

ẢNH HƯỞNG CỦA CHIỀU DÀY MÀNG VÀ OXI KHÔNG KHÍ ĐẾN QUÁ TRÌNH KHÂU MẠCH QUANG CỦA HỆ CAO SU BUTADIEN/CLOBUTYL

Đến Tòa soạn 14-9-2006

NGUYỄN THỊ VIỆT TRIỀU, TẠ THIÊN TOÀN, LÊ XUÂN HIỀN

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

SUMMARY

Photoinitiated polymerization was used to crosslink a butadiene/chlorobutyl film of different thickness. The film thickness has an influence on the rate of the photocrosslinking, as well as on the depth of cure profile. The results showed that the higher film thickness, the lower conversion of the double bonds of butadiene rubber has occurred. In the curing reaction, the 5 μm film thickness was found to polymerize 10 times faster than that of 70 μm one. After 1 second exposure upon the UV lamp, the conversion, hardness and gel fraction attained the values 22%, 0.12 and 94% for the 5 μm film thickness and 8.8%, 0.08 and 80% for the 70 μm ones. The UV-cured film was optimal at the film thickness of 20 μm . In the absence of air, the rate of the photocrosslinking of this rubber system was 3 times faster than the rate of the photocrosslinking in the presence of air.

I - ĐẶT VẤN ĐỀ

Ngày nay, khâu mạch bằng phương pháp quang hóa đang có những ứng dụng rộng rãi và thể hiện những ưu điểm trong quá trình khâu mạch các vật liệu polyme [1 - 3]. Một trong những hệ cao su đang được nghiên cứu khâu mạch bằng phương pháp quang hóa tại Phòng Vật liệu Cao su và Dầu nhựa Thiên nhiên, Viện Kỹ thuật Nhiệt đới là hệ trên cơ sở cao su butadien [4 - 10]. Ngoài một số yếu tố như chất khơi mào [5, 9], tác nhân khâu lưới [4, 6, 10], cường độ ánh sáng chiếu [8]..., chiều dày màng [10] và sự có mặt của oxi [4, 6] cũng ảnh hưởng lớn đến quá trình khâu mạch quang. Bài báo này trình bày các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của chiều dày màng và oxi không khí đến quá trình khâu mạch quang của hệ cao su butadien/clobutyl.

II- THỰC NGHIỆM

1. Nguyên liệu và hóa chất

- Cao su butadien loại Kosyn KBR 01 của hãng Kumho petrochemical.
- Cao su clobutyl 1240 của hãng Bayer.
- Chất khơi mào quang dạng gốc oxit axylphosphin [2,4,6-trimetylbenzoyldiphenylphosphin oxit] (Lucirin TPO) của hãng BASF.
- Dung môi: Toluene sử dụng loại thương mại của Singapore.

2. Chế độ chiếu sáng

Mẫu cao su butadien/clobutyl có mặt của chất khơi mào quang TPO được tạo màng với độ dày từ 5 μm đến 70 μm được chiếu dưới hệ thống đèn tử ngoại, cường độ ánh sáng 250 mW/cm², hấp thụ vùng bước sóng 250 - 450 nm, model F300 của hãng FUSION UV (Mỹ) tại

Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện KH&CNVN. Khoảng cách từ nguồn chiếu sáng đến mẫu 10 cm.

3. Phương pháp phân tích

Biến đổi hàm lượng liên kết đôi của cao su butadien (1655 cm^{-1}): được xác định bằng cách tạo màng cao su lên tấm KBr với độ dày xác định và đo phổ hồng ngoại bằng máy FT-IR, NEXUS 670, Nicolet của Mỹ tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện KH&CNVN.

Hàm lượng chất khơi mào quang: được xác định bằng cách tạo màng cao su với chiều dày xác định lên tấm thạch anh và đo sự thay đổi mật độ quang của chất khơi mào (383 nm) theo thời gian chiếu sáng trên máy quang phổ tử ngoại khả kiến GBC, model CINTRA 40 của Mỹ tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện KH&CNVN.

Hàm lượng phân gel và độ trương của hệ cao su: được xác định bằng cách ngâm 24 giờ mẫu đã được chiếu dưới đèn tử ngoại theo từng thời gian chiếu sáng trong dung môi toluen. Mẫu được thu hồi và sấy khô ở nhiệt độ 90°C đến khối lượng không đổi. Phân gel và độ trương được tính theo công thức:

$$\text{Phân gel (\%)} = \frac{P_1}{P} \times 100\% ;$$

$$\text{Độ trương (\%)} = \frac{P_2}{P_1} \times 100\%$$

Trong đó:

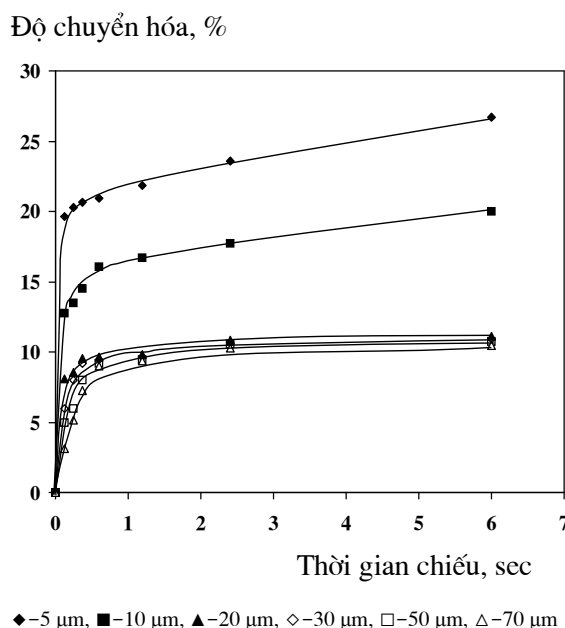
- P là Khối lượng polyme ban đầu (g)
- P_1 là Khối lượng polyme bị gel (g)
- P_2 là Khối lượng polyme bị trương (g)

Độ cứng tương đối của hệ cao su butadien/clobutyl: được xác định theo các tài liệu đã công bố [4 - 10]. Độ cứng của màng cao su được xác định bằng cách đo dao động của con lắc được treo trên hai viên bi sắt và được đặt trên mặt kính đã phủ màng cao su cần xác định độ cứng. Giá trị độ cứng tương đối là tỷ số giữa số lần dao động của con lắc đặt trên tấm kính có phủ màng cao su và số lần dao động của con lắc được đặt trên tấm kính chuẩn. Màng nhựa được tạo lên tấm kính có kích thước $5 \times 10\text{ cm}$ với độ dày xác định và đo độ cứng bằng máy ERICHSEN, model 299/300 của CHLB Đức

theo tiêu chuẩn PERSOZ (NFT 30-016) tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện KH&CNVN.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

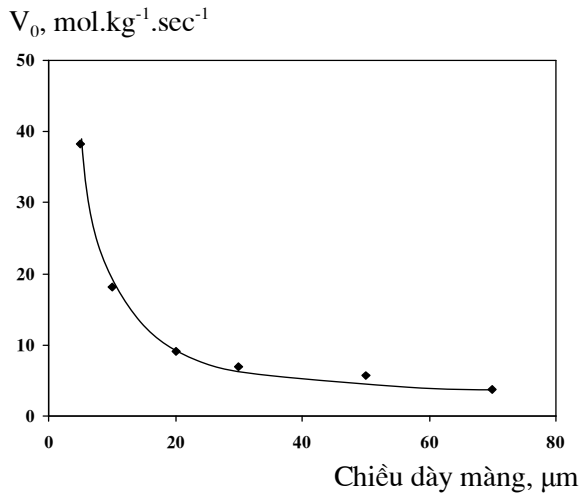
Quá trình khâu mạch quang của hệ cao su butadien/clobutyl được khảo sát với các chiều dày màng khác nhau: $5\text{ }\mu\text{m}$, $10\text{ }\mu\text{m}$, $20\text{ }\mu\text{m}$, $30\text{ }\mu\text{m}$, $50\text{ }\mu\text{m}$ và $70\text{ }\mu\text{m}$.



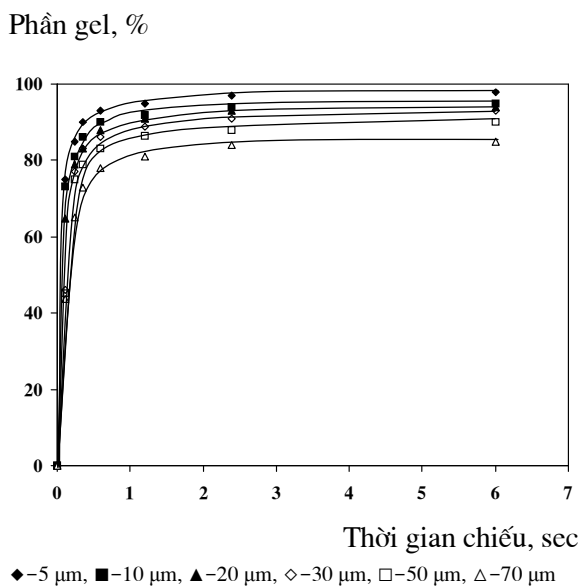
Hình 1: Ảnh hưởng của chiều dày màng đến biến thiên hàm lượng liên kết đôi của hệ cao su butadien/clobutyl khi chiếu dưới đèn tử ngoại

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của chiều dày màng đến độ chuyển hóa liên kết đôi của hệ cao su butadien/clobutyl khi có mặt của oxi không khí và 3% chất khơi mào quang TPO được trình bày trên hình 1. Hình 1 cho thấy, vận tốc và hiệu suất khâu mạch của hệ cao su giảm nhanh khi tăng chiều dày màng từ $5\text{ }\mu\text{m}$ đến $20\text{ }\mu\text{m}$. Tiếp tục tăng chiều dày màng lên $70\text{ }\mu\text{m}$, vận tốc và hiệu suất khâu mạch của hệ cao su vẫn giảm đi nhưng chậm hơn. Độ chuyển hóa liên kết đôi của hệ cao su tăng nhanh ở giây đầu tiên chiếu sáng, sau đó chậm dần ở tất cả các mẫu. Càng tăng chiều dày màng (từ $5\text{ }\mu\text{m}$ đến $70\text{ }\mu\text{m}$), độ chuyển hóa liên kết đôi của hệ cao su càng giảm ở mọi thời điểm chiếu sáng. Sau 6 giây

chiều, độ chuyển hóa liên kết đôi của mẫu có chiều dày 5 μm đạt 26,7%, trong khi đó mẫu có chiều dày 70 μm chỉ đạt 10,5% (hình 1).



Hình 2: Ảnh hưởng của chiều dày màng đến vận tốc khâu mạch ban đầu của hệ cao su butadien/clobutyl khi chiếu dưới đèn tử ngoại



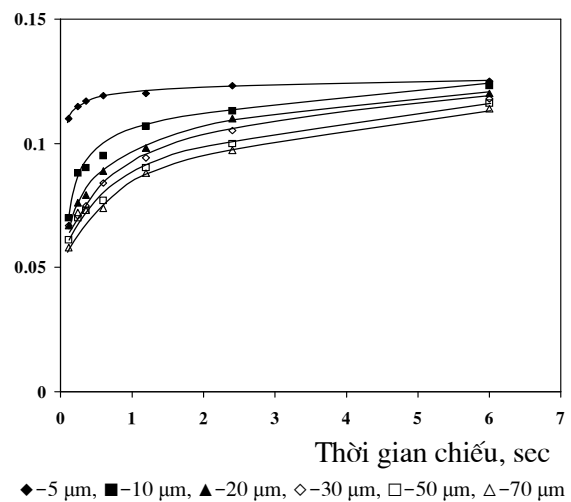
Hình 3: Ảnh hưởng của chiều dày màng đến phần gel của hệ cao su butadien/clobutyl khi chiếu dưới đèn tử ngoại

Trong điều kiện có mặt của oxi không khí, càng tăng chiều dày màng cao su, vận tốc khâu mạch ban đầu của hệ càng giảm đi. Tăng chiều

dày màng từ 5 μm đến 20 μm , vận tốc khâu mạch ban đầu của hệ giảm nhanh, từ 38,3 mol/kg.sec xuống còn 9 mol/kg.sec. Tiếp tục tăng chiều dày lên đến 70 μm , vận tốc khâu mạch ban đầu của hệ giảm đi nhưng không đáng kể (hình 2).

Phù hợp với kết quả xác định hàm lượng liên kết đôi, các kết quả xác định phần gel (hình 3) và độ cứng tương đối (hình 4) của hệ cao su butadien/clobutyl cũng có xu hướng tương tự. Tăng chiều dày màng từ 5 μm đến 70 μm làm phần gel và độ cứng tương đối của màng giảm. Khi tăng chiều dày màng cao su lên, vận tốc khâu mạch ban đầu của hệ cao su giảm do hiệu ứng nội lọc. Lúc này quá trình khâu mạch xảy ra ngay ở lớp trên, làm màng kém linh động, ngăn ánh sáng lọt vào lớp bên dưới.

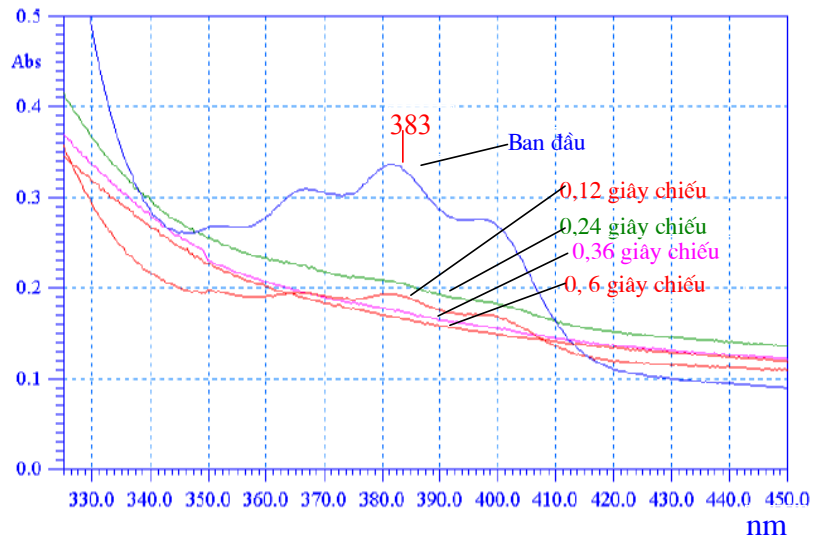
Độ cứng tương đối



Hình 4: Ảnh hưởng của chiều dày màng đến độ cứng tương đối của hệ cao su butadien/clobutyl khi chiếu dưới đèn tử ngoại

Phổ tử ngoại khả kiến (hình 5) cho thấy, khi chưa chiếu tia tử ngoại, xuất hiện hấp thụ ở vùng 383 nm, đặc trưng cho chất khơi mào quang TPO. Ở chiều dày màng 70 μm , chỉ sau 0,12 và 0,24 giây chiếu sáng, cường độ của hấp thụ này đã giảm chỉ còn 30% và còn 8,2%. Sau 0,36 giây chiếu, hấp thụ ở vùng 383 nm đã biến mất hoàn toàn. Điều này chứng tỏ chất khơi mào quang TPO phân quang rất nhanh. Ở các chiều

dày màng nhỏ hơn 70 μm , phân quang chất khơi mào TPO xảy ra còn nhanh hơn.

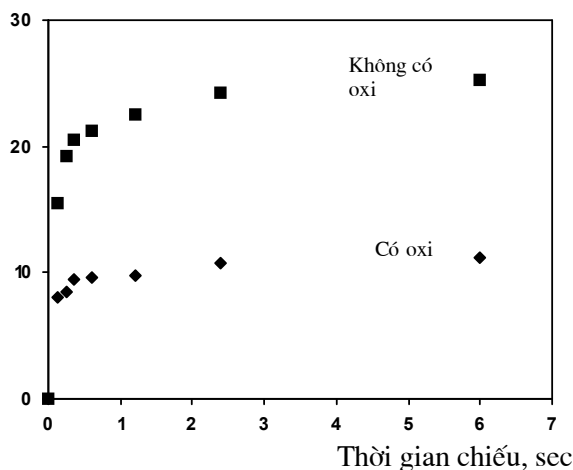


Hình 5: Phổ tử ngoại của hệ cao su butadien/clobutyl chứa chất khơi mào quang TPO trước và sau khi chiếu dưới đèn tử ngoại (chiều dày màng 70 μm)

Từ các kết quả trên có thể thấy, khi có mặt của oxi, chiều dày màng ảnh hưởng nhiều đến vận tốc khâu mạch quang của hệ cao su butadien/clobutyl.

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của oxi không khí đến độ chuyển hóa liên kết đôi của hệ cao su butadien/clobutyl được trình bày trên hình 6.

Độ chuyển hóa, %



Hình 6: Ảnh hưởng của oxi không khí đến biến thiên hàm lượng liên kết đôi của hệ cao su butadien/clobutyl khi chiếu dưới đèn tử ngoại (chiều dày màng 20 μm)

Trên hình 6 thấy rõ sự thay đổi độ chuyển hóa liên kết đôi của hệ cao su butadien/clobutyl khi không có mặt của oxi không khí trong thời gian chiếu tia tử ngoại. Khi không có oxi không khí, trong quá trình khâu mạch, vận tốc khâu mạch ban đầu của hệ cao su butadien/clobutyl ($25,9 \text{ mol.kg}^{-1}.\text{sec}^{-1}$) tăng lên 3 lần so với khi có oxi không khí ($8,6 \text{ mol.kg}^{-1}.\text{sec}^{-1}$). Sau 0,24 giây chiếu sáng, độ chuyển hóa liên kết đôi của hệ cao su butadien/clobutyl khi không có oxi không khí đạt 19,3%. Khi có mặt của oxi không khí, giá trị này chỉ đạt 8,5%. Từ kết quả này thấy rằng, quá trình khâu mạch của hệ cao su butadien/clobutyl bị ức chế bởi oxi không khí. Sự có mặt của oxi không khí đã ảnh hưởng rõ rệt đến vận tốc khâu mạch quang của hệ cao su butadien/clobutyl. Khi có oxi trong hệ, các trung tâm hoạt tính (các gốc tự do) đã tác dụng với oxi, làm giảm lượng các trung tâm hoạt tính, do vậy, làm chậm quá trình khâu mạch của hệ cao su.

IV - KẾT LUẬN

- Đã nghiên cứu ảnh hưởng của chiều dày màng đến quá trình khâu mạch quang của hệ cao su butadien/clobutyl. Khi có mặt của oxi không khí, tăng chiều dày màng từ 5 μm đến 70

µm làm chậm quá trình khâu mạch của hệ cao su. Chiều dày màng tối ưu để khâu mạch quang hệ cao su butadien/clobutyl tối đa là 20 µm.

- Đã nghiên cứu ảnh hưởng của oxi không khí đến quá trình khâu mạch quang của hệ cao su butadien/clobutyl. Quá trình khâu mạch quang của hệ cao su butadien/clobutyl bị ức chế bởi oxi không khí. Khi không có oxi không khí trong hệ, vận tốc khâu mạch ban đầu của hệ cao su butadien/clobutyl là $25,9 \text{ mol.kg}^{-1}.\text{sec}^{-1}$ tăng lên 3 lần so với giá trị $8,6 \text{ mol.kg}^{-1}.\text{sec}^{-1}$ khi không có oxi của không khí.

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. J. P. Fouassier. Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, 51, P. 67 - 71 (1990).
2. Andre M. Braun, Marie-Therese Maurette, Esther Oliveros. Technologie Photochimique. Suisse (1986).
3. Jean Pierre Fouassier, Laurence Catilaz Simonin. Double liaison-Physique et Chimie des Peintures et Adhesifs, (455 - 456), P. 20 - 30 (1994).
4. C. Decker, T. Nguyen Thi Viet. Polymer 41, 3905 - 3912 (2000).
5. Nguyễn Thị Việt Triều, Lê Xuân Hiền, Trịnh Xuân Anh. Tạp chí Khoa học và Công nghệ, 39, số 6, Tr. 25 - 30 (2001).
6. C. Decker, T. Nguyen Thi Viet. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 82, P. 2204 - 2216 (2001).
7. C. Decker, T. Nguyen Thi Viet. RadTech Eur. Conf., Proceedings, P. 391 - 396, 8-10 October 2001, Basle, Swiss.
8. Nguyễn Thị Việt Triều, Trần Trung Đức, Lê Xuân Hiền, Nguyễn Trí Phương. Tuyển tập các session, Tập II, Session 5, Hóa polyme và Hóa vật liệu, Tr. 46 - 52, Hội nghị Hóa học Toàn quốc lần thứ 4, 20/10/2003, Hà Nội, Việt Nam.
9. Nguyễn Thị Việt Triều, Đặng Đức Phúc, Lê Xuân Hiền, Nguyễn Trí Phương. Tạp chí Hóa học, 42, số 1, Tr. 88 - 92 (2004).
10. Nguyễn Thị Việt Triều, Nguyễn Trí Phương, Vũ Minh Hoàng, Lê Xuân Hiền. Tạp chí Khoa học và Công nghệ, T. 43, số 2B, Tr. 153 - 158 (2005).