



Original Article

Modification of Alkyd with Epoxy and its Application for Paint Part 1: Epoxy Alkyd Ester Manufacturing and some Properties of Paint made from this Ester

Nguyen Trung Thanh*

*Institute of Technology, General Department of National Defence Industry, 3 Cau Vong,
Duc Thang, Bac Tu Liem, Hanoi, Vietnam*

Received 07 November 2019

Revised 03 December 2019; Accepted 11 December 2019

Abstract: The article introduces the modification of alkyd resin by epoxy resin to make epoxy alkyd ester. The study investigated the effects of reflux xylene content, the proportion of the constituents participating in the esterification reaction on the reaction processing and acidity index of the product. The infrared (IR) spectroscopy results confirmed the formation of ester bonds after the reaction. The paper also studied the mechanical properties of paint film based on the synthesized ester epoxy alkyd and compared them with the alkyd paint, the results showed that impact resistance and hardness of the study sample were higher than those of the alkyd paint sample. In addition, investigation, comparison of thermal stability of alkyd paint and epoxy alkyd paint film were also mentioned.

Keywords: Epoxy alkyd esters, mechanical properties, thermal endurance, drying time.

*Corresponding author.

Email address: nguyentrungthanhk42@gmail.com

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4971>



Biến tính nhựa alkyd bằng nhựa epoxy và ứng dụng làm sơn Phần 1: Chế tạo este epoxy alkyd và khảo sát một số tính chất của sơn từ este này

Nguyễn Trung Thành*

*Viện Công nghệ, Tổng cục Công nghiệp Quốc phòng, 3 Cầu Vòng, Đức Thắng, Bắc Từ Liêm,
Hà Nội, Việt Nam*

Nhận ngày 07 tháng 11 năm 2019

Chỉnh sửa ngày 03 tháng 12 năm 2019; Chấp nhận đăng ngày 11 tháng 12 năm 2019

Tóm tắt: Bài báo đề cập đến quá trình chế tạo nhựa este epoxy alkyd bằng cách biến tính nhựa alkyd với nhựa epoxy. Nghiên cứu đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng xylen hồi lưu, tỷ lệ của các cấu tử tham gia phản ứng este hóa đến quá trình phản ứng và chỉ số axit của sản phẩm. Kết quả chụp phổ hồng ngoại (IR) đã khẳng định sự hình thành các liên kết este sau quá trình phản ứng biến tính nhựa alkyd bằng nhựa epoxy. Bài báo đã nghiên cứu tính chất cơ lý của màng sơn trên cơ sở nhựa este epoxy alkyd tổng hợp được và so sánh đối chứng với mẫu sơn alkyd, kết quả cho thấy độ cứng của mẫu sơn nghiên cứu cao hơn giá trị này của mẫu sơn alkyd đối chứng. Bên cạnh đó, khảo sát so sánh bền nhiệt của màng sơn alkyd và màng sơn este epoxy alkyd cũng được đề cập.

Từ khóa: Este epoxy alkyd, tính chất cơ lý, độ bền nhiệt, thời gian khô.

1. Mở đầu

Nhựa alkyd là nhựa được dùng phổ biến trong ngành sơn do sản phẩm tạo ra có tính mềm dẻo, bám dính cao, bền uốn tốt, giá thành thấp, nhựa có khả năng tương hợp tốt với nhiều loại bột màu và nhựa khác. Ngoài ra, nhựa alkyd còn có thể biến tính được với nhựa thiên nhiên và tổ hợp với các nhựa khác để sản xuất các loại sơn. Tuy nhiên, nhựa alkyd có nhược điểm là độ cứng thấp, kém bền hóa chất,... [1-3]. Nhiều tác giả đã nghiên cứu biến tính nhựa alkyd với nhựa melamin, với nhựa styren, nhựa phenolic, với

dầu cao su... nhằm cải thiện độ đàn cứng, khả năng chịu hóa chất,... của màng sơn [3-5]. Tác giả Lê Duy Toàn [6] đã nghiên cứu biến tính nhựa epoxy với nhựa alkyd để chế tạo sơn, tuy nhiên, đây chỉ là phương pháp phối trộn 02 loại nhựa với nhau nhằm cải thiện tính chất của nhựa alkyd. Tác giả I. R. Jack và cộng sự [7] đã nghiên cứu biến tính nhựa alkyd với nhựa epoxy. Phản ứng tiến hành ở nhiệt độ 55°C, tốc độ khuấy 500 vòng/phút, thời gian 24 giờ để epoxy hóa dầu thực vật, sau đó, tổng hợp este epoxy alkyd từ dầu thực đã được epoxy hóa. Quá trình này được tiến hành ở nhiệt độ 250°C, tốc độ khuấy 800

*Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: nguyentrongthanhk42@gmail.com

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4971>

vòng/phút. Este epoxy alkyd thu được có chỉ số axit cao 13,01 mgKOH/g. Tác giả Anh Yu và cộng sự [8] đã nghiên cứu biến tính nhựa alkyd với nhựa epoxy ở nhiệt độ 160- 180°C, thời gian 5-7 giờ, sản phẩm của phản ứng thu được có chỉ số axit rất cao (khoảng 40 mgKOH/g). Nghiên cứu này đề cập đến việc este hóa nhựa alkyd bằng nhựa epoxy nhằm thu được sản phẩm este epoxy alkyd. Phản ứng được tiến hành ở nhiệt độ (160±2)°C, trong khoảng thời gian 4-5 giờ, sản phẩm thu được có chỉ số axit thấp (khoảng 2,5 mgKOH/g). Este này kết hợp được ưu điểm: bám dính cao lên nhiều loại vật liệu, bền hóa chất,... của nhựa epoxy và độ mềm dẻo, khả năng khâu mạch nhờ oxy không khí,... của nhựa alkyd [9,10]. Este epoxy alkyd có thể đóng rắn theo 3 phương pháp: đóng rắn bằng amin ở nhiệt độ thường; đóng rắn bằng hợp chất có chứa nhóm NCO; tự đan khâu mạch nhờ oxy không khí [10-12]. Thông qua chụp phổ hồng ngoại có thể khẳng định được kết quả của quá trình este hóa để tổng hợp este epoxy alkyd. Nghiên cứu cũng khảo sát, ứng dụng este epoxy alkyd tổng hợp được để chế tạo sơn một cấu tử khâu mạch nhờ oxy không khí. Qua việc khảo sát tính chất cơ lý, độ cứng, độ bền nhiệt để đánh giá tính ưu việt của màng sơn chế tạo từ nhựa este epoxy alkyd tổng hợp được so với với màng sơn chế tạo từ nhựa alkyd.

2. Thực nghiệm

2.1. Nguyên liệu và hóa chất

- Nhựa alkyd GP-019 (Nga) có chỉ tiêu kỹ thuật:

- + Hàm lượng chất không bay hơi: (62±2)%
- + Chỉ số axit: 45- 60 mg KOH/g
- + Chỉ số xà phòng: 300 mg KOH/g
- + Độ béo: 58,3%

- Nhựa epoxy E-40 (Nga) có chỉ tiêu kỹ thuật:

- + Hàm lượng chất không bay hơi: > 94%
- + Hàm lượng nhóm epoxy: (13-15)%
- + Khối lượng phân tử: 930- 1.000 g/mol

- Chất hóa dẻo Dioctyl phthalat (DOP), xylen, white spirit, bentonit, chất làm khô coban, than đen N330: công nghiệp (Trung Quốc).

- CaCO₃: Cỡ hạt 10- 15µm, thành phần CaCO₃ ≥ 98 % là sản phẩm thương mại của công ty Hóa chất Minh Đức.

2.2. Chế tạo mẫu

2.2.1. Chế tạo este epoxy alkyd

- Nạp dung dịch nhựa alkyd và nhựa epoxy, xylen theo đơn nghiên cứu vào bình phản ứng, khuấy và nâng nhiệt độ lên (160±2)°C, duy trì ở nhiệt độ này trong 4-5 giờ kết hợp khuấy nhẹ 20-30 vòng/phút.

- Trong thời gian duy trì phản ứng cần theo dõi các thông số của phản ứng (nhiệt độ, thời gian, tốc độ khuấy).

- Khi chỉ số axit 2,5 mgKOH/g tiến hành dừng phản ứng, làm nguội sản phẩm và cho vào bình thủy tinh có nút kín để bảo quản.

- Tiến hành gạn lắng phần kết tủa màu trắng (Pentaerytrytol tách ra từ nhựa alkyd) dưới đáy bình sau đó lọc dung dịch nhựa este epoxy alkyd qua vải lọc 2 lớp.

- Kiểm tra chỉ số axit của nhựa este theo quy trình, sản phẩm este tổng hợp có chỉ số axit khoảng 2,5 mgKOH/g.

- Kiểm tra hàm lượng chất không bay hơi của dung dịch nhựa este epoxy alkyd. Dung dịch nhựa este epoxy alkyd đạt hàm lượng chất không bay hơi khoảng 60%.

- Đóng gói bảo quản sản phẩm.

2.2.2. Chế tạo sơn

- Chế tạo sơn từ nhựa alkyd GP-019

Bảng 1. Thành phần đơn chế tạo sơn alkyd

| TT | Nguyên liệu | Tỷ lệ (% khối lượng) |
|----|--------------------|----------------------|
| 1 | Nhựa alkyd GP-019 | 40 |
| 2 | DOP | 5 |
| 3 | CaCO ₃ | 30 |
| 4 | Bentonit | 1 |
| 5 | Chất làm khô coban | 2 |
| 6 | Than đen N330 | 3 |
| 7 | Xylen | 4 |
| 8 | White spirit | 15 |

- Chuẩn bị và định lượng nguyên liệu theo đơn nghiên cứu.

- Công đoạn muối ủ: cho nhựa alkyd và 90% lượng dung môi white spirit vào khuấy đều, sau đó, cho hết lượng bột màu, phụ gia,... khuấy ở tốc độ 20-40 vòng/phút trong 01 giờ. Muối ủ hỗn hợp trong 24 giờ.

- Công đoạn nghiền mịn: tiến hành nghiền ở tốc độ 1.300-1.500 vòng/phút, đến khi độ mịn $\leq 25 \mu\text{m}$.

- Công đoạn pha chính: bổ sung dung môi white spirit, khuấy đều trong 02 giờ. Lấy mẫu sơn đi kiểm tra.

- Công đoạn lọc - đóng hộp - bảo quản: sử dụng lưới 100 lỗ/ mm^2 để loại hết các hạt thô hoặc bụi bẩn ở trong sơn, sau đó, chuyển sang đóng hộp.

- Chế tạo sơn từ nhựa este epoxy alkyd

Bảng 2. Thành phần đơn chế tạo sơn este epoxy alkyd

| TT | Nguyên liệu | Tỷ lệ (% khối lượng) |
|----|----------------------|-------------------------|
| 1 | Nhựa epoxy alkyd hóa | 40 |
| 2 | DOP | 5 |
| 3 | CaCO_3 | 30 |
| 4 | Bentonit | 1 |
| 5 | Chất làm khô coban | 1 |
| 6 | Than đen N330 | 3 |
| 7 | Xylen | 5 |
| 8 | White spirit | 15 |

- Chuẩn bị và định lượng nguyên liệu theo đơn nghiên cứu.

- Công đoạn muối ủ: cho nhựa este epoxy alkyd và 90% lượng dung môi white spirit vào khuấy đều, sau đó, cho hết lượng bột màu, phụ gia,... khuấy ở tốc độ 20- 40 vòng/ phút trong 01 giờ. Muối ủ hỗn hợp trong 24 giờ.

- Công đoạn nghiền mịn: tiến hành nghiền ở tốc độ 1.300-1.500 vòng/ phút, đến khi độ mịn $\leq 25 \mu\text{m}$.

- Công đoạn pha chính: bổ sung dung môi white spirit, khuấy đều trong 02 giờ. Lấy mẫu sơn đi kiểm tra.

- Công đoạn lọc - đóng hộp - bảo quản: sử dụng lưới 100 lỗ/ mm^2 để loại hết các hạt thô hoặc bụi bẩn ở trong sơn, sau đó, chuyển sang đóng hộp.

2.3. Phương pháp thử nghiệm đánh giá

- Chụp phổ hồng ngoại (FT-IR) trên thiết bị biến đổi chuỗi Fourier FTIR-8700 (Nhật Bản) tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới- Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Độ bền nhiệt: phân tích nhiệt khối lượng (TGA) được thực hiện trên thiết bị NETZSCH TG 209F1 LIBRA tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới- Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Điều kiện đo trong khí nitơ với tốc độ nâng nhiệt $10^\circ\text{C}/\text{phút}$ từ nhiệt độ phòng đến 600°C .

- Sơn sau khi được chế tạo sẽ được gia công mẫu (theo tiêu chuẩn TCVN 2090:2007) trên các tấm mẫu theo tiêu chuẩn TCVN 5670: 2007.

- Thời gian khô của màng sơn được xác định theo tiêu chuẩn TCVN 2096:2015. Độ bám dính của màng sơn được xác định theo tiêu chuẩn TCVN 2097:2007. Độ cứng của màng sơn được xác định theo tiêu chuẩn TCVN 2098:2007. Độ bền uốn được xác định theo tiêu chuẩn TCVN 2099:2007. Độ bền va đập của màng sơn được xác định theo tiêu chuẩn TCVN 2100:2007 tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới- Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Xác định chỉ số axit theo tiêu chuẩn TCVN 6127: 2010.

+ Cân khoảng 1-2g mẫu nhựa este epoxy alkyd đưa vào bình chuẩn độ và pha loãng bằng 40 -50ml xylen, sau đó, đun nhẹ hoặc ngâm trong nước nóng và lắc để hoà tan hoàn toàn mẫu.

+ Thêm vào 2 -3 giọt Phenolphthalein và tiến hành chuẩn độ bằng dung dịch KOH 0,1N Khi mẫu chuyển từ không màu sang hồng nhạt bền trong 30 giây thì dừng chuẩn và ghi lại số ml KOH đã dùng.

Chỉ số axit được tính như sau:

$$\text{Chỉ số axit} = \left[\frac{V \times N \times 56,1}{m} \right]$$

Trong đó:

V - Số ml dung dịch KOH sử dụng

N - Nồng độ dung dịch chuẩn KOH

m - Khối lượng mẫu (tính bằng gam)

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Nghiên cứu biến tính nhựa alkyd bằng nhựa epoxy

Phản ứng biến tính nhựa alkyd bằng nhựa epoxy được tiến hành ở nhiệt độ $(160 \pm 2)^\circ\text{C}$, trong thời gian 4-5 giờ. Bản chất quá trình này là phản ứng este hóa giữa nhóm cacboxyl của nhựa alkyd với nhóm oxiran của nhựa epoxy, có thể nói cách khác, đây là quá trình tổng hợp nhựa este epoxy alkyd. Hai yếu tố quan trọng ảnh hưởng tới chỉ tiêu kỹ thuật của sản phẩm là lượng dung môi xylene hồi lưu và tỷ lệ cấu tử phản ứng sẽ được đề cập dưới đây.

3.1.1. Ảnh hưởng hàm lượng dung môi xylene hồi lưu tới phản ứng biến tính nhựa alkyd bằng nhựa epoxy

Trong quá trình tổng hợp nhựa este epoxy alkyd, dung môi có vai trò quan trọng trong sự chuyển hóa nhóm chức và hiệu suất phản ứng. Tiến hành khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng dung môi xylene hồi lưu tới chỉ số quan trọng nhất thể hiện sự chuyển hóa của quá trình phản ứng là chỉ số axit. Phản ứng biến tính nhựa alkyd với nhựa epoxy được thực hiện ở nhiệt độ $(160 \pm 2)^\circ\text{C}$, trong thời gian 4-5 giờ. Chỉ số axit của nhựa este epoxy alkyd phụ thuộc vào lượng dung môi hồi lưu được thể hiện trong Bảng 3.

Bảng 3. Ảnh hưởng của lượng dung môi xylene hồi lưu đến chỉ số axit của nhựa este epoxy alkyd

| Tỷ lệ cấu tử tham gia phản ứng, % khối lượng | | Lượng xylene hồi lưu (% tính theo tổng lượng nhựa alkyd và nhựa epoxy) | Chỉ số axit (mgKOH/g) |
|--|-------|--|-----------------------|
| Alkyd | Epoxy | | |
| 70 | 30 | 10 | 2,4 |
| 70 | 30 | 8 | 2,7 |
| 70 | 30 | 6 | 3,2 |
| 70 | 30 | 4 | 3,9 |
| 70 | 30 | 2 | Gel hóa |

Qua kết quả khảo sát ở trên Bảng 3 cho thấy, khi tăng hàm lượng xylene thì chỉ số axit giảm. Ngược lại, khi giảm hàm lượng xylene quá thấp, phản ứng xảy ra chậm và có hiện tượng gel hóa do nhựa alkyd tự trùng hợp. Nhựa este epoxy alkyd có chỉ số axit cao nghĩa là hàm lượng nhóm -COOH cao, điều này dễ dẫn đến khả năng tiếp tục xảy ra phản ứng mở vòng oxiran khi bảo quản, dẫn đến sự thay đổi chất lượng của nhựa este epoxy alkyd đã tổng hợp. Bên cạnh đó, nếu tỷ lệ xylene hồi lưu cao sẽ tiêu tốn thêm năng lượng của quá trình tổng hợp do lượng dung môi nhiều hơn, cần nhiều nhiệt lượng để duy trì nhiệt độ của phản ứng hơn. Như vậy, hàm lượng xylene hồi lưu khoảng 8-10% của tổng lượng nhựa alkyd và nhựa epoxy là phù hợp.

3.1.2. Ảnh hưởng của tỷ lệ các cấu tử tới phản ứng biến tính nhựa alkyd bằng nhựa epoxy

Căn cứ vào kết quả thu được ở phần trên, lượng dung môi xylene hồi lưu đã lựa chọn là 10%

tính theo tổng lượng nhựa alkyd và nhựa epoxy đưa vào phản ứng, tiến hành khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ các cấu tử tới chỉ số axit este epoxy alkyd.

Bảng 4. Ảnh hưởng của tỷ lệ cấu tử tham gia phản ứng đến chỉ số axit của este epoxy alkyd

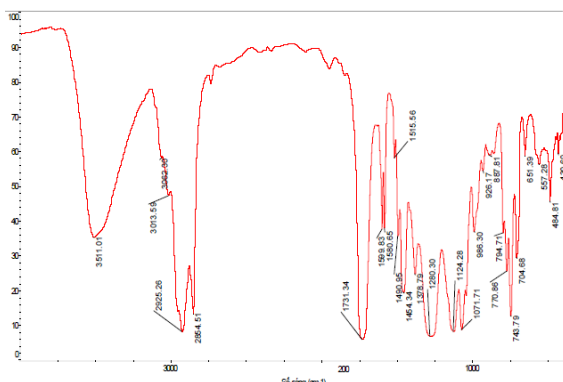
| Tên mẫu | Tỷ lệ cấu tử tham gia phản ứng, % khối lượng | | Chỉ số axit (mgKOH/g) |
|---------|--|-------|-----------------------|
| | Alkyd | Epoxy | |
| M1 | 66 | 34 | Gel hóa |
| M2 | 68 | 32 | 2,2 |
| M3 | 70 | 30 | 2,4 |
| M4 | 72 | 28 | 3,5 |
| M5 | 75 | 25 | 6,7 |
| M6 | 78 | 22 | 12,7 |

Kết quả ở Bảng 4 cho thấy, khi tỷ lệ khối lượng epoxy tăng dần chỉ số axit của sản phẩm

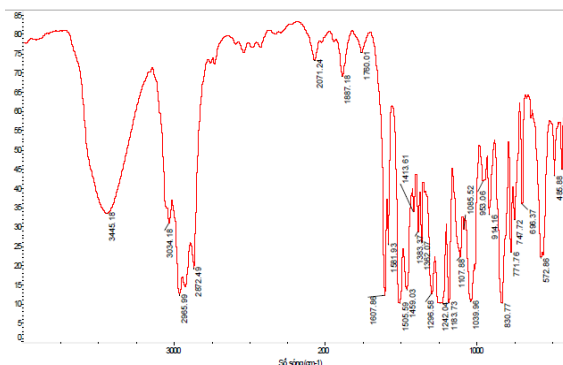
có xu hướng giảm nhanh do nhóm oxiran của nhựa epoxy phản ứng với nhóm cacboxyl của nhựa alkyd. Tuy nhiên, nếu tiếp tục tăng tỷ lệ nhựa epoxy thì sẽ xảy ra hiện tượng gel hóa. Điều này có thể được giải thích là do quá trình phản ứng được tiến hành ở nhiệt độ cao (160 ± 2) $^{\circ}\text{C}$, nhựa epoxy dư dễ dàng phản ứng với anhydrit phtalic trong nhựa alkyd gây ra hiện tượng keo hóa cục bộ.

3.1.3. Kết quả chụp phổ hồng ngoại (IR) các mẫu este epoxy alkyd đã tổng hợp

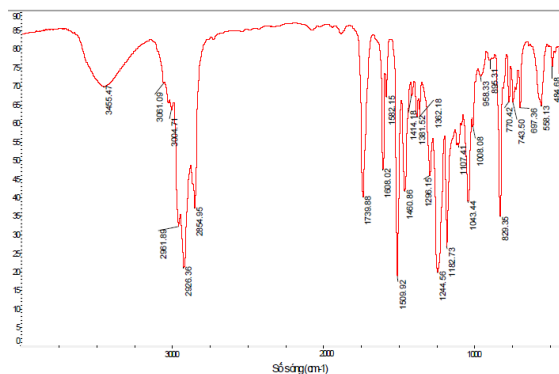
Tiến hành chụp phổ hồng ngoại (IR) mẫu M3 đã tổng hợp được ở trên và các mẫu nhựa alkyd và nhựa epoxy. Kết quả chụp phổ hồng ngoại được thực hiện trên thiết bị biến đổi chuỗi Fourier FTIR-8700 (Nhật Bản) tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới-Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.



Hình 1a. Phổ IR của mẫu nhựa alkyd.



Hình 1b. Phổ IR của mẫu nhựa epoxy.



Hình 1c. Phổ IR của mẫu nhựa este epoxy alkyd.

Bảng 5. Kết quả các dao động hấp thụ hồng ngoại của mẫu este epoxy alkyd

| TT | Vạch phổ đặc trưng | Số sóng (cm ⁻¹) |
|----|--|-----------------------------|
| 1 | vOH (băng rộng) | 3511 |
| 2 | v _a -CH ₂ (bất đối xứng) | 2925 |
| 3 | v _s -CH ₂ (bất đối xứng) | 2854 |
| 4 | | 1731 |
| 5 | vC=O(este) | 1608 |
| 6 | | 1599 |
| 7 | | 1515 |
| 8 | vC=C (vòng thom epoxy) | 1454 |
| 9 | v _s epoxy (COC) | 1280 |
| 10 | v _a C-O-C (bất đối xứng) | 1124 |
| 11 | v _a C-O-C (đối xứng) | 1071 |
| 12 | v _a epoxy (COC) | 743 |

Bản chất của phản ứng biến tính nhựa alkyd bằng nhựa epoxy là phản ứng este hóa xảy ra giữa nhóm cacboxyl của nhựa alkyd và nhóm oxiran của nhựa epoxy. Phản ứng mở vòng oxiran bởi nhóm cacboxyl làm xuất hiện các nhóm -OH mới. Do có nhiều nhóm -OH mới nên pic -OH của sản phẩm este epoxy alkyd tạo ra tù hơn (ít nhọn hơn) do hình thành liên kết hydro. Nhóm oxiran có hấp thụ rất đặc trưng (C-O-C) ở pic 914,16 cm⁻¹ (Hình 1b), nhóm này mất đi (không có trong Hình 1c) do nó đã phản ứng với nhóm cacboxyl của alkyd và kết quả là làm xuất hiện một pic mới (este) tại 1608,02 cm⁻¹ mà pic này không có trong Hình 1a.

Như vậy, có thể khẳng định đã xảy ra phản ứng este hóa nhựa alkyd bằng nhựa epoxy để tạo ra este epoxy alkyd.

3.2. Khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ alkyd/epoxy tới thời gian khô của nhựa este epoxy alkyd

Tiến hành khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ alkyd/epoxy thời gian khô của nhựa este epoxy alkyd. Các mẫu nhựa được gia công với chiều dày 30-40 μ m trên tấm thép tiêu chuẩn. Kết quả khảo sát được thể hiện trong Bảng 6.

Bảng 6. Ảnh hưởng của tỷ lệ alkyd/epoxy đến thời gian khô của nhựa este epoxy alkyd

| TT | Tên mẫu | Thời gian khô đến cấp 1 ở nhiệt độ 30°C (phút) |
|----|---------|--|
| 1 | M2 | 147 |
| 2 | M3 | 154 |
| 3 | M4 | 160 |
| 4 | M5 | 170 |
| 5 | M6 | 195 |

Kết quả Bảng 6 cho thấy, khi tăng hàm lượng epoxy thì thời gian khô cấp 1 của nhựa este epoxy alkyd giảm xuống. Điều này là do nhiều nhựa epoxy, mạch không gian nhiều, khối lượng phân tử của este epoxy alkyd tăng nên thời gian khô se bề mặt, khô cấp 1 giảm xuống. Để đảm bảo khả năng khô và chỉ số axit của sơn, lựa chọn nhựa este epoxy alkyd chế tạo theo mẫu số M3 cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.3. Khảo sát tính chất cơ lý của màng sơn alkyd và màng sơn este epoxy alkyd

Tiến hành khảo sát tính chất cơ lý (Độ bám dính, độ bền uốn, độ bền va đập, độ cứng) của màng sơn sử dụng mẫu nhựa este epoxy alkyd M3 để chế tạo sơn theo thành phần đơn nghiên cứu trong Bảng 2 và mẫu sơn alkyd (thành phần đơn chế tạo tại Bảng 1). Kết khảo sát được thể hiện trong Bảng 7.

Bảng 7. Tính chất cơ lý của màng sơn este epoxy alkyd và màng sơn alkyd

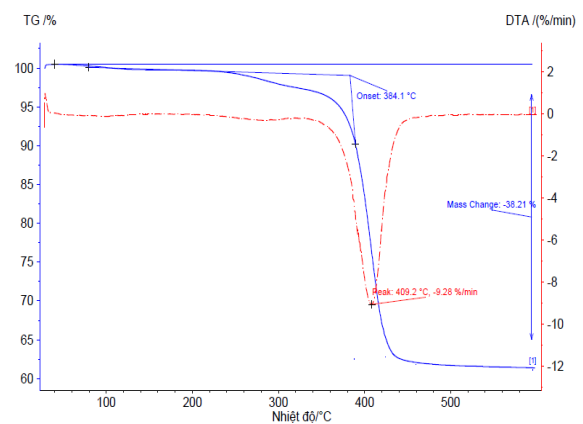
| Tên mẫu | Tính chất cơ lý của màng sơn | | | |
|--------------------------|------------------------------|-----------------|-----------------------|---------|
| | Độ bám dính (điểm) | Độ bền uốn (mm) | Độ bền va đập (Kg.cm) | Độ cứng |
| Mẫu sơn este epoxy alkyd | 1 | 2 | 200 | 0,28 |
| Mẫu sơn alkyd | 1 | 2 | 200 | 0,19 |

Kết quả Bảng 7 cho thấy, tất cả các mẫu sơn nghiên cứu đều có độ bám dính, độ bền uốn, độ bền va đập đạt mức cao nhất. Độ cứng của màng sơn nghiên cứu cao hơn so với mẫu sơn alkyd đối chứng. Điều này có thể được giải thích do trong mạch đại phân tử este epoxy alkyd có những đoạn mạch epoxy những đoạn mạch cứng hơn so với mạch đại phân tử alkyd, do đó, làm tăng độ cứng của màng sơn.

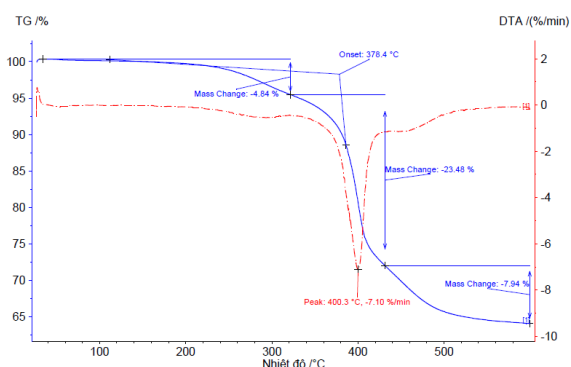
3.4. Khảo sát độ bền nhiệt của sơn alkyd và màng sơn este epoxy alkyd

Để nghiên cứu tính chất nhiệt của 02 loại màng sơn alkyd và sơn este epoxy alkyd, sử dụng phương pháp phân tích sự biến đổi khối lượng mẫu theo nhiệt độ (TGA). Độ bền nhiệt của mẫu xác định từ giản đồ mất khối lượng theo nhiệt độ. Tiến hành khảo sát đối với mẫu sơn este epoxy

alkyd có thành phần như trong Bảng 2 được chế tạo như đã đề cập ở trên và mẫu sơn alkyd có thành phần như trong Bảng 1 được chế tạo như đã đề cập ở trên.



Hình 2a. Giản đồ TGA của mẫu sơn alkyd.



Hình 2b. Giải đồ TGA của mẫu sơn este epoxy alkyd.

Từ Hình 2a, 2b, cho thấy, hình dạng đường cong TGA của mẫu sơn alkyd và mẫu sơn este epoxy alkyd có sự khác biệt rõ rệt. Trong khoảng nhiệt độ từ nhiệt độ phòng đến 320°C: Là giai

đoạn phân hủy của nhóm chức còn dư trong mạch polyme, các chất thấp phân tử, ... Đường cong TGA của sơn alkyd đều và tuyến tính. Đường cong TGA của sơn este epoxy alkyd có các khoảng mất khối lượng tương ứng với sự tiêu hao của các đoạn mạch alkyd, epoxy trong đại phân tử este epoxy alkyd. Mẫu sơn este epoxy alkyd có độ bền nhiệt cao hơn mẫu sơn alkyd. Ở nhiệt độ 500°C sơn alkyd đã mất khoảng 38,21% khối lượng trong khi mẫu sơn este epoxy alkyd mất khoảng 33,92% khối lượng. Nếu so sánh độ dốc của đường TGA trên Hình 2a và 2b ta cũng thấy, có sự khác biệt. Đường cong của đồ thị Hình 2b có độ dốc nhỏ hơn so với đường cong của đồ thị Hình 2a, nghĩa là độ bền nhiệt của sơn este epoxy alkyd cao hơn so với sơn alkyd. Điều này có thể được giải thích, trong mạch đại phân tử este epoxy alkyd có các đoạn mạch epoxy có độ bền nhiệt cao hơn alkyd. Các đặc trưng TGA của quá trình thử nghiệm bền nhiệt được thể hiện ở Bảng 8.

Bảng 8. Các đặc trưng TGA của các mẫu sơn alkyd và sơn este epoxy alkyd thử nghiệm bền nhiệt

| Ký hiệu mẫu | Khối lượng mẫu bị mất ở các nhiệt độ khác nhau, % | | |
|--------------------------|---|-------|-------|
| | 200°C | 350°C | 450°C |
| Mẫu sơn este epoxy alkyd | 0,69 | 5,03 | 29,33 |
| Mẫu sơn alkyd | 0,81 | 4,96 | 37,34 |

4. Kết luận

- Biến tính nhựa alkyd bằng nhựa epoxy với tỷ lệ alkyd/epoxy là 70/30, ở điều kiện nhiệt độ (160±2)°C, trong thời gian 8 giờ thì hàm lượng xylen hồi lưu kháng 8- 10% tính theo tổng lượng nhựa alkyd và nhựa epoxy đưa vào phản ứng là phù hợp.

- Tính chất cơ lý của màng sơn este epoxy alkyd có độ bám dính, độ bền uốn, độ bền va đập đạt mức cao nhất. Độ cứng của màng sơn este epoxy alkyd cao hơn so với mẫu sơn alkyd đối chứng.

- Độ bền nhiệt của sơn este epoxy alkyd cao hơn giá trị này của sơn alkyd đối chứng.

Tài liệu tham khảo

- [1] R. Talbert, Paint technology handbook, CRC Press, New York, 2008.
- [2] F.U. Mohamed, A.I. Aigbodion, Alkyd resin from rubber seed oil/linseed oil blend: A comparative study of the physiochemical properties, Materials Chemistry 5 (2019) 101-106.
- [3] Manawwer Alama, Deewan Akram, Eram Sharmin, Fahmina Zafar, Sharif Ahmad, Vegetable oil based eco-friendly coating materials: A review article. Arabian Journal of Chemistry 7 (2014) 469-479. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.12.023>.
- [4] E.U. Ikhuoria, A.I. Aigbodion, F. E. Okieimena, Enhancing the quality of alkyd resins using methyl esters of rubber seed oil, Tropical Journal of Pharmaceutical Research 1 (2004) 311-317.

- [5] N. Dutta, N. Karak, S.K. Dolui, Alkyd–epoxy blends as multipurpose coatings, *Journal of Applied Polymer Science* 100 (2006) 516–521.
- [6] L.D. Toan, Fabrication and investigation of some properties of binder based on epoxy resin obtained from the recycling of waste polycarbonate, Thesis of Master, University of Natural Sciences, 2011 (in Vietnamese).
- [7] I.R. Jack, A.U. Anya, O.F. Osagie, Comparative Studies of Oil-Modified Alkyd Resins Synthesized from Epoxidized and Crude Neem Oil, *American Journal of Applied Chemistry* 4 (2016) 120-124.
- [8] China Application CN201310451747.4A. Epoxy modified alkyd resin and its high hardness fast reaction coating.
- [9] M. Bajpai, S. Seth, Use of unconventional oils in surface coatings: Blends of alkyd resins with epoxy esters. *Pigment and Resin Technology* 2 (2014) 82-87.
- [10] P. Gogoi, M. Boruah, Blends of Epoxidized Alkyd Resins Based on Jatropha Oil and the Epoxidized Oil Cured with Aqueous Citric Acid Solution: A Green Technology Approach. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2 (2015) 261-268.
- [11] P. Czub, I. Franek, Epoxy resins modified with palm oil derivatives preparation and properties, *Polymer* 2 (2013) 135-139.
- [12] S. Sinadinović-Fišer, M. Janković, Epoxidation of castor oil with peracetic acid formed in situ in the presence of an ion exchange resin”, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 62 (2012) 106-113.