

# NGHIÊN CỨU PHẢN ỨNG KHÂU MẠCH VÀ TÍNH CHẤT CỦA MỘT SỐ HỆ TRÊN CƠ SỞ NHỰA EPOXY BIẾN TÍNH DẦU THỰC VẬT

## I - ẢNH HƯỞNG CỦA CẤU TẠO HÓA HỌC DẦU THỰC VẬT ĐẾN PHẢN ỨNG KHÂU MẠCH QUANG HÓA

Đến Tòa soạn 17-6-2008

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

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

### ABSTRACT

*The influence of the chemical structure of the oils on the photocrosslinking of the photocrosslinkable systems on the base of the epoxy resin modified by tung oil (ETT39), linseed oil (EL39), soya-bean oil (ED39), rubber seed oil (EHCS39) and bicycloaliphatic diepoxy monome Cyacure 6105 (6105), triarylsulfonium salt (TAS) or hexanediol diacrylate (HDDA), I.184 have been studied. It was determined that under exposure to the 250 mW/cm<sup>2</sup> UV lamp the fastest and highest decay of the TAS was observed in the cationic photopolymerisation system ETT39-6105-TAS. Although the conversion rate of total epoxy groups in the photocrosslinkable systems at the beginning of the photocrosslinking was affected by the type of the oil in the modified resin and arranged in the order: EHCS 39 > ED 39 > EL 39 > ETT 39, the final conversion of total epoxy groups in the systems containing ETT 39 and EL 39 was higher than in systems with ED 39 and EHCS 39. The photocrosslinking of the photocrosslinkable systems on the base of the vegetable oils modified epoxy resin and HDDA, I.184 was followed by the decrease of the total and HDDA acrylate double bonds. The influence of the type of the oil in the modified resin on the conversion of the double bonds in the systems was also investigated.*

### I - MỞ ĐẦU

Một số kết quả nghiên cứu tổng hợp và khâu mạch nhựa epoxy biến tính dầu trẩu, dầu đậu nành bằng phương pháp nhiệt, phương pháp quang hóa của Phòng Vật liệu cao su và Dầu nhựa thiên nhiên, Viện Kỹ thuật nhiệt đới đã được thông báo [1 - 7].

Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của cấu tạo hóa học dầu thực vật dùng để biến tính nhựa epoxy đến phản ứng khâu mạch quang của một số hệ trên cơ sở sản phẩm biến tính và monome epoxy loại Cyacure 6105, chất khơi mào quang cation triarylsunfoni hay hexandi-ol diacrylate HDDA và chất khơi mào quang theo cơ

chế gốc tự do — I.184.

### II - THỰC NGHIỆM

#### 1. Nguyên liệu và hoá chất

- Nhựa epoxy biến tính dầu trẩu (ETT39), nhựa epoxy biến tính dầu lanh (EL39), nhựa epoxy biến tính dầu đậu nành (ED39), nhựa epoxy biến tính dầu hạt cao su (EHCS 39) được điều chế tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, có hàm lượng dầu trong nhựa 39%, hàm lượng nhóm epoxy = 2,4 mol/kg.

- Monome bicycloaliphatic diepoxy (BCDE hay monome 6105): loại Cyacure 6105 của

hãng UCB, có khối lượng phân tử 252, hàm lượng nhóm epoxy= 7,9 mol/kg.

- Chất khơi mào quang-muối triarylsunfoni (TAS) : Cyracure UVI — 6990 của hãng Ciba.

- Monome hexandiol diacrylat (HDDA): loại tinh khiết hóa học của hãng UCB Chemical, Bỉ.

- Chất khơi mào quang dạng gốc Irgacure 184 (I-184): loại tinh khiết hóa học của hãng

Ciba.

- Clorofom  $\text{CHCl}_3$ : loại tinh khiết hoá học của Ba Lan.

## 2. Tạo hệ khâu mạch quang

Hệ khâu mạch quang được tạo bằng cách trộn đều các hợp phần: nhựa epoxy biến tính dầu thực vật, monome 6105 hoặc HDDA và chất khơi mào quang TAS hoặc I.184 theo tỉ lệ khối lượng tối ưu đã được nghiên cứu, lựa chọn [4, 5].

Mẫu	Hệ khâu mạch quang	Thành phần		
		Nhựa epoxy biến tính dầu thực vật	6105	TAS
1	ETT 39/6105/TAS	50	50	5
2	EL 39/6105/TAS	50	50	5
3	ED 39/6105/TAS	50	50	5
4	EHCS 39/6105/TAS	50	50	5
5	ETT 39/HDDA/I-184	50	50	3
6	EL 39/ HDDA/I-184	50	50	3
7	ED 39/ HDDA/I-184	50	50	3
8	EHCS 39/ HDDA/I-184	50	50	3

## 3. Khâu mạch quang

Mẫu khâu mạch quang được tạo màng có độ dày 20  $\mu\text{m}$  trên viên KBr và 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 Khoa học và Công nghệ Việt Nam (Viện KH&CNVN).

## 4. Phương pháp phân tích

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  $1730\text{ cm}^{-1}$  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 của màng trong quá trình chiếu tia tử ngoại.

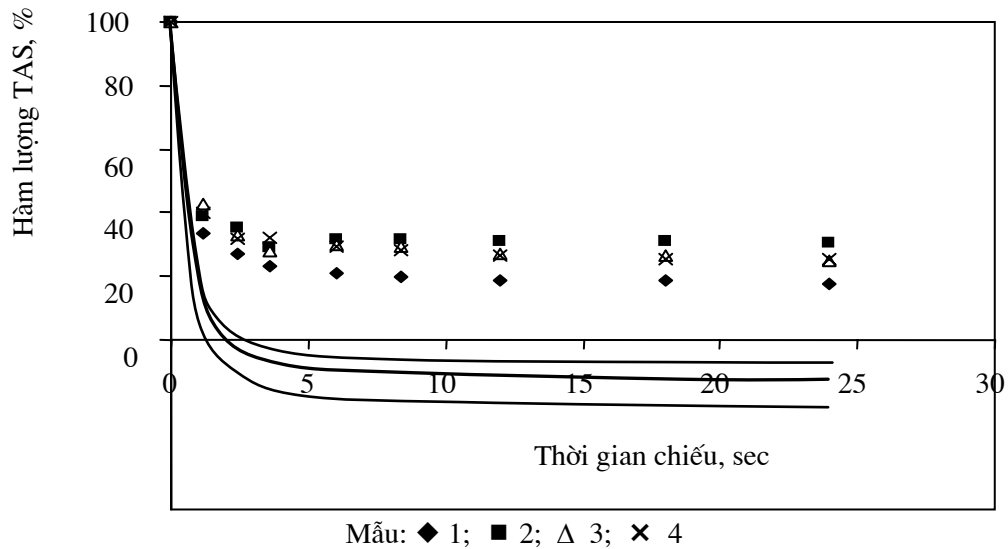
### 1. Khâu mạch theo phương pháp trùng hợp cation

Nghiên cứu phổ hồng ngoại của các mẫu 1-4 trước và sau khi chiếu tia tử ngoại có thể thấy cường độ của hấp thụ đặc trưng cho chất khơi mào quang TAS tại  $1798\text{ cm}^{-1}$ ; nhóm epoxy của nhựa epoxy biến tính dầu thực vật (ETT39, EL 39, ED 39, EHCS 39) tại  $914\text{ cm}^{-1}$  và nhóm epoxy của monome 6105 tại  $790\text{ cm}^{-1}$  giảm mạnh. Trong khi đó cường độ hấp thụ đặc trưng cho dao động hoá trị của nhóm cacbonyl ở  $1730\text{ cm}^{-1}$  hoặc vòng benzen ở  $1510\text{ cm}^{-1}$  không thay đổi.

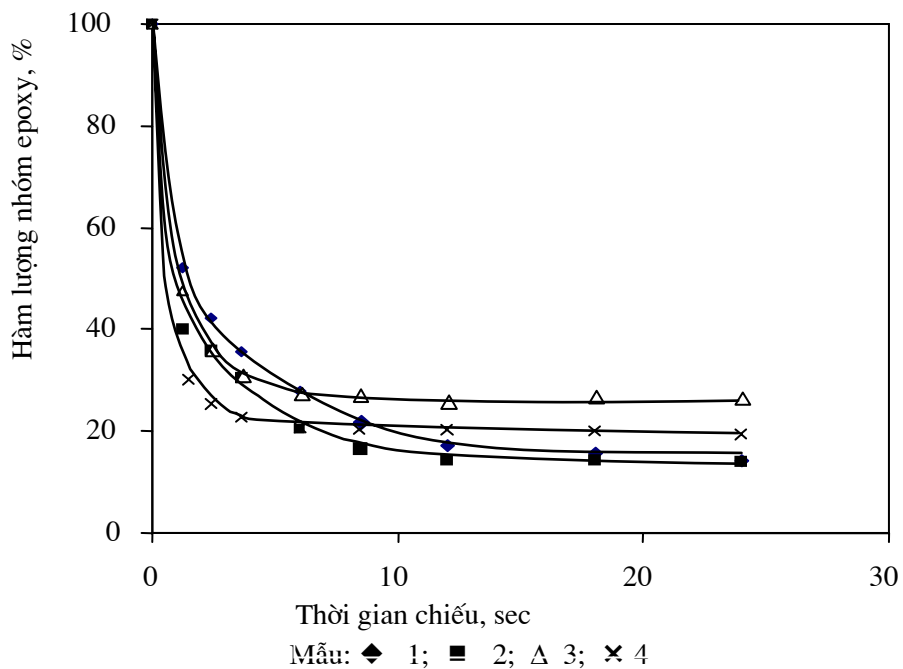
Dùng phương pháp nội chuẩn đã xác định được sự biến đổi định lượng chất khơi mào

quang TAS, nhóm epoxy của nhựa epoxy biến tính dầu thực vật và 6105 theo sự biến đổi cường độ hấp thụ đặc trưng ở  $1798\text{ cm}^{-1}$ ,  $914\text{ cm}^{-1}$  và  $790\text{ cm}^{-1}$ . Biến đổi hàm lượng chất khơi mào

quang TAS, nhóm epoxy của nhựa epoxy biến tính dầu thực vật và 6105 trong các mẫu 1 - 4 khi chiếu tia tử ngoại màng dày  $20\text{ }\mu\text{m}$  được trình bày trên hình 1 - 3.



Hình 1: Biến đổi hàm lượng chất khơi mào quang TAS trong quá trình chiếu tia tử ngoại



Hình 2: Biến đổi hàm lượng nhóm epoxy nhựa epoxy biến tính dầu thực vật trong quá trình chiếu tia tử ngoại

Từ hình 1 có thể thấy hàm lượng TAS trong các mẫu 1 - 4 đều giảm nhanh trong 3,6 giây đầu

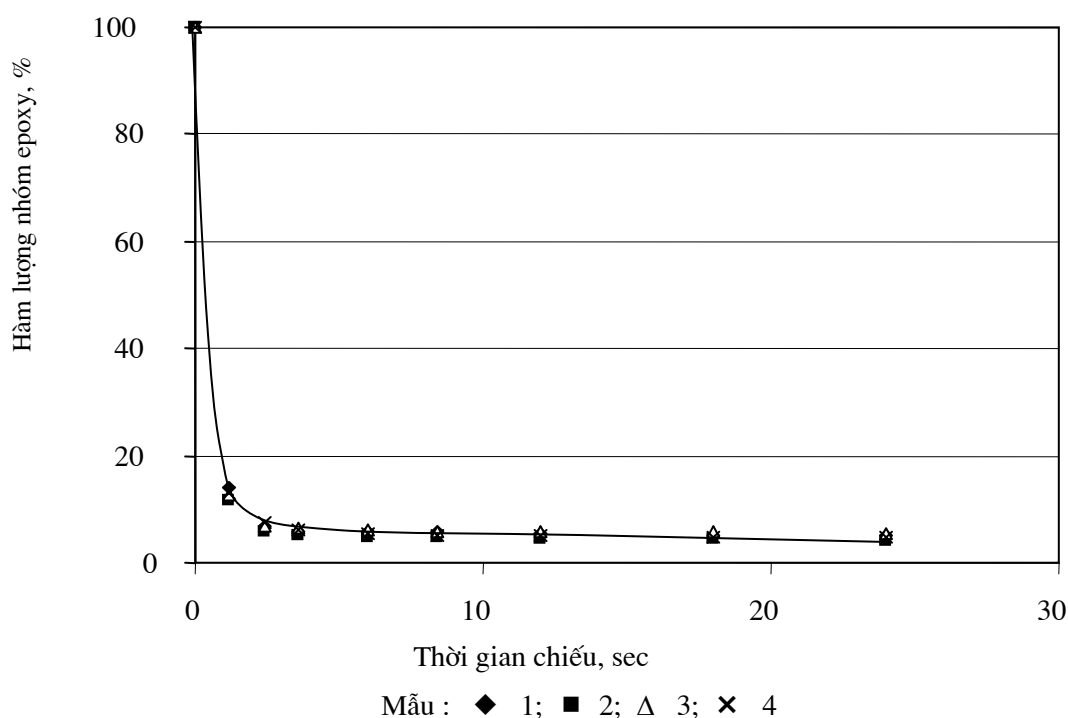
của phản ứng, đạt các độ chuyển hoá tương ứng 75% (mẫu 1), 65% - 67% (mẫu 2 - 4). Sau đó,

chuyển hoá TAS chậm dần và hầu như biến đổi không đáng kể sau 24 giây, đạt các giá trị chuyển hoá TAS tương ứng 79% (mẫu 1), 70% đến 74% (mẫu 2 - 4).

Do khác nhau về bản chất hóa học cũng như hàm lượng các axit béo nên dầu thực vật và do đó nhựa epoxy biến tính dầu có các liên kết đôi khác nhau về lượng và chất. Rất có thể chất khơi mào quang TAS tương hợp với ETT 39 tốt hơn so với các nhựa epoxy biến tính dầu thực vật khác vì cả TAS và ETT 39 đều có nhiều liên kết đôi liên hợp trong phân tử. Nhờ vậy, trong hệ ETT 39—6105-TAS chất khơi mào quang TAS chuyển hóa nhanh và nhiều nhất khi hệ

được chiếu tia tử ngoại.

Từ hình 2 có thể thấy nhóm epoxy của tất cả 4 mẫu nhựa epoxy biến tính dầu thực vật chuyển hóa nhanh trong 3,6 giây chiếu và sau 12 giây chiếu thì chuyển hóa chậm dần và hầu như không đổi. Tốc độ chuyển hóa nhóm epoxy của các nhựa có thể sắp xếp theo thứ tự sau: ETT39 < EL 39 < EĐ 39 < EHCS 39. Tuy nhiên chuyển hóa nhóm các epoxy của nhựa ETT 39 và EL 39 nhiều nhất, đạt các giá trị tương ứng 85% - 86% sau 24 giây chiếu. Chuyển hóa nhóm epoxy của nhựa EĐ39 và EHCS 39 giảm ít và đạt các giá trị 75% - 80% sau 24 giây chiếu.



Mẫu : ♦ 1; ■ 2; Δ 3; × 4  
 Hình 3: Biến đổi hàm lượng nhóm epoxy của monome Cyracure 6105 trong mẫu 1-4 khi chiếu tia tử ngoại

Chuyển hoá nhóm epoxy của monome Cyracure 6105 trong các mẫu 1 - 4 khi chiếu tia tử ngoại được trình bày trên hình 3, độ chuyển hóa trong các mẫu 1 - 4 là tương đương nhau, giảm mạnh trong khoảng 2,4 giây đầu của phản ứng với mức chuyển hoá 92%. Sau đó, biến đổi chậm dần và hầu như không thay đổi, đạt giá trị chuyển hoá 95% sau 24 giây chiếu.

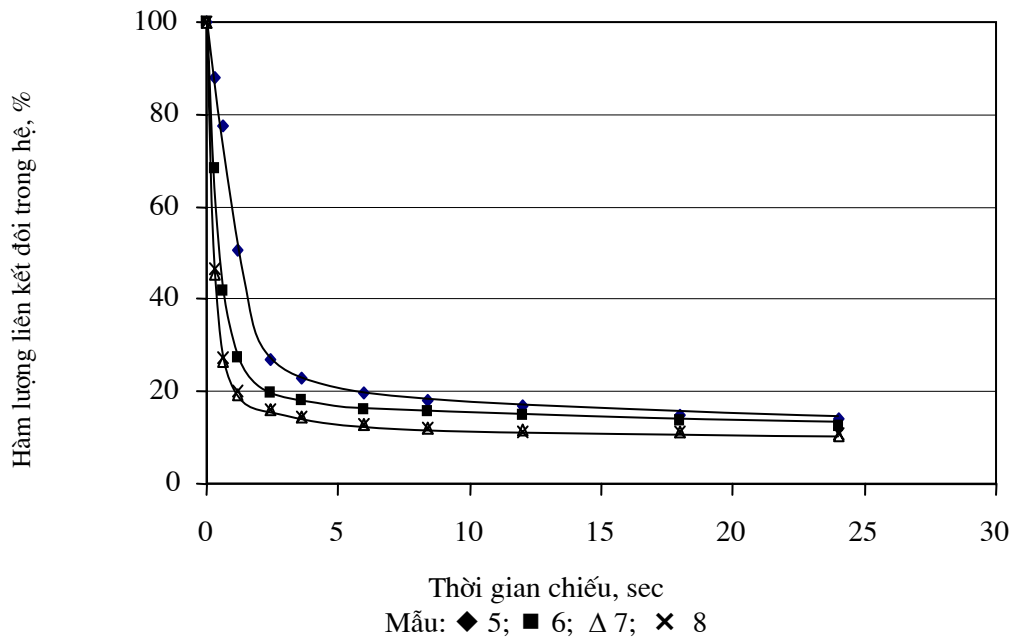
Dưới tác động của tia tử ngoại, TAS phân hủy tạo ra các gốc tự do và proton trong hệ. Các proton khơi mào phản ứng trùng hợp cation của các nhóm epoxy. Các gốc tự do cũng có thể khơi mào phản ứng trùng hợp theo cơ chế gốc tự do các liên kết đôi. Do đặc điểm cấu tạo phân tử, khả năng trùng hợp theo cơ chế gốc tự do của các dầu có thể sắp xếp theo thứ tự: dầu trầu >

dầu lanh > dầu đậu > dầu hạt cao su. Có nghĩa là trong các hệ nghiên cứu, khả năng tham gia phản ứng trùng hợp theo cơ chế gốc tự do của ETT39 > EL 39 > ED 39 > EHCS 39. Xảy ra đồng thời với phản ứng trùng hợp cation, phản ứng theo cơ chế gốc tự do xảy ra càng dễ dàng các phân tử nhựa epoxy biến tính dầu càng giảm nhanh độ linh động. Đây là lý do làm cho tốc độ chuyển hóa nhóm epoxy của EHCS 39 > ED 39 > EL 39 > ETT 39. Tuy nhiên khi hệ đã khâu mạch một mức độ nào đấy, độ linh động trong các hệ không khác nhau nhiều. Lúc này khả năng tương hợp của TAS với nhựa epoxy biến tính dầu sẽ trở nên quan trọng hơn. Nhựa có tương hợp tốt hơn với TAS sẽ chuyển hóa tiếp và đạt giá trị chuyển hóa cuối cùng cao hơn. Đó là nguyên nhân làm chuyển hóa cuối cùng của nhóm epoxy trong ETT 39 và EL 39 cao hơn so với ED 39 và EHCS 39. Do 6105 có khối lượng phân tử thấp, có độ linh động cao nên không bị ảnh hưởng đáng kể bởi các yếu tố nêu trên.

## 2. Khâu mạch theo phương pháp trùng hợp gốc

Nghiên cứu phổ hồng ngoại của các mẫu 5 - 8 trước và sau khi chiếu tia tử ngoại có thể thấy cường độ của hấp thụ đặc trưng cho liên kết đôi của nhựa epoxy biến tính dầu thực vật (ETT39, EL 39, ED 39, EHCS 39) tại  $3010\text{ cm}^{-1}$  và liên kết đôi của monome acrylat tại  $810\text{ cm}^{-1}$  giảm mạnh. Trong khi đó cường độ hấp thụ đặc trưng cho dao động hoá trị của nhóm cacbonyl ở  $1730\text{ cm}^{-1}$  hoặc vòng benzen ở  $1510\text{ cm}^{-1}$  không thay đổi.

Dùng phương pháp nội chuẩn đã xác định được sự biến đổi định lượng tổng liên kết đôi trong hệ và liên kết đôi của monome acrylat theo sự biến đổi cường độ hấp thụ đặc trưng ở  $985\text{ cm}^{-1}$  và  $810\text{ cm}^{-1}$ . Biến đổi hàm lượng liên kết đôi trong hệ và liên kết đôi của monome acrylat trong hệ M5 — M8 khi chiếu tia tử ngoại màng dày 20  $\mu\text{m}$  được trình bày trên hình 4 và 5.



Hình 4. Biến đổi hàm lượng liên kết đôi của hệ khâu mạch quang trong mẫu 5- 8 khi chiếu tia tử ngoại

Từ hình 4 có thể thấy liên kết đôi trong hệ của tất cả 4 mẫu nhựa epoxy biến tính dầu thực vật chuyển hóa nhanh trong 3,6 giây chiếu và sau 12 giây chiếu thì chuyển hóa chậm dần và hầu như không đổi. Hàm lượng liên kết đôi

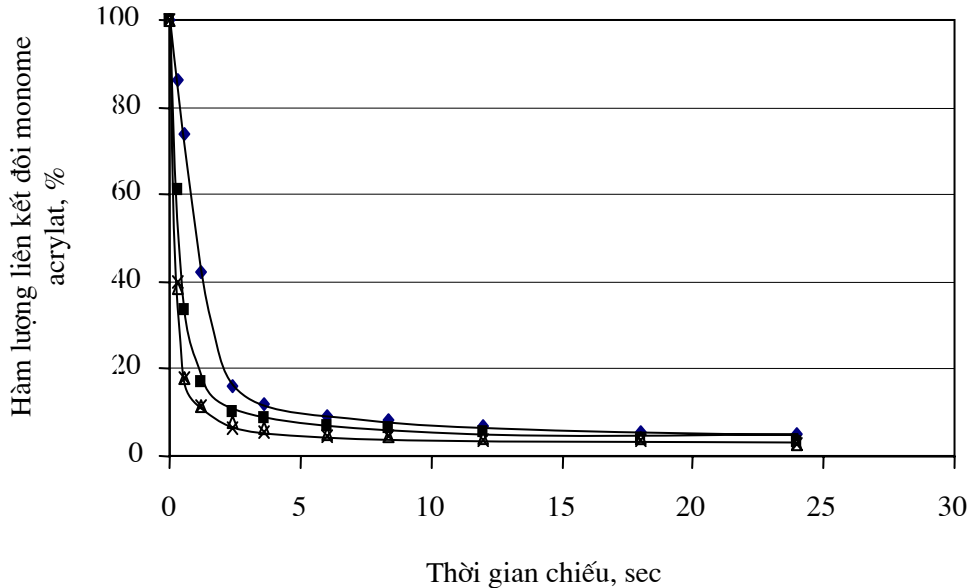
trong cả 4 mẫu đạt độ chuyển hoá từ 85% đến 90% sau 24 giây chiếu.

Sự biến đổi hàm lượng liên kết đôi của monome acrylat cũng có quy luật tương tự (hình 5), sau 24 giây chiếu độ chuyển hóa của 4 mẫu

đều đạt 95% - 97%.

Các kết quả trình bày ở hình 4 và 5 lại một lần nữa khẳng định ảnh hưởng của hàm lượng và hoạt

tính các liên kết đôi trên mạch dầu đến phản ứng khâu mạch.



Mẫu: ◆ 5; ■ 6; △ 7; × 8

Hình 5: Biến đổi hàm lượng liên kết đôi monome acrylat trong mẫu 5- 8 khi chiếu tia tử ngoại

#### IV - KẾT LUẬN

1. Đã nghiên cứu ảnh hưởng của cấu tạo hóa học một số loại dầu thực vật đến phản ứng khâu mạch quang hóa các hệ khâu mạch quang trên cơ sở nhựa epoxy biến tính dầu trẩu, dầu lanh, dầu đậu, dầu hạt cao su.

2. Trong quá trình khâu mạch quang hóa của các hệ khâu mạch quang trên cơ sở nhựa epoxy biến tính dầu thực vật — monome 6105 — TAS, chất khơi mào quang TAS chuyển hóa nhanh nhất và nhiều nhất trong hệ có nhựa epoxy biến tính dầu trẩu. Nhóm epoxy trong hệ có nhựa epoxy biến tính dầu trẩu và dầu lanh chuyển hóa nhiều hơn so với hệ có nhựa epoxy biến tính dầu đậu và dầu hạt cao su.

3. Trong quá trình khâu mạch quang hóa của các hệ trên cơ sở nhựa epoxy biến tính dầu thực vật — HDDA — I.184, chuyển hóa liên kết đôi acrylat của HDDA có thể sắp xếp theo thứ tự ETT39 > EL39 > ED39 > EHCS39.

**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 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. Lê Xuân Hiền, Vũ Minh Hoàng, Nguyễn Thị Việt Triều. Nghiên cứu khâu mạch quang hoá của hệ khâu mạch quang trên cơ sở nhựa epoxy biến tính dầu trẩu. 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. Tạp chí Hoá học (đã gửi đăng).
  6. Lê Xuân Hiền, Vũ Minh Hoàng, Nguyễn Thị Việt Triều. Nghiên cứu khâu mạch quang hoá của hệ khâu mạch quang trên cơ sở nhựa epoxy biến tính dầu trẩu. IV. nghiên cứu tính chất cơ lý của màng khâu mạch quang trên cơ sở ETT 39-BCDE-TAS. Tạp chí Khoa học và Công nghệ (đã gửi đăng).
  7. Lê Xuân Hiền, Vũ Minh Hoàng, Nguyễn Thị Việt Triều. Nghiên cứu khâu mạch quang hoá của hệ khâu mạch quang trên cơ sở nhựa epoxy biến tính dầu trẩu V. Nghiên cứu khâu mạch quang hoá của hệ khâu mạch quang ETT 39-HDDA-I.184-TAS. Tạp chí Hoá học (đã gửi đăng).

*Tác giả liên hệ:* **Lê Xuân Hiền**

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