

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA PHỤ GIA CHỐNG BỨC XẠ TỬ NGOẠI ĐẾN TÍNH CHẤT CƠ HỌC VÀ KHẢ NĂNG CHẠM LÃO HÓA CỦA VẬT LIỆU POLYME COMPOZIT TRÊN CƠ SỞ DẦU LẠNH EPOXY HÓA

Phạm Anh Tuấn¹, Trần Vĩnh Diệu^{2*}, Bạch Trọng Phúc²

¹Trung tâm R&D, Công ty Cổ phần Vicostone

²Trung tâm Nghiên cứu vật liệu polyme, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Đến Toà soạn 22-7-2015; Chấp nhận đăng 26-8-2015

Abstract

The photon energy in solar radiation is the most damaging excitator of the outdoor environment in polymer composite (PC) materials which include epoxidized linseed oil polymer. In this study, the effect of ultraviolet (UV) radiation on the change of PC material surface appearance and the reduction in mechanical properties was investigated. In addition, in order to diminish the effect of UV radiation on to polymer matrix, in this study anti-UV additives was introduced. In which, UV-absorber methanone, 2-hydroxy-4-(octyloxy)-phenyl (MHOP) and hindered amine light stabilizers (HALS) bis (1-octyloxy-2,2,6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate (BOTPS) was used. The results showed that in the presence of 2.0 %wt. MHOP and 3.0 %wt. BOTPS can be restricted the degree of PC materials surface change and reduction of the composite's mechanical properties.

Keywords. Epoxidized linseed oil, polymer composite, ultraviolet absorber, FTIR, degradation of polymer, weathering durability, mechanical properties.

1. MỞ ĐẦU

Vật liệu polyme compozit (PC) trên cơ sở dầu lạnh epoxy hóa (epoxidized linseed oil – ELO) ứng dụng trong sản xuất đá ốp lát nhân tạo đem lại nhiều ý nghĩa về môi trường bởi dầu lạnh là nguồn nguyên liệu phổ biến có khả năng tái tạo và không độc hại cho người sản xuất cũng như người sử dụng sản phẩm từ nó. Bên cạnh những ưu điểm, dầu lạnh epoxy hóa cũng tồn tại một số hạn chế đó là khả năng chịu thời tiết của nhựa nền ELO kém. Khả năng chịu thời tiết kém của vật liệu PC sẽ hạn chế khả năng sử dụng ngoài trời của loại vật liệu này do nhựa nền bị phá hủy bởi các yếu tố như: nhiệt độ, độ ẩm và đặc biệt là bức xạ tử ngoại. Bức xạ tử ngoại được chia làm 3 loại theo phạm vi bước sóng ánh sáng: UV-A (315÷400 nm), UV-B (280÷315 nm), UV-C (100÷280 nm).

Năng lượng mặt trời cung cấp cho trái đất chủ yếu là tia UV-A (95 %) và UV-B (5 %). Các tia UV-B chỉ cung cấp 5 % năng lượng nhưng là yếu tố chủ yếu gây phân hủy quang và oxi hóa quang đối với các vật liệu polyme. Ánh sáng tử ngoại ảnh hưởng mạnh nhất tới quá trình phân hủy polyme (làm đứt

các liên kết trong polyme) với năng lượng trong khoảng 290÷460 kJ/mol. Quá trình phá hủy bắt đầu khi năng lượng photon đủ mạnh để làm đứt các liên kết không bền trong polyme và tạo ra gốc tự do.

Trong công trình này đã nghiên cứu ảnh hưởng của một số phụ gia chống tia tử ngoại dạng UVA và dạng HALS để nâng cao khả năng chịu thời tiết của vật liệu PC có sử dụng chất kết dính dầu lạnh epoxy hóa.

Cơ chế chống oxi hóa quang của các hợp chất UVA và HALS đã được trình bày trong tài liệu [1].

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Dầu lạnh epoxy hóa (ELO) được sử dụng có hàm lượng nhóm epoxy 23 % của hãng Akcros (Anh). Anhydrit 4-methylhexahydrophthalic (MHHPA) của hãng Lindau Chemical (Anh). 1-metylimidazol (NMI) của BASF (Đức). Polyol-PT1 (Malaysia). Methanone, 2-hydroxy-4-(octyloxy)-phenyl (MHOP) và bis (1-octyloxy-2,2,6-tetrametyl-4-piperidyl) sebacate (BOTPS) của hãng BASF.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp chuẩn bị mẫu

Mẫu nhựa nền: Nhựa nền được chuẩn bị theo tỷ lệ mol ELO/MHHPA/NMI = 1/1/0,1. Hỗn hợp nhựa lỏng sau khi trộn được quét thành lớp màng mỏng có chiều dày 0,5 mm, và tiến hành đóng rắn ở nhiệt độ 140 °C trong thời gian 60 phút rồi chiếu trên thiết bị UV TEST trong 300 giờ. Đối với mẫu có sử dụng phụ gia chống UV, tỷ lệ phụ gia UV được sử dụng là MHOP 2,0 % kết hợp với BOTPS 3,0 % so với khối lượng hệ ELO/MHHPA/NMI.

Mẫu vật liệu polyme compozit: Có thành phần nhựa nền trên cơ sở ELO/MHHPA/NMI gia cường bằng cốt liệu thạch anh và thủy tinh với kích thước hạt khác nhau. Ngoài ra trong công thức phối liệu có sử dụng bột màu trắng TiO₂. Phụ gia UV được sử dụng là MHOP 2,0 % kết hợp với BOTPS 3,0 % so với khối lượng hệ ELO/MHHPA/NMI. Mẫu chiếu UV được chuẩn bị theo kích thước 300×100×20 (mm).

Phương pháp phân tích phổ FTIR: Được phân tích trên máy đo phổ hồng ngoại của hãng SHIMADZU IRAFFINITY-IS (Nhật Bản).

Điều kiện chiếu UV: Mẫu được chiếu trên thiết bị của hãng ATLAS UV TEST (Mỹ) theo tiêu chuẩn ASTM G154-06 với các điều kiện thí nghiệm cụ thể như sau: Đèn chiếu: UV 340; bước sóng 340 nm; năng lượng bức xạ: 0,89 W/m²/nm; Chu kỳ phá hủy: Chu kỳ 1 (8 giờ chiếu UV ở 60±3°C, 4 giờ ngưng tụ ở 50±3 °C).

Phương pháp đánh giá sự biến đổi màu sắc: Sự thay đổi màu sắc của sản phẩm sau mỗi chu kỳ đo (100 h chiếu) được xác định bằng các thông số đo (L*, a*, b* và ΔE*) trên thiết bị đo màu Spectrophotometer của hãng Konica Minolta CM-2500d, Nhật Bản.

Cường lực uốn: được xác định theo tiêu chuẩn EN-14617-2 trên thiết bị đo độ bền uốn hãng GABBRIELLI, FLEXI GT1020, Ý.

Độ mài mòn sâu: được xác định theo tiêu chuẩn EN-14617- 4 trên thiết bị đo của hãng GABBRIELLI, DEEP GT0109, Ý.

Độ hút nước: được xác định theo tiêu chuẩn EN-14617-1.

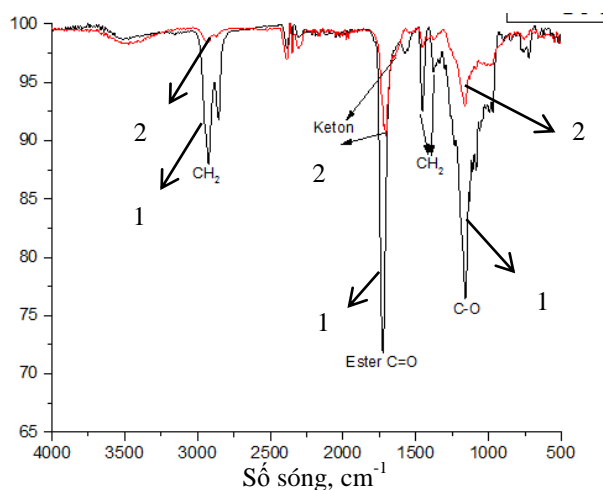
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả phân tích phổ FTIR của mẫu nhựa nền ELO theo thời gian chiếu UV

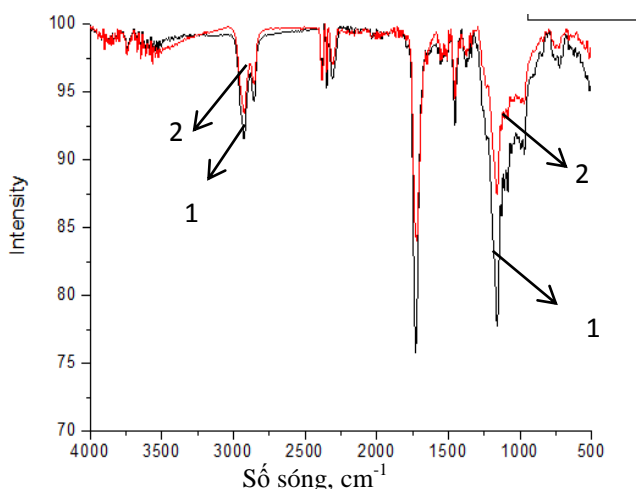
Để tăng cường khả năng chịu UV hệ nhựa nền ELO, đã sử dụng nhiều loại phụ gia chống UV khác nhau, trong công trình này chỉ đề cập đến kết quả

nghiên cứu khi sử dụng kết hợp đồng thời hai loại phụ gia chống UV bao gồm phụ gia hấp thụ tia UV (MHOP) và phụ gia phản xạ tia UV (BOTPS). Hàm lượng MHOP và BOTPS sử dụng lần lượt là 2,0 và 3,0 % tính theo khối lượng của hỗn hợp ELO/MHHPA. Kết quả phân tích phổ FTIR của các mẫu nhựa nền ELO được thể hiện trên hình 1 và 2.

Trên hình 1 cho thấy sự chồng phổ FTIR của mẫu không sử dụng phụ gia chống UV tại thời điểm ban đầu và sau 300 giờ chiếu UV. Kết quả cho thấy, sau 300 giờ chiếu UV cường độ pic CH₂ (bước sóng 2924,09) giảm mạnh, chứng tỏ mạch phân tử polyme đã bị cắt mạch làm cho chiều dài phân tử ngắn đi nhiều. Đồng thời cường độ pic este (bước sóng 1720,5 của C=O và bước sóng 1161,15 của C-O) giảm xuống, liên kết este phá hủy tạo thành các liên kết mới như keton do quá trình oxi hóa quang.



Hình 1: So sánh phổ FTIR của mẫu nhựa nền ELO không sử dụng phụ gia UV ở 0 giờ (1) và 300 giờ (2) chiếu UV

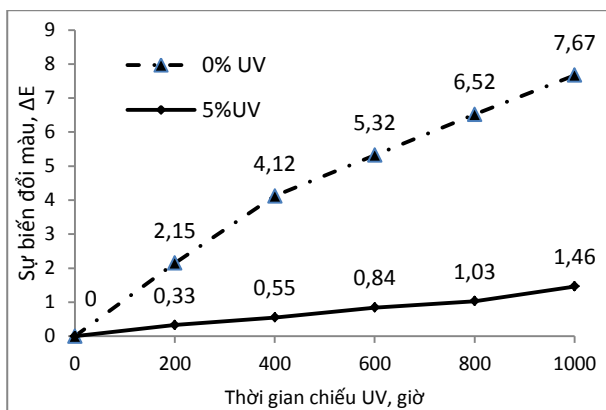


Hình 2: So sánh phổ FTIR của mẫu nhựa nền ELO có sử dụng phụ gia UV ở 0 giờ (1) và 300 giờ (2) chiếu UV

Kết quả phân tích trên hình 2 cho thấy, phổ hồng ngoại của mẫu nhựa nền ELO khi có sử dụng phụ gia chống UV sau 300 giờ chiếu trên thiết bị UV TEST. Trong mẫu nhựa nền có sử dụng phụ gia UV, cường độ pic của nhóm $\sim\text{CH}_2$ và nhóm este có giảm sau khi chiếu UV nhưng cường độ của các pic này giảm không đáng kể so với mẫu trước khi chiếu UV. Như vậy có thể thấy việc sử dụng phụ gia chống UV đã giúp hạn chế sự phá vỡ các liên kết hóa học trong mạch polyme theo cơ chế trong tài liệu [1], giúp hạn chế sự lão hóa hệ nhựa nền ELO bởi tia UV.

3.2. Ảnh hưởng của phụ gia chống UV đến sự biến đổi màu sắc của vật liệu PC

Đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng của hai loại phụ gia chống UV cho sản phẩm đá nhân tạo với hàm lượng MHOP 2,0 % và BOTPS là 3,0 % khối lượng tính theo khối lượng hệ ELO/MHHPA. Mẫu vật liệu PC thí nghiệm có kích thước hạt lớn nhất nằm trong dải $0,1 \div 0,4$ mm. Tiến hành đánh giá khả năng chậm lão hóa của mẫu vật liệu PC trong trường hợp có và không sử dụng hỗn hợp phụ gia chống UV đến sự biến đổi màu của bề mặt vật liệu PC sau khi chiếu đến 1000 giờ trên thiết bị UV TEST. Kết quả khảo sát được thể hiện trên hình 3 cho thấy, sự biến đổi màu ΔE của bề mặt vật liệu PC tăng theo thời gian chiếu UV. Đối với mẫu không sử dụng phụ gia chống UV, tốc độ biến đổi màu diễn ra rất nhanh, sau 1000 giờ chiếu UV, giá trị ΔE là 7,67. Với sự có mặt của phụ gia UV trong hệ nhựa nền, sự biến đổi màu trên bề mặt vật liệu diễn ra với tốc độ chậm hơn rất nhiều, sau 1000 giờ chiếu UV, giá trị ΔE là 1,46.



Hình 3: Sự biến đổi màu sắc của bề mặt vật liệu PC theo thời gian chiếu UV

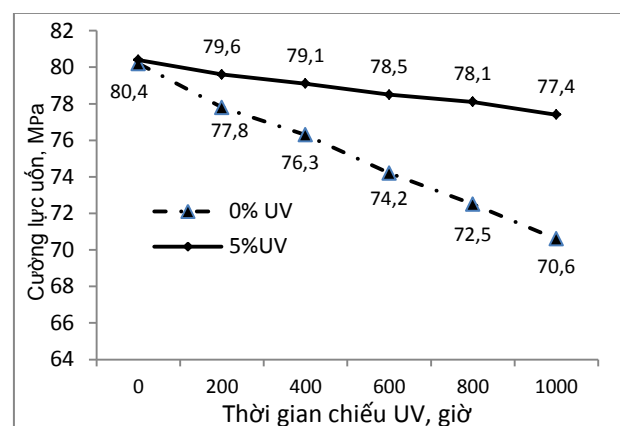
Có thể giải thích hiện tượng biến đổi màu trên bề mặt vật liệu PC như sau: Dưới tác động của tia tử ngoại, phần lớn nhất là các cốt liệu gần như không bị tác động do thành phần chính cấu thành là SiO_2 (chiếm > 99 %), đây là một hợp chất khá trơ và bền.

Như vậy, còn lại sự thay đổi màu sắc của vật liệu PC sẽ phụ thuộc vào sự biến đổi của nhựa nền ELO. Nhựa nền ELO khi chịu tác động của môi trường chiếu UV (nhiệt độ, độ ẩm, ánh sáng tử ngoại...) sẽ hấp thụ năng lượng ánh sáng tia tử ngoại và bị lão hóa. Quá trình lão hóa bắt đầu diễn ra từ trên bề mặt sản phẩm và theo thời gian sẽ phát triển sâu vào bên trong cấu trúc vật liệu. Sản phẩm của quá trình phân hủy bao gồm các hợp chất mang màu chứa nhóm keton... do đó màu của nhựa nền ELO sau khi bị lão hóa sẽ đậm hơn nên chúng ta sẽ quan sát thấy bề mặt vật liệu PC sẽ vàng hơn sau khi chiếu trên thiết bị UV TEST. Việc sử dụng hết hợp hai loại phụ gia chống UV dạng UVA và HALS đã hạn chế sự phá vỡ các liên kết hóa học trong mạch phân tử nhựa nền ELO, qua đó làm chậm quá trình biến đổi màu trên bề mặt vật liệu polyme composit.

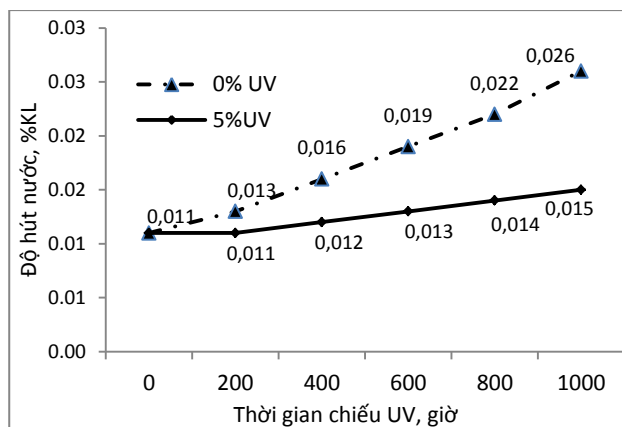
3.3. Ảnh hưởng của chất chống oxi hóa UVA/HALS đến sự suy giảm một số tính chất cơ lý của vật liệu PC

Đã nghiên cứu ảnh hưởng của phụ gia UV đến cường độ uốn và độ hút nước của vật liệu PC trên cơ sở nhựa nền ELO trong điều kiện mẫu vật liệu PC được chiếu trên thiết bị UV TEST. Kết quả thí nghiệm được trình bày trên hình 4 và 5.

Từ hình 4 nhận thấy, cường độ uốn của mẫu bị suy giảm theo thời gian khi chiếu trên thiết bị UV TEST. Đối với mẫu không sử dụng phụ gia chống UV, tốc độ suy giảm cường độ uốn diễn ra rất nhanh, sau 1000 giờ chiếu UV, cường độ uốn giảm ~12,5 % giá trị so với mẫu ban đầu (từ 80,4 N/mm^2 xuống 70,6 N/mm^2). Khi sử dụng phụ gia chống UV, tốc độ suy giảm cường độ uốn của mẫu chậm lại, cụ thể là sau 1000 giờ chiếu trên thiết bị UV TEST, cường độ uốn chỉ suy giảm ~3,6 % giá trị so với mẫu ban đầu (từ 80,4 xuống 77,4 N/mm^2).



Hình 4: Sự biến đổi cường độ uốn của mẫu vật liệu PC khi có 0 và 5 % phụ gia



Hình 5: Sự biến đổi độ hút nước của mẫu vật liệu PC khi có 0 và 5 % phụ gia

Từ kết quả hình 5 nhận thấy, độ hút nước của mẫu tăng theo thời gian chiếu mẫu trên thiết bị UV TEST. Đối với mẫu không sử dụng phụ gia chống UV, độ hút nước tăng nhanh hơn so với mẫu có sử dụng phụ gia khi ở cùng một thời gian chiếu UV. Độ hút nước của mẫu không sử dụng phụ gia UV tăng nhanh theo thời gian chiếu UV là do các liên kết hóa học trong mạch phân tử polyme bị phá hủy dưới tác động của tia tử ngoại và tạo ra các khe hở. Ban đầu, sự phá hủy mạch polyme chỉ diễn ra ở trên bề mặt, theo thời gian, mạch polyme sẽ bị phá hủy sâu vào bên trong cấu trúc vật liệu composit. Kết quả là các phân tử nước có thể xâm nhập vào sâu bên trong cấu trúc vật liệu PC, do đó độ hút nước của mẫu tăng theo thời gian chiếu UV. Đối với mẫu có sử dụng phụ gia chống UV, độ hút nước thấp hơn so với mẫu không sử dụng phụ gia chống UV. Điều này có thể giải thích là do phụ gia UV đã hạn chế được sự phá hủy các liên kết hóa học trong nhựa nền làm giảm mật độ các khe hở trong cấu trúc vật liệu, do đó sự xâm nhập của các phân tử nước vào cấu trúc vật liệu composit giảm xuống.

Liên hệ: **Trần Vĩnh Diệu**

Trung tâm Nghiên cứu vật liệu polyme

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

E-mail: tranvinhdieuplm@gmail.com; Điện thoại: 0903408515.

4. KẾT LUẬN

Đã tiến hành khảo sát sự thay đổi liên kết hóa học trong mạch phân tử nhựa nền trên cơ sở ELO bằng phương pháp phân tích phổ FTIR. Kết quả cho thấy, sau khi chiếu UV các liên kết của nhóm $\sim\text{CH}_2$ và nhóm este của nhựa nền ELO bị phá vỡ thể hiện ở cường độ pic của các nhóm này giảm rất mạnh. Khi trong hệ nhựa nền có sử dụng kết hợp hai loại phụ gia chống UV MHOP và BOTPS đã hạn chế được sự phá vỡ các liên kết hóa học của nhóm $\sim\text{CH}_2$ và nhóm este trong nhựa nền ELO.

Việc sử dụng phụ gia chống UV cho thấy hiệu quả rõ rệt trong việc làm chậm quá trình lão hóa của vật liệu PC, điều này được thể hiện ở sự biến đổi màu sắc và sự suy giảm độ bóng trên bề mặt vật liệu PC theo thời gian chiếu mẫu trên thiết bị UV TEST diễn ra chậm hơn. Thêm vào đó, khi sử dụng phụ gia UV còn giúp hạn chế sự suy giảm một số tính chất cơ lý như cường lực uốn và độ hút nước của vật liệu PC trên cơ sở nhựa nền ELO.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Daniel Roger. *Photodegradation and Photostabilization of Wood and Wood coatings*, Ciba Specialty Chemicals (2004).
2. Thái Hoàng. *Ổn định chống phân hủy và nâng cao độ bền thời tiết của polyme*, Nxb. Khoa học tự nhiên và Công nghệ (2011).
3. D. Roylance, M. Roylance. *Weathering of Fiber-Reinforced Epoxy Composites*, Polymer Engineering and Science, **18(4)** (1978).
4. ASTM G154-06: *Standard Practice for Operating Fluorescent Light Apparatus for UV Exposure of Nonmetallic Materials*.
5. N. M. Emanuel, A. L. Buchachenko. *Chemical Physic of Polymer Degradation and Stabilization*, VNU Science Press BV, The Netherland (1987).
6. Polymer Degradation and stability, www.elsevier.com/locate/polydegstab.