng ngoại:

Phân tích hồng ngoại được thực hiện trên máy FT-IR NEXUS 670 NICOLET (Mỹ) tại Viện KTNĐ, Viện KH&CNVN.

- Phương pháp xác định phân gel và độ trương: Đã được trình bày trong các công trình đã công bố [5,6].

- Các tính năng cơ lý:

+ Độ cứng tương đối được xác định trên máy PENDULUM DAMPING TESTER, MODEL 299/300 (CHLB Đức) theo tiêu chuẩn PEROZ (NET- 3-16)

tại, Viện KTNĐ, Viện KH&CNVN.

+ Độ bền va đập được xác định trên dụng cụ IMPAC TESTER model 304 (CHLB Đức) theo tiêu chuẩn ISO 304 tại Viện KTNĐ, Viện KH&CNVN.

+ Độ bền ép giãn được xác định trên máy LACQUER and PAINT TESTING MACHINE, model 200 (CHLB Đức) theo tiêu chuẩn ISO

1521 tại Viện KTNĐ, Viện KH&CNVN.

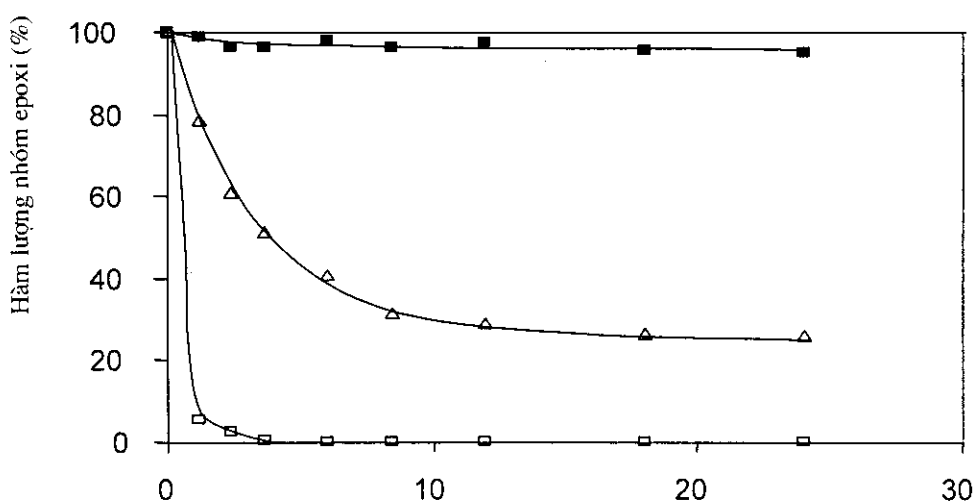
III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Quá trình khâu mạch quang của hệ nghiên cứu được khảo sát dựa vào biến đổi nhóm định chức, biến đổi phân gel, độ trương cũng như một số tính năng cơ lý của màng trong quá trình chiếu tia tử ngoại.

1. Biến đổi các nhóm định chức

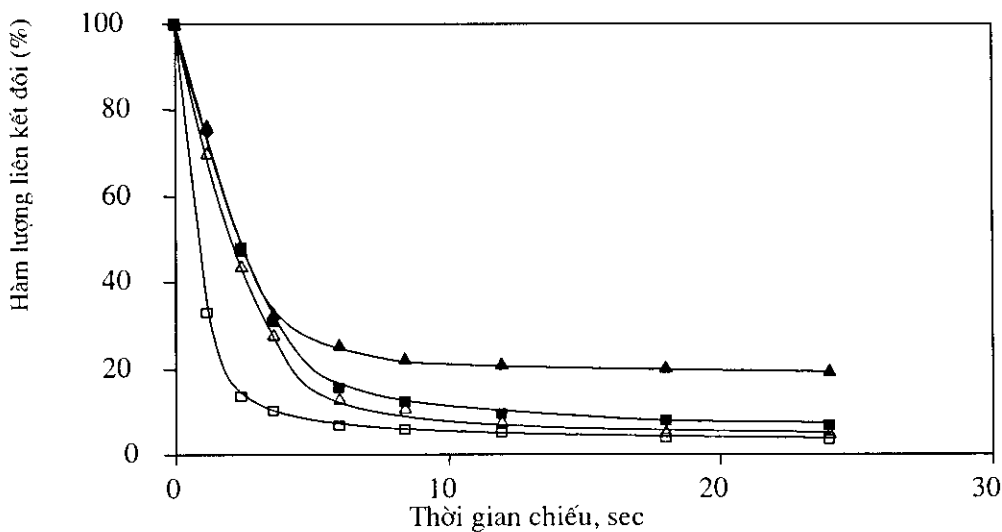
Nghiên cứu phổ hồng ngoại có thể thấy cường độ của hấp thụ đặc trưng cho nhóm epoxi của ETT 39 tại 914 cm^{-1} và liên kết đôi của nhóm acrylat trong HDDA tại 1634 cm^{-1} , 1410 cm^{-1} , 811 cm^{-1} giảm mạnh. Trong khi đó cường độ hấp thụ đặc trưng cho dao động hoá trị của nhóm $\text{C} = \text{O}$ ở 1730 cm^{-1} hoặc vòng benzen ở 1510 cm^{-1} không thay đổi [7, 8].

Dùng phương pháp nội chuẩn theo cường độ hấp thụ của nhóm $\text{C} = \text{O}$ ở 1730 cm^{-1} đã xác định được sự biến đổi định lượng nhóm epoxi của ETT 39 và liên kết đôi của monome acrylat theo sự biến đổi cường độ hấp thụ đặc trưng ở 914 cm^{-1} ; 811 cm^{-1} . Biến đổi hàm lượng nhóm epoxi của ETT 39 và liên kết đôi acrylat của HDDA với tỉ lệ chất khơi mào khác nhau khi chiếu tia tử ngoại lên màng dày $20 \mu\text{m}$ được trình bày trên hình 1 và 2.



Hình 1: Biến đổi hàm lượng nhóm epoxi của ETT 39 trong màng khi chiếu tia tử ngoại

□: 3%I.184+1%TAS; □: 3%I.184+3%TAS; □: 3%I.184+5%TAS



Hình 2: Biến đổi hàm lượng liên kết đôi acrylat của HDDA trong màng khi chiếu tia tử ngoại

□: 3% I.184; □: 3% I.184 + 1% TAS; □: 3% I.184 + 3% TAS; □: 3% I.184 + 5% TAS

Từ hình 1 và 2 có thể thấy hệ có hàm lượng chất khơi mào quang I-184 3% và TAS 5% có tốc độ chuyển hoá và giá trị chuyển hoá cuối cùng cao nhất đối với cả nhóm epoxi và liên kết đôi acrylat. Với hàm lượng I-184 trong hệ 3%, khi hàm lượng TAS 1%, 3%, 5% chuyển hoá của nhóm epoxi trong ETT 39 đạt 5%, 74%, 100% sau 18, 12, 3,6 giây chiếu. Chuyển hoá của liên kết đôi acrylat cũng biến đổi mạnh sau 2,4 giây đầu của phản ứng và đạt 52%, 53%, 56%, 85% khi hàm lượng chất khơi mào tương ứng 3% I.184; 3% I.184 + 1% TAS; 3% I.184 + 3% TAS; 3% I.184 + 5% TAS, sau đó biến đổi chậm dần và hầu như không thay đổi, đạt các giá trị chuyển hoá 80%, 93%, 95%, 97% sau 8,4; 18; 12; 8,4 giây chiếu.

Hệ khâu mạch quang ETT 39/HDDA/I-184/TAS = 50/50/3/5 được chọn là hệ tối ưu cho các khảo sát tiếp theo.

2. Biến đổi phân gel và độ trương

Từ hình 3 có thể thấy phân gel tăng dần, sau 6 giây đạt 78%, sau đó biến đổi chậm, đạt 91% sau 24 giây. Sau 1,2 giây chiếu độ trương có giá trị 1500%, sau 6 giây chiếu độ trương giảm đến gần 600% và đạt 450% sau 24 giây chiếu. Rõ ràng sau 6 giây chiếu nhóm epoxi và liên kết

đôi đã chuyển hoá tạo polyme mạng lưới không gian ba chiều tương đối chặt chẽ. Màng nhựa ban đầu lỏng, dính. Sau 6 giây chiếu đã trở nên rắn, đàn hồi và hầu như không tan.

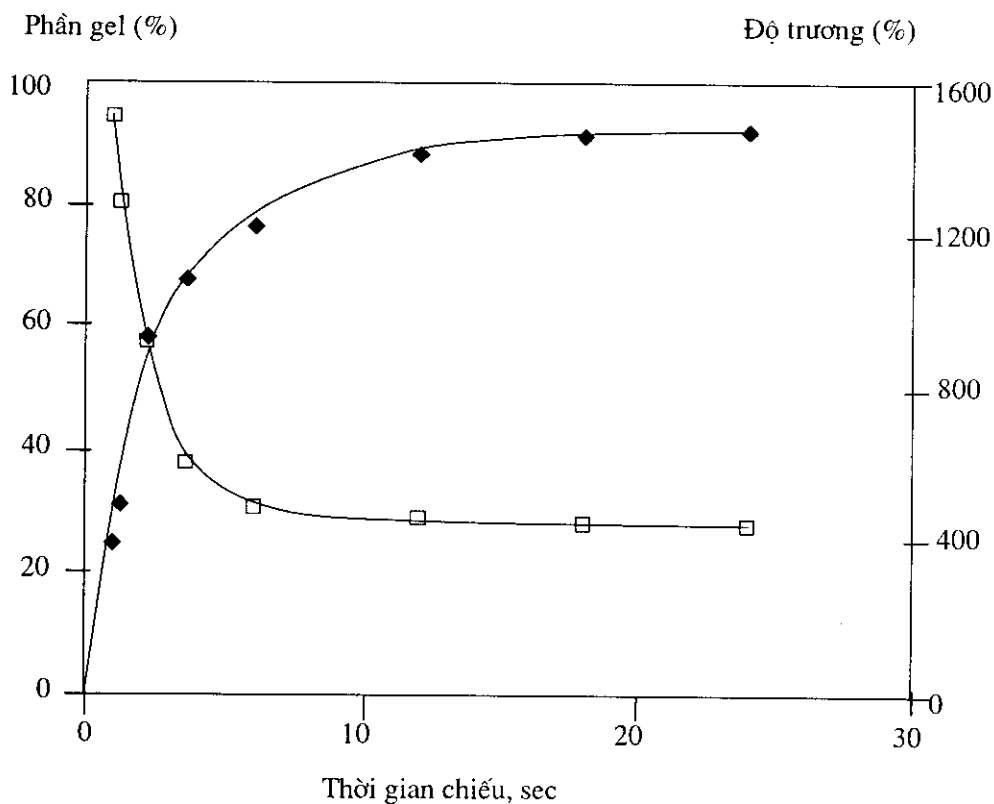
Hệ ETT 39/ HDDA/ I.184/ TAS = 50/ 50/ 3/ 5 sau 3,6 và 8,4 giây chiếu tia tử ngoại và để phản ứng tiếp tục trong tối 10 ngày có hàm lượng phân gel đạt tương ứng 78% và 86%, độ trương đạt 530% và 480%.

3. Độ cứng tương đối

Kết quả khảo sát biến đổi độ cứng tương đối của hệ khâu mạch quang ETT 39/ HDDA/ I-184/ TAS = 50/50/3/5 được trình bày trên hình 4.

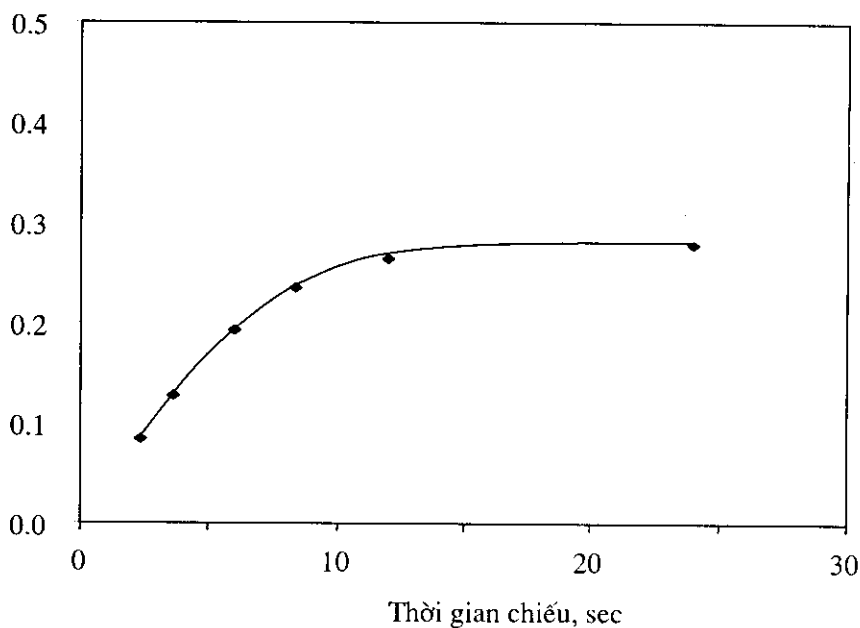
Hệ khâu mạch quang trên cơ sở nhựa ETT 39 và HDDA có độ cứng tương đối không cao sau khi đóng rắn. Độ cứng tương đối tăng đều trong 12 giây đầu chiếu tia tử ngoại. Sau 1,2 giây đạt giá trị 0,08, sau 12 giây đạt 0,24, sau đó tăng chậm dần, đạt 0,3 sau 24 giây chiếu.

Kết quả biến đổi độ cứng tương đối của hệ ETT 39/HDDA/I.184/TAS = 50/50/3/5 sau 3,6 và 8,4 giây chiếu tia tử ngoại và để phản ứng tiếp tục trong tối được trình bày trên hình 5.

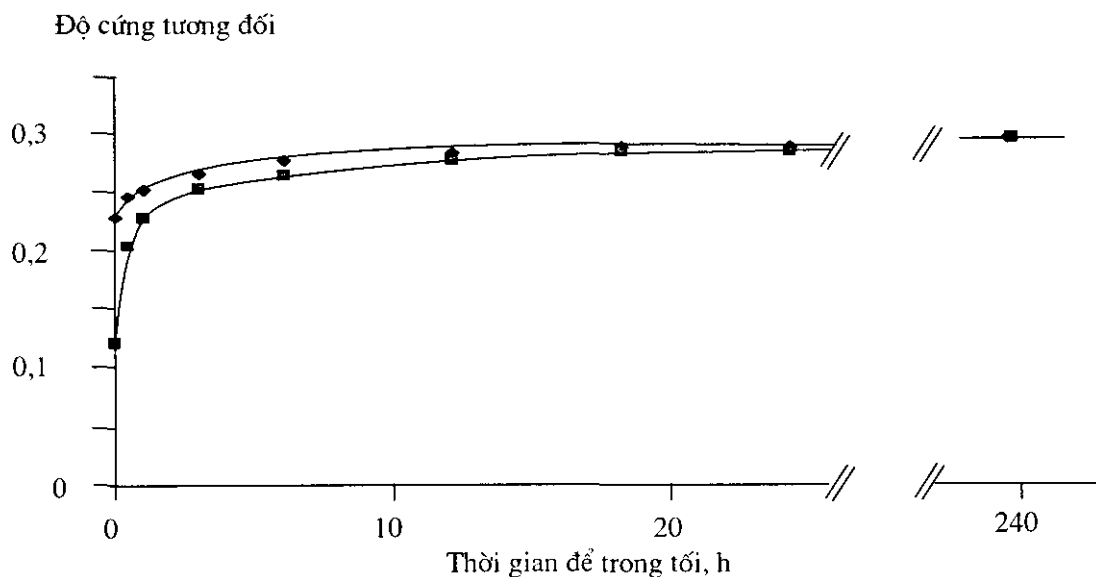


Hình 3: Biến đổi phân gel và độ trương của màng trong quá trình chiếu tia tử ngoại

Độ cứng tương đối



Hình 4: Biến đổi độ cứng tương đối của hệ trong quá trình chiếu tia tử ngoại



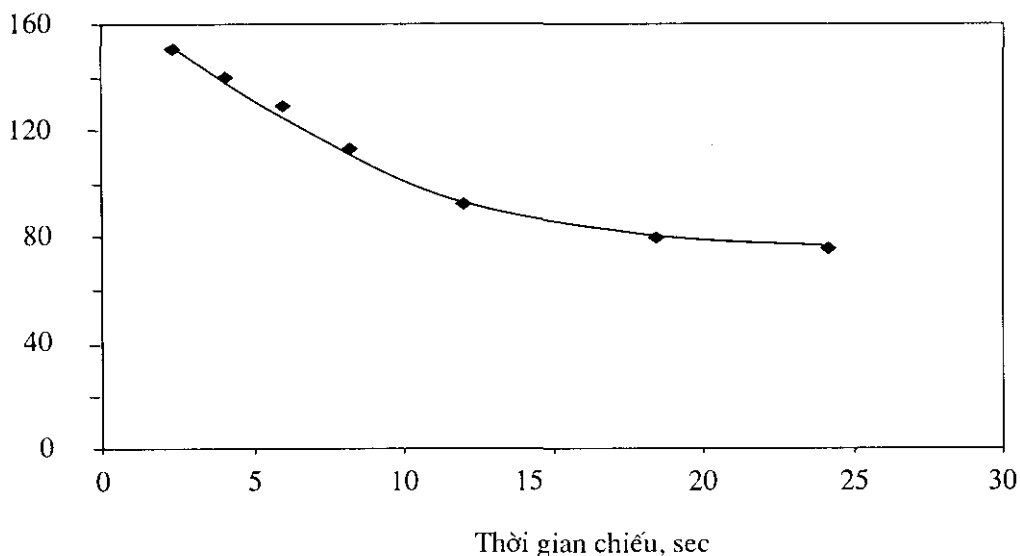
Hình 5: Biến đổi độ cứng tương đối của hệ ETT 39/HDDA/I.184/TAS sau 3,6 và 8,4 giây chiếu tia tử ngoại. Thời gian chiếu (giây): □ 3,6; ○ 8,4

Trên hình 5 có thể thấy sau 3,6 và 8,4 giây chiếu, để trong tối 1 giờ độ cứng tương đối đạt giá trị tương ứng 0,21 và 0,25. Sau đó độ cứng tương đối tăng chậm và gần như không thay đổi, đạt giá trị 0,27 và 0,28 sau 18 giờ và 0,3 sau 10 ngày.

4. Độ bền va đập

Kết quả nghiên cứu biến đổi độ bền va đập của hệ khâu mạch quang ETT 39/HDDA/I.184/TAS = 50/50/3/5 được trình bày trên hình 6.

Độ bền va đập (kg.cm)



Hình 6: Biến đổi độ bền va đập của hệ trong quá trình chiếu tia tử ngoại

Trên hình 6 ta thấy độ bền va đập của mẫu có giá trị tương đối cao, đạt 150 kg.cm sau 2,4 giây chiếu và giảm dần đến 75 kg.cm sau 24 giây chiếu.

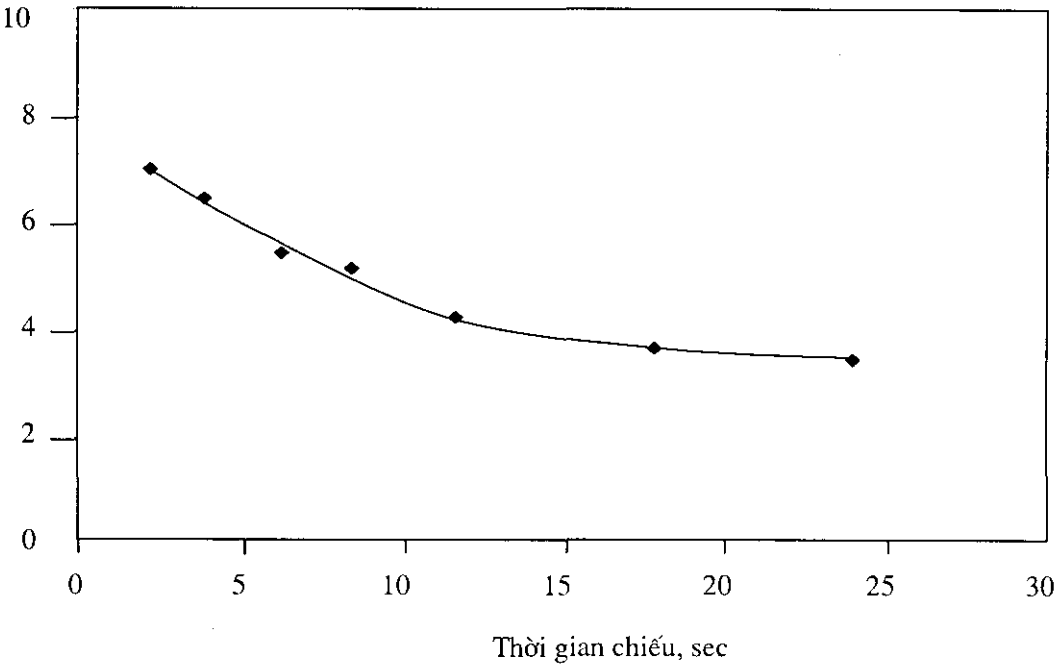
Kết quả biến đổi độ bền va đập của hệ ETT 39/HDDA/I.184/TAS = 50/50/3/5 sau 3,6 và 8,4 giây chiếu tia tử ngoại và để phản ứng tiếp tục trong tối được trình bày trên bảng sau.

Thời gian chiếu mẫu (giây)	Độ bền va đập (kg.cm)		
	Sau khi chiếu	Sau 1 ngày	Sau 10 ngày
3,6	145	145	145
8,4	120	120	120

5. Độ bền ép giãn

Kết quả khảo sát biến đổi độ bền ép giãn của hệ khâu mạch quang ETT 39/HDDA/I.184/TAS = 50/50/3/5 được trình bày trên hình 7.

Độ bền ép giãn, mm



Hình 7: Biến đổi độ bền ép giãn của hệ trong quá trình chiếu tia tử ngoại

Độ bền ép giãn cũng có biến đổi tương tự như độ bền va đập. Mẫu sau khi khâu mạch có giá trị độ bền ép giãn 7 mm sau 2,4 giây chiếu và giảm dần đạt 3,4 mm sau 24 giây chiếu.

Kết quả biến đổi độ bền ép giãn của hệ ETT 39/HDDA/I.184/TAS = 50/50/3/5 sau 3,6 và 8,4 giây chiếu tia tử ngoại và để phản ứng tiếp tục trong tối được trình bày trên bảng sau.

Thời gian chiếu mẫu, sec	Độ bền ép giãn, mm		
	Sau khi chiếu	Sau 1 ngày	Sau 10 ngày
3,6	6,6	6,6	6,6
8,4	5,4	5,4	5,4

6. Độ bám dính

Độ bám dính của hệ khâu mạch quang ETT 39/HDDA/I.184/TAS = 50/50/3/5 được xác định theo phương pháp kẻ vạch, sau 2,4 giây chiếu đạt 100%, sau 24 giây chiếu đạt 100%.

Độ bám dính của hệ ETT 39/HDDA/I-184/TAS = 50/50/3/5 sau 3,6 và 8,4 giây chiếu tia tử ngoại và để phản ứng tiếp tục trong tối sau 10 ngày vẫn đạt 100%.

IV - KẾT LUẬN

1. Đã khảo sát quá trình khâu mạch quang của màng trên cơ sở nhựa epoxi biến tính dầu trẩu ETT 39, monome Hexandiol diacrylat (HDDA), 3% chất khơi mào quang Igracure 184 và muối triarylsulfoni (TAS) với hàm lượng từ 1-5% và chọn được hệ có tốc độ chuyển hóa nhóm epoxy, acrylat cao nhất: ETT 39/HDDA/I-184/TAS = 50/50/3/5.

2. Màng của hệ lựa chọn sau khi chiếu 12 giây có phân gel đạt 90%, độ trương của màng giảm còn xấp xỉ 450%. Sau 8,4 giây chiếu đạt độ cứng tương đối 0,25, độ bền ép giãn 5 mm, độ bền va đập 110 kg.cm, độ bám dính 100%.

3. Với sự có mặt của chất khơi mào quang TAS, hệ khâu mạch quang có khả năng tạo mạng lưới không gian ba chiều nhanh và chặt chẽ hơn đồng thời có thể tiếp tục phản ứng ngay cả trong tối. Sau 3,6 giây chiếu tử ngoại và để trong tối 10 ngày đạt độ cứng tương đối 0,3; độ bền va đập 145 kg.cm; độ bền ép giãn 6,6; độ bám dính 100%.

4. Màng khâu mạch quang với các tính năng đạt được có thể sử dụng làm lớp phủ bảo vệ, trang trí có chất lượng cao trong một số lĩnh vực.

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. Lê Xuân Hiền, Nguyễn Thị Việt Triều, Phạm Thị Hồng, Nguyễn Thiên Vương. Tạp chí Khoa học và Công nghệ XXX VIII (3B), 70 - 75 (2000).
2. Lê Xuân Hiền, Nguyễn Thị Việt Triều, Phạm Thị Hồng, Nguyễn Thiên Vương. Tạp chí Khoa học và Công nghệ XXX VIII (3B), 76 - 80 (2000).
3. Lê Xuân Hiền, Nguyễn Thị Việt Triều, Phạm Thị Hồng, Nguyễn Thiên Vương, Vũ Minh Hoàng, Cù Thị Vân Anh. Hội nghị Hoá học toàn quốc lần thứ 4, Hà Nội, 20/10/2003, 254 (2003).
4. Lê Xuân Hiền, Vũ Minh Hoàng, Nguyễn Thị Việt Triều. Tạp chí Khoa học và Công nghệ, T. 43 (2B), 131 - 136 (2005).
5. H. Le Xuan and C. Decker. J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem., Vol. 31, 766 — 780 (1993).
6. C. Decker, H. Le Xuan and T. Nguyen Thi Viet. J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem., Vol. 33, 2759 - 2772 (1995).
7. N. B. Colthup, L. H. Paly, and S. E. Wiberley. Introduction to infrared and Raman Spectroscopy, Academic, New York (1975).
8. J. I. DiStasio. Epoxy resin technology, NOYES DATA CORPORATION, New Jersey, USA (1982).