

ẢNH HƯỞNG CỦA CHẾ ĐỘ XỬ LÝ NHIỆT ĐẾN CÁC CHỈ SỐ HÓA HỌC CỦA DẦU TRẦU DỪNG CHẾ TẠO SƠN TRUYỀN THỐNG

TS. TRẦN MINH ĐỨC, CN. HOÀNG NGỌC HIỆP, CN. NGUYỄN THỊ VÂN ANH

Viện KHCN Xây dựng

TS. ĐÀO THỊ NHUNG

Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội

Tóm tắt: Nấu trầu là công đoạn quan trọng trong quy trình chế tạo sơn ta. Kỹ thuật nấu trầu cổ truyền cần được đánh giá hiệu quả bằng phương pháp khoa học. Nghiên cứu bước đầu cho thấy có thể nâng cao chất lượng dầu trầu được gia nhiệt, kết quả nghiên cứu được nêu trong bài báo này.

Trong khi chế tạo sơn truyền thống (sơn ta), người thợ sơn thường phải sử dụng dầu trầu pha với nhựa sơn ta nhằm mục đích tạo độ bóng, độ sâu của màng sơn, độ tươi của màu. Trước khi pha với nhựa sơn, dầu được đun nóng để đạt độ nhớt cần thiết. Có thể người xưa không biết bản chất chuyển biến hóa học của dầu khi đun, song kinh nghiệm cho thấy dầu được đun có độ dai, độ bền (trầu dai) hơn dầu trầu sống (trầu bở). Ngày nay khoa học cho biết là quá trình gia nhiệt làm phản ứng trùng hợp các phân tử cấu thành dầu trầu khiến hoạt tính khi sử dụng giảm, mức bị ôxy hóa ngoài không khí thấp hơn, làm sơn có độ bền khí hậu cao hơn, đồng thời tạo được màng sơn trong và bóng. Nhưng do không biết điều khiển phản ứng trùng hợp này nên chế độ gia nhiệt trầu của thợ sơn chưa hợp lý, dẫn đến hậu quả là màng sơn dễ suy thoái khi tiếp xúc nắng, mưa. Để cải thiện chất lượng sơn và công nghệ sơn truyền thống, cần nghiên cứu bản chất và xác định chế độ gia nhiệt hợp lý. Nghiên cứu này nhằm làm rõ chế độ gia nhiệt tác động đến mức độ trùng hợp dầu trầu?

1. Tổng quan

Dầu trầu thuộc loại dầu khô (tức là tạo được màng tốt, giống như dầu đay, dầu gai,...); nó khác với các loại dầu bán khô (dầu đậu, dầu bông, dầu càm chướng,... là khô chậm) và dầu không khô (dầu ve, dầu dừa, dầu lạc,... không tạo được màng trong điều kiện bình thường). Khả năng khô của dầu phụ thuộc vào bản chất hóa học (tính không no của axit béo cấu thành), được thể hiện qua chỉ số iot. Dầu khô là loại dầu có chứa nhiều axit không no, có các nối đôi trong phân tử, có chỉ số iot từ 130 – 200. Tài liệu [1] cho biết: dầu trầu có trong thành phần chủ yếu là các axit

béo không no như axit Ôlêic (12,5%), axit Êlêostearic (80,0%), một số axit no (cỡ 5,0%),... có chỉ số iot 159 – 163. Dầu lâu khô có chỉ số iot 95-130, còn dầu không khô có giá trị dưới 95. Trong quá trình trùng hợp chỉ số iot giảm đi; đây là thước đo mức độ trùng hợp. Nhưng khi trị số này giảm thì dầu có thể trở thành lâu khô hoặc không khô. Ngoài ra chất lượng dầu dùng làm sơn còn phụ thuộc vào một số chỉ số khác như: chỉ số xà phòng, chỉ số axit,... Chỉ số xà phòng cho biết phân tử lượng trung bình của các axit béo tham gia thành phần dầu đem phân tích. Chỉ số axit cho biết dầu bị ôxy hóa ở mức độ nào.

Với dầu trầu chỉ số xà phòng là 188 – 197, chỉ số axit là 0,5 – 2,0. Do có axit béo không no chiếm tỷ lệ lớn trong thành phần nên dầu có đặc điểm của các axit:

Axit Ôlêic $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ tức $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$; chỉ số iot gần 90; nhiệt độ sôi khoảng 285°C (100mmHg); axit này chiếm cỡ 12,5% [1];

Axit Êlêostearic $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, tức $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$; chỉ số iot 181,2; nhiệt độ sôi khoảng 235°C (12mmHg); axit này chiếm 80,0% [1].

Các axit trên có đầy đủ các tính chất hóa học của các axit không no như: kết hợp với halogen, rôđan, hydro hóa,... Nhưng quan trọng nhất để chế sơn là các khả năng trùng hợp và bị ôxy hóa. Phản ứng nhiệt trùng hợp là giai đoạn đầu, hình thành các lưỡng hợp, tam hợp do có sự phá vỡ các liên kết đôi. Giai đoạn sau gồm có các quá trình trùng hợp không gian và có cả các phản ứng oxy hóa (trong khi dầu khô). Tính chất của dầu trùng hợp có những biến đổi quan trọng sau:

- Độ nhớt tăng (nghề sơn ta đo bằng “kim”), khối lượng riêng và khối lượng phân tử tăng. Việc tăng độ nhớt sẽ làm khó cho việc chế sơn – khó trộn nhựa sơn với trầu. Ngoài ra, trầu luyện nhiệt sẽ có thời gian tạo màng sơn lâu hơn – một vấn đề đối với thi công sơn;

- Chỉ số iôt giảm do giảm số liên kết đôi – có thể dùng trị số này để đánh giá mức trùng hợp. Đồng thời sự giảm số nối đôi làm giảm theo “hoạt tính” của dầu đối với không khí, làm cho dầu ổn định hơn. Nói cách khác: dầu bền khí hậu hơn;

- Chỉ số axit tăng do hình thành một lượng nhóm cacboxyl tự do trong môi trường – đây là điều kiện bất lợi đối với chất lượng sơn;

- Hình thành một số chất khác trong quá trình trùng hợp và tạo màng sơn – chúng là tạp chất.

Để nâng cao chất lượng sơn, rõ ràng cần giảm chỉ số iôt, giảm chỉ số axit, giảm tạp chất và cũng cần chú ý đến tốc độ khô sơn.

Trong sơn công nghiệp có một nhóm sơn có nguồn gốc thực vật – sơn từ dầu trẩu và tung hương. Dầu trẩu là một trong số các loại dầu có ít tạp chất nên có thể dùng trực tiếp. Có 2 phương pháp luyện dầu trong công nghiệp [2]:

- Phương pháp ôxy hóa: gia nhiệt dầu đến nhiệt độ dưới 150°C và thổi không khí (hoặc khí oxy) vào dầu. Kết quả: nhờ một phần trùng hợp, một phần ôxy

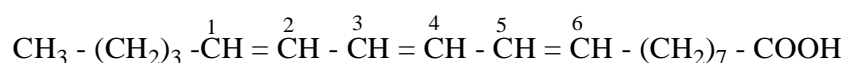
hóa độ nhớt dầu được nâng cao (mức tăng độ nhớt tùy thuộc vào thời gian phản ứng);

- Phương pháp nhiệt trùng hợp: gia nhiệt tới 290 – 300°C (dưới 310°C) và giữ nhiệt đến khi tạo được độ nhớt cần thiết. Kết quả dầu mau khô và màng bóng.

Tài liệu [2] cho biết: ở nhiệt độ dưới 230°C phản ứng trùng hợp xảy ra rất chậm. Trên nhiệt độ này thì phản ứng tăng tốc theo chiều tăng nhiệt độ. Mức độ phản ứng sẽ tăng theo thời gian; ở 282°C trong 8 phút chuyển thành dạng keo, dầu bị đông đặc, không thể trộn với nhựa sơn ta khi chế sơn.

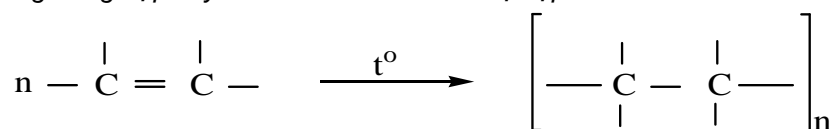
Trong công nghiệp dầu được nấu trong tháp chưng luyện với thiết bị hiện đại. Mức độ trùng hợp cao nhất thường đạt 80% [1]. Theo phương pháp chế tạo sơn truyền thống, dầu trẩu được đun đến hết nước (hết bong bóng to) thì cho nhẹ lửa (liu riu) vừa đun vừa khuấy cho đến khi đạt độ nhớt cần thiết. Theo đó dầu này được trùng hợp một phần, một phần (chính) được oxy hóa. Vấn đề cần nghiên cứu là khả năng trùng hợp trong trường hợp gia nhiệt dầu trẩu cần như thế nào:

Xét trên ví dụ axit Êlêôstearic – thành phần chính của dầu trẩu:



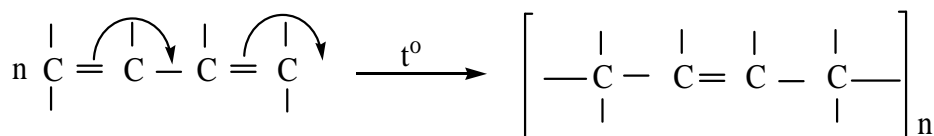
Trong khi gia nhiệt có một vài sơ đồ phản ứng trùng hợp xảy ra [4]:

- Phản ứng trùng hợp xảy ra ở nối đôi theo kiểu biệt lập:

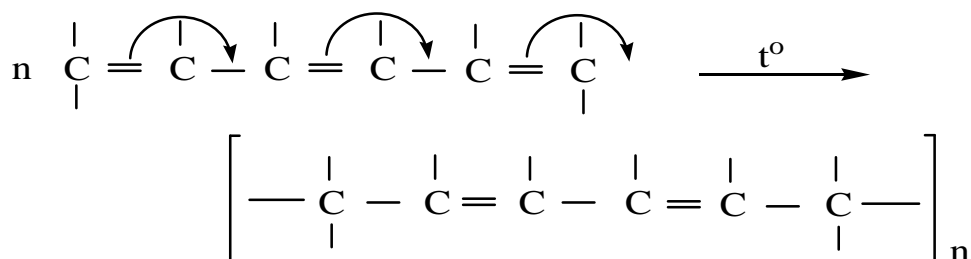


có 2 sơ đồ là:

- Phản ứng trùng hợp xảy ra do liên hợp 1,4:



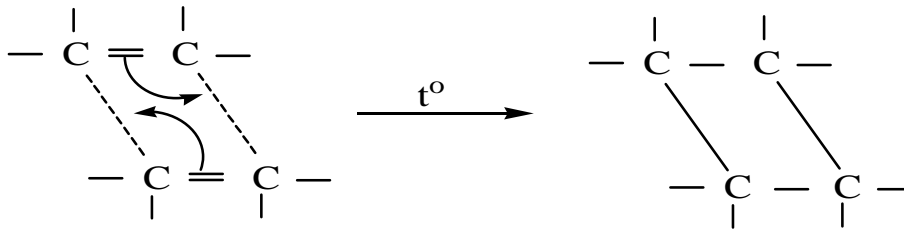
- Phản ứng trùng hợp xảy ra do liên hợp 1,6:



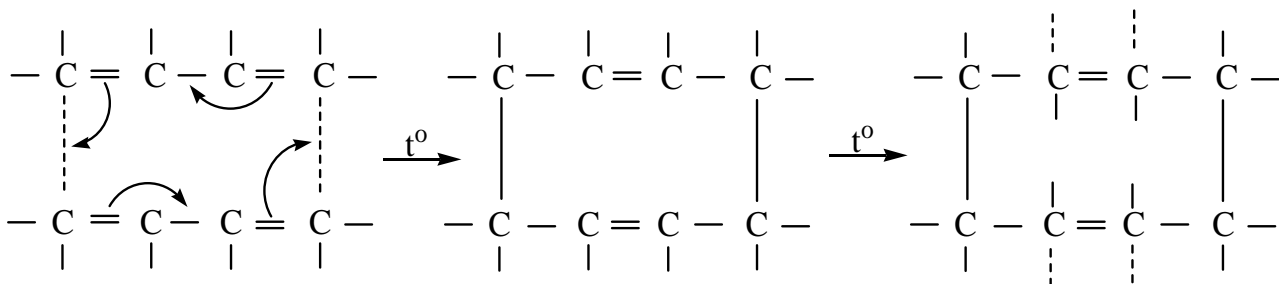
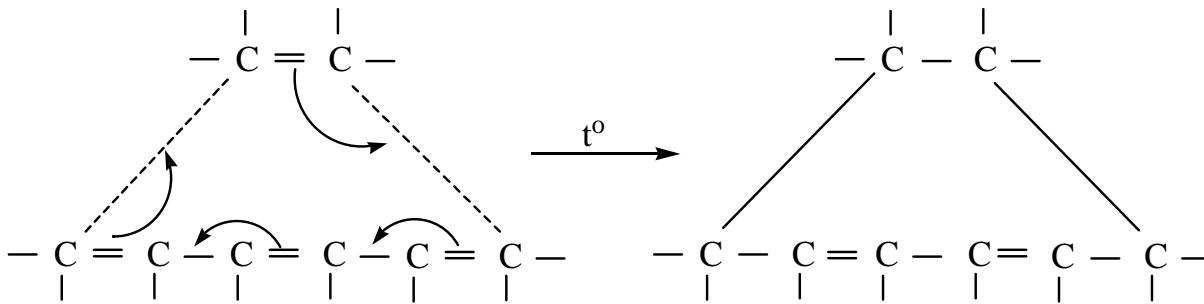
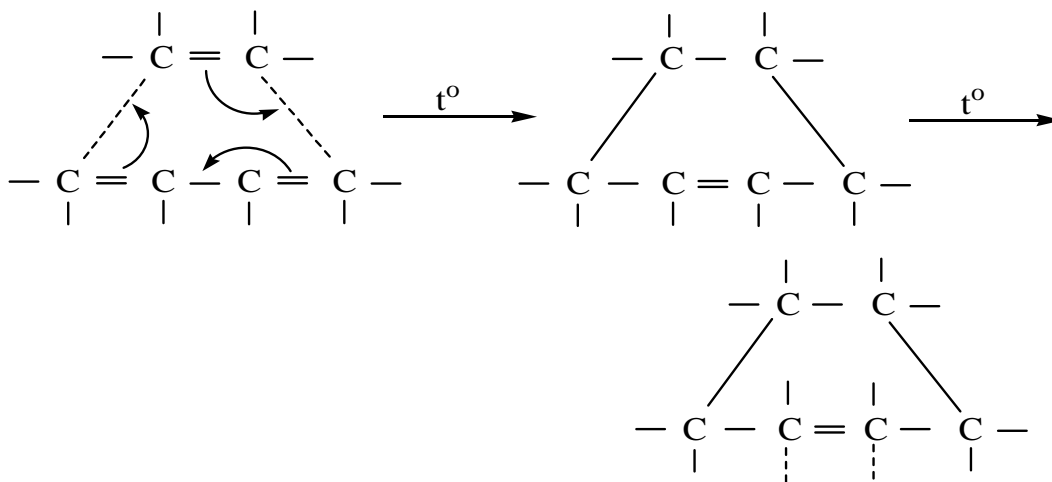
VẬT LIỆU XÂY DỰNG - MÔI TRƯỜNG

Quá trình trùng hợp là tổ hợp tất cả các sản phẩm trên với xác suất khác nhau, tùy theo điều kiện phản ứng. Nếu vẫn tiếp tục gia nhiệt cho dầu trẩu thì xảy ra quá trình trùng hợp không gian, tạo thành mạng lưới 3 chiều, dung dịch trẩu sẽ tăng độ nhớt; đến một lúc nào đó các nối đôi còn rất ít thì dung dịch sẽ bị đông đặc.

- Tạo mạng lưới từ nối đôi ở vị trí biệt lập của 2 phân tử khác nhau:



- Tạo mạng lưới từ nối đôi do tổ hợp cả 2 trường hợp trên (liên hợp, biệt lập):

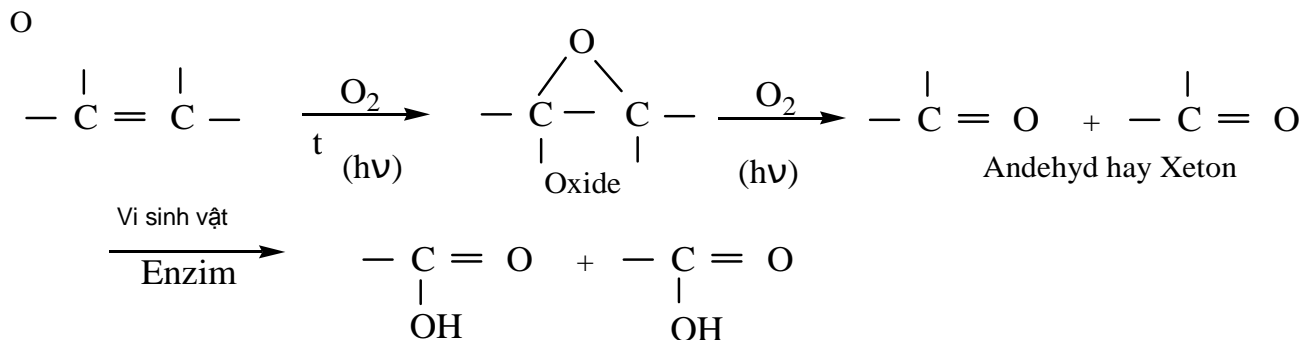


Như vậy không thể trùng hợp hết nối đôi, vì luôn tồn tại liên kết $-C=C-$, và do dịch bị đông đặc khiến khả năng tiếp xúc để tham gia phản ứng của các phân tử bị giảm đi. Các mẫu có độ nhớt khác nhau có

thể do cấu trúc rẽ nhánh các mạch trong phân tử khác nhau, có số liên kết đôi khác nhau. Sản phẩm nào có ít liên kết đôi trong phân tử hơn thì bền với tác nhân ôxy hóa hơn, do đó bền với khí hậu.

Do quá trình trùng hợp xảy ra không hoàn toàn, các liên kết đôi còn lại tiếp tục tham gia phản ứng tại màng sơn. Trong quá trình khô màng sơn, dưới tác động của các tác nhân trong môi trường tự nhiên

(nhiệt độ, ánh sáng, độ ẩm, vi sinh vật,...), các liên kết đôi bị oxy hóa, phân tử axit cấu thành dầu trẩu bị cắt mạch và lão hóa, xuất hiện nhóm OH làm giảm tính chịu nước – làm màng sơn kém bền:



Trong phân tử dầu trẩu còn có nhóm - COOH, nên phân tử có khả năng hòa tan vào trong nước, hấp thụ nước vào mạng lưới và giữ lại trong mạng lưới, làm trương nở phân tử.

Phương pháp nấu trẩu truyền thống luôn tạo ra sản phẩm kém bền [3], chứng tỏ mức trùng hợp chưa cao, màng sơn khô do cơ chế oxy hóa là chính. Nghiên cứu bước đầu xác định khả năng trùng hợp theo cách gia nhiệt truyền thống và theo chế độ gia nhiệt khác.

2. Vật liệu và phương pháp thí nghiệm

Đợt 1: Sử dụng dầu trẩu sống với mục đích kiểm tra hiệu quả gia nhiệt theo cách truyền thống; gia

nhiệt theo phương pháp truyền thống (đun trong nồi gôm, mở nắp, đạt độ nhớt 1 – 2 kim thì dừng), các mẫu A, B, C (bảng 1) có thời gian gia nhiệt khác nhau, mẫu A ít nhất, mẫu C lâu nhất). Tiêu chuẩn thử và kết quả thử trình bày trong bảng 2.

Đợt 2: Sử dụng dầu trẩu sống thương nghiệp, với mục đích kiểm tra tác động của phương pháp gia nhiệt mới. Trong nghiên cứu chọn phương pháp gia nhiệt tới nhiệt độ tối đa cho phép và thời gian lưu giữ dầu trẩu ở nhiệt độ cao kéo dài. Tuy nhiên, nếu gia nhiệt liên tục cho nhiệt độ cao lên thì dầu dễ bị keo đặc. Được biết [1]: nhiệt độ càng cao thì thời gian giữ được dầu lỏng càng ngắn; phản ứng trùng hợp càng kém. Bảng 1 [1] cho thấy điều này:

Bảng 1. Sự phụ thuộc thời gian không đông dầu vào nhiệt độ nấu dầu trẩu

Nhiệt độ, °C	250	268	285	310
Thời gian giữ nhiệt mà dầu chưa đặc	27'15"	13'30"	7'25"	3'10"

Để giải quyết vấn đề thời gian luyện không đông đặc, tài liệu trên đã đề xuất chế độ nấu lặp nhiệt, tức là nâng đến 250°C và hạ nhiệt dần theo chu kỳ: → 250°C → 200°C → 250°C → 200°C → 230°C →... Các mẫu được chế tạo như sau (số hiệu mẫu tương ứng cột N^o mẫu trong bảng 3):

Mẫu 1: Dầu trẩu sống (chuẩn);

Mẫu 2: Dầu trẩu chín được đun lặp nhiệt đến 300°C như sau → 300°C → 200°C → 280°C → 200°C → 260°C → để nguội đến nhiệt độ phòng. Độ nhớt đo được 1 kim (theo cách đo cổ truyền). Chú ý: mẫu vừa

đạt đến 300°C thì cho hạ nhiệt nhanh (để nồi ra ngoài bếp);

Mẫu 3: Đun giống mẫu 1, song đun thêm 1 chu kỳ (đến 240°C) để đạt độ nhớt 2 kim;

Mẫu 4: Dầu trẩu được đun lặp nhiệt đến độ đặc 3 kim nhưng nhiệt độ cao nhất chỉ đến 260°C.

Các mẫu được kiểm tra chỉ số lôt và chỉ số axit theo các tiêu chuẩn:

TCVN 6127: 2010. Dầu mỡ động vật và thực vật – Xác định chỉ số axit và độ axit;

TCVN 6122 : 2010. Dầu mỡ động vật và thực vật – Xác định chỉ số lôt.

VẬT LIỆU XÂY DỰNG - MÔI TRƯỜNG

Song song với các thí nghiệm phân tích trong bảng 2 đã tiến hành kiểm tra thời gian khô màng trầu theo cách thức truyền thống: quét dầu (trong thí nghiệm đợt 2) lên thanh tre thành lớp mỏng và quan sát tốc độ khô tạo màng (mùa hè, nhiệt độ trung bình

(32 – 35)⁰C tại Huế). Kết quả các mẫu được trình bày trong mục 3.

3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

3.1 Ảnh hưởng đến mức độ trùng hợp

Bảng 2. Kết quả kiểm tra dầu trầu sống và dầu trầu chín theo các chỉ số chính

STT	Chỉ tiêu thí nghiệm	Tiêu chuẩn thử	Mẫu			
			Dầu trầu sống	Dầu trầu chín A	Dầu trầu chín B	Dầu trầu chín C
1	Chỉ số axit (mg KOH/g)	TCVN 6127 : 1996	9,31	7,94	7,70	7,12
2	Chỉ số xà phòng (mg KOH/g)	TCVN 6126 : 1996	188	193	192	196
3	Chỉ số lôt (g l ₂ /100g)	TCVN 6122 : 1996	155,6	116,1	119,2	113,6
4	Thời gian khô (ngày đêm)	TCVN 2096 : 1993	1 – 2	2 – 3	2 – 3	4 – 5
5	Tỷ trọng dầu tại 25 ⁰ C	TCVN 2691 : 1978	0,97	1,10	1,00	1,15

Kết quả từ bảng 2 cho thấy:

- Gia nhiệt (nấu) trầu theo cách truyền thống chỉ hạ được chỉ số lôt xuống đến mức 110g l₂/100g (155,6 xuống còn 113,6), chỉ số axit từ 9,31 xuống 7,12;

- Thời gian khô của dầu trầu tăng từ 1 – 2 ngày (trầu sống) lên 4 – 5 ngày;

- Chỉ số axit giảm do đun hử nắp nồi nên lượng nhóm axit COOH thoát đi vào không khí (tuy nhiên

điều này cũng thuận lợi cho các phản ứng ôxy hóa trong khi gia nhiệt);

Thực tế điều tra [3] cho thấy sơn kém bền, nhất là sơn có nhiều dầu trầu được gia nhiệt theo cách truyền thống. Do đó cần tìm cách nâng cao mức trùng hợp.

Kết quả từ bảng 3 được thực hiện phân tích tại LAS XD – 578 thuộc Phân Viện KHCN Xây dựng Miền Trung – Viện KHCN Xây dựng, Bộ Xây dựng.

Bảng 3. Chỉ số lôt và axit của dầu trầu qua các chế độ gia nhiệt khác nhau

N ^o mẫu	Chế độ gia nhiệt	Chỉ số lôt	Chỉ số axit
1	Dầu trầu sống (loại thương mại – cô nhẹ sẵn)	131	26,8
2	Trầu chín đun lập nhiệt tới 300 ⁰ C, độ đặc 1 kim	108	18,3
3	Trầu chín đun lập nhiệt tới 300 ⁰ C, độ đặc 2 kim	51,4	18,2
4	Trầu chín đun lập nhiệt tới 260 ⁰ C, độ đặc 3 kim	95	12,7
5*	Dầu trầu sống		26,6
6*	Dầu trầu chín		18,1

Ghi chú: * Phân tích làm tại Khoa Hóa học – Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội; cũng tại thí nghiệm này cho chỉ số xà phòng (trầu chín) là 276 và còn cho biết phân tử lượng sau khi trùng hợp đã tăng lên (276 so với 188 – 197).

Nhận xét bảng 3:

- Chỉ số lôt giảm sâu ở các mẫu 3 và 4 (sâu hơn các mẫu ở bảng 2), chứng tỏ mức độ trùng hợp đã được nâng cao hơn khi tăng nhiệt độ và kéo dài thời gian gia nhiệt (dầu trầu được gia nhiệt theo cách truyền thống thường chỉ đến dưới 200⁰ - 220⁰ C);

- Mức giảm chỉ số lôt ít phụ thuộc vào độ đặc đạt được mà chủ yếu phụ thuộc vào chế độ gia nhiệt, tức nhiệt độ và thời gian giữ nhiệt. Chỉ số lôt giảm từ 108 xuống 51,4 khi tăng thời gian gia nhiệt với độ đặc tăng từ 1 kim lên 2 kim. Trong khi đó gia nhiệt ở nhiệt độ thấp hơn (260⁰C – mẫu 4), mặc dù độ đặc đạt 3 kim song chỉ số lôt chỉ đạt 95 (thấp hơn mẫu 3: được gia nhiệt đến 300⁰C đạt độ nhớt 2 kim). Có thể thấy nhiệt độ trên 260⁰C có giá trị quyết định. Vì vậy cần gia nhiệt đến nhiệt độ 300⁰C và giữ nhiệt lâu để đạt độ nhớt cao (tùy theo yêu cầu chế sơn).

- Về chỉ số axit: do đun có khuấy và có giai đoạn để hồ nắp (để khuấy, đo) nên các gốc cacboxyl tự do thoát đi, nhất là mẫu số 4 do đun lâu nên trị số axit nhỏ.

3.2 Ảnh hưởng đến tốc độ khô của màng dầu

Việc giảm chỉ số lot xuống mức dầu bán khô (có mẫu đến mức dầu không khô) cho thấy vấn đề có liên quan đến thông số công nghệ của việc sơn. Thời gian khô của sơn sẽ lâu nếu cô dầu trấu theo hướng tăng mức trùng hợp

- Mẫu 1: Dầu trấu sồng khô sau 1 ngày đêm, màng trấu đục, bở (bấm móng tay ngập đứt màng và đẩy ra bột);

- Mẫu 2: Màng khô sau 9 ngày đêm, trong, đọng giọt và nhăn ở mép mẫu (chỗ nhăn vẫn mềm do dày);

- Mẫu 3: Thời gian khô trên 30 ngày, màng trong, dai;

- Mẫu 4: Thời gian khô 20 ngày, màng trong, dai.

Rõ ràng, nâng cao nhiệt độ là cần thiết; song cần có biện pháp khống chế, không để dầu bị đặc. Ngoài ra còn phải xét đến khả năng khô của màng sơn khi nấu trấu lâu. Bên cạnh đó, việc gia nhiệt hồ nắp để khuấy tuy giảm được chỉ số axit nhưng dầu nhận được không hoàn toàn là trùng hợp mà có cả các sản phẩm ôxy hóa. Vì vậy, cần tiếp tục nghiên cứu để

hoàn thiện hơn nữa bán thành phẩm của sơn ta – trấu chín.

4. Kết luận và kiến nghị

- Cách gia nhiệt dầu trấu theo truyền thống chưa đảm bảo chất lượng trấu chín, cụ thể là mức độ trùng hợp chưa cao, dẫn đến màng sơn kém bền khí hậu;

- Chế độ gia nhiệt cần hợp lý để dầu trấu không bị đông đặc, đồng thời đảm bảo nâng nhiệt độ đến 300⁰C và giữ dầu ở nhiệt độ cao hợp lý lâu dài;

- Cần nghiên cứu đánh giá, hoàn thiện chất lượng gia nhiệt dầu trấu, nhất là thời gian khô của màng sơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Hội phổ biến khoa học và kỹ thuật Việt Nam. Những hiểu biết cơ bản về sơn, NXB Khoa học, Hà Nội, 1962.
2. NGUYỄN VĂN LỘC, Kỹ thuật sơn, NXB Giáo dục Hà Nội, 1999.
3. TRẦN MINH ĐỨC và các ctv, Tổng kết quy trình kỹ thuật chế tạo và thi công các loại sơn truyền thống, Báo cáo tổng kết công nghệ đề tài cấp Viện, Viện KHCN Xây dựng, Hà Nội, 2012.
4. THÁI DOÃN TĨNH, Cơ sở hóa hữu cơ, NXB Khoa học & Kỹ thuật, Hà Nội, 2001.

Ngày nhận bài sửa: 13/11/2014.