

Ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng oligome epoxidimetacrylat và monome 1,6- hexandiol diacrylat đến phản ứng và tính chất của lớp phủ khô mạch bằng tia tử ngoại

Influence of the Weight Ratio of an Epoxymethacrylate Oligomer and 1,6-Hexanediol Diacrylate Monomer on Photocrosslinking and Properties of UV-Cured Coatings

Nguyễn Thiên Vương, Lê Xuân Hiền*

Viện Kỹ thuật nhiệt đới, VAST - 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

Đến Tòa soạn: 16-10-2019; chấp nhận đăng: 25-9-2020

Tóm tắt

Ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng nhựa epoxidimetacrylat (EDMA) và monome 1,6- hexandiol diacrylat (HDDA) đến phản ứng và tính chất của lớp phủ khô mạch bằng tia tử ngoại đã được nghiên cứu. Các kết quả thu được cho thấy tỷ lệ EDMA/HDDA giảm từ 80/20 đến 20/80 làm tăng tốc độ phản ứng của nhóm acrylat khi chiếu tia tử ngoại. Các hệ có tỷ lệ EDMA/HDDA từ 60/40 đến 40/60 dễ gia công, tạo màng đẹp trên kính và thép CT3. Các màng này có sự khác biệt rõ ràng về độ cứng tương đối sau 0,3 giây chiếu tia tử ngoại nhưng không có sự khác biệt đáng kể về tính chất sau 1,2 giây chiếu với phần gel, độ trương, độ cứng tương đối, độ bền va đập, độ bền uốn, độ bám dính và độ bóng ở góc 60° tương ứng là 92 %; 476 ÷ 457 %; 0,92 ÷ 0,90; 20 ÷ 30 KG.cm; 20 mm; điểm 5 và 100 %.

Từ Khóa: Khô mạch quang, nhựa epoxy dimetacrylat, 1,6 hexandiol diacrylat

Abstract

Influence of the weight ratio of an epoxymethacrylate oligomer (EDMA) and 1,6 hexanediol diacrylate monomer (HDDA) on photocrosslinking and properties of UV-cured coatings have been studied. The obtained results showed that the decrease of the EDMA/HDDA ratio from 80/20 to 20/80 led to an increase in the rate of consumption of acrylate groups upon UV-exposure. The systems with EDMA/HDDA ratios ranged from 60/40 to 40/60 can be easily applied to form fine coatings on glass and steel CT3. These coatings have an obvious difference in relative hardness after 0.3 s of UV-exposure but no significant difference in properties after 1.2 s of irradiation with gel fraction, swelling degree, relative hardness, impact resistance, flexibility, adhesion and gloss at 60° of 92 %; 476 ÷ 457 %; 0.92 ÷ 0.90; 20 ÷ 30 KG.cm; 20 mm; point of 5 and 100 %.

Keywords: Photocrosslinking, Epoxy dimethacrylate resin, 1,6 hexanediol diacrylate

1. Mở đầu

Nhờ có các ưu điểm nổi bật như năng suất cao, sản phẩm có tính năng tốt, thân thiện với môi trường, tiết kiệm năng lượng và diện tích v.v..., phương pháp tạo lớp phủ đóng rắn bằng tia tử ngoại đã và đang có ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực kỹ thuật và đời sống với tăng trưởng trung bình năm của vật liệu này từ 6,4% đến 13,5% trong giai đoạn từ 2018 đến 2020. Trong đó tăng trưởng trong lĩnh vực sơn công nghiệp khoảng 12% [1-2].

Hiện nay, phần lớn vật liệu dùng làm lớp phủ hữu cơ đóng rắn bằng tia tử ngoại có ba thành phần chính: oligome, monome có hai hay nhiều nhóm acrylat và chất khơi mào quang theo cơ chế gốc tự do [1-5]. Dưới tác dụng của tia tử ngoại, chất khơi mào

phân quang tạo thành các gốc tự do khơi mào cho phản ứng trùng hợp các liên kết đôi acrylat theo cơ chế gốc tự do. Quá trình phát triển mạch trong hệ có các phân tử với nhiều nhóm acrylat dẫn đến phân nhánh mạch phát triển, tạo mạng lưới polyme không gian ba chiều và kết thúc bằng phản ứng ngắt mạch. Về mặt lý thuyết, người ta biết rằng phản ứng và tính chất của màng khô mạch phụ thuộc vào nhiều yếu tố như bản chất hoá học và hàm lượng các hợp phần trong hệ khô mạch, cường độ và thời gian chiếu tia tử ngoại v.v... Tuy nhiên, không phải lúc nào người ta cũng có thể tìm thấy các số liệu định lượng của mối quan hệ này đối với nhiều hệ khô mạch bằng tia tử ngoại có ứng dụng cụ thể trong thực tiễn. Vì vậy, đây cũng là vấn đề luôn thu hút sự quan tâm của nhiều nhà nghiên cứu và sản xuất với mong muốn có hiểu biết đầy đủ và sâu hơn về bản chất của quá trình, đáp ứng các nhu cầu của thực tiễn [3-8].

* Địa chỉ liên hệ: Tel: (+84) 852857477

Email: lxhienvktn@gmail.com

Bảng 1. Tỷ lệ khối lượng các hợp phần và nồng độ nhóm acrylat trong các hệ khâu mạch quang nghiên cứu.

TT	Hệ khâu mạch quang EDMA/HDDA/I.184	Phần khối lượng các hợp phần			Nồng độ nhóm acrylat ban đầu (mol/kg)
		EDMA	HDDA	I.184	
1	80/20/3	80	20	3	4,65
2	60/40/3	60	40	3	5,64
3	50/50/3	50	50	3	6,13
4	40/60/3	40	60	3	6,62
5	20/80/3	20	80	3	7,61

Bài báo này trình bày ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng oligome epoxidimetacrylat và monome 1,6-hexandiol diacrylat đến phản ứng và tính chất của lớp phủ khâu mạch bằng tia tử ngoại.

2. Thực nghiệm

2.1. Vật liệu

Trong công trình đã sử dụng epoxidimetacrylat oligome trên cơ sở diglycidyl ete của bisphenol A (EDMA) có khối lượng phân tử trung bình khối 530 do hãng Kyoeisha (Nhật) cung cấp, monome 1,6-hexandiol diacrylat (HDDA) của UCB chemical (Bi), Chất khơi mào quang theo cơ chế gốc loại α - hydroxyl anky phenyl xeton có tên thương mại là Irgacure 184 (I.184) của Ciba Specialty Chemicals (Thụy Sĩ), Axeton và Cloroform loại PA (Trung Quốc).

2.2. Phương pháp tạo mẫu

Các hệ khâu mạch quang nghiên cứu được chế tạo bằng cách trộn đều EDMA, HDDA, I.184 theo tỷ lệ khối lượng trình bày trên bảng 1; được tạo màng dày 10 μm trên bề mặt viên KBr để phân tích hồng ngoại và dày 30 μm trên bề mặt các tấm thép CT3 và kính để phân tích phần gel, độ trương, các tính chất cơ lý và độ bóng bằng các con lăn tạo chiều dày chuyên dụng Spiral Film Applicator (Erichsen model 358) [3,8,9].

2.3. Khâu mạch quang

Các mẫu được chiếu tia tử ngoại bằng thiết bị FUSION UV model F 300S (Mỹ) với đèn thủy ngân áp suất trung bình có cường độ ánh sáng 250 mW/cm^2 .

2.4. Phân tích, thử nghiệm

Toàn bộ phần phân tích, thử nghiệm trong khuôn khổ công trình này được thực hiện tại Viện kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm khoa học và công nghệ Việt Nam theo các phương pháp đã được công bố [3,8,9].

Phân tích hồng ngoại được thực hiện bằng máy đo phổ hồng ngoại FT-IR spectrophotometer (NEXUS 670 của Nicolet).

Để xác định phần gel và độ trương, mẫu nghiên cứu được cho vào cloroform và ngâm ở nhiệt độ thường. Sau 24 giờ phân tan được tách khỏi phần không tan bằng cách lọc qua giấy lọc. Phần không tan được sấy ở 40 $^{\circ}\text{C}$ đến khối lượng không đổi. Phần gel và độ trương được tính như sau:

$$\text{Phần gel} = [m_2/m_0] \times 100 (\%)$$

$$\text{Độ trương} = [m_1/m_2] \times 100 (\%)$$

Ở đây: m_0 là khối lượng mẫu ban đầu (g), m_1, m_2 là khối lượng phần không tan trước và sau khi sấy đến khối lượng không đổi.

Độ cứng Persoz, độ bền va đập, độ bám dính, độ bền uốn và độ bóng của màng khâu mạch bằng tia tử ngoại được xác định bằng các dụng cụ đo tương ứng theo các tiêu chuẩn được chỉ dẫn của nhà sản xuất dụng cụ như PENDULUM DAMPING TESTER (model 300), NFT 30-16, Impact tester (model 304), ISO 6272, Elcometer cross Hatch cutter, ISO 2409, Flexibility tester (model IIIГ 1), ГОСТ 6806-53, Gloss meter (Progloss 3, model 503), ISO 2813. Độ cứng tương đối của các màng phủ nghiên cứu được tính bằng tỷ số của độ cứng Persoz của chúng và 425 giây, là độ cứng persos của tấm kính chuẩn.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Phổ hồng ngoại của các màng phủ nghiên cứu trước và sau khi chiếu tia tử ngoại

Phổ hồng ngoại của màng phủ với tỷ lệ các hợp phần EDMA/HDDA/I.184 = 50/50/3 trước và sau 14,4 giây chiếu tia tử ngoại được trình bày trên hình 1.

Từ hình 1 có thể thấy cường độ các hấp thụ tại 1616 cm^{-1} (dao động hoá trị của liên kết đôi acrylat), 1409 cm^{-1} (dao động biến dạng của nhóm = CH_2 trong nhóm acrylat), 983 cm^{-1} (dao động lắc của nhóm = CH_2 trong nhóm acrylat) và 812 cm^{-1} (dao động xoắn của nhóm = CH_2 trong nhóm acrylat) [3,8,10] giảm mạnh sau khi chiếu tia tử ngoại. Trong khi đó, cường độ các hấp thụ tại 1723 cm^{-1} (dao động hoá trị của nhóm C=O) và 1510 cm^{-1} (dao động biến dạng C-H của vòng thơm) [3,8,10] hầu như không thay đổi sau khi chiếu. Các hấp thụ tại 983 cm^{-1} và

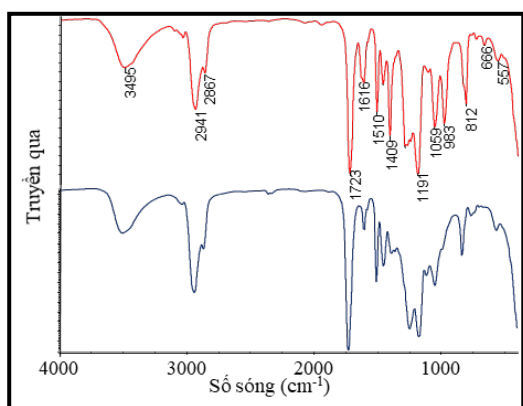
1723 cm⁻¹ rất rõ ràng và không bị chồng lấn bởi các hấp thụ bên cạnh. Do đó, hấp thụ tại 983 cm⁻¹ được lựa chọn để đánh giá một cách định lượng biến đổi của nhóm acrylat trong quá trình chiếu tia tử ngoại. Hấp thụ tại 1723 cm⁻¹ được sử dụng làm nội chuẩn để đánh giá định lượng biến đổi của nhóm acrylat. Nồng độ nhóm acrylat trong màng phủ ở thời điểm t chiếu tia tử ngoại C_t được tính như sau [3,8]:

$$C_t = C_0 \times \frac{\left[\frac{D_{Acrylat}}{D_{1723}} \right]_t}{\left[\frac{D_{Acrylat}}{D_{1723}} \right]_0}$$

Ở đây:

- C₀ là nồng độ nhóm acrylat trong màng phủ trước khi chiếu tia tử ngoại.

- [D_{Acrylat}/D₁₇₂₃]₀ và [D_{Acrylat}/D₁₇₂₃]_t là tỷ số của các mật độ quang của hấp thụ của nhóm acrylat tại 983 cm⁻¹ và của nhóm cacbonyl tại 1723 cm⁻¹ trước và sau t giây chiếu tia tử ngoại.



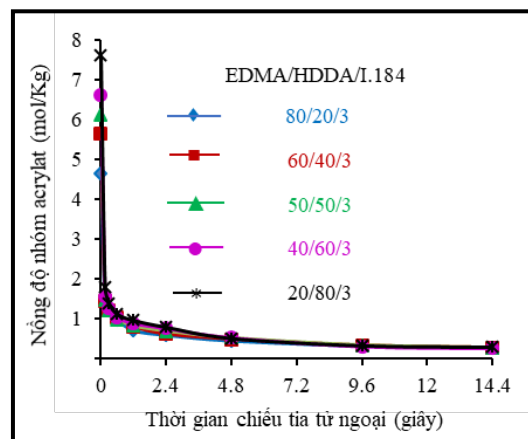
Hình 1. Phổ hồng ngoại của màng phủ EDMA/HDDA/I.184 = 50/50/3 trước (a) và sau 14,4 giờ chiếu tia tử ngoại (b).

3.2. Biến đổi của nhóm acrylat trong quá trình chiếu tia tử ngoại

Biến đổi của nhóm acrylat trong các màng phủ có tỷ lệ EDMA/HDDA khác nhau trong quá trình chiếu tia tử ngoại được trình bày trên hình 2.

Từ hình 2 ta thấy nhóm acrylat chuyển hoá rất nhanh trong 0,15 giây đầu chiếu tia tử ngoại, sau đó chậm dần và ít thay đổi sau 2,4 giây chiếu. Ở các thời điểm này nồng độ nhóm acrylat còn lại trong các mẫu nghiên cứu khác nhau không nhiều. Tuy nhiên, sự khác biệt về tỷ lệ EDMA/HDDA cũng như nồng độ nhóm acrylat ban đầu trong các mẫu dẫn đến khác biệt lớn về tốc độ chuyển hóa nhóm acrylat: Lượng nhóm acrylat chuyển hóa trong các màng có tỷ lệ

EDMA/HDDA bằng 80/20, 60/40, 50/50, 40/60 và 20/80 sau 1,2 và 2,4 giây chiếu tương ứng là 3,95; 4,83; 5,31; 5,72; 6,64 và 4,07; 5,02; 5,44; 5,85 và 6,80.



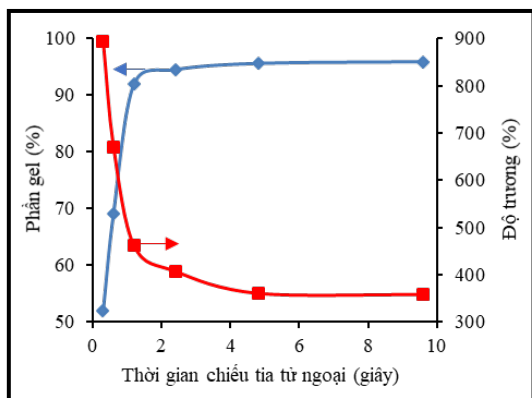
Hình 2. Biến đổi của nhóm acrylat trong các màng phủ có tỷ lệ EDMA/HDDA khác nhau trong quá trình chiếu tia tử ngoại

Có thể thấy hàm lượng HDDA trong phối liệu càng nhiều, tốc độ chuyển hóa nhóm acrylat càng cao, đặc biệt ở giai đoạn đầu của quá trình chiếu tia tử ngoại. Rõ ràng, tăng hàm lượng HDDA trong phối liệu làm tăng nồng độ nhóm acrylat ban đầu, giảm độ nhớt và tăng độ linh động của các phân tử trong hệ dẫn đến tăng vận tốc phản ứng của nhóm acrylat. Các kết quả tương tự cũng thu được khi nghiên cứu phản ứng khâu mạch quang của hệ Uretan diacrylat/HDDA/I.184. Tuy nhiên, trong cùng điều kiện thực nghiệm và tỷ phần khối lượng các hợp phần trong đơn phối liệu, do khối lượng phân tử trung bình khối của EDMA (530), thấp hơn của uretan diacrylat (1200) nên hệ với EDMA có hàm lượng nhóm acrylat ban đầu cao hơn và linh động hơn, tốc độ phản ứng của nhóm acrylat cao hơn trong hệ có uretan diacrylat [8].

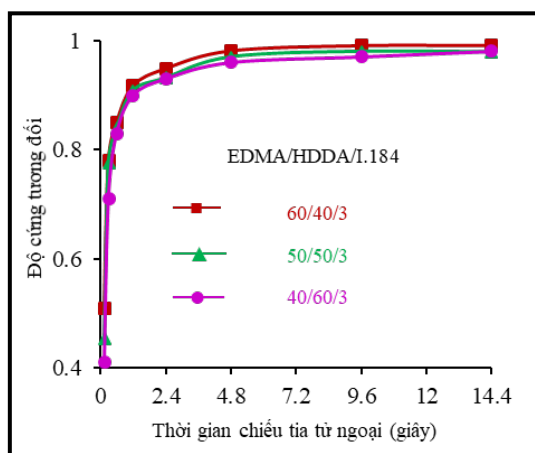
3.3. Biến đổi phân gel và độ trương

Biến đổi phân gel và độ trương của màng phủ có tỷ lệ các hợp phần EDMA/HDDA/I.184 = 50/50/3 trong quá trình chiếu tia tử ngoại được trình bày trên hình 3.

Từ hình 3 có thể thấy phân gel và độ trương của màng phủ EDMA/HDDA/I.184 = 50/50/3 biến đổi trong quá trình chiếu tia tử ngoại phù hợp với kết quả nghiên cứu biến đổi nhóm acrylat trong màng phủ (Hình 2). Trong 1,2 giây đầu chiếu tia tử ngoại phân gel tăng nhanh, đạt giá trị 92% trong khi độ trương giảm mạnh, còn 461 %. Sau đó, phân gel và độ trương tiếp tục thay đổi với tốc độ chậm dần, đạt các giá trị tương ứng 96% và 359 % sau 9,6 giây chiếu.



Hình 3. Biến đổi phần gel và độ trương của màng phủ có tỷ lệ các hợp phần EDMA/HDDA/I.184 = 50/50/3 trong quá trình chiếu tia tử ngoại



Hình 4. Biến đổi độ cứng tương đối của màng phủ có các tỷ lệ EDMA/HDDA/I.184 khác nhau trong quá trình chiếu tia tử ngoại

3.4. Một số tính chất của màng phủ khâu mạch

Thực nghiệm cho thấy có thể dễ dàng tạo màng phủ liên tục, phẳng trên kính và thép CT3 từ các hệ có tỷ lệ EDMA/HDDA trong khoảng 60/40 đến 40/60. Hệ có tỷ lệ EDMA/HDDA = 80/20 đặc, khó tạo màng phẳng, trong khi hệ với tỷ lệ EDMA/HDDA = 20/80 lại quá loãng, màng rất dễ bị co, khó phủ đều trên bề mặt thủy tinh và thép CT3. Vì vậy, trong phần này chỉ nghiên cứu một số tính chất của màng phủ khâu mạch có tỷ lệ EDMA/HDDA từ 60/40 đến 40/60.

Biến đổi độ cứng tương đối của màng phủ có các tỷ lệ EDMA/HDDA/I.184 khác nhau trong quá trình chiếu tia tử ngoại được trình bày trên hình 4.

Có thể thấy trên hình 4, khi chiếu tia tử ngoại, độ cứng tương đối của các màng nghiên cứu biến đổi phù hợp với các kết quả xác định nồng độ nhóm acrylat (hình 2), phần gel và độ trương (hình 3): Tăng

nhanh trong 0,3 giây đầu, chậm dần và ít thay đổi sau 2,4 giây chiếu.

Các màng phủ sau 0,15 giây đầu chiếu tia tử ngoại có độ cứng tương đối khác nhau rõ rệt: HDDA càng nhiều, độ cứng của màng càng thấp. Tuy nhiên sự khác biệt này đã giảm đáng kể sau 0,3 giây chiếu. Sau 0,6 giây chiếu tia tử ngoại không có khác biệt độ cứng đáng kể giữa các màng nghiên cứu.

Một số tính chất của các màng phủ có tỷ lệ EDMA bằng 60/40, 50/50 và 40/60 được trình bày ở bảng 2.

Các kết quả trình bày trong bảng 2 cho thấy sau 1,2 giây các tính chất của màng phủ ít thay đổi khi tiếp tục chiếu tia tử ngoại. Thay đổi tỷ lệ EDMA/HDDA từ 60/40 đến 40/60 không có ảnh hưởng đáng kể đến các tính chất cơ, lý của màng phủ nghiên cứu.

Khác với các kết quả nghiên cứu hệ khâu mạch quang EDMA/HDDA/I.184, tỷ lệ Uretan diacrylat/HDDA trong hệ Uretan diacrylat/HDDA/I.184 tăng làm giảm độ cứng tương đối, tăng độ bền uốn của màng khâu mạch quang trong cùng điều kiện thực nghiệm [8]. Rõ ràng sự khác biệt về cấu trúc phân tử của EDMA (khối lượng phân tử trung bình khối 530, mạch kém linh động do có nhiều vòng thom) và uretan diacrylat (khối lượng phân tử trung bình khối 1200, mạch các-bua hydro thẳng linh động) là nguyên nhân của sự khác biệt về tính chất của các màng khâu mạch bằng tia tử ngoại nêu trên.

Các kết quả thu được trên hình 4 và bảng 2 có thể giải thích như sau: Dưới tác dụng của tia tử ngoại, các phân tử chất khơi mào quang I.184 bị phân quang tạo ra các gốc tự do khơi mào cho phản ứng trùng hợp của các liên kết đôi acrylat theo cơ chế gốc tự do. Vì mỗi phân tử EDMA và HDDA đều có 2 nhóm acrylat nên quá trình phát triển mạch nhanh chóng dẫn đến phân nhánh mạch phát triển và tạo mạng lưới không gian ba chiều, làm xuất hiện phần gel, tăng độ cứng tương đối của màng phủ. EDMA và HDDA đều là chất lỏng có khối lượng phân tử nhỏ, dễ hệ chuyển từ trạng thái lỏng sang trạng thái rắn có thể xác định được độ cứng với giá trị nhất định cần có sự chuyển hóa một lượng cần thiết các nhóm acrylat để tạo nên phân tử đủ lớn. HDDA trong phối liệu càng nhiều, hệ càng lỏng và lượng nhóm acrylat cần thiết này càng lớn cho giai đoạn đầu. Các quá trình nêu trên làm giảm nồng độ nhóm acrylat, tăng phần gel, giảm độ trương và giảm độ linh động trong hệ nên phản ứng chậm dần và kết thúc do tắt mạch. Do đó, tiếp tục chiếu sau 1,2 giây hay thay đổi tỷ lệ EDMA/HDDA không làm thay đổi đáng kể tính chất của các màng khâu mạch.

Bảng 2. Một số tính chất của các lớp phủ

TT	Tính chất	Tỷ lệ thành phần EDMA/HDDA/I.184					
		60/40/3		50/50/3		40/60/3	
		Thời gian khâu mạch					
		1,2	2,4	1,2	2,4	1,2	2,4
1	Phần gel (%)	92	94	92	94	92	95
2	Độ trương (%)	476	415	461	407	457	403
3	Độ cứng tương đối	0,92	0,94	0,91	0,93	0,90	0,93
4	Độ bền và đập (KG.cm)	20	30	20	30	30	20
5	Độ bền uốn (mm)	20	20	20	20	20	20
6	Độ bám dính (điểm)	5	5	5	5	5	5
8	Độ bóng (%)						
	85°	94	96	96	94	96	93
	60°	100	100	100	100	100	100
	20°	92	100	100	98	100	88

4. Kết luận

Tỷ lệ khối lượng EDMA/HDDA có ảnh hưởng rõ rệt đến phản ứng, khả năng gia công tạo màng cũng như tính chất của màng ở giai đoạn đầu chiếu tia tử ngoại. Giảm tỷ lệ EDMA/HDDA từ 80/20 đến 20/80 làm tăng tốc độ chuyển hóa nhóm acrylat. Các hệ có tỷ lệ EDMA/HDDA từ 60/40 đến 40/60 dễ gia công tạo màng trên nền thủy tinh, thép CT3 và có độ cứng tương đối giảm ở 0,3 giây chiếu đầu tiên khi hàm lượng HDDA trong màng tăng. Sau 1,2 giây chiếu tia tử ngoại tính chất của các màng phủ khâu mạch có tỷ lệ EDMA/HDDA từ 60/40 đến 40/60 khác nhau không đáng kể.

Lời cảm ơn

Các tác giả chân thành cảm ơn Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã hỗ trợ kinh phí cho Dự án sản xuất thử nghiệm mã số: VAST.SXTN.02/17-18.

Tài liệu tham khảo

- [1]. C. Deker, Effect of UV Radiation on Polymers, Handbook of Polymer Science and Technology 3 (1989) 541-604.
- [2]. Radtech Europe, UV/EB Brochure. November 2018.
- [3]. H. Le Xuan and C. Decker, Photocrosslinking of acrylated natural rubber, J. Polym. Sci part A: Poly. Chem. 31(3), (1993) 769-780.
- [4]. V. Choudhary, N. Agarwal, I.K Varma, Evaluation of bisacrylate terminated epoxy resins as coatings, Progress in Organic coatings, 57 (2006) 223-228.
- [5]. Salma Ouali, Yoann Louis, Patrice Germain, Resmy Gourdon, Valérie Desjardin, Leaching and biodegradation of Darocur 1173 used as a photoinitiator in the production of photocrosslinked silicone acrylates, Journal of Polymers and the Environment, 26(1) (2018) 244-253.
- [6]. Ghodsieh Mashouf, Morteza Ebrahimi and Saeed Bastani, UV curable urethane acrylate coatings formulation: experimental design approach, Pigment and Resin Technology, 43/2, (2014) 61-68.
- [7]. Farhood Najafi, Behzad Shirkavand Hadavand, Akram Pournamdar, Trimethoxysilane-assisted UV-curable urethane acrylate as clear coating: from synthesis to properties. Colloid and Polymer Science. Issue 9/2017.
- [8]. Le Xuan Hien, Dao Phi Hung, Influence of a polyurethane diacrylate and hexanediol diacrylate ratio on the photocrosslinking and properties of UV-cured coatings. Vietnam Journal of Science and Technology, 57(3) (2019) 329-335.
- [9]. Le Xuan Hien, Do Thi Ngoc Minh, Nguyen Thi Viet Trieu, Christian Decker, Influence of some vegetable oils on the photocrosslinking of coatings based on an o-cresol novolac epoxy resin and bis-cycloaliphatic diepoxide. Journal of Coatings Technology and Research, 8(3) (2011) 343 – 353.
- [10]. Robert M. Silverstein, G. Clayton Bassler, Terence C. Morrill, Spectrometric identification of organic compounds. Third edition. John Wiley and Sons, Inc. New York. London. Sydney. Toronto 1974.