

# NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP HỆ EPOXY VI NHŨ TƯƠNG ỨNG DỤNG LÀM SƠN NƯỚC TRÊN KIM LOẠI

Võ Thị Nhã Uyên

Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm TP.HCM

Email: uyenvtn@hufi.edu.vn

Ngày nhận bài: 03/7/2019; Ngày chấp nhận đăng: 05/9/2019

## TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, nhựa epoxy bisphenol A (EEW = 938 g/eq) được cho phản ứng với ethylene diamin dư để gắn 2 nhóm amin ở 2 đầu mạch tạo thành epoxy amin-adduct (gọi tắt là adduct). Amin dư được tách ra khỏi hỗn hợp phản ứng để thu được adduct cô lập. Sau đó, các nhóm amin (có tính bazơ) ở 2 đầu mạch adduct sẽ được trung hòa bằng axit acetic tạo thành muối adduct tan được trong nước. Cấu trúc muối adduct với 2 đầu phân cực ưa nước, ở giữa là mạch phân tử epoxy ưa dầu giống như cấu trúc của một chất hoạt động bề mặt. Do đó, muối adduct đóng vai trò là chất nhũ hóa cho quá trình phân tán một loại nhựa epoxy bisphenol A khác (dạng lỏng, EEW = 187 g/eq) vào nước. Kết quả là tạo thành hệ nhũ tương phân tán cao với kích thước hạt nhũ trong khoảng 0,0693-0,1000  $\mu\text{m}$  (gọi là hệ epoxy vi nhũ tương). Khi hệ này được sơn lên bề mặt kim loại và đóng rắn ở 170  $^{\circ}\text{C}$ , muối adduct dưới tác dụng của nhiệt độ sẽ giải phóng ra nhóm amin làm tác nhân đóng rắn cho nhựa epoxy lỏng. Màng sơn sau đóng rắn có độ bám dính 100%, độ cứng 6 H, độ bền va đập 2 kg.m và ở đường kính uốn 3 mm chưa thấy xuất hiện vết nứt trên bề mặt mẫu.

*Từ khóa:* Nhựa epoxy bisphenol A, sơn nước, hệ nhũ tương, hệ epoxy vi nhũ tương.

## 1. GIỚI THIỆU

Công nghiệp sơn là ngành công nghiệp đã có từ lâu đời. Các loại sơn truyền thống trước đây chủ yếu là hệ sơn dung môi mà trong thành phần của nó chứa một lượng lớn dung môi hữu cơ dễ bay hơi, dễ cháy, có mức độ ô nhiễm cao đối với môi trường sống và gây hại cho sức khỏe con người. Do đó, việc phát triển các hệ sơn nước có hàm lượng chất bay hơi hữu cơ thấp để giảm ô nhiễm và độc hại là một xu thế tất yếu.

Trong các loại chất tạo màng dùng cho sơn thì nhựa epoxy có nhiều tính năng ưu việt như: có độ bám dính rất tốt trên nhiều loại nền (kim loại, gỗ, bê tông, thủy tinh, gốm sứ và nhiều loại nhựa), có độ cứng cao, chịu mài mòn, bền hóa chất, không bị co rút khi đóng rắn. Tuy nhiên, bản chất nhựa epoxy kỵ nước nên các loại sơn epoxy hiện nay chủ yếu là hệ sơn dung môi. Để khai thác những ưu điểm vốn có của nhựa epoxy, đồng thời giảm thiểu ô nhiễm môi trường do sử dụng nhiều dung môi, các nghiên cứu nhằm phân tán nhựa epoxy vào nước và hệ phân tán đạt kích thước hạt micro đã được thực hiện [1, 2].

Khác với những hệ nhũ tương thông thường (macroemulsion), hệ epoxy vi nhũ tương (microemulsion) có kích thước hạt nhỏ hơn nên khi đóng rắn có cấu trúc chặt chẽ hơn, nhờ vậy màng sơn cho độ mịn, độ bóng, cơ tính cao, chịu hóa chất, chịu nước tốt, dễ thi công [1].

Tại Trường Đại học Bách khoa TP. HCM, một luận văn tốt nghiệp đã nghiên cứu quy trình tổng hợp này. Tác giả sử dụng nhựa epoxy bisphenol A (EEW = 775 g/eq) phản ứng với ethylene diamin để tạo adduct và đã khảo sát một số thông số ảnh hưởng đến quy trình tổng hợp hệ epoxy vi nhũ tương. Kết quả thu được hệ nhũ có kích thước hạt 0,0953  $\mu\text{m}$ , tuy

nhiền màng sơn trên nền kim loại có cơ tính chưa cao (độ bám dính 100%, độ bền va đập 1 kg.m và độ bền uốn 7 mm) [3].

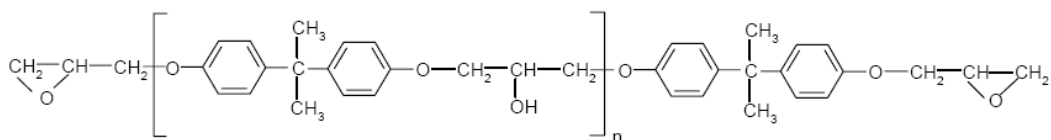
Mục đích của nghiên cứu này là thay thế một loại nhựa epoxy bisphenol A có mạch phân tử dài hơn (EEW = 938 g/eq) và cải tiến quy trình tổng hợp nhằm tạo ra màng sơn trên nền kim loại có cơ tính cao hơn. Việc sử dụng nhựa epoxy mạch phân tử dài để tổng hợp adduct và dùng nó làm tác nhân đóng rắn giúp cho màng sơn dẻo dai, độ bám dính, độ cứng, độ bền uốn và bền va đập tăng lên.

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Hoá chất

Nhựa epoxy bisphenol A dạng rắn, khối lượng đương lượng epoxy EEW = 900-975 g/eq, nhà sản xuất Epotec (Thái Lan), mã sản phẩm YD 014.

Nhựa epoxy bisphenol A dạng lỏng, khối lượng đương lượng epoxy EEW = 182-192 g/eq, nhà sản xuất Epotec (Thái Lan), mã sản phẩm DER 331.



Hình 1. Công thức cấu tạo nhựa epoxy bisphenol A

Ethylene diamine (EDA), nhà sản xuất: Trung Quốc.

Axit acetic băng, nhà sản xuất: Trung Quốc.

Dung môi: xylene, n-butanol, butyl cellosolve (ethylene glycol monobutyl ether), methyl ethyl ketone (MEK).

### 2.2. Phương pháp phân tích đánh giá

1. Khối lượng phân tử trung bình và độ đa phân tán của adduct xác định bằng phương pháp sắc ký gel (Gel Performance Chromatography - GPC), sử dụng máy PL GPC 150 - Plus.

2. Kích thước hạt của hệ epoxy vi nhũ tương xác định bằng thiết bị đo phân bố kích thước hạt DLS (Dynamic light scattering), sử dụng máy Horiba LA 920.

3. Độ bám dính màng sơn xác định theo tiêu chuẩn ASTM D3359 [4], sử dụng bộ dụng cụ Erichsen model 295.

4. Độ bền uốn màng sơn xác định theo tiêu chuẩn ASTM D522-93a [5], sử dụng bộ dụng cụ Erichsen model 312.

5. Độ bền va đập màng sơn xác định theo tiêu chuẩn ASTM D2794-93 [6], sử dụng bộ dụng cụ Erichsen model 304 ISO.

Các phương pháp phân tích số 1, 2, 3, 4, 5 được đo tại Phòng Thí nghiệm trọng điểm Quốc gia Vật liệu Polymer và Composite, Trường Đại học Bách Khoa Tp. HCM.

6. Độ cứng của màng sơn xác định theo tiêu chuẩn ASTM D3363-92a [7], sử dụng bộ viết chì được tiêu chuẩn hóa có độ cứng theo thang chia từ mềm đến cứng như sau: 6B – 5B – 4B – 3B – 2B – B – HB – F – H – 2H – 3H – 4H – 5H – 6H.

7. Độ nhớt của muối adduct và hệ epoxy vi nhũ tương được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D2196-18e1 [8], sử dụng nhớt kế Brockfield.

8. Chỉ số axit của muối adduct xác định bằng cách chuẩn độ mẫu muối adduct tại từng thời điểm xác định trong lúc tiến hành phản ứng tạo muối, quy trình chuẩn độ thực hiện theo tiêu chuẩn ASTM D974-14e2 [9].

9. Hàm lượng rắn (% NV) của adduct, muối adduct và hệ epoxy vi nhũ tương được xác định bằng biểu thức:  $\% \text{ NV} = (m_2/m_1) \times 100$ ; với  $m_1$  là khối lượng mẫu trước khi sấy,  $m_2$  là khối lượng mẫu sau khi sấy ở 100 °C trong tủ sấy đến khối lượng không đổi.

10. Độ pH của muối adduct được xác định bằng giấy pH.

Các phương pháp phân tích số 6, 7, 8, 9, 10 được thực hiện tại phòng thí nghiệm.

### 2.3. Quy trình tổng hợp hệ epoxy vi nhũ tương

#### 2.3.1. Giai đoạn 1: Tổng hợp adduct

Hỗn hợp gồm nhựa epoxy YD 014 và dung môi xylen (tỷ lệ 60% khối lượng epoxy) được khuấy trộn và gia nhiệt đến 110 °C để hòa tan hoàn toàn nhựa. Hạ nhiệt độ hỗn hợp xuống nhiệt độ phản ứng rồi cho từ từ EDA vào trong khoảng 30 phút. Tỷ lệ mol epoxy/amin, nhiệt độ và thời gian phản ứng sẽ được khảo sát. Sau đó gia nhiệt hỗn hợp lên 100 °C và giữ trong vòng 1 giờ để tăng hiệu suất phản ứng. Khi phản ứng tạo adduct kết thúc, cô quay chân không hỗn hợp với nhiệt độ dầu tải nhiệt là 200 °C, độ chân không -700 mmHg, trong 2 giờ để tách loại xylen và EDA thừa ra khỏi adduct. Sau khi cô quay, thu được adduct có độ nhớt rất cao. Khi nhiệt độ adduct hạ xuống 170 °C, cho butyl cellosolve vào và khuấy đều để giảm độ nhớt của adduct. Tiếp tục cho n-butanol khi nhiệt độ hỗn hợp hạ xuống 115 °C và cho MEK khi nhiệt độ hạ xuống 80 °C. Tỷ lệ dung môi butyl cellosolve/n-butanol/MEK là 2/2/1. Hàm lượng dung môi cho vào sẽ được khảo sát. Khuấy đều và làm nguội hỗn hợp đến nhiệt độ phòng thu được adduct.

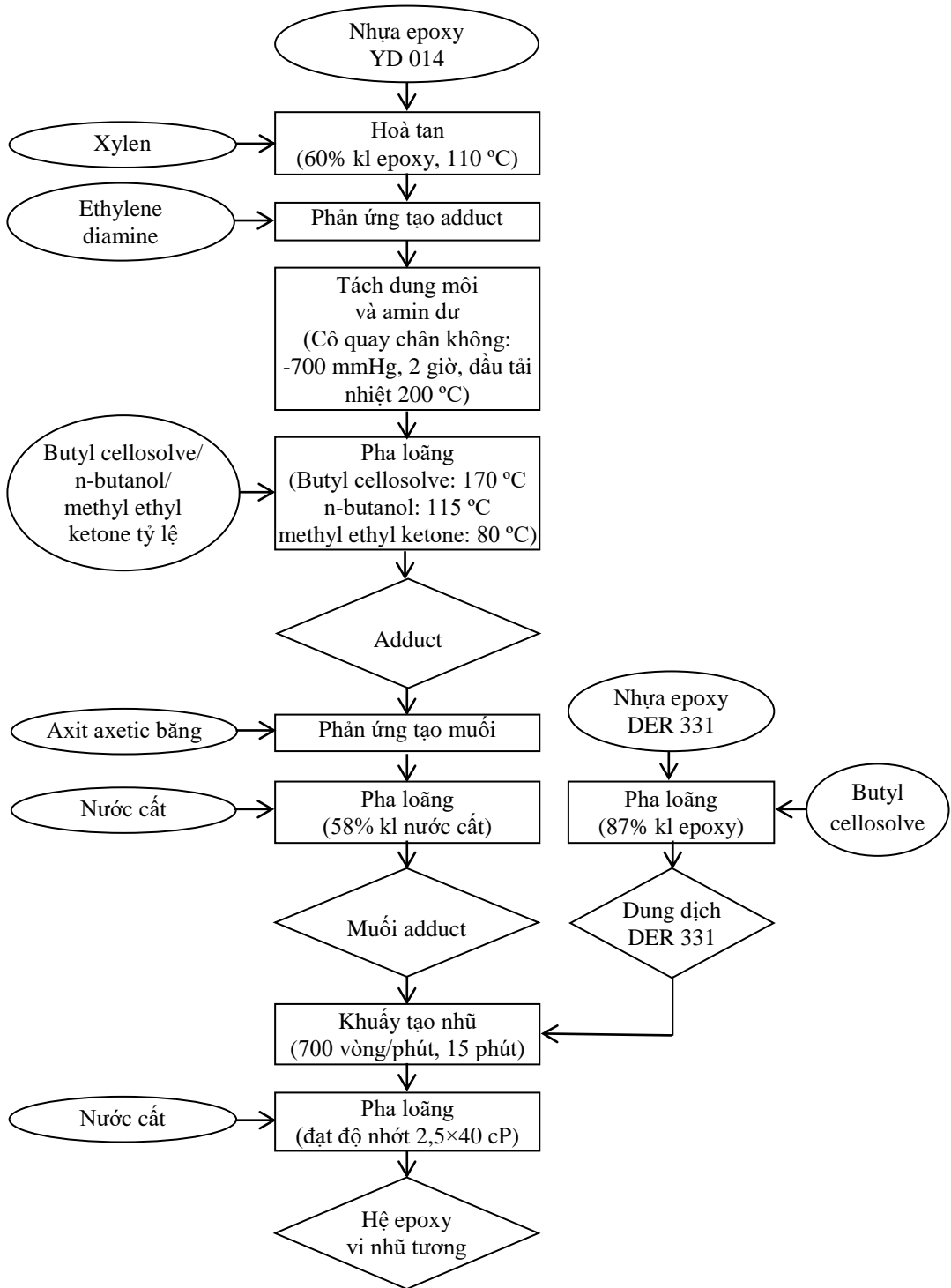
#### 2.3.2. Giai đoạn 2: Tạo muối adduct

Adduct thu được ở giai đoạn 1 được gia nhiệt đến nhiệt độ phản ứng rồi cho axit acetic băng vào để thực hiện phản ứng tạo muối. Tỷ lệ mol adduct/axit, nhiệt độ và thời gian phản ứng sẽ được khảo sát. Muối adduct tạo thành được cho thêm nước cất (hàm lượng nước là 58% khối lượng) và khuấy trộn đều.

#### 2.3.3. Giai đoạn 3: Tạo nhũ

Nhựa epoxy DER 331 và butyl cellosolve được khuấy trộn theo tỷ lệ khối lượng 87:13 đến khi đồng nhất thu được dung dịch DER 331. Cho từ từ dung dịch DER 331 vào muối adduct (đã tổng hợp ở giai đoạn 2), vừa cho từ từ vừa khuấy trộn với tốc độ 700 vòng/phút trong 15 phút. Hàm lượng dung dịch DER 331 cho vào sẽ được khảo sát. Ban đầu hỗn hợp chuyển sang dạng kem mờ đục, sau đó trở nên trong hoàn toàn và độ nhớt tăng nhanh. Cho nước cất vào và khuấy đều để pha loãng hỗn hợp đến độ nhớt 100 cP, thu được sản phẩm cuối cùng là hệ epoxy vi nhũ tương.

Hệ epoxy vi nhũ tương được sơn lên nền kim loại, để khô hoàn toàn, sau đó đóng rắn nóng trong tủ sấy ở 170 °C trong 10 phút và đem đi kiểm tra cơ tính màng sơn.



Hình 2. Sơ đồ quy trình tổng hợp hệ epoxy vi nhũ tương

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Khảo sát giai đoạn 1: Tổng hợp adduct

##### 3.1.1. Khảo sát tỷ lệ mol epoxy/amin

Thực hiện phản ứng tạo adduct với các tỷ lệ mol epoxy/amin: 1/5; 1/7,5; 1/9; 1/10. Các thông số khác trong quy trình tổng hợp được cố định như sau: Giai đoạn tổng hợp adduct: phản ứng ở 65 °C trong 2 giờ, hàm lượng dung môi là 30%. Giai đoạn tạo muối: phản ứng ở 70 °C trong 2 giờ, tỷ lệ mol adduct/axit là 1/7,5. Giai đoạn tạo nhũ: hàm lượng dung dịch DER 331 là 12,2% khối lượng. Kết quả được trình bày trong Bảng 1 và 2.

Bảng 1. Kết quả sắc ký gel và hàm lượng rắn của adduct ở các tỷ lệ mol epoxy/amin

Tỷ lệ mol epoxy/amin	Khối lượng phân tử trung bình $M_n$ (g/mol)	Độ đa phân tán D	Hàm lượng rắn (%)	Cảm quan độ tan của muối trong nước
1/5	2903	3,0630	78,1	Muối không tan
1/7,5	2201	2,7403	74,1	Muối kém tan
1/9	2000	1,8320	71,3	Muối tan đồng nhất
1/10	2009	1,8338	71,0	Muối tan đồng nhất

Bảng 2. Cơ tính màng sơn ở các tỷ lệ mol epoxy/amin

Tỷ lệ mol epoxy/amin	Độ bám dính (%)	Đường kính uốn nhỏ nhất xuất hiện vết nứt (mm)	Độ bền va đập (kg.m)
1/9	100	NB	2
1/10	100	NB	2

Chú thích: NB: ở đường kính uốn 3 mm vẫn chưa thấy xuất hiện vết nứt trên bề mặt mẫu.

Theo lý thuyết, khối lượng phân tử của nhựa epoxy là 1875 g/mol. Khi phản ứng tạo adduct xảy ra như mong đợi là nối 2 phân tử amin vào 2 đầu mạch epoxy thì khối lượng phân tử adduct là 1995 g/mol. Kết quả cho thấy, số mol amin càng tăng thì khối lượng phân tử trung bình của adduct càng giảm. Ở tỷ lệ 1/5; 1/7,5 adduct tạo thành có khối lượng phân tử và độ đa phân tán cao hơn nhiều so với các tỷ lệ 1/9; 1/10. Sự chênh lệch khối lượng phân tử giữa tỷ lệ 1/9 và 1/10 không lớn lắm và có giá trị gần với kết quả mong đợi là chỉ nối 2 phân tử amin vào 2 đầu mạch nhựa epoxy.

Hàm lượng rắn giảm dần khi tăng số mol amin. Tỷ lệ 1/9 và 1/10 có hàm lượng rắn chênh lệch ít. Điều này cho thấy tỷ lệ 1/9 đã thích hợp cho phản ứng tạo adduct. Việc tăng thêm hàm lượng amin không còn ảnh hưởng nhiều đến hàm lượng rắn.

Hàm lượng amin càng tăng muối càng dễ tan trong nước. Tỷ lệ 1/5 và 1/7,5 muối không tan và kém tan trong nước chứng tỏ 2 tỷ lệ này không phù hợp. Do đó, chọn tỷ lệ 1/9 và 1/10 để khảo sát cơ tính màng sơn. Kết quả (Bảng 2) cho thấy ở hai tỷ lệ này, màng sơn có cơ tính tương đương nhau. Kết luận: Chọn tỷ lệ epoxy/amin là 1/9.

##### 3.1.2. Khảo sát nhiệt độ phản ứng

Thực hiện phản ứng tạo adduct với tỷ lệ epoxy/amin là 1/9 trong 2 giờ, ở các nhiệt độ: 55, 65 và 75 °C, hàm lượng dung môi là 30%. Kết quả được trình bày trong Bảng 3.

Bảng 3. Kết quả đo sắc ký gel và hàm lượng rắn của adduct ở các nhiệt độ phản ứng

Nhiệt độ (°C)	Khối lượng phân tử trung bình $M_n$ (g/mol)	Độ đa phân tán D	Hàm lượng rắn (%)
55	1956	1,7929	68,5
65	2000	1,8320	71,3
75	2038	1,8876	72,1

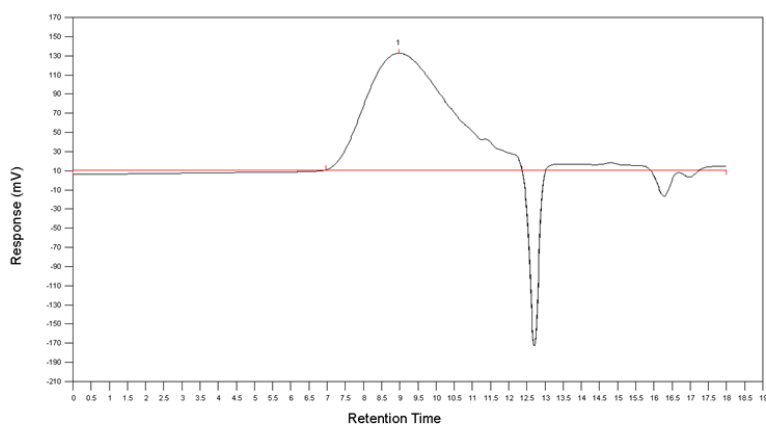
Khối lượng phân tử trung bình tăng dần theo chiều tăng nhiệt độ phản ứng. Ở nhiệt độ 65 °C, adduct có khối lượng phân tử trung bình 2000 g/mol, gần với giá trị lý thuyết là 1995 g/mol. Hàm lượng rắn cũng tăng dần khi tăng nhiệt độ phản ứng. Nhiệt độ 65 °C và 75 °C có hàm lượng rắn chênh lệch ít. Điều này cho thấy nhiệt độ 65 °C đã thích hợp cho phản ứng tạo adduct. Việc tăng nhiệt độ phản ứng không còn ảnh hưởng đến hàm lượng rắn. Kết luận: Chọn nhiệt độ phản ứng 65 °C.

### 3.1.3. Khảo sát thời gian phản ứng

Thực hiện phản ứng tạo adduct với tỷ lệ epoxy/amin là 1/9, nhiệt độ 65 °C, ở các thời gian 1; 1,5 và 2 giờ, hàm lượng dung môi là 30%. Kết quả được trình bày trong Bảng 4 và Hình 3.

Bảng 4. Kết quả đo sắc ký gel và hàm lượng rắn của adduct ở các thời gian phản ứng

Thời gian phản ứng (giờ)	Khối lượng phân tử trung bình $M_n$ (g/mol)	Độ đa phân tán D	Hàm lượng rắn (%)
1	1976	1,8133	69,2
1,5	1982	1,8078	72,1
2	2013	1,8440	72,3



Peak No.	Mp	Mn	Mw	Mz	PD	Peak Height [mV]	% Height	Peak Area [mV.s]	% Area
1	3794	1982	3583	5317	1.8078	122.4879	100.0000	20056.0316	100.0000

Hình 3. Phổ sắc ký gel của adduct sau thời gian phản ứng 1,5 giờ

Thời gian phản ứng càng kéo dài thì khối lượng phân tử càng tăng. Sau 1,5 giờ thì khối lượng phân tử gần bằng với khối lượng lý thuyết là 1995 mol/g. Hàm lượng rắn cũng tăng dần theo thời gian phản ứng. Trong khoảng thời gian 1,5-2 giờ hàm lượng rắn chênh lệch ít.

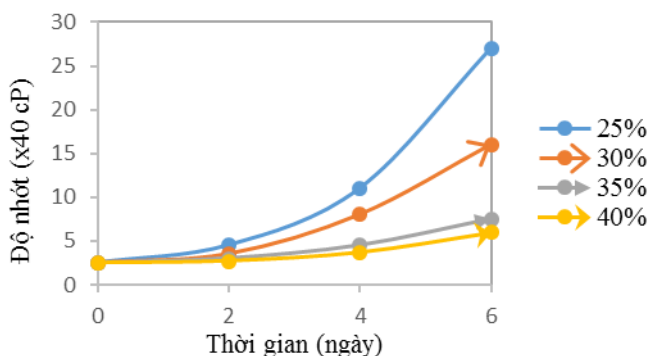
Chúng tỏ việc tăng thời gian phản ứng không còn ảnh hưởng đến hàm lượng rắn. Kết luận: Chọn thời gian phản ứng là 1,5 giờ.

### 3.1.4. Khảo sát hàm lượng dung môi

Thực hiện phản ứng tạo adduct với tỷ lệ epoxy/amin là 1/9, ở 65 °C trong 1,5 giờ. Khảo sát các hàm lượng dung môi: 25, 30, 35 và 40%. Giai đoạn tạo muối và tạo nhũ thực hiện giống mục 3.1.1. Kết quả được trình bày trong Bảng 5 và Hình 4.

Bảng 5. Sự thay đổi độ nhớt hệ nhũ khi bảo quản ở nhiệt độ phòng theo thời gian

Hàm lượng dung môi (%)	Độ nhớt hệ nhũ ( $\times 40$ cP)			
	Ban đầu	Sau 2 ngày	Sau 4 ngày	Sau 6 ngày
25	2,5	4,5	11,0	27,0
30	2,5	3,5	8,0	16,0
35	2,5	3,0	4,5	7,5
40	2,5	2,7	3,7	6,0



Hình 4. Sự thay đổi độ nhớt hệ nhũ khi bảo quản ở nhiệt độ phòng theo thời gian

Adduct sau khi tách dung môi và amin thừa có dạng rắn ở nhiệt độ phòng. Dung môi có tác dụng hòa tan và làm giảm độ nhớt của adduct, tạo độ nhớt thích hợp cho phản ứng tạo muối. Thực nghiệm cho thấy ở hàm lượng dung môi 25%, độ nhớt hỗn hợp trong quá trình phản ứng tạo muối rất cao gây khó khăn cho việc khuấy trộn để đạt độ đồng đều. Từ hàm lượng 30% trở lên hỗn hợp phản ứng có độ nhớt vừa phải và dễ khuấy trộn hơn. Mặt khác, do mạch phân tử adduct dài, nếu độ nhớt hỗn hợp quá cao, mạch phân tử trở nên kém linh động, khả năng tiếp xúc và phản ứng với axit khó khăn dẫn đến hiệu suất tạo muối thấp. Hậu quả là những nhóm amin trên adduct chưa được muối hóa bởi axit sẽ tiếp tục mở vòng oxiran của nhựa epoxy lỏng DER 331 tạo thành mạch không gian làm tăng đáng kể độ nhớt của hệ nhũ trong quá trình bảo quản. Do đó, với 25% dung môi độ nhớt hệ nhũ tăng rõ rệt theo thời gian so với những hàm lượng dung môi khác.

Trong hệ microemulsion, dung môi còn giữ vai trò là chất hoạt động bề mặt phụ trợ (co-surfactant), cùng với chất nhũ hóa chính là muối adduct làm giảm tối đa sức căng bề mặt giữa muối adduct (pha nước) và nhựa epoxy lỏng (pha dầu) khi hệ nhũ hình thành. Sự thiếu hụt chất hoạt động bề mặt phụ trợ làm giảm độ ổn định hệ nhũ. Điều này giải thích tại sao hàm lượng dung môi càng tăng thì hệ nhũ càng ổn định. Hàm lượng 35% và 40% có sự thay đổi độ nhớt chênh lệch không đáng kể do ở nồng độ này đã tạo nên sức căng bề mặt thích hợp để giữ cho hệ nhũ ổn định. Xét về hiệu quả kinh tế và môi trường thì việc giảm thiểu tối đa lượng dung môi trong thành phần của sơn nước là cần thiết. Hàm lượng dung môi được

chọn cần đáp ứng cả 3 yêu cầu: adduct có độ nhớt thích hợp để phản ứng tạo muối đạt hiệu suất cao, hệ nhũ ổn định (độ nhớt ít thay đổi theo thời gian), đảm bảo tính kinh tế và môi trường. Kết luận: Chọn hàm lượng dung môi 35%.

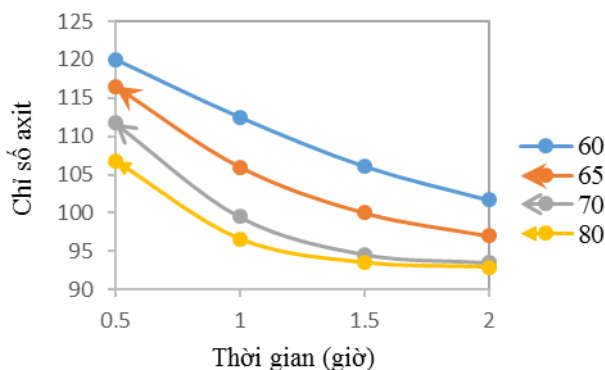
### 3.2. Khảo sát giai đoạn 2: Tạo muối adduct

#### 3.2.1. Khảo sát nhiệt độ và thời gian phản ứng tạo muối

Thực hiện phản ứng tạo muối với tỷ lệ mol adduct/axit là 1/7,5 trong 2 giờ, ở các nhiệt độ: 60, 65, 70 và 75 °C. Giai đoạn tổng hợp adduct: theo các thông số đã kết luận ở mục 3.1. Kết quả được trình bày trong Bảng 6 và Hình 5.

*Bảng 6.* Chỉ số axit, hàm lượng rắn và độ nhớt của muối adduct ở các nhiệt độ phản ứng

Nhiệt độ (°C)	Chỉ số axit				Hàm lượng rắn (%)	Độ nhớt (×40 cP)
	0,5 giờ	1 giờ	1,5 giờ	2 giờ		
60	120,0	112,5	106,1	101,7	34,9	3,0
65	116,5	106,0	100,0	97,0	32,2	2,5
70	111,7	99,5	94,6	93,5	30,1	2,0
80	106,8	96,6	93,5	92,9	29,9	2,0



*Hình 5.* Sự biến đổi chỉ số axit của muối adduct theo nhiệt độ và thời gian

Chỉ số axit ở các nhiệt độ đều giảm dần theo thời gian. Nhiệt độ càng cao thì chỉ số axit giảm càng nhanh do khi tăng nhiệt độ, tốc độ phản ứng tăng. Khi dừng phản ứng, chỉ số axit ở nhiệt độ 60 °C và 65 °C cao hơn 70 °C và 75 °C. Điều này cho thấy, với thời gian 2 giờ, phản ứng tạo muối ở 60 °C và 65 °C xảy ra chưa hoàn toàn. Sau 1,5 giờ, chỉ số axit ở 70 °C và 75 °C gần bằng nhau. Trong khoảng thời gian từ 1,5 đến 2 giờ chỉ số axit ở cả 2 nhiệt độ phản ứng này giảm không đáng kể. Điều đó chứng tỏ khi phản ứng trung hòa đã đạt hiệu suất cao thì việc tăng nhiệt độ hoặc kéo dài thời gian thì hiệu suất phản ứng cũng không tăng đáng kể. Hàm lượng rắn và độ nhớt muối adduct đều giảm dần theo nhiệt độ phản ứng. Sự chênh lệch hàm lượng rắn và độ nhớt giữa nhiệt độ phản ứng 70 °C và 75 °C không nhiều. Kết luận: Chọn nhiệt độ phản ứng 70 °C và thời gian phản ứng 1,5 giờ.

#### 3.2.2. Khảo sát tỷ lệ mol adduct/axit

Thực hiện phản ứng tạo muối ở 70 °C trong 1,5 giờ với các tỷ lệ mol adduct/axit: 1/5,5; 1/6,5; 1/7,5; 1/8,5. Giai đoạn tổng hợp adduct: theo các thông số đã kết luận ở mục 3.1. Giai đoạn tạo nhũ thực hiện giống mục 3.1.1. Kết quả được trình bày trong Bảng 7, 8 và Hình 6.

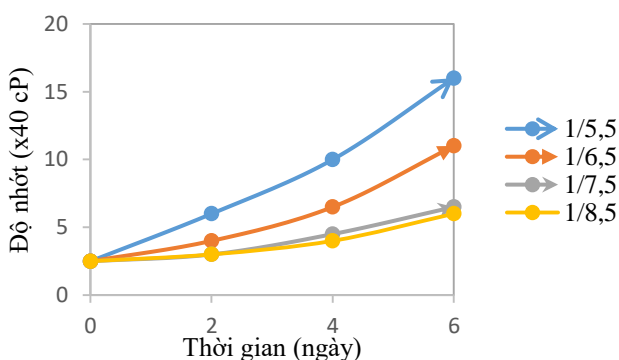


Bảng 7. Độ pH, hàm lượng rắn và độ nhớt của muối adduct ở các tỷ lệ mol adduct/axit

Tỷ lệ mol adduct/axit	pH	Hàm lượng rắn (%)	Độ nhớt ( $\times 40$ cP)
1/5,5	7,5	35,1	3,0
1/6,5	7,0 – 7,5	33,5	2,7
1/7,5	6,5 – 7,0	31,1	2,5
1/8,5	6,5	30,0	2,0

Bảng 8. Độ nhớt hệ nhũ bảo quản ở nhiệt độ phòng theo thời gian ở các tỷ lệ mol adduct/axit

Tỷ lệ mol adduct/axit	Độ nhớt hệ nhũ ( $\times 40$ cP)			
	Ban đầu	Sau 2 ngày	Sau 4 ngày	Sau 6 ngày
1/5,5	2,5	6,0	10,0	16,0
1/6,5	2,5	4,0	6,5	11,0
1/7,5	2,5	3,0	4,5	6,5
1/8,5	2,5	3,0	4,0	6,0



Hình 6. Độ nhớt hệ nhũ bảo quản ở nhiệt độ phòng theo thời gian ở các tỷ lệ mol adduct/axit

Độ pH, hàm lượng rắn và độ nhớt muối đều giảm theo chiều tăng lượng axit. Khi lượng axit sử dụng càng nhiều, ngoài việc trung hòa hết amin thì axit dư sẽ làm giảm pH, đồng thời nó đóng vai trò như một chất pha loãng làm giảm hàm lượng rắn và độ nhớt của muối.

Độ nhớt hệ nhũ tăng theo chiều giảm lượng axit. Khi lượng axit chưa đủ để trung hòa hết các nhóm amin trên adduct thì hydro linh động trên adduct sẽ phản ứng khâu mạch với epoxy lỏng làm tăng độ nhớt hệ nhũ. Nếu lượng axit đủ sẽ góp phần ngăn cản phản ứng khâu mạch nên làm ổn định hệ nhũ. Giữa 2 tỷ lệ 1/7,5 và 1/8,5 độ nhớt ít thay đổi và chênh lệch không nhiều. Kết luận: Chọn tỷ lệ mol adduct/axit là 1/7,5.

### 3.3. Khảo sát giai đoạn 3: Tạo nhũ

Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng dung dịch DER 331 đến quá trình tạo nhũ và cơ tính màng sơn trên kim loại.

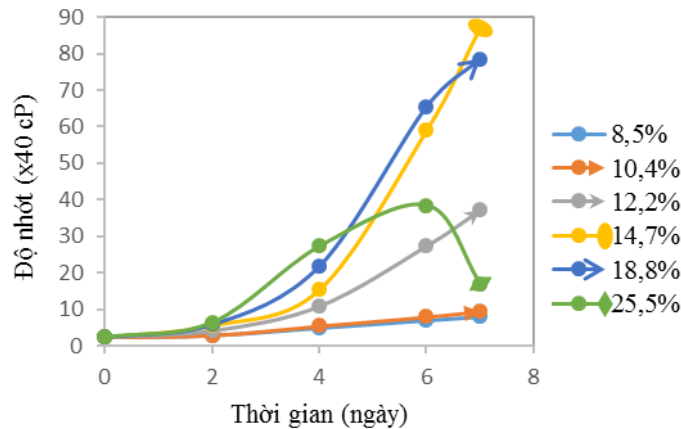
Khảo sát các hàm lượng DER 331: 8,5%, 10,4%, 12,2%, 14,7%, 18,8%, 25,8%. Giai đoạn tổng hợp adduct: theo các thông số đã kết luận ở mục 3.1. Giai đoạn tạo muối: theo các thông số đã kết luận ở mục 3.2. Kết quả được trình bày trong Bảng 9, 10, 11, 12 và Hình 7, 8, 9.

Bảng 9. Sự thay đổi hàm lượng nước và hàm lượng rắn hệ nhũ theo hàm lượng dung dịch DER 331

Hàm lượng dung dịch DER 331 (%)	Hàm lượng nước (%)	Hàm lượng rắn (%)
8,5	16,2	31,3
10,4	16,9	32,2
12,2	18,2	33,5
14,7	20,1	34,5
18,8	21,8	35,5
25,8	24,4	37,1

Bảng 10. Độ nhớt hệ nhũ theo thời gian ở các hàm lượng dung dịch DER 331

Hàm lượng dung dịch DER 331 (%)	Độ nhớt hệ nhũ ( $\times 40$ cP)				
	Ban đầu	Sau 2 ngày	Sau 4 ngày	Sau 6 ngày	Sau 7 ngày
8,5	2,5	3,0	5,0	7,0	8,0
10,4	2,5	3,0	5,5	8,0	9,5
12,2	2,5	4,3	11,0	27,5	37,3
14,7	2,5	5,7	15,5	59,0	87,0
18,8	2,5	6,0	22,0	65,5	78,5
25,8	2,5	6,5	27,3	38,5	17,0

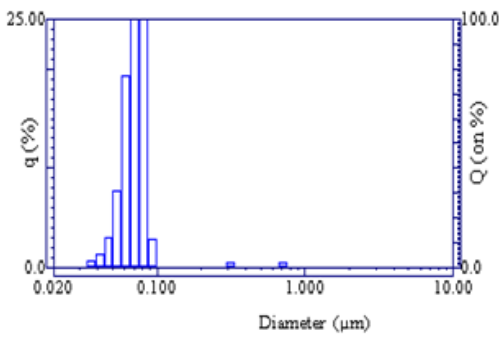


Hình 7. Sự thay đổi độ nhớt hệ nhũ theo thời gian ở các hàm lượng dung dịch DER 331

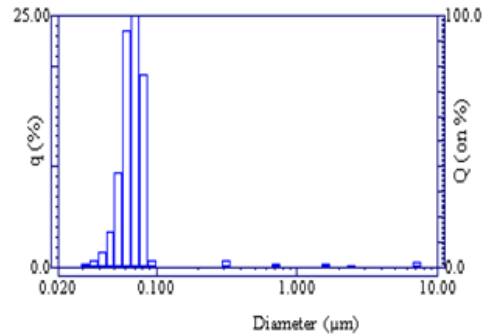
Hàm lượng dung dịch DER 331 càng tăng thì hàm lượng nước pha loãng và hàm lượng rắn hệ nhũ càng tăng. Hàm lượng dung dịch DER 331 càng giảm, hệ nhũ càng ổn định. Độ nhớt hệ nhũ ở hàm lượng 8,5% và 10,4% ít thay đổi nhất. Độ nhớt tăng nhanh ở các hàm lượng 18,8%; 14,7% và 12,2%. Sau 6 ngày, hàm lượng 18,8% bắt đầu có dấu hiệu của sự keo tụ thể hiện bởi sự tăng chậm của độ nhớt từ 65,5 đến 78,5 và đến ngày thứ 8 thì giảm xuống còn 73,0. Dấu hiệu của sự keo tụ này xuất hiện sớm và rõ hơn ở hàm lượng 25,8%. Sau 4 ngày, độ nhớt hệ nhũ ở hàm lượng này tăng chậm, sau 6 ngày độ nhớt bắt đầu giảm nhanh từ 38,5 xuống 17,0 và đến ngày thứ 8 tiếp tục giảm xuống còn 9,5.

Bảng 11. Kích thước hạt hệ nhũ ở các hàm lượng dung dịch DER 331

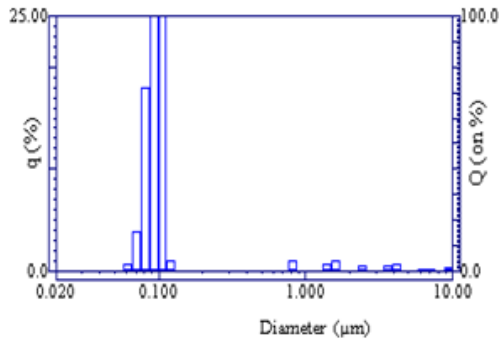
Hàm lượng dung dịch DER 331 (%)	Kích thước hạt ( $\mu\text{m}$ )	Sự phân bố vùng kích thước hạt ( $\mu\text{m}$ )
8,5	3,9824	1,73-10
10,4	3,8801	0,29-10
12,2	0,1000	0,1 và 0,67-2,6
14,7	0,0952	0,1 và 0,88-10
18,8	0,0693	0,087
25,8	0,0712	0,087



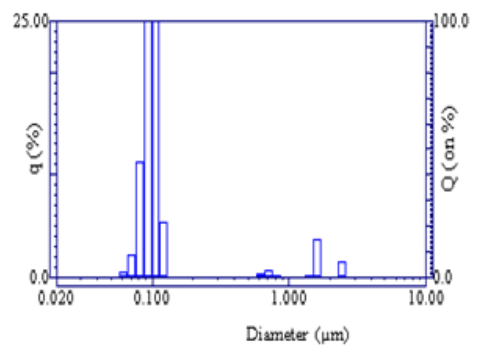
25,8% DER 331



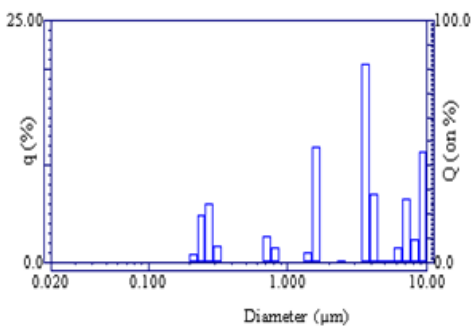
18,8% DER 331



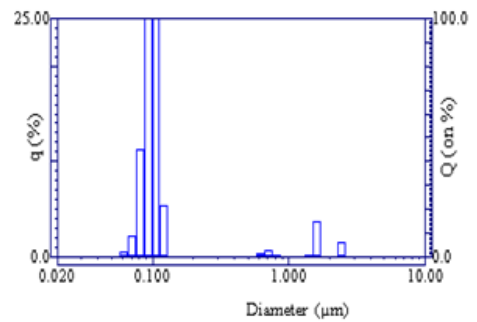
14,7% DER 331



12,2% DER 331



10,4% DER 331



12,2% DER 331

Hình 8. Biểu đồ kích thước hạt hệ nhũ ở các hàm lượng dung dịch DER 331

Kích thước hạt nhỏ, phân bố tương đối tập trung trong vùng khoảng 0,1  $\mu\text{m}$  và tăng dần từ hàm lượng 25,8% đến 12,2%. Ở hàm lượng 10,4%, hình ảnh phổ cho thấy nồng độ hạt thấp và có sự phân bố rời rạc trải rộng trong vùng từ 0,29  $\mu\text{m}$  đến 10  $\mu\text{m}$ . Ở tỷ lệ 8,5% cho

thấy nồng độ hạt thấp hơn hàm lượng 10,4%, phân bố rời rạc trong vùng từ 1,73  $\mu\text{m}$  đến 10  $\mu\text{m}$ . Hàm lượng dung dịch DER 331 không chỉ ảnh hưởng đến hàm lượng rắn, kích thước hạt và độ ổn định hệ nhũ mà còn ảnh hưởng đến cơ tính màng sơn khi sơn lên các bề mặt vật liệu nền khác nhau. Với hàm lượng dung dịch DER 331 trong khoảng 12,2-25,8% cho kích thước hạt nhũ 0,0693-0,1000  $\mu\text{m}$  là khoảng giá trị được chọn để khảo sát tiếp ảnh hưởng của nó đến cơ tính màng sơn trên kim loại.

*Bảng 12. Cơ tính màng sơn trên kim loại ở các hàm lượng dung dịch DER 331*

Hàm lượng dung dịch DER 331 (%)	Độ bám dính (%)	Đường kính uốn nhỏ nhất xuất hiện vết nứt (mm)	Độ bền va đập (kg.m)	Độ cứng
12,2	100	NB	2	6H
14,7	100	NB	2	6H
18,8	100	NB	2	6H
25,8	100	3,6	0,4	6H



*Hình 9. Màng sơn trên kim loại sau khi thử cơ tính*

Kết quả đo cơ tính màng sơn cho thấy hàm lượng 25,8% có độ bền uốn và bền va đập thấp. Độ bám dính, bền uốn, bền va đập và độ cứng của màng sơn ở các hàm lượng còn lại đều có giá trị tốt. Hàm lượng chất đóng rắn ảnh hưởng đến cơ tính màng sơn vì nó ảnh hưởng đến mật độ liên kết ngang được hình thành. Đối với chất đóng rắn là các amin thấp phân tử thì hàm lượng chất đóng rắn cần được tính toán nghiêm ngặt vì chỉ cần tăng lên hoặc giảm đi một lượng nhỏ đủ làm cho mật độ nối ngang thay đổi đáng kể. Tuy nhiên, đối với chất đóng rắn là adduct, nhất là adduct có mạch phân tử dài thì hàm lượng chất đóng rắn có thể dao động trong một khoảng rộng mà vẫn không ảnh hưởng nhiều đến mật độ nối ngang. Do đó, có thể chọn hàm lượng dung dịch DER 331 trong khoảng từ 12,2-18,8% để ứng dụng cho màng sơn trên kim loại. Kết luận: Chọn hàm lượng dung dịch DER 331 trong khoảng 12,2-18,8%.

#### 4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp hệ epoxy vi nhũ tương với các thông số như sau:

1. Giai đoạn tổng hợp adduct: tỷ lệ mol epoxy/amin là 1/9, nhiệt độ phản ứng: 65 °C, thời gian phản ứng: 1,5 giờ, hàm lượng dung môi pha loãng 35%. Adduct thu được có màu vàng chanh, trong suốt, khối lượng phân tử 1982 g/mol, hàm lượng rắn 72,1%.

2. Giai đoạn tạo muối adduct: tỷ lệ mol adduct/axit: 1/7, nhiệt độ phản ứng: 70 °C, thời gian phản ứng: 1,5 giờ, hàm lượng nước pha loãng: 58%. Muối adduct có pH 6,5-7,0; màu vàng đậm, hàm lượng rắn 31,1%, độ nhớt  $2,5 \times 40$  cP.

3. Giai đoạn tạo nhũ: hàm lượng dung dịch DER 331: 12,2-18,8%, tốc độ khuấy: 700 vòng/phút, thời gian khuấy: 15 phút, hàm lượng nước pha loãng: 18,2-21,8%. Hệ nhũ thu được có màu vàng nhạt và trong, hàm lượng rắn 33,5-35,5%, độ nhớt  $2,5 \times 40$  cP, kích thước hạt nhũ trong khoảng 0,0693-0,1000  $\mu\text{m}$ .

4. Hệ epoxy vi nhũ tương được thử nghiệm sơn trên nền kim loại, sau khi đóng rắn có độ bám dính 100%, độ cứng 6 H, độ bền va đập 2 kg.m, đường kính uốn 3 mm chưa thấy xuất hiện vết nứt trên bề mặt mẫu.

Cần nghiên cứu thêm các thông số của quá trình đóng rắn hệ epoxy vi nhũ tương trên nền kim loại và khả năng ứng dụng của hệ này trên các vật liệu nền khác.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. David A. Shimp, Darrell D. Hicks, Richard B. Graver - Two component aqueous based coating composition - United States Patent Office No. 4304700. New York, USA, 1981.
2. David A Shimp, Darrell D. Hicks, Richard B. Graver - Two component aqueous coating composition based on an epoxy-polyamine adduct and polyepoxy - United States Patent Office No. 4246148. New York, USA, 1981.
3. Lưu Thị Tú - Nghiên cứu tổng hợp hệ nhũ epoxy kích thước micro phân tán trong nước, Luận văn tốt nghiệp, Trường Đại học Bách Khoa Tp.HCM, 2009.
4. ASTM Standard - ASTM D3359, Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test.
5. ASTM Standard - ASTM D522-93a, Standard Test Methods for Mandrel Bend Test of Attached Organic Coatings.
6. ASTM Standard - ASTM D2794-93, Standard Test Methods for Resistance of Organic Coatings to the Effects of Rapid Deformation.
7. ASTM Standard - ASTM D336-92a, Standard Test Methods for Film Hardness by Pencil Test.
8. ASTM Standard - ASTM D2196-18e1, Standard Test Methods for Rheological Properties of Non-Newtonian Materials by Rotational Viscometer Active Standard.
9. ASTM Standard - ASTM D974-14e2, Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration.

### ABSTRACT

#### RESEARCH ON SYNTHESIS OF EPOXY IN MICROEMULSIONS SYSTEM TO APPLY IN WATER-BASED PAINT FOR METAL

Vo Thi Nha Uyen

*Ho Chi Minh City University of Food Industry*

Email: *uyenvtn@hufi.edu.vn*

In this study, bisphenol A epoxy resin (EEW = 938 g/eq) was reacted with excess ethylene diamine to bind two amino groups at both ends of the circuit to form epoxy amin-adduct (called adduct). Residual amine is separated from the reaction mixture to obtain an isolated adduct. After that, the amino groups (bases characteristic) at the ends of the adduct circuit will be neutralized with acetic acid to form adduct salts soluble in water. The structure of adduct salt with two hydrophilic polar ends, in the middle is an oil-like epoxy molecular circuit similar to that of a surfactant. Therefore, adduct salt acts as an emulsifier for the dispersion of another bisphenol A epoxy resin (liquid form, EEW = 187 g/eq) into the water. The result is a highly dispersed emulsion system with an emulsion size of about 0.0693-0.1000  $\mu\text{m}$  (called epoxy microemulsion system). When this system is painted on metal and cured surfaces at 170 °C, adduct salt under the effect of temperature will release amine group as curing agent for liquid epoxy resin. The post-curing coating film has 100% adhesion, 6H hardness, 2 kg.m impact resistance and at 3 mm bending diameter no cracks appear on the sample surface.

*Keywords:* Bisphenol A epoxy resin, water paint, emulsion system, epoxy microemulsion.