

NGHIÊN CỨU ĐỘ BỀN BỨC XẠ TỬ NGOẠI, NHIỆT ẨM CỦA MỘT SỐ MÀNG PHỦ TRÊN CƠ SỞ NHỰA ACRYLIC

I. NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA BẢN CHẤT HOÁ HỌC ĐẾN ĐỘ BỀN BỨC XẠ TỬ NGOẠI, NHIỆT ẨM CỦA MỘT SỐ MÀNG PHỦ TRÊN CƠ SỞ NHỰA ACRYLIC

LÊ XUÂN HIÊN, NGUYỄN THIÊN VƯƠNG, NGUYỄN THỊ VIỆT TRIỀU

1. MỞ ĐẦU

Nhựa acrylic do có nhiều tính năng quý (bền thời tiết, độ bám dính cao, trong suốt....) nên từ lâu đã được lựa chọn cho các ứng dụng ngoài trời. Vì lí do kinh tế và kỹ thuật, các loại nhựa acrylic thương phẩm thường là các sản phẩm đồng trùng hợp giữa monome acrylat, metacrylat với nhau hoặc với styren hay các monome khác. Bản chất và hàm lượng các hợp phần trong nhựa acrylic có ảnh hưởng rất lớn đến khả năng chịu thời tiết và các tính chất khác của màng phủ [1 - 3]. Do đó việc nghiên cứu đánh giá ảnh hưởng của chúng tới độ bền thời tiết sẽ giúp cho việc lựa chọn giải pháp nâng cao tuổi thọ cũng như phạm vi ứng dụng của màng phủ.

Bằng thử nghiệm tự nhiên người ta có thể đánh giá độ bền thời tiết của các màng phủ hữu cơ với độ tin cậy cao. Tuy nhiên phương pháp này thường đòi hỏi thời gian thử nghiệm dài. Phương pháp thử nghiệm gia tốc trong phòng thí nghiệm tuy không mô phỏng một cách đầy đủ toàn bộ các yếu tố tác động của tự nhiên lên màng phủ nhưng lại cho phép đánh giá nhanh độ bền trong những điều kiện xác định. Do vậy, người ta thường kết hợp thử nghiệm gia tốc với thử nghiệm tự nhiên để nghiên cứu qui luật, cơ chế suy giảm của vật liệu polyme và dự báo tuổi thọ của chúng [4 - 10].

Bài báo này trình bày một số kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của bản chất hoá học đến độ bền bức xạ tử ngoại, nhiệt ẩm của một số màng phủ trên cơ sở nhựa acrylic.

2. PHẦN THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu và hoá chất

- Nhựa acrylic: Đã sử dụng 2 loại nhựa nhiệt dẻo và 2 loại nhựa nhiệt rắn.

+ Nhựa acrylic nhiệt dẻo: Sử dụng loại nhựa acrylic LORIAC AC 330-50, dạng dung dịch 50%, sản phẩm của Longriver (Đài Loan) và nhựa acrylic PARLOID B-66, copolyme methyl metacrylat/ butyl metacrylat, ở dạng bột, có nhiệt độ thủy tinh hoá 50°C, trọng lượng phân tử 70.000, sản phẩm của Rührm & Haas (Mỹ).

+ Nhựa acrylic nhiệt rắn (thành phần A): Sử dụng loại nhựa acrylic polyol AC 7310, dạng dung dịch 63%, hàm lượng nhóm hydroxyl 2,4% so với gốc nhựa, sản phẩm của Công ti hoá chất Alliance (Singapore) và nhựa acrylic polyol HSU 1168, dạng dung dịch 65%, hàm lượng nhóm hydroxyl 4,3% so với gốc nhựa, sản phẩm của Công ti công nghiệp nhựa A & P (Đài Loan).

Tác nhân khâu mạch cho nhựa acrylic nhiệt rắn (thành phần B): Sử dụng loại polyisocyanat Desmodur N-75, dạng dung dịch 75%, hàm lượng nhóm NCO 16 - 17% so với gốc nhựa, sản phẩm của hãng Bayer (Đức).

- Dung môi: Đã sử dụng toluen, xylen, etyl axetat, butyl axetat loại P của Trung Quốc.

2.2. Phương pháp tạo mẫu

Các mẫu nhựa acrylic nhiệt dẻo và nhiệt rắn (thành phần A và B) được pha chế thành dung dịch 40%. Tỷ lệ phối trộn thành phần A và B của các mẫu nhựa nhiệt rắn tính theo tỷ lệ mol OH/NCO = 1/1. Các dung dịch này được sử dụng để tạo màng trên bề mặt tấm nhựa polypropylen, sấy trong tủ hút chân không ở 25°C đến trọng lượng không đổi, sau đó tách lấy màng nhựa.

Đã tạo 4 loại màng phủ, chiều dày 15 μm :

AC1: màng phủ trên cơ sở nhựa AC 330-50;

AC2: màng phủ trên cơ sở nhựa B-66;

ACU1: màng phủ trên cơ sở nhựa AC 7310 khâu mạch bằng N-75;

ACU2: màng phủ trên cơ sở nhựa HSU 1168 khâu mạch bằng N-75.

2.3. Phương pháp thử nghiệm bức xạ tử ngoại, nhiệt ẩm

Thử nghiệm độ bền bức xạ tử ngoại, nhiệt ẩm (BXTNNA) của các màng phủ được thực hiện trên thiết bị Atlas UVCON UC-327-2 theo tiêu chuẩn ASTM D 4587-91, chế độ D (1 chu kỳ gồm 8 giờ chiếu tử ngoại ở 60°C; 4 giờ ngưng nước ở 45°C).

Nguồn bức xạ tử ngoại là đèn huỳnh quang UVB-313, có bước sóng $\lambda_{\text{max}} = 313 \text{ nm}$, cường độ bức xạ ứng với λ_{max} là 0,8 W/m^2 .

2.4. Phương pháp phân tích

Biến đổi các nhóm nguyên tử (NT) của màng phủ trong quá trình thử nghiệm BXTNNA được xác định dựa vào sự thay đổi mật độ quang D của hấp thụ đặc trưng của chúng trên phổ hồng ngoại bằng thiết bị FT-IR, NEXUS 670, Nicole (Mỹ), tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện KH&CN Việt Nam. Phần còn lại (P) của các nhóm NT sau thời gian thử nghiệm T được tính toán theo công thức:

$$P = (D_T/D_0) \times 100\%$$

trong đó: D_0 , D_T lần lượt là mật độ quang của hấp thụ đặc trưng của nhóm NT trước và sau thời gian thử nghiệm T .

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Biến đổi hoá học trong màng phủ dưới tác dụng của BXTNNA

a. Nghiên cứu biến đổi các hấp thụ đặc trưng cho các nhóm NT trên phổ hồng ngoại của các màng phủ trước và sau khi thử nghiệm BXTNNA

Kết quả nghiên cứu phổ hồng ngoại của các màng phủ ban đầu và trong quá trình thử nghiệm BXTNNA được trình bày trên bảng 1, 2 và hình 1 cho thấy trong quá trình thử nghiệm, các hấp thụ đặc trưng tại 2960-2935, 1525, 1385, 760, 700 cm^{-1} có qui luật biến đổi rõ ràng và

không bị ảnh hưởng bởi các hấp thụ khác. Các hấp thụ đặc trưng còn lại bị xen phủ và có qui luật biến đổi không rõ ràng. Do đó, các hấp thụ tại 2935, 1525, 1385 và 760 cm^{-1} được lựa chọn để nghiên cứu biến đổi hoá học trong các màng phủ dưới tác dụng của BXTNNA. Các kết quả thu được cho phép nghiên cứu một cách định lượng biến đổi hoá học của màng phủ.

Bảng 1. Biến đổi các hấp thụ đặc trưng cho các nhóm NT trên phủ hồng ngoại của các hợp phần trong màng phủ trước và sau khi thử nghiệm BXTNNA

| TT | Số sóng (cm^{-1}) | Dao động đặc trưng | AC1 | | AC2 | | ACU1 | | ACU2 | | Nhận xét về cường độ và sự biến đổi |
|----|------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|-----|---|-----|---|------|---|------|---|----------------------------------------------------------|
| | | | a | b | a | b | a | b | a | b | |
| 01 | 3550÷3200 | $\nu_{\text{O-H, N-H}}$ (rượu, amit, uretan) | | * | | * | * | * | * | * | tb, xp; thay đổi |
| 02 | 3100÷3000 | $\nu_{\text{C-H}}$ (vòng benzen) | * | * | | | * | * | | | y; giảm |
| 03 | 2960 | $\nu_{\text{C-H(dx)}}$ (CH_3) | * | * | * | * | * | * | * | * | m, xp; giảm |
| 04 | 2930 | $\nu_{\text{C-H(kdx)}}$ (CH_2) | * | * | * | * | * | * | * | * | m; giảm mạnh |
| 05 | 2870 | $\nu_{\text{C-H(dx)}}$ (CH_3) | * | * | * | * | * | * | * | * | m, xp; giảm |
| 06 | 2850 | $\nu_{\text{C-H(dx)}}$ (CH_2) | * | * | * | * | * | * | * | * | m, xp; giảm |
| 08 | 1765; 1730 | $\nu_{\text{C=O}}$ (este, uretan, amit, axit và andehit) | * | * | * | * | * | * | * | * | rm; thay đổi |
| 09 | 1688 | $\nu_{\text{C=O}}$ (amit, xeton) | | | | | * | * | * | * | m, xp; thay đổi |
| 10 | 1638 | $\nu_{\text{C=O}}$ (amit) | | | | | * | * | * | * | y, xp; giảm mạnh |
| 11 | 1600; ~1500 | $\nu_{\text{C=C}}$ (vòng benzen) | * | * | | | * | * | | | y; giảm |
| 12 | 1525 | $\delta_{\text{N-H}}$ (amit và urêtan) | | | | | * | * | * | * | m; giảm rất mạnh |
| 13 | ~1470÷1450 | $\delta_{\text{C-H}}$ (CH_2); $\delta_{\text{C-H(kdx)}}$ (CH_3) | * | * | * | * | * | * | * | * | km, xp; giảm |
| 14 | 1385; 1365 | $\delta_{\text{C-H(dx)}}$ (CH_3) | * | * | * | * | * | * | * | * | tb; giảm |
| 15 | 1354; 1210 | $\nu_{\text{C-N}}$ (amit, urêtan) | | | | | * | * | * | * | m, xp; giảm |
| 16 | 1250÷1000 | $\nu_{\text{C-O}}$ (rượu, ete, este, urêtan) | | | | | * | * | * | * | m, xp; thay đổi |
| 17 | 1100÷700 | $\delta_{\text{C-H, N-H}}$ (con lắc); và $\delta_{\text{C-H(nf)}}$ (vòng benzen) | * | * | * | * | * | * | * | * | $\delta_{\text{C-H(nf)}}$ rm, các hấp thụ khác yếu; giảm |

Chú thích: a: màng phủ trước khi thử nghiệm BXTNNA; b: màng phủ sau khi thử nghiệm;

*: có hấp thụ; ν : dao động hoá trị; δ : dao động biến dạng; dx: đối xứng; kdx: không đối xứng;

nf: ngoài mặt phẳng; m: mạnh; rm: rất mạnh; km: khá mạnh; tb: trung bình; y: yếu; xp: bị xen phủ;

b. Biến đổi hoá học trong các màng phủ dưới tác dụng của BXTNNA.

Kết quả phân tích biến đổi của các nhóm NT trong các màng phủ AC1, AC2, ACU1 và ACU2 được trình bày trong bảng 2. Có thể thấy trong quá trình thử nghiệm, các hấp thụ tại 2935, 1525, 1385, 760 cm^{-1} đặc trưng cho các nhóm CH_2 , CNH, CH_3 , C_6H_5 giảm rõ rệt, trong đó các hấp thụ đặc trưng cho các nhóm CNH và CH_2 giảm mạnh nhất. Sau 30 chu kì thử nghiệm, nhóm CNH chỉ còn 27,6% trong màng phủ ACU1, 31,2% trong màng phủ ACU2; nhóm CH_2 còn 52% trong màng phủ ACU1, 54,8% trong màng phủ ACU2, 94,7% trong màng phủ AC2; nhóm CH_3 còn 75,8% trong màng phủ ACU1, 76,1% trong màng phủ ACU2, 99,3% trong màng phủ AC2; nhóm C_6H_5 còn 84,3% trong màng phủ ACU1. Trong màng phủ AC1, các nhóm CH_2 , CH_3 , C_6H_5 chỉ còn 71,6%, 85,2% và 86,9% sau 12 chu kì thử nghiệm.

Trong quá trình thử nghiệm, các màng phủ chịu tác động đồng thời của bức xạ tử ngoại, độ ẩm và nhiệt độ. Bức xạ tử ngoại gây ra sự suy giảm và phân huỷ quang của màng polyme. Độ ẩm gây ra suy giảm màng do phản ứng thủy phân các nhóm định chức không bền nước trên mạch polyme. Nhiệt độ tăng thúc đẩy cả hai quá trình trên.

Bảng 2. Hàm lượng các nhóm NT (%) còn lại trong màng phủ trong quá trình thử nghiệm BXTNNA

| Nhóm NT | Màng phủ | Thời gian thử nghiệm (chu kì) | | | | | |
|------------------------|----------|-------------------------------|------|------|------|------|------|
| | | 6 | 12 | 24 | 30 | 36 | 48 |
| CH_2 | AC1 | 82,2 | 71,6 | - | - | - | - |
| | AC2 | 99,5 | 98,2 | 96,2 | 94,7 | 93,7 | 91,4 |
| | ACU1 | 83,9 | 72,7 | 56,3 | 52,0 | - | - |
| | ACU2 | 89,3 | 77,8 | 59,4 | 54,8 | 51,6 | |
| CH_3 | AC1 | 98,4 | 85,2 | - | - | - | - |
| | AC2 | 99,7 | 99,5 | 99,4 | 99,3 | 99,1 | 99,0 |
| | ACU1 | 88,1 | 82,2 | 76,4 | 75,8 | - | - |
| | ACU2 | 93,9 | 84,0 | 77,7 | 76,1 | 76,0 | - |
| CNH | ACU1 | 72,0 | 52,9 | 33,3 | 27,6 | - | - |
| | ACU2 | 85,2 | 64,7 | 39,6 | 31,2 | 25,4 | - |
| C_6H_5 | AC1 | 94,7 | 86,9 | - | - | - | - |
| | ACU1 | 99,0 | 95,0 | 88,7 | 84,3 | - | - |

Hàm lượng của các nhóm CNH và một phần nhóm CH_2 giảm mạnh có thể được giải thích do sự phá vỡ các liên kết C-N, C-O trong các nhóm amit, urêtan và sự bứt nguyên tử hydro ở cacbon α liền kề nhóm amit dưới tác dụng của bức xạ tử ngoại tạo ra monoxit cacbon và etylen.

Cơ chế suy giảm các nhóm chức này tương tự trong polyamit và polyurêtan mạch thẳng. Hàm lượng của nhóm CH_3 , phần nhóm CH_2 còn lại và nhóm C_6H_5 giảm do sự phân huỷ quang của các hợp phần acrylat và styren ở mạch nhánh và mạch chính [5, 11, 12].

Ngoài phân huỷ quang các nhóm urêtan còn bị thủy phân. Quá trình này cũng làm giảm thêm hàm lượng nhóm CNH trên mạch polyme nói riêng và trong màng phủ nói chung. Có thể đó là lí do làm nhóm CNH giảm mạnh hơn so với các nhóm khác.

Quan sát phổ hồng ngoại của các màng phủ ban đầu và trong quá trình thử nghiệm có thể nhận thấy qui luật biến đổi của các hấp thụ tại $3380, 1730 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho các nhóm NH, OH, C=O không rõ ràng. Điều này được giải thích ngoài quá trình suy giảm quang hoá các nhóm amit bậc hai, urêtan, este acrylat vốn có trong màng phủ làm giảm cường độ các hấp thụ đặc trưng cho chúng ở $3380, 1730 \text{ cm}^{-1}$ còn có quá trình tạo thành các sản phẩm ôxy hoá quang (amin bậc một, hydroxyl, axit, andehyt, xeton) làm tăng cường độ trong quá trình thử nghiệm BXTNNA. Những điều nhận thấy là kết quả của hai quá trình cạnh tranh này.

3.2. Ảnh hưởng của bản chất hoá học các màng phủ đến độ bền BXTNNA

Các kết quả nghiên cứu biến đổi hoá học của màng phủ trong quá trình thử nghiệm BXTNNA bằng phổ hồng ngoại cho thấy bản chất hoá học của màng ảnh hưởng rõ rệt đến độ bền BXTNNA của chúng.

Hình 1 trình bày ảnh hưởng của bản chất hoá học các màng AC1, AC2, ACU1, ACU2 đến biến đổi của các nhóm NT trong màng phủ.

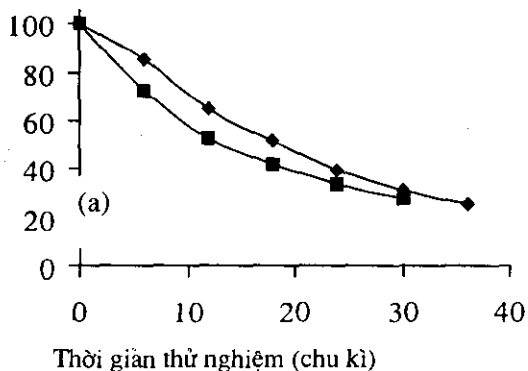
Bảng 2 và hình 1 cho thấy trong quá trình thử nghiệm BXTNNA, hàm lượng nhóm CNH còn lại trong màng phủ ACU2 nhiều hơn trong màng phủ ACU1; hàm lượng nhóm C_6H_5 còn lại trong màng phủ ACU1 nhiều hơn trong màng phủ AC1; hàm lượng nhóm CH_2 và CH_3 còn lại trong màng phủ AC2 nhiều hơn nhiều trong màng phủ ACU2, ACU1 và AC1. Sau 48 chu kì thử nghiệm, hàm lượng nhóm CH_2 và CH_3 trong màng phủ AC2 còn 91,4% và 99%.

Sau 48 chu kì thử nghiệm, phổ hồng ngoại của màng phủ AC2 biến đổi rất ít so với ban đầu, màng vẫn chưa bị hỏng. Bằng mắt thường có thể thấy màng phủ ACU2 bị rách sau 36 chu kì; Màng phủ ACU1 bị vàng sau 24 chu kì và bị rách sau 30 chu kì; Màng phủ AC1 bị vàng sau 6 chu kì và bị rách sau 12 chu kì thử nghiệm BXTNNA.

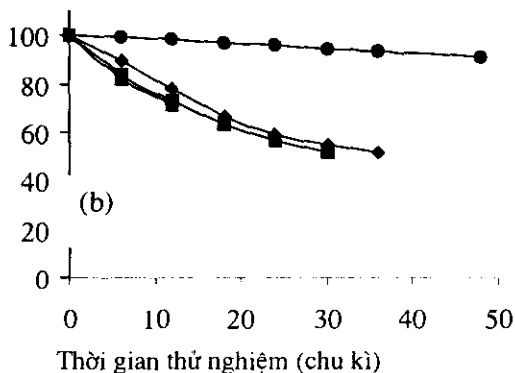
Như vậy, độ bền BXTNNA của các màng phủ có thể sắp xếp theo thứ tự như sau: AC2 >> ACU2 > ACU1 >> AC1. Điều này có thể giải thích do sự khác nhau về thành phần, cấu trúc của các chất tạo màng. Trong phân tử chất tạo màng, các liên kết C-H ở vị trí α so với vòng benzen không bền dưới tác dụng của tia tử ngoại, trong khi đó các nhóm urêtan và amit không bền ẩm, không bền nước. Nhiệt độ tăng trong quá trình thử nghiệm làm tăng cả hai quá trình trên. Màng phủ AC2 trên cơ sở copolyme metyl metacrylat/ butyl metacrylat không có các nhóm nguyên tử nêu trên nên rất bền BXTNNA. Màng phủ ACU2 và ACU1 có các nhóm urêtan nên kém bền thời tiết hơn; Màng phủ ACU1 có chứa gốc styren nhạy cảm với bức xạ tử ngoại nên kém bền hơn màng phủ ACU2. Màng phủ AC1 rất kém bền BXTNNA so với màng phủ ACU1 có thể do AC1 có chứa hàm lượng gốc styren cao hơn.

Thực tế thử nghiệm cho thấy màng phủ AC1 không bền BXTNNA, bị vàng ngay sau 6 chu kì thử nghiệm và bị hỏng sau 12 chu kì thử nghiệm BXTNNA. Màng phủ AC2 rất bền BXTNNA, bị suy giảm không nhiều sau 48 chu kì thử nghiệm. Sự suy giảm của các màng phủ ACU1 và ACU2 chủ yếu do sự biến đổi hoá học của các nhóm nguyên tử CNH và CH_2 .

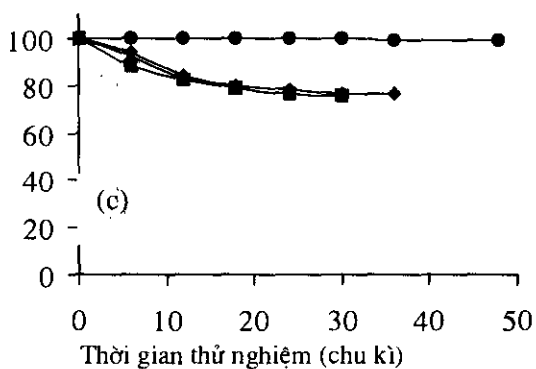
Biến đổi của nhóm CNH (%)



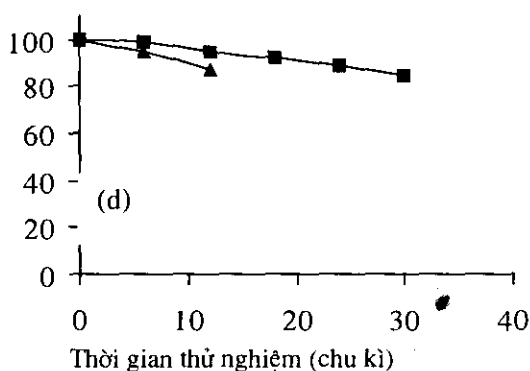
Biến đổi của nhóm CH₂ (%)



Biến đổi của nhóm CH₃ (%)



Biến đổi của nhóm C₆H₅ (%)



Hình 1. Ảnh hưởng của bản chất hoá học của các màng phủ đến biến đổi của các nhóm NT trong màng phủ

(▲)AC1, (●)AC2, (■)ACU1, (◆)ACU2

4. KẾT LUẬN

Qua nghiên cứu biến đổi các nhóm nguyên tử trong màng phủ trên cơ sở nhựa acrylic loại AC1, AC2, ACU1 và ACU2 dưới tác dụng của BXTNNA bằng phổ hồng ngoại đã chọn được các hấp thụ tại 2935, 1525, 1385 và 760 cm⁻¹ đặc trưng cho nhóm CH₂, CNH, CH₃ và C₆H₅ dùng để nghiên cứu suy giảm các màng phủ.

Độ bền BXTNNA của các màng phủ giảm theo thứ tự AC2 >> ACU2 > ACU1 > AC1.

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. Erich Penzel - BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshfen, "Polyacrylates", Industrial polymers Handbook 1 (2001) 588-618.

2. Manfred Stickler, Rühm GmbH, Darmstadt - Polymetacrylates, Industrial polymers Handbook 2 (2001) 619-642.
3. Benjamin B. Kine, Ronald W. Novak - Acrylic and metacrylic polymers, Encyclopedia of polymer science and engineering I (1985) 234-299.
4. Vũ Đình Cự - Cơ sở Kỹ thuật Nhiệt đới, Nhà xuất bản Văn hoá Thông tin, Hà Nội, 2003.
5. C. Dekker - Effect of UV Radiation on Polymers, Handbook of polymer Science and Technology 3 (1989) 541-604.
6. Warren D. Ketola and Douglas Grossman - Accelerated and Outdoor Durability Testing of Organic Materials, ASTM, U.S.A, 1994.
7. Lê Xuân Hiền, Nguyễn Thị Việt Triều, Nguyễn Thiên Vương - Tạp chí Hoá học 36 (3) (1998) 36-39.
8. Tô Xuân Hằng, Vũ Kế Oánh, Trịnh Anh Trúc - Tạp chí Khoa học và Công nghệ 41 (5) (2003) 29-34.
9. Thái Hoàng, Vũ Minh Đức, Đỗ Văn Công, Hoàng Thị Trang - Tạp chí Khoa học và Công nghệ 42 (5) (2004) 44-50.
10. Đỗ Quang Kháng, Hồ Uy Liêm - Tạp chí Hoá học 36 (1) (1998) 51-54.
11. B. Ranby, J. F. Rabek - Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers, Wiley, London, 1975.
12. G. Geuskens - Degradation and Stabilization of Polymers, Applied Science Publishers, Barking, Essex, England, 1975.

SUMMARY

STUDY OF THE HUMID HEAT, ULTRAVIOLET RADIATION DURABILITY OF SOME COATINGS BASED ON ACRYLIC RESINS

I. STUDY OF THE INFLUENCE OF THE CHEMICAL NATURE ON THE HUMID HEAT, ULTRAVIOLET RADIATION DURABILITY OF SOME COATINGS BASED ON ACRYLIC RESINS

The degradation of some coatings based on LORIAN acrylic resin AC 330-50, PARLOID acrylic resin B-66 and acrylic polyol AC 7310, HSU 1168 crosslinked by polyisocyanate Desmodur N-75 under the influence of ultraviolet radiation, humid heat have been studied. The obvious decrease of the CNH, CH₂, CH₃, C₆H₅ groups and the formation of the products of the photo-oxidation (the primary amine, hydroxyl, acid, ceton) during the testing process have been proved by IR spectroscopic analysis. The humid heat, ultraviolet radiation durability of the coatings have been evaluated.

Địa chỉ:

Nhận bài ngày 14 tháng 12 năm 2006

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