

NGHIÊN CỨU ĐỘ BỀN BỨC XẠ TỬ NGOẠI, NHIỆT ẨM CỦA MỘT SỐ MÀNG PHỦ TRÊN CƠ SỞ NHỰA ACRYLIC

II - NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA BẢN CHẤT VÀ HÀM LƯỢNG HỆ ỔN ĐỊNH QUANG ĐẾN ĐỘ BỀN BỨC XẠ TỬ NGOẠI, NHIỆT ẨM CỦA MÀNG PHỦ TRÊN CƠ SỞ NHỰA ACRYLIC POLYOL HSU 1168 KHÂU MẠCH BẰNG POLYISOXYANAT DESMODUR N-75

Đến Tòa soạn 18-4-2007

LÊ XUÂN HIỀN, NGUYỄN THIÊN VƯƠNG, NGUYỄN THỊ VIỆT TRIỀU

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

ABSTRACT

The influence of the chemical nature and content of some light stabilization systems based on ultraviolet radiation absorbers (UVA) TINUVIN T 1130, T 384 and hindered- amine light stabilizers (HALS) TINUVIN T 292 on the humid heat, ultraviolet radiation durability of the coatings based on acrylic polyol HSU 1168 crosslinked by polyisocyanate Desmodur N-75 have been studied. The effect of the light stabilizations systems has been evaluated. Their optimal contents in the coatings have been determined.

I - MỞ ĐẦU

Dưới tác động của môi trường, khí hậu, các lớp phủ hữu cơ bị suy giảm và hư hỏng, mất khả năng che chắn hoặc bong tróc dẫn đến mất vai trò bảo vệ, trang trí của chúng. Vì vậy, việc nâng cao tuổi thọ các lớp phủ hữu cơ nói chung, nâng cao độ bền thời tiết nói riêng có ý nghĩa khoa học, công nghệ, kinh tế và xã hội to lớn. Hai giải pháp tạo lớp phủ có độ bền thời tiết cao thường được sử dụng là chọn chất tạo màng có độ bền thời tiết cao, sử dụng các phụ gia hoặc kết hợp hai phương pháp này [1 - 6].

Tiếp sau thông báo về sự suy giảm của các màng phủ trên cơ sở một số loại nhựa acrylic dưới tác động của bức xạ tử ngoại, nhiệt ẩm (BXTNNA) [7], bài báo này trình bày một số kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của bản chất và hàm lượng hệ ổn định quang (OĐQ) đến độ bền BXTNNA của màng phủ trên cơ sở nhựa acrylic

polyol HSU 1168 và polyisocyanat desmodur N-75 (ACU2) bằng phổ hồng ngoại.

II - THỰC NGHIỆM

1. Nguyên liệu và hoá chất

- Nhựa acrylic polyol HSU 1168: dạng dung dịch 65%, hàm lượng nhóm hydroxyl 4,3% so với gốc nhựa, sản phẩm của Công ty công nghiệp nhựa A & P (Đài Loan).

- Polyisocyanat Desmodur N-75: dạng dung dịch 75%, hàm lượng nhóm NCO 16-17% so với gốc nhựa, sản phẩm của hãng Bayer (Đức).

- Hệ ổn định quang: Sử dụng loại T₁ trên cơ sở chất hấp thụ tử ngoại TINUVIN 1130 (T 1130), T₂ trên cơ sở chất hấp thụ tử ngoại TINUVIN 384 (T 384) và T₃ trên cơ sở chất làm mất gốc tự do TINUVIN 292 (T 292) của hãng Ciba (Thụy Sĩ).

- Dung môi: Đã sử dụng toluen, xylen, etyl axetat, butyl axetat loại P của Trung Quốc.

2. Phương pháp tạo mẫu

Màng phủ ACU2 trên cơ sở nhựa acrylic polyol HSU 1168 (thành phần A) và polyisoxyanat desmodur N-75 (thành phần B) không chứa và chứa chất OĐQ có chiều dày 15 μm được tạo bằng cách tráng dung dịch có tỷ lệ phối trộn thành phần A và B tính theo tỷ lệ mol $\text{OH}/\text{NCO} = 1/1$ chứa hàm lượng hệ OĐQ từ 0 đến 3% theo gốc nhựa lên bề mặt tấm nhựa polypropylen, sấy trong tủ hút chân không ở 25°C đến trọng lượng không đổi, sau đó tách lấy màng nhựa.

Đã chế tạo 4 loại màng phủ:

ACU2: màng phủ không chứa chất OĐQ;

ACU2-T₁: màng phủ trên cơ sở ACU2 với hàm lượng hệ OĐQ T₁ từ 0,5 - 3% trong phối liệu;

ACU2-T₂: màng phủ trên cơ sở ACU2 với hàm lượng hệ OĐQ T₂ từ 0,5 - 3% trong phối liệu;

ACU2-T₃: màng phủ trên cơ sở ACU2 với hàm lượng hệ OĐQ T₃ từ 0,5 - 2% trong phối liệu.

3. Phương pháp thử nghiệm bức xạ tử ngoại, nhiệt ẩm

Thử nghiệm độ bền bức xạ tử ngoại, nhiệt ẩm (BXTNNA) của các màng phủ được thực hiện trên thiết bị Atlas UVCON UC-327-2 theo tiêu chuẩn ASTM D 4587-91, chế độ D (1 chu kỳ gồm 8 giờ chiếu tử ngoại ở 60°C; 4 giờ ngưng nước ở 45°C).

Nguồn bức xạ tử ngoại là đèn huỳnh quang UVB-313, có bước sóng $\lambda_{\text{max}} = 313 \text{ nm}$, cường độ bức xạ ứng với λ_{max} là 0,8 W/m^2 .

4. Phương pháp phân tích

Biến đổi các nhóm nguyên tử (NT) của màng phủ trong quá trình thử nghiệm BXTNNA được xác định dựa vào sự thay đổi mật độ quang D của hấp thụ đặc trưng của chúng trên phổ hồng ngoại bằng thiết bị FT-IR, NEXUS 670, Nicole (Mỹ), tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện KH&CN Việt Nam. Phần còn lại (P) của các

nhóm NT sau thời gian thử nghiệm T được tính toán theo công thức:

$$P = (D_t/D_0) \times 100\%$$

Trong đó: D₀, D_T lần lượt là mật độ quang của hấp thụ đặc trưng của nhóm NT trước và sau thời gian thử nghiệm T.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả phân tích phổ hồng ngoại cho thấy trong quá trình thử nghiệm, các hấp thụ tại 2935, 1525, 1385 cm^{-1} đặc trưng cho các nhóm CH₂, CNH, CH₃ có qui luật biến đổi rõ ràng và không bị ảnh hưởng bởi các hấp thụ khác, trong đó các hấp thụ đặc trưng cho các nhóm CNH và CH₂ có qui luật biến đổi rõ ràng nhất. Các hấp thụ đặc trưng còn lại bị xen phủ và có qui luật biến đổi không rõ ràng. Do đó, các hấp thụ tại 2935, 1525 cm^{-1} được lựa chọn để nghiên cứu ảnh hưởng của bản chất và hàm lượng hệ OĐQ đến độ bền BXTNNA của màng phủ.

Biến đổi của nhóm CNH và CH₂ trong màng phủ ACU2 không chứa và chứa chất OĐQ trong quá trình thử nghiệm BXTNNA được trình bày trên hình 1. Bức xạ tử ngoại, nhiệt, ẩm làm giảm lượng nhóm CNH và CH₂. Tốc độ của các quá trình này phụ thuộc vào hàm lượng hệ OĐQ trong phối liệu tạo màng phủ.

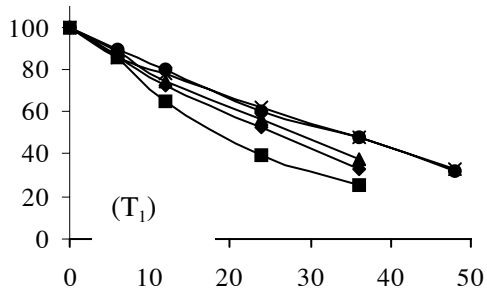
Hình 1a,b cho thấy sau 36 chu kỳ thử nghiệm BXTNNA, khi tăng hàm lượng hệ OĐQ từ 0% đến 2% trong phối liệu, hàm lượng nhóm CNH còn lại trong màng phủ tăng từ 25,4% đến 48,2% đối với T₁ và tăng từ 25,4% đến 52% đối với T₂. Khi tiếp tục tăng hàm lượng hệ OĐQ đến 3%, hàm lượng nhóm CNH còn lại trong màng phủ tăng không đáng kể từ 48,2% lên 48,3% đối với T₁ và từ 52% đến 52,2% đối với T₂. Hàm lượng nhóm CNH còn lại trong màng phủ tạo từ dung dịch tạo màng chứa 2% T₁ trong phối liệu (ACU2-2%T₁) và trong màng phủ tạo từ dung dịch tạo màng chứa 2%T₂ trong phối liệu (ACU2-2%T₂) nhiều gấp 1,9 và 2,05 lần trong màng phủ ACU2 không chứa chất OĐQ sau 36 chu kỳ thử nghiệm BXTNNA.

Các kết quả tương tự thu được khi khảo sát sự biến đổi nhóm CH₂ trong quá trình thử nghiệm BXTNNA. Khi tăng hàm lượng hệ OĐQ từ 0% đến 2% trong phối liệu, hàm lượng nhóm

CH₂ còn lại trong màng phủ tăng từ 51,6% lên 61% đối với T₁ và tăng từ 51,6% lên 61,2% đối với T₂. Khi tiếp tục tăng hàm lượng hệ OĐQ đến 3%, hàm lượng nhóm CH₂ còn lại trong màng phủ tăng không đáng kể, từ 61% lên 61,3% đối với T₁ và từ 61,2% lên 61,7% đối với T₂.

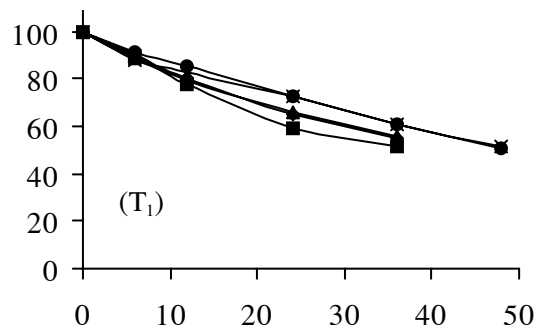
Hàm lượng nhóm CH₂ còn lại trong màng phủ ACU2-2%T₁ và trong màng phủ ACU2-2%T₂ nhiều gấp 1,18 và 1,19 lần trong màng phủ ACU2 không chứa chất OĐQ sau 36 chu kỳ thử nghiệm BXTNNA.

Biến đổi của nhóm CNH (%)



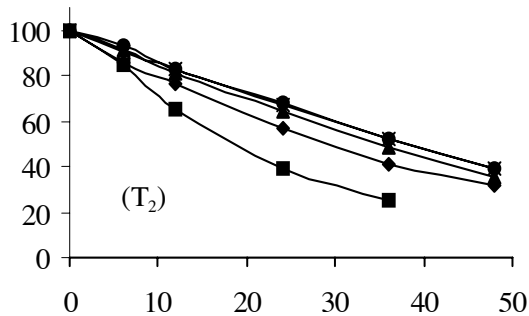
Thời gian thử nghiệm (chu kỳ)

Biến đổi của nhóm CH₂ (%)



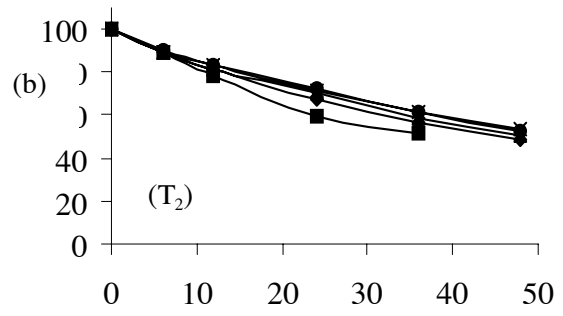
Thời gian thử nghiệm (chu kỳ)

Biến đổi của nhóm CNH, %



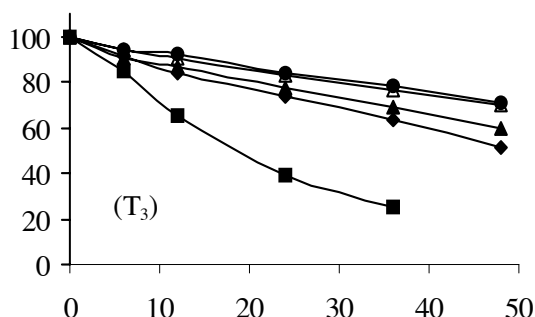
Thời gian thử nghiệm (chu kỳ)

Biến đổi của nhóm CH₂, %



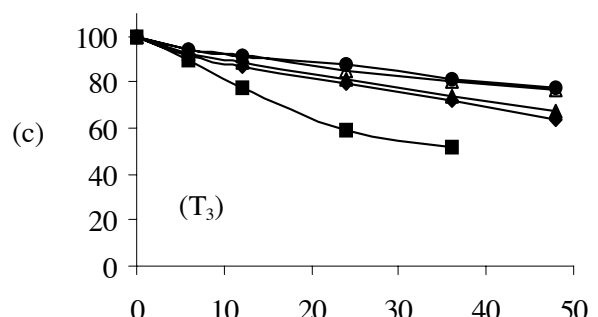
Thời gian thử nghiệm (chu kỳ)

Biến đổi của nhóm CNH, %



Thời gian thử nghiệm (chu kỳ)

Biến đổi của nhóm CH₂, %



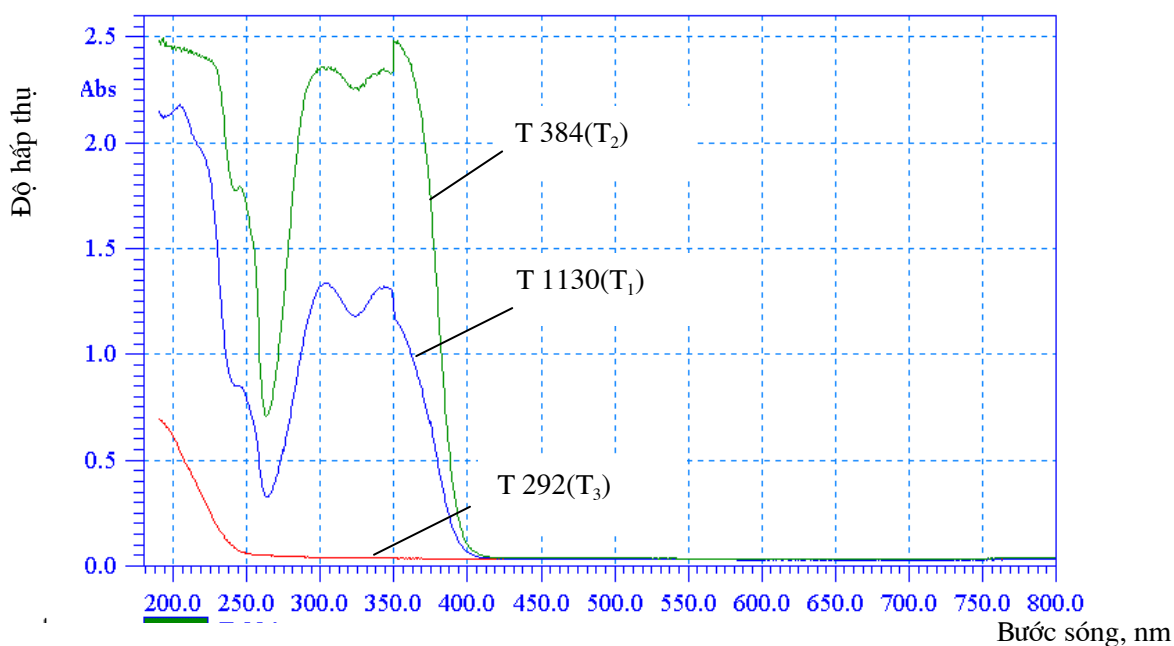
Thời gian thử nghiệm (chu kỳ)

Hình 1: Ảnh hưởng của hàm lượng hệ OĐQ đến biến đổi của các nhóm nguyên tử trong màng phủ (■) 0%, (◆) 0,5%, (▲) 1,0%, (△) 1,5%, (●) 2,0%, (×) 3,0%

Ảnh hưởng của hàm lượng T_3 đến biến đổi của các nhóm CNH và CH_2 trong quá trình thử nghiệm được trình bày trên hình 1c. Kết quả thu được tương tự như đối với hệ OĐQ T_1 và T_2 . Sau 36 chu kỳ thử nghiệm BXTNNA, khi tăng hàm lượng T_3 từ 0% đến 1,5% trong phối liệu, hàm lượng nhóm CNH còn lại trong màng phủ tăng từ 25,4% lên 76,5%, hàm lượng nhóm CH_2 còn lại trong màng phủ tăng từ 51,6% đến 80,8%. Khi tiếp tục tăng hàm lượng T_3 đến 2%, hàm lượng nhóm CNH còn lại trong màng phủ tăng không nhiều, từ 76,5% đến 77,9% và hàm lượng nhóm CH_2 tăng từ 80,8% đến 81,6%.

Các chất hấp thụ tử ngoại có độ nhạy rất lớn đối với bức xạ trong vùng từ 290 - 350 cm^{-1} và trong vùng thấp hơn (hình 2). Khi màng phủ chứa chất hấp thụ tử ngoại, các chất này hấp thụ

các bức xạ tử ngoại nhanh hơn, mạnh hơn chất tạo màng, giải tỏa và vô hiệu hoá năng lượng hấp thụ này một cách nhanh chóng [8]. Chất hấp thụ tử ngoại vì vậy có tác dụng bảo vệ cho màng phủ dưới tác dụng của bức xạ tử ngoại. Khi hàm lượng chất hấp thụ tử ngoại càng lớn, hiệu ứng che chắn càng cao nên màng càng ít biến đổi hơn. Tuy nhiên mối quan hệ này không phải là tỷ lệ tuyến tính mà có giới hạn trên. Chất hấp thụ tử ngoại không thể hấp thụ toàn bộ các bức xạ tử ngoại chiếu tới, một phần các bức xạ tử ngoại vẫn được hấp thụ bởi chất tạo màng và các tạp chất nhạy quang có trong hệ, tạo ra trạng thái kích thích và gốc tự do, kết hợp với tác dụng của nhiệt và ẩm gây ra sự phân huỷ các hợp phần trong màng phủ ngay cả khi có mặt của chất hấp thụ tử ngoại.



Hình 2: Phổ tử ngoại của các chất OĐQ

Khi hàm lượng hệ OĐQ T_1 , T_2 tăng từ 2% đến 3% trong phối liệu tác dụng che chắn của chất hấp thụ tử ngoại trong màng phủ tăng không đáng kể. Vì vậy hàm lượng hệ OĐQ 2% trong phối liệu được lựa chọn là hàm lượng thích hợp nhất vì lý do kinh tế cũng như để hạn chế sự thay đổi các tính chất không mong muốn

của màng phủ do hàm lượng hệ OĐQ cao gây ra.

Dưới tác dụng của ôxi và ánh sáng, nhóm 2,2,6,6 tetramethylpiperidin ban đầu trong chất bắt gốc tự do chuyển hoá thành gốc nitroxyl. Gốc nitroxyl này kết hợp với gốc tự do được sinh ra trong màng phủ tạo thành aminoete. Sau

đó aminoete phản ứng với các gốc peroxit lai tạo ra gốc nitroxyl. Sự chuyển hoá các gốc peroxit dẫn đến việc tạo thành các nhóm ancol hoặc cacbonyl. Quá trình này được lặp đi lặp lại và các gốc tự do được sinh ra trong màng phủ bị loại trừ. Nhờ vậy các phản ứng của gốc tự do với chất tạo màng bị ngăn chặn. Kết quả là màng được ổn định [8]. Khi hàm lượng hệ OĐQ T₃ tăng, có nghĩa là mật độ phân bố của chất làm mất gốc tự do trong màng phủ cao nên xác suất va chạm giữa các phân tử của nó với các gốc tự do càng cao, hiệu quả loại trừ gốc tự do tăng lên và màng được ổn định hơn. Tuy nhiên, khi lượng chất trên đủ để loại trừ các gốc tự do, tác dụng ổn định không tăng nhiều nếu tiếp tục tăng hàm lượng hệ OĐQ T₃.

Từ những điều đã trình bày ở trên, hàm lượng T₃ 1,5% trong phối liệu được lựa chọn là hàm lượng thích hợp nhất vì lý do kinh tế cũng như để hạn chế những thay đổi tính chất không mong muốn của màng phủ do hàm lượng T₃ cao gây ra.

Bản chất của chất OĐQ là yếu tố quyết định khả năng ổn định quang của chúng đối với vật liệu. Các kết quả trình bày trên hình 1 cho thấy trong số các chất OĐQ đã sử dụng, chất làm mất gốc tự do có tác dụng ổn định tốt hơn chất hấp thụ tử ngoại rất nhiều. Sau 36 chu kỳ thử nghiệm BXTNNA, hàm lượng nhóm CNH còn lại trong màng phủ ACU2 với hàm lượng T₃ 1,5% trong phối liệu (ACU2-1,5%T₃) nhiều gấp 1,59 lần trong màng phủ ACU2-2%T₁ và nhiều gấp 1,44 lần trong màng phủ ACU2-2%T₂; hàm lượng nhóm CH₂ còn lại trong màng phủ ACU2-1,5%T₃ nhiều gấp 1,32 lần trong màng phủ ACU2-2%T₁ và trong màng phủ ACU2-2%T₂.

Ảnh hưởng của bản chất chất OĐQ đến độ bền BXTNNA của màng phủ có thể sắp xếp theo thứ tự T₃ >> T₂ > T₁.

T₂ có khả năng bảo vệ quang tốt hơn T₁ do T₂ có hấp thụ bức xạ tử ngoại mạnh hơn T₁ (hình 2). Nhờ vậy, T₂ có khả năng che chắn tốt hơn T₁. T₃ có tác dụng ổn định quang tốt hơn T₂, T₁ nhờ khả năng loại trừ trực tiếp, ngăn chặn sự chuyển hoá trong phân tử do các gốc tự do gây ra. Trong khi đó các chất hấp thụ tử ngoại chỉ có thể che chắn được một phần sự xâm hại của bức xạ tử ngoại (nguồn năng lượng kích thích sinh ra gốc

tự do). Chỉ cần một lượng nhỏ bức xạ tử ngoại được hấp thụ bởi các phân tử nhạy quang có trong màng phủ có thể chuyển các phân tử này đến trạng thái kích thích tạo gốc tự do gây ra

các phản ứng quang hoá ở polyme.

IV - KẾT LUẬN

Qua khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng và bản chất các hệ OĐQ trong phối liệu tạo màng phủ đến độ bền BXTNNA của màng phủ ACU2 đã lựa chọn được tỷ lệ hệ OĐQ thích hợp trong phối liệu tạo màng phủ T_1 2%, T_2 2%, T_3 1,5%. Ảnh hưởng của bản chất hệ OĐQ đến độ bền BXTNNA sắp xếp theo thứ tự $T_3 \gg T_2 > T_1$.

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. Vũ Đình Cự. Cơ sở Kỹ thuật Nhiệt đới, Nxb. Văn hoá Thông tin, Hà Nội (2003).
2. C. Deker. Effect of UV Radiation on Polymers, Handbook of polymer Science and Technology, Vol 3, 541 - 604 (1989).
3. Lê Xuân Hiền, Nguyễn Thị Việt Triều, Nguyễn Thiên Vương. Tạp chí Hoá học, T. 36(3), 36 - 39 (1998).
4. Tô Xuân Hằng, Vũ Kế Oánh, Trịnh Anh Trúc. Tạp chí Khoa học và Công nghệ, T. 41(5), 29 - 34 (2003).
5. B. Ranby, J. F. Rabek. Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers, Wiley, London (1975).
6. G. Geuskens. Degradation and Stabilization of Polymers, Applied Science Publishers, Barking, Essex, England (1975).
7. Lê Xuân Hiền, Nguyễn Thiên Vương, Nguyễn Thị Việt Triều, " Nghiên cứu độ bền thời tiết của một số màng phủ trên cơ sở nhựa acrylic. I. Nghiên cứu ảnh hưởng của bản chất hoá học đến độ bền bức xạ tử ngoại, nhiệt ẩm của một số màng phủ trên cơ sở nhựa acrylic bằng phổ hồng ngoại", Tạp chí Khoa học và Công nghệ, đang gửi đăng.
8. Johan Bieleman. Additives for Coatings, Wiley-VCH, NewYork (2000).