

# NGHIÊN CỨU PHẢN ỨNG KHÂU MẠCH QUANG HÓA CỦA MỘT SỐ HỆ KHÂU MẠCH QUANG TRÊN CƠ SỞ GLYXYDYL ETE CỦA NHỰA O – CREZOLFOMANDEHYT

## II - ẢNH HƯỞNG CỦA TỈ LỆ NHỰA CG/MONOME BCDE VÀ CHIỀU DÀY MÀNG ĐẾN PHẢN ỨNG KHÂU MẠCH QUANG HÓA CỦA HỆ CG – BCDE - TAS

Lê Xuân Hiền\*, Đỗ Thị Ngọc Minh, Nguyễn Thị Việt Triều

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

\*Email: [hien-vktn@hn.vnn.vn](mailto:hien-vktn@hn.vnn.vn)

Đến Tòa soạn: 25/9/2012; Chấp nhận đăng: 4/6/2013

### TÓM TẮT

Ảnh hưởng của tỉ lệ khối lượng nhựa o-crezolfomandehyt (CG) và monome bisxycloaliphatic diepoxy (BCDE) đến phản ứng khâu mạch quang của hệ CG – BCDE – TAS đã được nghiên cứu. Các kết quả nghiên cứu phản ứng trùng hợp nhóm epoxy trong màng có chiều dày 20  $\mu\text{m}$  của hệ nêu trên bằng phổ hồng ngoại cho thấy, trong khoảng tỉ lệ khối lượng CG/BCDE từ 30/70 đến 60/40, với cùng hàm lượng của chất khơi mào quang TAS bằng 5 %, phản ứng có tốc độ cao nhất khi CG/BCDE = 60/40, dẫn đến chuyển hóa cao nhất của tổng lượng nhóm epoxy trong hệ 68 % và của BCDE 96 % sau 2,4 giây chiếu dưới đèn tử ngoại cường độ 250  $\text{mW}/\text{cm}^2$ . Đã xác định được rằng chiều dày màng có ảnh hưởng đến tốc độ khâu mạch quang. Màng càng dày, chuyển hóa nhóm epoxy của CG và BCDE càng ít.

*Từ khóa:* khâu mạch quang, glyxydyl ete, nhóm epoxy.

### 1. MỞ ĐẦU

Phản ứng khâu mạch quang hóa của hệ khâu mạch quang trên cơ sở glyxydyl ete của nhựa o – crezolfomandehyt (CG), bisxycloaliphatic diepoxy monome (BCDE) và chất khơi mào quang cation - muối triarylsunfonium (TAS) chịu ảnh hưởng của nhiều yếu tố [1 - 8]. Các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng chất khơi mào quang cation TAS đến quá trình khâu mạch quang của hệ CG – BCDE – TAS đã được thông báo [9]. Bài báo này tiếp tục trình bày những kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của tỉ lệ nhựa CG/monome BCDE và ảnh hưởng của chiều dày màng đến phản ứng khâu mạch quang của hệ CG – BCDE – TAS .

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Nguyên liệu và hóa chất

Glyxydyl ete của nhựa o - crezolfomandehyt của hãng Sigma - Aldrich, Đức, hàm lượng nhóm epoxy 2,7 mol/kg.

Monome bisxycloaliphatic diepoxy: sử dụng loại Cyracure 6105 của hãng UCB, có hàm lượng nhóm epoxy = 7,9 mol/kg.

Chất khơi mào quang cation: Muối triarylsunfonium, sử dụng loại Cyracure UVI - 6974 của hãng Ciba.

Clorofom  $\text{CHCl}_3$ : sử dụng loại P của Ba Lan.

### 2.2. Tạo hệ khâu mạch quang

Hệ khâu mạch quang được tạo bằng cách trộn đều tổ hợp nhựa CG với monome BCDE và chất khơi mào quang cation TAS theo tỉ lệ trọng lượng CG / BCDE = 30/70; 50/50; 60/40, với cùng một tỉ lệ TAS 5 % so với tổng trọng lượng của CG và BCDE. Với hàm lượng nhựa CG từ 30 – 60 %, hệ khâu mạch quang có độ nhớt phù hợp cho việc tạo màng.

### 2.3. Khâu mạch quang

Mẫu khâu mạch quang được tạo màng có độ dày 20  $\mu\text{m}$  trên viên KBr, được chiếu dưới đèn tử ngoại cường độ 250  $\text{mW}/\text{cm}^2$  trên máy FUSION UV model F 300S (Mỹ) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới (Viện KTND), Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (Viện Hàn lâm KHCVN).

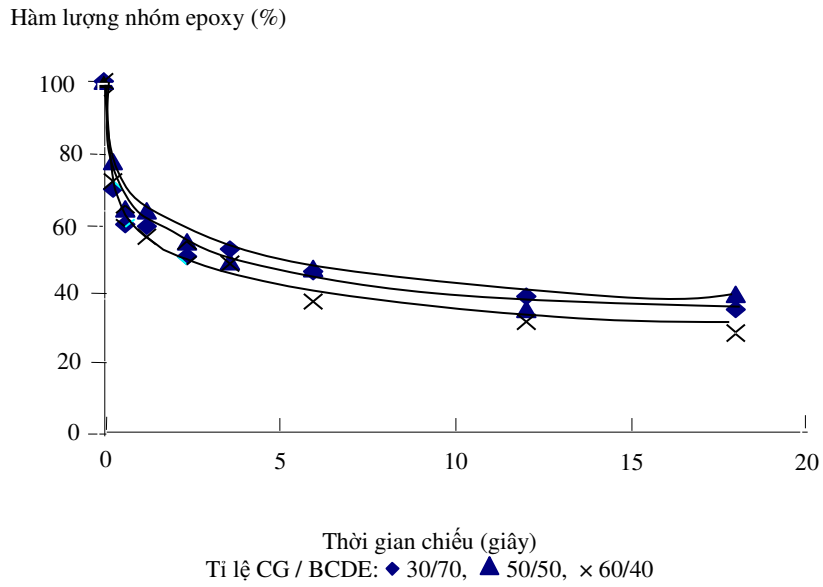
### 2.4. Phân tích hồng ngoại

Phân tích hồng ngoại được thực hiện trên máy FT - IR NEXUS 670 NICOLET (Mỹ) tại Viện KTND. Biến đổi các nhóm định chức epoxy của BCDE, epoxy tổng lượng, nhóm hydroxyl và nhóm ete trong thời gian chiếu tia tử ngoại được xác định dựa vào sự thay đổi cường độ hấp thụ đặc trưng của chúng tại các số sóng tương ứng 790  $\text{cm}^{-1}$ , 914  $\text{cm}^{-1}$ , 3475  $\text{cm}^{-1}$  và 1084  $\text{cm}^{-1}$  trên phổ hồng ngoại. Các biến đổi này còn được xác định định lượng bằng phương pháp nội chuẩn theo hấp thụ đặc trưng của liên kết đôi trong vòng thơm tại 1506  $\text{cm}^{-1}$ , không thay đổi trong quá trình chiếu tia tử ngoại.

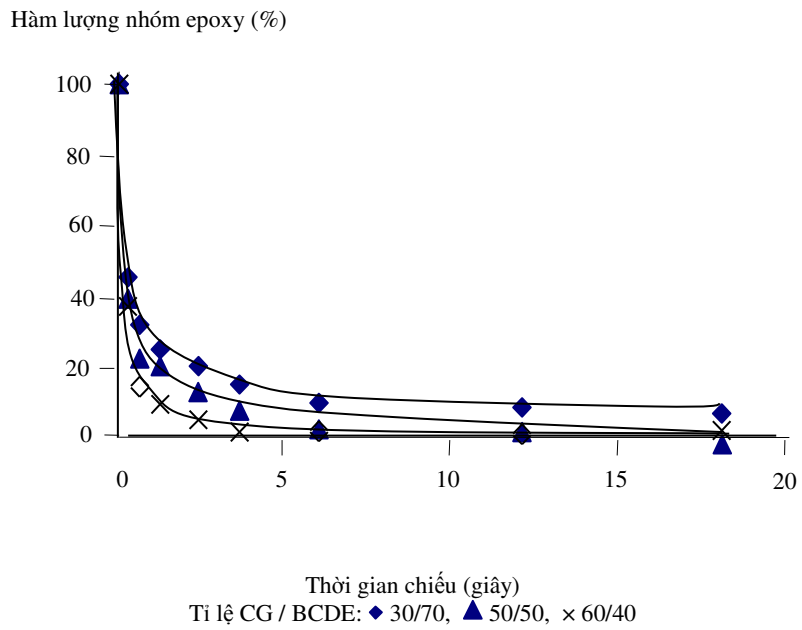
## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Ảnh hưởng của tỉ lệ nhựa CG/monome BCDE.

Các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng chất khơi mào quang TAS đến phản ứng khâu mạch quang của hệ CG – BCDE – TAS cho thấy ở hàm lượng TAS 5 %, tốc độ phản ứng khâu mạch quang cũng như chuyển hóa TAS, chuyển hóa nhóm epoxy đạt giá trị cao nhất [9]. Vì vậy, trong công trình này, ảnh hưởng của tỉ lệ CG/BCDE được nghiên cứu với các hệ khâu mạch quang có cùng hàm lượng chất khơi mào quang 5 % và có các tỉ lệ: CG / BCDE = 30/70; 50/50; 60/40, chiều dày màng 20  $\mu\text{m}$ . Biến đổi tổng lượng nhóm epoxy của nhựa CG và monome BCDE trong quá trình chiếu tia tử ngoại được trình bày trên hình 1.



Hình 1. Biến đổi tổng lượng nhóm epoxy của CG và BCDE trong quá trình chiếu tia tử ngoại hệ khâu mạch quang CG-BCDE-TAS.



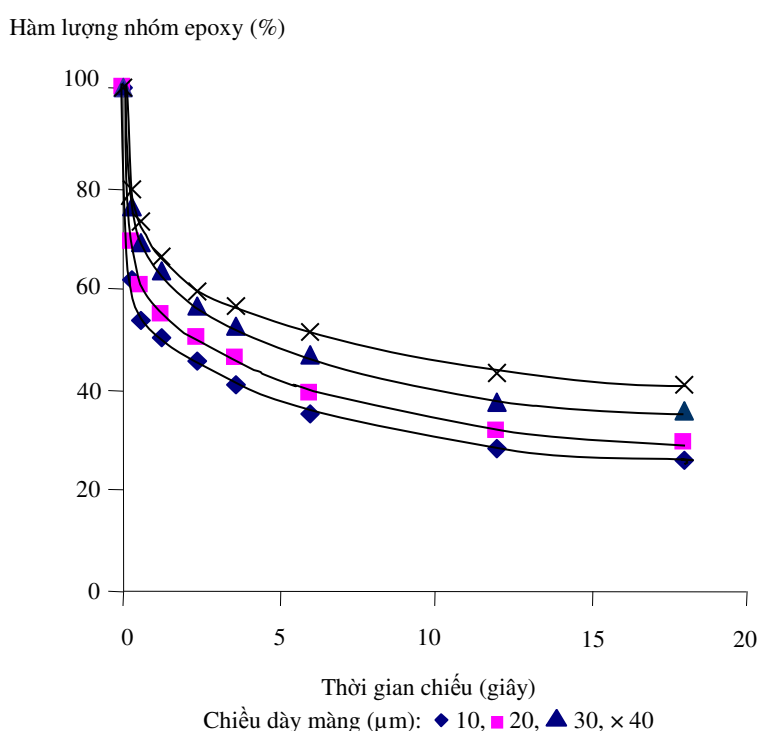
Hình 2. Biến đổi hàm lượng nhóm epoxy của BCDE trong quá trình chiếu tia tử ngoại hệ khâu mạch quang CG-BCDE-TAS.

Từ hình 1 có thể thấy tổng lượng nhóm epoxy của nhựa CG và monome BCDE giảm nhanh trong 2,4 giây đầu của phản ứng, đạt các độ chuyển hoá từ 40 % đến 44 % đối với các hệ có tỉ lệ nhựa CG/BCDE khảo sát. Sau đó, chuyển hoá nhóm epoxy chậm dần và hầu như biến đổi không đáng kể sau 18 giây, đạt các giá trị chuyển hoá nhóm epoxy từ 60 % đến 68 %. Chuyển hoá nhóm epoxy của BCDE trong quá trình chiếu tia tử ngoại cũng có quy luật tương tự (hình 2), giảm mạnh trong 2,4 giây đầu của phản ứng với mức chuyển hoá 70 % đối với hệ CG/BCDE = 30/70 và 88 % khi tỉ lệ CG/BCDE trong hệ bằng 60/40, sau đó biến đổi chậm dần và hầu như không thay đổi, đạt các giá trị chuyển hoá từ 88 % đến 96 % sau 18 giây chiếu.

Từ hình 1 và 2 có thể thấy khi tăng hàm lượng nhựa CG trong hệ khâu mạch quang CG-BCDE-TAS chuyển hoá nhóm epoxy của CG, BCDE cũng tăng. Ở tỉ lệ CG / BCDE = 30/70 tốc độ phản ứng và chuyển hoá nhóm epoxy có sự khác biệt rõ hơn so với các hệ có tỉ lệ CG/BCDE khác. Điều này có thể được lí giải là do sự tương hợp tốt của nhựa CG và TAS vì đều có vòng thơm. Tuy nhiên tăng tỉ lệ CG / BCDE cũng làm tăng hiệu ứng chắn ánh sáng của các vòng thơm trong nhựa CG và tăng độ nhớt, giảm độ linh động của hệ. Vì vậy khi tăng tỉ lệ CG / BCDE từ 50/50 đến 60/40 không có sự khác biệt nhiều về tốc độ và chuyển hoá nhóm epoxy, dù ở tỉ lệ CG / BCDE = 60/40 chuyển hoá nhóm epoxy của CG, BCDE đạt giá trị cao nhất. Cùng với biến đổi hàm lượng nhóm epoxy, mật độ quang của nhóm C-O-C tại  $1084\text{ cm}^{-1}$  và của nhóm O - H tại  $3475\text{ cm}^{-1}$  tăng lên rõ rệt trong quá trình chiếu tia tử ngoại.

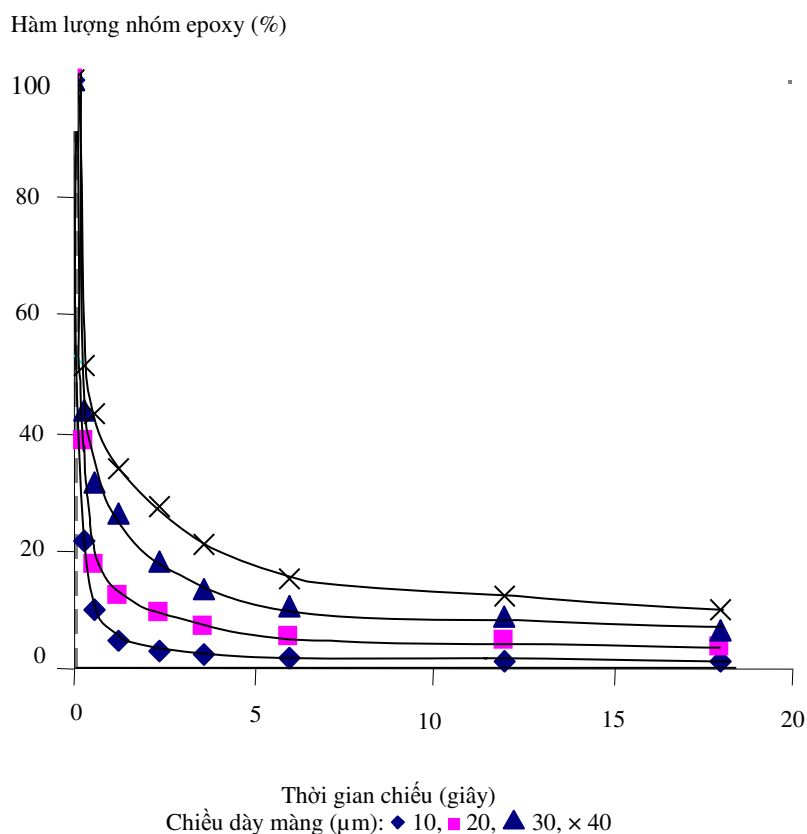
Từ các kết quả trình bày trên hình 1 và 2, hệ khâu mạch quang với tỉ lệ CG/BCDE = 60/40 và hàm lượng chất khơi mào 5 % có chuyển hoá nhóm epoxy cao, có độ nhớt phù hợp với gia công được chọn là hệ tối ưu cho các khảo sát tiếp theo.

### 3.2. Ảnh hưởng của chiều dày màng



Hình 3. Biến đổi tổng lượng nhóm epoxy của CG và BCDE trong quá trình chiếu tia tử ngoại hệ khâu mạch quang CG - BCDE-TAS.

Ảnh hưởng của chiều dày màng đến phản ứng khâu mạch quang được nghiên cứu với hệ CG/BCD/TAS = 60/40/5 ở các chiều dày: 10  $\mu\text{m}$ , 20  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$ , 40  $\mu\text{m}$ . Biến đổi tổng lượng nhóm epoxy của nhựa CG, monome BCDE và biến đổi hàm lượng nhóm epoxy của monome BCDE của các màng có chiều dày nêu trên khi chiếu tia tử ngoại được trình bày trên hình 3 và 4.



Hình 4. Biến đổi hàm lượng nhóm epoxy của BCDE trong quá trình chiếu tia tử ngoại hệ khâu mạch quang CG -BCDE-TAS.

Từ hình 3 có thể thấy tổng lượng nhóm epoxy của nhựa CG và monome BCDE giảm nhanh trong 2,4 giây đầu của phản ứng, đạt các độ chuyển hoá 56 %, 50 %, 44 %, 40 % tương ứng với chiều dày mẫu: 10  $\mu\text{m}$ , 20  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$ , 40  $\mu\text{m}$ . Sau đó, chuyển hoá nhóm epoxy chậm dần và hầu như biến đổi không đáng kể sau 18 giây, đạt các giá trị chuyển hoá nhóm epoxy tương ứng 78 %, 74 %, 65 %, 60 %. Chuyển hoá nhóm epoxy của BCDE trong quá trình chiếu tia tử ngoại cũng có quy luật tương tự (hình 4), giảm mạnh trong 1,2 giây đầu của phản ứng, đạt các mức chuyển hoá 96 %, 88 %, 74 %, 66 % tương ứng với chiều dày mẫu: 10  $\mu\text{m}$ , 20  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$ , 40  $\mu\text{m}$ , biến đổi chậm dần và hầu như không thay đổi sau 18 giây chiếu, đạt mức chuyển hoá 90 % - 99 %.

Cùng với biến đổi hàm lượng nhóm epoxy, mật độ quang của nhóm C-O-C tại  $1084\text{ cm}^{-1}$  và mật độ quang của nhóm O - H tại  $3475\text{ cm}^{-1}$  tăng lên rõ rệt trong quá trình chiếu tia tử ngoại.

Rõ ràng, chiều dày mẫu có ảnh hưởng tới phản ứng quang hoá trong hệ. Màng càng mỏng phản ứng quang hoá trong hệ xảy ra càng nhanh. Điều này có thể giải thích do tác dụng chắn ánh sáng của một số nhóm định chức, nhóm nguyên tử hoặc phân tử của chất khơi mào quang

hay chất tạo màng. Màng càng dày hiệu ứng chắn ánh sáng càng cao làm chậm tốc độ của phản ứng quang hoá trong hệ.

#### 4. KẾT LUẬN

Đã khảo sát quá trình khâu mạch quang của màng trên cơ sở nhựa epoxy novolac CG, monome epoxy BCDE, chất khơi mào quang cation - muối triarylsunfonium TAS với tỉ lệ nhựa CG/monome BCDE khác nhau.

Đã lựa chọn được tỉ lệ thành phần tối ưu của hệ khâu mạch quang: CG/BCDE/TAS = 60/40/5 có tốc độ và độ chuyển hoá nhóm epoxy cao nhất.

Kết quả khảo sát quá trình khâu mạch quang hóa của các màng có tỉ lệ các hợp phần tối ưu nêu trên với các chiều dày khác nhau cho thấy màng càng mỏng phản ứng khâu mạch quang xảy ra càng nhanh.

*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. Christian Decker - Radiation Curing: Science and Technology, New York, 1992.
2. Christian Decker - Effect of UV Radiation on Polymer, Application and Processing Operations, Handbook of Polymer Science and Technology, Ed: Nicolas P. Cheremisinoff, New York and Basel, Vol.3, 1993, pp. 579-608.
3. Crivello J. V., Dietliker K. - Photoinitiators for Free Radical, Cationic and Anionic Photopolymerization, John Wiley & Sons **53** (1998).
4. James V. Crivello - Nuclear Instruments and Methods in physics research B **151** (1999) pp. 8-21. (Bổ sung tên bài báo)
5. Anthony Kelly, Carl Zweben - Comprehensive composite materials 2 (2000) pp. 3-18. (Bổ sung tên bài báo)
6. C. Decker, H. Le Xuan, T. Nguyen Thi Viet, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry **33** (1995) 2759-2772. (Bổ sung tên bài báo)
7. Lê Xuân Hiền, Vũ Minh Hoàng, Nguyễn Thị Việt Triều - Tạp chí Khoa học và Công nghệ **43** (2B) (2005) 131-136. (Bổ sung tên bài báo)
8. Lê Xuân Hiền, Nguyễn Thị Thanh Phong, Đỗ Thu Hiền, Nguyễn Thị Việt Triều - Tạp chí Khoa học và Công nghệ **43** (2B) (2005) 137-142. (Bổ sung tên bài báo)
9. Lê Xuân Hiền, Đỗ Thị Ngọc Minh, Nguyễn Thị Việt Triều - Nghiên cứu phản ứng khâu mạch quang hóa của một số hệ khâu mạch quang trên cơ sở glyxydyl ete của nhựa o-crezolformandehyt, I- Ảnh hưởng của tỉ lệ chất khơi mào quang cation TAS đến phản ứng khâu mạch quang hóa của hệ CG-BCDE-TAS. Tạp chí Hóa học (nhận đăng) (2012). (Bổ sung số tập và số trang)

## ABSTRACT

STUDY OF THE PHOTOCROSSLINKING OF SOME PHOTOCROSSLINKABLE SYSTEMS BASED ON GLYXYDYL ETE OF O-CREZOLFORMALDEHYDE RESINE

II. INFLUENCE OF THE MASS RATIO OF THE CG RESINE AND MONOME BCDE AND THE FILM THICKNESS ON THE PHOTOCROSSLINKING OF THE CG-BCDE-TAS SYSTEMS

Le Xuan Hien\*, Do Thi Ngoc Minh, Nguyen Thi Viet Trieu

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

\*Email: [hien-vktn@hn.vnn.vn](mailto:hien-vktn@hn.vnn.vn)

The influence of the mass ratio of the CG resine and monome BCDE on the photocrosslinking of the CG – BCDE – TAS systems have been studied. The study of the photopolymerization of the epoxy group in the 20  $\mu\text{m}$  thickness film of the systems by IR – Spectroscopy showed that in the range of the mass ratio of CG/BCDE from 30/70 to 60/40, with the same content of TAS 5% , the fastest rate of the reaction was observed at the ratio CG/BCDE = 60/40 , leading to the highest conversion of the total epoxy group of CG and BCDE and the conversion of the epoxy group of BCDE 68% and 96% respectively after 2,4 seconds exposure under 250  $\text{mW}/\text{cm}^2$  intensity UV – lamp. The obtained results also showed that the film thickness has an influence on the rate of the photocrosslinking. The higher film thickness, the lower conversion of the epoxy group of CG resine and monome BCDE.

*Keywords:* photocrosslinking, glyxydyl ete, epoxy group,

Ý kiến TBT:

1. Đề nghị đảo lại trật tự tài liệu tham khảo sao cho tài liệu trích dẫn lần đầu là số [1], sau đó [2] ..
2. Đề nghị tác giả bổ sung thông tin cho các tài liệu [4-9].