

**CHẾ TẠO SƠN (VECKI) CÁCH ĐIỆN TRÊN CƠ SỞ DẦU VỎ HẠT
(CARDANOL) - PHENOL - FORMALDEHYD**

Chủ nhiệm đề tài : Nguyễn Văn Căn Ba
Chuyên gia công tác : Giáo sư Ngô Duy Gi
Khoa Hóa Trường Đại học Tổng hợp - nội

A - V Ì I NẾT TỔNG QUAN

I- CƠ SỞ ĐẶT VẤN ĐỀ: Nhu cầu về sơn, đặc biệt là sơn bảo vệ, sơn cách điện ở nước ta ngày càng tăng. Việc nghiên cứu và chế thử để đưa vào sản xuất các loại sơn này từ nguồn nguyên liệu sẵn có trong nước để giảm bớt phần sơn phải mua của nước ngoài bằng ngoại tệ có ý nghĩa kinh tế - kỹ thuật rất lớn.

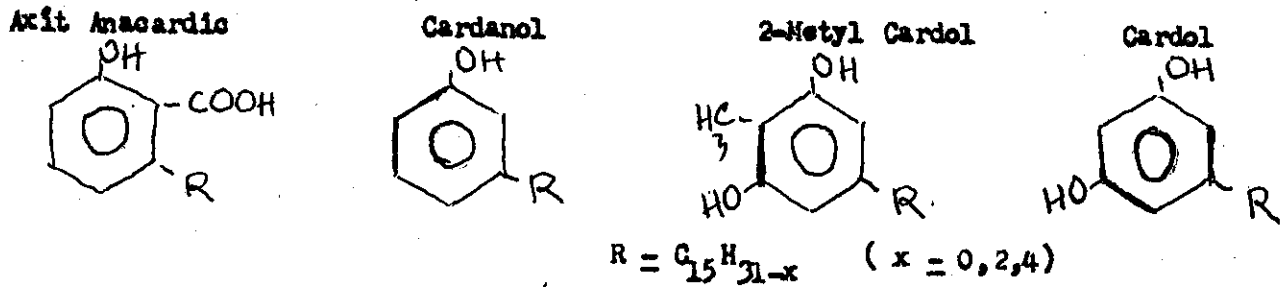
Một trong các hợp phần chính để sản xuất sơn cao cấp đang có sẵn trong nước, đó là dầu vỏ hạt điều (DVHĐ), nhưng cho đến nay chưa được tận dụng đúng mức. Mục đích nghiên cứu của đề tài này là sử dụng DVHĐ để chế tạo Vecni cách điện (tên công thức mới) nhằm tận dụng loại sản phẩm phụ của các xí nghiệp chế biến hạt điều ở Sông Bè thành loại hàng hóa có giá trị kinh tế cao hơn.

II- Hạt điều và dầu vỏ hạt điều:

Cây ĐIỀU (còn gọi ĐÀO LỘN HỘT) được trồng ở các nước có khí hậu nhiệt đới, chỉ sau 3 năm có thể khai thác được. Cho đến gần đây tỉnh Sông Bè có khoảng 37.000 hecta điều, gần 1/2 diện tích đã cho thu hoạch, năng suất bình quân khoảng 10 tạ/hạt/hecta. Hạt điều gồm lớp vỏ cứng chiếm 70% trọng lượng hạt, còn nhân chiếm 30%. Vỏ hạt điều chứa khoảng 30% dầu. Dầu vỏ hạt điều bao gồm các hợp chất phenolic có màu nâu sẫm, độc, gây ngứa và rộp da.

Theo các tài liệu đã biết thành phần chính của dầu vỏ hạt điều chứa khoảng 82% axit anacardic, 13,8% Cardanol và một lượng nhỏ các hợp chất khác. Axit anacardic sau khi bị decarboxy hóa chuyển thành CARDANOL, và cardanol là thứ nguyên liệu để sản xuất các loại sơn có chất lượng cao (hình 1)

HÌNH 1: Công thức cấu tạo tổng quát các chất thành phần chính của dầu vỏ hạt điều



Người ta thu được dầu vỏ hạt điều (DVHĐ) theo các cách sau đây:

- Xử lý nhiệt : Hạt điều được nhúng vào dầu vỏ hạt điều nóng (200 °C) sẽ tách được một phần dầu ra. Dầu nóng làm dòn vỏ để chế hạt lấy nhân. Còn vỏ được đem ép để lấy kiệt dầu. Dầu thu được theo cách này gọi là DẦU CHAO.
- Hạt điều được phơi khô dòn rồi đập vỏ tách nhân. Còn vỏ đem ép lấy dầu, ta được loại DẦU ÉP.
- Dầu vỏ hạt điều cũng có thể thu được bằng phương pháp trích ly nguội bằng dung môi ETÉ DẦU HÓA.

1758
22/08/95

Dầu vỏ hạt điều của ta hiện nay thu được chủ yếu bằng phương pháp xử lý nhiệt nên có màu đen sẫm, có lẫn nhiều tạp chất và bị trùng hợp mật phần, do đó sản phẩm cardanol có độ nhớt cao, khó khuấy trộn và dễ bị oxy hóa. Vì vậy muốn chế được sơn tốt phải dùng loại dầu vỏ hạt điều đã được cất lại.

III- Sơn và sơn cách điện:

Thành phần của sơn gồm chất tạo màng, chất làm khô, chất màu và chất phụ gia. Tất cả được hòa tan trong dung môi thích hợp. Thành phần quan trọng nhất là CHẤT TẠO MÀNG.

Màng sơn được chế tạo bằng các vật liệu hữu cơ như các loại nhựa thiên nhiên nhựa tổng hợp, các chất cao phân tử hòa tan được trong dung môi. Yêu cầu chất lượng chung của sơn là chống khô, bám dính chặt, chịu nhiệt, không hút ẩm và bóng mặt đẹp màu. Riêng về sơn cách điện phải thêm một số yêu cầu rất quan trọng khác như cách điện tốt, uốn dẻo tốt, chịu nhiệt cao và chịu va đập tốt. Có thỏa mãn được các yêu cầu ấy hay không chủ yếu do chất lượng màng sơn quyết định.

Chất tạo màng sơn hòa tan trong dung môi, trong quá trình tạo màng chuyển từ trạng thái lỏng sang trạng thái rắn theo 3 qui luật cơ bản,

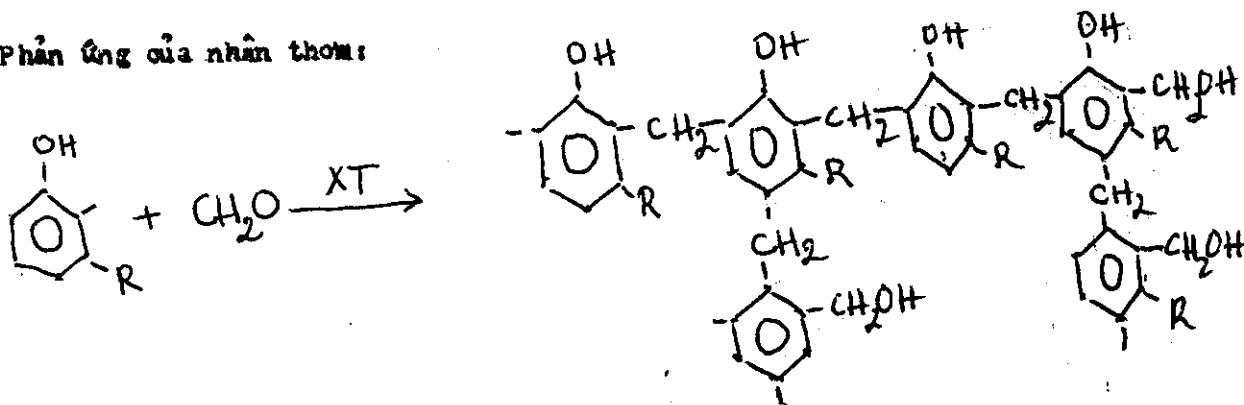
- Sự bay hơi dung môi (sự khô của màng vecni cánh kiến)
- Sự oxy hóa (sự khô của màng sơn dầu trầu, dầu thầu dầu)
- Sự polyme hóa (các loại vecni cách điện)

Tuy nhiên các quá trình này diễn ra rất phức tạp, có thể diễn ra riêng lẻ, hay đồng thời do phụ thuộc vào các yếu tố cấu trúc hóa học, số nhóm chức, dạng và mức độ polyme hóa của các thành phần tham gia tạo màng sơn.

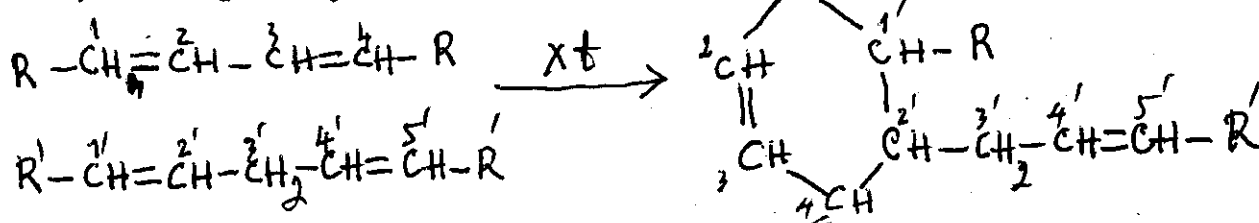
IV- Một số tính chất quý của dầu vỏ hạt điều:

Sở dĩ dầu vỏ hạt điều (Cardanol) có những tính chất quý được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực công nghiệp là do cấu trúc của nó có sự tồn tại đồng thời giữa cấu trúc phenol (mạch vòng) và mạch thẳng hydro carbon dài không no (có nối đôi) nên vừa có khả năng tham gia phản ứng như phenol lại vừa có tính chất phản ứng của dầu khô. Ví như nhựa cardanol-formaldehyd có khả năng hòa tan trong dung môi thẳng và thơm, có khả năng khô nhanh và có độ dẻo cao ở trạng thái đông rắn. Do có nhân thơm trong phân tử nên nhựa có khả năng chịu nhiệt tốt, vừa đàn hồi lại có khả năng biến tính như dầu khô. Hình 2 dưới đây mô tả vài phản ứng của cardanol:

a) Phản ứng của nhân thơm:



b) Phản ứng của mạch nhánh:



B- PHẦN THỰC NGHIỆM

Việc nghiên cứu và ứng dụng DVHD trong các lĩnh vực khác nhau như sơn bảo vệ, sơn trang trí, sơn tam cách điện, bột đúc, vật liệu ép, keo dán, chất dẻo hóa ... được tiến hành từ lâu ở Ấn độ, Anh và một số nước khác. Ở Việt Nam cũng đã có một số cơ sở tiến hành nghiên cứu ứng dụng DVHD như Phòng vật liệu bảo vệ hữu cơ thuộc Viện kỹ thuật nhiệt đới đã chế tạo các loại màng phủ chịu hóa chất cardanol-epoxy. Giáo sư Chu Phạm Ngọc Sơn đã chế được loại sơn dùng cho sơn mài từ nguyên liệu DVHD.

Nội dung thực nghiệm của chúng tôi theo đề tài này là:

- Nghiên cứu phản ứng giữa cardanol với formaldehyd và so sánh khả năng phản ứng này với khả năng phản ứng giữa phenol với formaldehyd.
- Nghiên cứu khả năng phản ứng giữa phenol, cardanol, formaldehyd. Nghiên cứu khả năng dẻo hóa nhựa phenol-formaldehyd bằng cardanol để tìm công thức điều chế màng sơn vecni cách điện.
- Nghiên cứu tính năng cách điện, chịu nhiệt của màng sơn vecni được tạo thành từ phenol-cardanol-formaldehyd.

Các phần thực nghiệm cụ thể:

1- Điều chế dầu vỏ hạt điều :

- Tạo dầu vỏ hạt điều dạng thô theo phương pháp xử lý nhiệt.
- Tạo DVHD dạng tinh bằng phương pháp chưng cất chân không, P-1 mmHg, 200°C.

2- Phân tích các nguyên liệu:

- a) Phân tích kiểm tra các chỉ số hóa lý của dầu vỏ hạt điều tinh luyện: DVHD tinh luyện (Cardanol) dạng trong suốt, màu vàng sáng.
- | | |
|------------------------------|-----------------------------------|
| Nhiệt độ sôi 239-240°C | Chỉ số axit (mgKOH/g) 2 - 6 |
| Tỷ trọng (30°C) 0,9272-0,933 | Chỉ số iốt 212-228 |
| Độ nhớt (30°C) 47,8 - 52,6 | Chỉ số Hydroxyl (mgKOH/g) 180-200 |
- b) Phân tích kiểm tra nồng độ formalin: 3% / o

3- Điều chế nhựa

- Điều chế nhựa phenol-formaldehyd
- Điều chế nhựa cardanol-formaldehyd

Kiểm tra kết quả phản ứng : Sau những khoảng thời gian xác định lấy mẫu phân tích xác định lượng formalin tự do. Từ đó xác định được các thông số tối ưu như sau: Tỷ lệ P(C)/F = 1/1,2, T° = 98°C, Thời gian = 1,5 giờ, xúc tác : NH₃.

- Điều chế nhựa phenol-cardanol-formaldehyd

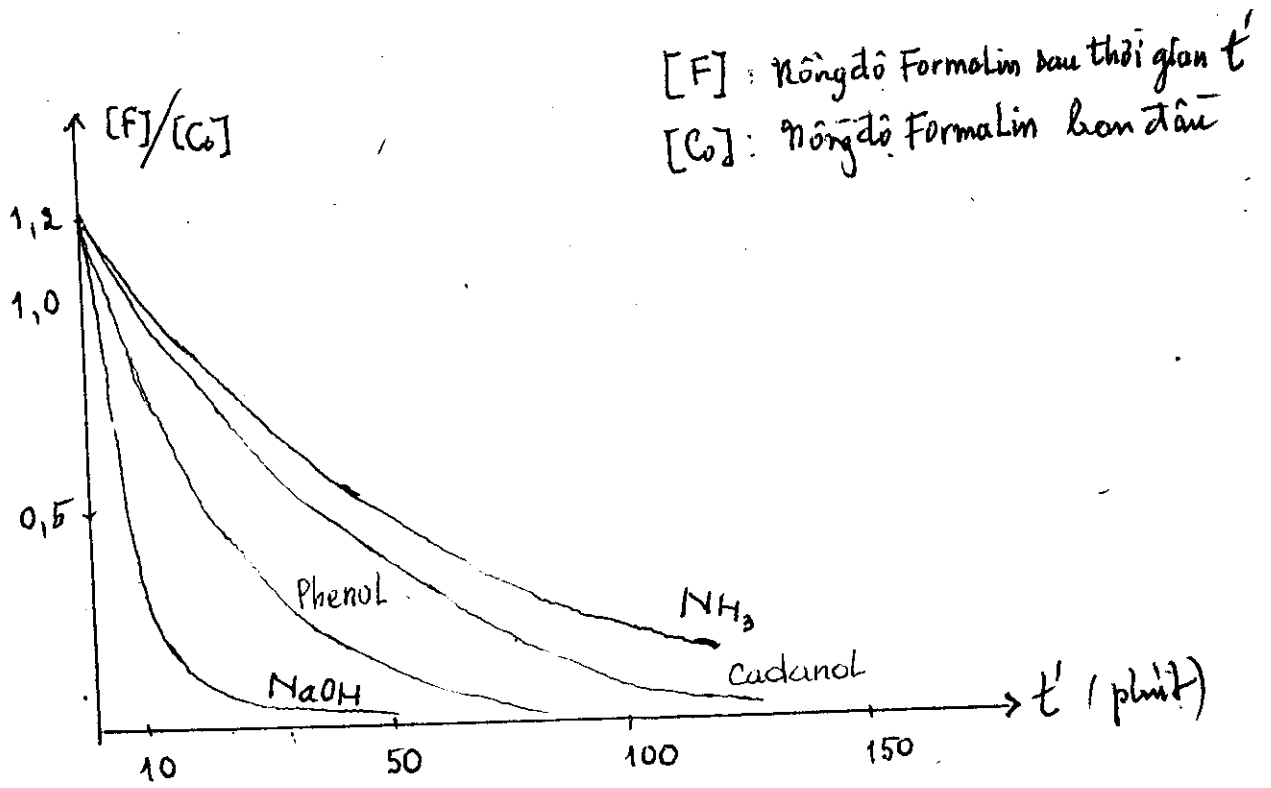
Phương pháp tiến hành: Phản ứng đa tụ phenol, cardanol, formaldehyd theo tỷ lệ khác nhau, trong dung môi khác nhau, với nhiệt độ và thời gian khác nhau.

Sau đây là các kết quả thu được:

Khả năng phản ứng của phenol, cardanol với formaldehyd : Phản ứng tiến hành trong môi trường không có dung môi, xúc tác NH₄OH, thời gian P.V 2 giờ, tỷ lệ mol P(C)/F=1/1,2

Hình 3 : Ảnh hưởng xúc tác và khả năng phản ứng của Phenol, Cardanol với Formaldehyd

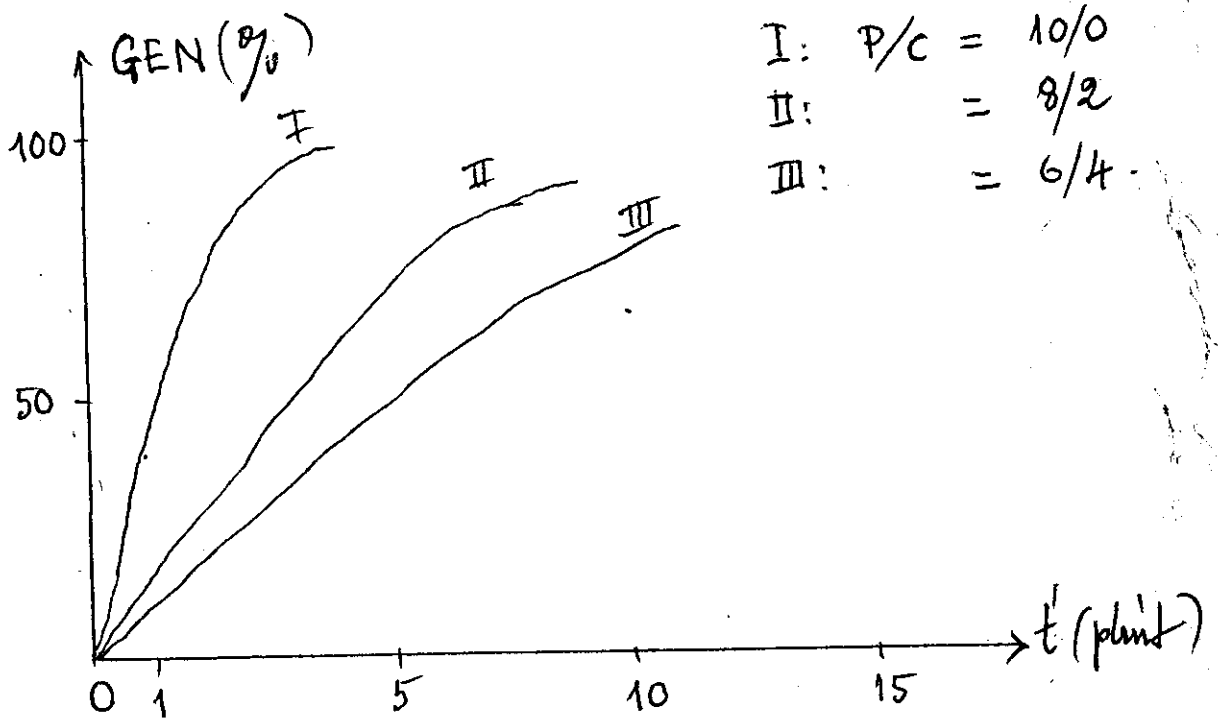
Hình 3: Khả năng phản ứng của phenol, cardanol với formalin và ảnh hưởng chất xúc tác



Qua đồ thị trình bày ở hình 3 cho thấy khi sử dụng xúc tác NH_3 phản ứng xảy ra chậm hơn so với xúc tác NaOH . Điều này được giải thích nguyên nhân do hằng số phân ly của NH_4OH bé hơn nhiều so với hằng số phân ly của NaOH . Cũng trên đồ thị này cho thấy cardanol tác dụng với formaldehyd chậm hơn phenol. Nguyên nhân do hiệu ứng không gian gây ra bởi mạch nhánh hydrocacbon (R) ở vị trí meta của cardanol.

- Xác định độ đông rắn (GEN) của nhựa P-C-F

Nhựa thu được (phương pháp điều chế như đã trình bày ở phần trên) được rửa sạch nhiều lần bằng nước cất nóng, sấy khô trong tủ sấy chân không ở nhiệt độ 40°C . Sau đó tạo màng trên kính và đông rắn ở 150°C . Hàm lượng GEN thu được biểu diễn trên đồ thị hình 4



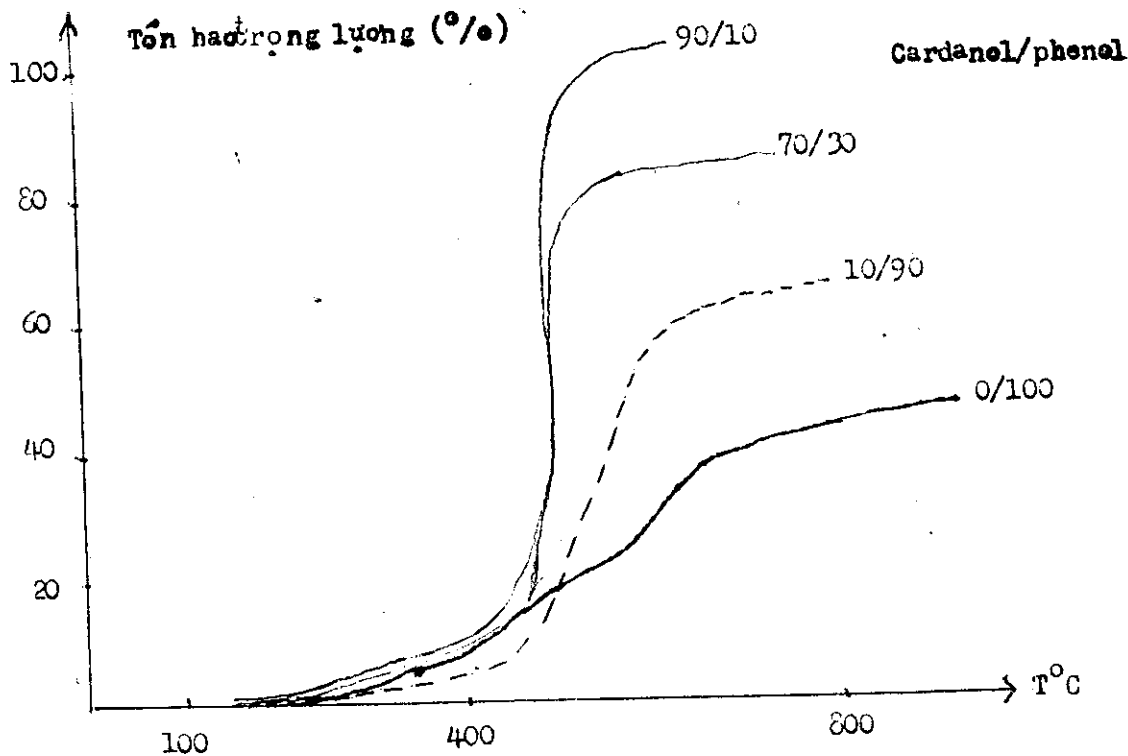
Hình 4: Phần GEN của nhựa Phenol-Cardanol-Formaldehyd

Qua đồ thị GEN ở hình 4 ta thấy GEN của nhựa giảm khi tăng tỷ lệ Cardanol. Điều này được giải thích do khả năng phản ứng của cardanol với formaldehyd kém hơn phenol. Đồng thời có thể do nhóm mạch thẳng ở vị trí meta của cardanol đã làm cho lực liên kết giữa các phân tử kém bền hơn, cấu trúc phân tử của sản phẩm được tạo thành kém chặt chẽ hơn nên quá trình đông rắn xảy ra không được hoàn toàn.

- Khả năng tính bền nhiệt của nhựa Phenol-cardanol-formaldehyd:

Tính bền nhiệt của nhựa được xác định trên máy nhiệt vi sai (Mettler) ở điều kiện môi trường khí trơ. Sự giảm trọng lượng theo sự tăng của nhiệt được trình bày ở hình 5.

Hình 5: Tính chất nhiệt của nhựa Phenol-cardanol-formaldehyd .-



Các đường biểu diễn ở hình 5 cho thấy ở nhiệt độ dưới 400°C hàm lượng cardanol trong nhựa hầu như không ảnh hưởng đến tính BỀN NHIỆT của nhựa. Nhưng khi tăng nhiệt độ lên trên 400°C thì tính bền nhiệt của nhựa P-C-F bị giảm. Điều này được giải thích là ở nhiệt độ cao mạch nhánh alkyl của cardanol bị phân hủy.

4- Chế tạo màng sơn

Mẫu đồng 10 x 10 x 0,01 cm được tẩy sạch bằng nước cất, sấy khô 70°C trong 2 giờ /dùng dịch rửa $K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4 , sau đó rửa lại bằng

Độ nhớt của sơn được xác định trên nhớt kế Bz 4 (20°C)

Nhúng mẫu đồng vào sơn, cho vào tủ sấy nâng dần nhiệt độ 140-180°C, thời gian sấy 10-25 phút.

5- Xác định tính chất cơ lý và tính chất điện của sơn:

a) Tính chất cơ lý: Kết quả khảo nghiệm được trình bày ở bảng 1 dưới đây

Số thứ tự	Tỷ lệ phenol/cardanol (mol)	Độ chịu uốn và đập (Kg/cm ²)	Độ chịu uốn (mm)	Độ bám dính	Thời gian khô 180°C
1	8:2	20	5	kém	5 phút
2	5:5	30	3	T.bình	10
3	4:6	30	2	-	15
4	2:8	50	1	khá	20
5	1:9	55	1	tốt	30

Bảng 1: Tính chất cơ lý của màng sơn

Từ số liệu ở bảng 1 cho thấy khi tỷ lệ phenol:cardanol giảm từ 8/2 đến 1/9 các tính chất cơ lý bền va đập, chịu uốn, độ bám dính được tăng dần, kèm theo đó thời gian đóng rắn của màng cũng tăng. Điều này được giải thích là do khi tăng lượng cardanol thì gốc alkyl của nó (R) có tác dụng đóng vai trò một chất dẻo mặt hóa mỗi lần tăng độ uốn dẻo của màng. Mặt khác khi lượng cardanol tăng thì thời gian khô của màng chậm hơn vì thời gian cardanol phản ứng đóng rắn với formalin chậm hơn so với phenol. Một nguyên nhân nữa là gốc alkyl của cardanol có nhua các nối đôi, mà quá trình khâu mạch giữa các nối đôi là do oxy của không khí tham gia, nhưng quá trình này diễn ra tương đối chậm so với quá trình đóng rắn của nhựa.

a) Tính chất điện của màng sơn:

Kết quả khảo sát tính chất điện của màng sơn được trình bày ở bảng 2 dưới đây:

Số T.T	Tỷ lệ P/C	ϵ	Tang góc hao điện môi	Điện trở mặt ρ_s (Ω)	Điện trở khối ρ_v ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Điện áp đánh thủng (kV/mm)
1	5:5	5,0	$8,2 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^7$	$9,2 \cdot 10^{11}$	37
2	4:6	4,5	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$7,2 \cdot 10^8$	$1,6 \cdot 10^{13}$	50
3	2:8	3,5	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{10}$	$1,8 \cdot 10^{14}$	78
4	1:9	2,0	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{11}$	$2,1 \cdot 10^{15}$	85

Bảng 2: Tính chất điện của màng sơn

Từ những kết quả ở bảng 2 cho ta thấy khi tỷ lệ cardanol tăng dần so với phenol thì các thông số của điện như hằng số điện môi (ϵ) góc hao điện môi, điện trở mặt, điện trở khối, điện áp đánh thủng đều tăng. Điều này có thể giải thích bởi cardanol có tính phân cực kém hơn phenol, đồng thời sự có mặt của cardanol đã làm tăng tính năng cơ lý của màng sơn, do đó dẫn đến sự tăng các tính năng điện của màng sơn.

C- PHẦN KẾT LUẬN

Qua 1 năm thực hiện đề tài có thể tóm tắt những kết quả thu được như sau:

1) Về mặt lý thuyết: Trên cơ sở xác định cấu trúc và thành phần hóa học của INHP đã vạch ra được hướng tiến hành thực nghiệm đúng.

2) Qua khảo sát thực nghiệm đã thiết lập được công thức chế tạo màng sơn vecni cách điện P-C-F.

3) Đã chế thử thành công - qui mô phòng thí nghiệm - một loại vecni cách điện có chất lượng đạt mức tương đương các loại vecni cách điện của nước ngoài đang nhập vào nước ta. Kết quả này được xác nhận của phòng KCS Nhà máy sơn tổng hợp Hà Nội và phòng vật liệu Viện Kỹ thuật nhiệt đới (có phiếu kiểm nghiệm)

4) Về hiệu quả kinh tế: Tam so sánh như sau :

- Giá vecni cách điện của Nhật mà ta hiện nay đang nhập 4,5 Dola/kg
- Giá thành vecni do chúng tôi điều chế bao gồm 40% tiền mua hóa chất và 60% tiền thiết bị, năng lượng
tiền thuê nhân công 1,7 Dola/kg

5) Để triển khai sản xuất cần có đầu tư như sau :

- Hệ thống khung sắt chân không để tinh chế DVHD thể thành dạng tinh.
- Hệ thống tiến hành phản ứng tổng hợp nhựa để chế tạo màng sơn. (Xử dụng qui trình công nghệ như thế nào, vốn đầu tư cần bao nhiêu sẽ do các nhà chuyên môn về triển khai ứng dụng tính toán cụ thể).
- Khi đã đi vào sản xuất lớn nên có thêm bộ phận KCS để kiểm tra chất lượng,

nguyên liệu, hóa chất ban đầu và sản phẩm ra lò để kiểm tra các chỉ tiêu cần làm tại chỗ.

x

x x

Trong quá trình triển khai thực hiện đề tài ở 2 nơi: Sông Bé và Hà Nội chúng tôi (Tôi và Giáo sư Ngô duy Cường) đã được sự khuyến khích và tạo điều kiện để làm việc có kết quả của đồng chí Trưởng Ban KH-KT tỉnh Sông Bé, của Ban Chủ nhiệm Khoa Hóa Trường Đại học Tổng hợp Hà Nội và của các đồng nghiệp trong Hội Đồng Khoa Học và Công nghệ tỉnh. Chúng tôi xin chân thành bày tỏ lòng biết ơn về những sự giúp đỡ quý báu ấy và chúng tôi hứa sẽ tiếp tục hợp tác với các nhà khoa học tiến khai ứng dụng để đưa kết quả nghiên cứu này vào sản xuất lớn khi có cơ sở chấp nhận đầu tư.

TDM, ngày 22 tháng 8 năm 1992

Tổng cục Hóa chất
NHÀ MÁY SƠN THHN.

Số

Phiếu kiểm tra chất lượng các loại sơn

Ký hiệu bao bì:			Tên loại sơn: Sơn Trắng		
Ngày nhập kho:			Kết luận về chất lượng:		
Ngày sử dụng:					
Ngày kiểm tra: 18-6-92					
Số T.T.	Các chỉ tiêu kỹ thuật cơ bản	Đơn vị tính	Tiêu chuẩn	Thực tế	GHI CHÚ
1	Màu sắc	Số màu			
2	Độ nhớt	giây			
3	Độ khô tự nhiên	giờ			
4	Độ mịn	Micron			
5	Độ chịu uốn	mm		1	
6	Độ bám	%		100	
7	Độ bền va đập	KG.cm		50	
8	Độ cứng	so với			
9	Lực phủ	g/m ²			
10	Độ bóng	%			



Kiểm nghiệm viên

Handwritten signature

Ngày 18 tháng 6 năm 1992
Trưởng phòng KCS

Handwritten signature

Cơ quan gửi mẫu : Trường Đại học Tổng hợp Hà nội

Mẫu đo : màng sơn

Thiết bị đo : TRS - 10 T (Nhật)

Điện cực đo : SE - 70 (Nhật)

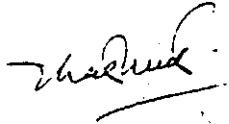
Electrometer : TR - 8401 (Nhật)

Tần số đo, KHz	Điện trở khối, ρ_v [$\Omega \cdot \text{cm}$]	Điện trở bề mặt, ρ_s [Ω]	ϵ	$\text{tg } \delta$	K_{jt} Kv/mm
1	$2,8 \cdot 10^{16}$	$8,0 \cdot 10^{10}$	4,8	$10,4 \cdot 10^{-3}$	77
"	$1,8 \cdot 10^{16}$	$3,8 \cdot 10^{10}$	4,0	$9,3 \cdot 10^{-3}$	74
"	$9,8 \cdot 10^{14}$	$3,5 \cdot 10^{10}$	3,5	$9,7 \cdot 10^{-3}$	79
"	$2,8 \cdot 10^{14}$	$4,0 \cdot 10^{10}$	3,6	$9,3 \cdot 10^{-3}$	71
"	$1,9 \cdot 10^{14}$	$2,6 \cdot 10^{10}$	3,5	$9,6 \cdot 10^{-3}$	76

Hà nội, ngày 18 tháng sáu năm 1992

Xác nhận của
Phòng Vật liệu

Phó phòng



Nguyễn Thạc Kim

Người đo



Lê Thị Thu