NGHIÊN CỨU BIẾN TÍNH DẦU HẠT CAO SU VÀ NHỰAEPOXY ĐỂ CHẾ TẠO SƠN BỘT

TS. Huỳnh Thị Cúc
Trường Đại Học Tôn Đức Thắng

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Nhằm xanh hoá ngành công nghiệp sơn bằng cách giảm thiểu lượng dung môi hữu cơ độc hại, khắc phục tính giòn của nhựa epoxy sau khi đóng rắn, đồng thời giảm giá thành sản phẩm, chúng tôi đã thực hiện biến tính nhựa epoxy thành nhựa epoxy ester bằng các axit béo điều chế từ nguồn dầu hạt cao su dồi dào của nước ta để chế tạo sơn bột.

II. THỰC NGHIỆM

1. Vật liệu:

- Dầu hạt cao su (DHCS), sản phẩm của xí nghiệp ép dầu Sông Bé, nhận được bằng cách ép lạnh trực tiếp nhân hạt cao su.
- Nhựa epoxy E44 của Trung Quốc, phân tử lượng: 1000 g/mol đượng lượng epoxy: 400 – 500; độ nhớt: 1200cP.
- Anhydride phthalic (AP) của Trung Quốc, loại tinh khiết.
- Triethanolamine (TEA), của Trung Quốc, loại kỹ thuật.
- Flow-control agent (Fca) là chất điều chỉnh độ chảy.

2. Phần thực nghiệm:

• Hỗn hợp axit béo của DHCS được điều chế bằng phản ứng xà phòng hóa với dung dịch NaOH 15% ở nhiệt độ 100±2 ^{0}C trong vòng 4 giờ, làm nguội tới 80^{0}C, axit hóa với dung dịch H_2SO_4 20%, gia nhiệt và khuấy đều cho tới khi khối xà phòng rắn tan hết, để nguội, chiết, rửa nhiều lần bằng nước cất, thu sản phẩm đem đi chưng chân không ở nhiệt độ 60^{0}C và áp suất 60 mmHg cho đến khi loại hết nước.

• Tổng hợp epoxy ester: Cho E44, Na_2CO_3 và xylene vào bình cầu 3 cổ có lắp sinh hàn. Khuấy đều và gia nhiệt hỗn hợp lên 150^{0}C. Sau đó, cho từ từ axit béo vào, vừa cho vừa khuấy đều, gia nhiệt tiếp tục lên 200-210^{0}C, giữ nhiệt độ này ổn định trong suốt quá trình phản ứng. Tiến hành chuẩn chỉ số axit 3-5 phút/một lần. Thời gian phản ứng xảy ra tương đối nhanh trong khoảng từ 20-25 phút, điểm dừng phản ứng được xác định khi chỉ số axit $C_A < 10\% C^0_A$.

• Tiến hành khảo sát khoảng biến mềm và khả năng tạo thành màng phim của nhựa epoxyester với các tác nhân đóng rắn: adducts in-situ ESO-DETA, nhựa melamin và anhydric phtalic với các tỉ lệ khác nhau.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Biến tính DHCS để điều chế hỗn hợp axit béo:

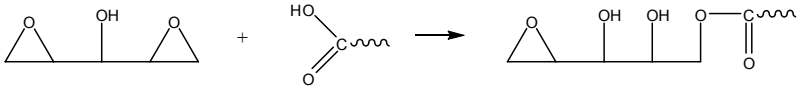
Hiệu suất điều chế hỗn hợp axit béo đạt khoảng 90%. Do chỉ số iod của axit béo thu được và chỉ số iod của DHCS ban đầu sai lệch không đáng kể, chứng tỏ số lượng các liên kết đôi trong các axit béo chưa no hầu như không thay đổi, nên đây là phương pháp thích hợp để điều chế các axit béo từ DHCS cho quá trình gia công màng sơn bột sau này.

***Bảng 1:** Các thông số hóa lí của dầu hạt cao su và hỗn hợp axit béo*

STT	Các thông số hóa lí	DHCS	Hỗn hợp axit béo
1	Tỉ trọng ở 25^0C, g/ml	0,9023	0,8954
2	Chỉ số axit C_A, mgKOH	8,73	-
3	Chỉ số xà phòng hóa C_P, mgKOH	190,48	-
4	Chỉ số ester C_E, mgKOH	181,75	-
5	Chỉ số iod C_I, mg iod/100g	129,93	130,14
6	Độ nhớt, Cp	52	24
7	Phân tử lượng tính theo lí thuyết, g/mol	266 [2]	270

2. Tổng hợp nhựa epoxyester từ nhựa E44 và hỗn hợp axit béo:

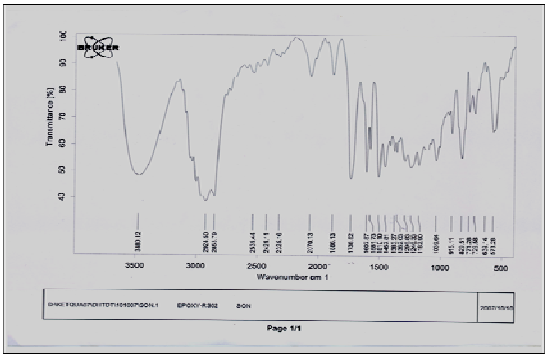
Trong quá trình ester hóa nhựa epoxy bằng các axit béo, phản ứng giữa nhóm carboxyl với nhóm epoxy là chủ yếu như sau:



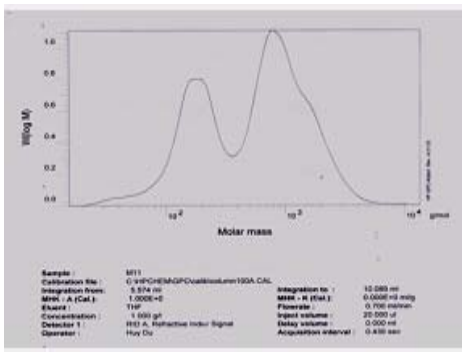
Tỉ lệ mol phản ứng giữa nhựa epoxy E44 với axit béo từ DHCS được chọn là 1:1 với mục đích giữ lại một nhóm epoxy ở đầu mạch để thực hiện đóng rắn nhựa epoxy ester tiếp theo.

***Bảng2:** Một số thông số hóa lí của nhựa epoxyester M11*

STT	Các thông số hóa lí	Giá trị
1	Tỉ trọng, g/mL	1,1053
2	Độ nhớt, cP	4900
3	Chỉ số iod, mg iod/100g	114,91
4	Đương lượng epoxy, g nhựa	519,48
5	Phân tử lượng tính theo lí thuyết, g/mol	1090,33
6	Phân tử lượng đo bằng phân tích, g/mol	1165



Hình 1: Phổ IR của mẫu nhựa epoxyester M11



Hình 2: *Xác định phân tử lượng của mẫu nhựa M11*

Từ kết quả đo phổ IR bằng máy Bruker-Eqinox 55 ở phòng Phân Tích Hóa Lí Viện Khoa Học Vật Liệu thành phố HCM của mẫu nhựa M11, nhận thấy ngoài nhóm chức ester (ở số sóng 1738,82 cm^{-1}), vẫn còn các nhóm chức epoxy (ở các số sóng 1246,63; 915,11; 829,51 cm^{-1}) và nhóm hydroxyl (ở số sóng 3480,12 cm^{-1}), điều này phù hợp với sự tính toán ban đầu.

- Phân tử lượng của mẫu nhựa M11 tính theo lí thuyết so với kết quả đo bằng máy HP GPC-Addon Rev.A01.03 do Trường đại học Khoa Học Tự Nhiên thực hiện không khác nhau nhiều. - Nhiệt độ phản ứng 150^0C là nhiệt độ cần thiết để phản ứng giữa axit béo và nhựa epoxy xảy ra. Nhưng để tăng tốc độ phản ứng cần nâng nhiệt độ lên 200-210^0C. Trên nhiệt độ này, phản ứng tạo nhánh làm tăng cao độ nhớt sản phẩm và dễ gây ra hiện tượng gel hóa.

Hiệu suất phản ứng khoảng 85%.

3. Đóng rắn nhựa epoxy ester

a. Với tác nhân đóng rắn adduct in-situ ESO & DETA:

Đã sử dụng nhựa M11 với hỗn hợp adduct ở các tỷ lệ khác nhau như: 5:5 ; 4:6; 3:7; 6:4; 7:3, với hàm lượng phần rắn bằng 50% khối lượng nhựa.

***Bảng 3:** Thành phần khối lượng hỗn hợp nhựa M11 và adduct*

Hóa chất	Khối lượng nhựa M11 và hỗn hợp adduct theo tỉ lệ				
	5:5	**4:6**	**3:7**	**6:4**	**7:3**
M11, g	2	2	2	2	2
Adduct 1, g	0,5	0,4	0,3	0,6	0,7
Adduct 4, g	0,5	0,6	0,7	0,4	0,3

Hỗn hợp nhựa và chất đóng rắn sau khi làm nguội dẻo đặc, không nghiền thành bột được, không gia công thành màng được, do trong thành phần của adduct dạng in-situ còn dư một lượng đáng kể DETA – một chất đóng rắn nguội, đã nhanh chóng đóng rắn hoàn toàn, làm nhựa epoxy ester chuyển thành mạng không gian ba chiều, nên không còn khả năng nóng chảy dưới tác dụng của nhiệt.

b. Với tác nhân đóng rắn nhựa melamine:

***Bảng 4:** Thành phần khối lượng hỗn hợp nhựa M11 và melamine*

Hoá chất	Khối lượng nhựa M11 và melamine theo tỷ lệ						
	70:30	**73:27**	**75:25**	**78:22**	**80:20**	**83:17**	**85:15**
M11, g	2,1	3,65	2,25	3,9	2,4	4,15	4,25
Melamine, g	0,9	1,35	0,75	1,1	0,6	0,85	0,75
AP, g	0,09	0,15	0,09	0,15	0,09	0,15	0,15

Hỗn hợp nhựa M11, nhựa melamine và xúc tác AP sau khi làm nguội dẻo và ướt, không nghiền thành bột được, gia công màng được nhưng thời gian đóng rắn lâu 2-3 giờ, không thích hợp dùng làm chất đóng rắn để sản xuất sơn bột.

c. Đóng rắn với anhydride phthalic (AP):

Đã tiến hành khảo sát các mẫu với theo tỉ lệ 1M11 : xAP : 0,04TEA, với các giá trị:

x = 0,24; 0,3; 0,34; 0,4; 0,45 và 0,5. Khoảng nhiệt độ biến mềm khảo sát được nằm trong khoảng nhiệt độ thích hợp (120 – 150^{0}C) cho việc gia công màng sơn bột. Các tính chất cơ lí của màng verni đóng rắn bằng AP được trình bày ở bảng 5.

***Bảng 5:** Kết quả đo tính chất cơ lí của màng verni đóng rắn bằng AP*

Mẫu	Bền uốn (mm)	Độ cứng	Độ bám dính (điểm)	Bền va đập (kg.cm)	Thời gian đóng rắn (phút)
0,24AP	**2**	**3H**	**1**	**35**	**20-25**
0,3AP	2	2B	1	< 10	20-25
0,34AP	**2**	**HB**	**3**	**35**	**45**
0,4AP	4	H	4	< 10	20-25
0,45AP	5	2H	5	< 10	20-25
0,5AP	5	2H	5	< 10	20-25

◆ Dựa vào bảng đo các tính chất cơ lí ở trên, ta dễ dàng nhận thấy khi lượng AP đóng rắn thích hợp đối với nhựa M11 là 0,24, lượng đóng rắn tương ứng với một nhóm epoxy còn lại ở đầu mạch, cho tính chất cơ lý của màng verni đạt đến khả năng tốt nhất; lượng AP thừa sẽ dẫn đến giảm cơ lý tính của màng.

◆ Nhiệt độ thích hợp để đồng nhất nhựa và chất đóng rắn AP là 150-155^{0}C, do nhiệt độ nóng chảy của AP là 131^{0}C. Trên nhiệt độ này, AP dễ bị thăng hoa làm ảnh hưởng đến tính chất cơ lí của màng sơn. Dưới nhiệt độ này, quá trình đồng nhất giữa nhựa epoxy ester và AP diễn ra chậm làm việc gia công màng sơn khó khăn, không đồng đều.

◆ Lượng xúc tác TEA 0,04% giúp phản ứng đóng rắn giữa nhựa epoxy ester diễn ra ở nhiệt độ và thời gian thích hợp, tạo thuận lợi cho quá trình gia công màng .

3. Sản xuất sơn bột epoxy ester với chất đóng rắn anhydride phthalic

Công thức sơn theo tỉ lệ 1M11 : xAP : 0,04TEA với các giá trị x = 0,2; 0,21; 0,22; 0,24; 0,25; 0,3; 0,34 và một lượng thích hợp bột màu (**Fe_2O_3/TiO_2**), chất độn ($CaCO_3$), chất trợ chảy.

***Bảng 6:** Kết quả đo tính chất cơ lí màng sơn của các công thức sơn*

Công thức sơn	Độ cứng	Bền uốn (mm)	Bám dính (điểm)	Bền va đập (kg.cm)	Thời gian đóng rắn (phút)
0,2AP	6B	2	3	< 10	20-25
0,21AP	5B	2	3	< 10	20-25
0,22AP	4B	2	2	< 10	20-25
0,23AP	2B	2	1	15	20-25
0,24AP	**3H**	**2**	**1**	**35**	**20-25**
0,25AP	HB	2	4	< 10	20-25
0,3AP	H	5	5	< 10	20-25
0, 34AP	H	2	1	35	45

IV. KẾT LUẬN

- Tổng hợp nhựa epoxy ester với điều kiện phản ứng: tỉ lệ mol giữa nhựa epoxy E44 và hỗn hợp axit béo 1÷1, nhiệt độ 200^0C là thích hợp. Sự chênh lệch giữa phân tử lượng tính theo lí thuyết và phân tử lượng đo được không nhiều; chỉ số iod của nhựa tổng hợp được thấp hơn không nhiều so với chỉ số iod của axit béo ban đầu; vẫn giữ được một nhóm epoxy ở đầu mạch cần thiết cho phản ứng đóng rắn tiếp sau.

- Trong các chất đóng rắn đã chọn, chỉ có AP là thích hợp dùng làm chất đóng rắn để chế tạo sơn bột, với hàm lượng phr 0,24 theo tính toán lý thuyết, lượng dư hay thiếu AP đều làm ảnh hưởng đến tính chất cơ lí của màng sơn.

- Công thức sơn 0,24AP cho màng sơn có các tính chất cơ lí khá tốt: độ cứng là 3H, độ bền uốn là 2mm, độ bám dính là 1 điểm và độ bền va đập là 35 kg.cm, bước đầu đã đảm bảo được những yêu cầu tối thiểu về các tính chất kỹ thuật cần thiết đối với màng sơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. H.W.Chatfield, *Paint and Varnish Manufacture*. Lond: Geogre Newes, Strand Tower House, 1995

[2] F.E. Okiemen, A.I. Aigbodion, *Studies in molecular weight determination of RSO alkyds*, 1997.

[3]. Bạch Trọng Phúc, *Tổng hợp các chất đóng rắn cho nhựa epoxy sử dụng trong lĩnh vực sơn chống ăn mòn, keo dán kết cấu và composite.*Trường đại học Bách Khoa Hà Nội, 1996

[4]. C.J.A Taylor, *Paint Technology Manuals.* Lond: Chapman and Hall,1972

[5]. John Wiley, *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol 19. New York, Elsevier, 19 97.

SUMMARY

The initial difficulties of modifying rubber seed oil (RSO) and epoxy resin E44 were performed to produce the powder coatings, which cured with any of conventional epoxyester curing agents: adducts in-situ of epoxidized-soybean oil (ESO) & diethylenetriamine (DETA), melamine resin and phthalic anhydride. The received results are rather modest, but this research opened the new opportunity for promoting the development of the by- product Vietnam rubber and contributing to the improvement of the coating industry's economic & environmental conditions.