

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

### III - ẢNH HƯỞNG CỦA CÁC CHẤT HOÁ Dẻo ĐẾN PHẢN ỨNG KHÂU MẠCH QUANG HÓA CỦA HỆ CG □ BCDE □ TAS

Đến Tòa soạn 17-6-2008

LÊ XUÂN HIỀN, ĐỖ THỊ NGỌC MINH, NGUYỄN THỊ VIỆT TRIỀU

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

#### ABSTRACT

*The influence of some plasticizers such as cashew nut shell oil (CNSO), castor oil (CO), epoxidized soya□bean oil (ESBO) and dioctylphthalat (DOP) on the photocrosslinking of the photocrosslinkable systems on the base of glycydyl eter of o□crezolformaldehyde resin (CG), Biscycloaliphatic diepoxy (BCDE) monomer, triarylsulfonium salt (TAS) have been studied. In the systems, the content of the plasticizers were 15% of the total mass of CG, BCDE and the content of TAS was 5% of the total mass of CG, BCDE, plasticizer. The mass ratio CG/BCDE was 60/40 and 40/60 for the systems containing CNSO, CO, DOP and ESBO respectively. During photocrosslinking of the 20 μm thickness film of the systems under 250 mW/cm<sup>2</sup> intensity UV□ lamp, the fastest rate of conversion and the highest final conversion of TAS were observed in the system without plasticizers, while the fastest rate of conversion and the highest final conversion of epoxy groups were observed in the system with the presence of CO. The obtained results were explained by the difference of the chemical structure of the plasticizers which influenced on the polarity of the photocrosslinking systems.*

#### I - MỞ ĐẦU

Kết quả nghiên cứu phản ứng khâu mạch quang của các hệ trên cơ sở glyxydyl ete của nhựa o-crezolfomandehyt, bisxycloaliphatic diepoxy monome và chất khơi mào quang cation - muối triarylsunfoni cho thấy màng khâu mạch có độ cứng tương đối cao nhưng độ uốn dẻo, độ bền va đập, độ bền ép giãn, độ bám dính thấp [1, 2]. Các nhược điểm này có thể được giải quyết bằng cách đưa chất hoá dẻo thích hợp vào hệ khâu mạch quang [3 - 10]. Bài báo này trình bày những kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của các chất hoá dẻo đến phản ứng khâu mạch quang của hệ CG—BCDE TAS.

#### II - THỰC NGHIỆM

##### 1. Nguyên liệu và hóa chất

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

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

- Chất khơi mào quang cation: Muối triarylsunfoni (TAS), sử dụng loại Cyracure UVI - 6974 của hãng Ciba.

- Các dầu thực vật: Sử dụng dầu ve (DV), dầu vỏ hạt điều (ĐĐ) có sẵn trên thị trường. Dầu

đậu epoxy hóa (DĐE) được điều chế tại Phòng Vật liệu cao su và Dầu nhựa thiên nhiên, Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, có hàm lượng nhóm epoxy 3 mol/mol đầu.

- Dioctylphtalat (DOP): Loại thương phẩm của Hàn Quốc.

- Clorofom: Sử dụng loại P của Ba Lan.

## 2. Tạo hệ khâu mạch quang

Hệ khâu mạch quang được tạo bằng cách trộn đều tổ hợp nhựa CG, monome BCDE với 15% DV, DĐ, DĐE hay DOP so với tổng trọng lượng của CG và BCDE, 5% chất khơi mào quang TAS so với tổng trọng lượng của CG, BCDE và chất hóa dẻo. Trong các hệ có DV, DĐ, DOP tỷ lệ trọng lượng của CG/BCDE = 60/40. Trong hệ có DĐE tỷ lệ trọng lượng CG/BCDE = 40/60.

## 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

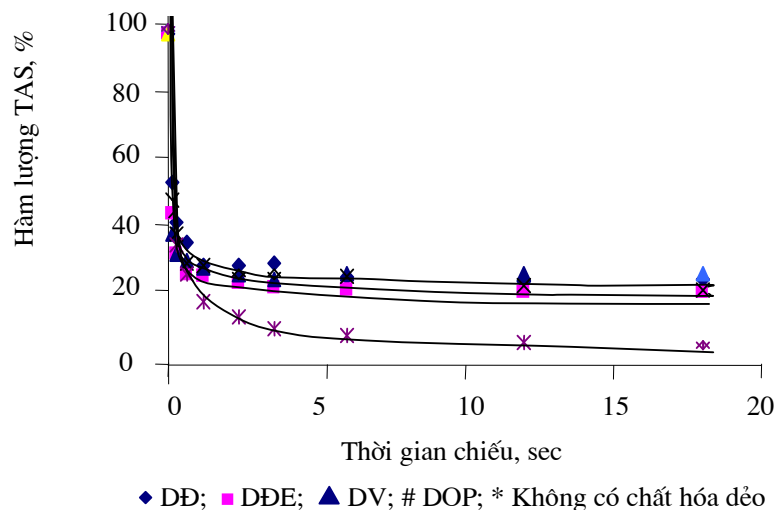
thuật Nhiệt đới (Viện KTNĐ), Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam (Viện KH&CNVN).

## 4. Phân tích hồng ngoại

Phân tích hồng ngoại được thực hiện trên máy FT-IR NEXUS 670 NICOLET (Mỹ) tại Viện KTNĐ, Viện KH&CNVN. Biến đổi các nhóm 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.

## III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Biến đổi hàm lượng TAS trong hệ CG và BCDE với các chất hóa dẻo khác nhau khi chiếu tia tử ngoại màng dày 20  $\mu\text{m}$  được trình bày trên hình 1.



Hình 1: Biến đổi hàm lượng TAS trong quá trình chiếu tia tử ngoại hệ khâu mạch quang CG-BCDE-Chất hóa dẻo-TAS

Từ hình 1 có thể thấy hệ không có chất hóa dẻo có tốc độ chuyển hoá và giá trị chuyển hoá

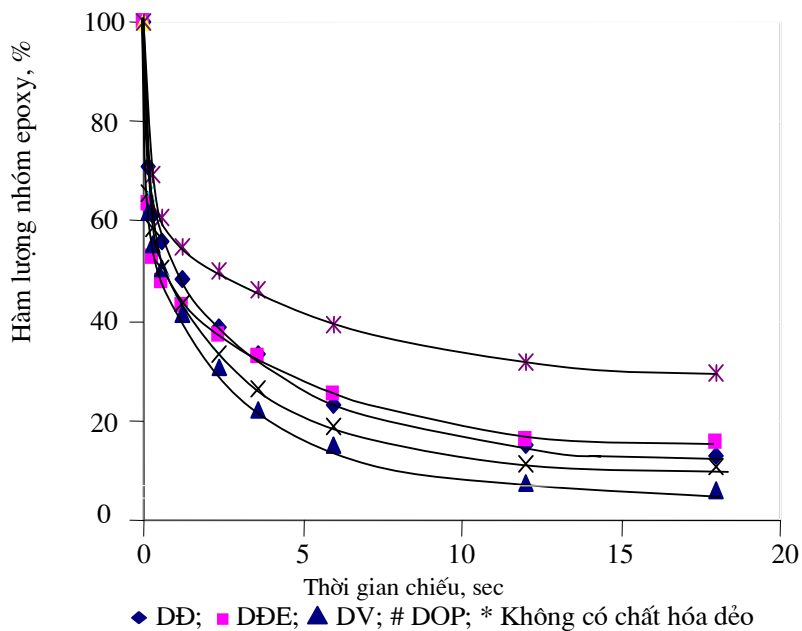
hàm lượng TAS cao nhất, đạt 96% sau 18 giây chiếu. Trong các hệ chứa chất hóa dẻo hàm

lượng TAS cũng giảm nhanh sau 1,2 giây chiếu đạt các giá trị chuyển hóa 72%, 73%, 74%, và 78%, sau đó biến đổi chậm dần và đạt các giá trị chuyển hóa 75%, 76%, 78% và 78% tương ứng đối với các hệ chứa DĐ, DV, DOP và DĐE. Có thể, các chất hóa dẻo làm giảm độ phân cực của hệ, gây khó khăn cho quá trình phân quang, dẫn đến biến đổi hàm lượng TAS kém hơn so với trong hệ không chứa chất hóa dẻo.

Biến đổi tổng lượng nhóm epoxy của nhựa CG, monome BCDE và biến đổi hàm lượng nhóm epoxy của monome BCDE trong các hệ

có các chất hóa dẻo khác nhau khi chiếu tia tử ngoại màng dày 20 μm được trình bày trên hình 2 và 3.

Từ hình 2 có thể thấy trong hệ không có chất hóa dẻo tổng lượng nhóm epoxy của CG và BCDE biến đổi chậm nhất và đạt độ chuyển hóa thấp hơn so với các hệ có chứa chất hóa dẻo. Sau 18 giây chiếu tia tử ngoại chuyển hóa nhóm epoxy của CG và BCDE trong các hệ không có chất hóa dẻo, hệ chứa DĐ, DĐE, DV, DOP đạt các giá trị chuyển hóa tương ứng 68%, 84%, 82%, 94% và 86%.

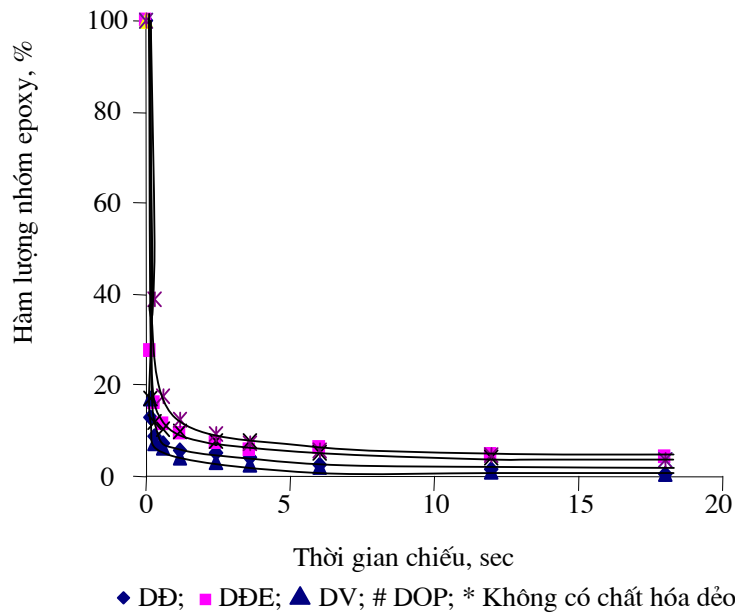


Hình 2: Biến đổi tổng lượng nhóm epoxy của CG và BCDE trong hệ khâu mạch quang trên cơ sở nhựa CG và monome BCDE khi chiếu tia tử ngoại

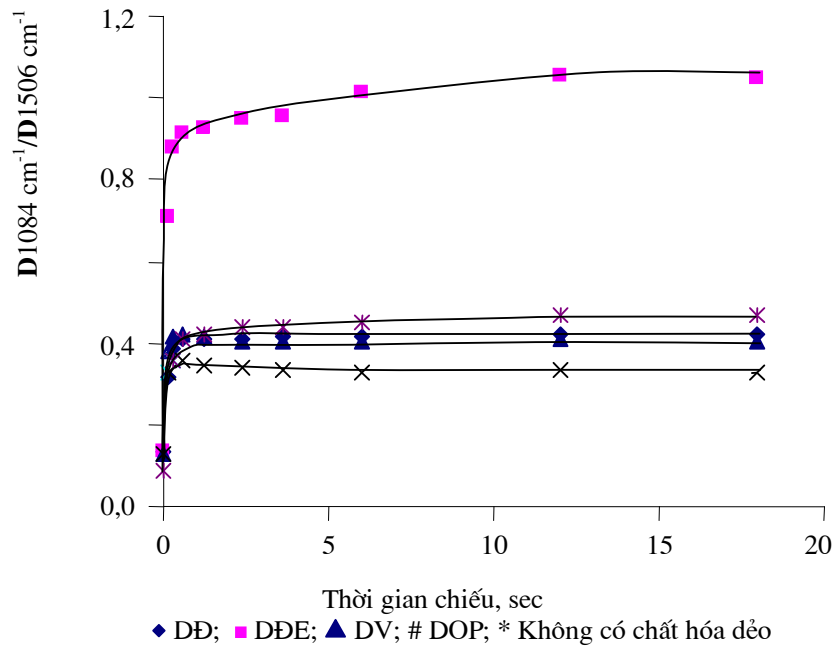
Chuyển hóa nhóm epoxy của BCDE trong quá trình chiếu tia tử ngoại cũng có quy luật tương tự (hình 3), giảm mạnh trong 1,2 giây đầu của phản ứng với mức chuyển hóa 88%, 94%, 90%, 97%, 90% tương ứng với các hệ không có chất hóa dẻo, hệ chứa DĐ, DĐE, DV và DOP. Sau 18 giây chiếu chuyển hóa nhóm epoxy của BCDE trong các hệ trên đều đạt 95 - 99%.

Chuyển hóa nhóm epoxy của CG và BCDE trong các hệ có chứa chất hóa dẻo đều cao hơn so với hệ không có chất hóa dẻo. Rõ ràng, các chất hóa dẻo làm tăng độ linh động của hệ khâu

mạch quang và làm tăng rõ rệt chuyển hóa hàm lượng nhóm epoxy của CG, BCDE so với hệ không có các chất hóa dẻo. Tuy nhiên, các chất hóa dẻo có ảnh hưởng khác nhau đối với chuyển hóa nhóm epoxy trong hệ. Ở hệ có DĐ và DOP chuyển hóa nhóm epoxy của CG, BCDE kém hơn do vòng thơm trong đầu đảo và DOP có tác dụng chắn ánh sáng. Ở hệ có DĐE chuyển hóa nhóm epoxy của CG, BCDE cũng kém hơn so với ở hệ có DV vì DĐE tham gia phản ứng với các hợp phần trong hệ, làm độ linh động của hệ giảm nhanh hơn trong quá trình khâu mạch



Hình 3: Biến đổi hàm lượng nhóm epoxy của BCDE trong quá trình chiếu tia tử ngoại hệ khâu mạch quang CG - BCDE - Chất hóa dẻo - TAS

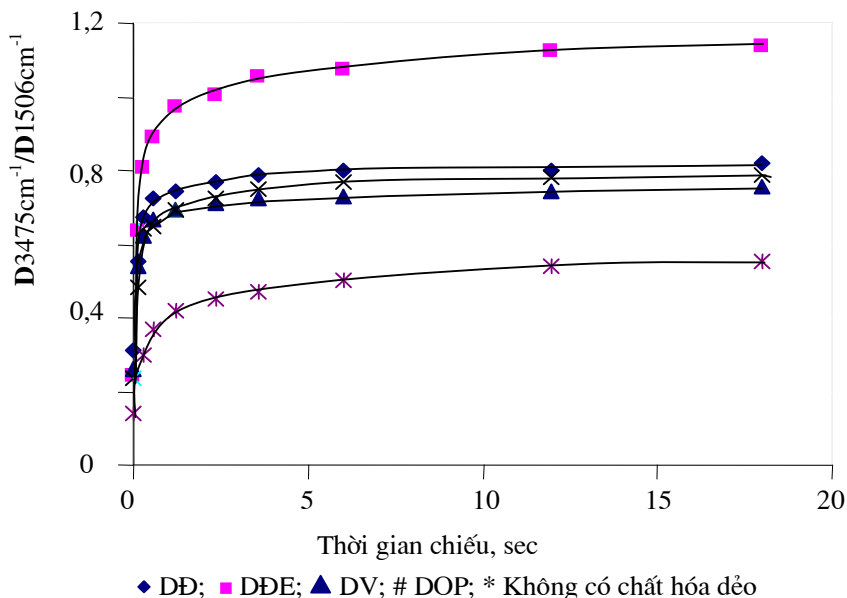


Hình 4: Biến đổi tỉ số  $D_{1084 \text{ cm}^{-1}}/D_{1506 \text{ cm}^{-1}}$  trên phổ hồng ngoại của hệ khâu mạch quang CG-BCDE-Chất hóa dẻo - TAS trong quá trình chiếu tia tử ngoại

quang. Cùng với biến đổi hàm lượng nhóm epoxy, mật độ quang tại  $1084 \text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho hấp thụ của liên kết ete  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  (hình 4) và tại

3475  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho hấp thụ của liên kết O—H (hình 5) tăng lên rõ rệt trong quá trình chiếu tia tử ngoại. Quy luật hình thành liên kết ete và nhóm hydroxyl trong các hệ nghiên cứu

phù hợp với các kết quả xác định chuyển hoá TAS và nhóm epoxy trình bày trên hình 1, 2 và 3.



Hình 5: Biến đổi tỉ số  $D_{3475 \text{ cm}^{-1}}/D_{1506 \text{ cm}^{-1}}$  trên phổ hồng ngoại của hệ khâu mạch quang CG - BCDE - Chất hóa dẻo - TAS trong quá trình chiếu tia tử ngoại

#### IV - KẾT LUẬN

1. 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 triarylsunfoni TAS với các chất hoá dẻo khác nhau.

2. Các chất hóa dẻo làm tăng độ linh động của hệ khâu mạch quang và làm tăng rõ rệt chuyển hóa nhóm epoxy của CG, BCDE so với hệ không có các chất hóa dẻo.

3. Các chất hóa dẻo có ảnh hưởng khác nhau đối với chuyển hóa nhóm epoxy trong hệ. Sau 1,2 giây chiếu tia tử ngoại chuyển hóa nhóm epoxy của BCDE đối với các hệ không có chất hóa dẻo, hệ chứa DOP, DĐE, DĐ và DV lần lượt đạt các giá trị 88%, 90%, 90%, 94% và 97%.

**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. Lê Xuân Hiền, Đỗ Thị Ngọc Minh, Nguyễn Thị Việt Triều. Tạp chí Hóa học (đã gửi đăng).
2. Lê Xuân Hiền, Đỗ Thị Ngọc Minh, Nguyễn Thị Việt Triều. Tạp chí Khoa học và Công nghệ (đã gửi đăng).
3. N. P. Cheremisinoff (ed.), M. Dekker. Handbook of polymer Science and Technology, 579 - 603.
4. Anthony Kelly. Comprehensive composite materials, Vol. II, 3 - 18, Elsevier (2000).
5. H. Le Xuan and C. Decker. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., Vol. 31, 769 - 780 (1993).

6. C. Derker, H. Le Xuan, T. Nguyen Thi Viet. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., Vol. 33, 2759 - 2772 (1995).
7. C. Derker, H. Le Xuan, T. Nguyen Thi Viet. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., Vol. 34, 1771 - 1781 (1996).
8. Lê Xuân Hiền, Nguyễn Thị Việt Triều, Phạm Thị Hồng, Nguyễn Thiên Vương. Tạp chí Khoa học và Công nghệ, 38 (3B), 70 - 75 (2000).
9. Lê Xuân Hiền, Nguyễn Thiên Vương, Phạm

Thị Hồng, Nguyễn Thị Việt Triều, Thái Doãn Tĩnh, Cù Thị Vân Anh. Tạp chí Khoa học và Công nghệ, 42 (3), 303 - 307 (2004).

10. Lê Xuân Hiền, Vũ Minh Hoàng, Nguyễn Thị Việt Triều. Tạp chí Khoa học và Công nghệ, 43 (2B), 131 - 136 (2005).