

NGHIÊN CỨU PHẢN ỨNG TRÙNG HỢP CATION KHƠI MÀO BẰNG TIA TỬ NGOẠI CỦA MỘT SỐ HỆ TRÊN CƠ SỞ NHỰA EPOXY BIẾN TÍNH DẦU DỪA

Lê Xuân Hiền*, Nguyễn Thị Thường

Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện KHCNVN, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

*Email: hien-vktn@hn.vnn.vn

Đến Tòa soạn: 27/3/2011; Chấp nhận đăng: 24/6/2012

TÓM TẮT

Đã nghiên cứu phản ứng trùng hợp cation khơi mào bằng tia tử ngoại (THKMTN) của một số hệ trên cơ sở nhựa epoxy biến tính dầu dừa (EDD) có chất khơi mào quang cation - muối triarylsulfonium (TAS) với tỷ lệ trọng lượng EDD/TAS = 100/5 và một số hệ trên cơ sở EDD, bisxycloaliphatic diepoxy monome (BCDE), TAS với tỷ lệ trọng lượng EDD/BCDE = 20/80, hàm lượng TAS 3-7% tổng trọng lượng của EDD và BCDE. Các kết quả thu được cho thấy phản ứng THKMTN hầu như không xảy ra trong hệ EDD/TAS = 100/5 nhưng xảy ra dễ dàng trong các hệ có tỷ lệ trọng lượng EDD/BCDE = 20/80 với hàm lượng TAS khác nhau. Trong các hệ nghiên cứu, EDD/BCDE/TAS = 20/80/5 có chuyển hóa nhóm epoxy cao nhất và chuyển hóa TAS nhiều hơn, chuyển hóa nhóm epoxy nhanh hơn, hàm lượng nhóm ete tạo thành nhiều hơn trong quá trình chiếu tia tử ngoại so với hệ BCDE/TAS = 100/5. Các kết quả này được giải thích bằng hiệu ứng che chắn của TAS và tác dụng hóa dẻo của các đoạn mạch dầu của EDD trong các hệ trùng hợp quang.

Từ khóa: đóng rắn bằng tia tử ngoại, trùng hợp quang cation, nhựa epoxy, dầu dừa.

1. MỞ ĐẦU

Các hợp chất chứa nhóm epoxy có nhiều tính năng kỹ thuật quý, có thể biến đổi theo nhiều hướng khác nhau tạo nên những sản phẩm có nhiều ứng dụng đa dạng trong thực tế. Do đó, việc nghiên cứu biến đổi và khâu mạch các polyme, oligome, monome chứa nhóm epoxy luôn thu hút sự chú ý của nhiều nhà nghiên cứu trong nước và trên thế giới. Trong đó, phản ứng trùng hợp quang cation được đặc biệt quan tâm do có những ưu điểm nổi bật [1 - 8].

Phản ứng trùng hợp quang cation của các hợp chất chứa nhóm epoxy nói chung, nhựa epoxy biến tính dầu thực vật nói riêng cũng như tính chất của sản phẩm phụ thuộc vào nhiều yếu tố. Trong đó, bản chất hóa học và hàm lượng các hợp phần trong hệ trùng hợp quang đóng vai trò rất quan trọng.

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của một số dầu triglyxerit với gốc axit béo có 18 nguyên tử cacbon, có chỉ số iot trên 100 như dầu trâu, dầu lanh, dầu đậu, dầu hạt cao su đến phản ứng trùng hợp khâu mạch bằng tia tử ngoại theo cơ chế cation đã được thông báo [3, 5 - 8]. Bài báo này

trình bày kết quả nghiên cứu phản ứng trùng hợp cation bằng tia tử ngoại của một số hệ trên cơ sở nhựa epoxy biến tính dầu dừa, một loại dầu triglycerit có tới 70 % gốc axit béo chứa 12 - 14 nguyên tử cacbon và rất ít liên kết đôi.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu và hoá chất

- *Nhựa epoxy biến tính dầu dừa*: nhựa epoxy biến tính dầu dừa (EDD) được điều chế tại phòng Vật liệu cao su và dầu nhựa thiên nhiên, Viện Kỹ thuật nhiệt đới, có hàm lượng dầu 39 % và hàm lượng nhóm epoxy 2,31 mol epoxy/kg.

- *Monome Bisxycloaliphatic diepoxy (BCDE)* loại Cyracure 6105 của hãng UCB (Bỉ), có hàm lượng nhóm epoxy 8,5 mol/kg.

- *Chất khơi mào quang cation*: muối triarylsulfonium (TAS), sử dụng loại Cyracure UVI – 6974 của hãng Ciba.

- *Dung môi*: Clorofom loại P của Trung Quốc.

2.2. Tạo hệ trùng hợp quang

Các mẫu trùng hợp quang được tạo bằng cách trộn đều các hợp phần: nhựa epoxy biến tính dầu dừa, monome BCDE và chất khơi mào quang TAS theo tỉ lệ khối lượng được trình bày trên bảng 1.

Bảng 1. Tỉ phần khối lượng của các hợp phần trong các hệ trùng hợp quang trên cơ sở nhựa epoxy biến tính dầu dừa

STT	Hệ khâu mạch	EDD	BCDE	TAS
1	EDD/BCDE/TAS	100	0	5
2	EDD/BCDE/TAS	20	80	3
3	EDD/BCDE/TAS	20	80	5
4	EDD/BCDE/TAS	20	80	7

2.3. Trùng hợp quang

Trùng hợp quang được thực hiện trên máy chiếu tia tử ngoại FUSION UV model F 300S (Mỹ) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Máy có đèn thủy ngân áp suất trung bình với cường độ ánh sáng 250 mW/cm^2 . Khi tốc độ băng chuyển 5 mét/phút, mỗi lần chiếu qua đèn tương ứng với thời gian 1,2 giây chiếu.

2.4. Phân tích hồng ngoại

Sự biến đổi của các nhóm định chức trong quá trình khâu mạch được xác định bằng phổ hồng ngoại, trên máy FT – IR, NEXUS 670, Nicolet (Mỹ) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

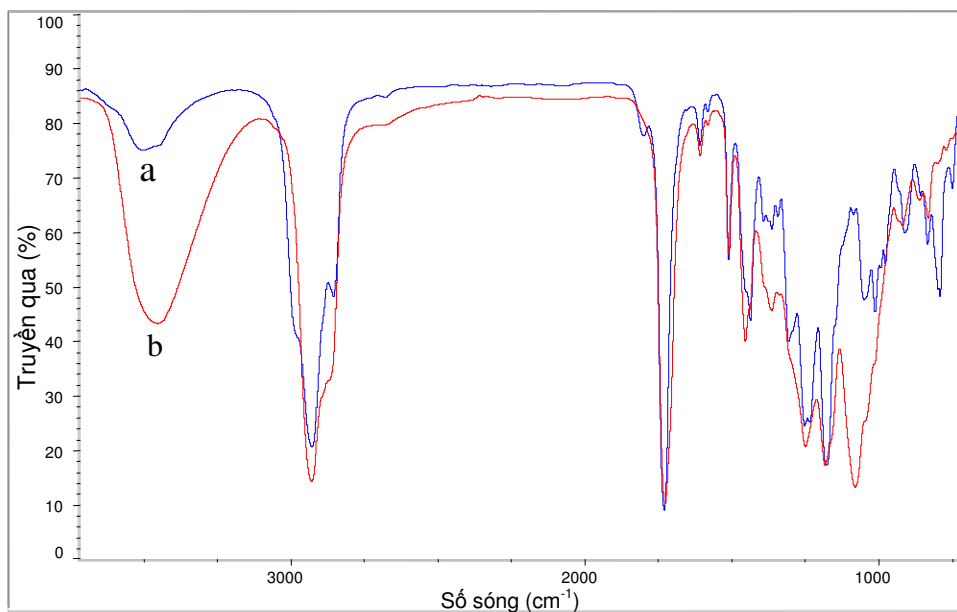
Mẫu được tạo thành màng dày 10 μ m trên viên KBr để phân tích hồng ngoại. Biến đổi các nhóm định chức được xác định dựa vào sự thay đổi của cường độ hấp thụ đặc trưng của chúng. Sự biến đổi này được xác định một cách định lượng bằng phương pháp nội chuẩn theo cường độ của nhóm C=O tại 1731 cm^{-1} , là nhóm có hàm lượng không thay đổi trong quá trình phản ứng.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu phổ hồng ngoại của các hợp phần và hệ trùng hợp quang trước và sau khi chiếu tia tử ngoại

Phổ hồng ngoại của hệ EDD/BCDE/TAS = 20/80/5 trước và sau 13,2 giây chiếu tia tử ngoại được trình bày trên hình 1.

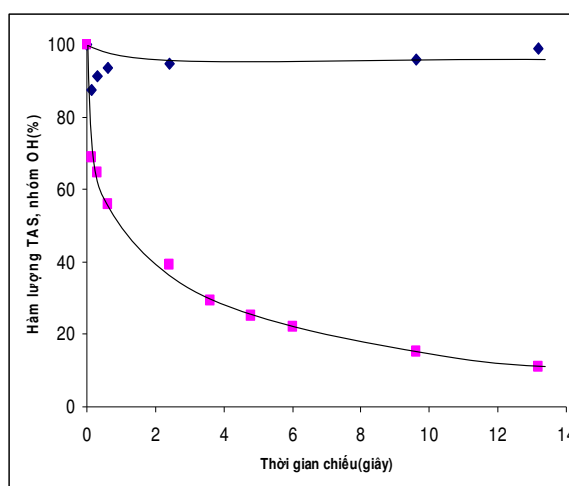
Hình 1 cho thấy trong quá trình chiếu tia tử ngoại, hấp thụ tại 1731 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm C=O cũng như cường độ của nó hầu như không thay đổi. Các hấp thụ đặc trưng cho nhóm hydroxyl, nhóm ete có số sóng 3460 - 3500, 1039 - 1082 cm^{-1} tăng lên, các hấp thụ đặc trưng cho TAS, nhóm epoxy của EDD, của BCDE có số sóng 1793, 914, 789 cm^{-1} giảm trong quá trình chiếu tia tử ngoại. Vì vậy đã khảo sát biến đổi của các nhóm định chức theo sự thay đổi cường độ của các hấp thụ này bằng phương pháp nội chuẩn theo hấp thụ đặc trưng của liên kết C=O tại 1731 cm^{-1} [9].



Hình 1. Phổ hồng ngoại của hệ EDD/BCDE/TAS = 20/80/5 trước (a) và sau 13,2 giây (b) chiếu tia tử ngoại

3.2. Hệ trùng hợp quang trên cơ sở EDD và TAS

Đã nghiên cứu phản ứng trùng hợp quang của hệ có tỉ phần trọng lượng EDD/TAS = 100/5. Biến đổi của TAS và nhóm hydroxyl trong quá trình chiếu tia tử ngoại được theo dõi dựa theo biến đổi cường độ hấp thụ tại 1793 cm^{-1} , 3473 cm^{-1} . Biến đổi của TAS và nhóm hydroxyl trong quá trình chiếu tia tử ngoại được trình bày trên hình 2.



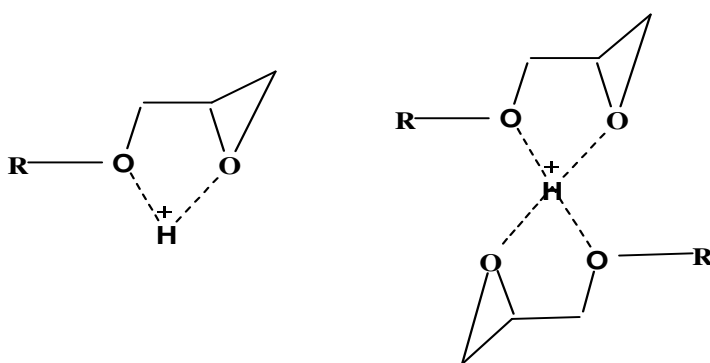
Hình 2. Biến đổi hàm lượng các nhóm định chức khi chiếu tia tử ngoại (trong đó: ■ TAS; ♦ nhóm OH)

Từ hình 2 có thể thấy hàm lượng TAS thay đổi đáng kể trong khi hàm lượng nhóm hydroxyl hầu như không thay đổi sau khi chiếu tia tử ngoại. Điều đó chứng tỏ phản ứng khơi mào không xảy ra. Thực tế cho thấy màng thu được sau khi chiếu tia tử ngoại vẫn dính, chưa khô, dễ tan trong axeton.

Trong tài liệu [4] J. Crivello đã thông báo phản ứng trùng hợp quang cation không xảy ra khi màng trên cơ sở một số hợp chất có nhóm glycidyl ete và TAS được chiếu tia tử ngoại. Đã xác định được rằng dưới tác dụng của tia tử ngoại TAS trong màng phân quang, tạo nên các axit Bronsted với các proton hoạt tính cao. Tuy nhiên các proton sinh ra tạo liên kết hydro với hai nguyên tử oxy của glycidyl ete dẫn đến việc hình thành các phức 5 cạnh bền vững (hình 3).

Vì vậy, phản ứng khơi mào mở vòng nhóm epoxy tạo nhóm hydroxyl và cacbocation không xảy ra. Để phản ứng khơi mào xảy ra hệ cần một năng lượng đủ để phá vỡ các liên kết hydro của các phức nêu trên.

Monome BCDE không có nhóm glycidyl ete nên không có khả năng tạo phức nhờ liên kết hydro với các proton. Nhóm epoxy của BCDE là nhóm epoxy mạch vòng, có sức căng lớn, rất hoạt tính, dễ bị mở vòng khi bị proton hóa. Phản ứng mở vòng của các nhóm epoxy này bằng các proton tỏa nhiệt đủ để phá vỡ các phức của các proton với các nhóm glycidyl ete.



Ở đây: R – gốc hydrocacbon

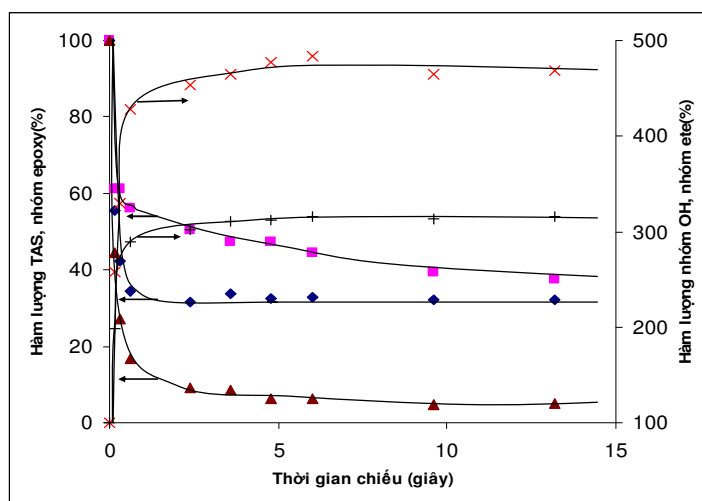
Hình 3. Các phức tạo bởi liên kết hydro của proton và các nguyên tử oxy trong glycidyl ete

Vì vậy cần thêm monome BCDE để thúc đẩy phản ứng và cải thiện tính chất của màng sau khi đóng rắn.

3.3. Hệ trùng hợp quang trên cơ sở EDD/BCDE/TAS = 20/80/5

Biến đổi của TAS và các nhóm định chức trong hệ EDD/BCDE/TAS = 20/ 80/5 khi chiếu tia tử ngoại được trình bày trên hình 3.4.

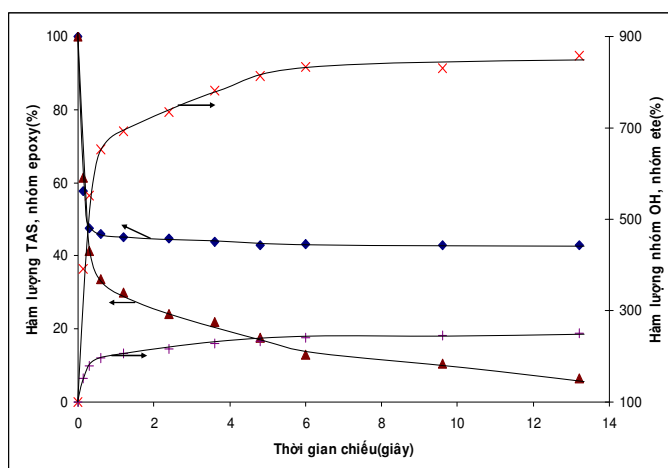
Các kết quả trình bày trên hình 3.4 cho thấy trong hệ EDD/BCDE/TAS = 20/ 80/5 quá trình trùng hợp cation xảy ra nhanh chóng. Chỉ sau 1,2 giây chiếu tia tử ngoại đã có đến 65 % TAS phân quang. Sự phân quang TAS và hình thành proton dẫn đến phản ứng mở vòng các nhóm epoxy đầu tiên, làm nhóm hydroxyl trong hệ tăng 4,5 lần, từ 100 % ban đầu đến 450 %, sau 1,2 giây chiếu. Do phản ứng khơi mào và quá trình trùng hợp quang tiếp theo, nhóm epoxy của EDD và nhóm epoxy của BCDE chuyển hóa nhanh chóng, tạo nên các liên kết ete, làm hàm lượng nhóm ete trong hệ tăng hơn 3 lần, từ 100 % ban đầu đến trên 300 %.



Hình 4. Biến đổi hàm lượng các nhóm định chức của hệ EDD/BCDE/TAS = 20/80/5 khi chiếu tia tử ngoại

Trong đó : ♦ TAS; ■ nhóm epoxy của EDD; ▲ nhóm epoxy của BCDE; x nhóm OH; + nhóm ete

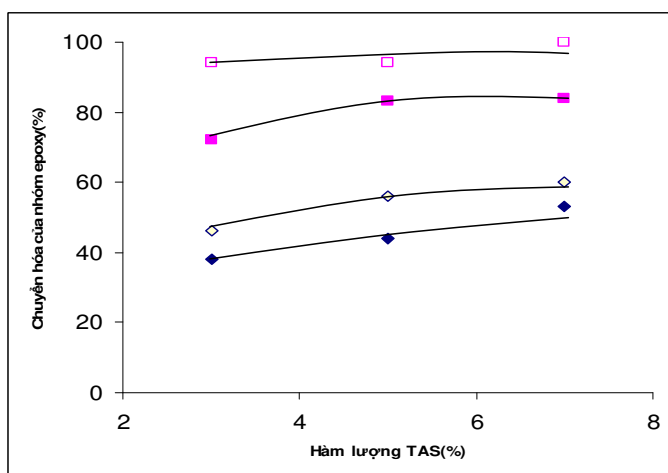
Điều đáng chú ý là chuyển hóa của TAS và nhóm epoxy, sự hình thành của nhóm hydroxyl và ete trong hệ BCDE/TAS = 100/5 trong quá trình chiếu tia tử ngoại (hình 5), khi không có EDD, có nhiều khác biệt với hệ EDD / BCDE / TAS = 20/80/5. Từ hình 5 có thể thấy khi không có EDD, nhóm hydroxyl tạo thành nhanh và nhiều trong hệ BCDE/TAS = 100/5 khi chiếu tia tử ngoại nhờ monome BCDE hoạt tính cao, dễ dàng tham gia phản ứng khơi mào; TAS phân quang ít hơn; nhóm epoxy chuyển hóa chậm hơn và nhóm ete hình thành ít hơn so với hệ EDD/BCDE/TAS = 20/80/5. Điều này được giải thích bằng cấu trúc không gian cứng nhắc của mạng lưới không gian trên cơ sở BCDE cản trở phản ứng ở một mức độ chuyển hóa nhóm epoxy nhất định. Như vậy, chỉ cần một lượng nhỏ EDD (Tỉ lệ EDD/BCDE = 20/80) đã có tác dụng hóa dẻo, làm các đoạn mạch của mạch phát triển linh động hơn, dẫn đến chuyển hóa cao của nhóm epoxy (hình 4).



Hình 5. Biến đổi hàm lượng các nhóm định chức của hệ BCDE/TAS = 100/5 trong quá trình chiếu tia tử ngoại
Trong đó: ♦ TAS; ▲ nhóm epoxy của BCDE; × nhóm OH; + nhóm ete.

3.4. Ảnh hưởng của hàm lượng TAS

Ảnh hưởng của hàm lượng TAS đến chuyển hóa nhóm epoxy của EDD và nhóm epoxy của BCDE sau 0,6 và 6 giây chiếu tia tử ngoại được trình bày trên hình 6.



Hình 6. Ảnh hưởng của hàm lượng TAS ban đầu đến chuyển hóa nhóm epoxy sau 0,6 giây (♦,■) và 6 giây (◇,□) chiếu tia tử ngoại

Trong đó: ♦,◇ Nhóm epoxy của EDD ; ■,□ Nhóm epoxy của BCDE

Từ hình 6 có thể thấy chuyển hóa nhóm epoxy BCDE của hệ có hàm lượng TAS ban đầu 5% và 7% sau 0,6 và 6 giây chiếu tia tử ngoại xấp xỉ bằng nhau. Sau 0,6 giây chiếu tia tử ngoại, chuyển hóa nhóm epoxy của EDD trong hệ có hàm lượng TAS ban đầu 5%, 7% tương ứng là 44%, 50%. Tuy nhiên, sau 13,2 giây chiếu các giá trị chuyển hóa này không còn khác nhau nhiều, đạt các giá trị tương ứng 56% và 58%. Như vậy, chuyển hóa nhóm epoxy trong hệ trùng hợp quang tăng khi hàm lượng TAS ban đầu trong hệ tăng từ 3% đến 5%. Tuy nhiên khi tiếp tục

tăng hàm lượng TAS ban đầu trong hệ trùng hợp quang từ 5% đến 7%, chuyển hóa nhóm epoxy cuối cùng hầu như không tăng thêm.

Kết quả này được giải thích bằng hiệu ứng chắn ánh sáng của TAS [1, 3].

4. KẾT LUẬN

Qua nghiên cứu phổ hồng ngoại của các hệ trùng hợp quang trên cơ sở EDD đã chọn được hấp thụ tại 1731 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm cacbonyl làm nội chuẩn để khảo sát sự thay đổi của TAS, nhóm hydroxyl, nhóm epoxy của EDD và của monome BCDE, nhóm ete theo các hấp thụ đặc trưng tại 1798, 3478, 914, 789 và 1049 cm^{-1} .

Phản ứng trùng hợp cation khơi mào bằng tia tử ngoại hầu như không xảy ra trong hệ EDD/TAS = 100/5, khi không có monome BCDE, xảy ra chậm trong hệ BCDE/TAS = 100/5 nhưng xảy ra nhanh chóng trong hệ có cả EDD, BCDE, TAS nhờ khả năng tham gia và thúc đẩy phản ứng khơi mào của BCDE và hóa dẻo, tăng độ linh động trong hệ của EDD.

Do hiệu ứng chắn sáng, trong dải tỉ phần nghiên cứu, tỉ phần trọng lượng TAS = 5 % so với tổng lượng EDD và BCDE có hiệu quả tốt nhất đối với phản ứng trùng hợp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Cheremisinoff N. P. – Handbook of polymer Science and Technology, M. Dekker, New York, 1989, pp. 541- 604.
2. Crivello J. V. - UV and electron beam – induced cationic polymerization. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **151** (1999) 8-21.
3. Lê Xuân Hiền, Vũ Minh Hoàng, Nguyễn Thị Việt Triều - Nghiên cứu khâu mạch quang hóa của hệ khâu mạch quang trên cơ sở nhựa epoxy biến tính dầu thầu. II. Ảnh hưởng của hàm lượng chất khơi mào quang cation đến quá trình khâu mạch quang của hệ ETT39-6105-TAS, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, Số đặc biệt kỷ niệm 25 năm thành lập Viện Kỹ thuật Nhiệt đới **43** (2B) (2005) 143-147.
4. James V.Crivello - Design and synthesis of multifunctional glycidyl ethers that undergo frontal polymerization. Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry **44** (2006) 6435-6448.
5. Lê Xuân Hiền, Vũ Minh Hoàng, Nguyễn Thị Việt Triều - Nghiên cứu khâu mạch quang hóa của hệ khâu mạch quang trên cơ sở nhựa epoxy biến tính dầu thầu, IV. Nghiên cứu tính chất cơ lý của màng khâu mạch quang trên cơ sở ETT39-BCDE-TAS, Tạp chí Khoa học và Công nghệ **45** (6ĐB) (2007) 255-260.
6. Lê Xuân Hiền, Vũ Minh Hoàng, Nguyễn Thị Việt Triều - Nghiên cứu khâu mạch quang hóa của hệ khâu mạch quang trên cơ sở nhựa epoxy biến tính dầu thầu. III. Nghiên cứu ảnh hưởng tỉ lệ nhựa ETT39/monome BCDE và chiều dày màng đến phản ứng khâu mạch quang của hệ ETT39-BCDE-TAS, Tạp chí Hóa học **46** (4) (2008) 406-410.
7. Lê Xuân Hiền, Vũ Minh Hoàng, Nguyễn Thị Việt Triều - Nghiên cứu khâu mạch quang hóa của hệ khâu mạch quang trên cơ sở nhựa epoxy biến tính dầu thầu, V. Nghiên cứu khâu mạch quang hóa của hệ khâu mạch quang ETT39-HDDA-I.184 TAS, Tạp chí Hóa học **46** (5) (2008) 537-543.

8. Lê Xuân Hiền, Vũ Minh Hoàng, Nguyễn Thị Việt Triều - Nghiên cứu khâu mạch và tính chất của một số hệ trên cơ sở nhựa epoxy biến tính dầu thực vật, I. Ảnh hưởng của cấu tạo hóa học dầu thực vật đến phản ứng khâu mạch quang hóa, Tạp chí Hóa học **47** (4) (2009) 427-433.
9. Robert M. Silversain, G. Clayton Bassler, Terence C. Morrill. - Spectrometric Identification of organic compounds. Third edition, John Wiley and Sons, Inc, New York, 1974.

ABSTRACT

STUDY OF THE UV- INITIATED CATIONIC POLYMERIZATION OF SOME SYSTEMS BASED ON THE EPOXY RESIN MODIFIED BY COCONUT OIL

Lê Xuan Hien*, Nguyen Thi Thuong

Institute for Tropical Technology, VAST, 18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hà Nội

*Email: hien-vktnd@hn.vnn.vn

The UV – initiated cationic polymerization (UVICP) of the system based on the epoxy resin modified by coconut oil (ECNO) and the cationic photoinitiator, a triarylsulfonium salt (TAS), with the weight ratio of ECNO/TAS = 100/5 and systems based on ECNO, a biscycloaliphatic diepoxyde monome (BCDE), TAS with the weight ratio of ECNO/BCDE = 20/80, the TAS contents ranged from 3-7% of total amount of the ECNO and BCDE, has been investigated. It was observed that the UVICP almost not occurred in the system ECNO/TAS = 100/5, but was performed easily in the systems having the weight ratio of ECNO/BCDE = 20/80 and different contents of TAS. The highest conversion of epoxy groups in the system of ECNO/BCDE/TAS = 20/80/5 among the investigated systems, more consumption of TAS, faster conversion of epoxy groups and higher content of ether groups formed in the system during UV – exposure in comparison with the system BCDE/TAS = 100/5 were determined. The obtained results were explained by the écran effect of the TAS and plastisizing effect of the oils chains of the ECNO in the photopolymerization systems.

Keywords: UV-curing, cationic polymerization, epoxy resin, coconut oil.