

NGHIÊN CỨU KHÂU MẠCH QUANG HOÁ CỦA HỆ KHÂU MẠCH QUANG TRÊN CƠ SỞ NHỰA EPOXY BIẾN TÍNH DẦU TRẦU

III - NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA TỶ LỆ NHỰA ETT 39/MONOME BCDE VÀ CHIỀU DÀY MÀNG ĐẾN PHẢN ỨNG KHÂU MẠCH QUANG CỦA HỆ ETT 39-BCDE-TAS

Đến Tòa soạn 6-4-2007

LÊ XUÂN HIỀN, VŨ MINH HOÀNG, NGUYỄN THỊ VIỆT TRIỀU

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

SUMMARY

The photopolymerization of epoxy group in the 20 μm thick film of the system containing 5% triarylsulfonium salt (TAS) and epoxy resin modified by tung oil (ETT39), monome epoxy cyracure 6105 (BCDE) with different mass ratios ETT39/BCDE 10/90, 30/70, 50/50, 70/30 have been studied. The fastest rate of the reaction was observed in the system with the weight ratio ETT39/BCDE = 50/50 leading to epoxy conversion of the ETT39 and BCDE 82% and 98% respectively after 8.4 seconds exposure under 250 mW/cm² intensity UV-lamp. The influence of the film thickness studied in range from 10 μm to 50 μm showed the decrease of the photocrosslinking rate with the increase of the film thickness.

I - MỞ ĐẦU

Nhựa epoxy biến tính dầu trầu đã được tổng hợp tại phòng Vật liệu Cao su và Dầu nhựa Thiên nhiên, Viện Kỹ thuật Nhiệt đới. Các kết quả nghiên cứu quá trình đóng rắn của nhựa biến tính ở 155°C, đóng rắn bằng phương pháp quang hoá theo cơ chế gốc, cation ở nhiệt độ thường và các tính năng cơ lý, cách điện, bền nhiệt của màng cho thấy màng đóng rắn có các tính năng cơ lý, cách điện và bền nhiệt tốt, có thể ứng dụng trong một số lĩnh vực [1 - 4]. Một số kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng chất khơi mào quang đến quá trình khâu mạch quang hoá theo cơ chế trùng hợp cation của hệ khâu mạch quang trên cơ sở nhựa epoxy biến tính dầu trầu (ETT 39), monome epoxy Cyracure 6105 (BCDE), chất khơi mào quang-muối triarylsulfonium (TAS) đã được thông báo [4]. Bài báo này trình bày ảnh hưởng của tỷ lệ ETT39/BCDE đến quá trình phản ứng.

II - THỰC NGHIỆM

1. Nguyên liệu và hoá chất

- Nhựa epoxy biến tính dầu trầu sử dụng loại ETT39 được điều chế tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới có hàm lượng dầu trầu trong nhựa 39%, hàm lượng nhóm epoxy = 2,4 mol/kg.

- Monome epoxy: Sử dụng loại Cyracure 6105 của hãng UCB, có khối lượng phân tử = 252, hàm lượng nhóm epoxy = 7,9 mol/kg.

- Chất khơi mào quang-muối triarylsulfonium (TAS): Sử dụng loại Cyracure UVI—6974 của hãng Ciba.

- Clorofoc CHCl_3 : Sử dụng loại tinh khiết hoá học của Ba Lan.

2. Tạo hệ khâu mạch quang

Ảnh hưởng của tỷ lệ ETT 39/BCDE được nghiên cứu với các hệ khâu mạch quang có cùng hàm lượng chất khơi mào quang TAS 5%, chiều

dày màng 20 μm và có các tỷ lệ khối lượng: ETT 39/BCDE = 10/90; 30/70; 50/50; 70/30.

Ảnh hưởng của chiều dày màng đến phản ứng khâu mạch quang được nghiên cứu với hệ ETT 39 : BCDE : TAS = 0,5 : 0,5 : 0,05 ở các chiều dày: 10 μm , 20 μm , 30 μm , 40 μm , 50 μm .

3. Khâu mạch quang

Mẫu khâu mạch quang được tạo màng có độ dày 20 μm trên viên KBr và được chiếu dưới đèn tử ngoại cường độ 250 mW/cm^2 trên máy FUSION UV model F 300S (Mỹ) tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới (KTND), Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam KH&CNVN).

4. Phân tích hồng ngoại

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

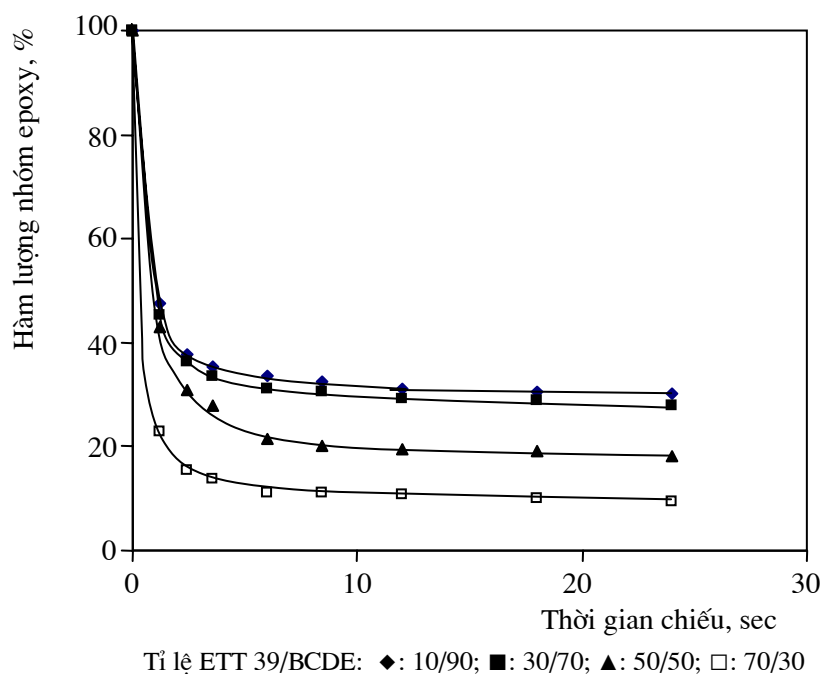
còn được xác định định lượng theo phương pháp nội chuẩn dựa vào hấp thụ của nhóm cacbonyl ở 1730 cm^{-1} không thay đổi trong quá trình chiếu tia tử ngoại.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

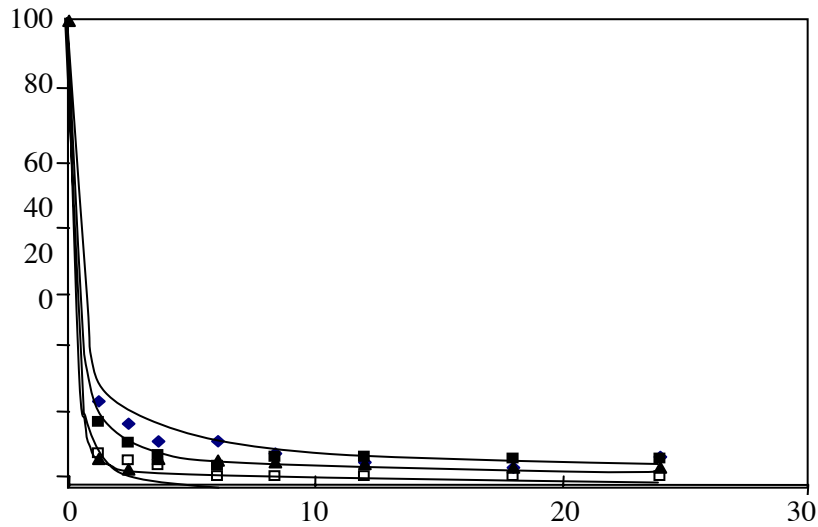
Quá trình khâu mạch quang của hệ nghiên cứu được khảo sát dựa vào biến đổi nhóm định chức trong hệ trong quá trình chiếu tia tử ngoại.

Nghiên cứu phổ hồng ngoại của màng trước và sau khi chiếu tia tử ngoại có thể thấy cường độ của hấp thụ đặc trưng cho nhóm epoxy của ETT 39 tại 914 cm^{-1} và nhóm epoxy của monome 6105 tại 790 cm^{-1} giảm mạnh. Trong khi đó cường độ hấp thụ đặc trưng cho dao động hoá trị của nhóm C=O ở 1730 cm^{-1} hoặc vòng benzen ở 1510 cm^{-1} không thay đổi [5].

Dùng phương pháp nội chuẩn đã xác định được sự biến đổi định lượng nhóm epoxy của ETT 39 và BCDE theo sự biến đổi cường độ hấp thụ đặc trưng ở 914 cm^{-1} ; 790 cm^{-1} . Biến đổi hàm lượng nhóm epoxy của ETT 39 và BCDE với tỉ lệ nhựa ETT 39/BCDE khác nhau khi chiếu tia tử ngoại màng dày 20 μm được trình bày trên hình 1 và 2.



Hình 1: Biến đổi hàm lượng nhóm epoxy của ETT 39 trong quá trình chiếu tia tử ngoại



Tỉ lệ ETT 39/BCDE : ◆: 10/90; ■: 30/70; ▲: 50/50; □: 70/30

Hình 2: Biến đổi hàm lượng nhóm epoxy của Cyracure BCDE khi chiếu tia tử ngoại

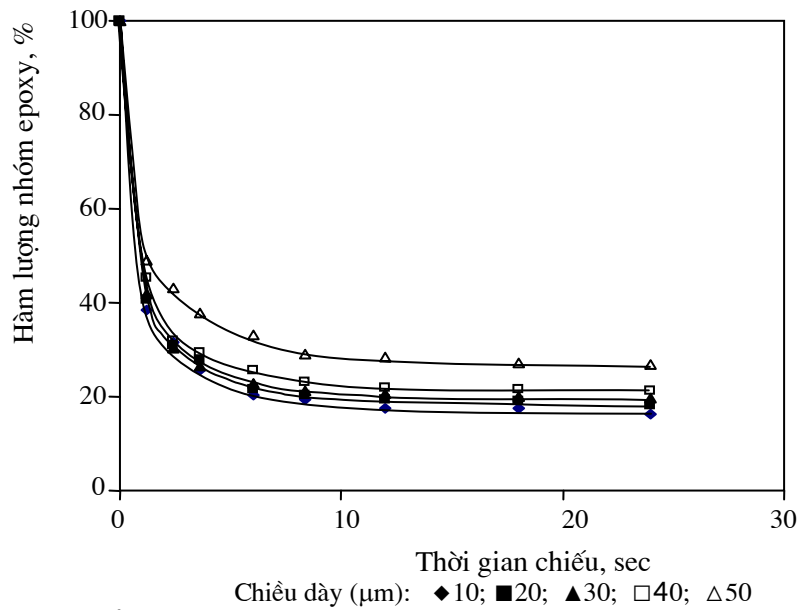
Từ hình 1 có thể thấy hàm lượng nhóm epoxy của nhựa ETT 39 giảm nhanh trong khoảng từ 2,4 giây đầu của phản ứng, đạt các độ chuyển hoá 65%, 65%, 69%, 85% tương ứng với tỉ lệ nhựa ETT 39/BCDE trong hệ 10/90; 30/70; 50/50; 70/30. Sau đó, chuyển hoá nhóm epoxy chậm dần và hầu như biến đổi không đáng kể sau 8,4 giây, đạt các giá trị chuyển hoá nhóm epoxy tương ứng 69%, 72%, 82%, 90%. Chuyển hoá nhóm epoxy của BCDE trong quá trình chiếu tia tử ngoại cũng có quy luật tương tự (hình 2), giảm mạnh trong khoảng 2,4 giây đầu của phản ứng với mức chuyển hoá 82%, 89%, 92%, 95% khi hàm lượng tương ứng với tỉ lệ nhựa ETT 39/BCDE trong hệ 10/90; 30/70; 50/50; 70/30, biến đổi chậm dần và hầu như không thay đổi, đạt các giá trị chuyển hoá 95%, 96%, 98%, 100% sau 18; 12; 8,4; 6 giây chiếu.

Như vậy, dưới tác động của tia tử ngoại khi có mặt chất khơi mào quang TAS các nhóm epoxy của ETT 39 và của BCDE được chuyển hoá tạo nên các liên kết ete. Khi hàm lượng nhựa ETT 39 thay đổi trong các tỷ lệ nhựa ETT 39/BCDE = 10/90; 30/70; 50/50; 70/30 tốc độ biến đổi các nhóm epoxy của cả ETT39 và BCDE trong hệ đều tăng, độ chuyển hoá nhóm epoxy của BCDE luôn đạt giá trị rất cao, lớn hơn 95% do tăng ETT39 làm tăng độ linh động

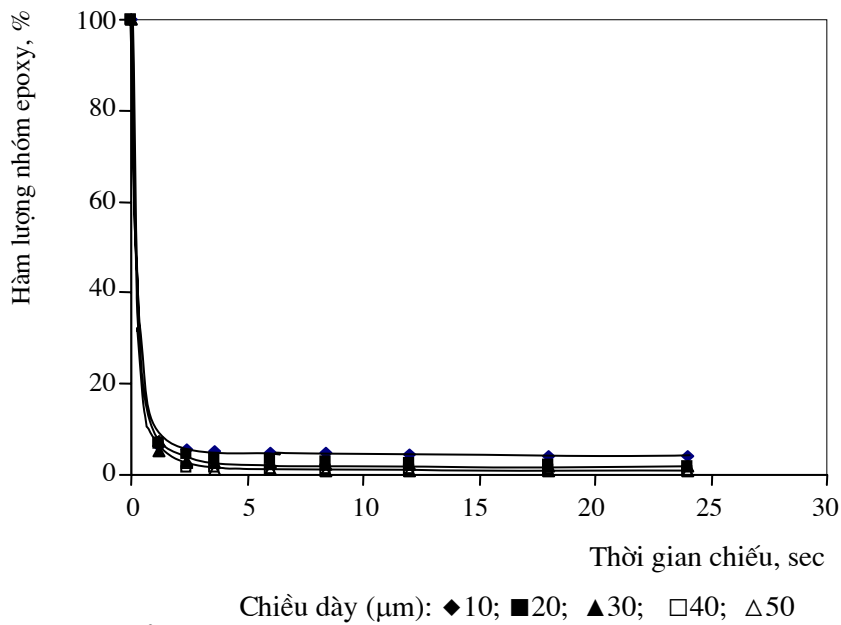
của các đoạn mạch chứa các nhóm epoxy chưa phản ứng khi trong hệ bắt đầu hình thành mạng lưới không gian cũng như sự linh động của phân tử monome BCDE (hình 1 và 2). Để có độ nhớt thích hợp cho quá trình gia công tạo mẫu, chúng tôi đã chọn tỉ lệ nhựa ETT 39/ BCDE = 50:50 cho các nghiên cứu tiếp theo. Với tỉ lệ này hàm lượng nhóm epoxy của ETT 39 chỉ còn 18% sau 24 giây chiếu và hàm lượng nhóm epoxy của BCDE cũng giảm mạnh chỉ còn 2% sau 8,4 giây chiếu tử ngoại.

Biến đổi hàm lượng nhóm epoxy của nhựa ETT 39 và của monome BCDE của các màng có chiều dày khác nhau khi chiếu tia tử ngoại được trình bày trên hình 3 và 4.

Từ hình 3 có thể thấy hàm lượng nhóm epoxy của nhựa ETT 39 giảm nhanh trong khoảng 2,4 giây đầu của phản ứng, đạt các độ chuyển hoá 51%, 53%, 58%, 59%, 62% tương ứng với chiều dày mẫu: 50 μ m, 40 μ m, 30 μ m, 20 μ m, 10 μ m. Sau đó, chuyển hoá nhóm epoxy chậm dần và hầu như biến đổi không đáng kể sau 8,4 giây, đạt các giá trị chuyển hoá nhóm epoxy tương ứng 71%, 76%, 78%, 79%, 80%. Chuyển hoá nhóm epoxy của BCDE trong quá trình chiếu tia tử ngoại cũng có quy luật tương tự (hình 4), giảm mạnh trong khoảng 1,2 giây



Hình 3: Biến đổi hàm lượng nhóm epoxy của ETT 39 trong quá trình chiếu tia tử ngoại



Hình 4: Biến đổi hàm lượng nhóm epoxy của BCDE trong quá trình chiếu tia tử ngoại

đầu của phản ứng, đều đạt mức chuyển hoá 92% - 94% tương ứng với chiều dày mẫu: 10 μm, 20 μm, 30 μm, 40 μm, 50 μm, biến đổi chậm dần và hầu như không thay đổi sau 3,6 giây chiếu, đạt mức chuyển hoá 98% - 99%. Như vậy đối với hệ khâu mạch quang ETT 39 : BCDE : TAS = 0,5 : 0,5 : 0,05 sự thay đổi chiều dày ảnh

hưởng tới chuyển hoá nhóm epoxy của nhựa ETT 39 nhiều hơn chuyển hoá nhóm epoxy của monome BCDE. Cùng với biến đổi hàm lượng nhóm epoxy, mật độ quang của nhóm C—O—C tại 1084 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 phần 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. Các phân tử của ETT 39 lớn nên kém linh động hơn các phân tử monome BCDE. Điều này lý giải chuyển hoá cao của nhóm epoxy của BCDE trong hệ.

IV - KẾT LUẬN

1. Đã khảo sát quá trình khâu mạch quang của màng trên cơ sở nhựa epoxy biến tính dầu trẩu ETT 39, monome epoxy Cyracure BCDE, chất khơi mào quang-muối triarylsulfonium (TAS) với hàm lượng nhựa ETT 39/BCDE = 10/90; 30/70; 50/50; 70/30 và TAS 5%.
2. Đã chọn được tỉ lệ nhựa ETT 39/monome BCDE tối ưu của hệ khâu mạch quang là: ETT 39/BCDE = 50/50. Sau 24 giây chiếu tia tử ngoại nhóm epoxy của ETT39 và BCDE đạt độ chuyển hóa tương ứng là 82% và 98%.
3. Đã khảo sát ảnh hưởng của sự thay đổi chiều dày màng từ 10 μm , 20 μm , 30 μm , 40 μm và 50 μm đến quá trình khâu mạch quang của hệ ETT 39/BCDE/TAS = 50:50 và 5% TAS. Màng càng mỏng phản ứng

quang hoá trong hệ 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. Lê Xuân Hiền, Nguyễn Thị Việt Triều, Phạm Thị Hồng, Nguyễn Thiên Vương. Tạp chí Khoa học và Công nghệ, tập XXX VIII, 3B, 70 - 75 (2000).
2. Lê Xuân Hiền, Nguyễn Thị Việt Triều, Phạm Thị Hồng, Nguyễn Thiên Vương. Tạp chí Khoa học và Công nghệ XXX VIII, 3B, 76 - 80 (2000).
3. Lê Xuân Hiền, Nguyễn Thị Việt Triều, Phạm Thị Hồng, Nguyễn Thiên Vương, Vũ Minh Hoàng, Cù Thị Vân Anh. Hội nghị Hoá học toàn quốc lần thứ 4, Hà Nội, 20/10/2003, 254, 2003.
4. Lê Xuân Hiền, Vũ Minh Hoàng, Nguyễn Thị Việt Triều. Tạp chí Khoa học và Công nghệ, T. 43, 2B, 131 - 136 (2005).
5. N. B. Colthup, L.H. Paly, and S. E. Wiberley. Introduction to infrared and Raman Spectroscopy, Academic, New York (1975).
6. C. Decker, H. Le Xuan and T. Nguyen Thi Viet. J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem., Vol. 33, 2759 - 2772 (1995).