

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP SƠN ĐIỆN DI ANOT TRÊN CƠ SỞ POLYESTE BIẾN TÍNH BẰNG DẦU TRÁU VÀ DẦU ĐẬU TƯƠNG VIỆT NAM

Đến Tòa soạn 20-02-2008

LÊ VĂN DUNG¹, LÊ TRỌNG THIẾP², ĐÀO CÔNG MINH²

¹Học viện Quân y

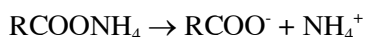
²Trung tâm Khoa học Kỹ thuật và Công nghệ Quân sự

ABSTRACT

The results of the synthesis of hydrosoluble polyester used for anodic electrodeposition coating from Viet Nam's tung and soybean oils are represented in this article. The oil fatty acids characteristic indexes were determined by gas chromatography method with the use of mass spectrophotometer as detector. The molecular weights of polyester were determined by gel permiation chromatography method. The formation process of polyester was studied by infrared spectrum. The changes in viscosity and conductivity of polyester solution in water with change in pH value were studied. The distribution of colloid particles size in solution of pH = 8.2 was determined.

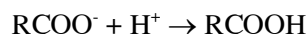
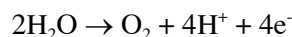
I - MỞ ĐẦU

Sơn điện di ra đời và lần đầu tiên được ứng dụng trên qui mô công nghiệp cho sơn ô tô của hãng ô tô Ford vào những năm 60 của thế kỷ XX. Ngay sau đó nó đã phát triển nhanh chóng có tính chất bước ngoặt trong công nghệ sơn phủ bảo vệ kim loại. Quá trình tạo màng sơn điện di dựa trên hiện tượng điện di, điện phân và điện kết tủa của chất tạo màng trong dung dịch nước lên bề mặt kim loại khi cho dòng điện một chiều chạy qua. Trong phương pháp sơn điện di anot, để tạo được hệ tan hay phân tán trong nước thường dùng các oligome có nhiều nhóm phân cực. Dạng thường dùng nhất là các nhựa có nhóm cacboxylat. Trong dung dịch, các nhựa này phân li tạo ra các macroanion:



Trong bể sơn, dưới tác dụng của điện trường, các macroanion chuyển dịch về điện cực anot. Trên anot xảy ra quá trình điện phân nước

và điện kết tủa chất tạo màng lên bề mặt kim loại:



Cơ chế của phương pháp sơn điện di đã được nghiên cứu [1, 2]. Đến nay có rất nhiều họ polyme đã được tổng hợp dùng làm sơn điện di như copolyme styren và anhydrit maleic este hoá bằng ancol [3], polyeste biến tính dầu đậu tương [4], asphalt-polystyren [5], epoxy acrylic [6], polyimit [7], nhựa epoxy [8], nhựa metacrylic epoxy [9]. Sơn điện di có nhiều ưu điểm nổi bật so với các phương pháp sơn khác như độ bám dính cao, độ chống ăn mòn tốt, màng sơn đồng đều, độ che phủ tốt (kể cả những góc khuất rất nhỏ) □ Chất tạo màng được phân tán trong dung môi nước nên giảm nguy cơ cháy nổ, ô nhiễm môi trường.

Ở Việt Nam, sơn điện di được nghiên cứu

chưa nhiều, trong khi nguồn nguyên liệu dầu thực vật trong nước rất phong phú. Đặc biệt những năm gần đây, việc trồng và chế biến các cây có dầu phát triển nhanh chóng kể cả số lượng giống, diện tích trồng và năng suất [10]. Hơn nữa, ngành công nghiệp sản xuất và lắp ráp ô tô phát triển tất yếu đòi hỏi sự đáp ứng của công nghệ sơn điện di. Vì vậy, việc nghiên cứu tổng hợp chất tạo màng sơn điện di trên cơ sở dầu thực vật trong nước là cần thiết.

II - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hoá chất, dụng cụ, thiết bị nghiên cứu

Dầu trầu Việt Nam (màu vàng đậm), dầu đậu tương Việt Nam (màu vàng nhạt), anhydrit phtalic (AP) >98% (Merck), Anhydrit maleic (AM) >98% (Merck), pentaerytrit (PEN) >98%

(Merck). Na₂CO₃ (Trung Quốc), NH₄OH 25% (Trung Quốc), khí trơ nitơ, dung dịch BF₃ 12% trong metanol (Merck), các axit (Aldrich): axit pentadecanoic, axit panmitic, axit stearic, axit oleic, axit linoleic, axit linolenic, axit α-eleostearic, bình phản ứng ba cổ 1 lít, sinh hàn, máy khuấy, máy đo pH HI 8424-Hanna, máy đo độ dẫn điện CONSORT C831, mao quản đo độ nhớt, máy ghi phổ hồng ngoại Nicolet 6700 FT-IR Spectrometer, thiết bị sắc ký GPC for class (SHIMADZU), thiết bị phân tích kích thước hạt LS Particle Sizde Analyzer 3.00.40, máy sắc ký khí khối phổ 5989BMS.

Các chỉ số axit, chỉ số xà phòng hoá, chỉ số iot của dầu trầu và dầu đậu tương Việt Nam được xác định theo các tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 2639-1993, TCVN 2633-1993, TCVN 2634-1993 thu được kết quả trong bảng 1.

Bảng 1: Kết quả xác định các chỉ số của dầu thực vật

Loại dầu	Chỉ số axit, mgKOH/g	Chỉ số xà phòng hoá, mgKOH/g	Chỉ số iot
Đậu tương	4,75	187	135
Trầu	13,12	195	156

Axit trong dầu thực vật được phân tích bằng phương pháp sắc ký khí khối phổ. Chuyển các axit trong dầu về dạng dẫn xuất metyleste có nhiệt độ sôi thấp để phù hợp với phương pháp sắc ký khí. Trong dầu thực vật không có axit pentadecanoic nên chọn axit này làm chất chuẩn nội, qui điện tích pic của chất chuẩn nội là 100%. Tỷ lệ diện tích pic bằng tỷ lệ với lượng chất ra khỏi cột sắc ký nên ta có công thức:

$$\frac{A_0}{A_x} = \frac{C_0}{C_x} \Rightarrow C_x = \frac{C_0}{A_0} \times A_x$$

Trong đó: A₀, A_x, C₀, C_x tương ứng là diện tích pic và nồng độ của chất X trong mẫu chuẩn và mẫu phân tích.

%Axit béo X trong dầu =

$$(C_x \text{ trong mẫu}) / (\sum C_{\text{axit trong dầu}}) \times 100\%$$

Chuẩn bị mẫu chuẩn và mẫu phân tích theo [11]. Chế độ chạy sắc ký khí: lượng mẫu bơm vào cột, 1 μl; cột trung tính HP5M3; pha động, khí heli; tốc độ dòng, 1 ml/phút. Kết quả phân

tích dầu trầu và dầu đậu tương được biểu thị trong bảng 2.

Thành phần chính của dầu trầu là axit hữu cơ α-eleostearic có ba liên kết đôi liên hợp nên có khả năng phản ứng cao, dễ tham gia phản ứng Diels-Alder và dễ phản ứng trùng hợp nhiệt nên dễ bị gel hoá sản phẩm khi tiến hành phản ứng ở nhiệt độ cao. Thành phần chính của dầu đậu tương là axit linolenic có ba nối đôi không liên hợp nên ít bị gel hoá sản phẩm kể cả khi tiến hành phản ứng ở nhiệt độ cao. Việc phối trộn dầu trầu với dầu đậu tương theo một tỷ lệ phù hợp sẽ hạn chế gel hoá sản phẩm và tăng tính chất của màng sơn.

Tổng hợp chất tạo màng

Qua trình tổng hợp chất tạo màng được thực hiện bằng phương pháp ancol phân dầu thực vật bằng PEN. Este hoá sản phẩm ancol phân bằng hỗn hợp AP và AM. Cho vào bình cầu ba cổ dầu đậu tương, dầu trầu, PEN, lắp sinh hàn và thổi khí trơ nitơ vào bình phản ứng, nâng nhiệt độ

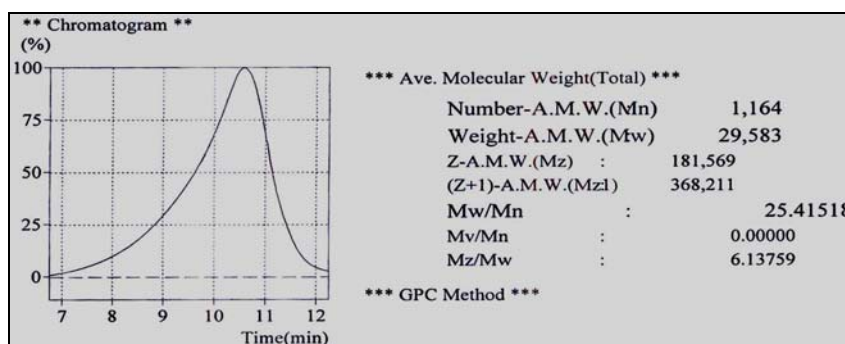
lên 180°C. Thêm tiếp xúc tác Na₂CO₃ sau đó nâng nhiệt độ lên 240±5°C. Duy trì nhiệt độ này đến khi hỗn hợp phản ứng tan trong cồn theo tỉ lệ 1 gam sản phẩm trong 10 ml cồn. Trong quá trình này xảy ra phản ứng ancol phân của dầu thực vật bằng pentaerytrit. Sản phẩm của phản ứng alcol phân chứa nhiều nhóm chức hydroxyl

nên tan tốt trong cồn.

Thêm tiếp 30 gam AM và 100 gam AP giữ nhiệt độ 240±5°C đến khi chỉ số axit của nhựa đạt 70±3 mgKOH/gam. Lấy mẫu polyeste xác định khối lượng phân tử bằng phương pháp sắc ký GPC và ghi phổ hồng ngoại thu được kết quả hình 1 và 2.

Bảng 2: Kết quả phân tích axit béo trong dầu thực vật

Axit	Mẫu chuẩn			Dầu Trầu				Dầu đậu tương			
	C, mg/ml	Tỉ lệ diện tích pic	Thời gian lưu, phút	Thời gian lưu, phút	Tỉ lệ diện tích pic	C, mg/ml	%axit	Thời gian lưu, phút	Tỉ lệ diện tích pic	C, mg/ml	%axit
Pentadecanoic	0,80	100	18,23	18,19	100	0,80	-	18,27	100	0,80	-
Panmitic	0,50	58,60	19,86	19,89	25,68	0,1219	4,2	-	-	-	-
Panmitoleic	0,15	15,61	21,13	-	-	-	-	-	-	-	-
Stearic	0,70	65,26	23,97	23,96	4,28	0,046	0,9	24,03	69,92	0,75	15,0
Oleic	2,00	188,0	25,48	25,45	25,88	0,382	7,3	25,41	115,6	1,23	24,6
Linoleic	0,35	33,16	26,89	26,92	20,59	0,217	4,2	26,97	45,99	0,48	9,6
Linolenic	0,50	47,72	28,53	28,54	15,18	0,159	3,1	28,42	242,4	2,54	50,8
α-eleostearic	0,80	76,37	31,46	31,55	397,6	4,165	80,3	-	-	-	-



Hình 1: Sắc đồ GPC của polyeste

Từ sắc đồ GPC thấy khối lượng phân tử trung bình khối của nhựa $M_w = 29,6 \cdot 10^3$ đvC, độ đa phân tán $M_w/M_n = 25,4$. Trên phổ hồng ngoại của polyeste thấy các vạch phổ đặc trưng $\nu(3478 \text{ cm}^{-1})$, nhóm OH của alcol và cacboxylic dạng đime; $\nu(3008 \text{ cm}^{-1})$, nhóm $=\text{C}-\text{H}$ của gốc axit không no trong dầu và trong AM; $\nu(2925$

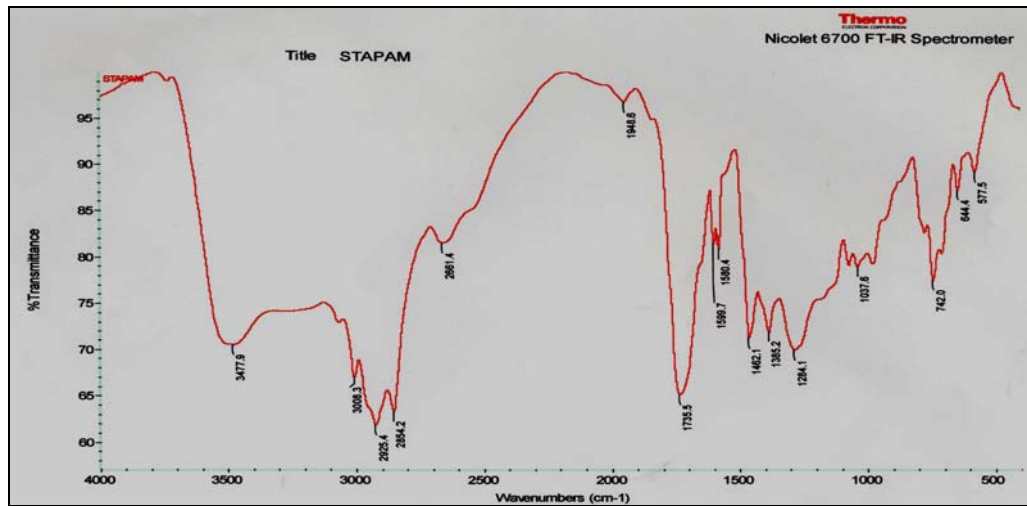
$\text{cm}^{-1})$, dao động bất đối xứng của nhóm CH_2 trong gốc axit béo; $\nu(2854 \text{ cm}^{-1})$, dao động của nhóm CH_2 của ankan trong gốc axit và CH_2OH trong phân tử glixerin và pentaerytrit chưa phản ứng este hoá; $\nu(1735 \text{ cm}^{-1})$, dao động của nhóm $\text{C}=\text{O}$; $\nu(742 \text{ cm}^{-1})$, nhóm $\text{C}-\text{(CH}_2)_n-\text{C}$ khi $n \geq 4$ trong gốc axit béo và của nhân thơm của AP. Từ

phổ hồng ngoại và khối lượng phân tử của sản phẩm thấy rằng đã xảy ra phản ứng este hoá giữa sản phẩm của phản ứng ancol phân với AP và AM.

Trong cùng điều kiện phản ứng, thời gian phản ứng và chỉ số axit của sản phẩm khi kết thúc phản ứng với tài liệu [12] nếu chỉ dùng AP làm tác nhân phản ứng este hoá dầu lai (dầu lai có hàm lượng nối đôi không liên hợp ít hơn rất nhiều so với dầu trầu) thì khối lượng phân tử chỉ đạt đến khoảng 2000 đvC, trong khi dùng hỗn hợp AP và AM làm tác nhân este hoá hỗn hợp dầu trầu và dầu đậu tương thì khối lượng phân tử đạt đến khoảng 29000 đvC điều đó chứng tỏ đã

xảy ra phản ứng Diels-Alder giữa AM với gốc axit béo của dầu thực vật, đặc biệt là gốc axit béo trong dầu trầu. Mặt khác dầu trầu có khả năng tự trùng hợp theo phản ứng Diels-Alder. Các phản ứng này làm tăng nhanh khối lượng phân tử của polyeste.

Phản ứng không hoàn toàn giữa sản phẩm của phản ứng ancol phân và anhydrit của axit hai chức tạo ra polyeste có các nhóm cacboxylic và nhóm hydroxyl tự do trên mạch, các nhóm chức này sẽ làm cho polyme có thể tan trong nước sau khi được trung hoà bằng bazơ. Dung dịch polyme trong nước được sử dụng làm sơn điện di anot.



Hình 2: Phổ hồng ngoại của polyeste

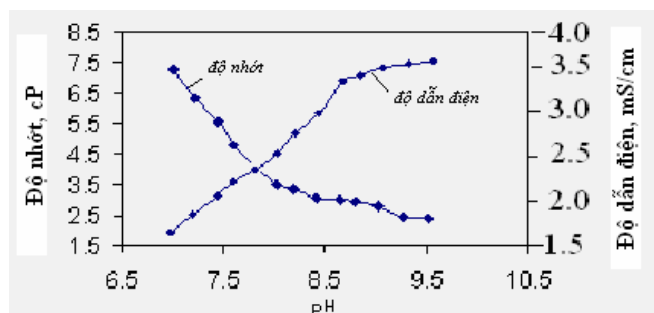
Khảo sát một số tính chất của dung dịch keo polyeste trong dung môi nước

Việc khảo sát cấu trúc và kích thước hạt keo, pH, độ nhớt, độ dẫn điện của dung dịch chất tạo màng sơn điện di rất quan trọng, chúng liên quan đến điện áp sơn, độ ổn định của dung dịch chất tạo màng, độ dày màng, các tính năng cơ lý của màng và khả năng chống ăn mòn của màng sơn. Polyeste tổng hợp được ở trên trung hoà bằng dung dịch NH_4OH . Nồng độ của polyeste trong dung dịch là 10%. Kết quả khảo sát về biến đổi độ nhớt, độ dẫn điện của dung dịch theo pH được biểu thị trong hình 3.

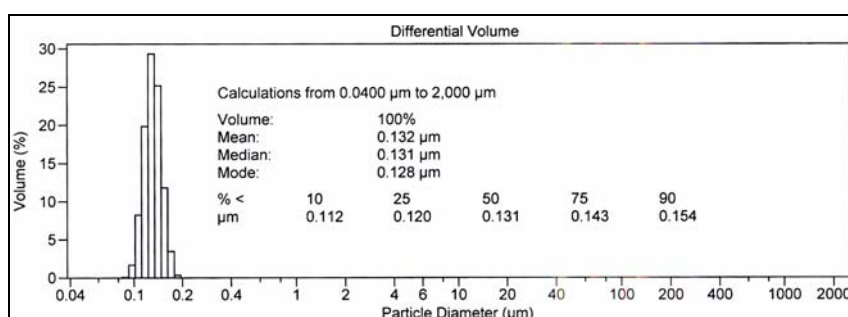
Trên hình 3 cho thấy độ dẫn điện của dung dịch tăng lên khi tăng dần độ pH của dung dịch.

Điều đó có thể lí giải là do lượng nhóm cacboxylic trong polyeste bị trung hoà tạo ra các nhóm cacboxylat và ion amoni phân tử mang điện trong dung dịch tăng dần. Tuy nhiên, khi dung dịch có $\text{pH} > 8,8$ thì việc thêm chất điện li yếu NH_4OH vào dung dịch chỉ làm tăng chậm độ dẫn điện. Nguyên nhân là do số nhóm cacboxylic đã được trung hoà gần như hoàn toàn nên các trung tâm mang điện trên mạch polyme không tăng. Vì vậy, độ nhớt của dung dịch giảm nhanh ở $\text{pH} < 8,5$ và giảm chậm hơn ở $\text{pH} > 8,5$.

Theo [4], đối với hệ sơn điện di anot tổng hợp bằng phương pháp trên thì điều kiện tạo màng thuận lợi nhất ở $\text{pH} \approx 8,2$. Khảo sát phân bố kích thước hạt keo trong dung dịch chất tạo màng ở $\text{pH} \approx 8,2$ thu được kết quả trong hình 4.



Hình 3: Biến thiên độ nhớt, độ dẫn điện của dung dịch theo pH



Hình 4: Phân bố kích thước hạt keo trong dung dịch polyeste ở pH = 8,2

Trên hình 4 cho thấy sự phân bố kích thước hạt trong dải rất nhỏ, từ khoảng 0,100 μm đến 0,200 μm , với khoảng 80% từ 0,112 μm đến 0,154 μm . Kích thước các hạt keo phân bố đồng đều sẽ tránh được hiện tượng kết tủa cục bộ khi sơn, đồng thời làm cho màng sơn đồng đều, tăng độ bóng và khả năng chống ăn mòn. Dung dịch polyme thu được có các tính chất đáp ứng yêu cầu cho việc nghiên cứu quá trình sơn điện di anot.

III - KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu thành phần các axit béo trong dầu trẩu và dầu đậu tương Việt Nam thu được kết quả thành phần chính của dầu trẩu là axit α -eleostearic (80%), thành phần chính của dầu đậu tương là axit linolenic (51%). Nghiên cứu quá trình tổng hợp nhựa polyeste biến tính dầu đậu tương và dầu trẩu Việt Nam bằng phương pháp ancol phân sau đó este hoá sản phẩm ancol phân bằng hỗn hợp AP và AM. Xác định khối lượng phân tử của sản phẩm thu được bằng sắc ký

GPC với kết quả $M_w \approx 29.000$ đvC. Khảo sát phổ hồng ngoại của sản phẩm đã chứng minh các vạch phổ đặc trưng của sản phẩm. Trong quá trình tổng hợp xảy ra các phản ứng este hoá, phản ứng Diels-Alder, phản ứng trùng hợp dầu. Khảo sát sự biến đổi độ nhớt, độ dẫn điện của dung dịch polyeste trong nước theo pH thấy khi tăng dần pH thì độ nhớt giảm và độ dẫn điện tăng. Khảo sát sự phân bố kích thước hạt keo thu được kích thước hạt đồng đều khoảng từ 0,112 μm đến 0,154 μm . Từ những tính chất của dung dịch nhựa polyeste trong nước có thể nghiên cứu tiếp quá trình tạo màng sơn điện di anot.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Percy E. Pierce, Zlata Kovac, Clark Higginbotham. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., Vol. 17 (4), 317 - 322 (1978).
2. Vesna B. Miskovic-Stankovic. J. Serb. Chem. Soc, Vol. 67(5), 305 - 324 (2002).
3. George E. F. Brewer. Electrodeposition for

- Coatings, ACS, Washington, D. C (1973).
4. Lê Văn Dung, Lê Trọng Thiếp, Đào Công Minh. Tuyển tập các công trình khoa học-Hội nghị Hoá học Hữu cơ toàn quốc (2007).
 5. V. Rojas, L. Raverde, R. Correa. J. Appl. Polym. Sci., Vol. 74, 1078 - 1092 (1999).
 6. Yang-Bea Kim, Hyun Kyoung Kim, Jin-Who Hong. Surf. Coat. Technol., Vol 153, 284 - 289 (2002).
 7. Chin-Ping Yang, Yahn-Haur Chen. Die Angewante Makromolekulare Chemie, Vol. 160, 91 - 106 (1988).
 8. Chin-Ping Yang, Chin-Yang Ting. J. Appl. Polym. Sci., Vol. 49, 1019 - 1029 (1993).
 9. Y. B. Kim, H. K. Kim, J. W. Hong. J. Appl. Polym. Sci., Vol. 102, 5566 - 5570 (2006).
 10. Phan Liều. Tuyển tập Công trình khoa học nghiên cứu phát triển cây có dầu và dầu thực vật Việt Nam, Nxb. Nông nghiệp, Tp. Hồ Chí Minh (2005).
 11. AOAC Official Method 969.33.
 12. Lê Văn Dung, Lê Trọng Thiếp, Đào Công Minh. Tạp chí Nghiên cứu Khoa học và Công nghệ quân sự, số 18, 127 - 132 (2007).