

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA MỘT SỐ CHẤT ỔN ĐỊNH QUANG ĐẾN QUÁ TRÌNH KHÂU MẠCH QUANG VÀ TÍNH CHẤT CỦA MÀNG SƠN ĐÓNG RẮN ANKYT/HDDA/TiO₂

Nguyễn Thị Việt Triều*, Lê Xuân Hiền, Nguyễn Thị Hiền, Trịnh Văn Thành,
Nguyễn Thiên Vương, Nguyễn Anh Hiệp, Mạc Văn Phúc, Đào Phi Hùng

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

**Email: trieuvan2001@yahoo.com*

Đến Tòa soạn: 14/9/2011; Chấp nhận đăng:

TÓM TẮT

Ảnh hưởng của hàm lượng các chất ổn định quang hấp thụ UV T-1130 và thu nhận gốc HALS cũng như sự kết hợp chúng ở tỉ lệ T-1130/HALS = 1/1 đến quá trình khâu mạch quang và tính chất màng khâu mạch quang của hệ sơn ankyt/HDDA/TiO₂ đã được nghiên cứu.

Đã xác định được rằng tăng hàm lượng T-1130 hoặc HALS đến 1,5 % hay kết hợp chúng đến 2 % trong sơn làm giảm đáng kể chuyển hóa liên kết đôi của HDDA. Ở hàm lượng 1,5 % chất ổn định quang hoặc kết hợp chúng với hàm lượng 2 % làm giảm độ cứng tương đối của màng khâu mạch từ 0,51 đến 0,21 - 0,23, trong khi đó độ bền uốn, độ bền va đập và độ bám dính đạt 1 mm, 200 kg.cm và điểm 0 tương ứng. Nhóm CH₂ còn lại sau 260 giờ thử nghiệm gia tốc thời tiết tăng từ 46,8 % đến 80,6 – 88 %.

Từ khóa: khâu mạch quang, chất ổn định quang, ankyt.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Khi sử dụng ngoài trời, dưới tác động của ánh sáng mặt trời và các tác nhân khác, màng sơn dễ bị lão hóa. Để nâng cao độ bền thời tiết cho các lớp phủ hữu cơ người ta thường sử dụng các chất ổn định quang loại hấp thụ UV và thu nhận gốc [1-5]. Các chất ổn định quang thường làm giảm vận tốc khâu mạch quang và ảnh hưởng đến một số tính chất cơ lí của hệ [6]. Các nghiên cứu trước đây của Viện Kỹ thuật nhiệt đới cho thấy, hệ sơn khâu mạch quang ankyt/HDDA/thiol/I-819 có bột màu TiO₂ phù hợp với yêu cầu của các lớp phủ bảo vệ và trang trí trong một số lĩnh vực [7]. Trong hệ sơn khâu mạch quang ankyt/HDDA/thiol/I-819 đã có bột màu TiO₂ là một chất che chắn UV, góp phần vào việc giảm một phần quá trình lão hóa quang của lớp phủ. Tuy nhiên, quá trình lão hóa quang xảy ra do nhiều yếu tố tác động, có thể do các nhân tố bên ngoài tác động, cũng có thể do mầm nhân tố gây lão hóa nằm ngay trong hệ sơn phát triển nên. Vì vậy, để tăng khả năng sử dụng lâu dài của hệ sơn khâu mạch quang ankyt/HDDA/thiol/I-819 có bột màu TiO₂, một số chất ổn định quang đã được đưa thêm vào hệ. Bài báo này trình bày các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của các chất hấp thụ UV và thu nhận

gốc đến quá trình khâu mạch quang và tính chất của màng đóng rắn trên cơ sở nhựa ankyt/HDDA có bột màu TiO_2 .

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu và hóa chất

- Nhựa ankyt trên cơ sở dầu đậu của Đài Loan.
- Chất khơi mào quang dạng gốc: Bisacylphosphin oxit (I-819), hãng Ciba.
- Tác nhân khâu lưới: Trimethylolpropan mercaptopropionat (thiol), hãng Evans chemetics.
- Monome diacrylat: 1,6-hexanediol diacrylat (HDDA), hãng UCB.
- Bột màu TiO_2 loại R 902, hãng Dupont.
- Chất ổn định quang hấp thụ tia tử ngoại: Tinuvin-1130 (T-1130), hãng Ciba.
- Chất ổn định quang thu nhận gốc: Tinuvin 292 (HALS), hãng Ciba.

2.2. Tạo hệ khâu mạch quang

Các hệ khâu mạch quang được tạo bằng cách trộn đều các thành phần theo tỉ lệ trọng lượng: ankyt/HDDA/I-819/ TiO_2 = 60/40/3/10 [6]. Sau đó đưa các chất ổn định quang vào hệ theo các tỉ lệ T-1130 (%): 0; 0,5; 1; 1,5. HALS (%): 0; 0,5; 1; 1,5. T-1130/HALS: 0/0; 0,5/0,5; 01/1; 1,5/1,5.

2.3. Chế độ chiếu sáng

Hệ khâu mạch quang trên cơ sở nhựa ankyt sau khi được tạo màng đem chiếu dưới đèn tử ngoại, cường độ ánh sáng 250 mW/cm^2 , trong hệ chiếu tia tử ngoại model F 300S của hãng FUSION UV (Mỹ) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới (VKTND), Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VKH&CNVN).

2.4. Phân tích hồng ngoại

Biến đổi hàm lượng liên kết đôi của nhựa ankyt và của monome acrylat HDDA được xác định bằng cách tạo màng nhựa trên tấm KBr hoặc tấm BaF_2 với độ dày $20 \mu\text{m}$ và đo phổ hồng ngoại trên máy FT-IR, NEXUS 670, Nicolet của Mỹ tại VKTND, VKH&CNVN. Biến đổi liên kết đôi của nhựa ankyt, của monome acrylat HDDA, nhóm CH_2 được xác định dựa vào biến đổi cường độ hấp thụ tại 3010 cm^{-1} , 810 cm^{-1} và 2858 cm^{-1} , dựa vào hấp thụ tại 2930 cm^{-1} của nhóm CH_3 không đổi trong quá trình khâu mạch và thử nghiệm gia tốc.

2.5. Xác định các tính năng cơ lí

Độ cứng tương đối, độ bền va đập, độ bám dính, độ bền uốn của màng sơn sau khi khâu mạch quang được xác định theo bài báo đã công bố [6].

2.6. Thử nghiệm gia tốc

Các mẫu sơn được tạo trên tấm BaF_2 để theo dõi biến đổi của các nhóm chức bằng phổ hồng ngoại. Thử nghiệm gia tốc của các hệ sơn được thực hiện trong tủ thử nghiệm gia tốc

ATLAT (ultra-violet/condensation weathering device) của Mỹ tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện KH&CNVN theo tiêu chuẩn ASTM 4587-91, chế độ D, mỗi chu kỳ 12 giờ, trong đó 8 giờ chiếu ở 60 °C và 4 giờ ngưng ở 40 °C.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng chất ổn định quang T-1130 và HALS đến quá trình khâu mạch quang của hệ sơn ankyt/HDDA/TiO₂

3.1.1. Ảnh hưởng của hàm lượng chất ổn định quang T-1130

Các kết quả thu được cho thấy, tăng hàm lượng chất ổn định quang T-1130 từ 0 % đến 1,5 % làm giảm chuyển hóa liên kết đôi của nhựa ankyt. Sau 15 giây chiếu, chuyển hóa liên kết đôi của nhựa ankyt trong các mẫu có 0 %; 0,5 %; 1% và 1,5 % T-1130 tương ứng là 100 %; 90,5 %; 85,8 %; và 78,3 %. Trong khi đó, chuyển hóa liên kết đôi của HDDA trong các hệ nghiên cứu đều xảy ra rất nhanh và xấp xỉ nhau. Chỉ sau 1 giây chiếu sáng, chuyển hóa liên kết đôi của HDDA ở các mẫu nghiên cứu đạt khoảng 92 %.

Như vậy, khi đưa thêm chất ổn định quang T-1130 vào hệ sơn, quá trình khâu mạch của hệ sơn giảm do chất ổn định quang T-1130 đã hấp thụ một phần tia tử ngoại.

3.1.2. Ảnh hưởng của hàm lượng chất ổn định quang HALS

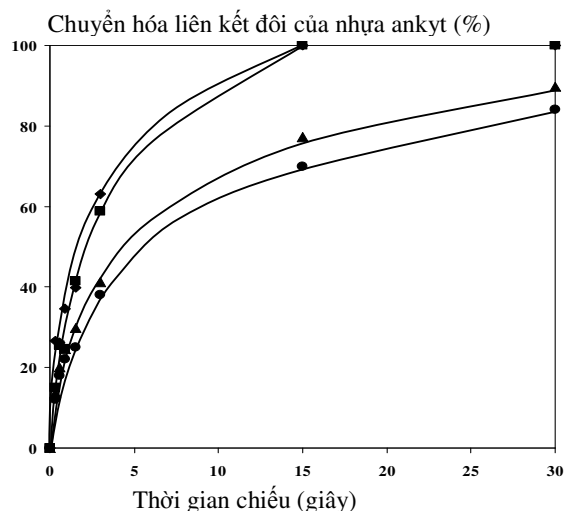
Khi tăng hàm lượng HALS từ 0 % đến 1,5 % độ chuyển hóa liên kết đôi của nhựa ankyt giảm. Sau 15 giây chiếu, chuyển hóa liên kết đôi của nhựa ankyt trong mẫu có 0 %; 0,5 %; 1 % và 1,5 % HALS tương ứng là 100 %; 83,4 %; 81 % và 78,3 %. Trong khi đó, chuyển hóa liên kết đôi của HDDA trong các mẫu đều tăng rất nhanh với vận tốc khâu mạch không khác nhau nhiều đạt từ 86,6 % đến 91 %, chỉ trong 0,3 giây đầu chiếu sáng. Sau đó vận tốc khâu mạch tăng không đáng kể.

Từ các kết quả nghiên cứu trên có thể thấy, cũng như chất ổn định quang hấp thụ UV T-1130, đưa chất ổn định quang thu nhận gốc HALS vào hệ sơn đã làm giảm vận tốc khâu mạch quang của hệ sơn ankyt/HDDA do HALS bắt một phần các gốc tự do hoạt tính có trong hệ.

3.1.3. Ảnh hưởng của hàm lượng hỗn hợp chất ổn định quang T-1130 và HALS

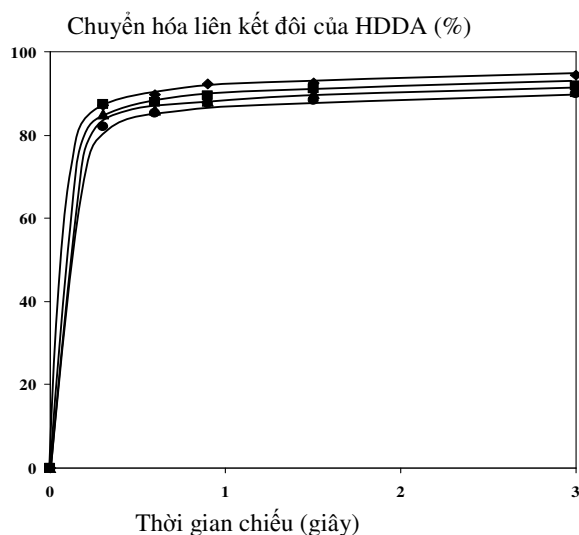
Đưa hỗn hợp chất ổn định quang T-1130 và HALS vào hệ sơn làm giảm chuyển hóa liên kết đôi của nhựa ankyt. Tuy nhiên, ở tỉ lệ T-1130/HALS (%) = 0,5/0,5, độ chuyển hóa liên kết đôi của nhựa ankyt giảm đi không nhiều so với khi không có hỗn hợp chất ổn định quang. Sau 15 giây chiếu, độ chuyển hóa liên kết đôi của nhựa ankyt ở tỉ lệ này đạt 100%. Khi tiếp tục tăng tỉ lệ chất ổn định quang đến T-1130/HALS = 1/1 và 1,5/1,5, độ chuyển hóa liên kết đôi của nhựa ankyt lại giảm đi đáng kể, chỉ còn tương ứng 77,2 % và 70 % sau 15 giây chiếu (hình 1).

Chuyển hóa liên kết đôi của HDDA của tất cả các mẫu không khác biệt nhiều và đều tăng nhanh trong 0,3 giây chiếu đầu, sau đó hầu như tăng không đáng kể (hình 2). Sau 0,3 giây chiếu, độ chuyển hóa liên kết đôi của HDDA của các mẫu có và không có hỗn hợp chất ổn định quang xấp xỉ nhau và đạt từ 84,8 % đến 87,4 %.



Hình 1. Ảnh hưởng của hàm lượng hỗn hợp chất ổn định quang T-1130 và HALS đến chuyển hóa liên kết đôi của nhựa ankyt trong hệ sơn ankyt/HDDA/TiO₂

T-1130/HALS (%): ♦: 0/0;
■: 0,5/0,5; ▲: 1/1; ●: 1,5/1,5



Hình 2. Ảnh hưởng của hàm lượng hỗn hợp T-1130 và HALS đến chuyển hóa liên kết đôi của HDDA trong hệ sơn ankyt/HDDA

T-1130/HALS (%): ♦: 0/0; ■: 0,5/0,5;
▲: 1/1%; ●: 1,5/1,5

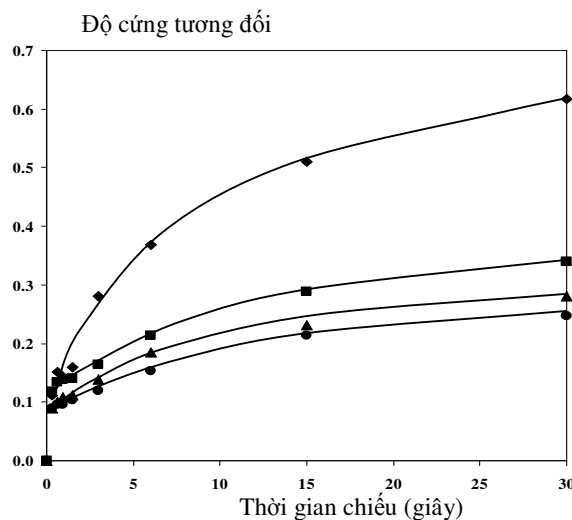
3.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng chất ổn định quang T-1130 và HALS đến các tính chất cơ, lí của hệ sơn ankyt/HDDA/TiO₂

Kết quả xác định độ cứng tương đối cho thấy, khi tăng hàm lượng T-1130 từ 0 % đến 1,5 %, độ cứng tương đối giảm đi. Sau 15 giây chiếu, độ cứng tương đối đạt tương ứng 0,51; 0,29; 0,24; 0,23.

Khi không có chất ổn định quang HALS, sau 30 giây chiếu sáng, độ cứng tương đối đạt 0,62. Đưa HALS vào hệ sơn với hàm lượng 0,5 %; 1 % và 1,5 %, độ cứng tương đối chỉ đạt tương ứng 0,42; 0,4 và 0,34.

Khi tăng hàm lượng hỗn hợp chất ổn định quang T-1130/HALS (%) lên từ 0/0 đến 1,5/1,5, độ cứng tương đối của hệ sơn ankyt/HDDA/TiO₂ giảm đi. Sau 30 giây chiếu, độ cứng tương đối

của các hệ sơn T-1130/HALS = 0/0; 0,5/0,5; 1/1 và 1,5/1,5 đạt tương ứng 0,62; 0,34; 0,28 và 0,25 (hình 3).



Hình 3. Ảnh hưởng của hàm lượng hỗn hợp T-1130 và HALS đến độ cứng tương đối của hệ sơn ankyt/HDDA/TiO₂.

T-1130/HALS (%): ♦: 0/0; ■: 0,5/0,5; ▲: 1/1%; ●: 1,5/1,5

Bảng 1. Ảnh hưởng của hàm lượng các chất ổn định quang T- 1130 và HALS đến tính chất cơ lí của hệ sơn ankyt/HDDA/TiO₂ khi chiếu 15 giây dưới đèn tử ngoại

STT	Hàm lượng		Độ cứng tương đối	Độ bền uốn (mm)	Độ bền va đập (kg.cm)	Độ bám dính (điểm)
	T1130 (%)	HALS (%)				
1	0	0	0,51	1	200	0
2	0,5	0	0,29	1	200	0
3	1	0	0,24	1	200	0
4	1,5	0	0,23	1	200	0
5	0	0,5	0,35	1	200	0
6	0	1	0,33	1	200	0
7	0	1,5	0,27	1	200	0
8	0,5	0,5	0,29	1	200	0
9	1	1	0,23	1	200	0
10	1,5	1,5	0,21	1	200	0

Kết quả trình bày trên bảng 1 cho thấy, khi dùng riêng rẽ hay kết hợp hai loại chất ổn định quang T-1130 và HALS, hàm lượng chất ổn định quang tăng từ 0% đến 1,5% làm độ cứng tương đối của màng sơn ankyt/HDDA/TiO₂ càng giảm đi nhưng các tính chất cơ lí khác như độ

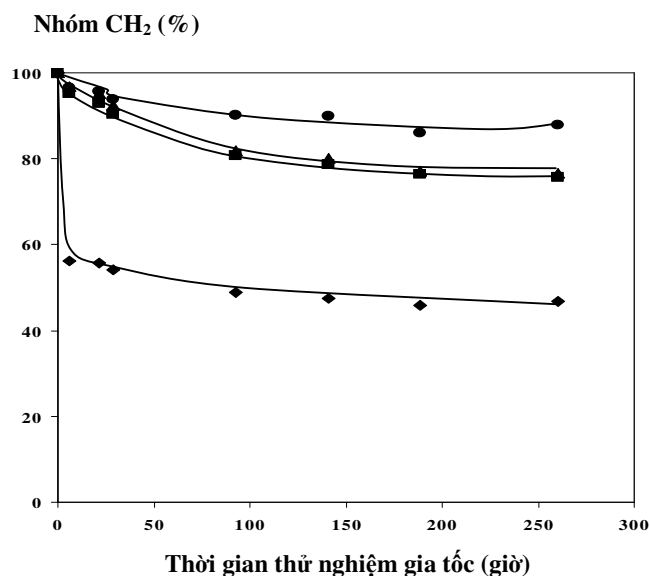
bền uốn, độ bền va đập, độ bám dính của tất cả các mẫu đều rất tốt, đều đạt 1 mm, 200 kg.cm, điểm 0.

3.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng các chất ổn định quang T-1130 và HALS đến quá trình lão hóa quang của hệ sơn ankyt/HDDA/TiO₂

Quá trình lão hóa quang của hệ sơn ankyt/HDDA/TiO₂ được theo dõi bằng sự biến đổi nhóm CH₂. Hình 4, 5 và 6 cho thấy, khi không có chất ổn định quang, nhóm CH₂ của hệ sơn giảm rất nhanh. Chỉ trong 6 giờ thử nghiệm đầu tiên trong tủ gia tốc thời tiết, nhóm CH₂ đã giảm chỉ còn 56,2 %. Sau đó nhóm CH₂ tiếp tục giảm nhưng chậm hơn. Sau 260 giờ thử nghiệm gia tốc, nhóm CH₂ chỉ còn 46,8%. Khi đưa thêm riêng rẽ hoặc đồng thời T-1130 và HALS, nhóm CH₂ đều giảm với vận tốc chậm hơn rất nhiều so với khi không có chất ổn định quang.

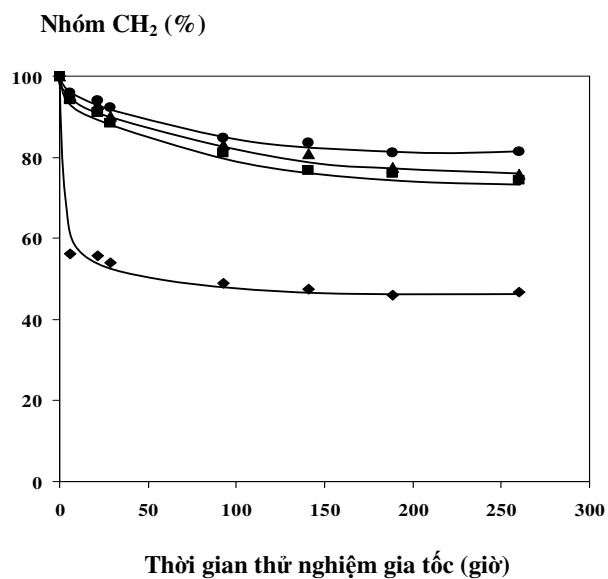
Khi tăng hàm lượng T-1130 từ 0 % đến 1,5 %, nhóm CH₂ giảm chậm đi. Khi sử dụng 1,5% T-1130, sau 260 giờ thử nghiệm gia tốc, nhóm CH₂ còn lại 88 % (hình 4). Trong khi đó ở cùng thời điểm, khi có 0,5 % và 1 % T-1130, nhóm CH₂ còn xấp xỉ 76 %. Từ kết quả này thấy rằng, nếu chỉ dùng một loại chất hấp thụ UV T-1130 cho hệ sơn ankyt/HDDA/TiO₂, tỉ lệ 1,5% T-1130 là phù hợp nhất.

Cũng tương tự như vậy, khi chỉ dùng chất ổn định quang thu nhận gốc HALS, tăng hàm lượng HALS từ 0 % đến 1,5 % làm giảm nhóm CH₂ chậm đi (hình 5). Sau 260 giờ để trong tủ gia tốc, nhóm CH₂ còn lại của mẫu có 0,5 %; 1 % và 1,5 % HALS tương ứng là 74,2 %; 75,9 % và 81,3 %. Từ kết quả này có thể thấy rằng để ổn định hệ sơn ankyt/HDDA/TiO₂ dùng 1,5 % HALS là phù hợp.



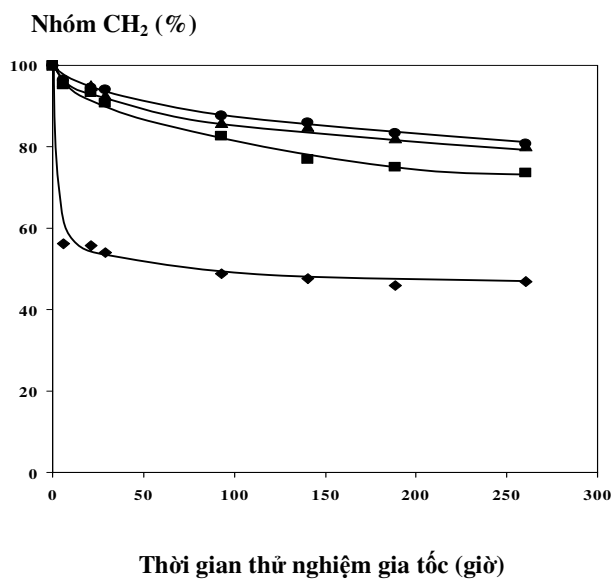
Hình 4. Ảnh hưởng của chất ổn định quang T-1130 đến biến đổi nhóm CH₂ của hệ sơn ankyt/HDDA/TiO₂ trong quá trình thử nghiệm gia tốc

T-1130 (%): ♦: 0; ■: 0,5; ▲: 1; ●: 1,5



Hình 5. Ảnh hưởng của chất ổn định quang HALS đến biến đổi nhóm CH₂ của hệ sơn ankyt/HDDA/TiO₂ trong quá trình thử nghiệm gia tốc

HALS (%): ♦: 0; ■: 0,5; ▲: 1; ●: 1,5



Hình 6. Ảnh hưởng của chất ổn định quang T-1130 và HALS đến biến đổi nhóm CH₂ của hệ sơn ankyt/HDDA/TiO₂ trong quá trình thử nghiệm gia tốc

T1130/HALS (%): ♦: 0/0; ■: 0,5/0,5; ▲: 1/1; ●: 1,5/1,5

Khi dùng kết hợp cả hai loại chất ổn định quang T-1130 và HALS, càng tăng hàm lượng hỗn hợp T-1130/HALS (%) từ 0,5/0,5 đến 1,5/1,5, nhóm CH₂ càng giảm đi chậm (hình 6). Ở tỉ lệ T-1130/HALS (%) 1/1 và 1,5/1,5, vận tốc giảm nhóm CH₂ không khác nhau nhiều. Sau 260 giờ thử nghiệm gia tốc, nhóm CH₂ giảm còn tương ứng 80,1 % và 80,6 %. Kết quả này cho thấy chỉ cần sử dụng hỗn hợp 1 % T-1130 và 1 % HALS, hệ sơn ankyt/HDDA/TiO₂ đã được ổn định tốt.

4. KẾT LUẬN

Các chất ổn định quang loại hấp thụ tia tử ngoại T-1130 và thu nhận gốc HALS vào hệ sơn ankyt/HDDA/TiO₂ làm vận tốc khâu mạch quang của hệ sơn giảm đi và độ cứng tương đối của màng đóng rắn giảm. Trong khi đó các tính chất cơ lí khác của hệ sơn vẫn rất tốt. Độ bền uốn, độ bền va đập, độ bám dính của các mẫu đóng rắn đều đạt 1 mm, 200 kg.cm và điểm 0.

Độ bền thời tiết của hệ sơn ankyt/HDDA/TiO₂ được nâng cao cao rõ rệt khi có 1,5 % chất ổn định hấp thụ UV T-1130, 1,5 % chất ổn định thu nhận gốc HALS hoặc hỗn hợp 1 % T-1130 và 1 % HALS.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. David Tipton A. and West Lewis J. - Effects of a hindered amine light stabilizer and a UV light absorber used in maxillofacial elastomers on human gingival epithelial cells and fibroblasts, *Journal of Prosthetic Dentistry* **100** (3) (2008) 220-231.
2. Muasher M. and Sain. M. - The efficacy of photostabilizers on the color change of wood filled plastic composites, *Polymer Degradation and Stability* **91** (5) (2006) 1156-1165.
3. Ranogajec F. and Mlinac-Misak M. - Improvement of the polymer stability by radiation grafting, *Radiation Physics and Chemistry* **71** (1-2) (2004) 229-233.
4. Nguyễn Thị Việt Triều, Lê Lâm, Lê Xuân Hiền - 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, *Tạp chí Hóa học* **46** (5) (2008) 549-553.
5. Lê Xuân Hiền, Nguyễn Thiên Vương, Nguyễn Thị Việt Triều - Nghiên cứu độ bền bức xạ tử ngoại, nhiệt ẩm của một số màng phủ trên cơ sở nhựa acrylic. II- Nghiên cứu ảnh hưởng của bản chất và hàm lượng hệ ổn định quang đến độ bền bức xạ tử ngoại, nhiệt ẩm của màng phủ trên cơ sở nhựa acrylic polyol HSU 1168 khâu mạch bằng polyisoxyanat desmodur N-75, *Tạp chí Hóa học* **47** (6) (2009) 663-667.
6. Decker C., Moussa K. et Le Xuan. H. - Photopolymerisation de monomers multifunctionels –VI. Influence de photostabilisants, *Eur. Polym. J.* **27** (11) (1991) 1251-1260.
7. Nguyễn Thị Việt Triều, Lê Xuân Hiền, Bùi Thị Ánh, Nguyễn Thị Thùy Nhung, Đào Phi Hùng, - Nghiên cứu phản ứng khâu mạch quang của một số hệ khâu mạch trên cơ sở nhựa ankyt, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ* **48** (3A) (2010) 144-149.

ABSTRACT

STUDY OF THE INFLUENCE OF SOME PHOTOSTABILISERS ON THE UV-CROSSLINKING PROCESS AND PROPERTIES OF THE UV-CURED FILMS ON THE BASE OF THE ALKYD/HDDA SYSTEM IN THE PRESENCE OF TiO_2 PIGMENT

Nguyen Thi Viet Trieu*, Le Xuan Hien, Nguyen Thi Hien, Trinh Van Thanh,
Nguyen Thien Vuong, Nguyen Anh Hiep, Mac Van Phuc, Dao Phi Hung

*Email: *trieuvan2001@yahoo.com*

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

The influence of the content of the photostabilizers – the UV absorber T-1130 and the radical scavenger HALS, as well as their mixture with the weight ratio T-1130/HALS = 1/1 on the photocrosslinking process and properties of the UV-cured coating of the paint system alkyd/HDDA/ TiO_2 have been studied.

It was determined that the increase the contents of the T-1130 or HALS up to 1,5 % or their mixture up to 2 % in the paint substantially decreased the conversion of double bonds of alkyd resins but insignificantly affected conversion of HDDA double bonds. Presence of the photostabilizers at the content 1,5 % or their mixture at the content 2% decreased the relative hardness of the cured coatings from 0,51 to 0,21 - 0,23 while their flexibility, impact resistance and adhesion remained to be 1 mm, 200 kg.cm and 0 point, respectively; the residual - CH_2 - group after 260 accelerated weather testing increased from 46,8 % to 80,6 - 88 %.

Keyword: photocrosslinking, photostabilizer, alkyd.