

ẢNH HƯỞNG CỦA NHÓM CHỨC ACRYLAT TRONG MONOME VÀ OLIGOME ĐẾN QUÁ TRÌNH KHÂU MẠCH QUANG CỦA HỆ ACRYLAT-ANKYT-DOP

NGUYỄN THỊ VIỆT TRIỀU, LƯƠNG VĂN TÂM

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Các công trình nghiên cứu trước đây cho thấy, khi đưa monome acrylat vào hệ khâu mạch quang trên cơ sở nhựa polyuretan acrylat đã làm tăng vận tốc và mức độ khâu mạch của hệ [1]. Số nhóm acrylat của monome tăng làm tăng phản ứng khâu mạch, làm giảm độ chuyển hoá, làm tăng mật độ khâu lưới và tăng độ cứng nhưng cũng làm cho hệ kém mềm dẻo [1-3]. Các nghiên cứu tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới cho thấy khi đưa một lượng nhựa ankylt gầy và chất hoá dẻo DOP vào monome acrylat đã làm tăng độ mềm dẻo của hệ này [4]. Bài báo này trình bày các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng số nhóm acrylat và cấu trúc phân tử của monome đến quá trình khâu mạch quang của hệ acrylat-ankylt-DOP.

II. PHẦN THỰC NGHIỆM

1. Nguyên liệu và hóa chất

- 1,6 Hexanediol diacrylat (HDDA) của hãng UBC.
- Nhựa ankylt gầy DAIKYD A136-70 của Đài Loan.
- Chất hoá dẻo Dioctylphtalat (DOP): loại thương phẩm của Hàn Quốc.
- Chất khơi mào quang dạng gốc: 2,2-Dimetyl-2-hydroxyacetophenon (D-1173) của hãng MERCK.
- Các monome và oligome acrylat của hãng UCB: Monoacrylat: Etyldietylenglycolacrylat (EDGA); Diacrylat: Hexandioldiacrylat (HDDA); Triacrylat: Trimetylolpropantriacylat (TMPTA); Tetraarylat: Polyesteaminotetraacrylat (E-80).
- Dung môi: Clorofom loại PA của Trung Quốc.

2. Chế độ chiếu sáng

Hệ HDDA / ankylt (90/10) và hệ HDDA / ankylt / DOP có chứa chất khơi mào quang D-1173 sau khi tạo màng với độ dày 20 μm đem chiếu dưới đèn tử ngoại, cường độ ánh sáng 250 mW/cm^2 với hệ chiếu tia tử ngoại model F 300S của hãng FUSION UV (USA) tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

3. Phương pháp phân tích

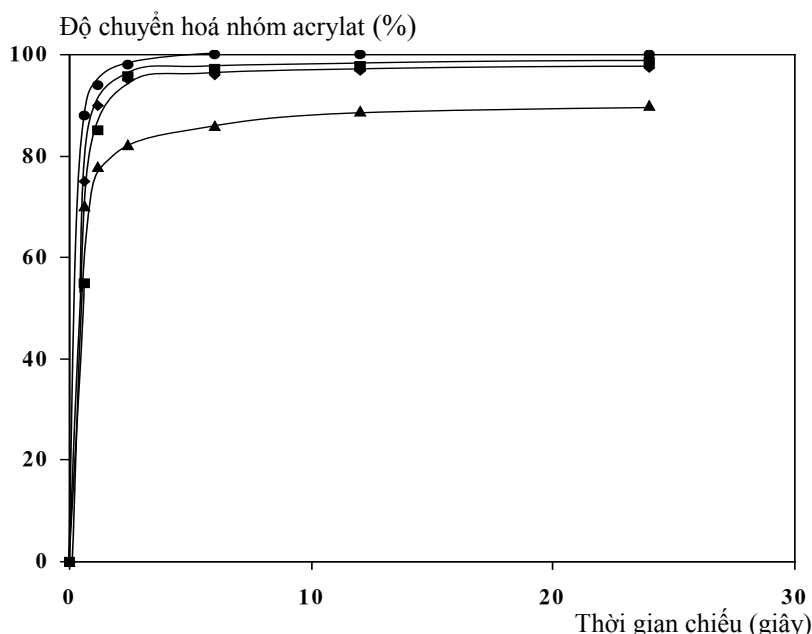
Hàm lượng liên kết đôi của HDDA, sự phân hủy chất khơi mào trong quá trình chiếu tia tử ngoại, độ cứng tương đối, độ bền va đập, độ bền ép giãn của hệ, hàm lượng phần không tan và độ trương của mẫu được xác định theo các tài liệu đã công bố [5, 6].

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Quá trình khâu mạch của các hệ acrylat-ankyt-DOP có số lượng nhóm chức acrylat khác nhau (1, 2, 3 và 4 nhóm chức acrylat) đã được khảo sát. Tỷ lệ các thành phần trong hệ acrylat/ankyt/DOP = 80/10/10 với sự có mặt của 3% chất khơi mào quang D-1173. Quá trình biến đổi nhóm acrylat của các hệ acrylat/ankyt/DOP khi chiếu dưới đèn tử ngoại được trình bày trên hình 1.

Ở tất cả các mẫu, nhóm acrylat giảm nhanh trong những giây đầu chiếu sáng. Độ chuyển hoá nhóm acrylat của mẫu có một nhóm chức acrylat tăng với tốc độ nhanh hơn các mẫu có hai và ba nhóm chức acrylat. Nhóm acrylat của mẫu có bốn nhóm chức acrylat có độ chuyển hoá nhanh nhất ở mọi thời điểm chiếu sáng. Sau 2,4 giây chiếu sáng, độ chuyển hoá nhóm acrylat của các mẫu đã đạt từ 95% đến 98%, sau đó hầu như tăng lên không đáng kể (hình 1). Sau 6 giây chiếu sáng, độ chuyển hoá nhóm acrylat của mẫu có bốn nhóm chức acrylat đã chuyển hoá hoàn toàn và đạt 100%, trong khi đó mẫu có một, hai và ba nhóm acrylat chỉ đạt 96%, 97% và 86%.

Mẫu có bốn nhóm chức acrylat có tốc độ phản ứng nhanh do trong mạch của nó có chứa nhóm amin. Sự có mặt của nhóm này đã hạn chế quá trình bị ức chế bởi oxy, do nhóm amin phản ứng nhanh với các phân tử oxy có trong hệ. Việc giảm lượng oxy trong hệ đã thúc đẩy nhanh phản ứng trùng hợp nhóm acrylat của hệ này [1].



Hình 1. Biến đổi độ chuyển hoá nhóm acrylat của các hệ acrylat-ankyt-DOP khi chiếu dưới đèn tử ngoại

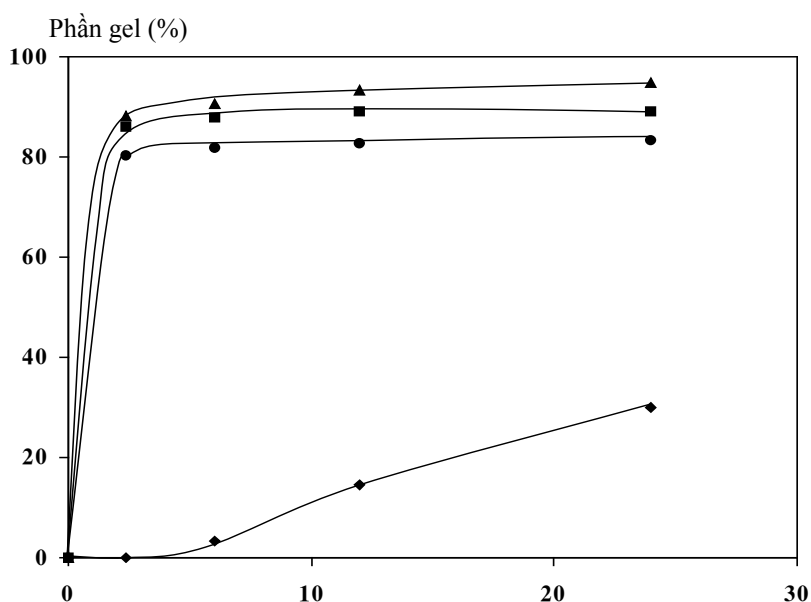
Monoacrylat: □; Diacrylat: ■; Triacrylat: ▲; Tetraacrylat: ●

Sau 6 giây chiếu sáng, độ chuyển hoá nhóm acrylat của mẫu có triacrylat và diacrylat tăng chậm và thấp hơn mẫu có monoacrylat. Do mẫu có monoacrylat chỉ có một nhóm chức nên chỉ xảy ra phản ứng trùng hợp giữa hai phân tử với nhau và phản ứng oxy hoá quang. Trong quá trình chiếu tia tử ngoại, mẫu có monoacrylat ít có phản ứng khâu mạch nên màng vẫn giữ được độ linh động, lúc này ánh sáng vẫn lọt được vào lớp bên dưới, oxy vẫn dễ khuếch tán vào trong hệ vì thế nhóm acrylat chuyển hoá nhanh do nhóm này phản ứng với oxy. Các mẫu có triacrylat và diacrylat có nhiều nhóm chức trong mạch nên khâu mạch nhanh, có cấu trúc không gian ba

chiếu ở lớp trên, màng trở nên kém linh động, làm cho ánh sáng khó lọt qua lớp bên trên để vào lớp dưới. Vì vậy, sau một thời gian chiếu sáng, vận tốc khâu mạch của các mẫu này giảm đi.

Sau 24 giây chiếu sáng, mẫu có triacrylat có độ chuyển hoá nhóm acrylat thấp nhất trong các mẫu nghiên cứu.

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của các loại monome và oligome acrylat có số lượng nhóm acrylat khác nhau đến phần gel và độ trương của hệ acrylat-ankyt-DOP khi chiếu dưới đèn tử ngoại được trình bày trên hình 2 và hình 3. Trong 2,4 giây đầu chiếu sáng, phần gel của mẫu có monoacrylat tan hoàn toàn trong dung môi, sau đó phần gel tăng lên dần với tốc độ rất chậm. Sau 24 giây chiếu sáng, phần gel của mẫu có monoacrylat chỉ đạt 30% (hình 2). Điều này cho thấy trong những giây đầu chiếu sáng, trong mẫu có monoacrylat chủ yếu chỉ xảy ra phản ứng trùng hợp và phản ứng oxy hoá quang, phản ứng khâu mạch xảy ra rất chậm. Trong khi đó, phần gel của các mẫu khác tăng nhanh trong 2,4 giây đầu chiếu sáng, sau đó hầu như tăng không đáng kể. Các mẫu có triacrylat và điacrylat có giá trị phần gel cao nhất ở mọi thời điểm chiếu sáng. Sau 24 giây chiếu dưới đèn tử ngoại, phần gel của các mẫu có điacrylat, triacrylat, và tetraacrylat là 88,9%, 95%, và 83,4%.



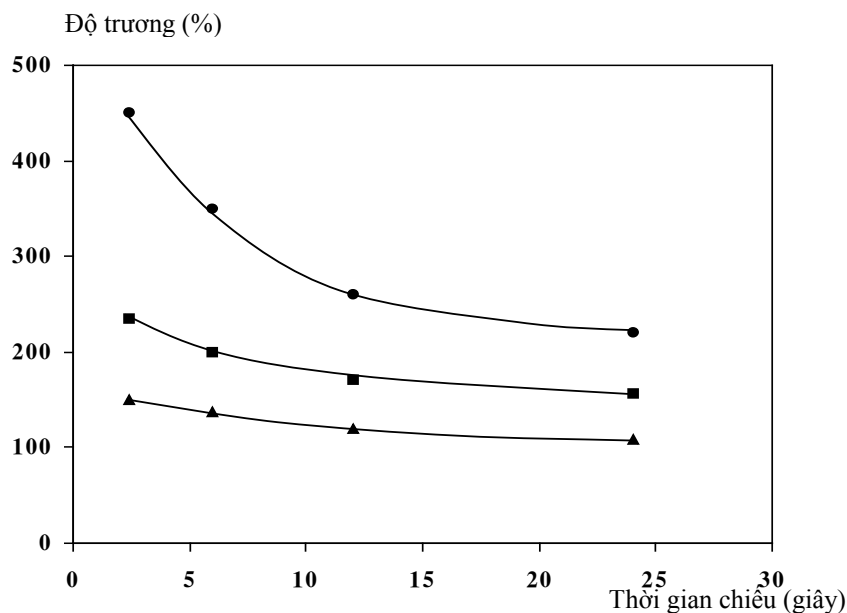
Hình 2. Biến đổi phần gel của các hệ acrylat-ankyt-DOP khi chiếu dưới đèn tử ngoại

Monoacrylat: □; Điacrylat: ■; Triacrylat: ▲; Tetraacrylat: ●

Mẫu có triacrylat có độ trương thấp nhất và mẫu có tetraacrylat có độ trương cao nhất. Sau 24 giây chiếu sáng, độ trương của mẫu có tetraacrylat là 220%, trong khi đó, độ trương của mẫu có triacrylat chỉ có 109% (hình 3). Mẫu có điacrylat có độ trương thấp, chứng tỏ màng đã được khâu mạch dày đặc và chặt chẽ.

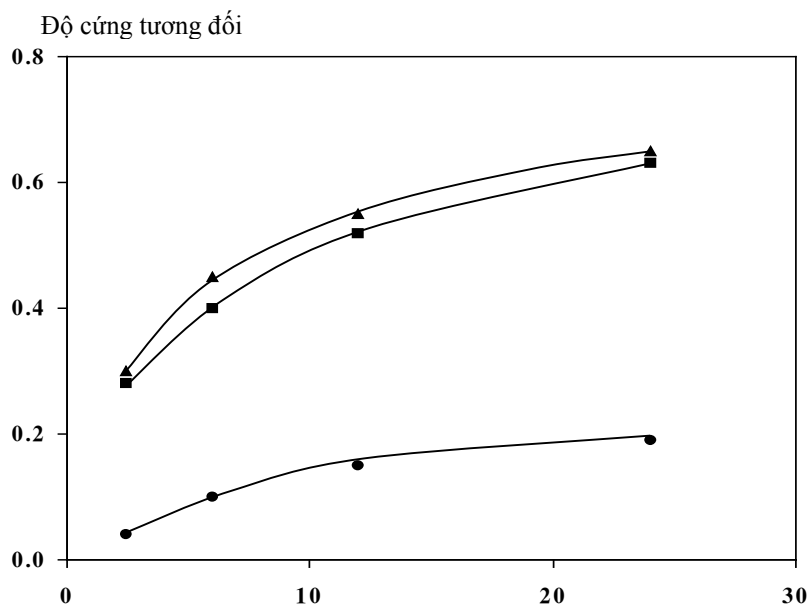
Hình 4 trình bày các kết quả khảo sát độ cứng tương đối của các hệ acrylat-ankyt-DOP khi chiếu dưới đèn tử ngoại. Độ cứng tương đối của mẫu có triacrylat và điacrylat có độ cứng cao nhất. Mẫu có tetraacrylat có độ cứng thấp hơn ở mọi thời điểm chiếu sáng. Sau 24 giây chiếu sáng, độ cứng tương đối của các mẫu điacrylat, triacrylat và tetraacrylat là 0,63, 0,65 và 0,19 (hình 4). Mẫu oligome tetraacrylat có khối lượng phân tử lớn ~ 1000 (mạch dài) nên màng mềm và có độ cứng thấp hơn các mẫu có điacrylat và triacrylat.

Tính chất cơ lí của các hệ acrylat-ankyt-DOP khi chiếu 24 giây dưới đèn tử ngoại được trình bày trên bảng 1. Tính chất cơ lí của các mẫu có điacrylat và triacrylat gần xấp xỉ nhau. Mẫu có tetraacrylat có độ cứng tương đối thấp nhất, độ bền va đập và độ bền ép giãn thấp hơn các mẫu có điacrylat và triacrylat một chút. Độ bền va đập và độ bền ép giãn của các hệ acrylat giảm khi số nhóm chức acrylat có trong hệ tăng: Tetraacrylat < Triacrylat < Điacrylat.



Hình 3. Biến đổi độ trương của các hệ acrylat-ankyt-DOP khi chiếu dưới đèn tử ngoại

Điacrylat: ■; Triacrylat: ▲; Tetraacrylat: ●



Hình 4. Biến đổi độ cứng tương đối của các hệ acrylat-ankyt-DOP khi chiếu dưới đèn tử ngoại

Điacrylat: ■; Triacrylat: ▲; Tetraacrylat: ●

Từ kết quả đã khảo sát trình bày trên các hình 1 - 4 thấy rằng, quá trình khâu mạch quang của hệ có triacrylat xảy ra nhanh, tạo mạng lưới không gian dày đặc và chặt chẽ hơn hệ có diacrylat. Điều này cũng phù hợp vì monome triacrylat có nhiều nhóm chức hơn monome diacrylat, do vậy quá trình tạo mạng lưới không gian ba chiều nhanh hơn. Hệ có oligome tetraacrylat tuy có nhiều nhóm chức nhất nhưng lại có khối lượng phân tử lớn nhất, nên việc bị cản trở không gian làm cho quá trình khâu mạch giữa các phân tử này xảy ra chậm hơn.

Bảng 1. Tính chất cơ lí của các hệ acrylat-ankyt-DOP khi chiếu 24 giây dưới đèn tử ngoại

Tính chất cơ lí Hệ khâu Mạch quang	Độ cứng tương đối	Độ bền va đập (kg.cm)	Độ bền ép giãn (mm)
Monoacryla (EDGA)	-	-	-
Điacrylat (HDDA)	0,63	115	3,8
Triacrylat (TMPTA)	0,65	100	3,5
Tetraacrylat (E-80)	0,19	85	3,1

IV. KẾT LUẬN

- Đã nghiên cứu ảnh hưởng của số lượng nhóm acrylat trong các monome và oligome đến quá trình khâu mạch quang của hệ acrylat-ankyt-DOP.
- Mẫu có hai, ba và bốn nhóm acrylat, phản ứng khâu mạch xảy ra nhanh. Mẫu có một nhóm acrylat phản ứng khâu mạch xảy ra chậm.
- Độ bền va đập và độ bền ép giãn của các hệ acrylat giảm khi số nhóm chức acrylat có trong hệ tăng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. C. Decker - Acta Polymer, **45** (1994) 333-347.
2. C. Decker, K. Moussa - Proceedings, RadTech Asia **91** (1990) 335-338.
3. Christian Decker and Khalil Moussa - Journal of Coating Technology **65** (819) (1993) 49-57.
4. Nguyễn Thị Việt Triều, Nguyễn Trí Phương, Vũ Minh Hoàng, Vũ Ngọc Hải, Lê Xuân Hiền - Tạp chí Khoa học và Công nghệ **43** (2B) (2005) 143-147.
5. Lê Xuân Hiền, Vũ Minh Hoàng, Nguyễn Thị Việt Triều - Tạp chí Khoa học và Công nghệ **43** (2B) (2005) 131-136.
6. Nguyễn Thị Việt Triều, Nguyễn Trí Phương, Vũ Minh Hoàng, Lê Xuân Hiền - Tạp chí Khoa học và Công nghệ **43** (2B) (2005) 153-158.

SUMMARY

THE INFLUENCE OF THE ACRYLAT GROUPS IN MONOMER AND OLIGOMER ON THE PHOTOCROSSLINKING OF THE ACRYLATE - ALKYD - DOP SYSTEM

The influence of the functionality of the acrylate monomers and oligomers on the photocrosslinking of the acrylate-alkyd-DOP system has been studied. The possibility of the UV-curable resin to create a three dimensional network depends on the functionality and chemical structures of the acrylate monomers and oligomers. Acrylate monomers and oligomers bearing two, three and four acrylate groups exhibit an high reactivity and photocrosslinking possibility, in marked contrast to monoacrylate. The impact resistance and the cupping resistance of the UV-cured coating based on the systems decrease when the functionality of the acrylate monomers and oligomers increase.

Địa chỉ:

Nhận bài ngày 14 tháng 7 năm 2005

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