

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO BỘ QUỐC PHÒNG
VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ QUÂN SỰ

LÊ VĂN DUNG

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO SƠN ĐIỆN DI ANÔT
TRÊN CƠ SỞ POLIESTE ĐƯỢC TỔNG HỢP TỪ
DẦU THỰC VẬT VIỆT NAM**

Chuyên ngành: Hoá hữu cơ
Mã số: 62 44 27 01

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HOÁ HỌC

HÀ NỘI - 2010

Công trình được hoàn thành tại
VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ QUÂN SỰ - BỘ QUỐC PHÒNG

Người hướng dẫn khoa học:

PGS.TS LÊ TRỌNG THIẾP

TS ĐÀO CÔNG MINH

Phản biện 1: PGS.TS Bùi Chương
Đại học Bách khoa Hà Nội

Phản biện 2: GS.TS Lê Quốc Hùng
Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Phản biện 3: TS Nguyễn Việt Thái
Học viện Kỹ thuật quân sự

**Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng chấm luận án tiến sĩ, họp
tại Viện Khoa học và Công nghệ quân sự**

Vào hồi giờ, ngày ... tháng ... năm 2010

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Viện Khoa học và Công nghệ quân sự- Bộ Quốc phòng
- Thư viện Quốc gia

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của đề tài

Hoá học và công nghệ vật liệu cao phân tử đã đạt được nhiều tiến bộ từ sau đại chiến thế giới thứ II đến nay. Các ngành quan trọng của công nghiệp hoá học như cao su, chất dẻo, sợi hoá học, vật liệu sơn phủ, keo dán, vật liệu composit,... dựa trên công nghệ các vật liệu cao phân tử. Trong lĩnh vực sơn phủ bảo vệ, chống ăn mòn kim loại đã đạt được những bước tiến nhảy vọt. Thống kê của nhiều tác giả cho thấy khoảng 80 - 90% trang thiết bị máy móc và công trình kỹ thuật được bảo vệ bằng màng sơn. Tuy nhiên, cho tới đầu những năm 60 của thế kỷ trước hầu hết phương pháp sơn là: phun, nhúng, quét, bôi lăn. Các phương pháp này có nhược điểm là khó phủ kín được các góc khuất, dễ cháy nổ, độc hại, ô nhiễm môi trường và có giá thành cao vì dùng dung môi hữu cơ. Đứng trước thực trạng trên, vào những năm 60 của thế kỷ trước hãng ô tô Ford, dưới sự điều hành của TS. George Brewer đã nghiên cứu thành công một nguyên lý tạo màng hoàn toàn mới - phương pháp sơn điện di. Năm 1963, đây chuyên công nghệ sơn điện di anốt đầu tiên ra đời, ngay sau đó nó đã phát triển nhanh chóng vì những ưu điểm nổi bật của nó: phương pháp tạo màng duy nhất có độ dày màng đồng nhất, sơn phủ được các góc khuất của chi tiết hình học phức tạp, khả năng chống ăn mòn cao, sử dụng dung môi nước nên hiệu quả kinh tế cao và thân thiện với môi trường, dễ tự động hoá. Sơn điện di là một trong những xu hướng phát triển trong lĩnh vực bảo vệ kim loại trong thế kỷ XXI. Ở nước ta sơn điện di đã được một số tác giả nghiên cứu song chưa được nhiều, trong khi công nghiệp nói chung và công nghiệp ô tô nói riêng rất cần sơn điện di. Vì vậy, việc nghiên cứu sơn điện di từ nguồn nguyên liệu trong nước nhằm làm chủ công nghệ là một vấn đề quan trọng và cấp bách. Việt Nam nằm trong vùng khí hậu nhiệt đới có nhiều loại cây có dầu, nguồn nguyên liệu dầu thực vật dùng để tổng hợp chất tạo màng sơn bảo vệ nói chung và sơn điện di nói riêng rất phong phú. Việc nghiên cứu tổng hợp chất tạo màng sơn điện di trên cơ sở nguồn nguyên liệu dầu thực vật trong nước rất cần thiết. Đề tài luận án "*Nghiên cứu chế tạo sơn điện di anốt trên cơ sở polieste được tổng hợp từ dầu thực vật Việt Nam*" mang ý nghĩa khoa học và thực tế cao.

2. Mục đích, nội dung nghiên cứu:

- Nghiên cứu tổng hợp hệ chất tạo màng sơn điện di anốt dạng polieste từ dầu đậu nành Việt Nam là chính và một số hệ chất tạo màng trên cơ sở polieste dầu đậu nành được thay thế bằng một phần dầu trẩu, dầu lai Việt Nam, tổ hợp polieste với epoxi.

- Nghiên cứu chế độ công nghệ sơn điện di anốt cho từng hệ chất tạo màng.
- Đánh giá các tính năng cơ - lý - hoá và khả năng bảo vệ kim loại của màng sơn.

3. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn:

- Nghiên cứu chế tạo sơn điện di anốt trên cơ sở polieste được tổng hợp từ dầu thực vật Việt Nam và các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp chất tạo màng, ổn định hệ sơn, chế độ công nghệ, đánh giá chất lượng và hiệu quả bảo vệ của hệ sơn.
- Kết quả nghiên cứu đóng góp và làm phong phú thêm lĩnh vực sơn điện di anốt.
- Nguyên liệu đầu là dầu thực vật Việt Nam nhằm chủ động, đa dạng hoá nguồn nguyên liệu cho công nghệ sơn điện di và tăng giá trị sử dụng của dầu thực vật Việt Nam.

4. Những đóng góp mới của luận án:

- Nghiên cứu chế tạo chất tạo màng sơn điện di anốt trên cơ sở polieste tổng hợp từ dầu thực vật Việt Nam chưa từng được nghiên cứu trong nước. Đã tổng hợp được 4 chất tạo màng: polieste dầu đậu nành, polieste dầu đậu nành thay thế 15% dầu trẩu, polieste dầu lai và polieste dầu đậu nành biến tính với nhựa epoxi. Việc tổng hợp dựa trên phản ứng ancol phân với ancol bốn chức (pentaeritrit) tạo ra este ancol, sau đó trùng ngưng este ancol này với anhidrit phtalic thu được polieste.
- Nghiên cứu và đưa ra chế độ công nghệ cho hệ sơn điện di anốt trên cơ sở các chất tạo màng tổng hợp được.
- Nghiên cứu các tính năng cơ - lý - hoá và khả năng chống ăn mòn kim loại của màng sơn điện di anốt từ polieste dầu thực vật Việt Nam và mở ra ứng dụng của loại sơn này.

5. Bố cục của luận án:

Luận án gồm phần mở đầu đầu, ba chương và phần kết luận được thể hiện trong 123 trang, 46 bảng, 53 hình vẽ và đồ thị, 104 tài liệu tham khảo, 6 phụ lục. Ba chương của luận án gồm:

- Chương 1: Tổng quan (cơ sở lý thuyết sơn điện di, dầu thực vật Việt Nam, vật liệu tạo màng sơn điện di anốt).
- Chương 2: Phương pháp nghiên cứu và thực nghiệm.
- Chương 3. Kết quả và thảo luận.

NỘI DUNG CỦA LUẬN ÁN

Chương 1. TỔNG QUAN

1.1. Cơ sở lý thuyết sơn điện di

Lịch sử ra đời và phát triển của sơn điện di, cơ sở lý thuyết, động học và cơ chế của sự tạo màng trong quá trình sơn điện di và những yếu tố ảnh hưởng đến quá trình sơn điện di.

1.2. Dầu thực vật Việt Nam, phân loại, thành phần, phương pháp tinh chế

Phân loại, thành phần, các phương pháp tinh chế và một số loại dầu thực vật Việt Nam.

1.3. Vật liệu tạo màng sơn điện di anốt

Một số loại nhựa phổ biến dùng cho sơn điện di anốt: nhựa dầu thực vật malein hoá, nhựa phenolfomandehit, polime acrylic, copolime vinyl, nhựa melaminfomandehit, este epoxi và polieste và polieste được tổng hợp từ dầu thực vật.

Chương 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU VÀ THỰC NGHIỆM

2.1. Hoá chất, vật liệu, thiết bị - máy móc

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Các phương pháp phân tích hoá học bao gồm phương pháp xác định các chỉ số: axit, xà phòng hoá, iôt, epoxi, hàm lượng AP theo tiêu chuẩn TCVN, ASTM.

2.2.2. Các phương pháp xác định tính năng cơ lý của màng sơn bao gồm: độ bám dính, độ bền uốn, độ bền va đập, độ cứng, độ dày màng sơn theo tiêu chuẩn TCVN, ASTM.

2.2.3. Các phương pháp xác định độ bền môi trường theo tiêu chuẩn ASTM B-117 trên máy Q-Fog.

2.2.4. Một số phương pháp nghiên cứu khác : phân tích bề sơn điện di, xác định độ nhớt quy ước, xác định hàm khô theo các tiêu chuẩn ASTM và TCVN. Xác định khối lượng phân tử chất tạo màng bằng sắc ký GPC trên máy GPC for class của hãng Shimadzu. Xác định hàm lượng gel bằng chiết liên tục trên bộ chiết Soxhlet. Đo phổ hồng ngoại trên máy Nicolet 6700 FT-IR spectrometer của hãng Thermo. Phương pháp sắc ký khí khối phổ (GC-MS) để xác định thành phần axit béo trong dầu thực vật theo tiêu chuẩn AOAC 963.22 trên máy GC-MS – 5989 BMS của hãng Hewlett Packard. Đo tổng trở điện hoá (EIS) để đánh giá khả năng chống ăn mòn của màng sơn trên máy Autolab của hãng Metrohm. Đo độ nhẵn bề mặt

màng sơn trên máy Alpha-Step IQ của hãng KLA Tencor. Phương pháp phân tích nhiệt xác định quá trình đông rắn màng trên máy SETARAM Labsys TG. Phương pháp xác định năng lực phân tán và phương pháp phốt phát hoá kẽm bề mặt thép trước khi sơn.

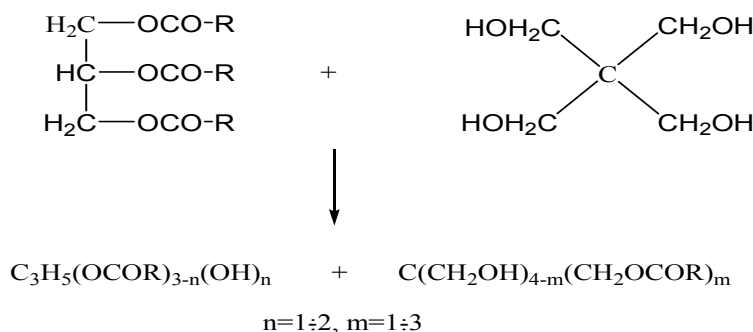
2.2.5. Phương pháp tổng hợp chất tạo màng

2.2.5.1. Tổng hợp polieste từ dầu thực vật Việt Nam

Polieste được tổng hợp từ dầu thực vật qua hai giai đoạn: ancol phân và este hoá:

* Ancol phân dầu thực vật:

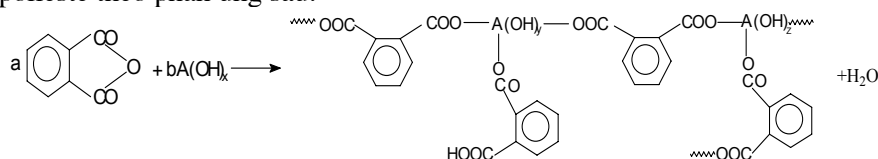
Dầu đậu nành được ancol phân bởi PEN. Phản ứng xảy ra như sau:



Sản phẩm ancol phân có thể chứa một hai hoặc ba nhóm hydroxyl và được ký hiệu là $\text{A}(\text{OH})_x$ (x nhận giá trị 1, 2 hoặc 3, A là phần gốc: $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OCOR})_{3-n}$ và $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_{4-m}(\text{CH}_2\text{OCOR})_m$).

* Este hoá sản phẩm ancol phân:

Sản phẩm ancol phân tham gia phản ứng trùng ngưng với AP tạo ra polieste theo phản ứng sau:



(Các giá trị y, z trong phản ứng nhận các giá trị 0, 1 hoặc 2 và nhỏ hơn giá trị của x)

* Quy trình tổng hợp chất tạo màng

- Cho dầu thực vật và PEN với tỉ lệ nhất định vào bình cầu ba cổ có máy khuấy, sinh hàn hồi lưu, thổi khí trơ (CO_2).

- Nâng nhiệt độ phản ứng đến nhiệt độ nghiên cứu. Trong quá trình ancol phân thử tính tan của hỗn hợp phản ứng bằng dung môi etanol (tỉ lệ 1 khối lượng hỗn hợp/10ml etanol) đến khi được dung dịch đồng nhất.

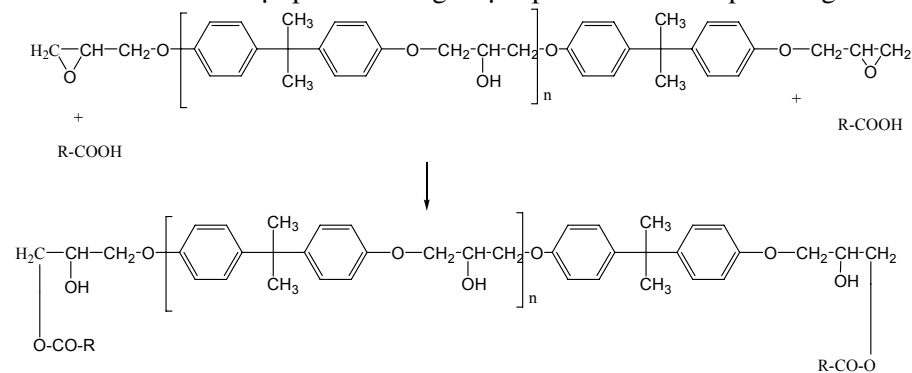
- Hạ nhiệt độ phản ứng đến 180°C , thêm từ từ đến hết lượng AP. Nâng nhiệt độ đến nhiệt độ nghiên cứu. Trong quá trình phản ứng, lấy mẫu xác định chỉ số axit, khối lượng phân tử trung bình, hàm lượng AP dư.

2.2.5.2 Tổng hợp chất tạo màng sơn điện di anốt trên cơ sở polieste dầu đậu nành Việt Nam được biến tính với epoxi

Chất tạo màng này được tổng hợp qua hai bước:

Bước 1: Tổng hợp polieste dầu đậu nành, bước này thực hiện như phần 2.2.5.1

Bước 2: Biến tính nhựa polieste bằng nhựa epoxi EP-44 theo phản ứng:



R-COOH là polieste tổng hợp ở bước 1

Polieste dầu đậu nành biến tính với epoxi phải có chỉ số axit đủ lớn để tan được trong nước. Chính vì vậy, polieste tổng hợp được trong giai đoạn 1 phải có chỉ số axit cao.

* Quy trình tổng hợp chất tạo màng

- Sau khi kết thúc phản ứng giai đoạn 1 (thực hiện tương tự phần 2.2.5.1), hạ nhiệt độ đến nhiệt độ phòng, thêm từ từ đến hết lượng epoxi.

- Nâng nhiệt độ đến giá trị nhiệt độ nghiên cứu, trong quá trình epoxi hoá lấy mẫu xác định chỉ số axit, chỉ số epoxi, khối lượng phân tử trung bình.

2.2.6. Phương pháp tạo màng sơn điện di

- Cho dung dịch chất tạo màng vào bình sơn điện di bằng thép không gỉ, nối bình với điện cực âm của nguồn điện, nối tấm kim loại cần sơn với cực dương của nguồn điện.

- Tấm mẫu làm bằng thép CT3 đã được phốt phát hoá kích thước $7\text{cm} \times 15\text{cm} \times 0,8\text{mm}$.

- Thực hiện sơn điện di trong thời gian được chọn nghiên cứu.

- Lấy mẫu sơn, để ở nhiệt độ phòng đến khi hết nước trên bề mặt màng.

- Sấy màng ở nhiệt độ và thời gian nghiên cứu.

Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phân tích khảo sát một số loại dầu thực vật Việt Nam

3.1.1. Xác định một số chỉ số của dầu thực vật

Các chỉ số: axit, xà phòng hoá, iôt của dầu đậu nành, dầu lai, dầu trẩu Việt Nam được xác định theo tiêu chuẩn TCVN thu được kết quả bảng 3.1 dưới đây.

Bảng 3.1. Một số chỉ số của một số dầu thực vật Việt Nam

| Loại dầu | Chỉ số axit, mg KOH/g | Chỉ số xà phòng hoá, mgKOH/g | Chỉ số iôt, g iôt/100g |
|---------------|--------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| Dầu trẩu | 13,05 | 195,0 | 155,6 |
| Dầu lai | 3,58 | 195,4 | 132,1 |
| Dầu đậu tương | 4.27 | 193 | 137 |

3.1.2. Phân tích thành phần axit béo

Hàm lượng các axit béo trong dầu thực vật Việt Nam được xác định bằng phương pháp sắc ký khí khối phổ theo tiêu chuẩn AOAC 963.22 và được thực hiện trên máy 5989 BMS thu được kết quả trong bảng 3.3, 3.4, 3.5.

Bảng 3.3. Thành phần axit béo trong dầu đậu nành

| Axit béo | Thời gian lưu, phút | Tỉ lệ diện tích pic | Nồng độ, mg/ml | Hàm lượng axit béo, % |
|---------------|------------------------|------------------------|-------------------|--------------------------|
| Pentadecanoic | 18,17 | 100 | 0.8 | |
| Panmitic | 19.79 | 66.9 | 0.53 | 10.5 |
| Stearic | 24.01 | 22.3 | 0.18 | 3.5 |
| Oleic | 25.41 | 166 | 1.33 | 26.1 |
| Linoleic | 26.85 | 352 | 2.82 | 55.3 |
| Linolenic | 28.54 | 28 | 0.22 | 4.4 |

Bảng 3.4. Thành phần axit béo trong dầu trẩu

| Axit béo | Thời gian lưu, phút | Tỉ lệ diện tích pic | Nồng độ, mg/ml | Hàm lượng axit béo, % |
|---------------|------------------------|------------------------|-------------------|--------------------------|
| Pentadecanoic | 18,19 | 100 | 0,80 | |
| Panmitic | 19,89 | 25,68 | 0,1219 | 4,2 |
| Stearic | 23,96 | 4,28 | 0,046 | 0,9 |
| Oleic | 25,45 | 25,88 | 0,382 | 7,3 |
| Linoleic | 26,92 | 20,59 | 0,217 | 4,2 |
| Linolenic | 28,54 | 15,18 | 0,159 | 3,1 |
| Eleostearic | 31,55 | 397,6 | 4,165 | 80,3 |

Bảng 3.5. Thành phần axit béo trong dầu lai

| Axit béo | Thời gian lưu, phút | Tỉ lệ diện tích pic, % | Nồng độ, mg/ml | Hàm lượng axit béo, % |
|---------------|---------------------|------------------------|----------------|-----------------------|
| Pentadecanoic | 18,25 | 100 | 0,80 | |
| Panmitic | 19,82 | 30,24 | 0,258 | 4,79 |
| Stearic | 23,97 | 31,32 | 0,336 | 6,23 |
| Oleic | 25,51 | 27,37 | 1,355 | 25,14 |
| Linoleic | 26,93 | 196,59 | 2,075 | 38,5 |
| Linolenic | 28.51 | 130,28 | 1,365 | 25,32 |

Qua các kết quả phân tích, khảo sát nhận thấy:

- Chỉ số axit của dầu trẩu cao nhất, chỉ số axit của dầu đậu nành và dầu lai thấp. Cả ba loại dầu có chỉ số xà phòng hoá gần như nhau nên khối lượng phân tử trung bình của chúng gần bằng nhau. Chỉ số iốt của cả ba loại dầu rất cao (đều lớn hơn 130), trong đó dầu trẩu cao nhất. Điều này thuận lợi cho việc dùng các dầu này để tổng hợp chất tạo màng có được độ bóng, độ mềm dẻo, khả năng chống ăn mòn cao và khô nhanh.

- Thành phần axit béo gồm axit bão hoà, axit oleic, tổng hàm lượng axit linoleic và linolenic của dầu đậu nành và dầu lai gần như nhau. Như vậy, nếu dùng hai dầu này để tổng hợp chất tạo màng sẽ tạo ra sản phẩm có nhiều tính năng tương tự nhau.

- Hàm lượng axit α -eleostearic trong dầu trẩu rất cao (80,3%) cho nên chỉ dùng dầu này để tổng hợp chất tạo màng sẽ có những tính năng tốt nhưng rất dễ bị gel hoá. Nếu kết hợp dầu trẩu với dầu đậu nành hoặc dầu lai sẽ giảm hiện tượng gel hoá, đồng thời tăng được nhiều tính năng cơ, lý, hoá của màng sơn.

3.2. Tổng hợp polieste từ dầu thực vật Việt Nam

3.2.1 Tổng hợp polieste từ dầu đậu nành Việt Nam

Polieste được tổng hợp theo tỉ lệ thành phần các chất tham gia phản ứng được trình bày trong bảng 3.6.

Bảng 3.6. Tỉ lệ thành phần các chất phản ứng

| Chất phản ứng | Dầu đậu nành | PEN | AP | Na ₂ CO ₃ | E _{COOH} /E _{OH} |
|---------------|--------------|------|------|---------------------------------|------------------------------------|
| Tỉ lệ % | 50 | 15,5 | 34,0 | 0,5 | 1.00:1.00 |

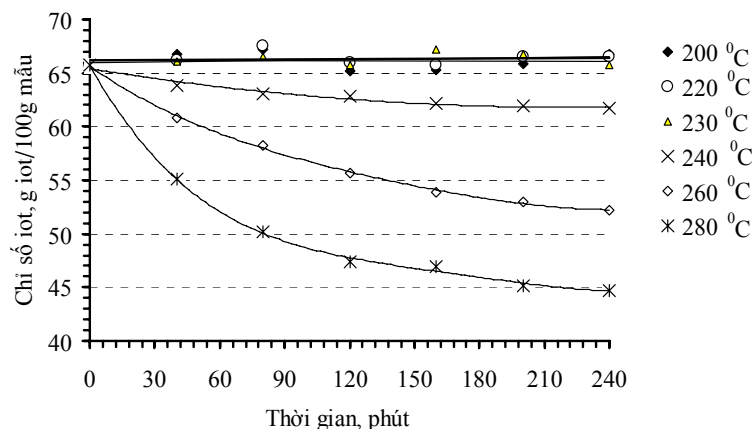
3.2.2. Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp polieste từ dầu đậu nành

3.2.2.1 Ảnh hưởng của nhiệt độ đến thời gian phản ứng ancol phân

Phản ứng ancol phân được khảo sát ở những nhiệt độ khác nhau. Phản ứng được xem là kết thúc khi sản phẩm ancol phân hoà tan được hoàn toàn trong cồn tuyệt đối (theo tỉ lệ 1gam mẫu ancol phân:10ml cồn) tạo thành dung dịch trong suốt. Kết quả nghiên cứu nhận thấy nhiệt độ càng cao thì thời gian phản ứng ancol phân càng ngắn. ở 200⁰C gần như không xảy ra phản ứng, ở 220⁰C phản ứng xảy ra rất chậm, ở 230 – 240⁰C phản ứng diễn ra tốt, ở 260-280⁰C phản ứng xảy ra rất nhanh.

3.2.2.2 Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian phản ứng đến chỉ số iot

Trong quá trình ancol phân, lấy mẫu xác định chỉ số iot được kết quả dưới đây

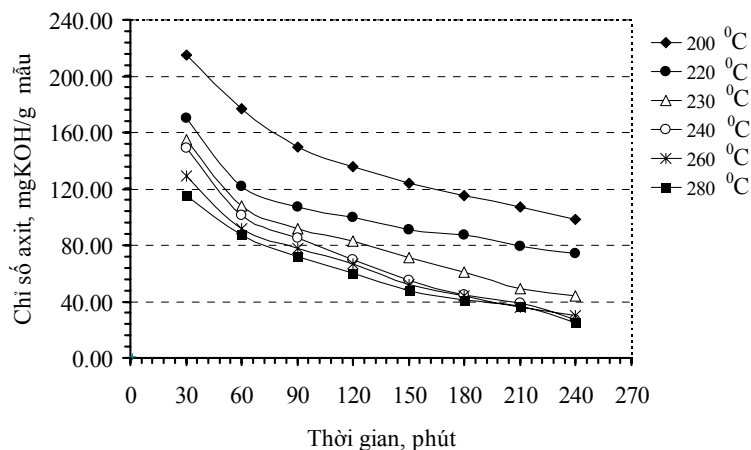


Hình 3.5. Biến đổi chỉ số iot theo thời gian và nhiệt độ trong quá trình phản ứng ancol phân

Như vậy, qua các nghiên cứu về phản ứng ancol phân nhận thấy trong khoảng nhiệt độ 230⁰C đến 240⁰C phản ứng ancol phân xảy ra tốt và chưa có dấu hiệu xảy ra phản ứng trùng hợp (hoặc xảy ra không đáng kể). Khoảng nhiệt độ 230⁰C đến 240⁰C và thời gian \approx 140 phút được chọn để thực hiện phản ứng ancol phân.

3.2.2.3 Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian đến phản ứng este hoá

Sau khi thực hiện phản ứng ancol phân, hạ nhiệt độ đến 180⁰C, thêm từ từ cho đến hết lượng AP, sau đó nâng nhiệt độ đến nhiệt độ nghiên cứu. Cứ sau 30 phút lấy mẫu kiểm tra chỉ số axit được kết quả dưới đây.



Hình 3.6. Biến đổi chỉ số axit theo nhiệt độ và thời gian phản ứng este hoá

Sau thời gian phản ứng 90 phút ở 230 và 240°C chỉ số axit giảm tương ứng đến 71 và 55. Polieste có chỉ số axit khoảng 50-100 là phù hợp làm chất tạo màng cho sơn điện di. Như vậy, nhiệt độ tối ưu cho quá trình phản ứng este hoá nằm trong khoảng 230 đến 240°C. Nhiệt độ được chọn cho phản ứng este hoá 230±5°C đối với các nghiên cứu tiếp theo.

3.2.2.4. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng este hoá đến hàm lượng AP dư

Xác định hàm lượng AP dư thu được kết quả lượng AP dư dưới 2% sau khi thời gian phản ứng quá 120 phút.

3.2.2.5. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng tới khối lượng phân tử của polieste

Khối lượng phân tử polieste được khảo sát theo thời gian phản ứng este hoá bằng phương pháp sắc ký GPC thu được kết quả dưới đây.

Bảng 3.8. Biến thiên khối lượng phân tử và độ tập trung khối lượng phân tử theo thời gian phản ứng

| Thời gian phản ứng, phút | 60 | 120 | 180 | 240 |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Thời gian lưu, phút | 11,19 | 11,12 | 11,03 | 10,94 |
| Mn | 757 | 967 | 1400 | 1817 |
| Mw | 1584 | 1905 | 2399 | 3020 |
| Mw/Mn | 2,0923 | 1,9702 | 1,7137 | 1,6621 |

Thời gian phản ứng vượt quá 120 phút cho polieste có độ đa phân tán của polime thấp. Điều này thuận lợi cho sự điện kết tủa đồng đều tạo ra

màng có các tính năng tốt. Vì vậy, phản ứng este hoá được chọn khoảng 120 phút là phù hợp.

3.2.2.6. Ảnh hưởng của hàm lượng dầu đậu nành

Chất tạo màng được tổng hợp theo các bước như phân 3.2.1: nhiệt độ ancol phân 230-240⁰C, nhiệt độ este hoá ở 230±5⁰C, tỉ lệ đương lượng nhóm -COOH/-OH là 1:1, hàm lượng dầu đậu nành thay đổi trong khoảng 40-65%. Sự biến đổi chỉ số axit và khối lượng phân tử của polieste ở những hàm lượng dầu đậu nành khác nhau được kết quả trong khoảng hàm lượng dầu từ 40-65% thực hiện phản ứng este hoá trong khoảng 2-3giờ đều thu được sản phẩm có khối lượng phân tử và chỉ số axit phù hợp cho ứng dụng làm chất tạo màng sơn điện di anốt.

3.2.3. Tổng hợp polieste hỗn hợp dầu trẩu và dầu đậu nành Việt Nam

Tổng hợp polieste từ hỗn hợp hai loại dầu này với tổng hàm lượng dầu 55% (55% ứng với hàm lượng dầu đậu nành cho màng sơn có tính năng tốt nhất), trong quá trình nghiên cứu hàm lượng dầu trẩu được thay đổi từ 5 ÷ 25%. Quá trình tổng hợp cũng được thực hiện qua hai giai đoạn như đối với dầu đậu nành (phản ứng ancol phân ở 230-240⁰C và phản ứng este hoá ở 230±5⁰C). Phản ứng este hoá được dừng khi chỉ số axit ≈ 70 mgKOH/gam nhựa. Kết quả được trình bày trong bảng 3.10.

Bảng 3.10. Biến thiên chỉ số kỹ thuật của polieste thu được ở những tỉ lệ dầu trẩu khác nhau

| Tỉ lệ các chất tham gia phản ứng, % | | | | Chỉ tiêu kỹ thuật của sản phẩm | |
|--|----------|------|------|--------------------------------|--------------------------------|
| Dầu đậu nành | Dầu trẩu | AP | PEN | Chỉ số axit, mg KOH/gam mẫu | Khối lượng phân tử, <i>dvC</i> |
| 50 | 5 | 29,9 | 15,1 | 72,3 | 2451 |
| 45 | 10 | 29,9 | 15,1 | 71,1 | 2782 |
| 40 | 15 | 29,9 | 15,1 | 72,8 | 3894 |
| 35 | 20 | 29,9 | 15,1 | - | Gel hoá |
| 30 | 25 | 29,9 | 15,1 | - | Gel hoá |

Hàm lượng dầu trẩu tăng thì khối lượng phân tử tăng. Tuy nhiên, khi hàm lượng dầu trẩu vượt quá 15% thì xảy ra hiện tượng tạo gel.

3.2.4. Tổng hợp polieste được từ dầu lai Việt Nam

Các điều kiện tối ưu đã được tìm ra để tổng hợp chất tạo màng là: nhiệt độ và thời gian ancol phân tương ứng là 230-240⁰C và 120 phút, thời gian và nhiệt độ và thời gian este hoá tương ứng là 230⁰C và 150 phút. Nhựa thu được có thông số kỹ thuật được trình bày trong bảng 3.11. dưới đây.

Bảng 3.11. Khối lượng phân tử trung bình, chỉ số axit của polieste được tổng hợp từ dầu lai

| E_{COOH}/E_{OH} Dầu lai, % | 1,0/1,2 | 1,0/1,1 | 1,0/1,0 | 1,0/0,9 |
|---------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 50 | 2077 (67,3) | 2217 (69,9) | 2293 (74,5) | 2388 (79,2) |
| 55 | 1985 (55,2) | 2185 (63,7) | 2152 (79,2) | 2178 (73,6) |
| 60 | 1820 (51,9) | 1858 (57,6) | 1867 (58,5) | 1923 (64,5) |

Ghi chú: Số liệu ngoài dấu () là khối lượng phân tử trung bình, đvC; số liệu trong ngoặc đơn là chỉ số axit, mgKOH/g nhựa.

Từ bảng 3.11 nhận thấy polieste thu được có khối lượng phân tử trung bình ≈ 2000 đvC, chỉ số axit ≈ 70 mgKOH/g nhựa đều thoả mãn làm chất tạo màng sơn điện di anốt.

3.2.5. Tổng hợp chất tạo màng sơn điện di anốt trên cơ sở polieste dầu đậu nành Việt Nam được biến tính với epoxi

Bảng 3.13. Chỉ tiêu kỹ thuật của những mẫu nhựa polieste dầu đậu nành được biến tính với epoxi

| Mẫu Poli-este | Tỉ lệ các chất tham gia phản ứng, % | | Chỉ tiêu kỹ thuật sản phẩm | | | | Ký hiệu mẫu sản phẩm |
|---------------|---|---|----------------------------|------------------------------|-----------------|----------------------|----------------------|
| | $m_{\text{polieste, gam}} (\%_{\text{polieste}})$ | $m_{\text{epoxi, gam}} (\%_{\text{epoxi}})$ | I_a , mgKOH/g | I_{epoxi} , mgKOH/g | \bar{M} , đvC | Nhiệt độ tạo gel, °C | |
| M1 | 100 (70,3) | 42,3 (29,7) | 73,5 | 0,86 | 4257 | 140 | E-EP1 |
| M2 | 100 (73,6) | 36,1 (26,4) | 72,7 | 0,79 | 3891 | 150 | E-EP2 |
| M3 | 100 (76,6) | 30,6 (23,4) | 70,9 | 0,80 | 3352 | 170 | E-EP3 |
| M4 | 100 (79,7) | 25,5 (20,3) | 68,2 | 0,71 | 2684 | 180 | E-EP4 |
| M5 | 100 (84,5) | 18,4 (15,5) | 67,2 | 0,64 | 2357 | 200 | E-EP5 |

Các mẫu polieste biến tính có chỉ số axit cao (gần bằng 70) có khả năng hoà tan trong nước sau khi trung hoà bằng kiềm để tạo ra dung dịch chất tạo màng sơn điện di.

3.3. Nghiên cứu chế độ công nghệ sơn điện di anốt và các tính năng của màng sơn trên cơ sở polieste được tổng hợp từ dầu đậu nành

3.3.1. Nghiên cứu tính chất của dung dịch chất tạo màng

3.3.1.1. Ảnh hưởng của độ trung hoà đến pH và độ hoà tan của chất tạo màng

Trung hoà nhựa polieste 50% dầu đậu nành tổng hợp được ở trên bằng dung dịch NH_3 , hoà tan vào nước đến dung dịch bắt đầu bị vẩn đục, đo pH của dung dịch thu được kết quả trong bảng 3.14.

Bảng 3.14. Độ tan của polieste phụ thuộc vào độ trung hoà

| Độ trung hoà, % | 35 | 45 | 55 | 65 | 75 | 85 | 95 | 100 | 110 |
|--------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------------|
| pH | 4,7 | 4,91 | 5,37 | 5,98 | 6,51 | 6,89 | 7,81 | 8,43 | 8,91 |
| Độ tan, g nhựa/100g nước | 0,18 | 1,3 | 2,7 | 5,9 | 18,7 | 32,9 | 65,2 | 83,5 | Tan vô hạn |

Khi tăng độ trung hoà thì pH của dung dịch chất tạo màng và độ tan của chất tạo màng đều tăng.

3.3.1.2. Ảnh hưởng của pH đến sự phân bố kích thước hạt của dung dịch chất tạo màng

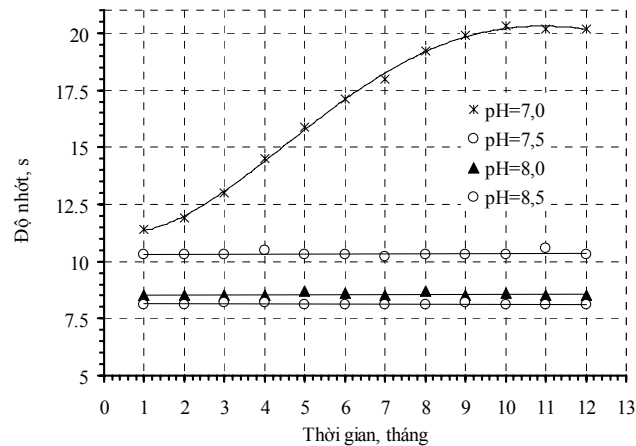
Các mẫu nhựa polieste được hoà tan trong nước theo tỉ lệ 1 khối lượng chất tạo màng/ 9 khối lượng nước, sau đó thêm từ từ NH_3 và khuấy đều rồi đo và điều chỉnh pH của dung dịch bằng dung dịch NH_3 đến pH cần khảo sát được các dung dịch chất tạo màng 10% và pH khác nhau. Kết quả khảo sát thu được ở $\text{pH} \geq 7$ sự phân bố kích thước hạt keo nhỏ và đồng đều tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình tạo màng sơn điện di anốt.

3.3.1.3. Ảnh hưởng của pH đến độ nhớt và độ dẫn điện của dung dịch chất tạo màng

Độ nhớt và độ dẫn điện của dung dịch chất tạo màng 10%, pH khác nhau thu được kết quả pH tăng thì độ dẫn điện của dung dịch tăng.

3.3.1.4. Ảnh hưởng của pH đến độ ổn định của dung dịch chất tạo màng

Độ ổn định của dung dịch chất tạo màng 10% được khảo sát ở những pH khác nhau thu được kết quả trình bày trong hình 3.13.



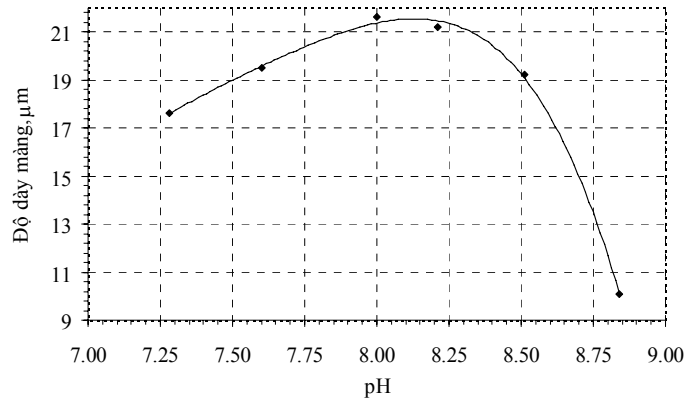
Hình 3.13. Độ bền của dung dịch chất tạo màng theo thời gian ở các giá trị pH khác nhau.

pH thấp dưới 7,5 độ ổn định của dung dịch chất tạo màng thấp biểu hiện ở độ nhớt của dung dịch tăng theo thời gian. Như vậy khả năng ứng dụng của hệ sơn điện di anốt với hàm lượng chất tạo màng là 10% ở pH không được phép nhỏ hơn 7,5.

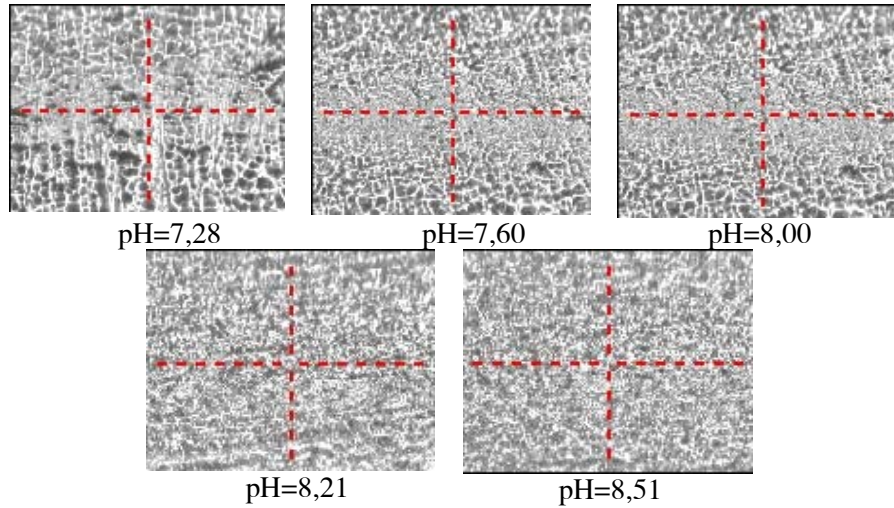
3.3.2. Nghiên cứu chế độ công nghệ sơn điện di anốt

3.3.2.1. Ảnh hưởng của pH đến độ dày và độ nhẵn của màng sơn điện di

Dung dịch chất tạo màng 10%, tiến hành sơn trong 3 phút với điện áp 50V ở những pH khác nhau. Đo độ dày và độ nhẵn của màng sơn thu được kết quả trong hình 3.16 và 3.17.



Hình 3.16. Biến thiên độ dày màng sơn ở những giá trị pH khác nhau

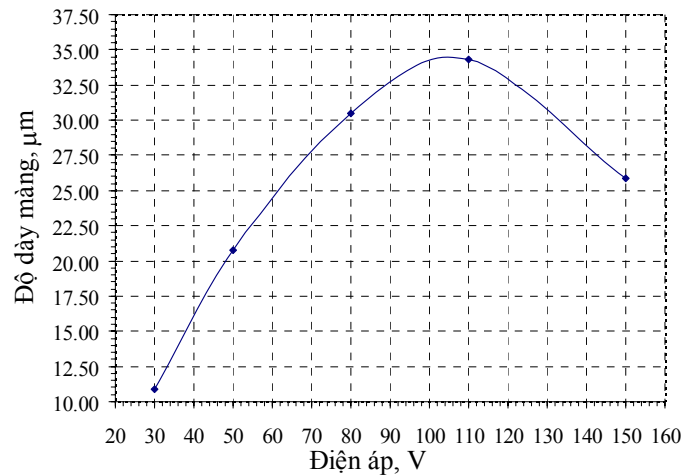


Hình 3.17. Biến thiên độ nhẵn của bề mặt màng ở pH khác nhau

Khi pH thấp, kích thước hạt keo lớn và không đồng đều dẫn đến quá trình điện kết tủa chất tạo màng trên anốt không đồng đều và độ nhẵn của màng giảm. Khi tăng pH, độ nhẵn của màng tăng. Khi pH tăng quá cao thì độ dày của màng giảm. Như vậy, chọn pH trong khoảng 8,0 – 8,2 là phù hợp cho hệ sơn điện di anốt này.

3.3.2.2. Ảnh hưởng của điện áp đến độ dày màng

Các tấm mẫu được sơn điện di ở pH=8-8,2, dung dịch với hàm lượng chất tạo màng 10% với thời gian 3 phút ở các điện áp khác nhau thu được kết quả trong hình 3.18.

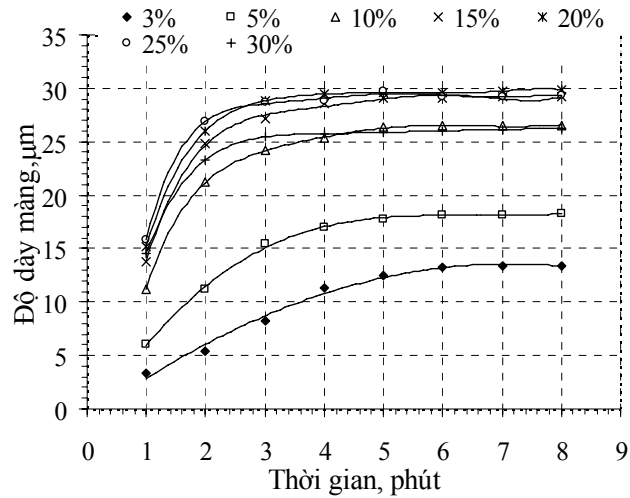


Hình 3.18. Biến đổi độ dày màng ở điện áp khác nhau

Ở vùng điện áp 30-110V, độ dày màng tăng gần như tuyến tính theo điện áp. Ở vùng điện áp cao 110-150V độ dày màng giảm dần theo chiều tăng điện áp. Mặc dù điện áp tăng trong khoảng 80-110V độ dày màng tăng nhưng qua quan sát bề mặt màng sơn sau khi đóng rắn thấy xuất hiện các lỗ hình phễu. Chính điều này làm cho khả năng chống ăn mòn thấp. Vì vậy, chọn điện áp khoảng 50V cho hệ sơn này là phù hợp.

3.3.2.3. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch chất tạo màng và thời gian đến độ dày màng sơn

Các mẫu sơn điện di được thực hiện ở những nồng độ chất tạo màng khác nhau và thời gian sơn khác nhau. Đóng rắn màng sơn ở 160⁰C trong 60 phút thu được kết quả trong hình 3.19.



Hình 3.19. Biến đổi độ dày màng sơn ở những nồng độ chất tạo màng khác nhau theo thời gian

Nồng độ thấp thì độ dày màng thấp kể cả khi kéo dài thời gian sơn. Nồng độ 10% thì thời gian sơn 3 phút là phù hợp, các nồng độ lớn hơn 10% thì thời gian sơn 2 phút là phù hợp. Khi nồng độ chất tạo màng cao hơn 15% thì độ nhớt của dung dịch cao và kém bền theo thời gian. Như vậy, chọn nồng độ chất tạo màng trong khoảng 10-15% là phù hợp.

3.3.2.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình sơn điện di

Đã khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ bể điện di đến bề dày màng được kết quả: nhiệt độ làm việc của bể sơn trong khoảng 20-35°C là phù hợp, khi đó độ dày màng đạt khoảng 24-28μm, hiệu suất điện lượng 3,8-6 mg/C.

3.3.2.5. Ảnh hưởng của phụ gia hữu cơ

Khi tăng hàm lượng phụ gia butylxenlozol từ 0% đến 1,5% nhận thấy độ dày màng tăng, hiệu suất điện lượng thay đổi không đáng kể, độ nhẵn, độ bóng của màng tăng. Khi hàm lượng phụ gia vượt quá 1,5% bắt đầu xuất hiện hiện tượng đánh thủng màng gây ra đốt nóng cục bộ, giảm độ dày, độ bóng, độ nhẵn của màng và giảm hiệu suất điện lượng điện. Hàm lượng phụ gia butylxenlozol tốt nhất là khoảng 1,5%. Nghiên cứu tương tự với các phụ gia khác được kết quả hàm lượng tối ưu của phụ gia: izopropanol, butanol, metyletylxeton và butylaxetat tương ứng là 2,2%; 2,3%; 1,2% và 2,5%. Trong các phụ gia nghiên cứu thì butylxenlozol tốt nhất.

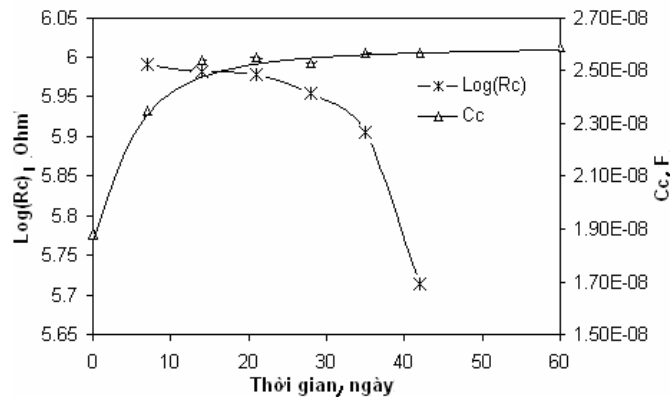
3.3.2.5. Ảnh hưởng của chất mẫu

Khảo sát ảnh hưởng của chất mẫu thu được kết quả: chất mẫu Fe_2O_3 tương hợp tốt với chất tạo màng với tỉ lệ $R \leq 0,45$ tương ứng với pH 8,5-9,0 và điện áp 50-70V. Chất mẫu TiO_2 tương hợp tốt với chất tạo màng với tỉ lệ $R \leq 0,5$ tương ứng với pH 8,0-8,5 và điện áp 50-80V.

3.3.3. Khảo sát các tính năng của màng sơn điện di anốt

3.3.3.1. Nghiên cứu quá trình, khả năng chống ăn mòn của màng sơn

Tổng trở của màng sơn được khảo sát theo thời gian thu được kết quả trong hình 3.31.



Hình 3.31. Biến đổi điện trở và điện dung của màng sơn theo thời gian

Điện trở màng giảm dần, điện dung màng tăng nguyên nhân là quá trình ngấm mẫu trong dung dịch NaCl 3% thì nước và các ion thấm vào màng. Tuy nhiên điện dung tăng nhanh trong 7 ngày đầu ngấm mẫu, sau khi nước đã bão hòa trong màng thì điện dung màng tăng chậm. Mẫu ngấm trong 57 ngày thì thấy xuất hiện vết gỉ

Hiệu quả chống ăn mòn của màng sơn điện di anốt và sơn nhúng với cùng một loại chất tạo màng và cùng độ dày màng. Mẫu sơn điện di xuất hiện vết gỉ sau 44 ngày, còn mẫu sơn nhúng xuất hiện vết gỉ sau 32 ngày. Hai mẫu sơn sau 60 ngày ngấm trong dung dịch NaCl 5% thấy rõ vết gỉ của sơn điện di anốt tạo thành dạng vết chân chim còn mẫu sơn nhúng xuất hiện vết gỉ dạng vùng (hình 3.33). Nguyên nhân là sơn điện di anốt tạo màng đồng đều, độ bám dính cao hơn so với sơn nhúng. Đó là ưu điểm nổi bật của sơn điện di anốt.



(a): Sơn điện di anốt



(b): Sơn nhúng

Hình 3.33. Hình ảnh ăn mòn của màng sơn

3.3.3.2. Khảo sát tính năng cơ - lý của màng sơn

Polieste dầu đậu nành được tổng hợp ở những hàm lượng dầu, tỉ lệ đương lượng nhóm $-COOH/-OH$ khác nhau. Sơn điện di và đóng rắn màng trong những điều kiện tối ưu, kết quả thu được dưới đây.

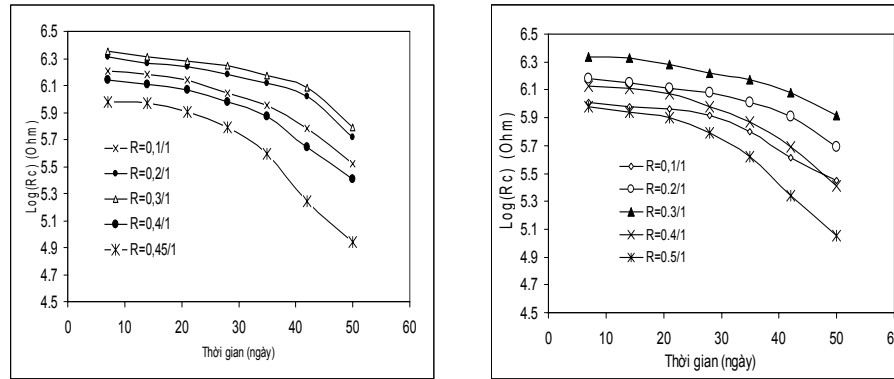
Bảng 3.28. Tính năng cơ lý và độ bền mù muối của màng sơn 55% dầu đậu nành, tỉ lệ đương lượng nhóm $-COOH$ và $-OH$ thay đổi

| E_{COOH}/E_{OH} | Độ bám dính, điểm | Độ bền uốn, mm | Độ cứng, bút chì | Độ bền va đập, kg.cm | Độ bóng, % | Độ bền mù muối, chu kỳ |
|-------------------|-------------------|----------------|------------------|----------------------|------------|------------------------|
| 1,0:1,3 | 1 | 1 | H | 50 | 90 | 19 |
| 1,0:1,2 | 1 | 1 | H | 50 | 90 | 21 |
| 1,0:1,1 | 1 | 1 | H | 50 | 92 | 23 |
| 1,0:1,0 | 1 | 1 | H | 50 | 92 | 23 |
| 1,0:0,9 | 1 | 1 | H | 50 | 93 | 21 |
| 1,0:0,8 | 1 | 1 | H | 50 | 92 | 22 |
| 1,0:0,7 | 1 | 1 | H | 50 | 93 | 18 |

Khi hàm lượng dầu đậu nành tăng đến 65% thì màng sơn bị chảy mềm trong quá trình đóng rắn. Màng sơn điện di anốt có độ bám dính, độ bền uốn tốt, độ cứng, độ bền va đập cao và không phụ thuộc hàm lượng dầu đậu nành trong khoảng từ 40% đến 60%. Tỷ lệ đương lượng nhóm $-COOH/-OH$ cũng là một yếu tố ảnh hưởng đến khả năng chống ăn mòn của màng. Khi tỷ lệ này quá thấp hoặc quá cao thì màng dư nhiều nhóm $-OH$ hoặc $-COOH$ ưa nước dẫn đến làm tăng tính ưa nước của màng làm và giảm khả năng chống ăn mòn. Tỷ lệ nhóm $-COOH/-OH$ khoảng 1,0:1,1 là phù hợp.

3.3.3.3. Khảo sát khả năng chống ăn mòn của màng sơn polieste dầu đậu nành có chất màu

Các mẫu sơn điện di anốt với tỷ lệ chất màu/chất tạo màng thay đổi và được sơn ở điều kiện điện áp tối ưu, sau khi đóng rắn được khảo sát tổng trở điện hoá thu được kết quả trong hình 3.34.



(a): Chất màu Fe_2O_3

(b): Chất màu TiO_2

Hình 3.34. Biến thiên điện trở màng sơn có chất màu theo thời gian ngâm mẫu.

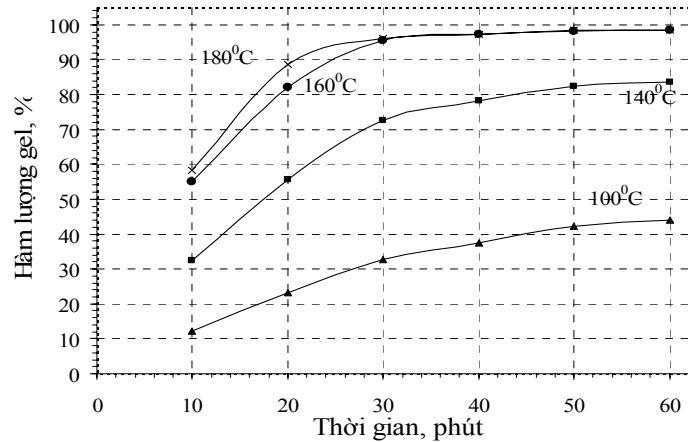
Khi tăng tỷ lệ chất màu Fe_2O_3 /chất tạo màng từ $R=0,1/1$ đến $0,3/1$ thì điện trở của màng tăng, khả năng chống ăn mòn tăng. Khi tỷ lệ của chất màu Fe_2O_3 / chất tạo màng vượt quá $0,3/1$ thì điện trở của màng giảm dần và giảm nhanh khi tỷ lệ bằng $0,45/1$. Tỷ lệ chất màu Fe_2O_3 /chất tạo màng trong khoảng $0,2/1$ đến $0,3/1$ phù hợp cho khả năng chống ăn mòn của màng. Tương tự, tỷ lệ chất màu TiO_2 /chất tạo màng bằng $0,3/1$ phù hợp cho khả năng chống ăn mòn của màng.

3.4. nghiên cứu chế độ công nghệ sơn điện di anốt và các tính năng của màng sơn trên cơ sở polieste được tổng hợp từ dầu đậu nành-trầu, dầu đậu nành-epoxi, dầu lai.

3.4.1. Nghiên cứu chế độ công nghệ sơn điện di anốt và các tính năng của màng sơn trên cơ sở polieste được tổng hợp từ dầu đậu nành-trầu

3.4.1.1. Nghiên cứu quá trình đóng rắn của màng sơn điện di anốt

Quá trình đóng rắn của màng sơn điện di anốt được nghiên cứu bằng hàm lượng gel. Màng sơn được đóng rắn ở các nhiệt độ khác nhau. Sau từng khoảng thời gian lớp sơn được bóc ra và tiến hành trích ly liên tục bằng bộ chiết soxklet với dung môi axeton trong 6 giờ. Lấy phần rắn, làm khô trong bình hút ẩm đến khi khối lượng không đổi, sau đó cân mẫu. Kết quả thu được trình bày trong hình 3.36.



Hình 3.36. Biến đổi hàm lượng gel ở các nhiệt độ đóng rắn khác nhau theo thời gian

Từ kết quả trên nhận thấy, quá trình đóng rắn xảy ra rất chậm (hàm lượng gel tăng chậm theo thời gian) và không hoàn toàn ở nhiệt độ đóng rắn dưới 140°C. Quá trình đóng rắn xảy ra tốt ở nhiệt độ 160°C, và đóng rắn gần như hoàn toàn sau thời gian 60 phút (hàm lượng gel tăng đến giá trị ổn định và đạt gần 100%).

Quá trình đóng rắn cũng được nghiên cứu bằng các phương pháp khối lượng, phổ hồng ngoại và phân tích nhiệt. Kết quả cho thấy nhiệt độ đóng rắn màng sơn điện di anốt nghiên cứu tối ưu ở 160-180°C trong thời gian 60 phút. Phản ứng xảy ra trong quá trình đóng rắn gồm phản ứng đa ngưng tụ và phản ứng oxi hoá nối đôi C=C trong polieste tạo mạng không gian.

3.4.1.2. Khảo sát các tính năng của màng sơn điện di anốt

Tạo màng sơn điện di và đóng rắn màng trong điều kiện tối ưu. Khảo sát độ cứng, độ bám dính, độ bền va đập, độ bóng và độ bền mù muối của màng sơn.

Bảng 3.32. Tính năng cơ lý và độ bền mù muối của màng sơn polieste hỗn hợp dầu trẩu - dầu đậu nành

| Hàm lượng dầu trẩu, % | Độ bám dính, điểm | Độ cứng, bút chì | Độ bền va đập, kg.cm | Độ bóng, % | Độ bền mù muối, chu kỳ |
|-----------------------|-------------------|------------------|----------------------|------------|------------------------|
| 5 | 1 | 2H | 50 | 92 | 23 |
| 10 | 1 | 2H | 50 | 93 | 23 |
| 15 | 1 | 2H | 50 | 95 | 25 |

Hàm lượng dầu trẩu tăng thì liên kết đôi C=C trong nhựa tăng nên độ bóng, độ bền mù muối của màng sơn tăng do lượng liên kết đôi trong nhựa cao làm tăng khả năng khâu mạng của màng, chính vì vậy làm tăng độ chặt khít, độ mịn của màng sơn sau khi đóng rắn.

3.4.2. Nghiên cứu chế độ công nghệ sơn điện di và các tính năng của màng sơn trên cơ sở polieste dầu đậu nành biến tính với epoxi

3.4.2.1. Nghiên cứu chế độ công nghệ sơn điện di anốt và chế độ đóng rắn màng sơn

Sơn điện di trong thời gian 3 phút ở điện áp tối ưu cho từng loại nhựa, đóng rắn màng sơn ở những nhiệt độ khác nhau.

Bảng 3.33. Một số thông số của hệ sơn điện di polieste dầu đậu nành biến tính với epoxi

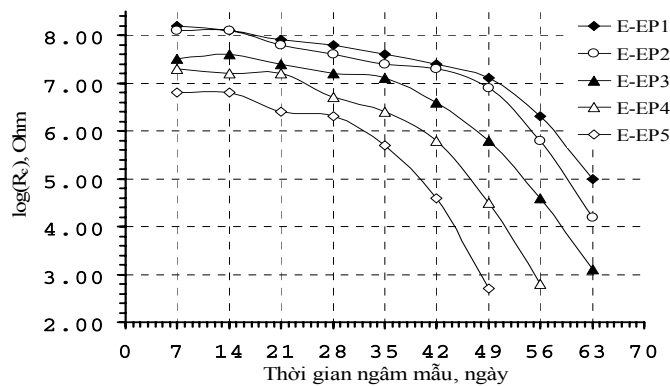
| Mẫu | Điện áp tối ưu, V | Dòng cuối, A | Độ dày màng, μm | Nhiệt độ đóng rắn, $^{\circ}\text{C}$ | Thời gian đóng rắn, phút |
|-------|-------------------|--------------|----------------------------|---------------------------------------|--------------------------|
| E-EP1 | 60 | 0,12 | 28,3 | 140 | 30 |
| E-EP2 | 60 | 0,14 | 27,9 | 150 | 30 |
| E-EP3 | 50 | 0,17 | 25,4 | 150 | 30 |
| E-EP4 | 50 | 0,21 | 23,7 | 170 | 30 |
| E-EP5 | 50 | 0,26 | 22,5 | 170 | 40 |

Nhiệt độ đóng rắn của mẫu E-EP1, E-EP2 và E-EP3 là 150°C thấp hơn so với các mẫu còn lại vì các mẫu này có hàm lượng epoxi lớn nên có nhiều nhóm -OH để tạo cầu nối mạng không gian với nhóm -COOH. Khối lượng phân tử của nhựa giảm dần thì điện áp tối ưu giảm, độ dày màng giảm và dòng điện cuối tăng.

3.4.2.2. Khảo sát tính nang của màng sơn điện di anốt từ dầu đậu nành biến tính với epoxi

a. Khảo sát khả năng chống ăn mòn

Các mẫu sơn điện di anốt có hàm lượng epoxi thay đổi được tạo màng ở điều kiện tối ưu như phần 3.3.2, sau đó đo tổng trở, điện dung, tính độ bão hoà nước trong màng.



Hình 3.40. Biến đổi điện trở màng sơn theo thời gian ngâm mẫu

Khi hàm lượng epoxi tăng thì điện trở màng tăng, tốc độ giảm điện trở theo thời gian chậm và điện dung, độ thấm nước của màng nhỏ chứng tỏ khả năng chống ăn mòn của màng tốt. Như vậy, việc polieste được biến tính bằng epoxi đã làm tăng khả năng bảo vệ của màng. Hàm lượng epoxi càng cao khả năng chống ăn mòn càng tốt. Tuy nhiên, hàm lượng epoxi quá lớn sẽ gây ra hiện tượng gel hoá trong quá trình tổng hợp chất tạo màng. Hàm lượng epoxi phù hợp là 25-30% theo khối lượng.

b. Khảo sát tính năng cơ lý của màng sơn

Tính năng cơ lý và độ bền mù muối của màng sơn điện di được khảo sát và cho kết quả trình bày trong bảng 3.34 dưới đây.

Bảng 3.34. Các tính năng của màng sơn điện di trên cơ sở polieste dầu đậu nành được biến tính bằng epoxi

| Mẫu | Độ bóng, % | Độ cứng, bút chì | Độ bám dính, điểm | Độ bền uốn, mm | Độ bền va đập, kg.cm | Độ bền mù muối, chu kỳ |
|-------|------------|------------------|-------------------|----------------|----------------------|------------------------|
| E-EP1 | 85 | 5H | 1 | 1 | 50 | 27 |
| E-EP2 | 87 | 5H | 1 | 1 | 50 | 25 |
| E-EP3 | 88 | 4H | 1 | 1 | 50 | 24 |
| E-EP4 | 91 | 3H | 1 | 1 | 50 | 21 |
| E-EP5 | 93 | 3H | 1 | 1 | 50 | 19 |

Qua kết quả trên cho thấy các mẫu sơn đều có độ bám dính, độ bền uốn, độ bền va đập cao. Độ cứng, độ bóng, độ bền mù muối giảm dần theo sự giảm của hàm lượng epoxi. Như vậy, việc biến tính polieste bằng epoxi tạo ra màng có các tính năng tốt, đặc biệt là khả năng chống ăn mòn.

3.4.3. Nghiên cứu hệ sơn điện di anốt trên cơ sở polieste được tổng hợp từ dầu lai Việt Nam

Nhựa tổng hợp được đã khảo sát để tìm ra chế độ công nghệ điện di. Các chế độ công nghệ sơn điện di đối với nhựa này tìm được là: nồng độ chất tạo màng 10-15%, điện áp 50V.

Bảng 3.35. Tính năng cơ lý và độ bền mù muối của màng sơn điện di trên cơ sở polieste được tổng hợp từ dầu lai Việt Nam

| Mẫu thử | Độ bám dính, điểm | Độ bền uốn, mm | Độ cứng, bút chì | Độ bền va đập, kg.cm | Độ bóng, % | Độ bền mù muối, chu kỳ |
|-----------|-------------------|----------------|------------------|----------------------|------------|------------------------|
| PEL50-1,2 | 1 | 1 | 3H | 50 | 85 | 19 |
| PEL50-1,1 | 1 | 1 | 3H | 50 | 85 | 21 |
| PEL50-1,0 | 1 | 1 | 3H | 50 | 86 | 18 |
| PEL50-0,9 | 1 | 1 | 4H | 50 | 88 | 17 |
| PEL55-1,2 | 1 | 1 | 2H | 50 | 85 | 22 |
| PEL55-1,1 | 1 | 1 | 3H | 50 | 89 | 21 |
| PEL55-1,0 | 1 | 1 | 3H | 50 | 89 | 20 |
| PEL55-0,9 | 1 | 1 | 3H | 50 | 89 | 20 |
| PEL60-1,2 | 1 | 1 | F | 50 | 87 | 19 |
| PEL60-1,1 | 1 | 1 | H | 50 | 88 | 18 |
| PEL60-1,0 | 1 | 1 | 2H | 50 | 91 | 17 |
| PEL60-0,9 | 1 | 1 | 2H | 50 | 91 | 17 |

Ghi chú: Ký hiệu: PLE x-y là mẫu polieste được tổng hợp từ dầu lai ứng với x% dầu và tỉ lệ $E_{COOH}/E_{OH}=1/y$.

Màng sơn điện di anốt này có nhiều điểm tương đương với chất tạo màng tổng hợp từ dầu đậu nành Việt Nam. Điều đó được giải thích là dầu lai và dầu đậu nành chỉ số xà phòng, chỉ số iot gần như nhau. Như vậy, có thể thay thế dầu lai cho dầu đậu nành trong tổng hợp chất tạo màng sơn điện di anốt mà vẫn đảm bảo được các tính năng màng sơn tương tự nhưng giảm được giá thành.

KẾT LUẬN

Qua những kết quả nghiên cứu rút ra các kết luận dưới đây:

1. Đã phân tích, khảo sát một số dầu thực vật Việt Nam làm cơ sở cho việc tổng hợp chất tạo màng polieste dùng làm sơn điện di anốt. Dầu đậu nành, dầu lai có chỉ số xà phòng hoá tương ứng 193, 195, chỉ số iôt tương ứng 137, 132. Phân tích hàm lượng các axit béo của dầu đậu nành và dầu lai có hàm lượng ba axit không no: oleic, linoleic, linolenic tương ứng là 25,14; 38,5; 25,32% và 26,1; 55,3; 4,4%. Hai dầu này có nhiều tính chất giống nhau trong lĩnh vực sơn và chất tạo màng bảo vệ. Dầu trầu có chỉ số xà phòng hoá, chỉ số iôt tương ứng là 195, 155. Đặc biệt dầu trầu có hàm lượng axit α -eleostearic rất cao (80,3%) đã được dùng để nâng cao các tính năng màng sơn điện di trên cơ sở polieste dầu đậu nành.

2. Tổng hợp được 4 polieste làm chất tạo màng sơn điện di anốt từ dầu thực vật Việt Nam. Trong đó đã khảo sát một cách hệ thống các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp polieste từ dầu đậu nành và rút ra được các điều kiện tối ưu: phản ứng ancol phân ở 230-240°C, thời gian \approx 140 phút, phản ứng este hoá ở 230 \pm 5°C, thời gian \approx 120 phút. Sản phẩm thu được có khối lượng phân tử 2000-5000 đvC và chỉ số axit \approx 70 phù hợp để làm chất tạo màng sơn điện di anốt. Các polieste tổng hợp từ hỗn hợp dầu đậu nành - dầu trầu, dầu lai, polieste dầu đậu nành biến tính với epoxi đều có các chỉ số kỹ thuật phù hợp cho tạo màng sơn điện di.

3. Đã khảo sát tính chất của dung dịch chất tạo màng, quá trình tạo màng và các yếu tố, chế độ công nghệ tối ưu cho hệ sơn điện di anốt trên cơ sở polieste dầu đậu nành Việt Nam:

a) Các thông số của bể sơn điện di: nồng độ chất tạo màng: 10-15%, độ pH: 8-8,2

b) Chế độ sơn điện di và chế độ đóng rắn màng:

- Điện áp : 50V, thời gian điện di: 3 phút, nhiệt độ đóng rắn màng: 160-180°C trong thời gian 60 phút.

- Trong các phụ gia được nghiên cứu, butylxenlozol là tốt nhất

- Trong trường hợp có chất màu, tỉ lệ chất màu/chất tạo màng phù hợp để đảm bảo khả năng chống ăn mòn cao đối với màu đỏ Fe₂O₃ và màu trắng TiO₂ tương ứng là 0,2-0,3/1 và 0,3/1 với các chế độ sơn điện di đã được nghiên cứu tối ưu.

4. Màng sơn điện di anốt từ polieste dầu đậu nành Việt Nam có tính năng cơ - lý và khả năng chống ăn mòn tốt. Màng sơn có độ bám dính điểm 1, độ bền uốn 1mm, độ bóng 92%, độ bền va đập 50kg.cm, độ bền mù

muối 23 chu kỳ. Tính năng cơ - lý của màng polieste dầu lai Việt Nam tương đương với sơn điện di anôt trên cơ sở dầu đậu nành. Thay thế 15% dầu trẩu Việt Nam đối với hệ sơn polieste dầu đậu nành tăng được độ bóng của màng lên 95%, độ bền mù muối 25 chu kỳ. Tổ hợp polieste từ dầu đậu nành được biến tính với nhựa epoxi thu được màng sơn có độ bền mù muối cao nhất (27 chu kỳ).

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ

1. Lê Văn Dung, Lê Trọng Thiếp, Đào Công Minh (2007), “Nghiên cứu tổng hợp nhựa alkyd tan trong nước trên cơ sở biến tính dầu lai Việt Nam dùng làm sơn điện di”, Tạp chí nghiên cứu khoa học kỹ thuật và công nghệ quân sự, số 18, trang 127-132.
2. Lê Văn Dung, Lê Trọng Thiếp, Đào Công Minh (2007), “Phân tích axit béo trong một số dầu thực vật Việt Nam bằng phương pháp sắc ký khí khối phổ”, Tạp chí nghiên cứu khoa học kỹ thuật và công nghệ quân sự, số 20, trang 114-120.
3. Lê Văn Dung, Lê Trọng Thiếp, Đào Công Minh (2007), “Nghiên cứu cơ chế và động học quá trình tạo màng sơn điện di anốt trên cơ sở polyeste biến tính dầu đậu tương Việt Nam”, Tuyển tập các công trình hội nghị khoa học và công nghệ hoá học hữu cơ toàn quốc lần thứ IV, Hà Nội, 10-2007, trang 597-602.
4. Lê Văn Dung, Lê Trọng Thiếp, Đào Công Minh (2007), “Nghiên cứu quá trình đóng rắn màng sơn điện di anốt trên cơ sở polyeste biến tính dầu đậu tương và dầu trẩu Việt Nam”, Tạp chí nghiên cứu khoa học kỹ thuật và công nghệ quân sự, số 21, trang 143-148.
5. Lê Văn Dung, Lê Trọng Thiếp, Đào Công Minh (2008), “Ảnh hưởng của phụ gia butylxenozol đến khả năng tạo màng và một số tính năng cơ lý của màng sơn điện di anốt trên cơ sở polyeste biến tính dầu đậu tương Việt Nam”, Tạp chí nghiên cứu khoa học kỹ thuật và công nghệ quân sự, số 24, trang 126-131.
6. Le Van Dung, Le Trong Thiep, Dao Cong Minh (2008), “Anti-corrosion mechanism of the paint based on copolymer polyester-epoxide synthesized from Vietnamese soya bean”, The Overseas Vietnamese Chemistry & Chemical Technology Conference, Paris 7-9/11/2008, p. 6-11.
7. Lê Văn Dung, Lê Trọng Thiếp, Đào Công Minh (2009), “Nghiên cứu tổng hợp sơn điện di anốt trên cơ sở polyeste biến tính bằng dầu trẩu và dầu đậu tương Việt Nam”, Tạp chí hoá học, T.47(2), trang 138-143.
8. Lê Văn Dung, Lê Trọng Thiếp, Đào Công Minh (2009), “Nghiên cứu khả năng chống ăn mòn của sơn điện di anốt trên cơ sở polyeste biến tính bằng dầu đậu tương Việt Nam”, Tạp chí hoá học, T.47(4A), trang 689-693.

