

SỰ SUY GIẢM CỦA MÀNG NHỰA ACRYLIC NHŨ TƯƠNG PRIMAL AC-261 TRONG MÔI TRƯỜNG THỜI TIẾT NHÂN TẠO

Nguyễn Thiên Vương*, Đào Phi Hùng, Nguyễn Anh Hiệp, Mạc Văn Phúc, Trịnh Văn Thành, Đinh Thị Liên

Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đền Tòa soạn 23-9-2014; Chấp nhận đăng 20-6-2015

Abstract

The degradation of the Primal AC-261 water-based acrylic film (AC-261) in the artificial weathering environment has been studied by fourier-transform infrared (FTIR) and ultraviolet - visible (UV-Vis) spectroscopy, microscope and weight loss analysis. The IR and UV-Vis analysis showed that the level of C-H (alkanes) and C-O- (ester) stretchings decreased while O-H, C=O and C=C (alkene) stretchings increased in the artificial weathering testing process by a QUV weathering chamber equipped with UVB-313 fluorescent lamps and operated under wet-cycle conditions of 8 h UV irradiation at 60 °C, followed by 4 h of dark water condensation at 50 °C. After 96 cycles (1152 hours), the film surface had many black spots and weight loss of the film was 18 %.

Keywords. Degradation, water-based acrylic film, artificial weathering, FTIR, UV-Vis.

1. MỞ ĐẦU

Trong vài thập niên gần đây, nhận thức về môi trường xanh ngày càng cao cùng với những qui định nghiêm ngặt về môi trường trên toàn thế giới, buộc ngành công nghiệp lớp phủ phải làm giảm lượng chất thải ô nhiễm vào khí quyển. Vì vậy xu hướng thay thế lớp phủ dung môi hữu cơ thông thường bằng lớp phủ trên cơ sở hệ phân tán trong nước thân thiện môi trường ngày càng tăng [1]. Hiện nay, hầu hết các loại sơn xây dựng được chế tạo trên cơ sở chất tạo màng nhũ tương. Trong đó chất tạo màng cho sơn tường ngoại thất chủ yếu là nhựa acrylic nhũ tương. Các loại nhựa nhũ tương trên thị trường Việt Nam rất đa dạng và phong phú nhưng phần lớn chưa có các nghiên cứu đánh giá độ bền thời tiết của chúng.

Dưới tác động của các yếu tố thời tiết (bức xạ tử ngoại, nhiệt, ẩm, nấm, mốc, ...), lớp phủ bị suy giảm các tính chất, làm mất dần khả năng bảo vệ và trang trí, Do vậy nghiên cứu đánh giá độ bền thời tiết của các lớp phủ khi sử dụng ngoài trời có ý nghĩa khoa học, kinh tế, xã hội và xuất phát từ nhu cầu thực tiễn. Phần lớn các kết quả nghiên cứu sự suy giảm của lớp phủ dưới tác động của thời tiết đã công bố là các kết quả nghiên cứu tiến hành trên các lớp phủ dung môi hữu cơ hay lớp phủ khô mạch quang, số lượng các công bố về sự suy giảm của lớp phủ trên cơ sở hệ phân tán trong nước còn ít [1-9].

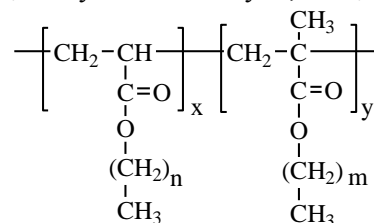
Trong bài báo này, chúng tôi trình bày một số

kết quả nghiên cứu sự suy giảm của màng nhựa acrylic nhũ tương Primal AC-261 trong môi trường thời tiết nhân tạo thông qua các phân tích phổ hồng ngoại, phổ tử ngoại – khả kiến, kính hiển vi và tổn thất khối lượng.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu và hoá chất

Nhựa acrylic nhũ tương Primal AC-261, có hàm lượng phần rắn 50 %, tỷ trọng 1,06 g/ml, pH = 9,5, được cung cấp bởi Công ty Hóa chất Dow (Mỹ). Công thức cấu tạo gồm hai thành phần cơ bản là các phân đoạn acrylat và metacrylat, có dạng như sau:



Trong đó: n, m = 0, 1 hoặc 3; x, y là số mắt xích acrylat, metacrylat tương ứng.

2.2. Chế tạo mẫu

Các mẫu màng nhựa nghiên cứu (phân tích hồng ngoại, tử ngoại, sự tổn thất khối lượng mẫu và quan sát trạng thái bề mặt bằng kính hiển vi) được chế tạo

bằng dụng cụ khung gat chiều dày ERICHSEN MODEL 360, với chiều dày ướt là 60 μm trên bề mặt các tấm kính kích thước 100×70×2 mm. Đối với các mẫu phân tích hồng ngoại và tử ngoại – khả kiến, sau 5 ngày để mẫu khô tự nhiên trong phòng thí nghiệm, màng nhựa được tách khỏi tấm kính, rồi gắn vào khung cửa sổ bằng vật liệu nhôm.

2.3. Phương pháp phân tích, thử nghiệm

2.3.1. Phân tích phổ hồng ngoại

Phân tích phổ hồng ngoại theo dõi sự biến đổi hóa học của màng nhựa trong quá trình thử nghiệm thời tiết nhân tạo được thực hiện trên thiết bị FTIR, NEXUS 670, Nicolet (Mỹ) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

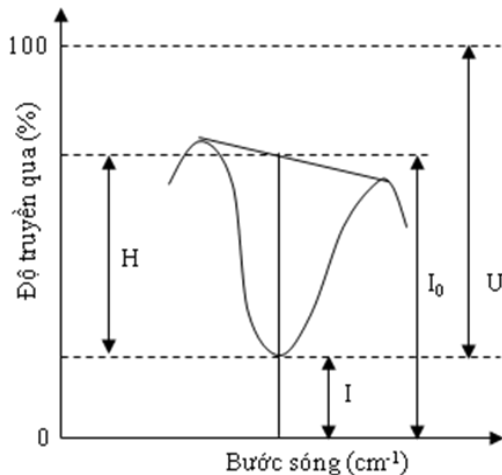
Sự biến đổi của các nhóm chức trong quá trình thử nghiệm được xác định dựa vào sự suy giảm mật độ quang D của hấp thụ đặc trưng của chúng trên phổ hồng ngoại [5]. Phần còn lại của các nhóm chức sau thời gian thử nghiệm t được tính toán theo công thức:

$$\text{Phần còn lại } P (\%) = D_t/D_0 \times 100$$

Trong đó D_0, D_t lần lượt là mật độ quang của hấp thụ đặc trưng của nhóm chức ban đầu và sau thời gian thử nghiệm t và được tính theo công thức:

$$D = \epsilon.l.c = \log(I_0/I) = \log[1+H/(100-U)];$$

H và U được tính toán bởi phần mềm máy tính.



Các nhóm OH, C=O axit và C=C anken sinh ra trong quá trình suy giảm được theo dõi dựa vào giá trị mật độ quang của hấp thụ đặc trưng của chúng.

2.3.2. Phân tích phổ tử ngoại – khả kiến

Phân tích phổ tử ngoại – khả kiến theo dõi sự biến đổi của nhóm mang màu (chromophore) trong quá trình thử nghiệm thời tiết nhân tạo được thực hiện trên thiết bị UV-Vis GBC, CINTRA 40 (Mỹ)

tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Mỗi thí nghiệm phân tích phổ hồng ngoại và phổ tử ngoại – khả kiến đều được tiến hành trên cùng một tấm mẫu, tại cùng một vị trí trên mẫu trong suốt quá trình thử nghiệm.

2.3.3. Xác định sự tổn thất khối lượng mẫu

Sự tổn thất khối lượng mẫu Δm_t được xác định theo công thức:

$$\Delta m_t (\%) = [(m_0 - m_t)/m_0] \times 100$$

Trong đó: m_0 và m_t là khối lượng mẫu ban đầu và sau thời gian thử nghiệm t .

2.3.4. Quan sát trạng thái bề mặt mẫu

Quan sát trạng thái bề mặt màng nhựa ban đầu và sau khi thử nghiệm thời tiết nhân tạo được thực hiện trên kính hiển vi Stemi 2000-C của Hãng ZEISS tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, ở độ phóng đại 100 lần.

2.3.5. Thử nghiệm thời tiết nhân tạo

Thử nghiệm độ bền thời tiết nhân tạo các mẫu màng nhựa được thực hiện trong thiết bị Atlas UVCON UC- 327-2 (Mỹ) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, theo tiêu chuẩn ASTM D 4587-05, chế độ D (1 chu kỳ gồm 8 giờ chiếu tử ngoại ở 60 °C và 4 giờ ngưng tụ hơi nước ở 50 °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 tương ứng với λ_{max} là 0,8 W/m^2 .

Các mẫu ban đầu và sau khi thử nghiệm thời tiết nhân tạo đều được sấy ở 50 °C trong tủ sấy chân không trong 24 giờ, trước khi tiến hành các thí nghiệm phân tích.

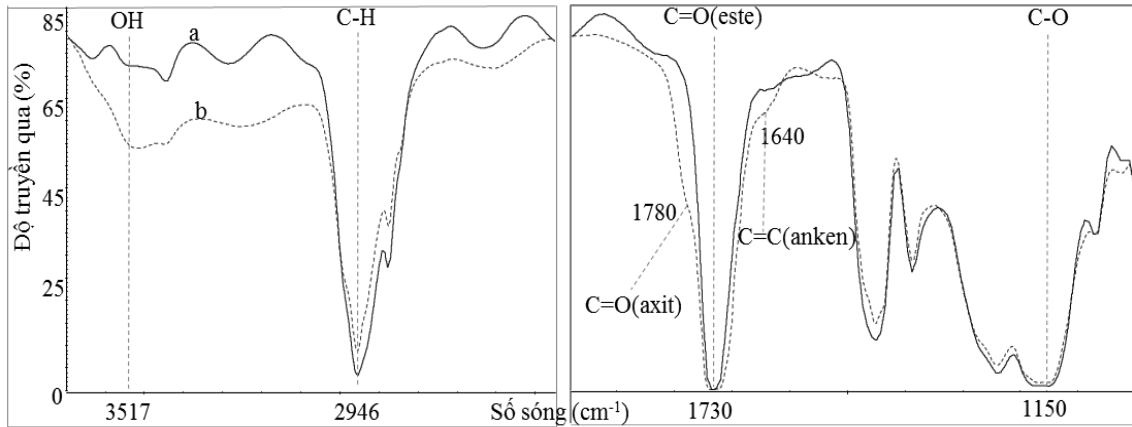
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Sự biến đổi hóa học của màng nhựa acrylic nhũ tương Primal AC-261 trong quá trình thử nghiệm thời tiết nhân tạo

Phổ hồng ngoại của màng nhựa acrylic nhũ tương Primal AC-261 (AC-261) ban đầu và sau 96 chu kỳ thử nghiệm thời tiết gia tốc được trình bày trên hình 1. Một số hấp thụ hồng ngoại đặc trưng cho các nhóm chức của màng nhựa AC-261 ban đầu và sau 96 chu kỳ thử nghiệm thời tiết nhân tạo được trình bày trên bảng 1. Kết quả phân tích cho thấy các hấp thụ tại 3517, 2946, 1780, 1640 và 1150 cm^{-1} đặc

trung cho các liên kết O-H, C-H ankan, C=O axit, C=C anken và C-O este có quy luật biến đổi rõ ràng; hấp thụ tại 1730 cm⁻¹ đặc trưng cho các liên kết C=O este có cường độ rất mạnh (độ truyền qua gần bằng 0) gây khó khăn cho việc xác định quy luật biến đổi. Do vậy các hấp thụ tại 3517, 2946, 1780, 1640 và

1150 cm⁻¹ được lựa chọn để phân tích định lượng bằng phổ hồng ngoại theo dõi sự biến đổi của các nhóm OH, CH ankan, CO axit, C=C anken và C-O-este trong quá trình thử nghiệm. Kết quả phân tích thu được trình bày trên hình 2.



Hình 1: Phổ hồng ngoại của màng nhựa AC-261 ban đầu (a) sau 96 chu kỳ thử nghiệm thời tiết nhân tạo (b)

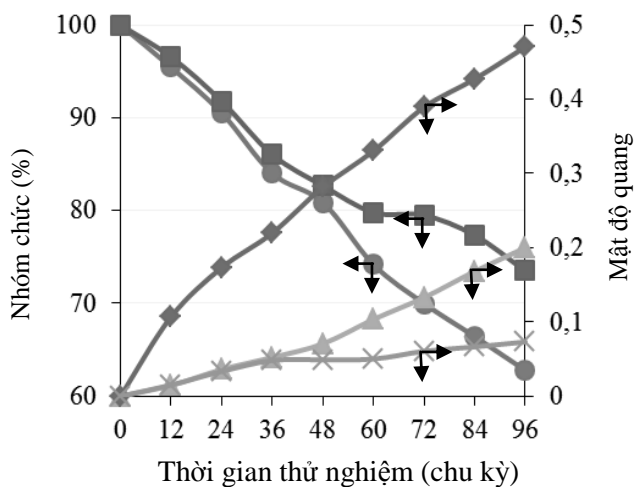
Bảng 1: Một số hấp thụ hồng ngoại đặc trưng cho các nhóm chức trong màng nhựa AC-261 ban đầu và sau 96 chu kỳ thử nghiệm thời tiết nhân tạo

Số sóng (cm ⁻¹)	Liên kết đặc trưng	Ban đầu	Sau 96 chu kỳ	Nhận xét	
				Cường độ	Sự thay đổi
3517	O-H	+	+	Rất yếu	Tăng mạnh
2946	C-H ankan	+	+	Mạnh	Giảm mạnh
1780	C=O axit	-	+	*	Tăng
1730	C=O este	+	+	Rất mạnh	Không rõ qui luật
1640	C=C anken	-	+	*	Tăng nhẹ
1150	C-O- este	+	+	Mạnh	Giảm mạnh

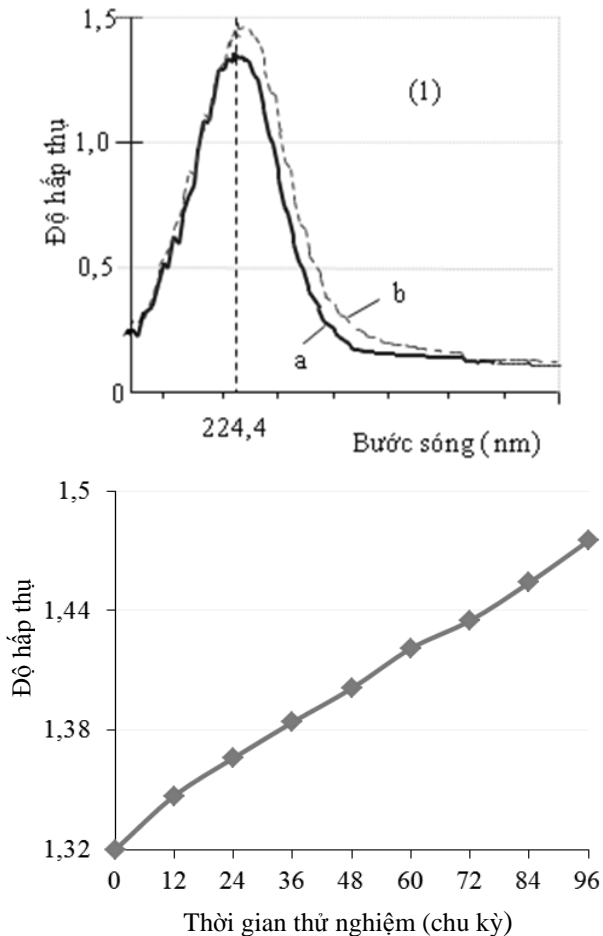
“+”: có hấp thụ; “-”: không có hấp thụ; “*”: xuất hiện trong quá trình thử nghiệm.

Từ bảng 1, hình 1 và 2 có thể thấy trong quá trình thử nghiệm, các hấp thụ tại 2946 cm⁻¹ đặc trưng cho nhóm CH ankan và tại 1150 cm⁻¹ đặc trưng cho nhóm C-O- este giảm rõ rệt trong đó nhóm CH ankan giảm mạnh hơn; hấp thụ tại 3517 cm⁻¹ đặc trưng cho nhóm OH tăng lên; có sự xuất hiện các hấp thụ tại 1780 và 1640 cm⁻¹ đặc trưng cho nhóm C=O axit và C=C anken với cường độ ngày càng tăng. Sau 96 chu kỳ thử nghiệm (1152 giờ), hàm lượng nhóm CH ankan và C-O- este còn lại 62 % và 73 %; mật độ quang của các nhóm OH, C=O axit và C=C anken mới sinh ra đạt các giá trị 0,2, 0,47 và 0,07. Ngoài ra trong quá trình thử nghiệm, hấp thụ tại vùng đặc trưng cho nhóm C=O mở rộng ra cả hai phía.

Sự biến đổi của nhóm mang màu trong quá trình thử nghiệm thời tiết nhân tạo được theo dõi bằng phổ tử ngoại – khả kiến dựa vào hấp thụ tử ngoại



Hình 2: Biến đổi hóa học của màng nhựa AC-261 trong quá trình thử nghiệm thời tiết gia tốc CH (●), C-O (■), OH (▲), C=O axit (◆), C=C anken (×)



Hình 3: Phổ tử ngoại-khả kiến (1) của màng nhựa AC-261 ban đầu (a) và sau 96 chu kỳ thử nghiệm (b) và sự biến đổi độ hấp thụ của nhóm mang màu trong quá trình thử nghiệm thời tiết nhân tạo (2)

của chúng tại vùng có đỉnh ở 224,4 nm. Kết quả thu được trình bày trên hình 3.

Từ hình 3 cho thấy, trong quá trình thử nghiệm thời tiết nhân tạo, hấp thụ của nhóm mang màu tăng lên đồng thời có sự mở rộng chủ yếu về phía bước sóng dài.

Trong quá trình thử nghiệm, màng nhựa chịu tác động của bức xạ tử ngoại, oxy không khí, nước ngưng tụ và nhiệt độ. Bức xạ tử ngoại gây nên sự suy giảm màng nhựa do phản ứng phân hủy quang và oxy hóa quang khi có mặt của oxy không khí. Nước ngưng tụ gây nên phản ứng thủy phân tại các vùng có nhóm chức ưa nước của màng nhựa. Nhiệt độ cao thúc đẩy đồng thời cả hai quá trình trên [5-7].

Sự suy giảm của màng nhựa AC-261 tương tự như sự suy giảm của polyacrylat và polymetacrylat. Cơ chế suy giảm của các polyme này đã được nhiều tác giả đề xuất [1-4]. Hàm lượng nhóm CH và C-O giảm mạnh là do các mạch nhánh bị đứt bởi các phản ứng phân hủy quang, oxy hóa quang và thủy phân các liên kết C-O- este tạo thành các hợp chất

thấp phân tử thoát ra khỏi màng nhựa. Sự đứt các nguyên tử H hay nhóm CH_3 tại các vị trí α và sự cắt mạch chính C-C là các nguyên nhân làm cho nhóm CH giảm mạnh hơn. Đồng thời các sản phẩm oxy hóa quang (các nhóm OH, C=O axit, C=C anken) tạo thành trong quá trình thử nghiệm ngày càng nhiều.

3.2. Sự thay đổi bề mặt mẫu

Hình 4 là hình ảnh trạng bề mặt màng nhựa ban đầu và sau 96 chu kỳ thử nghiệm thời tiết nhân tạo khi quan sát bằng kính hiển vi Stemi 2000-C ở độ phóng đại 100 lần. Từ các hình ảnh trên ta thấy bề mặt màng nhựa sau 96 chu kỳ thử nghiệm chưa bị nạn nứt, bong tróc hay phân hóa nhưng sẫm màu hơn và xuất hiện những vết lấm chấm đen. Đây rõ ràng là kết quả của sự suy giảm dưới tác động của các yếu tố thời tiết. Sự suy giảm oxy hóa quang tạo ra các nhóm mang màu (các nhóm C=O, C=C) trong màng nhựa làm cho màng nhựa sẫm màu hơn. Sự tạo thành các nhóm mang màu đã được khẳng định bởi sự mở rộng và xuất hiện các hấp thụ đặc trưng cho các nhóm C=O, C=C trên phổ hồng ngoại và phổ tử ngoại – khả kiến (hình 1 và 3). Sự xuất hiện những vết lấm chấm đen trên bề mặt màng nhựa có thể do sự suy giảm cục bộ tại những vùng màng nhựa có nhóm chức ưa nước bởi các phản ứng phân hủy quang và thủy phân các nhóm este (C-O-). Hiện tượng này liên quan đến sự suy giảm của nhóm C-O- trong quá trình thử nghiệm như đã được trình bày trên hình 2 và hình 3(1). Hiện tượng suy giảm cục bộ tạo ra các vết chấm đen tương tự như sự suy giảm của màng nhựa acrylic – melamin trong môi trường ẩm, nước đã được nghiên cứu bởi Nguyễn Tính và cộng sự [6].

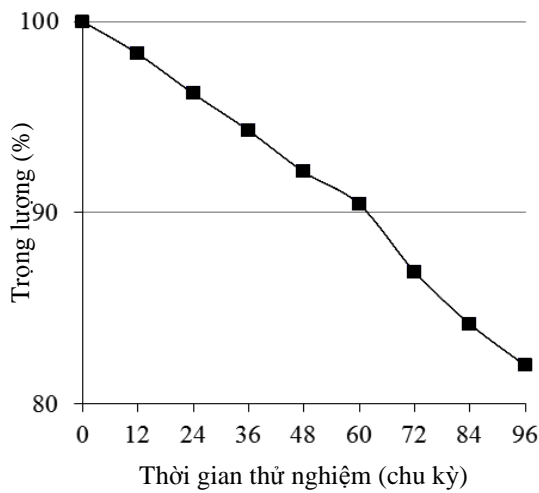
3.3. Sự tổn thất khối lượng mẫu

Kết quả theo dõi sự tổn hao khối lượng màng nhựa trong quá trình thử nghiệm thời tiết nhân tạo trình bày trên hình 5 cho thấy màng nhựa có xu hướng mất dần khối lượng theo thời gian thử nghiệm. Sau 96 chu kỳ thử nghiệm, màng nhựa tổn hao 18 %.

Trong quá trình thử nghiệm luôn xảy ra hai quá trình: (1) sự oxy hóa quang, các nguyên tử oxy cộng hợp vào màng nhựa làm tăng khối lượng của màng; (2) sự cắt mạch phân tử bởi phản ứng phân hủy quang và thủy phân tạo ra các sản phẩm thấp phân tử như CO_2 , CH_4 , andehyt, axit,... thoát ra ngoài. Rõ ràng xu hướng (2) chiếm ưu thế hơn dẫn đến sự tổn thất mẫu ngày càng tăng.



Hình 4: Trạng thái bề mặt màng nhựa AC-261 ban đầu (a) và sau 96 chu kỳ thử nghiệm gia tốc nhân tạo (b)



Hình 5: Sự tổn thất khối lượng mẫu trong quá trình thử nghiệm thời tiết gia tốc

4. KẾT LUẬN

Qua nghiên cứu sự suy giảm của màng nhựa AC-261 trong môi trường thời tiết nhân tạo bằng phân tích phổ hồng ngoại, phổ tử ngoại – khả kiến, quan sát sự thay đổi trạng thái bề mặt và sự tổn thất khối lượng mẫu đã xác định được: Sự biến đổi hóa học xảy ra trong màng nhựa AC-261 trong quá trình thử nghiệm làm giảm hàm lượng các nhóm CH và C-O- và hình thành các sản phẩm oxi hóa quang (OH, C=O axit và C=C anken), gây ra hiện tượng màng nhựa bị sần màu, xuất hiện nhiều vết chấm đen và tổn thất khối lượng. Sau 96 chu kỳ thử nghiệm, màng nhựa tổn thất 18 %.

Lời cảm ơn. Công trình được hoàn thành với sự hỗ trợ kinh phí của đề tài VAST03.05/14-15.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. N. S. Allen, M. J. Parker, C. J. Regan. *The durability*

Liên hệ: Nguyễn Thiên Vương

Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Số 18, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội. E-mail: vuongvast@gmail.com; 0983445952.

- of water-borne acrylic coatings, Polymer degradation and stability*, **47**, 117-127 (1995).
- O. Chiantore, L. Trossarelli, M. Lazzari. *Photooxidative degradation of acrylic and methacrylic polymers*, *Polymer*, **41**, 1657-1668 (2000).
- O. Chiantore, M. Lazzari. *Photo-oxidative stability of paraloid acrylic protective polymers*, *Polymer*, **42**, 17-27 (2001).
- N. S. Allena, C. J. Regana, R. McIntyre, B. W. Johnson, W. A. E. Dunkb. *The photooxidation and stabilisation of water-borne acrylic emulsions*, *Progress in Organic Coatings*, **32**, 9-16 (1997).
- C. Decker, K. Zahouily. *Photodegradation and photooxidation of thermoset and UV-cured acrylate polymers*, *Polymer Degradation and Stability*, **64(2)**, 293-304 (1999).
- Tinh Nguyen, Jon Martin and Byrd Eric. *Relating laboratory and outdoor exposure of coatings: IV. Mode and mechanism for hydrolytic degradation of acrylic-melamine coatings exposed to water vapor in the absence of UV light*, *Journal of Coatings Technology*, **75(941)**, 37-50 (2003).
- Le Xuan Hien, Nguyen Thien Vuong, Nguyen Van Chien, Nguyen Thi Viet Trieu. *VAST-Proceedings, International scientific conference on "Chemistry for Development and intergration"*, 1014-1024 (2008).
- Lê Xuân Hiền, Nguyễn Thiên Vương, Nguyễn Thị Việt Triều. *Nghiên cứu độ bền bức xạ tử ngoại, nhiệt ẩm của một số màng phủ trên cơ sở nhựa acrylic. I. Nghiên cứu ảnh hưởng của bản chất hóa học đến độ bền bức xạ tử ngoại, nhiệt ẩm của một số màng phủ trên cơ sở nhựa acrylic*, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, **47(6)**, 69-75 (2009).
- Lê Xuân Hiền, Nguyễn Thiên Vương, Nguyễn Thị Việt Triều. *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*, *Tạp chí Hóa học*, **47(6)**, 663-667 (2009).

