

NGHIÊN CỨU PHẢN ỨNG KHÂU MẠCH QUANG CỦA DẦU HẠT CÂY ĐEN ACRYLAT HÓA

Lê Xuân Hiền*, Đàm Xuân Thắng, Nguyễn Thị Việt Triền

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

Đến Tòa soạn 11-3-2014

Abstract

The photocrosslinking of the coatings on the base of acrylated black seed oil (ABSO) in presence of the radical photoinitiator I.184 have been studied. It was shown that under UV-exposure, the acrylate groups were converted rapidly and reached the final conversion in the range of 95 % to 99 %, depending on the acrylation degree of the oil and nature of the acrylate group: The higher the acrylation degree, the faster the conversion. Acrylate groups were more reactive than methacrylate groups in the reaction. It was indicated also that the gel fraction, swelling degree and relative hardness of the photocrosslinked coatings were changed in concomitance with the conversion of acrylate groups. Among the coatings investigated the one on the base of ABSO having 2.0 mol acrylate/mol oil showed the best gel fraction 74 %, swelling degree 245 % and relative hardness 0.36.

Keywords: Black seed oil, acrylated vegetable oil, photocrosslinking.

1. MỞ ĐẦU

Vật liệu bảo vệ, trang trí trên cơ sở dầu thực vật acrylat hóa đã và đang được quan tâm nghiên cứu vì kết hợp được tính ưu việt của vật liệu các hợp chất acrylat và dầu thực vật. Trong đó, các hợp chất acrylat tổng hợp từ các dầu thực vật có nhóm epoxy tự nhiên được đặc biệt chú ý. Khả năng khâu mạch quang của liên kết đôi acrylat trong dầu thực vật acrylat hóa khi sử dụng chất khơi mào quang dạng gốc cho phép tạo hệ khâu mạch quang với sản phẩm khâu mạch kết hợp các tính chất của nhóm acrylat với các tính chất của dầu [1-4]. Bài báo này trình bày một số kết quả nghiên cứu khâu mạch quang hóa hệ khâu mạch quang trên cơ sở dầu hạt cây đen acrylat hóa và chất khơi mào quang Irgacure 184.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu và hóa chất

Dầu hạt cây đen acrylat hóa bằng axit acrylic có hàm lượng nhóm acrylat 2,0 mol acrylat/mol dầu (DHCĐA2,0); 1,6 mol acrylat/mol dầu (DHCĐA1,6) và bằng axit metacrylic có hàm lượng nhóm metacrylat 1,6 mol metacrylat/mol dầu (DHCĐMA1,6); 1,0 mol metacrylat/mol dầu (DHCĐMA1,0) được tổng hợp tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Chất khơi mào quang Irgacure 184 loại Ciba, Thụy Sĩ.
Clorofom loại P của Trung Quốc.

2.2. Tạo hệ khâu mạch quang

Hệ khâu mạch quang được tạo bằng cách trộn đều dầu hạt cây đen acrylat hóa với chất khơi mào quang Irgacure 184 (I.184) theo tỉ lệ khối lượng DHCĐA/I.184 = 100/3; DHCĐMA/I.184 = 100/3.

2.3. Khâu mạch quang

Màng khâu mạch quang được tạo trên viên KBr để ghi phổ hồng ngoại, trên kính để đo độ cứng, xác định phần gel và độ trương.

Mẫu được chiếu trên máy chiếu tia tử ngoại FUSION UV model F 300S (Mỹ) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Sau mỗi khoảng thời gian chiếu nhất định xác định sự biến đổi các nhóm định chức của màng bằng phổ hồng ngoại, xác định phần gel, độ trương và độ cứng tương đối.

2.4. Các phương pháp phân tích và thử nghiệm

- Phương pháp phân tích phổ hồng ngoại

Phân tích hồng ngoại được thực hiện trên máy FT-IR, NEXUS 670, Nicolet (Mỹ) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ

Việt Nam. Biến đổi các nhóm định chức của hệ khâu mạch quang trong thời gian chiếu tia tử ngoại được xác định dựa vào sự thay đổi cường độ hấp thụ đặc trưng của chúng trên phổ hồng ngoại. Các biến đổi này được xác định định lượng theo phương pháp nội chuẩn dựa vào hấp thụ của nhóm C-H no ở 2927 cm^{-1} , không thay đổi trong quá trình chiếu tia tử ngoại.

- Phương pháp xác định phân gel, độ trương [5]

Mẫu khối lượng m_1 sau khi đóng rắn được ngâm ngay vào cốc đựng clorofom trong 24 giờ. Phần mẫu trương, không tan cân được khối lượng m_2 được sấy khô đến khối lượng không đổi m_3 .

Phần gel, độ trương được tính theo công thức:

$$\text{Phần gel (\%)} = [m_3/m_1] \times 100$$

$$\text{Độ trương (\%)} = [m_2/m_3] \times 100$$

Trong đó: m_1 : Khối lượng mẫu ban đầu (g);

m_2 : Khối lượng mẫu trương, không tan sau khi ngâm trong clorofom 24 giờ trước khi sấy khô (g);

m_3 : Khối lượng của mẫu trương, không tan sau khi sấy khô (g).

- Độ cứng tương đối

Độ cứng tương đối được xác định bằng máy ERICHSEN (PENDULUM DAMPING TESTER), model 299/300 (Đức) theo tiêu chuẩn ISO 1522 tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

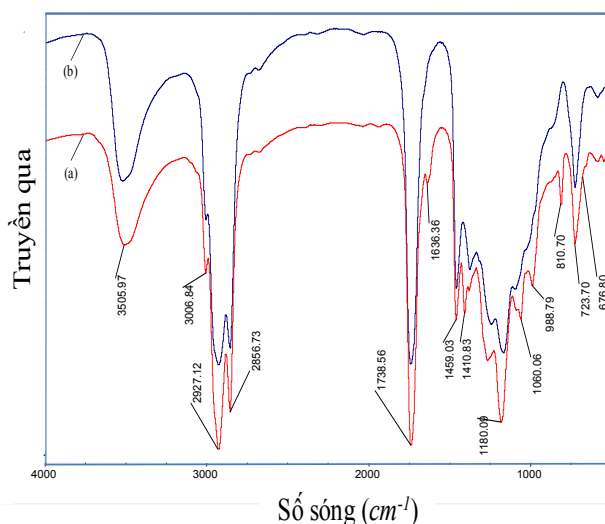
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Quá trình khâu mạch quang của hệ nghiên cứu

được khảo sát dựa vào biến đổi nhóm chức trong hệ, biến đổi phân gel, độ trương và độ cứng tương đối của màng trong quá trình chiếu tia tử ngoại.

3.1. Nghiên cứu phổ hồng ngoại của hệ khâu mạch quang trước và sau khi chiếu tia tử ngoại

Phổ hồng ngoại của hệ khâu mạch quang DHCĐA2,0/I.184 = 100/3 trước và sau 6 giây chiếu tia tử ngoại được trình bày trên hình 1.



Hình 1: Phổ hồng ngoại của hệ khâu mạch quang DHCĐA2,0/I.184 = 100/3 trước (a) và sau 6 giây chiếu tia tử ngoại (b)

Biến đổi các hấp thụ đặc trưng cho các nhóm định chức của hệ khâu mạch quang DHCĐA2,0/I.184 = 100/3 trước và sau 6 giây chiếu tia tử ngoại trình bày bảng 1.

Bảng 1: Biến đổi các hấp thụ đặc trưng cho các nhóm định chức của hệ khâu mạch quang DHCĐA2,0/I.184 = 100/3 trước và sau 6 giây chiếu tia tử ngoại

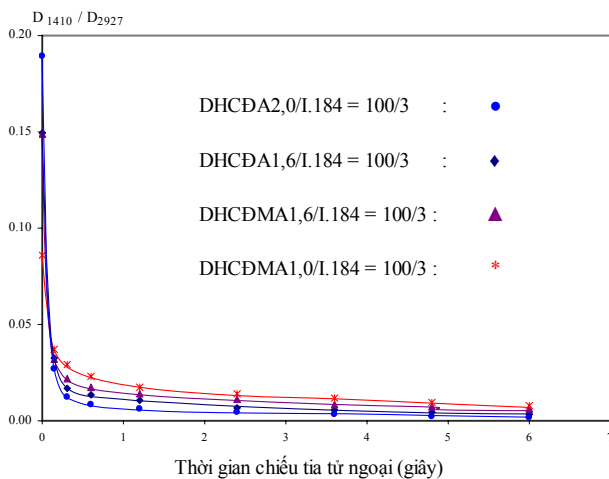
Số sóng (cm^{-1})	Dao động đặc trưng	DHCĐAc2.0/I.184 = 100/3		Biến đổi cường độ hấp thụ
		Trước khi chiếu tia tử ngoại	Sau khi chiếu tia tử ngoại	
3505	Dao động hóa trị của nhóm hydroxyl	+	+	→
2927	Dao động hóa trị đối xứng và bất đối xứng của C-H trong $-\text{CH}_2$	+	+	→
1739	Dao động hóa trị của nhóm cacbonyl	+	+	→
1636	Dao động hóa trị của liên kết đôi acrylat	+	-	↘
1411	Dao động biến dạng trong mặt phẳng của CH_2 acrylat	+	-	↘
989	Dao động biến dạng ngoài mặt phẳng của nhóm CH_2 acrylat	+	-	↘
811	Dao động biến dạng ngoài mặt phẳng của nhóm CH_2 acrylat	+	-	↘

Ghi chú: (+) Có hấp thụ, (-) không có hấp thụ, “→” không thay đổi, “↘” giảm.

Các kết quả nghiên cứu phổ hồng ngoại nêu trên cho thấy trong quá trình khâu mạch quang, cường độ hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm cacbonyl tại số sóng 1739 cm^{-1} , nhóm hydroxyl tại 3505 cm^{-1} và nhóm methyl tại 2927 cm^{-1} hầu như không thay đổi. Các hấp thụ tại số sóng 1636 cm^{-1} , 1411 cm^{-1} , 989 cm^{-1} và 811 cm^{-1} đặc trưng dao động hóa trị, dao động biến dạng của liên kết đôi nhóm acrylat trong các hệ khâu mạch quang giảm mạnh. Vì vậy, đã chọn hấp thụ tại 2927 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm C-H no làm nội chuẩn để khảo sát biến đổi của nhóm acrylat tại 1411 cm^{-1} .

3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng và bản chất nhóm acrylat đến phản ứng khâu mạch quang

Hình 2 trình bày biến đổi tỷ số D_{1410}/D_{2927} của các hệ khâu mạch quang DHCĐA2,0 (●); DHCĐA1,6 (◆); DHCĐMA1,6 (▲); DHCĐMA1,0 (*) có hàm lượng và bản chất nhóm acrylat khác nhau trong quá trình chiếu tia tử ngoại.



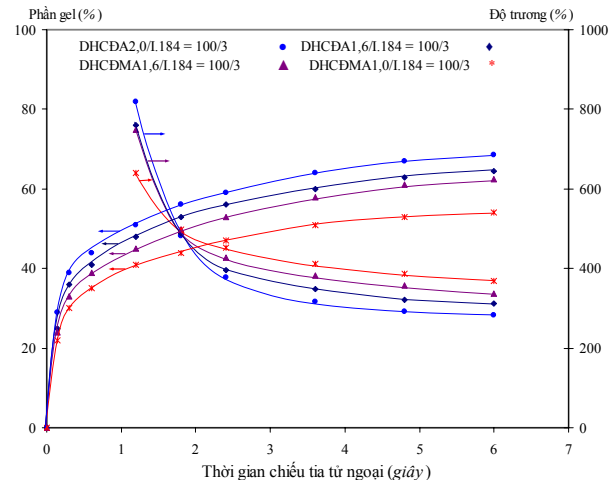
Hình 2: Biến đổi tỷ số D_{1410}/D_{2927} của các hệ khâu mạch quang có hàm lượng và bản chất nhóm acrylat khác nhau trong quá trình chiếu tia tử ngoại

Từ hình 2 có thể thấy nhóm acrylat của tất cả các mẫu chuyển hóa nhanh trong 0,3 giây đầu chiếu tia tử ngoại; sau đó chuyển hóa chậm dần, đạt độ chuyển hóa 96 %, 93 %, 90 % và 85 % sau 1,2 giây chiếu; ít thay đổi và đạt độ chuyển hóa 99 %, 96 %, 96 % và 95 % sau 6 giây chiếu, tương ứng các hệ khâu mạch quang DHCĐA2,0; DHCĐA1,6; DHCĐMA1,6; DHCĐMA1,0. Có thể thấy, mức độ acrylat hóa dầu hạt cây đen càng cao phản ứng khâu mạch quang xảy ra càng nhanh và các nhóm acrylat chuyển hóa nhanh hơn các nhóm metacrylat. Tốc độ chuyển hóa nhóm acrylat của các hệ khâu mạch quang có thể sắp xếp theo thứ tự sau: DHCĐA2,0 > DHCĐA1,6 > DHCĐMA1,6 > DHCĐMA1,0.

3.3. Tính chất của màng khâu mạch quang

- Phân gel, độ trương

Hình 3 trình bày sự biến đổi phần gel và độ trương của mẫu DHCĐA2,0(●); DHCĐA1,6 (◆); DHCĐMA1,6 (▲); DHCĐMA1,0 (*) có hàm lượng và bản chất nhóm acrylat khác nhau trong quá trình chiếu tia tử ngoại.



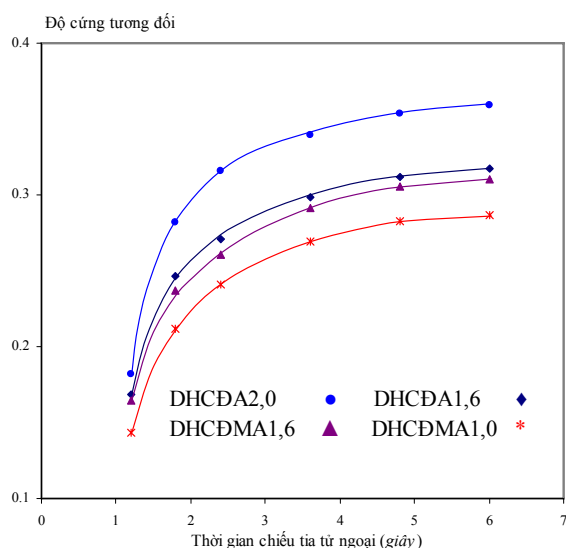
Hình 3: Biến đổi phần gel và độ trương của các hệ có hàm lượng và bản chất nhóm acrylat khác nhau trong quá trình chiếu tia tử ngoại

Từ hình 3 khi chưa chiếu tia tử ngoại, các mẫu tan hoàn toàn trong clorofom, tức phần gel của hệ là 0%, nhưng sau 0,15 giây chiếu, phần gel của mẫu DHCĐA2,0 tăng lên đến 29 %, mẫu DHCĐA1,6 tăng lên đến 25 %, mẫu DHCĐMA1,6 tăng lên đến 24 % và mẫu DHCĐMA1,0 tăng lên đến 22 %. Sau 3,6 giây chiếu phần gel tăng chậm và sau 6 giây chiếu tia tử ngoại phần gel của các mẫu trên lần lượt đạt 74 %; 70,5%; 64,5 % và 62,5 %. Sự biến đổi độ trương của các màng phủ này cũng thể hiện quy luật tương ứng, sau 6 giây chiếu tia tử ngoại độ trương của mẫu DHCĐA2,0 giảm dần từ 820 % đến 245 %, mẫu DHCĐA1,6 giảm từ 760% đến 295 %, mẫu DHCĐMA1,6 giảm từ 750 % đến 312 % và mẫu DHCĐMA1,0 giảm từ 640 % đến 338 %. Như vậy, sau 6 giây chiếu tia tử ngoại các hệ khâu mạch quang trên cơ sở dầu hạt cây đen acrylat hóa rõ ràng liên kết đôi acrylat của dầu đã trùng hợp khâu mạch, tạo mạng lưới không gian ba chiều và màng phủ trở nên rắn, đàn hồi. Các kết quả nghiên cứu cho thấy, hệ có hàm lượng nhóm acrylat lớn mật độ khâu mạch của màng tăng và hệ acrylat khâu mạch chặt chẽ hơn hệ metacrylat dẫn đến tăng phần gel, giảm độ trương.

- Độ cứng tương đối

Kết quả khảo sát biến đổi độ cứng tương đối của

mẫu DHCĐA2,0(●); DHCĐA1,6 (◆); DHCĐMA1,6 (▲); DHCĐMA1,0 (*) có hàm lượng và bản chất nhóm acrylat khác nhau trong quá trình chiếu tia tử ngoại được trình bày trên hình 4.



Hình 4: Biến đổi độ cứng tương đối của các hệ có hàm lượng và bản chất nhóm acrylat khác nhau trong quá trình chiếu tia tử ngoại

Từ hình 4 có thể thấy, sau 6 giây chiếu tia tử ngoại, các màng phủ nghiên cứu từ trạng thái lỏng, dính chuyển sang rắn với độ cứng tương đối lần lượt bằng 0,36; 0,32; 0,31; 0,28. Như vậy, màng có hàm lượng acrylat cao mạng lưới không gian ba chiều tạo ra chặt chẽ hơn màng có hàm lượng nhóm acrylat thấp. Màng có các hợp chất acrylat khâu mạch chặt chẽ hơn màng có nhóm metacrylat. Biến đổi độ cứng tương đối của các mẫu trên phù hợp với kết quả xác định phần gel, độ trương và biến đổi hàm lượng nhóm acrylat trong quá trình chiếu tia tử ngoại ở các mẫu nghiên cứu.

4. KẾT LUẬN

Từ các kết quả nghiên cứu phổ hồng ngoại của

Liên hệ: **Lê Xuân Hiền**

Viện Kỹ thuật nhiệt đới,
Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
Số 18, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội
Email: hien-vktn@hn.vnn.vn.

màng phủ trên cơ sở dầu hạt cây đen acrylat hóa với chất khơi mào quang I.184 trước và sau khi chiếu tia tử ngoại, đã lựa chọn được hấp thụ 1411 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết đôi acrylat để khảo sát sự biến đổi của nhóm định chức này theo hấp thụ nội chuẩn tại 2927 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C-H no không đôi trong quá trình chiếu tia tử ngoại.

Khi chiếu tia tử ngoại nhóm acrylat chuyển hóa nhanh chóng, đạt chuyển hóa sau 6 giây chiếu từ 95 % đến 99 % và tốc độ chuyển hóa có thể sắp xếp theo thứ tự DHCĐA2,0 > DHCĐA1,6 > DHCĐMA1,6 > DHCĐMA1,0.

Phần gel, độ trương và độ cứng tương đối của các mẫu nghiên cứu biến đổi trong quá trình chiếu tia tử ngoại phù hợp với chuyển hóa nhóm acrylat. Sau 6 giây chiếu tia tử ngoại mẫu DHCĐA2,0 có tính chất của màng tốt nhất với độ cứng tương đối, phần gel, độ trương đạt tương ứng 0,36, 74 % và 245 %.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. V. Kolot, S. Grinberg. *Vernonia oil-based acrylate. Methacrylate polymers and interpenetrating polymer networks with epoxy resins*, Journal of Applied Polymer Science, **91**, 3835-3843 (2004).
2. Pelletter Hélène, Belgacem Naceur, Gandini Alessandro. *Acrylated vegetable oils as photocrosslinkable materials*, Journal of applied polymer science, **99(6)**, 3218-3221 (2006).
3. David S. Begila, Sathiyalekshmi. K, Gnana Raj G. Allen. *Studies on acrylated epoxydised triglyceride resin-co-butyl methacrylate towards the development of biodegradable pressure sensitive adhesives*. J. Mater. Sci, Mater. Med. (Dordr., online), **20(1)**, 61-71 (2009).
4. Lê Xuân Hiền, Mạc Văn Phúc, Đỗ Minh Thành. *Nghiên cứu phân ứng tổng hợp và trùng hợp khơi mào bằng tia tử ngoại của dầu vỏ hạt điều acrylat hóa*, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, **51(4)**, 489-495 (2013).
5. H. Le Xuan and C. Decker. J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem., **31**, 766-780 (1993).