

ẢNH HƯỞNG CỦA CÁC CHẤT ỔN ĐỊNH QUANG TINUVIN 1130 VÀ TINUVIN 292 ĐẾN QUÁ TRÌNH LÃO HÓA QUANG CỦA HỆ CAO SU BUTADIEN/CLOBUTYL

Đến Tòa soạn 6-4-2007

NGUYỄN THỊ VIỆT TRIỀU, LÊ LÂM, LÊ XUÂN HIỀN

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

SUMMARY

The photocrosslinking and photodegradation of butadieneclobutyl rubber system have been studied by IR spectra analysis. In the presence of the photostabilisers, the photocrosslinking of butadieneclobutyl rubber system was decreased. The influence of the contents of the UV-absorber Tinuvin 1130, radical scavenger Tinuvin 292 and their combinations on the light deterioration of the rubber system have been evaluated.

I - ĐẶT VẤN ĐỀ

Các công trình trước đây của viện Kỹ thuật Nhiệt đới đã nghiên cứu quá trình khâu mạch quang của hệ cao su butadien/clobutyl có chứa tác nhân khâu lưới trithiol [1, 2]. Trong quá trình sử dụng, dưới tác động của bức xạ, nhiệt độ, độ ẩm..., cao su bị lão hóa và suy giảm các tính chất [1, 2]. Các công trình nghiên cứu đã cho thấy đưa các chất ổn định quang vào cao su butadien đã có tác dụng làm ổn định quang cho loại cao su này [3 - 6]. Các công trình trước đây của viện Kỹ thuật Nhiệt đới đã nghiên cứu quá trình khâu mạch quang của hệ cao su butadien/clobutyl có chứa tác nhân khâu lưới trithiol [7, 8]. Bài báo này trình bày các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của các chất ổn định quang Tinuvin 1130 và Tinuvin 292 đến quá trình lão hoá quang của hệ cao su butadien/clobutyl có chứa trithiol.

II - THỰC NGHIỆM

1. Nguyên liệu và hóa chất

- Cao su butadien loại Kosyn KBR 01 của

hãng Kumho petrochemical.

- Cao su clobutyl 1240 của hãng Bayer.

- Chất khơi mào quang dạng gốc Oxit axylphosphin [2,4,6 Trimethylbenzoyldiphenylphosphin oxit] (Lucirin TPO) của hãng BASF.

- Tác nhân khâu lưới thiol: Trimetylol propane mercapto propionat của hãng Evans Chemetic.

- Chất ổn định quang loại hấp thụ tia tử ngoại: Tinuvin 1130 (T) của hãng Ciba Thụy Sĩ.

- Chất ổn định quang loại thu nhận gốc tự do: Tinuvin 292 (H) của hãng Ciba (Thụy Sĩ).

- Dung môi: Toluen sử dụng loại thương mại của Singapo.

2. Chế độ chiếu sáng

Mẫu cao su butadien/clobutyl có chứa trithiol và chất khơi mào quang TPO được tạo màng với độ dày 20 μm . Mẫu được chiếu dưới hệ thống đèn tử ngoại Model F300 của hãng FUSION UV (Mỹ) tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

3. Thử nghiệm gia tốc

Quá trình thử nghiệm gia tốc nhân tạo của các hệ cao su được tiến hành trong tủ thử nghiệm gia tốc Ultra-Violet/Condensation của Mỹ tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Mẫu được thử nghiệm ở chế độ D, tiêu chuẩn ASTM 4587-91 mỗi chu kỳ 12 giờ, trong đó 8 giờ chiếu ở 60°C và 4 giờ ngưng ở 40°C. Các mẫu cao su được tạo lên tấm BaF₂ để theo dõi biến đổi của nhóm CH₂ trong quá trình thử nghiệm gia tốc bằng phổ hồng ngoại ở vùng hấp thụ 1446 cm⁻¹.

4. Phương pháp phân tích

Biến đổi hàm lượng liên kết đôi của cao su, hàm lượng chất ổn định quang H được xác định bằng cách đo phổ hồng ngoại ở các vùng hấp thụ 1654 cm⁻¹ và 2850 cm⁻¹. Độ cứng tương đối của hệ cao su butadien/clobutyl được xác định theo tài liệu đã công bố [7].

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

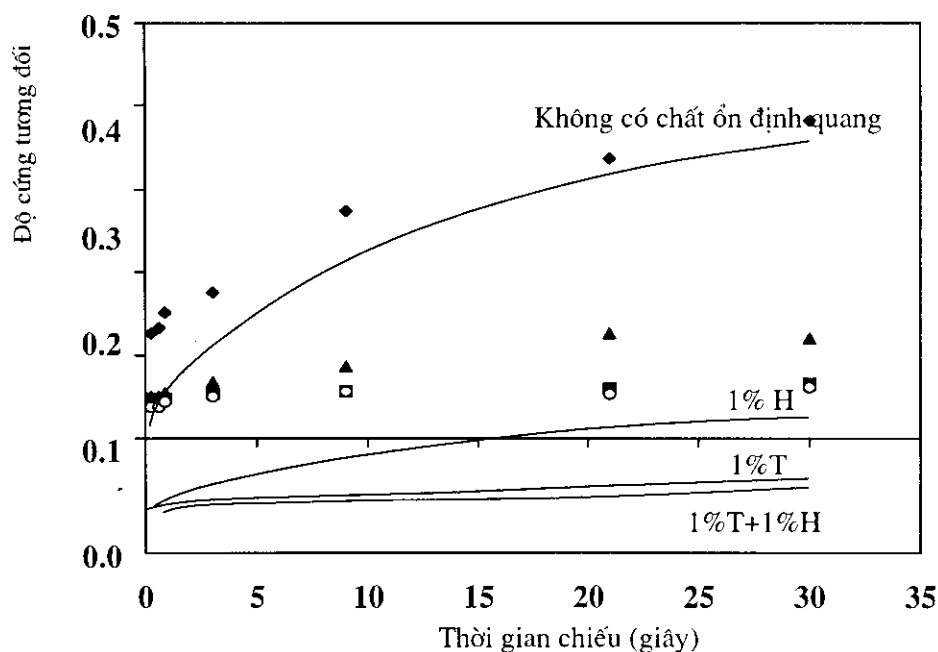
Nồng độ các chất ổn định quang ảnh hưởng đến quá trình khâu mạch quang và lão hóa quang. Đã sử dụng các chất ổn định quang và tổ

hợp của chúng trong màng phủ với hàm lượng so với trọng lượng lớp phủ T/H: 0%T; 1%T; 1%T+0,5%H; 1%T+1%H; 1%T+1,5%H; 1%T+2%H và 1%H.

So sánh quá trình khâu mạch quang của hệ cao su butadien/clobutyl khi không có mặt hoặc có mặt của các chất ổn định quang riêng rẽ và khi kết hợp cả hai loại chất ổn định quang T và H có thể thấy rằng, quá trình khâu mạch của hệ cao su khi không có các chất ổn định quang xảy ra rất nhanh so với khi có các chất ổn định quang (hình 1). Sau 30 giây chiếu sáng, độ cứng tương đối của hệ cao su khi không có chất ổn định quang đạt 0,39; trong khi đó, hệ có chất ổn định quang 1% H hoặc 1% T chỉ đạt 0,13 và 0,065. Khi kết hợp cả hai loại chất ổn định quang T và H, độ cứng tương đối chỉ đạt 0,045.

Như vậy, việc sử dụng các chất ổn định quang làm giảm quá trình khâu mạch quang hệ cao su butadien/clobutyl.

Để đánh giá khả năng chống lão hóa quang của hệ cao su butadien/clobutyl khi có mặt các chất ổn định quang T và H, các mẫu cao su khâu mạch quang hóa có các tỷ lệ chất ổn định quang khác nhau được tiến hành thử nghiệm gia tốc nhân tạo.



Hình 1: Ảnh hưởng của các chất ổn định quang đến độ cứng tương đối của hệ cao su butadien/clobutyl

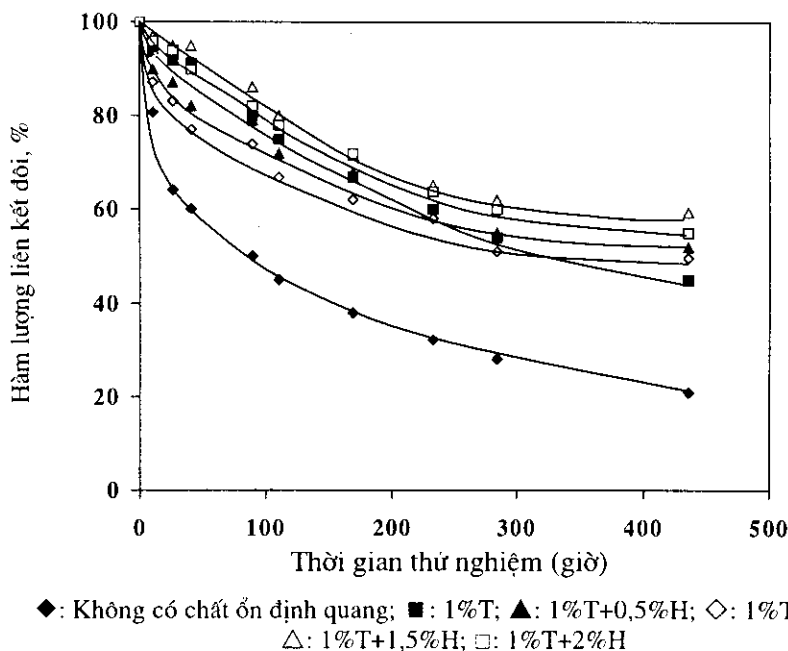
Biến đổi liên kết đôi của cao su butadien có các tỷ lệ chất ổn định quang khác nhau trong quá trình thử nghiệm gia tốc từ ngoại nóng ẩm nhân tạo được trình bày trên hình 2. Ở mẫu cao su không có chất ổn định quang, hàm lượng liên kết đôi giảm nhanh, sau 436 giờ thử nghiệm gia tốc, hàm lượng liên kết đôi giảm xuống chỉ còn 21%. Trong khi đó, hệ có chất ổn định quang T hoặc kết hợp cả hai chất ổn định quang T và H, sự giảm liên kết đôi xảy ra chậm hơn, điều đó khẳng định việc sử dụng các chất ổn định quang mang lại hiệu quả chống lão hoá cho hệ cao su. Trong các hệ cao su nghiên cứu, hệ cao su có tỷ lệ các chất ổn định quang 1% T + 1,5% H sự giảm liên kết đôi xảy ra chậm nhất, sau 436 giờ thử nghiệm gia tốc, hàm lượng liên kết đôi còn 59,4% so với trước khi thử nghiệm gia tốc.

Kết quả trình bày trên hình 3 cho thấy, ở hệ cao su không có chất ổn định quang, hàm lượng nhóm CH_2 giảm nhanh nhất và chỉ còn 19,6% sau 436 giờ thử nghiệm gia tốc. Khi đưa thêm chất ổn định quang T vào hệ cao su hàm lượng nhóm CH_2 giảm chậm hơn rất nhiều. Khi đưa kết hợp cả hai loại chất ổn định quang T và H vào hệ cao su, hàm lượng nhóm CH_2 càng giảm chậm hơn. Hệ cao su có tỷ lệ 1% T + 1,5% H có

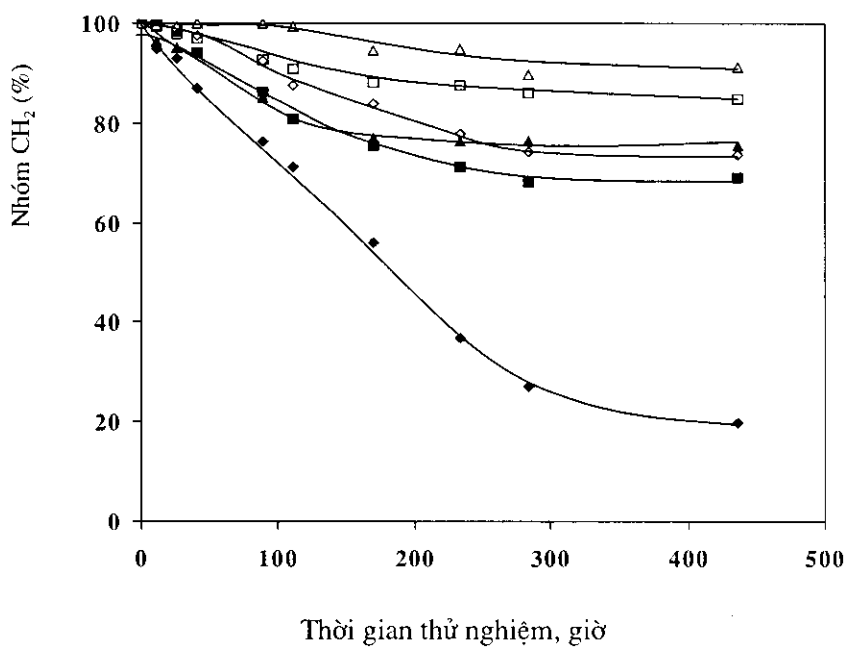
hàm lượng nhóm CH_2 giảm chậm nhất. Sau 436 giờ thử nghiệm gia tốc nhóm CH_2 của hệ cao su này chỉ giảm 8,9%.

Hình 4 trình bày biến đổi chất ổn định quang H khi có mặt và không có mặt của chất ổn định quang T. Với cùng hàm lượng 1% H, ở hệ cao su có thêm 1% T, hàm lượng H giảm chậm hơn. Ở hệ cao su có 1% HALS và hệ cao su có 1% H+1% T, hàm lượng H còn lại lần lượt là 33% và 64% sau 436 giờ thử nghiệm gia tốc. Như vậy, việc phối hợp với chất ổn định quang T làm giảm sự biến đổi hàm lượng H trong hệ cao su trong quá trình thử nghiệm gia tốc. Kết quả ở hình 4 cũng cho thấy, khi sử dụng phối hợp hai loại chất ổn định quang T và H, hàm lượng H trong hệ cao su butadien/clobutyl giảm chậm hơn khi chỉ có một mình H trong quá trình thử nghiệm gia tốc. Ở tỷ lệ 1% T+1,5% H, hàm lượng H trong hệ còn lại lớn nhất, còn 68% sau 436 giờ thử nghiệm gia tốc. Trong khi đó, ở tỷ lệ 1% T+ 2% H sau 436 giờ thử nghiệm gia tốc, hàm lượng H chỉ còn 56%.

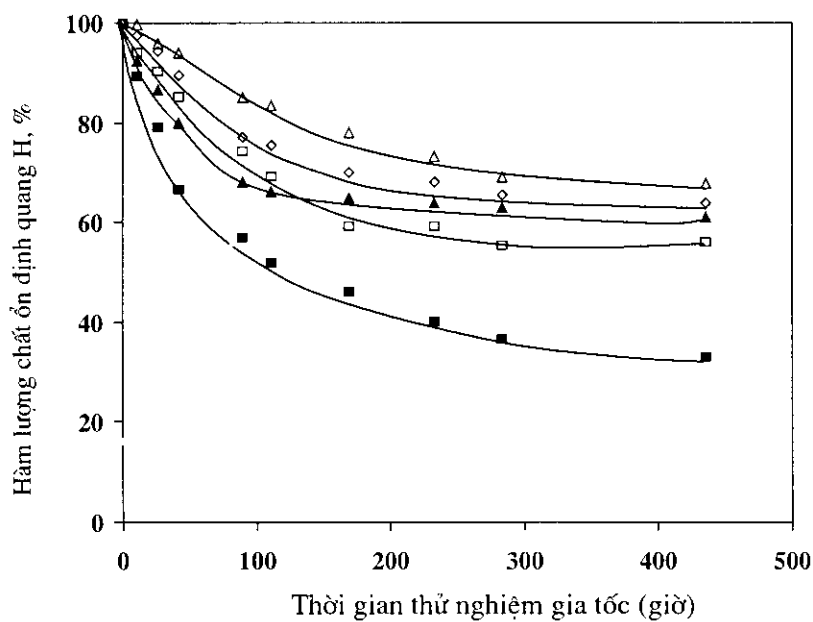
Từ các kết quả thử nghiệm gia tốc cho thấy, tỷ lệ chất ổn định quang 1% T+1,5% H, hệ cao su butadien/clobutyl có khả năng ổn định tốt nhất.



Hình 2: Ảnh hưởng của các chất ổn định quang đến biến đổi liên kết đôi của cao su butadien trong quá trình thử nghiệm gia tốc



Hình 3: Ảnh hưởng của các chất ổn định quang đến biến đổi nhóm CH_2 của cao su butadien trong quá trình thử nghiệm gia tốc



Hình 4: Ảnh hưởng của chất ổn định quang Tinuvin 1130 đến biến đổi hàm lượng HALS trong hệ cao su butadien/clobutyl

IV - KẾT LUẬN

- Các chất ổn định quang Tinuvin 1130 và Tinuvin 292 trong hệ cao su butadien/clobutyl đã làm giảm tốc độ khâu mạch quang của hệ.

- Tỷ lệ chất ổn định quang 1% Tinuvin 1130+1,5% Tinuvin 292 ổn định quang cho hệ cao su butadien/clobutyl tốt nhất. Hàm lượng liên kết đôi của cao su butadien, hàm lượng nhóm CH_2 của hệ còn lại là 59,4%; 91,1% sau 436 giờ thử nghiệm gia tốc.

- Hệ cao su butadien/clobutyl chứa 1% Tinuvin 1130+1,5% Tinuvin 292 có hàm lượng các chất ổn định quang giảm chậm nhất trong quá trình thử nghiệm gia tốc. Sau 436 giờ thử nghiệm gia tốc, hàm lượng Tinuvin 1130 chỉ giảm 10%, hàm lượng Tinuvin 292 giảm 32%.

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 thực hiện công trình nghiên cứu này.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. E. T. Denisor. Polymer Degradation and Stability 34, 325 - 332 (1991).
2. J. Pospíšil, S. Nešpurek. Prog. Polym. Sci. 25, 1261 - 1335 (2000).
3. Julia Lucki. Polymer Photochemistry, Vol. 6, 273 - 291 (1985).
4. Julia Lucki, Song Zhong Jian, Jan F. Rabek and B. Ranby. Polymer Photochemistry, Vol. 7, 27 - 47 (1986).
5. Pan Jiang-Qing. Polymer Degradation and Stability, 32, 219 - 229 (1991).
6. Gum Ju Sun, Hee Jung Jang, Shinyoung Kaangand Kyu Ho Chae. Polymer, Vol. 43, 5855 - 5863 (2002).
7. Nguyễn Thị Việt Triều, Lê Thị Lan Oanh, Lê Xuân Hiên. Tạp chí Hoá học, T. 44(5), 541 - 545 (2006).
8. Nguyễn Thị Việt Triều, Phạm Thị Hường, Lê Xuân Hiên. Tạp chí Khoa học và Công nghệ, T. 44(6), 85 - 90 (2006).