

www.mientayvn.com

Dịch tiếng anh chuyên ngành khoa học tự nhiên và kỹ thuật.

Dịch các bài giảng trong chương trình học liệu mở của học viện MIT, Yale.

Tìm và dịch tài liệu phục vụ cho sinh viên làm seminar, luận văn.

Tại sao mọi thứ đều miễn phí và chuyên nghiệp ???

Trao i tr c tuy n t i:

www.mientayvn.com/chat_box_hoa.html

KỸ THUẬT HOÁ HỌC HỮU CƠ

TS. ĐOÀN THỊ THU LOAN

Khoa Hoá-Trường Đại Học Bách Khoa Đà Nẵng

NỘI DUNG:

➔ KỸ THUẬT SƠN

➔ KỸ THUẬT VẬT LIỆU COMPOZIT

➔ KỸ THUẬT SẢN XUẤT BỘT VÀ GIẤY

PHẦN I:

KỸ THUẬT SƠN

Chương 1: Giới thiệu chung

1.1. Lịch sử phát triển

- Sử dụng hỗn hợp nhựa cây, sáp ong, lòng trắng trứng,...và bột màu có sẵn trong thiên nhiên
- Sau công nguyên, dầu thực vật được dùng làm sơn dầu
- Mấy chục năm gần đây, sơn tổng hợp ra đời và ngày càng đa dạng, phong phú

1.2. Khái niệm sơn/lớp phủ (paint/surface coating):

Khái niệm: Sơn là một hệ phân tán, gồm nhiều thành phần như: chất tạo màng, bột màu, phụ gia,...trong môi trường phân tán. Sau khi phủ lên bề mặt vật liệu nền, nó tạo thành lớp màng đều đặn, bám chắc, có tác dụng trang trí và bảo vệ bề mặt vật liệu nền.

***Mục đích dùng sơn:**

- Bảo vệ bề mặt vật liệu nền
- Trang trí
- Cung cấp thông tin, dấu hiệu
- ...

1.3. Các thành phần của sơn:

*Pha liên tục (Chất mang-Vehicle):

a. Chất tạo màng (binder, film former)

- +Gồm nhựa thiên nhiên, nhựa tổng hợp, dầu thảo mộc,...
- +Tạo màng liên tục, bảo vệ bề mặt vật liệu nền.
- +Thành phần thay đổi tùy thuộc vào mục đích sử dụng

b. Dung môi hoặc chất pha loãng:

- +Hoà tan hoặc phân tán chất tạo màng
- +Dễ bay hơi, bay hơi dần hết trong quá trình tạo thành màng sơn
- +Không dùng trong sơn bột và hệ trùng hợp 100%

*Pha gián đoạn

c. Phụ gia

+Lượng dùng nhỏ, nhưng có ảnh hưởng lớn

d. Bột màu

+Cung cấp màu, độ đục, hiệu ứng quang học,...

+Thường được dùng với mục đích trang trí

+Trong sơn lót có tác dụng chống ăn mòn

+Không dùng trong vecni, sơn bóng

e. Độ

+Được dùng với nhiều mục đích: giảm giá thành sản phẩm, cùng

với bột màu tạo độ đục cho bề mặt sơn,..

Ảnh hưởng của các thành phần chính đến tính chất của sản phẩm

Property	Film former	Pigment	Solvent
Application	Major	Minor	Major
Cure rate	Major	None	Significant
Cost	Major	Major	Minor
Mechanical properties	Major	Minor	—
Durability	Major	Major	—
Colour	Minor	Major	—

1.4. Chất tạo màng

Phân loại chất tạo màng theo khối lượng phân tử

Low molecular weight

Oleoresinous binders
Alkyds
Polyurethanes
Urethane oils
Amino resins
Phenolic resins
Epoxide resins
Unsaturated polyesters
Chlorinated rubber

High molecular weight

Nitrocellulose
Solution vinyls
Solution acrylics
Non-aqueous dispersion polymers (NADs)
Polyvinyl acetate (PVA) }
Acrylic } latexes
Styrene/butadiene }

Table 2.3 — Classification of polymer types used in coatings

Type	Subgroup
Natural resins	Resins, gums, rosin
Modified natural resins	Cellulose, starch, nitrocellulose
Stepwise (condensation) polymers	Polyester, alkyd resins Formaldehyde resins (urea, melamine, phenol) Epoxy resins
Chain addition polymers	Acrylic polymers and copolymers Vinyl polymers
Ether polymers	Polyethylene oxides and glycols

Các phương pháp tạo màng đối với các hệ polymer tiêu biểu

Method	External agent	Typical polymer system
Solvent evaporation	None or heat	Lacquer systems
Environmental cure	Oxygen Moisture	Oil-modified alkyd Moisture-curing urethane
Vapour phase curing	Amine	Hydroxy acrylic/isocyanate blend
2-pack	None or heat	2-pack epoxy/amine
Radiation	Infrared/ultraviolet/electron beam cure	Photocuring unsaturated polyester
Thermosetting	Stoving oven	Alkyd/nitrogen resin blend Thermosetting acrylic

Chương 2: Các thành phần của sơn

2.1 Chất tạo màng

* Natural polymers (Các polyme thiên nhiên)

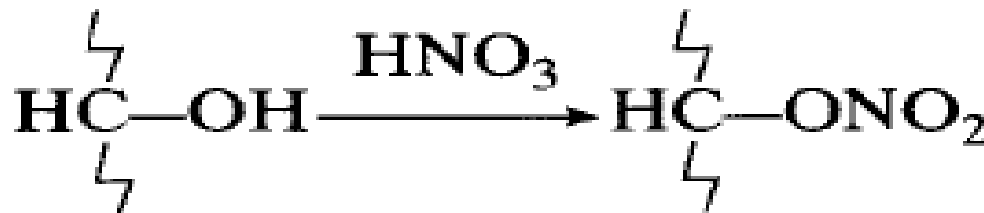
-Gồm dầu thiên nhiên, nhựa thông, gum,...

-Các dẫn xuất của xenlulo:

-Axetat xenlulo

-Butyrat xenlulo

-Nitro xenlulo

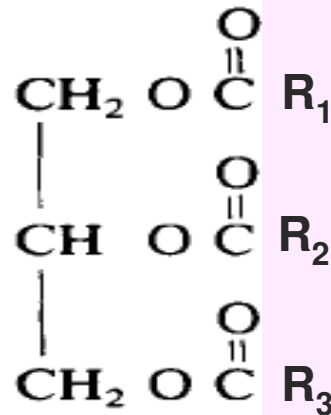


Xenlulo

Nitroxenlulo

*Dầu thực vật

- Đóng vai trò quan trọng trong lớp phủ bề mặt do tính sẵn có, đa dạng và phong phú
- Là este của glycerin với axit béo (no, không no), được gọi là triglycerit, ngoài ra có chứa thêm một lượng ít chất không béo



Cấu trúc đặc trưng của dầu

Cấu trúc một số axit béo không no tiêu biểu

Octadeca-9-enoic (oleic) $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$

Octadeca-12-hydroxy-9-enoic (ricinoleic)



Octadeca-9,12-dienoic (linoleic)



Octadeca-9,11-dienoic (conjugated linoleic)



Octadeca-9,12,15-trienoic (linolenic)



Octadeca-5,9,12-trienoic (pinolenic)



Octadeca-9,11,13-trienoic (α -eleostearic)



Thành phần của một số loại dầu thường được dùng trong sơn

	Saturated acids	Oleic acid	9,12-Linoleic acid	9,12,15-Linolenic acid	Conjugated acid
Tung	6	7	4	3	80 ^d
Linseed	10	20–24	14–19	48–54	0
Soya bean	14	22–28	52–55	5–9	0
Castor oil	2–4	90–92 ^a	3–6	0	0
Dehydrated castor oil	2–4	6–8	48–50	0	40–42 ^b
Tall	3	30–35	35–40	2–5	10–15 ^c
Coconut	89–94	6–8	0–2	0	0

^a Principally ricinoleic acid, not oleic.

^b Conjugated 9,11 linoleic acid.

^c Conjugated linoleic acid and octadeca 5,9,12-trienoic (pinolenic) acid, proportions dependent on source and refinement.

^d α -Eleostearic acid.

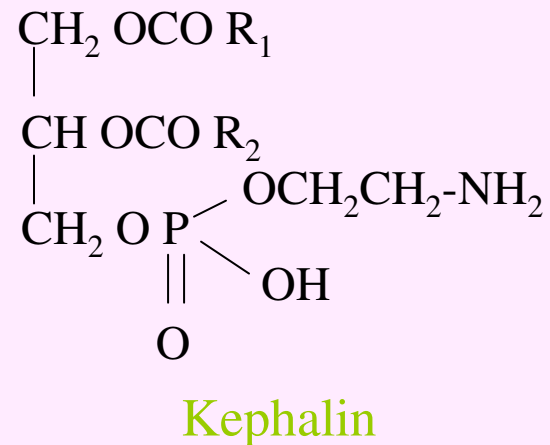
*Thành phần không béo:

-Chiếm khoảng 0,1-1% trọng lượng dầu

-Gồm sáp, photphatit, chất màu,...

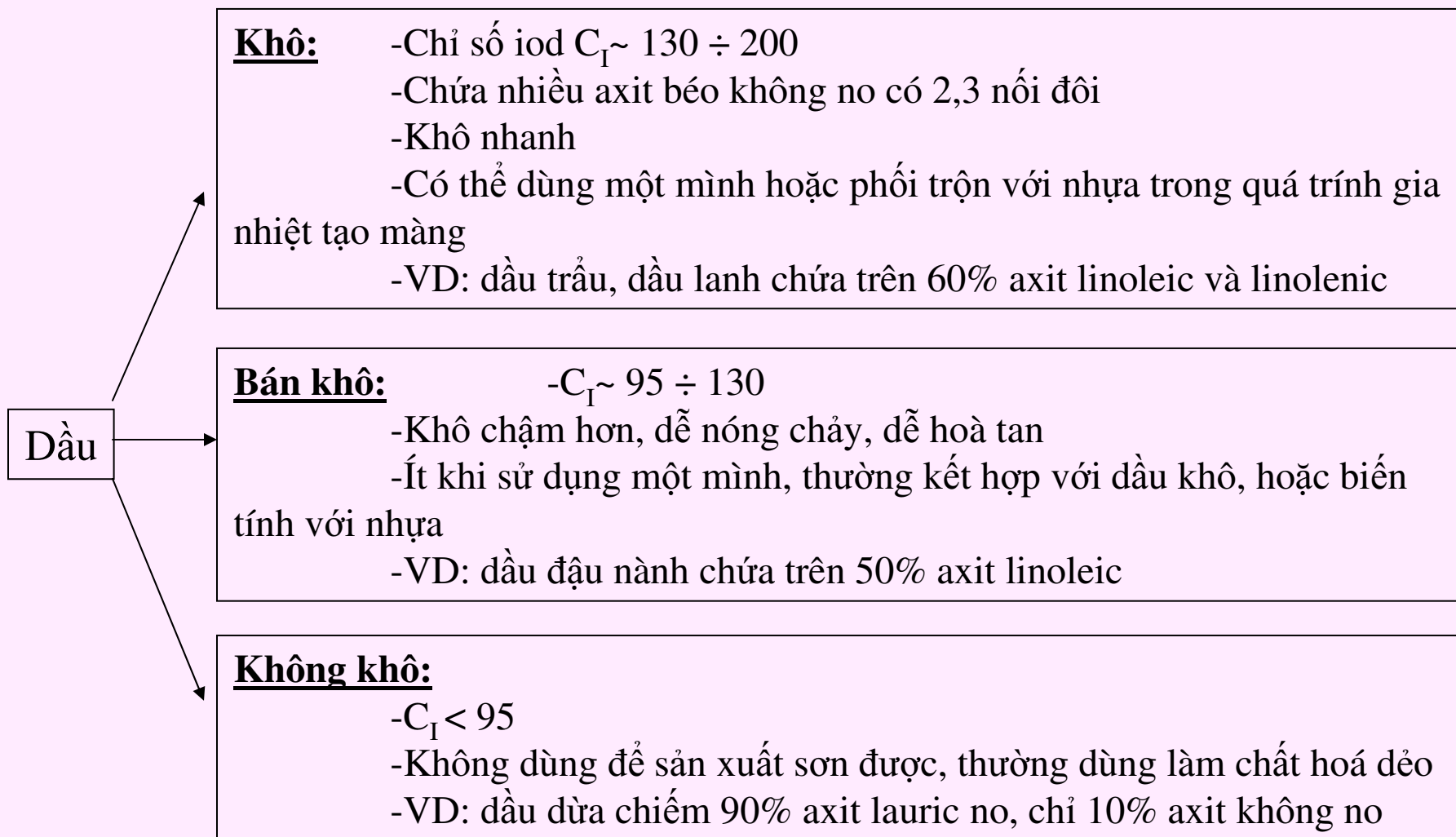
+Sáp: là este của axit béo với rượu cao phân tử. VD: rượu Xerilic $C_{26}H_{53}OH$

+Photphatit: là este của glycerin, ngoài gốc axit béo còn có gốc octophotphoric



* Phân loại dầu thảo mộc

-Dựa theo khả năng khô (oxi hoá và khâu mạch) của dầu



Nhựa Alkyd

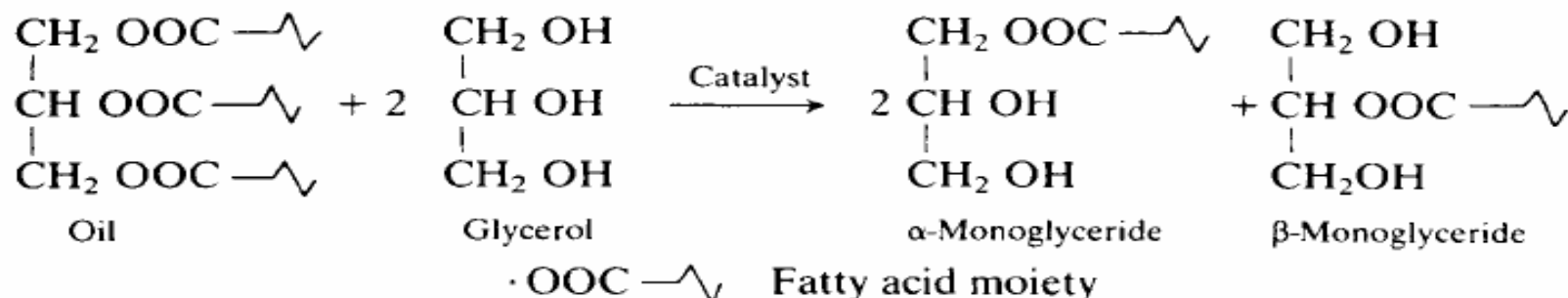


Fig. 2.5 — Schematic representation of monoglyceride formation.

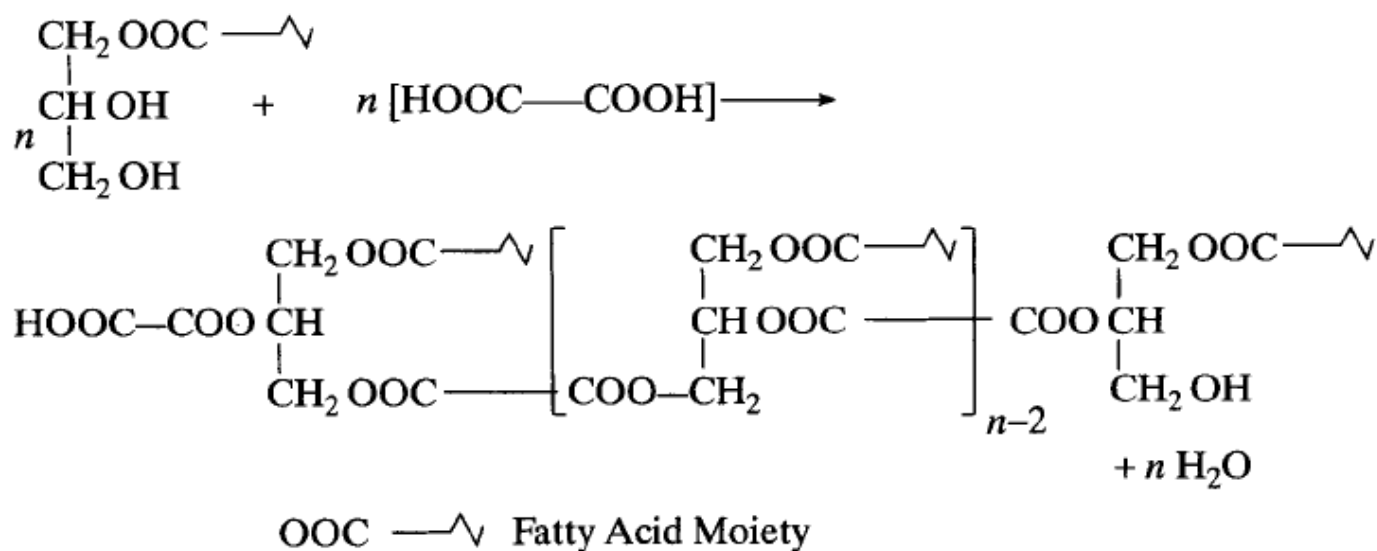
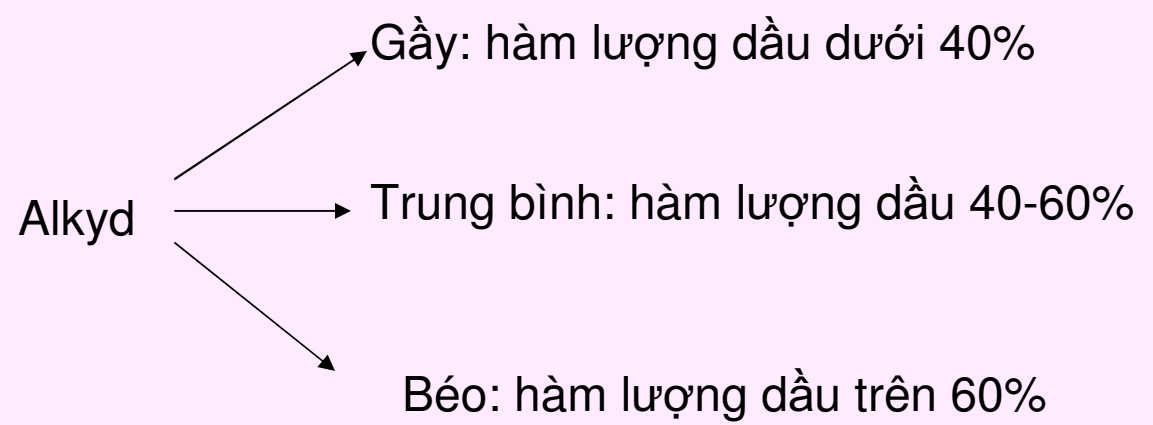


Fig. 2.6 — Schematic representation of glycerol alkyd polymer formation.

-Sự kết hợp dầu hoặc axit béo từ dầu vào cấu trúc nhựa UPE nhằm:

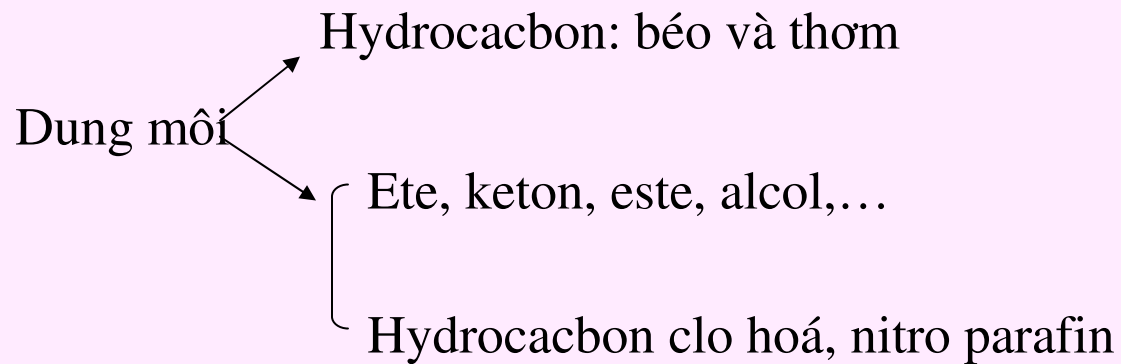
- Tăng cường tính chất cơ học
- Tăng tốc độ khô
- Tăng độ bền lâu



2.2. Dung môi, chất pha loãng

*Dung môi

-Là những chất lỏng (hữu cơ thấp phân tử) dễ bay hơi có khả năng hoà tan chất tạo màng và bay hơi dần hết trong quá trình tạo thành màng sơn



+Mục đích sử dụng: làm giảm độ nhớt của sơn, tạo dễ dàng cho quá trình gia công

*Yêu cầu chọn lựa dung môi:

-Khả năng hoà tan

+Những chất có độ phân cực tương tự nhau dễ hoà tan vào nhau

VD: axetat Xenlulo (este) có dung môi là các este hoặc xeton như axeton

-Nhiệt độ sôi: ảnh hưởng đến tốc độ bay hơi

+Quá cao hay quá thấp đều không phù hợp:

•Quá cao → Chậm khô

•Quá thấp → Khô quá nhanh, không thể quét bằng chổi, quá trình khô

không hoàn toàn

-Tốc độ bay hơi của dung môi ảnh hưởng lớn đến sự chảy của lớp màng sơn

-Dùng hỗn hợp dung môi:

+Độ nhớt tăng nhanh nhờ dung môi bay hơi nhanh

+Quá trình chảy cũng được điều chỉnh nhờ dung môi bay hơi chậm hơn

*Sự bay hơi của dung môi từ màng sơn

-Quá trình bay hơi qua 2 giai đoạn:

+GĐ 1 sự bay hơi của dung môi xảy ra trong sự phụ thuộc áp suất hơi của dung môi và không bị ảnh hưởng bởi sự có mặt của polyme hoà tan

+GĐ 2: Khi màng polyme đã được hình thành, dung môi còn lưu lại trong màng sẽ được thoát dần dần ra nhờ quá trình khuếch tán (Khi còn khoảng 20% dung môi)

***Tính trở hoá học của dung môi**

- Dung môi được dùng phải trở hoá học
- Sự tương tác của các nhóm chức của dung môi với chất tạo màng
- Phải trở với môi trường để hạn chế hút ẩm của màng

***Tính độc hại**

- Hầu hết các dung môi hữu cơ đều độc hại
- Ảnh hưởng trực tiếp đến sức khỏe, ảnh hưởng đến tầng khí quyển
- Lượng dùng dung môi phải trong giới hạn cho phép
- Khuyến hướng thay thế dung môi hữu cơ bằng nước (sơn nước), sơn bột, hệ sơn trùng hợp 100%

*Giá thành

-Rẻ, dễ kiếm

-Lượng dung môi dung khá nhiều nên ảnh hưởng nhiều đến giá thành sơn

-Có thể dụng thêm chất pha loãng để hạ giá thành

+Chất pha loãng: chỉ hoà tan được chất tạo màng khi có mặt của dung môi

+Lựa chọn cùng với loại dung môi và tỉ lệ dung môi cho phù hợp

+Thường bay hơi nhanh hơn dung môi

Table 4.2 — Total solvent use in the USA (million tonnes) [2]

Solvent type	1987	1992	1997 (predicted)
Hydrocarbons	2.76	2.15	1.81
Alcohols/esters/ethers	1.64	1.90	2.07
Chlorinated solvents	0.91	0.63	0.31
Ketones	0.59	0.53	0.52
Glycols/esters/ethers	0.42	0.37	0.39
Other	0.10	0.12	0.15
Totals	7.42	5.70	5.25

2.3 Bột màu (pigments)

-Là những hạt rắn hữu cơ, vô cơ có màu, không hoà tan và không bị ảnh hưởng hoá học, lý học bởi chất mang

-Trong thực tế:

+Một số bột màu hữu cơ có thể hoà tan trong dung môi hữu cơ

+Bột màu vô cơ thì không hoà tan trong dung môi hữu cơ

-Cấu trúc tinh thể hoặc vô định hình

- **For protection**

- UV protection colour stability/durability;
- humidity resistance;
- water resistance;
- chemical resistance;
- resistance to insect/bird effects;
- mechanical properties;
- distortion resistance.

Bột màu

•For decoration

- appearance/high gloss and smoothness;
- aesthetic/customer appeal.

*Màu sắc:

-Sự hấp thụ và phản xạ chọn lựa một vài sóng của ánh sáng tại bề mặt màng sơn tạo nên màu sắc của nó

VD: Bột màu xanh

Bột màu trắng

Bột màu đen

-Màu sắc của bột màu phụ thuộc chủ yếu vào cấu trúc hoá học

Bột màu

-Phân tử hấp thụ năng lượng kích thích các điện tử chuyển từ mức năng lượng cơ bản (E1) sang mức năng lượng cao hơn (E2)

-Bước sóng ánh sáng được hấp thụ được xác định bởi:

$$E = E2 - E1 = h \cdot c / \lambda$$

h : hằng số Planck's

c : the velocity of light

λ : bước sóng ánh sáng

Mỗi phân tử có số orbital xác định do vậy có năng lượng đặc trưng riêng của nó, do vậy có hiệu năng lượng E xác định và hấp thụ những bước sóng nhất định

Table 3.2 — Traditional properties associated with organic and inorganic pigments

Pigment property	Inorganic	Organic
Colour	Often dull	Usually bright
Opacity	Normally high	Normally transparent
Colour strength	Usually low	Normally high
Fastness to solvents — bleed resistance	Good	Varies widely from good to poor
Resistance to chemicals	Varies	Varies
Heat resistance	Mostly good	Varies
Durability	Usually good	Varies
Price	Often inexpensive	Varies, but some are expensive

Table 1.3 — Some typical primary pigments

Colour	Inorganic	Organic
Black	Carbon black Copper carbonate Manganese dioxide	Aniline black
Yellow	Lead, zinc, and barium chromates Cadmium sulphide Iron oxides	Nickel azo yellow
Green	Chromium oxide	Phthalocyanin green
Red	Red iron oxide Cadmium selenide Red lead Chrome red	Toluidine red Quinacridones
White	Titanium dioxide Zinc oxide Antimony oxide Lead carbonate (basic)	—

General properties of pigments

Properties in paint	Titanium dioxide (coated)	Iron oxide	Lead chromate	Carbon black	Monoazo	Disazo
Colour	E	F	E	E	E	E
Opacity	E	E	E	E	F-G	F-G
Heat stability	E	G-E	G	G	P-F	G
Fastness to solvents	E	E	E	E	P-F	G
Resistance to Acids	E	E	F-G	E	E	E
Alkalis	E	E	P	E	E	E
Chemicals	E	E	G	E	E	E
Dispersibility	E	E	G	F-G	G	G
Flow properties	E	E	E	F	G	F
Flocculation resistance	G	G	E	P	G	G
Price	Low	Low	Low	Low	Low-high	Low-medium

E, excellent; G, good; F, fair; P, poor

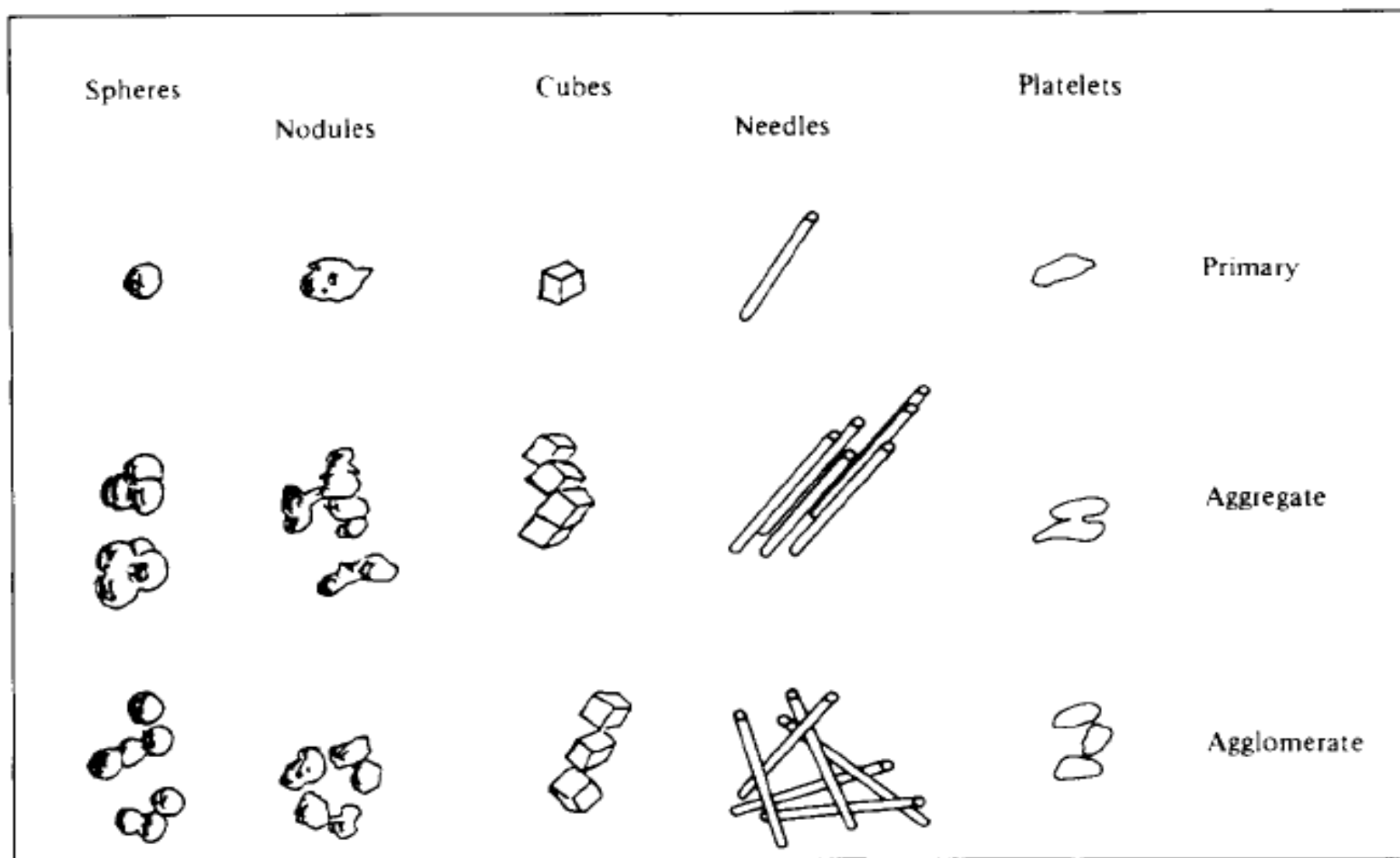


Fig. 3.3 — Particle shapes.

*Kích thước hạt của bột màu



- carbon black — 0.01 to 0.08 μm ;
- organics — 0.01 to 1.00 μm ;
- inorganics — 0.10 to 5.00 μm ;
- titanium dioxide — 0.22 to 0.24 μm .

Bột màu

***Độ ngấm dầu**

- là lượng chất tạo màng tính bằng gam đủ để ngấm 100g bột màu thành một khối nhão
- Càng bé càng tốt
- Quá bé cũng không tốt
- Độ ngấm dầu phụ thuộc bản chất chất tạo màng và bột màu
- Lượng dùng bột màu vô cơ thường nhiều hơn bột màu hữu cơ để đạt đến tông màu
- Lượng chất tạo màng dùng thực tế thường gấp đôi giá trị độ ngấm dầu

***Khả năng phủ**

- là lượng bột màu cần thiết tính bằng gam để phủ lên 1 m² bề mặt sơn
- Khả năng phủ lớn nghĩa là chỉ cần lượng ít bột màu và bột màu thường phải mịn

Bột màu

*Bột màu phụ trợ (supplementary pigments)

- Khả năng tạo màu sắc, chống ăn mòn không cao,
- Làm giảm mạnh giá thành, ảnh hưởng đến độ bóng, độ cứng

*Đôn:

- +Giảm giá thành sản phẩm
- +Điều chỉnh độ nhớt của sơn
- +ảnh hưởng đến tính chất cơ lý, lượng dùng nhiều làm giảm mạnh cơ tính

2.4 Các phụ gia

*Chống ăn mòn: dùng kết hợp với bột màu chống ăn mòn (Alcophor 827, Albaex, Kelate, Anticor 70,...)

*Chống tạo bọt:

- Sơn không nước thường xuất hiện bọt khí → sử dụng chất chống tạo bọt
- Là những chất có độ hoạt động bề mặt cao và độ linh động tốt
- Làm giảm sức căng bề mặt của những bọt khí nằm cạnh nhau tạo nên những bọt khí lớn hơn, kém ổn định và bị vỡ ra
- Dung dịch của pine oil, dibutyl phosphate, or short chain alcohols

*Chất chống lắng:

- Muối kim loại của các axit hữu cơ: stearat nhôm, canxi, magie,..
- Có tác dụng như chất hoạt động bề mặt giúp sự phân tán của bột màu, độn vào sơn tốt hơn
- Một số chất chống lắng:
 - +Stearatecoated calcium carbonates (e.g. Winnofil)
 - +Modified hydrogenated castor oils (Crayvallac)
 - +Bentones
 - +Perchem
 - +Easigel
 - +BYK Anti-Terra 203
 - +Aerosil
 - +Aluminium stearate

*Chất chống chảy:

-Silicagel, oxyt titan, bột talc,...tạo cấu trúc thixotropy

-Có sự tương tác vật lý giữa các mạch polyme và phụ gia chống

chảy tạo mạng lưới không gian

*Chất chống nấm mốc, hầu hà, vi khuẩn, chất hoá hoá dẻo, ...

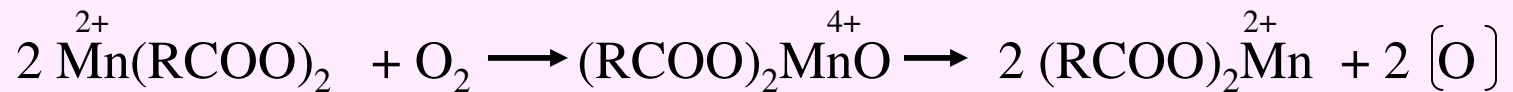
2.5 Chất làm khô

-Làm tăng nhanh các quá trình hoá học xảy ra trong quá trình khô của màng sơn

-Là xà phòng kim loại hoá trị thay đổi: cobalt, mangan, canxi, kẽm, chì... của axit béo, axit nhựa

-Cơ chế:

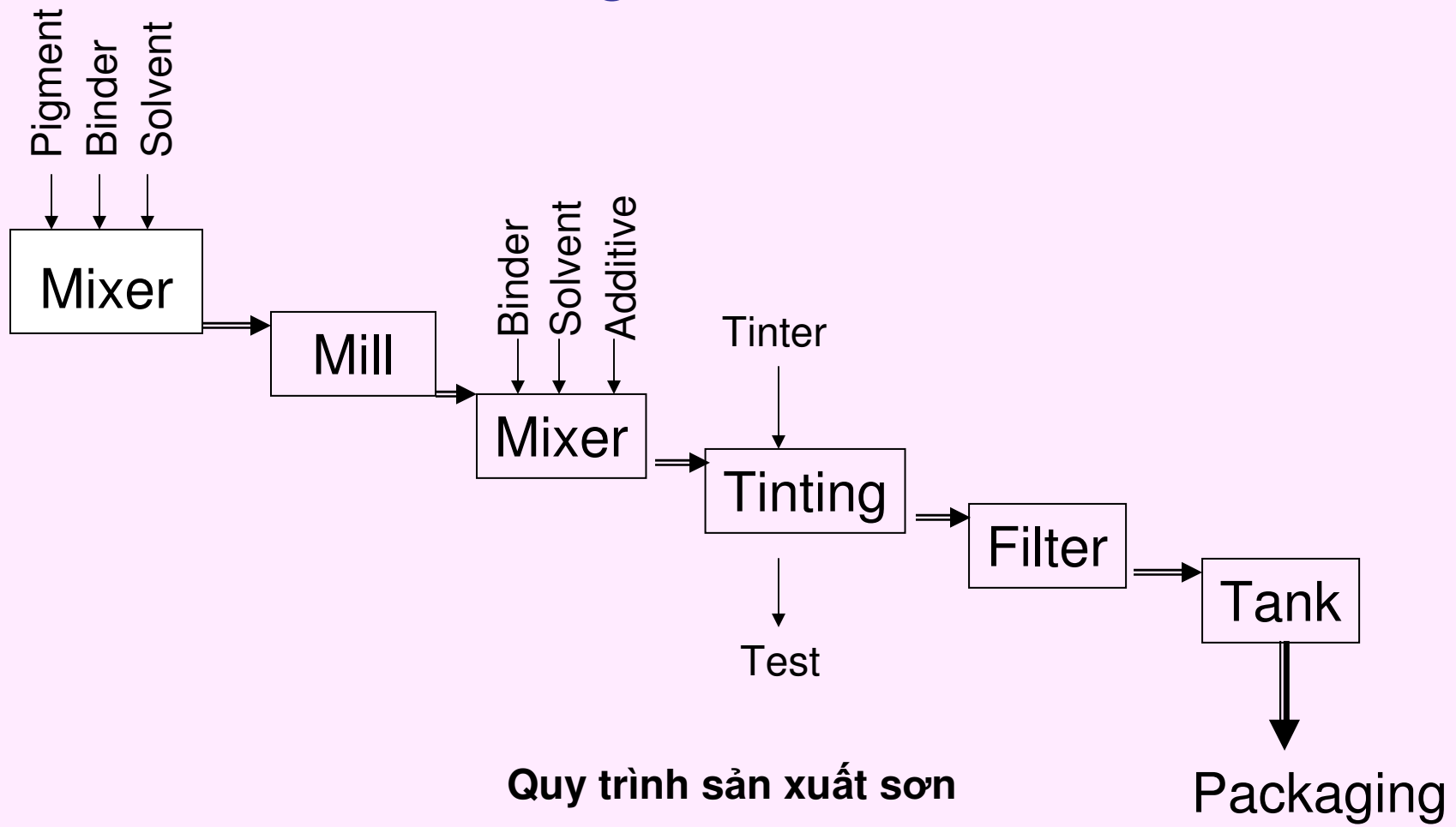
+Nhờ sự thay đổi hoá trị mà xà phòng kim loại lấy oxy phân tử từ không khí, tạo thành oxy nguyên tử hoạt động hơn truyền cho dầu để thúc đẩy phản ứng tạo màng



-Thường sử dụng kết hợp 2 hoặc 3 loại chất làm khô

-Lượng dùng ít, nếu nhiều màng sơn dễ bị nứt, chóng bị lão hoá,..

Chương 3: Sản xuất sơn



Các công đoạn sản xuất sơn:

1. Phối trộn tạo paste (Mixing): Khuấy trộn bột màu với một lượng thích hợp dung dịch chất tạo màng, tạo hỗn hợp ở dạng paste có độ nhớt thích hợp
2. Nghiền paste (Grinding)
3. Pha trộn (Mixing): pha trộn paste với các thành phần còn lại của đơn pha chế
4. Chỉnh màu cho đạt yêu cầu (Tinting)
5. Kiểm tra và hiệu chỉnh (Testing and adjusting)
6. Lọc và đóng gói (Filtering and packaging)

*Nghiền

- Nhằm tạo hệ phân tán đồng nhất
- Giúp các hạt đạt kích thước yêu cầu
- Máy nghiền

+**Máy cán** (2 trục, 3 trục):

- Năng suất cao
- Hệ thống hở, gây độc hại
- Trong quá trình nghiền, khoảng cách thay đổi, ảnh hưởng đến độ mịn, phải kiểm tra thường xuyên
- Bề mặt trục cán có thể bị mòn, khó phát hiện bằng mắt thường

+**Máy nghiền bi**: hệ thống kín, ít độc hại

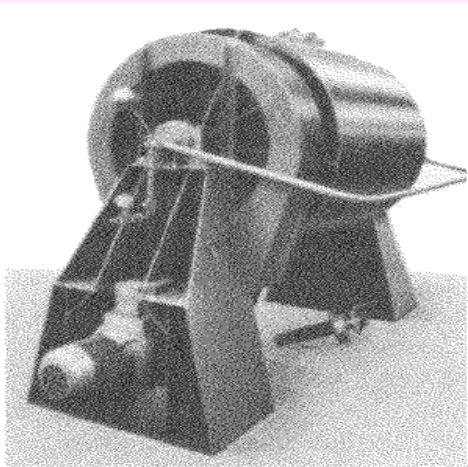


Plate 8.2 — Ballmill (Sussmeyer).

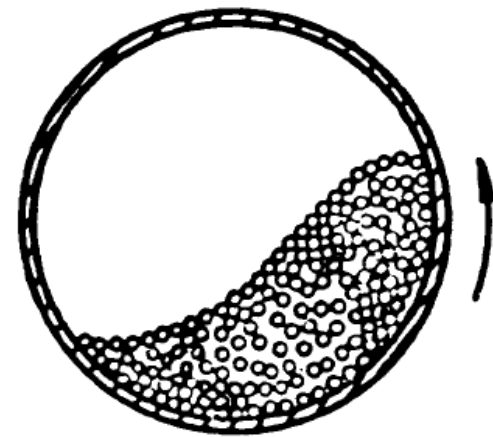


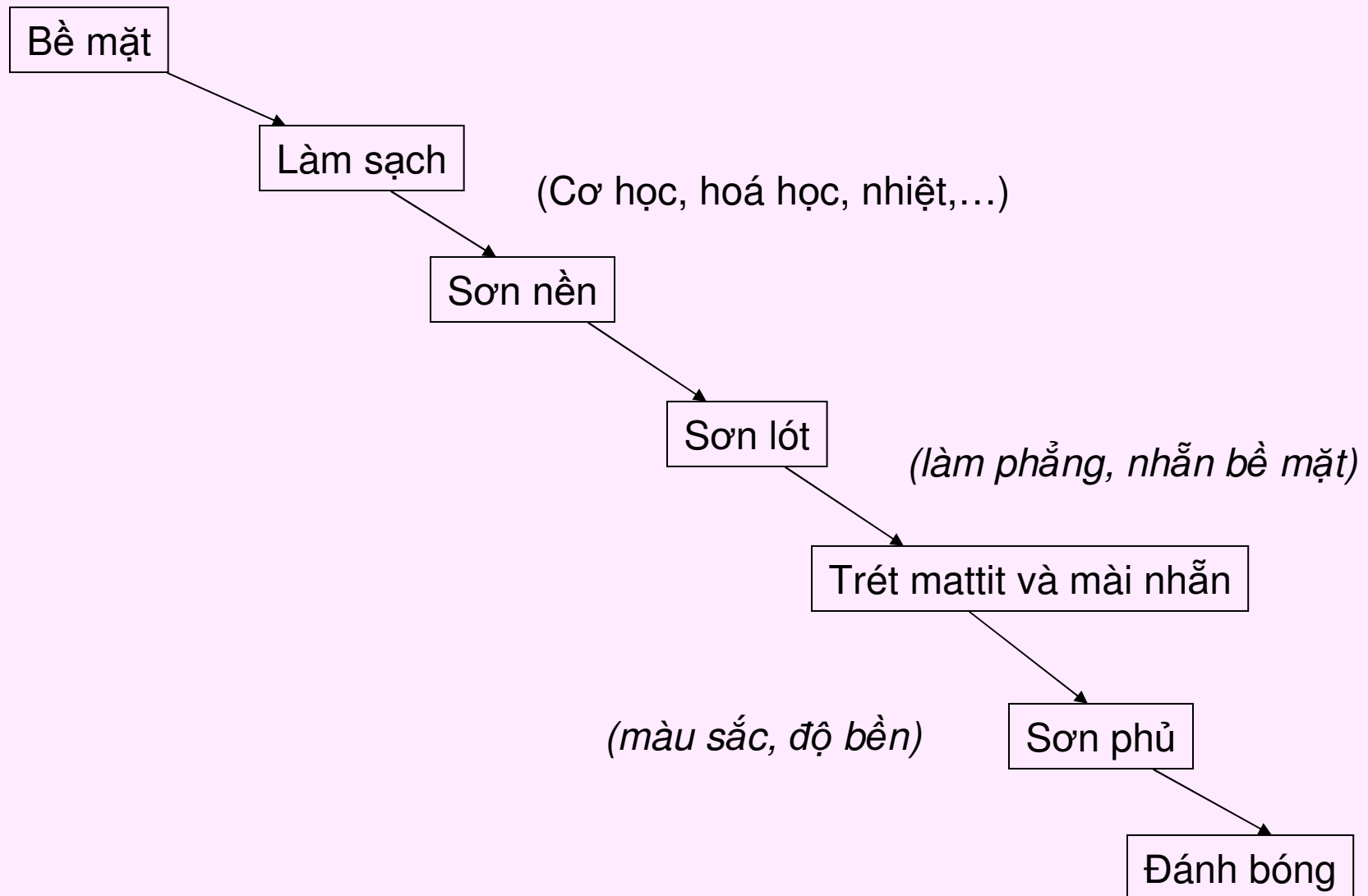
Fig 8.10 — Operating principle of a ballmill.

Chương 4: Các phương pháp gia công màng sơn

4.1. Giới thiệu:

- Có nhiều phương pháp để gia công màng sơn tùy thuộc vào điều kiện
- Các phương pháp sơn được sử dụng có khuynh giảm thiểu sự bay hơi của dung môi
- Gồm các phương pháp: quét, nhúng, phun, điện di ...
- Bề mặt phải được xử lý trước khi sơn

4.2 Các giai đoạn của quá trình sơn:



4.3 Làm sạch bề mặt vật liệu cần sơn

*Tẩy màng sơn cũ

-Phương pháp cơ học:

-Cạo bằng tấm, chổi thép, máy mài,... để tẩy lớp sơn

bị tróc không bám vào bề mặt

-Với màng sơn bám chắc, có thể bằng phương pháp

phun cát, phun bi hoặc phương pháp hoá học, nhiệt

Tẩy màng sơn cũ

-Phương pháp hoá học:

- Dùng hoá chất để tẩy (Dùng môi, dung dịch NaOH 20-30%)
- Dùng cạo sắt, chổi thép,..cạo sạch màng sơn cũ
- Phun nước rửa sạch
- Làm khô

Tẩy màng sơn cũ

-Phương pháp nhiệt:

- Đơn giản, ít tốn kém
- Dùng đèn xì hoặc lò than đốt cháy màng sơn cũ
- Dùng cạo sắt, chổi thép,..cạo sạch màng sơn cũ
- Dùng vải ráp hoặc đá mài đánh sạch
- Lau sạch

***Tẩy rỉ và chất bẩn:**

- Bằng phương pháp cơ học: máy mài, đánh rỉ (chổi, đĩa nhám,...)
- Bằng dung môi, hoá chất (phun, dùng giẻ,..)
- Rửa sạch bằng nước

4.4. Sơn

*Chọn sơn

-Loại sơn phải phù hợp

VD: Sơn béo phù hợp sơn các vật dụng ngoài trời

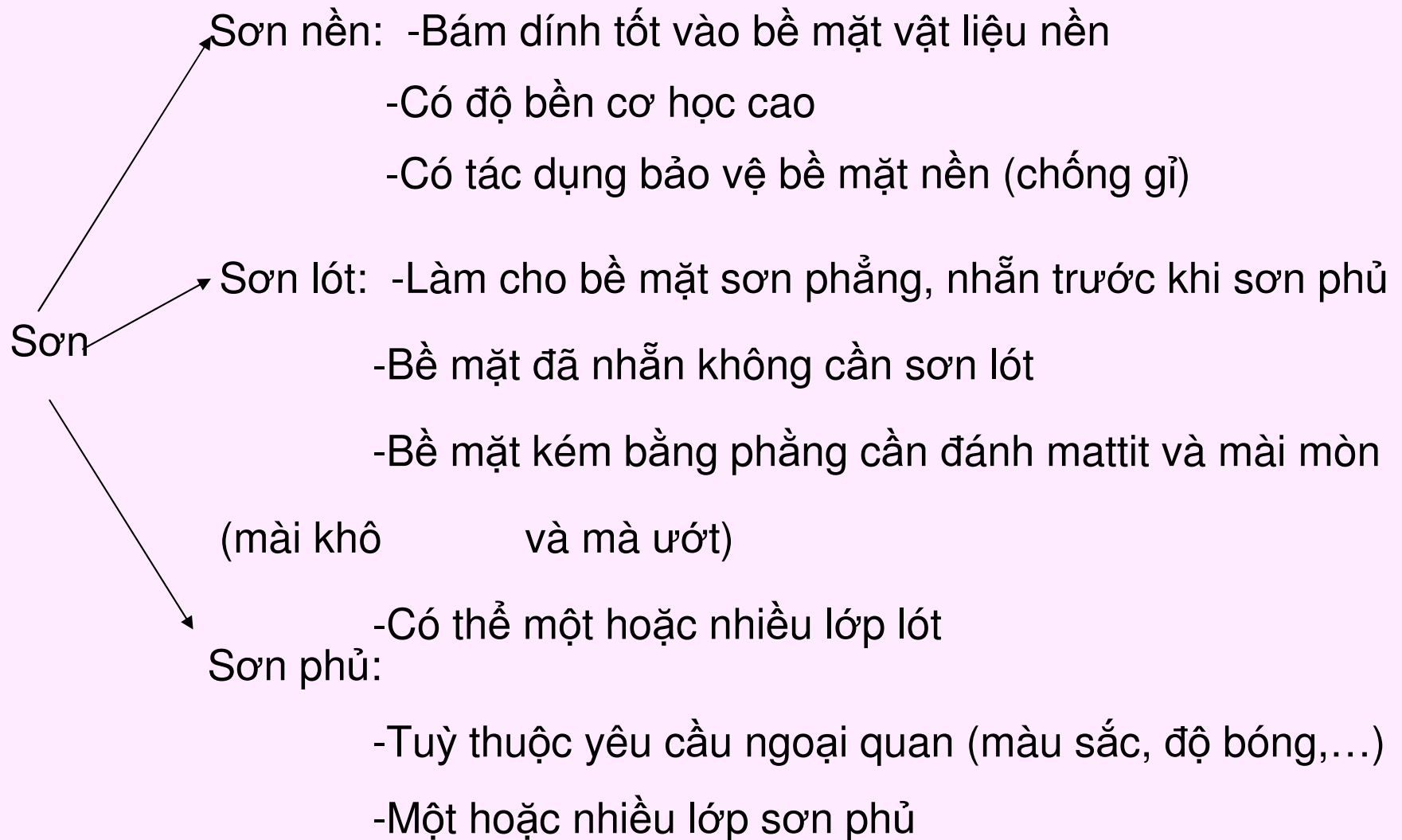
Sơn gầy phù hợp sơn các vật dụng trong nhà

*Kỹ thuật sơn

-Kỹ thuật sơn ảnh hưởng rất nhiều đến chất lượng màng sơn, nếu sơn không

đúng quy cách sẽ tạo màng sơn không bóng, nhăn, nứt, dễ tróc,...

* Các lớp sơn



+Trước khi sấy và sơn các lớp tiếp theo nên để một thời gian nhất định

*Các phương pháp sơn

a. Phương pháp quét, lăn bằng tay

- PP cổ điển và phổ biến
- Dùng chổi, con lăn
- Sơn yêu cầu độ nhớt thấp
- Chất lượng màng sơn phụ thuộc nhiều vào kỹ năng của người quét
- Năng suất thấp

b. Phương pháp nhúng

- Năng suất cao hơn
- Kỹ thuật đơn giản, có thể cơ giới hoá, tự động hoá
- Nguyên tắc: Vật được nhúng vào thùng sơn, lấy ra, đặt đứng sản phẩm để sơn thừa chảy xuống, sau đó làm khô
- Độ nhớt ảnh hưởng rất lớn đến chiều dày màng sơn
- Phù hợp cho sản phẩm sơn nhiều bề mặt
- Không phù hợp với những sản phẩm có hình dạng phức tạp

c. Phương pháp phun

- air-fed spray, airless spray, hot spray, and electrostatic spray
- Thích hợp hầu hết các loại sơn, các loại vật liệu sơn
- Màng sơn đều, phẳng, bóng
- Tốn nhiều dung môi, ảnh hưởng đến môi trường

Hiệu quả chuyển dịch của một số loại súng phun như sau:

Type of Spray Gun	Transfer Efficiency (%)
Compressed air	25
Airless	40
Air-assisted airless	50
High volume, low pressure air	65
Electrostatic air	60–85

d. Sơn điện di (electrodeposition)

- Sơn điện di anode hoặc cathode
- Thường dùng để gia công lớp sơn nền, có tác dụng chống ăn mòn tốt
- Sơn điện di cathode tạo màng sơn bảo vệ chống ăn mòn tốt hơn
- Sơn điện di cathode chống sự xà phòng hoá tốt hơn

PHẦN I:

KỸ THUẬT VẬT LIỆU COMPOZIT

Chương 1: Giới thiệu chung

1.1. Khái niệm: Vật liệu composit là vật liệu tổ hợp (mức độ vĩ mô) của hai hay nhiều vật liệu (VL) thành phần nhằm tạo ra VL mới có tính chất trội hơn tính chất của từng VL thành phần.

Tổ hợp các tính chất

Sợi thuỷ tinh (bền) + Nhựa polyeste (kháng hoá chất) = GRP (bền và kháng hoá chất)

Tạo tính chất mới

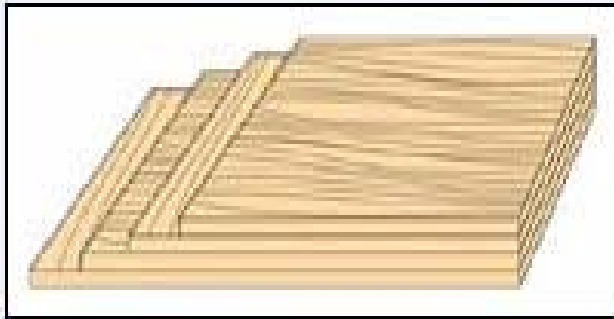
Sợi thuỷ tinh (giòn) + Nhựa polyeste (giòn) = GRP (dẻo dai - tough)

**GRP: Glass Reinforced Plastic*

VD1: Gỗ (xenlulo/lignin), xương(collagen/protein+muối canxi phốt phát),...

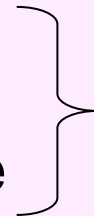
VD2: Ván ép, gạch độn trấu hoặc sợi thực vật,:

VD3: Compozit nhựa (UPE, epoxy, :) và sợi thủy tinh, sợi cacbon, :



Hợp kim

Hỗn hợp polyme



Có phải là vật liệu composit?

1.2. Thành phần của VL composit:

Vật liệu composit

Vật liệu nền + Vật liệu gia cường

Polyme

Sợi cacbon

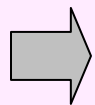
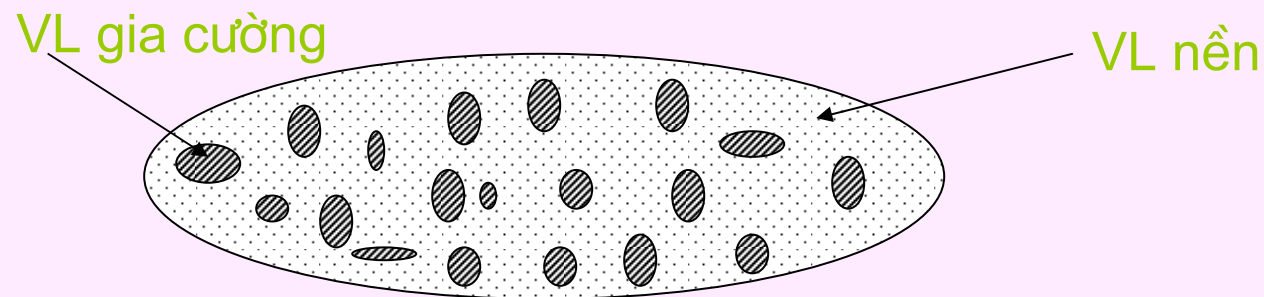
Kim loại

Sợi thủy tinh

Ceramic

Sợi Aramic (VD: Kevlar)

Sợi, hạt kim loại (VD: Ti, Al)



VL composit gồm một hay nhiều pha gián đoạn (VL gia cường) phân bố trong pha liên tục (VL nền)

*Vai trò của các vật liệu thành phần

Vật liệu nền	Vật liệu gia cường
<ul style="list-style-type: none">-Liên kết VL nền-Chuyển ứng suất sang độn khi có ngoại lực tác dụng lên VL.-Bảo vệ sợi khỏi bị hư hỏng do tấn công của môi trường-Ngoài ra còn đóng góp một vài tính chất cần thiết như: tính cách điện, độ dẻo dai,..	<ul style="list-style-type: none">-Đóng vai trò là các điểm chịu ứng suất tập trung-Thường có tính chất cơ lý hoá cao hơn VL nền.

1.3. Cơ chế gia cường của vật liệu compozit

● **Cơ chế gia cường**: dưới tác dụng của ngoại lực, vật liệu gia cường (VLGC) sẽ là những điểm chịu ứng suất tập trung do mạng nhựa truyền sang

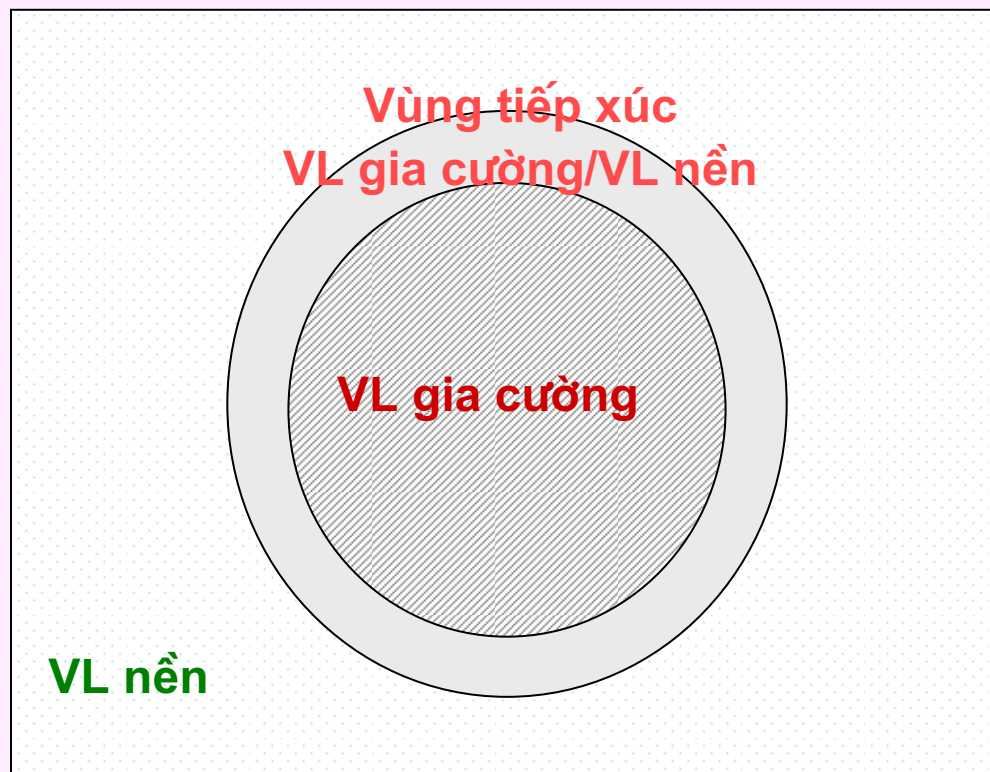
-VLGC dạng sợi truyền tải ứng suất tốt hơn VLGC dạng hạt, do ứng suất tại một điểm bất kỳ trên sợi được phân bố đều trên toàn bộ chiều dài, do đó tại mỗi điểm sẽ chịu ứng suất nhỏ hơn nhiều so với VLGC dạng hạt dưới tác dụng ngoại lực như nhau.

-Khả năng truyền tải trọng từ VL nền sang VL gia cường phụ thuộc: VL nền, VL gia cường, kết dính tại bề mặt tiếp xúc của VL nền và VL gia cường.

● Lý thuyết kết dính tại bề mặt tiếp xúc VL gia cường/VL nền

Kết dính tại bề mặt tiếp xúc của VL nền và VL gia cường được hình thành trên cơ sở:

- + Lực hấp thụ và thấm ướt
- + Lực tĩnh điện
- + Lực tương tác cơ học
- + Lực liên kết hoá học

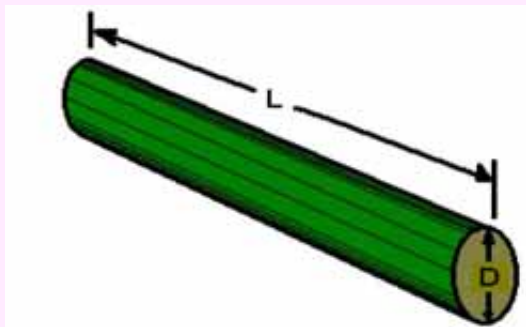
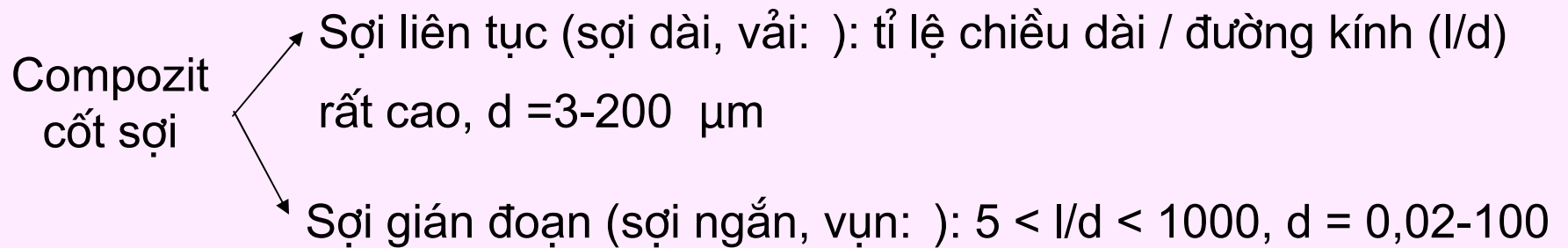


: Vùng tiếp xúc rất nhỏ (bề mặt tiếp xúc pha) đóng vai trò quan trọng trong quyết định tính chất cơ, lý của VL composit

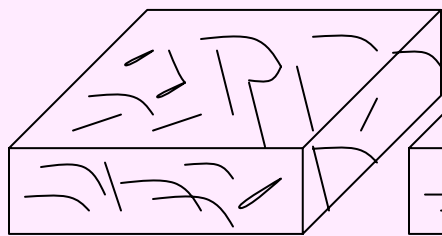
1.4. Phân loại:

1.4.1. Phân loại theo hình dạng vật liệu gia cường: gồm composit cốt sợi và composit cốt hạt.

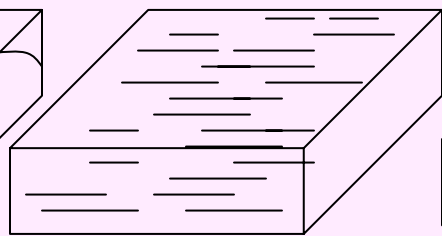
* **Composit cốt sợi:** là composit được gia cường bởi sợi, nó có độ bền riêng và modun đàn hồi cao. VD: Composit sợi thủy tinh, cacbon, xenlulo:



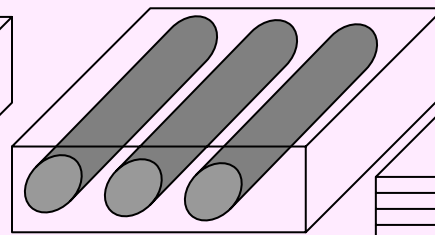
Fibre aspect ratio: L/D



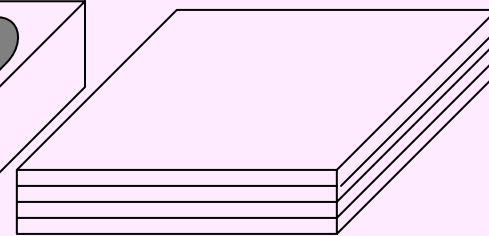
Sợi ngắn sắp
xếp hỗn độn



Sợi ngắn
định hướng



Sợi dài đơn
hướng

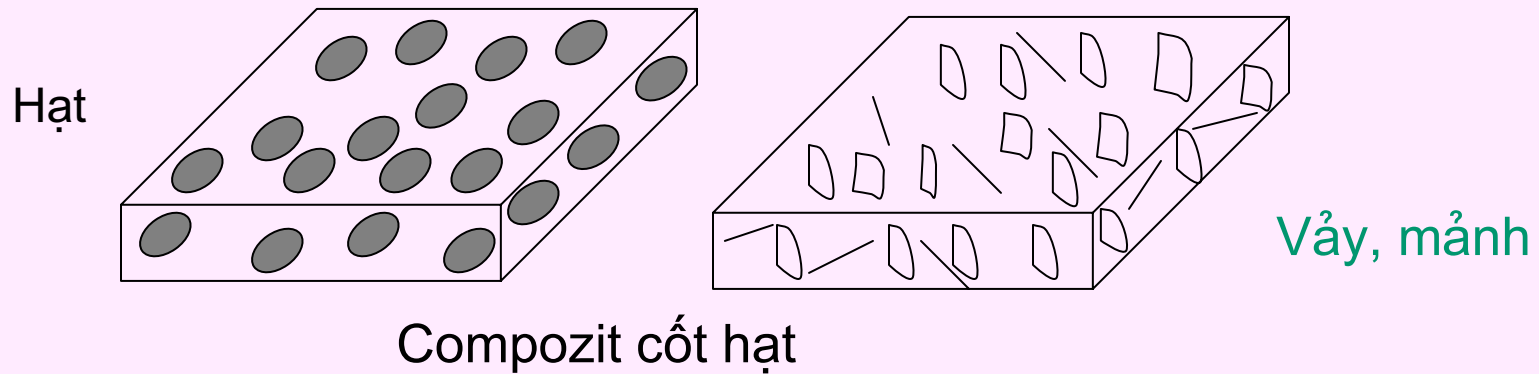


Sợi dài ở
dạng lớp

Một số loại composit cốt sợi

* **Composit cốt hạt:** là composit được gia cường bởi các hạt với các dạng và cỡ kích khác nhau. VD: Bê tông, gỗ ép:

Một số cốt hạt như: vảy mica, hạt cao lanh, CaCO_3 , bột hoặc vảy sắt, đồng, nhôm., bột gỗ,...



● Mục đích dùng hạt làm VL gia cường trong composit:

- Được dùng trong những ứng dụng yêu cầu về độ bền không cao thường được sử dụng để làm giảm giá thành sản phẩm.
- Trong một số trường hợp hạt được dùng để cải thiện một số tính chất của VL composit như: tăng khả năng chịu nhiệt, chịu mài mòn, giảm co ngót
- Khắc phục một số khó khăn khi gia công

1.4.2. Phân loại theo bản chất VL nền

● **Compozit nền hữu cơ (nhựa):** với VL gia cường dạng

-Sợi hữu cơ: sợi polyamit, Kevlar, xenlulo,...

-Sợi khoáng: sợi thuỷ tinh, cacbon, basalt,...

-Sợi kim loại: sợi bo, nhôm,...

● **Compozit nền kim loại (hợp kim nhôm, hợp kim titan..)** với VL gia cường dạng:

-Sợi kim loại: bo,...

-Sợi khoáng: sợi cacbon,...

● **Compozit nền gốm:** với VL gia cường dạng:

-Sợi kim loại: bo,...

-Hạt kim loại: chất gốm kim...

* Khả năng chịu nhiệt của VL compozit

-nền hữu cơ: đến khoảng 300°C

-nền kim loại: đến 600°C

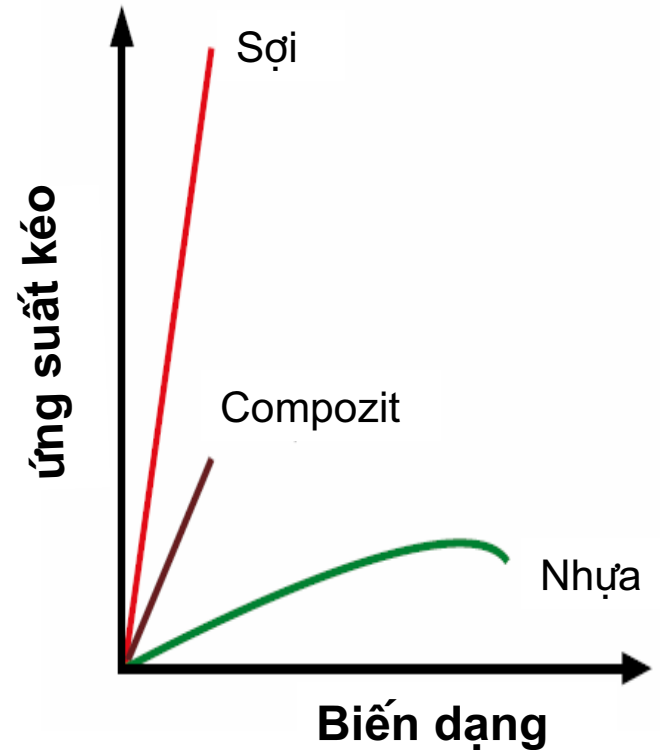
-nền gốm: trên 1000°C

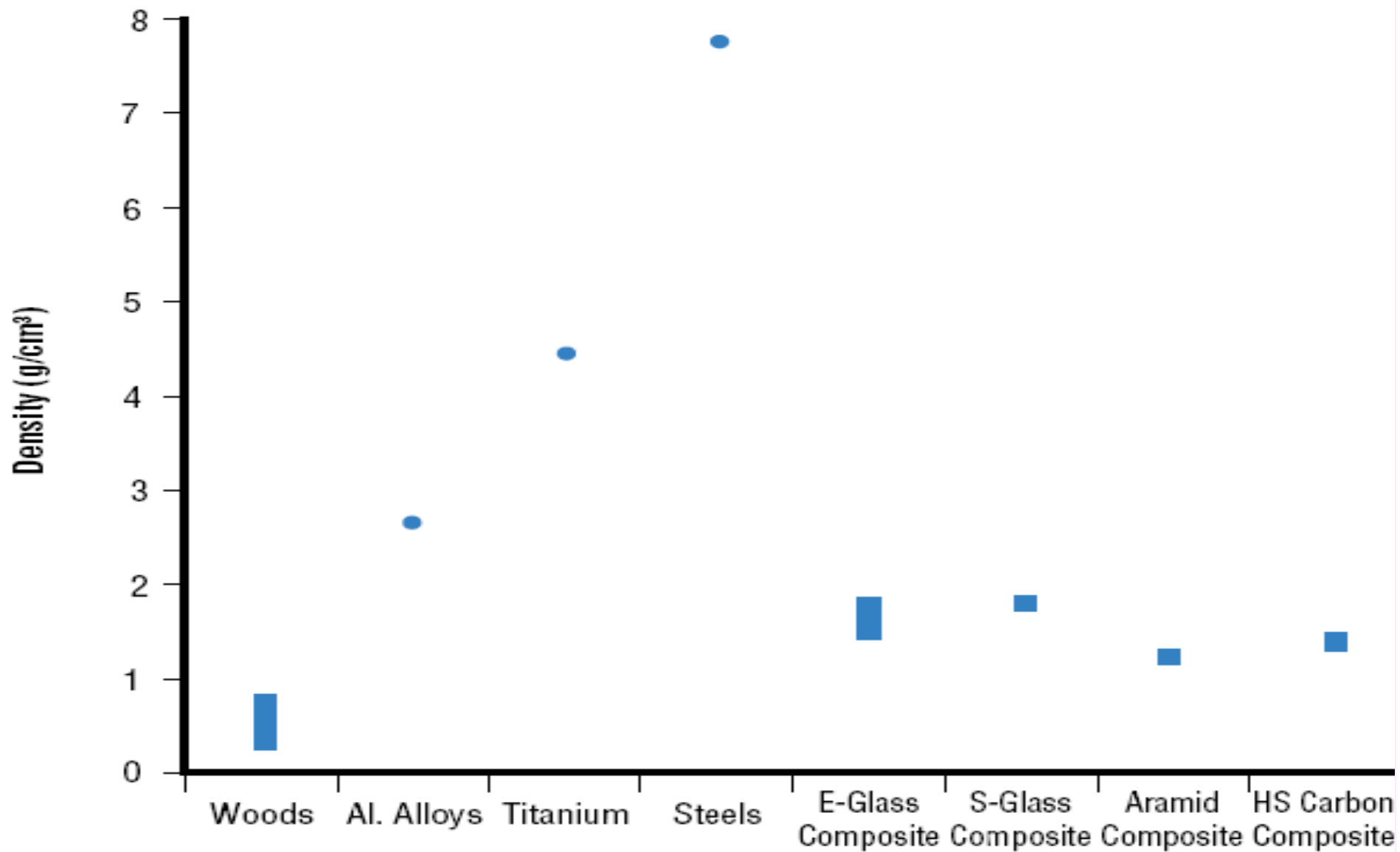
1.5. Tính chất chung của vật liệu composit

- Khối lượng riêng bé do vậy tính năng cơ lý riêng cao hơn thép và các VL truyền thống khác (thuỷ tinh, gốm sứ, gỗ,..) rất nhiều
- Giá thành không cao
- Chịu môi trường, kháng hoá chất cao, không tổn kém trong bảo quản và chống ăn mòn, không cần sơn bảo quản như VL kim loại, gỗ,...
- Cách điện cách nhiệt tốt
- Bền lâu (thời gian sử dụng dài hơn VL kim loại, gỗ 2-3 lần)
- Gia công chế tạo đơn giản, nhanh, đa dạng, dễ tạo hình, thay đổi và sửa chữa
- Chi phí đầu tư thiết bị gia công thấp

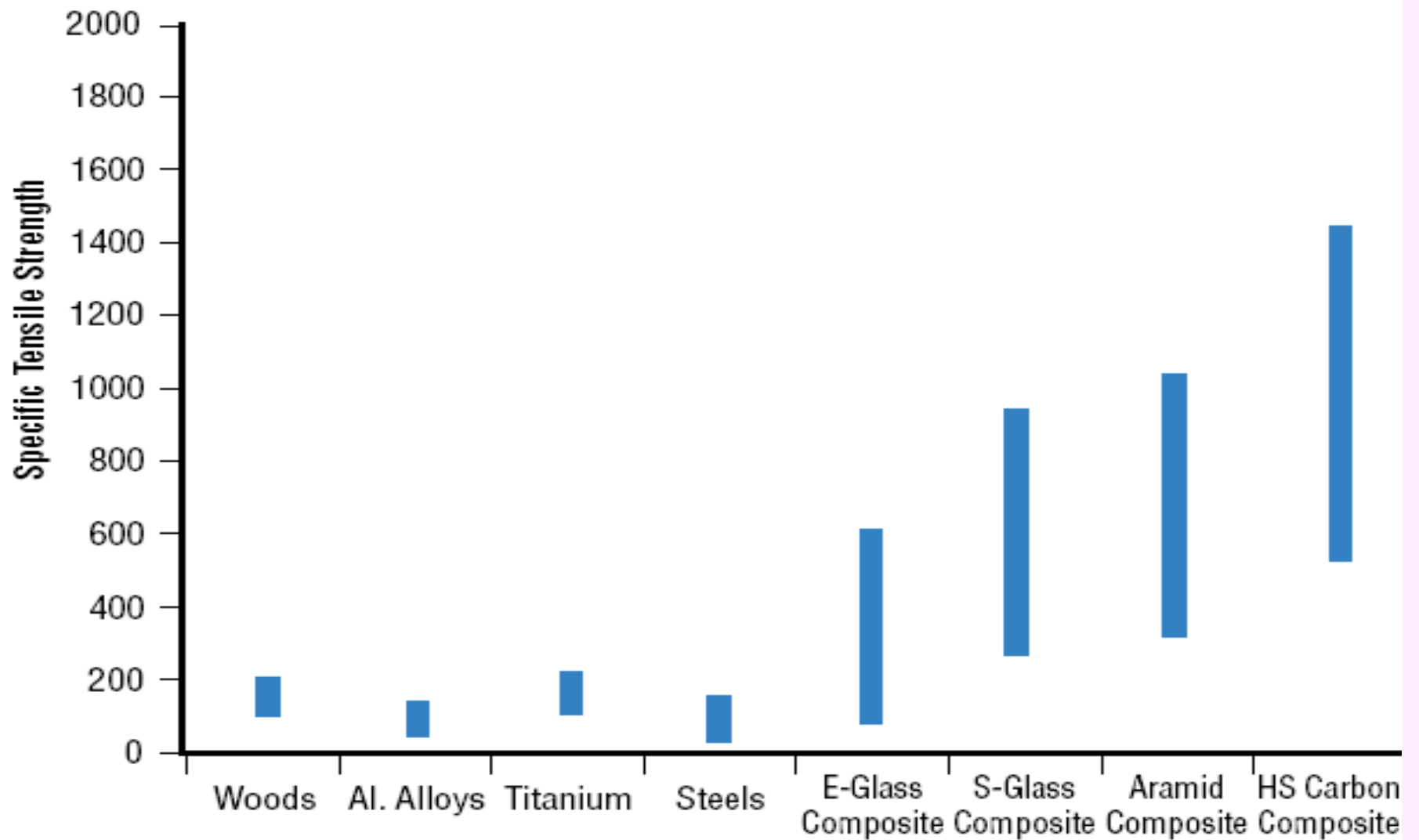
*Các yếu tố ảnh hưởng đến tính năng gia cường

- Bản chất VL cốt
- Bản chất VL nền
- Độ bền liên kết ở bề mặt tiếp xúc pha
- Tỉ lệ VL gia cường/VL nền trong composit
- Hình dạng, kích thước của VL gia cường
- Định hướng, sự phân bố của VL gia cường
(nếu là sợi)

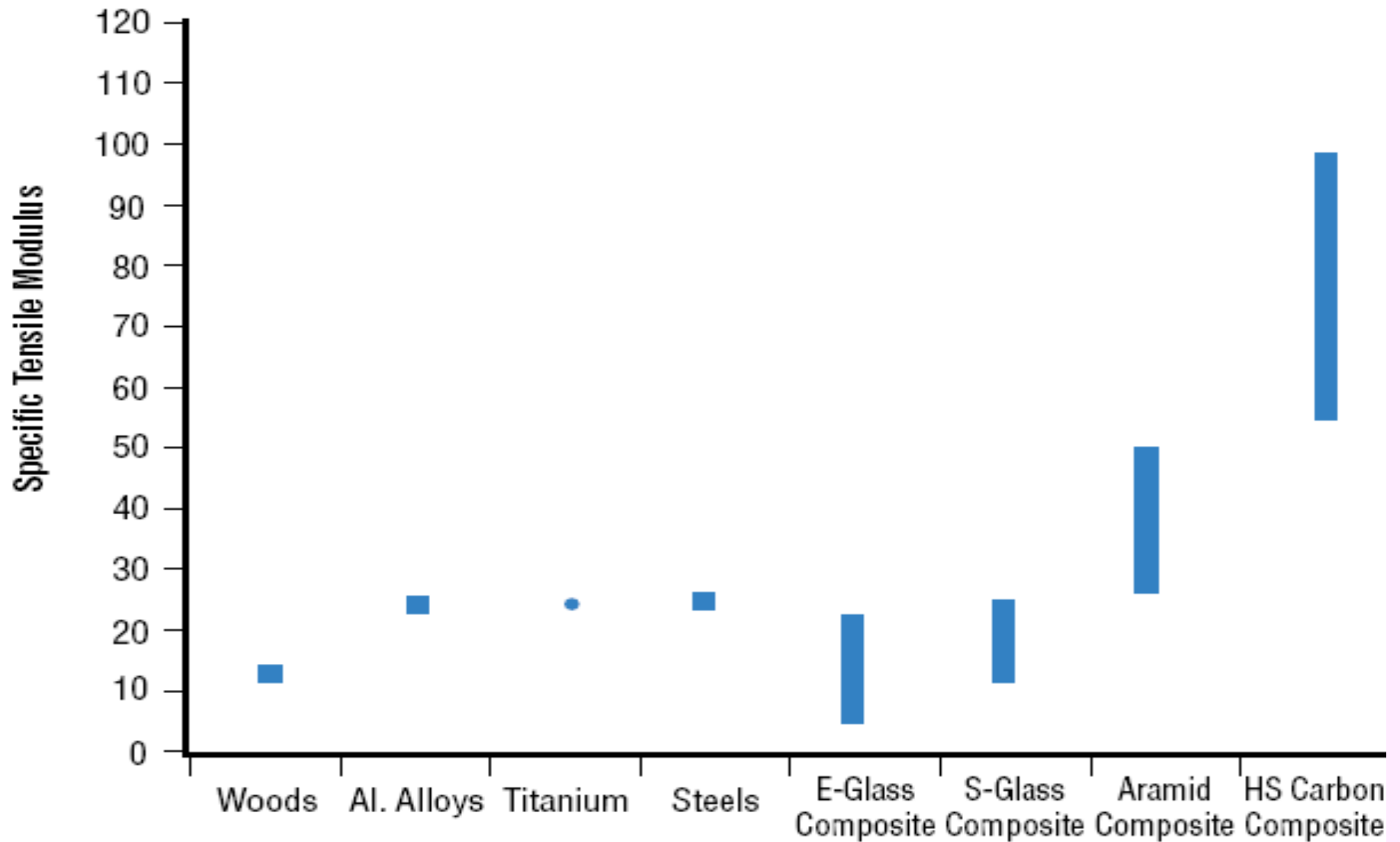




Khối lượng riêng (Density) của một vài vật liệu cấu trúc phổ biến



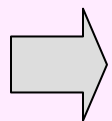
Độ bền kéo riêng (Specific Tensile Strength) của một vài vật liệu cấu trúc phổ biến



Mô đun kéo riêng (Specific Tensile Modulus) của một vài vật liệu cấu trúc phổ biến

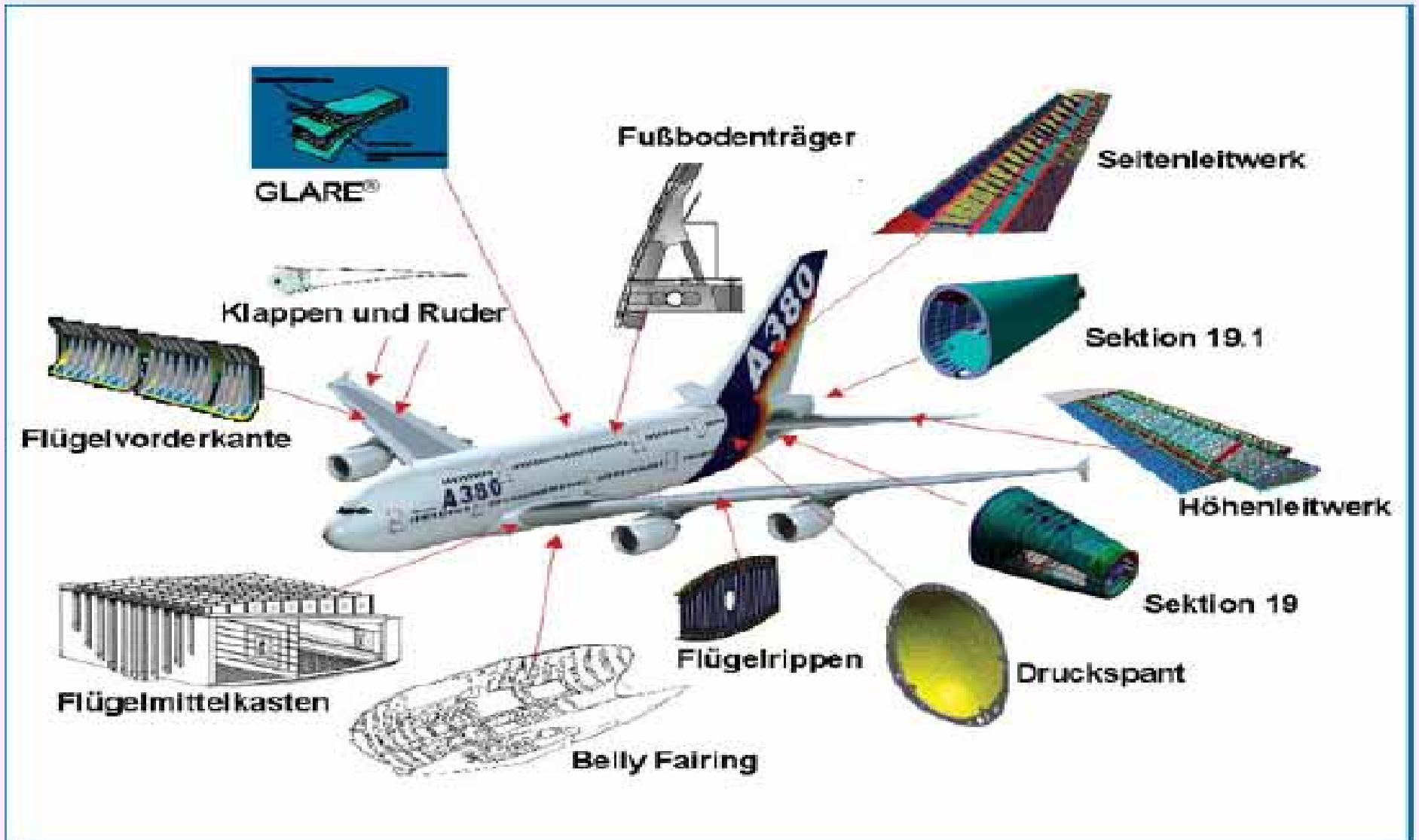
1.6. Ứng dụng của vật liệu composit

- Giao thông vận tải: vỏ cano, tàu thuyền, xe hơi, cabin,...
- VL xây dựng: cấu kiện nhà lắp ghép, gân dầm chịu lực, đá ốp lát, tấm lợp,...
- VL điện: tấm cách điện, vỏ các thiết bị điện, máy biến thế,...
- VL chịu hoá chất: bồn chứa, ống dẫn, van, bể điện phân,...
- VL gia dụng: bàn, ghế, tủ, giá, tấm trần, bồn tắm, lavabo, tấm cách âm,...
- Đồ chơi
- VL composit cao cấp: dùng trong hàng không, vũ trụ, dụng cụ thể thao cao cấp,...



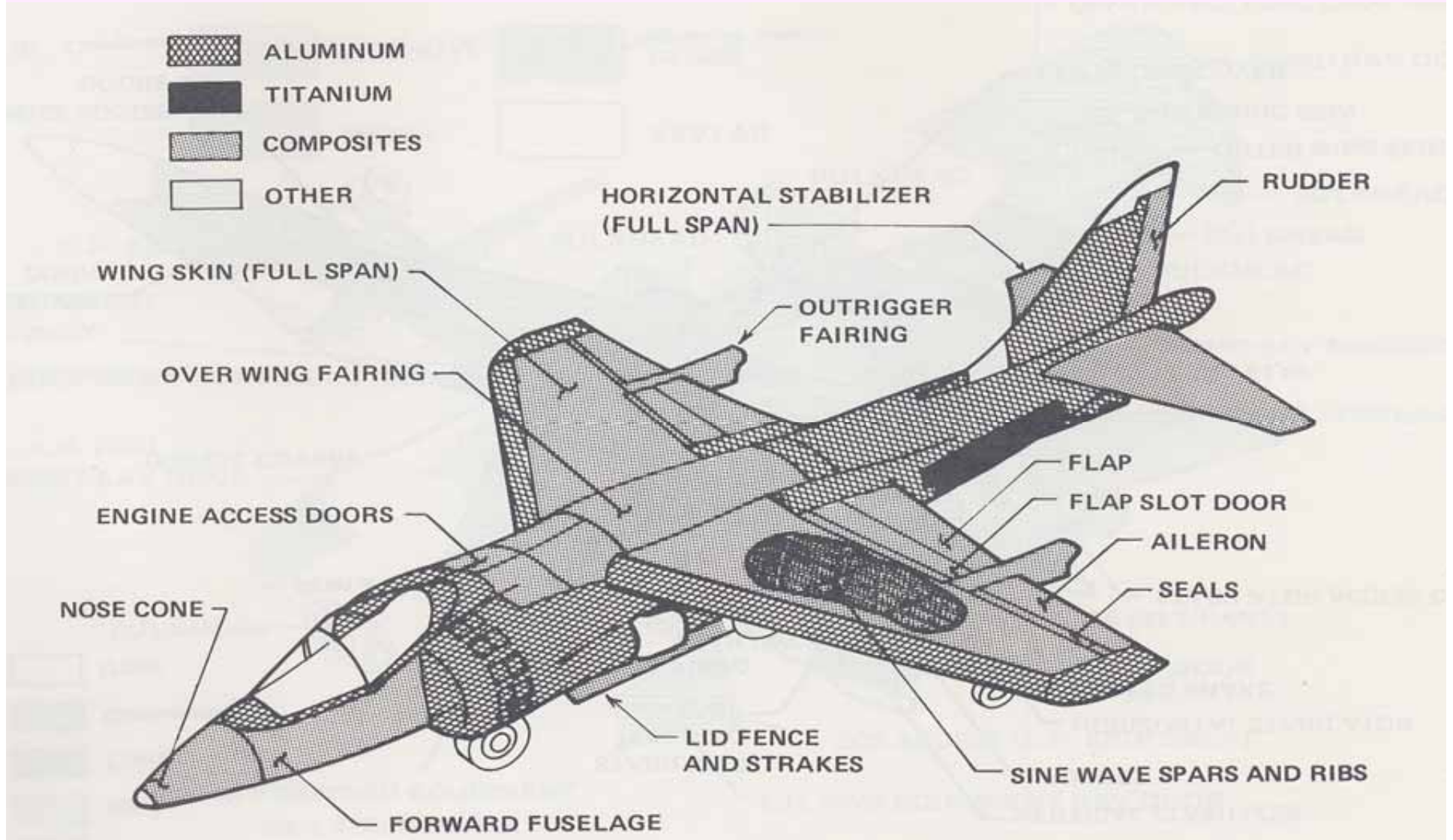
Composit là vật liệu của ngày mai, nó đang thay thế dần các VL truyền thống: kim loại, gỗ, sứ,..

Ứng dụng của vật liệu compozit



Các bộ phận làm bằng compozit trong máy bay Airbus A 380

Ứng dụng của vật liệu compozit



Các bộ phận làm bằng compozit sợi Graphite/nhựa epoxy trong máy bay AV-8B

Ứng dụng của vật liệu composit



Composit sợi lanh/nhựa polypropylen thay thế composit sợi thủy tinh trong một số bộ phận phần thân của xe hơi (Mercedes Benz A -Class)

Flax-reinforced composites for automotive interiors



Source:
Faurecia



Ứng dụng của vật liệu composit



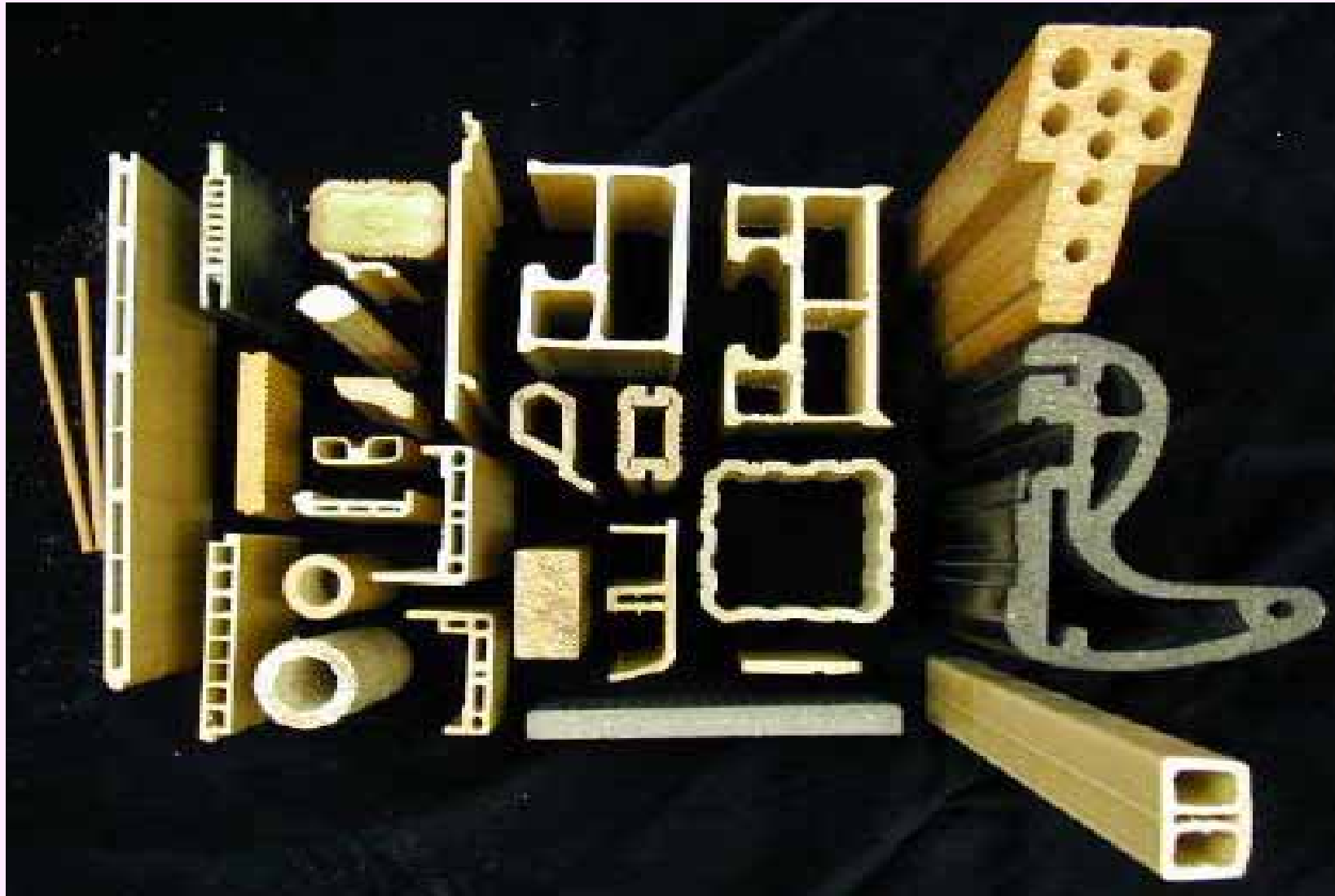
Composit sợi tự nhiên dùng làm nhà lắp ghép

Ứng dụng của vật liệu composit



Composit sợi cói dùng làm giá, tủ

Ứng dụng của vật liệu composit

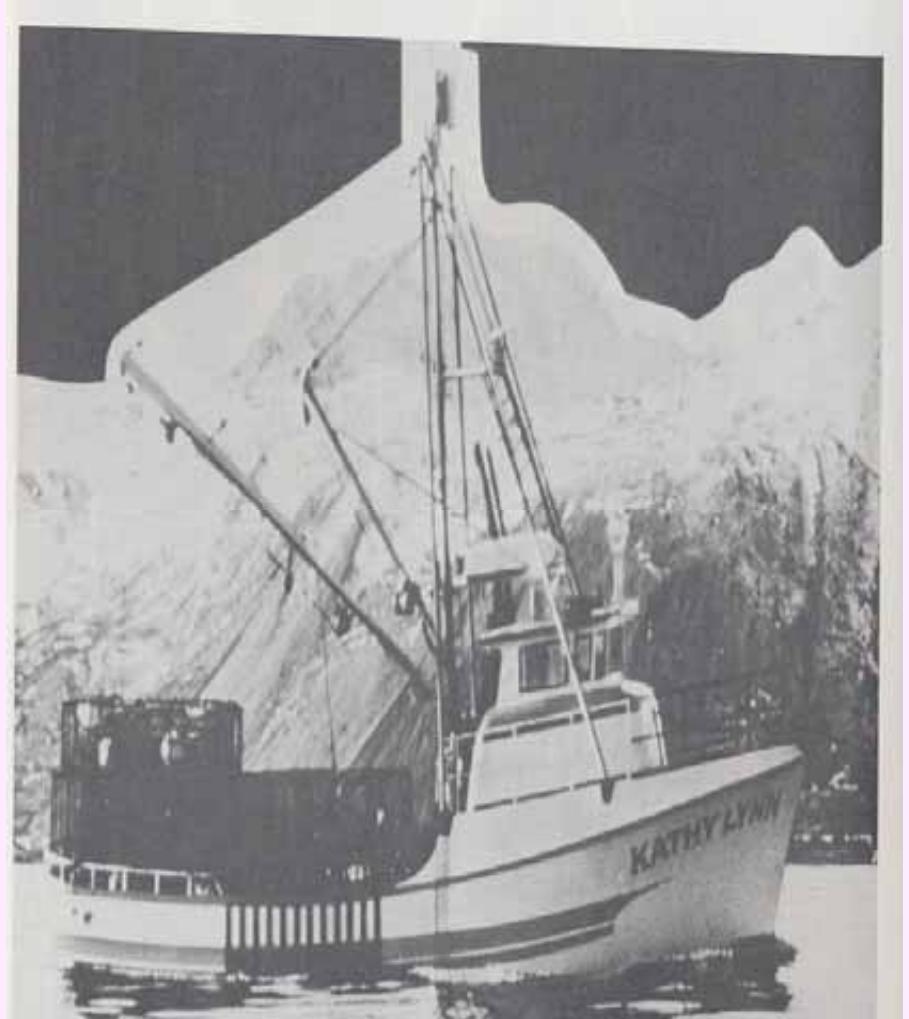


Vật liệu xây dựng từ composit sợi tự nhiên

Ứng dụng của vật liệu composit



Guồng trong thiết bị xử lý nước thải trên cơ sở composit sợi thủy tinh và nhựa epoxy (Owens-Corning Fiberglas Corp.)



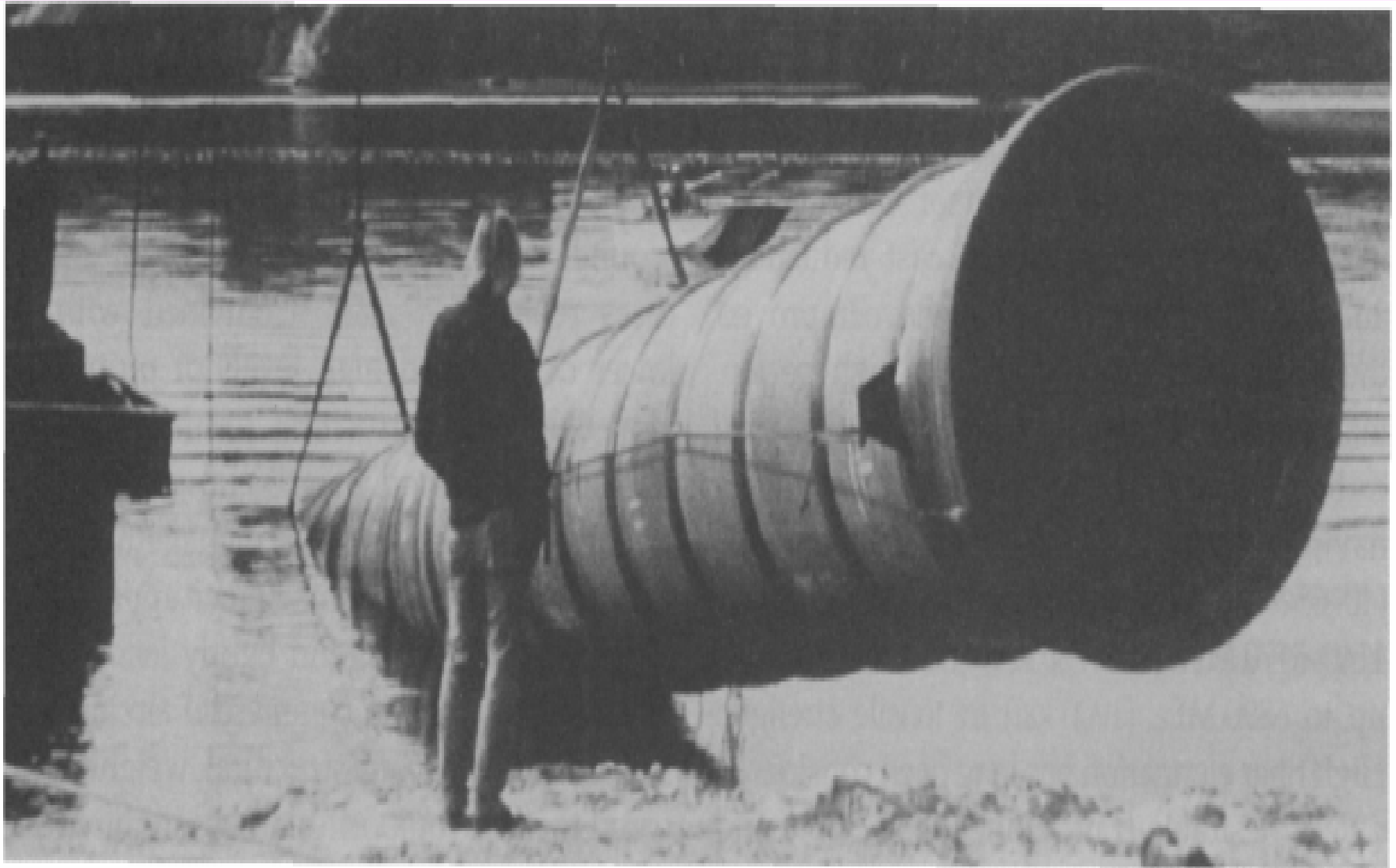
Tàu đánh cá trên cơ sở composit sợi thủy tinh và nhựa epoxy

Ứng dụng của vật liệu composit



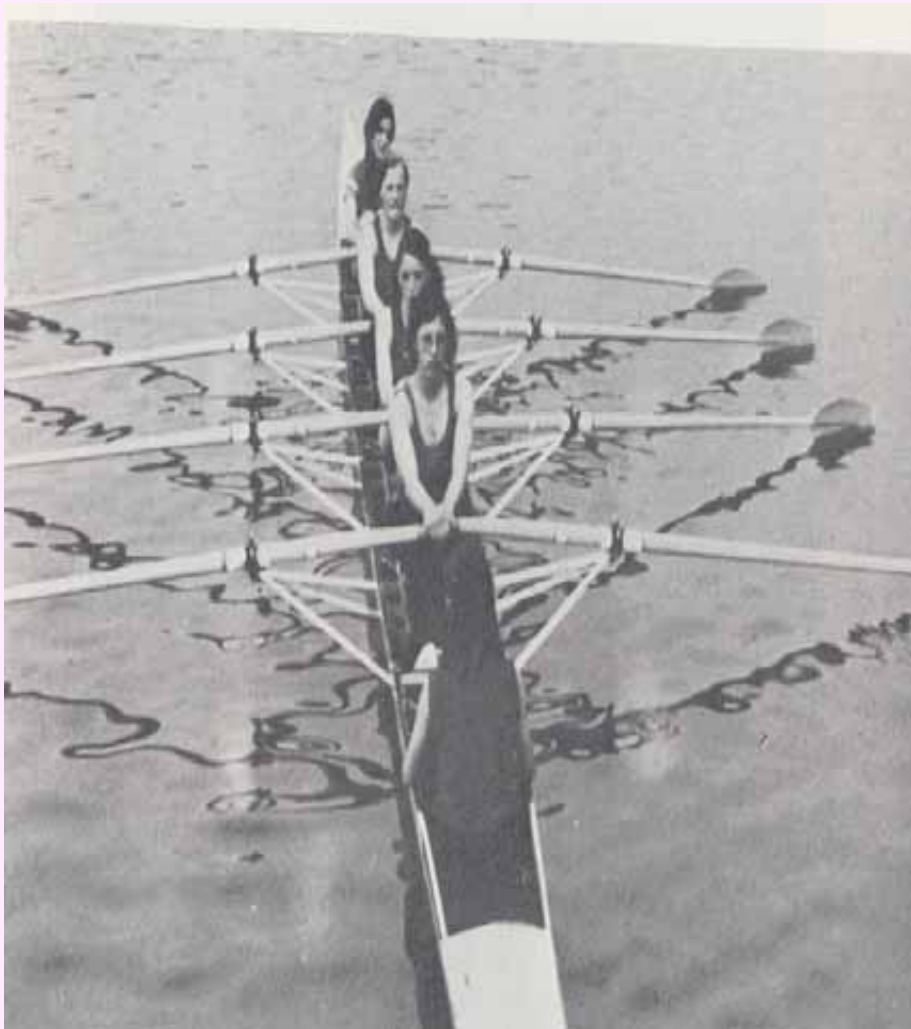
Các bộ phận làm bằng composit sợi Kevlar/nhựa epoxy trong xe chạy trên tuyết

Ứng dụng của vật liệu composit

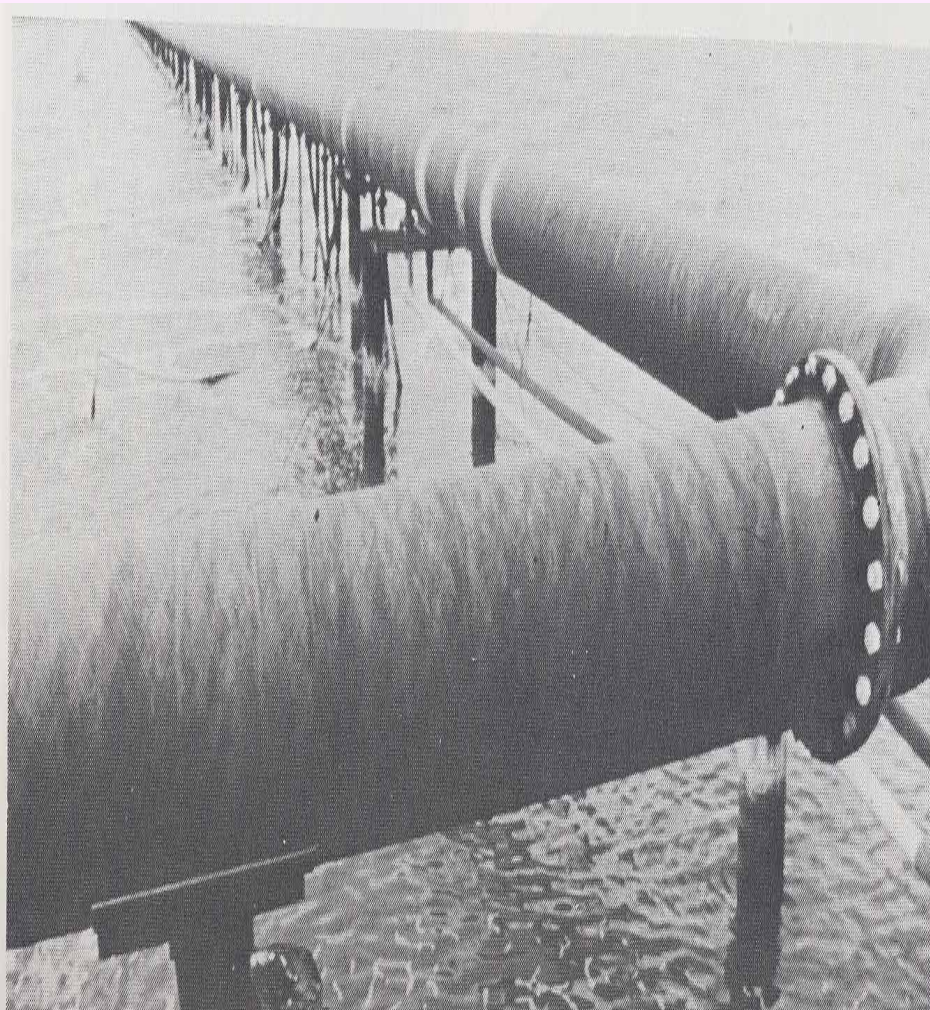


Lắp đặt ống lớn từ composit sợi thủy tinh ở dưới nước

Ứng dụng của vật liệu composit



Mái chèo của thuyền đua từ composit Kevlar/epoxy

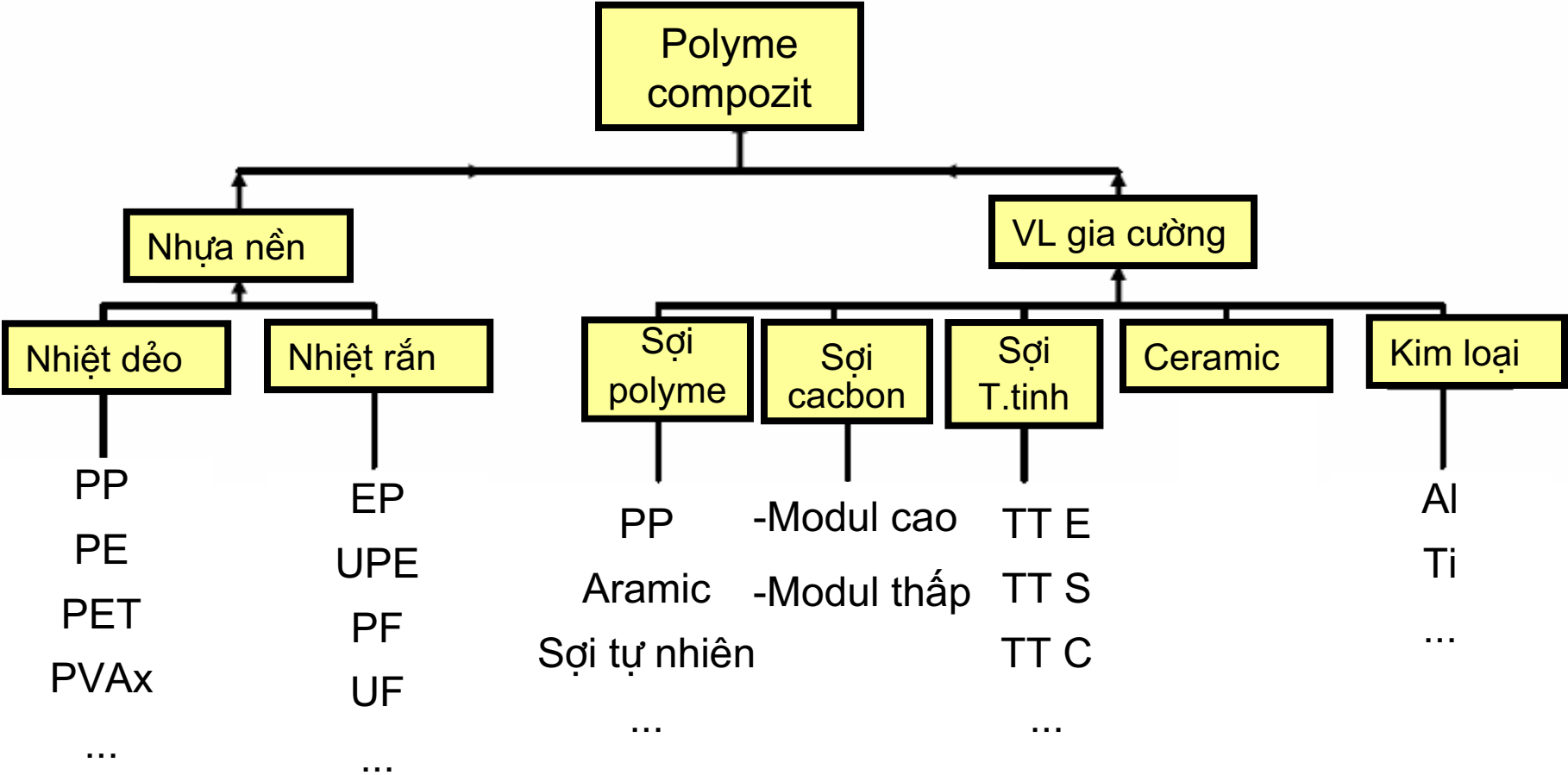


Bảo quản một số vị trí ăn mòn của ống dẫn bằng composit thủy tinh/epoxy

CHƯƠNG 2: VẬT LIỆU THÀNH PHẦN CỦA POLYME COMPOZIT

2.1. Giới thiệu chung

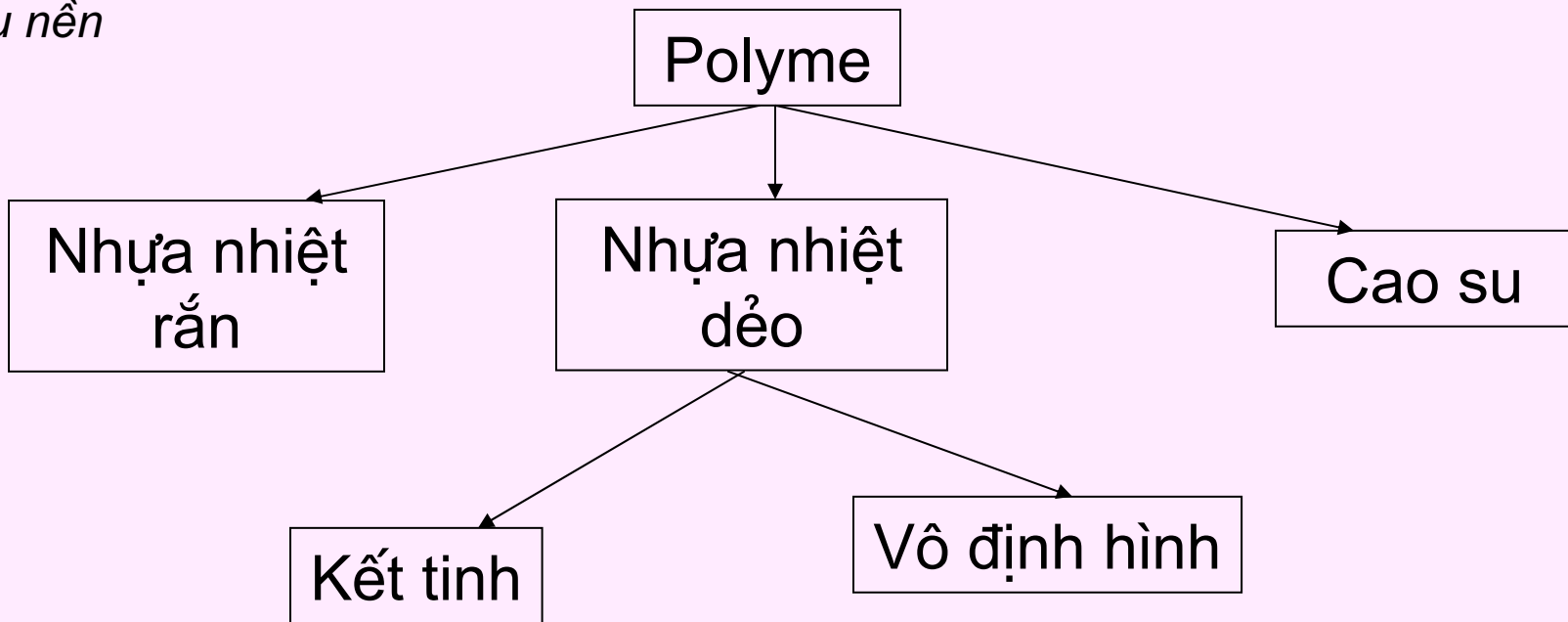
2.1.1. Thành phần



2.1.2. Yêu cầu đối với VL nền

- Tính chất cơ học tốt (chịu tải trọng)
- Tính chất thấm ướt, kết dính tốt (truyền hiệu quả tải trọng)
- Bền dẻo dai tốt (chống lại sự phát triển vết nứt)
- Bền dưới tác dụng phá huỷ của môi trường (nước, các tác nhân từ môi trường, đặc biệt môi trường nước biển)

Vật liệu nền



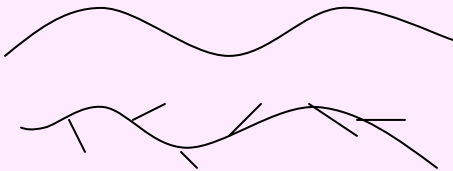
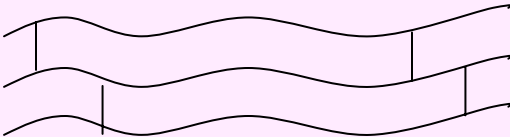
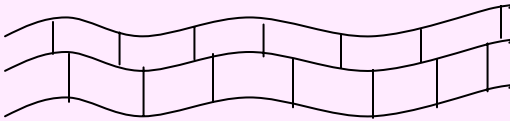
Polymer = poly (nhiều) + mer (phần, đơn vị)

VD: $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ (PVC)

Viết tắt: $\left[\text{CH}_2-\text{CHCl} \right]_n$

Polyme là những hợp chất mà phân tử của chúng gồm những nhóm nguyên tử được nối với nhau bằng liên kết hoá học và lặp đi lặp lại nhiều lần tạo thành những mạch dài và có khối lượng phân tử lớn

Một vài điểm khác biệt giữa nhựa nhiệt dẻo, nhiệt rắn và cao su

Nhựa nhiệt dẻo	Cao su	Nhựa nhiệt rắn
<p>Cấu trúc:</p> <ul style="list-style-type: none"> -mạch thẳng hoặc nhánh 	<ul style="list-style-type: none"> -mạch thẳng, giữa các mạch có rất ít liên kết ngang 	<ul style="list-style-type: none"> -mạng lưới, mật độ nối ngang dày đặc, từ 10 đến 1000 lần cao hơn trong cao su 
<ul style="list-style-type: none"> -Có khả năng nóng chảy nhiều lần -Có khả năng hoà tan nhiều lần 	<ul style="list-style-type: none"> -Không có khả năng nóng chảy -Không có khả năng hoà tan -Có khả năng trương 	<ul style="list-style-type: none"> -Không có khả năng nóng chảy -Không có khả năng hoà tan
<p>PP, PE, PVC,:</p>	<p>-cao su thiên nhiên, cao su tổng hợp: BR, ABR,:</p>	<p>EP, UPE, PF, UF,:</p>

2.1.3 Các yếu tố ảnh hưởng đến tính chất vật liệu nền

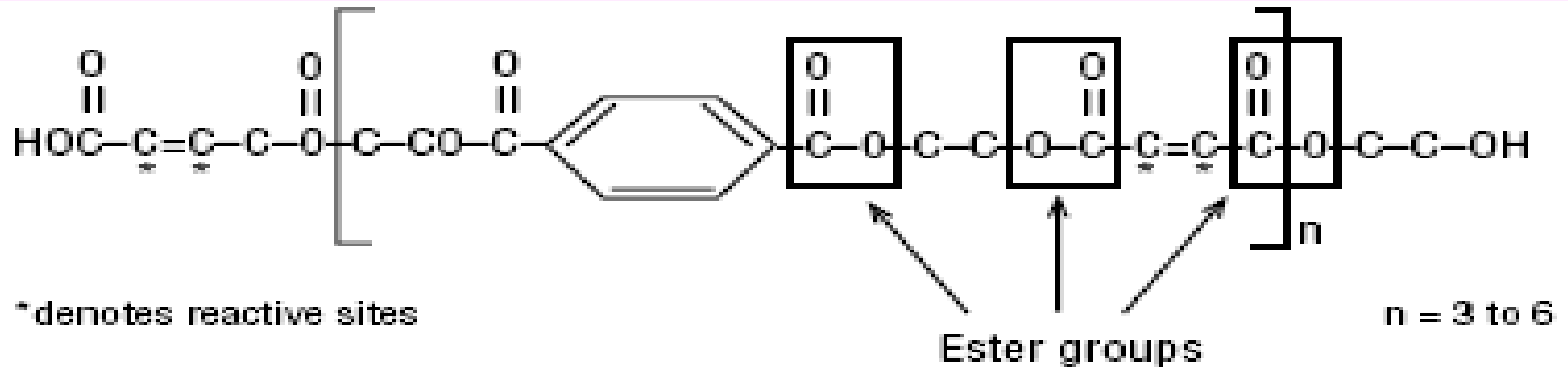
- Bản chất hoá học, sự phân bố các nhóm chức, độ phân cực,:
- Phân tử lượng, độ phân nhánh, độ đa phân tán
- Trạng thái pha: tinh thể hay vô định hình
- Điều kiện đóng rắn (nhựa nhiệt rắn):
 - + Loại chất đóng rắn
 - + Nhiệt độ
 - + Thời gian
 - + ...

2.1.4 Đặc điểm gia công của nhiệt dẻo và nhựa nhiệt rắn

Gia công nhựa nhiệt rắn	Gia công nhựa nhiệt dẻo
<ul style="list-style-type: none">- Trước gia công, nhựa thường ở trạng thái lỏng- Trong quá trình gia công → trạng thái rắn, với cấu trúc mạng lưới không gian 3 chiều nhờ các phản ứng hoá học- Thời gian gia công dài hơn nhựa nhiệt dẻo.	<ul style="list-style-type: none">- Trạng thái rắn trước gia công (do khối lượng phân tử cao)- Gia công ở nhiệt độ chảy mềm (ở trạng thái nóng chảy với độ nhớt cao) để tạo hình dạng và sản phẩm được hoá rắn nhờ làm nguội- Các sản phẩm đúc có thể được gia công thay đổi hình dạng đó là ưu điểm → hiệu quả kinh tế- Chi phí đầu tư thiết bị gia công tương đối cao hơn, tuy nhiên giá thành sản phẩm thấp hơn do thời gian gia công ngắn hơn nhựa nhiệt rắn

2.2. Nhựa nhiệt rắn

2.2.1 Nhựa polyester không no (UPE)



- Là loại nhựa phổ biến nhất, đặc biệt trong công nghiệp hàng hải (thân tàu, cánh buồm...)
- Được tổng hợp từ các polyacid và polyol khác nhau → tính chất thay đổi khá rộng
- Polyacid, polyol hoặc cả hai có chứa nối đôi
- Là chất lỏng nhớt, màu sáng, ở dạng dung dịch nhựa UPE trong monome (thường là Styren)

Đóng rắn nhựa UPE

-Nhựa có thời gian bảo quản giới hạn (gel hoá qua thời gian bảo quản lâu dài)

→ thường phải dùng chất ức chế

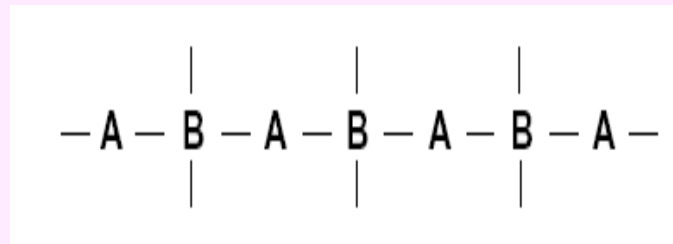
-Nhựa trước khi gia công phải thêm chất xúc tác, xúc tiến và các phụ gia thích hợp

-Chất xúc tiến ít ảnh hưởng đến nhựa trong trường hợp không có mặt chất xúc tác → cho vào ngay sau khi nhựa mới được sản xuất

-Chất xúc tác cho vào nhựa ngay trước khi sử dụng (gia công composit) để khơi mào phản ứng khâu mạch

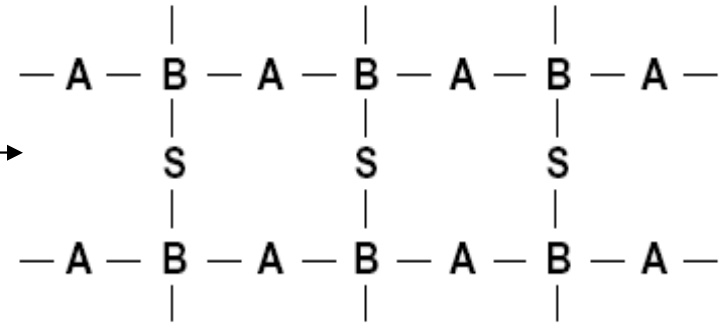
Nhựa nhiệt rắn

Đóng rắn nhựa UPE



Đóng rắn

+ styren



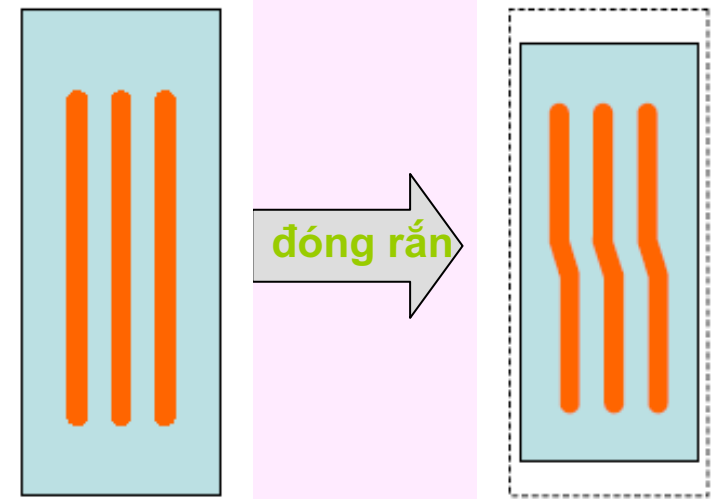
- Lượng chất xúc tác và xúc tiến → đo lường chính xác

- Xúc tác thêm vào → thay đổi màu của nhựa UPE

- Quá nhiều xúc tác → thời gian gel hoá quá nhanh

- Quá ít chất xúc tác → quá trình đóng rắn không hoàn toàn

- Trong quá trình đóng rắn, co ngót nhiều (4-8%) gây biến dạng, tạo những tiềm năng gây hư hỏng trong vật liệu



Nhựa nhiệt rắn

Phụ gia, độ dẻo trong gia công composit nhựa UPE

-Cho vào trước khi cho chất xúc tác và phải khuấy trộn đều → tránh hình thành bọt khí → ảnh hưởng đến sản phẩm cuối cùng.

-Mục đích sử dụng độ dẻo nhằm:

-Giảm giá thành

-Tạo dễ dàng cho quá trình gia công

-Tác động đến một vài tính chất của sản phẩm

-Độ dẻo có thể được thêm vào đến 50% so với lượng nhựa và sẽ ảnh hưởng đến độ bền uốn, kéo của sản phẩm

-Trong một số trường hợp độ dẻo thêm vào còn tăng khả năng chống cháy, chảy,... của sản phẩm

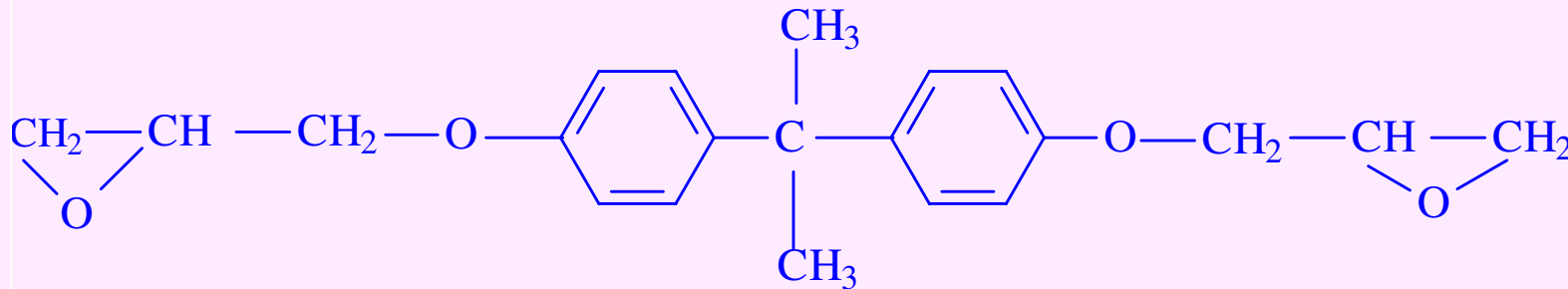
Tính chất chung của nhựa UPE

- Cơ lý tính cao
- Dễ gia công ở điều kiện thường
- Giá thành thấp

❖ Thường dùng nhựa UPE trong dung môi styren do:

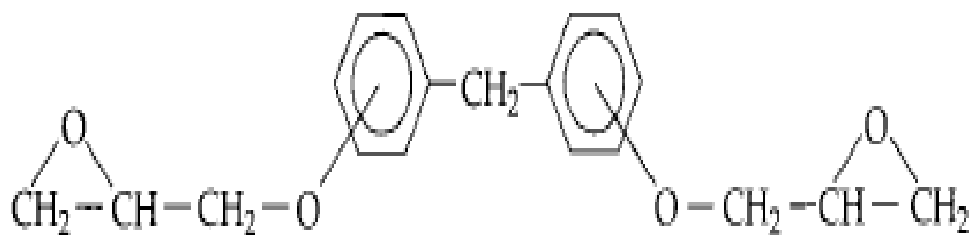
- Styren làm giảm độ nhớt, dễ điều chỉnh độ nhớt thích hợp cho quá trình gia công
- Styren là tác nhân khâu mạch nhựa UPE không tạo ra sản phẩm phụ
- Đóng rắn ở nhiệt độ thường, áp suất thường nên gọi là nhựa áp suất thấp
- Dễ dàng điều chỉnh quá trình đóng rắn
- Giá thành thấp
- Tính thấm ướt VL gia cường, độ cao

2.2.2 Nhựa Epoxy

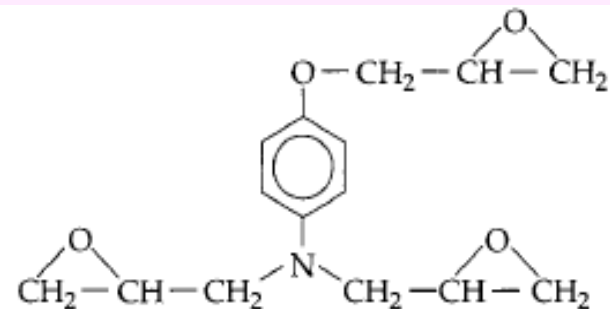


- là loại nhựa được xem là có tính năng cao nhất
- Gồm 2 thành phần: nhựa lỏng và chất đóng rắn (hoặc chất xúc tác), nhiệt độ đóng rắn từ 5°C đến 150°C tùy thuộc chất đóng rắn, xúc tác.
- Nhựa lỏng không màu → nâu, ở nhiệt độ thường có thể tồn tại nhiều năm trong bình chứa khô mà không phản ứng với nhau
- Độ bền kết dính cao
- Bền cơ học (cứng, dẻo dai), nhiệt tốt. Do chứa các vòng thơm ở giữa mạch phân tử giúp hấp thụ ứng suất cơ, nhiệt tốt
- Bền hoá chất
- Cách điện tốt

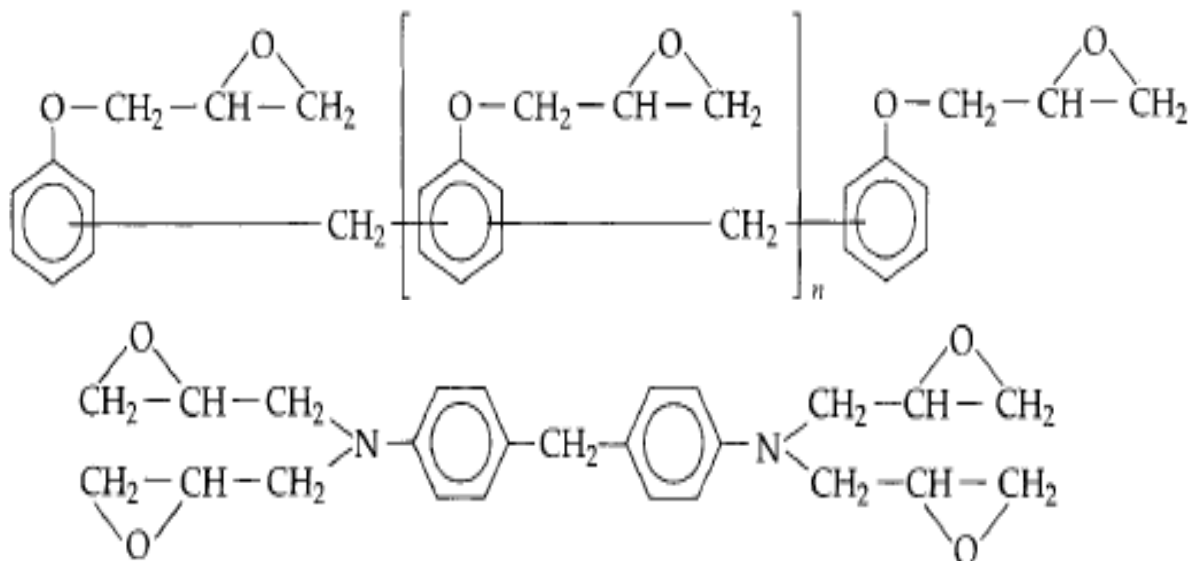
Một số nhựa epoxy thông dụng



Diglycidyl ete của bisphenol F (DGEBF)



Triglycidyl p-amino phenol



Polyglycidyl ete của
nhựa PF Novolac

N,N,N',N'-
tetraglycidyl
metylendianilin

➡ Vòng thơm trong cấu trúc tạo độ cứng, bền cơ học và ổn định nhiệt của epoxy mạng lưới

Đóng rắn Nhựa Epoxy

Chất đóng rắn

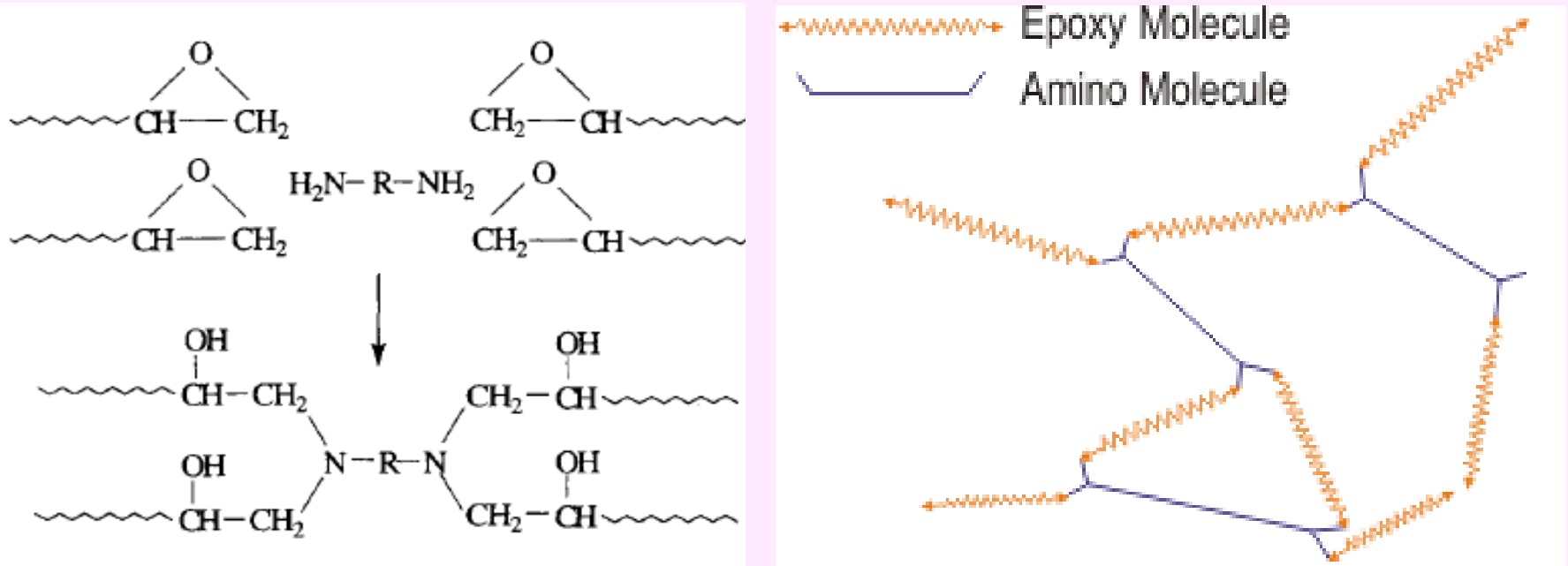
- Lượng dùng nhiều
- Phản ứng với nhựa epoxy tạo cấu trúc mạng lưới.
- Chất đóng rắn thường là các amin thẳng, thơm, anhydric,..

Chất xúc tác

- Lượng dùng ít
- Xúc tác phản ứng xảy ra trực tiếp giữa các phân tử epoxy (phản ứng homopolyme hoá)

Đóng rắn Nhựa Epoxy

Phản ứng đóng rắn giữa nhựa epoxy và amin



- Vòng epoxy được mở tạo liên kết cộng hoá trị với chất đóng rắn amin
- Lượng chất đóng rắn dùng thích hợp, nếu không cân đối \rightarrow nhóm chức không phản ứng sẽ tồn tại, cấu trúc mạng lưới không phát triển hoàn toàn.
- So với nhựa UPE, co ngót khi đóng rắn thấp (1-5%)
- Trong quá trình đóng rắn không thải ra sản phẩm phụ

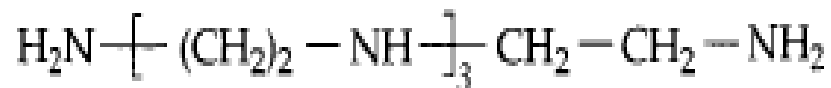
Một số chất đóng rắn amin thông dụng



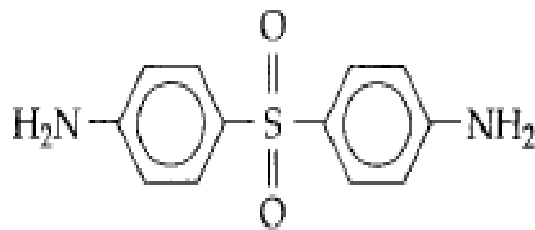
(DETA) Dietylenti Amin



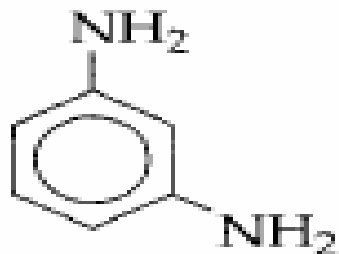
(TETA) Trietylenti Amin



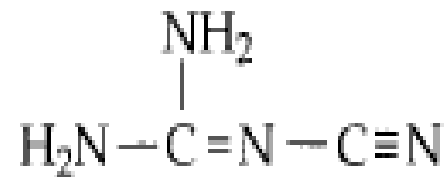
(TEPA) Tetraetylenpenti Amin



(DDS) 4,4'- Diaminodiphenylsulfo



M-Phenyldiamin (MPDA)

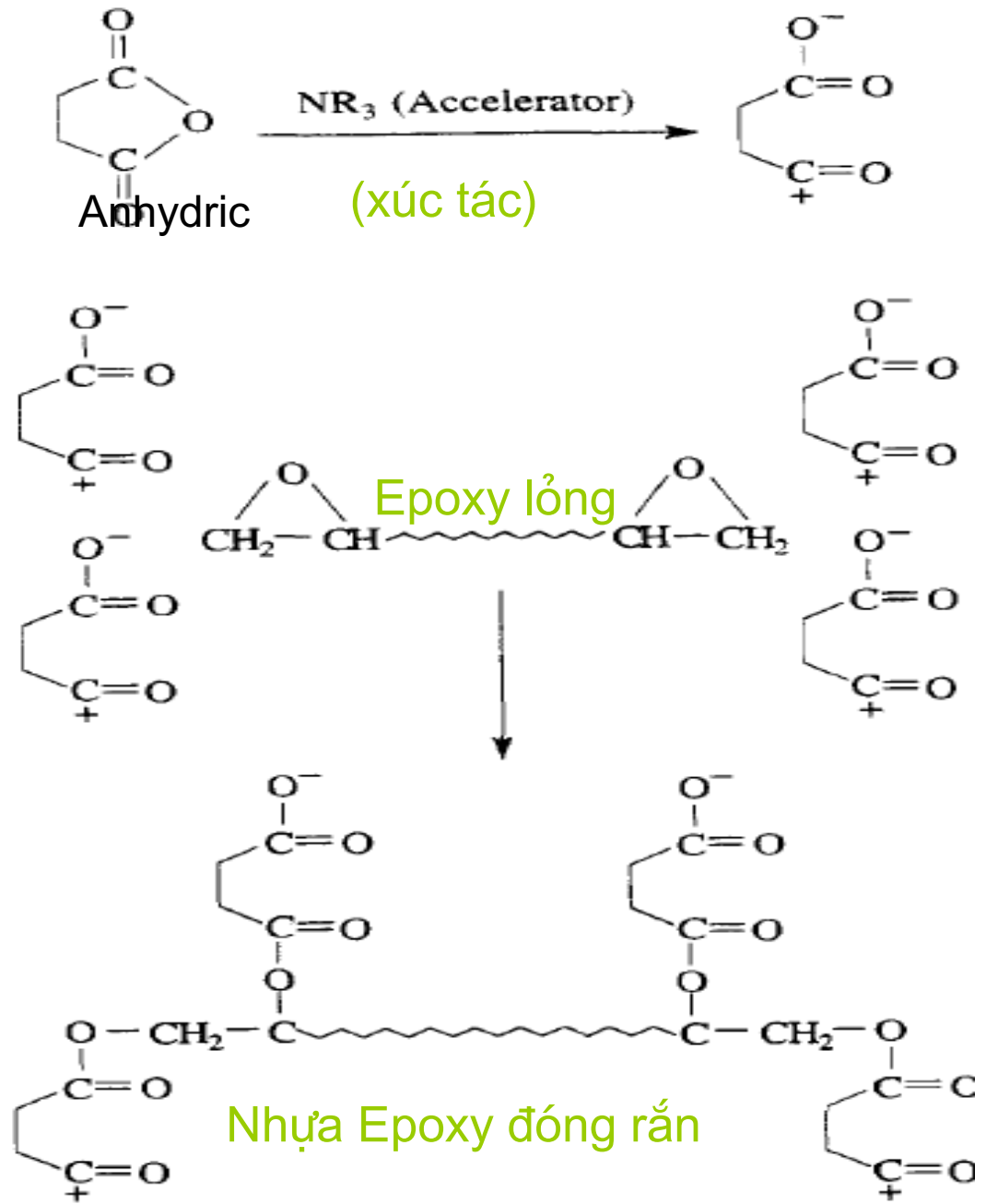


(DICY) Dicyandi Amit

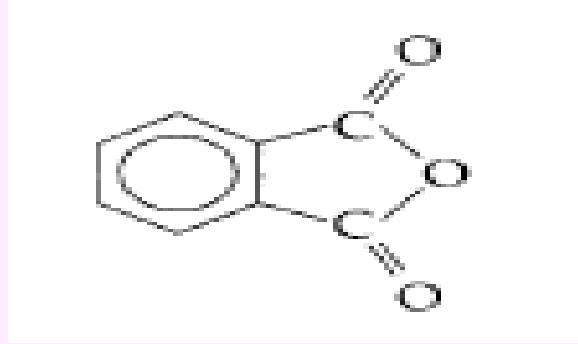
Nhựa Epoxy

Tác nhân đóng rắn anhydric

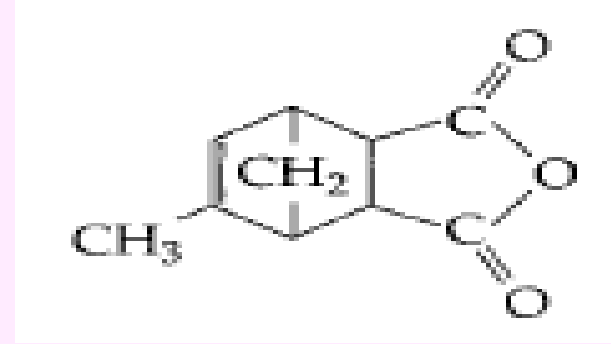
- ✓ Phản ứng xảy ra có mặt chất xúc tiến (có thể yêu cầu nhiệt độ cao)
- ✓ Tạo liên kết este → ổn định tốt ở nhiệt độ cao và hầu hết môi trường khắc nghiệt (trừ môi trường kiềm)
- ✓ Lượng anhydric dùng phải phù hợp để phát triển hệ thống mạng lưới



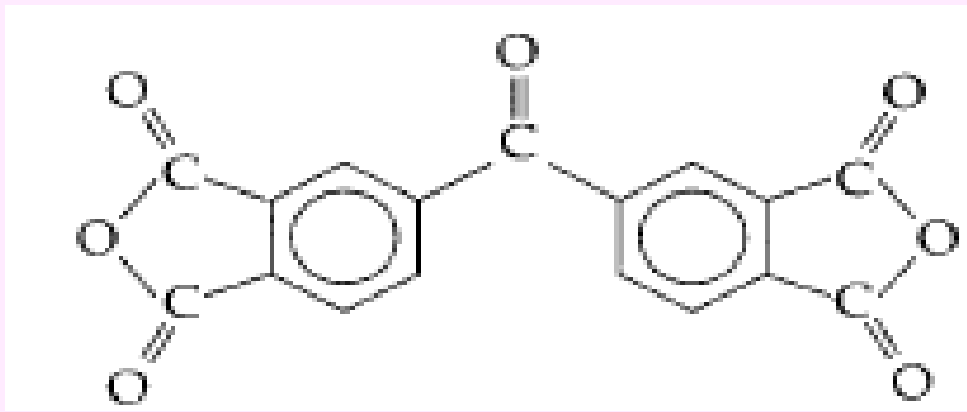
Một số tác nhân đóng rắn anhydric thông dụng



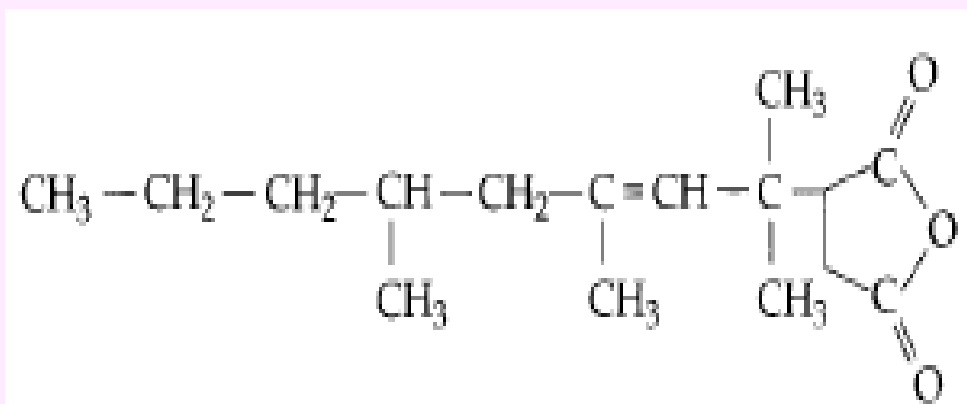
Phthalic anhydric (PA)



Nadic methyl anhydric (NMA)

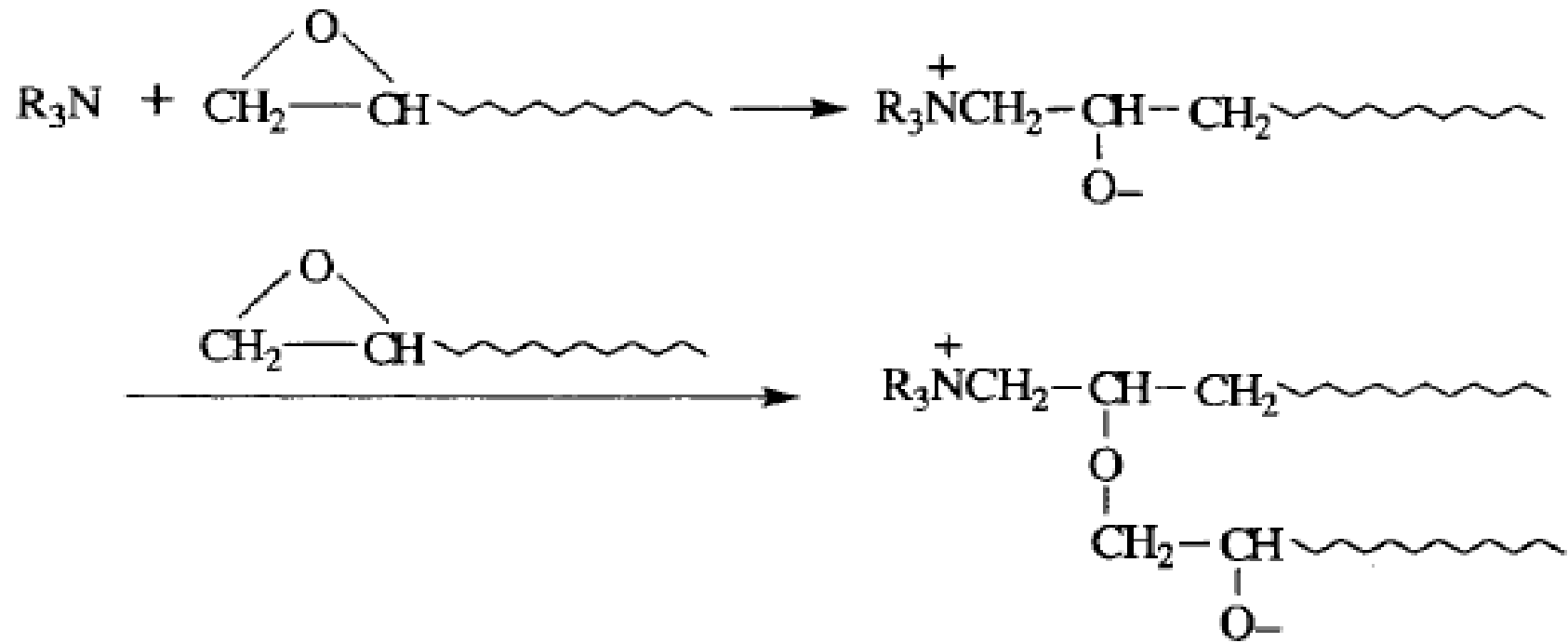


3,3',4,4' -
Benzophenol-
tetracarboxylic
dianhydric (BTDA)



Dodecyl succinic
anhydric (DDSA)

Đóng rắn nhờ chất xúc tác



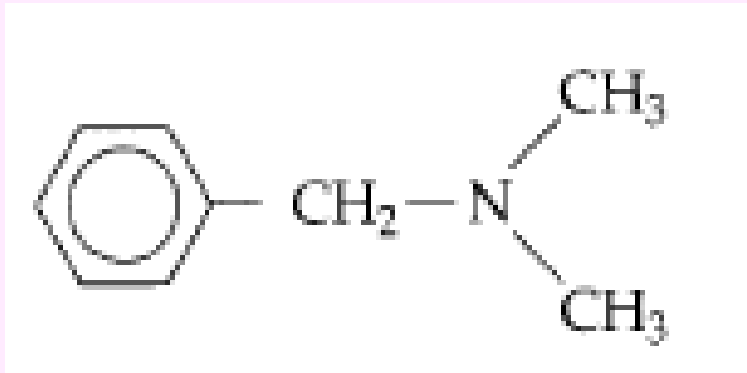
-Xúc tác là các axit Lewis hoặc bazơ Lewis → tạo các cation (axit Lewis)

hoặc anion (bazơ Lewis)

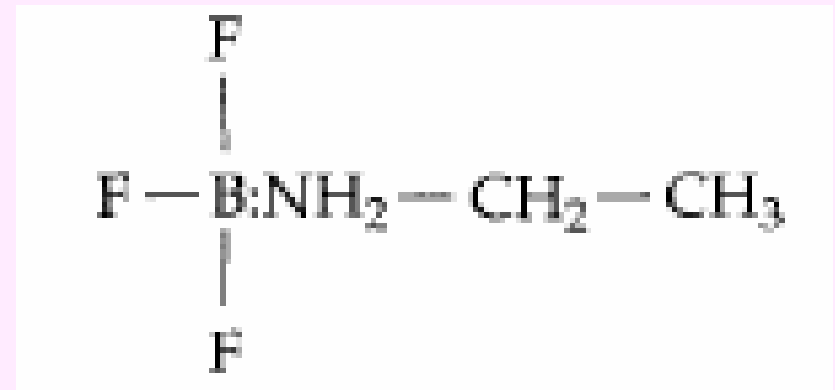
-Phản ứng tạo liên kết ete → bền ở nhiệt độ cao và môi trường khắc nghiệt

Nhựa Epoxy

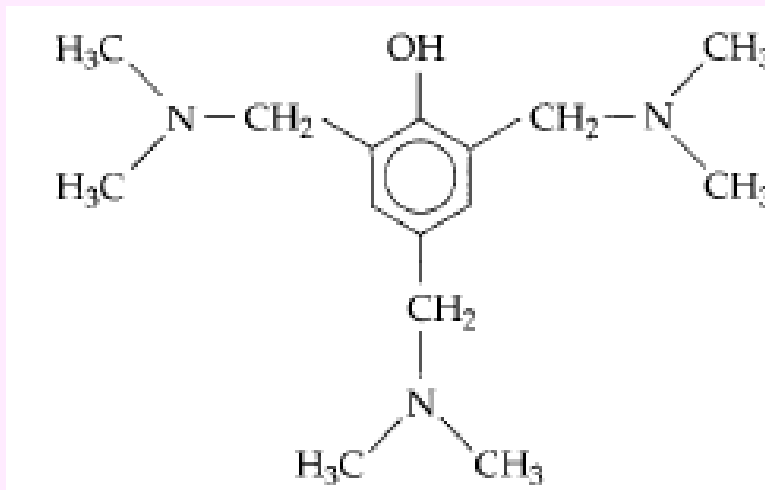
Một số xúc tác đóng rắn thông dụng



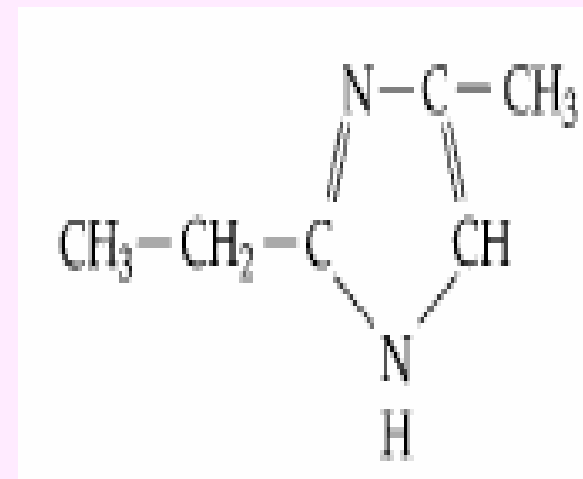
Benzyl dimethylamin (BDMA)



Boron Trifluoric-monoetylen amin (BF₃MEA)



2,4,6-Tri (dimetyl amino metyl) phenol



2-etyl-4-metylimidazol (EMI)

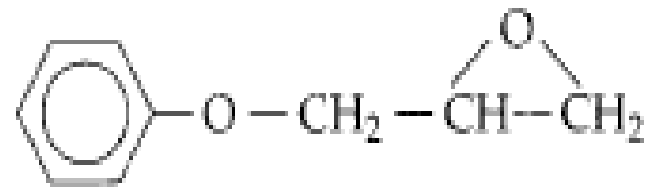
Nhựa Epoxy

Chất pha loãng

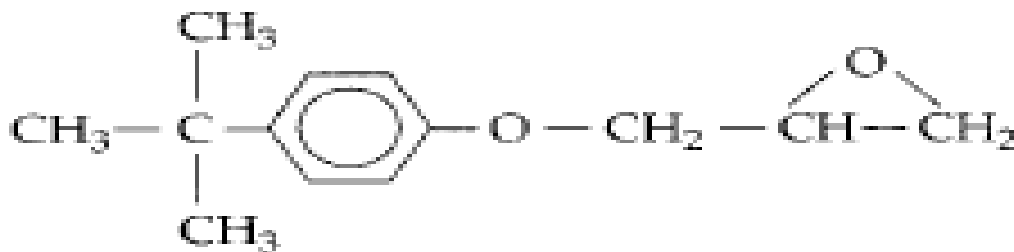
- Dùng trong một vài phương pháp gia công
- Thường là các chất lỏng có độ nhớt thấp, chứa nhóm epoxy, đơn chức
- Tuy nhiên cũng có một số chất pha loãng tham gia tạo mạng lưới của cấu trúc nhựa



Butyl glycidyl ete (BGE)

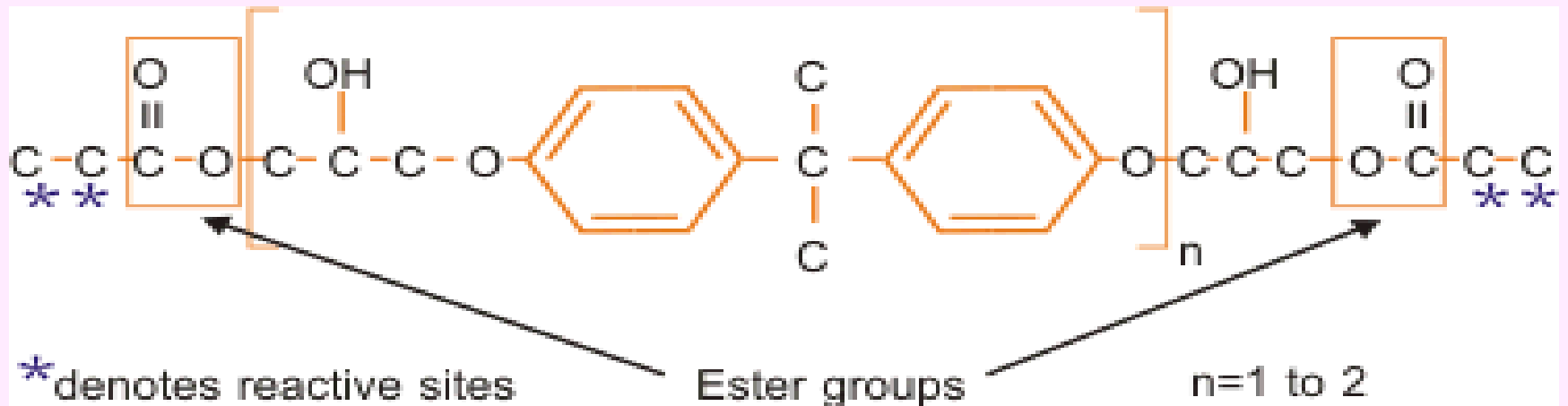


Phenyl glycidyl ete (PGE)



P-t-butyl phenyl glycidyl ete

2.2.3 Nhựa Vinylester

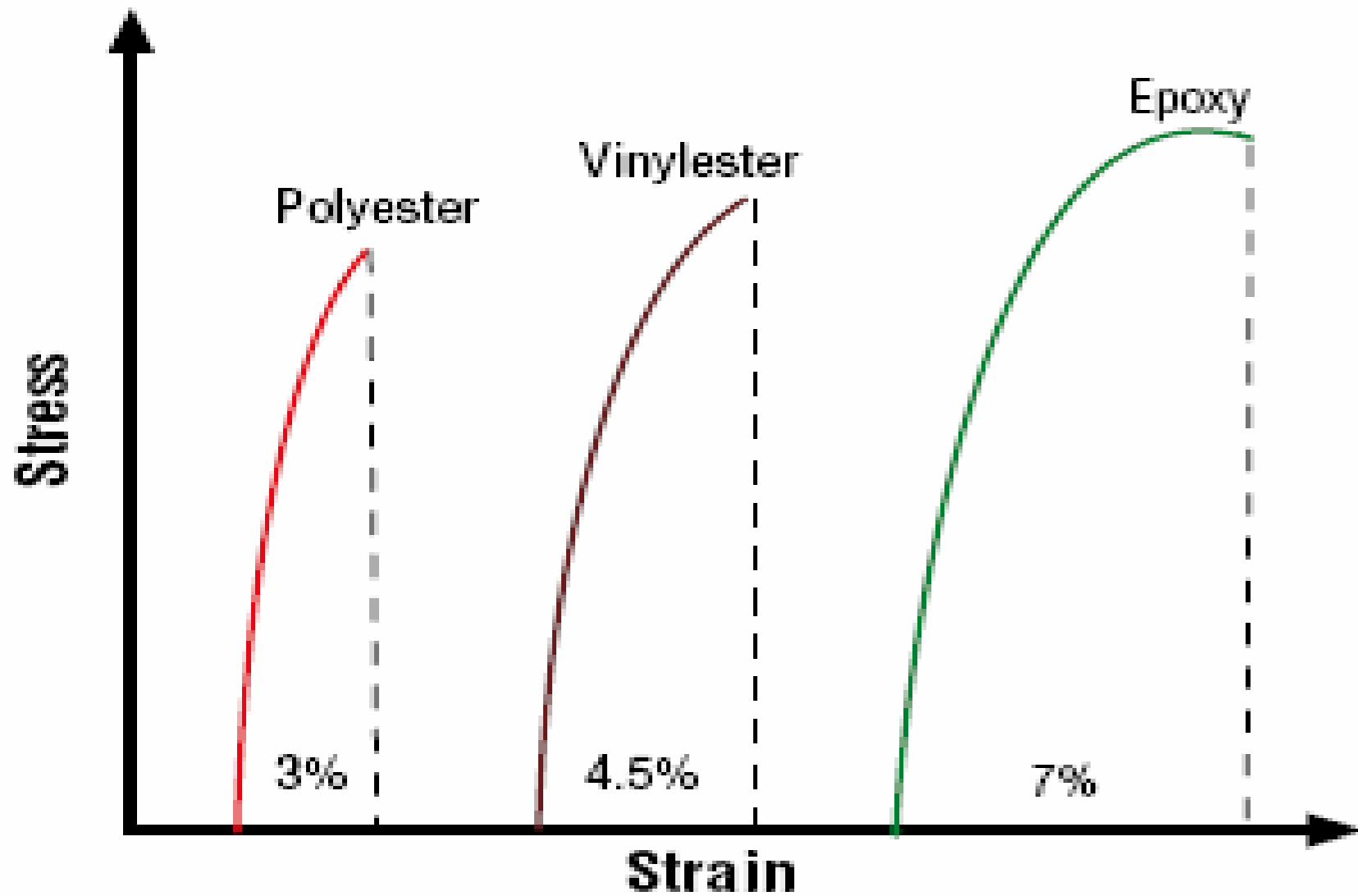


-Giống nhựa polyester, nhưng vị trí nhóm phản ứng nằm ở cuối mạch và ít nhóm ester hơn

-Bền nước và hoá chất hơn UPE do có ít nhóm ester hơn → được dùng nhiều trong sản xuất đường ống và các thùng chứa hoá chất, tàu thuyền

-Nhựa Vinylester đóng rắn bền hơn UPE đóng rắn → dùng làm lớp phủ cho composit nhựa UPE

ứng suất-biến dạng

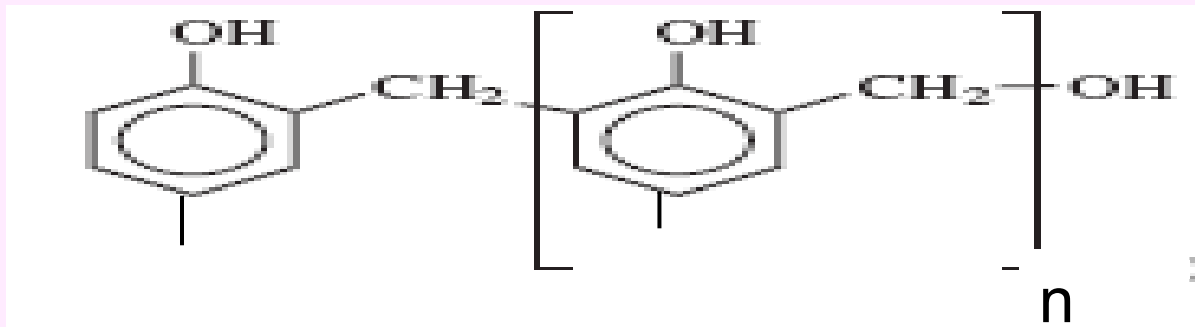


So sánh tính chất ba loại nhựa UPE, Vinylester và epoxy

Ưu điểm	Nhược điểm
<u>UPE</u> -Dễ sử dụng -Rẻ (1-2 euro/kg)	-Tính chất cơ học trung bình -Styren thoát ra nhiều trong khuôn mở -Co ngót khi đóng rắn cao -Giới hạn thời gian làm việc
<u>Vinylester</u> -Bền hoá chất và môi trường rất cao -Tính chất cơ học cao hơn UPE	-Yêu cầu đóng rắn hoàn toàn (Postcure) trường hợp yêu cầu tính năng cao -Hàm lượng Styren cao -Giá thành cao hơn UPE (2-4 euro/kg) -Co ngót khi đóng rắn cao
<u>Epoxy</u> -Tính chất cơ lý, nhiệt cao -Bền nước cao -Bền nhiệt có thể đến 140 °C(ướt)/ 220°C(khô) -Co ngót khi đóng rắn thấp	Đắt hơn nhựa Vinylester (3-15 euro/kg)

2.2.4 Nhựa Phenolic

-Là một trong những nhựa nhiệt rắn được sử dụng rộng rãi nhất, chủ yếu là nhựa Phenol-formaldehyt (PF)

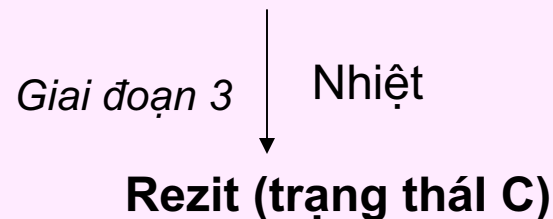
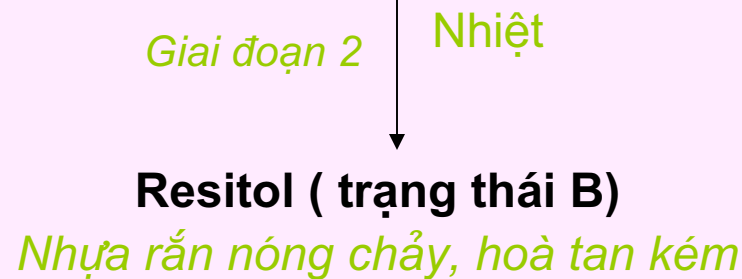
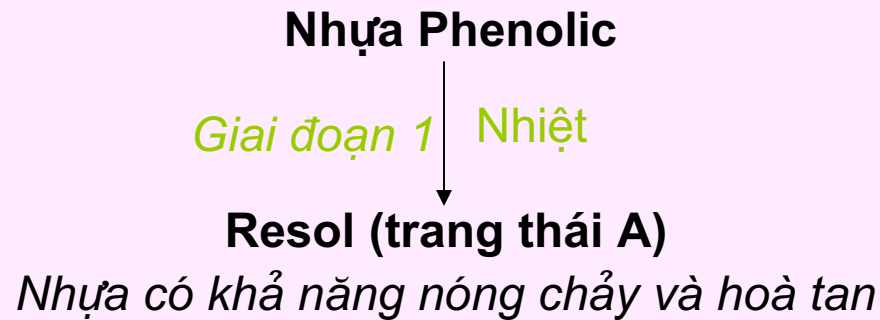
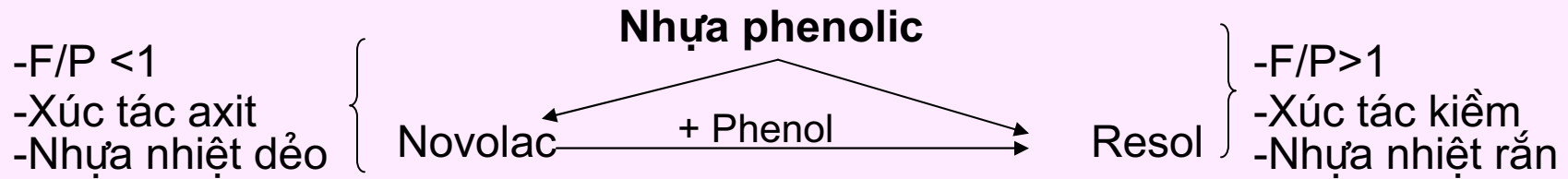


-Ngoài ra còn có nhựa: phenol-fufural, resorcinol-formaldehyt,...

-Có sẵn trên thị trường ở dạng dung dịch nước, dung dịch trong dung môi hữu cơ hoặc ở dạng bột

-Được đóng rắn nhờ gia nhiệt và áp suất, không sử dụng xúc tác hoặc chất đóng rắn

Đóng rắn nhựa Phenolic



Nhựa rắn không hoà tan, không nóng chảy, bền hoá chất

* Dưới tác dụng nhiệt phản ứng ngưng tụ xảy ra, có tạo sản phẩm phụ (nước, HCHO)

Nhựa Phenolic

*Ưu điểm:

- Chống cháy tốt
- Duy trì tính chất ở nhiệt độ cao trong thời gian dài
- Bền hoá chất tốt đặc biệt đối với nhiều axit
- Tính chất điện tốt, bền nhiệt rất tốt và độ bền cơ học cao (đặc biệt độ cứng cao)
- Rẻ hơn nhựa UPE

*Nhược điểm:

- Quá trình đóng rắn ở nhiệt độ cao có thoát bay hơi (nước và formaldehyt) nên sản phẩm có nhiều lỗ bọt và vết hỏng bề mặt, độc hại
- Giòn, dùng chất hoá dẻo ảnh hưởng đến quá trình đóng rắn
- Áp suất đóng rắn cao, thời gian đóng rắn dài hơn nhựa UPE, thời gian sống ngắn (Khoảng 90 ngày ở dạng lỏng)
- Giới hạn màu hạn chế

2.3. Nhựa nhiệt dẻo

2.3.1 Ưu điểm của composit nhựa nhiệt dẻo

- Gia công nhanh hơn composit nhựa nhiệt rắn, gồm các công đoạn: gia nhiệt, tạo hình, làm nguội, không có phản ứng đóng rắn xảy ra
- Độ bền tách lớp cao, độ hấp thụ ẩm thấp và bền hoá chất của polyme kết tinh một phần rất tốt
- Dưới ánh sáng của môi trường, composit nhựa nhiệt dẻo có những ưu điểm: độ độc hại rất thấp, do không chứa các tác nhân phản ứng, thời gian sống vô hạn
- Có thể được tái sinh do có khả năng nóng chảy và hoà tan trở lại

* Đặc điểm gia công của nhựa nhiệt dẻo

*Hàm lượng sợi thấp

- Gia công dễ dàng
- Sản phẩm có độ cứng và độ bền thấp.

*Hàm lượng sợi cao:

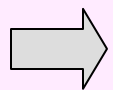
- Sản phẩm có độ cứng và độ bền cao
- Gia công chậm
- Khó tạo hình dạng với những sản phẩm có cấu trúc hình dáng phức tạp.
- Nên gia công bán thành phẩm trước khi tạo thành phẩm

* Các phương pháp gia công: Injection molding, Extrusion, Press-moulding, Pultrusion, resin Injection,...

2.4. Vật liệu gia cường

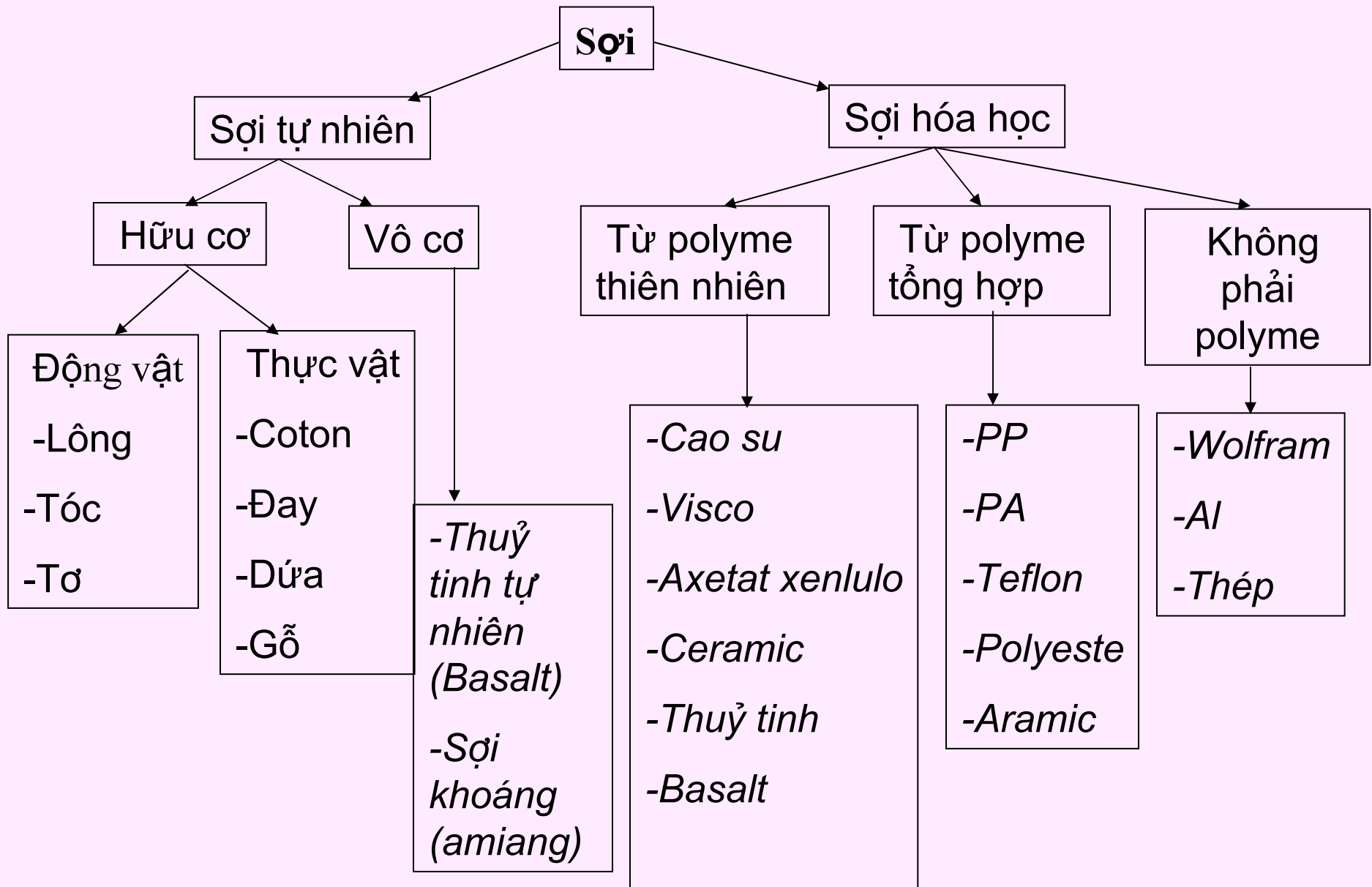
2.4.1 Yêu cầu đối với Vật liệu gia cường

- Tính gia cường cơ học tốt
- Tính kháng hóa chất, môi trường, nhiệt độ tốt
- Tỷ trọng bé
- Phân tán vào nhựa tốt (tính tương thích)
- Truyền nhiệt, giải nhiệt tốt
- Thuận lợi cho quá trình gia công
- Giá thành hạ
- ảnh hưởng tốt đến môi trường, vấn đề hiện nay rất được quan tâm



Tùy thuộc vào yêu cầu của từng loại sản phẩm cụ thể mà chọn lựa VL độ thích hợp

2.4.2 Phân loại sợi



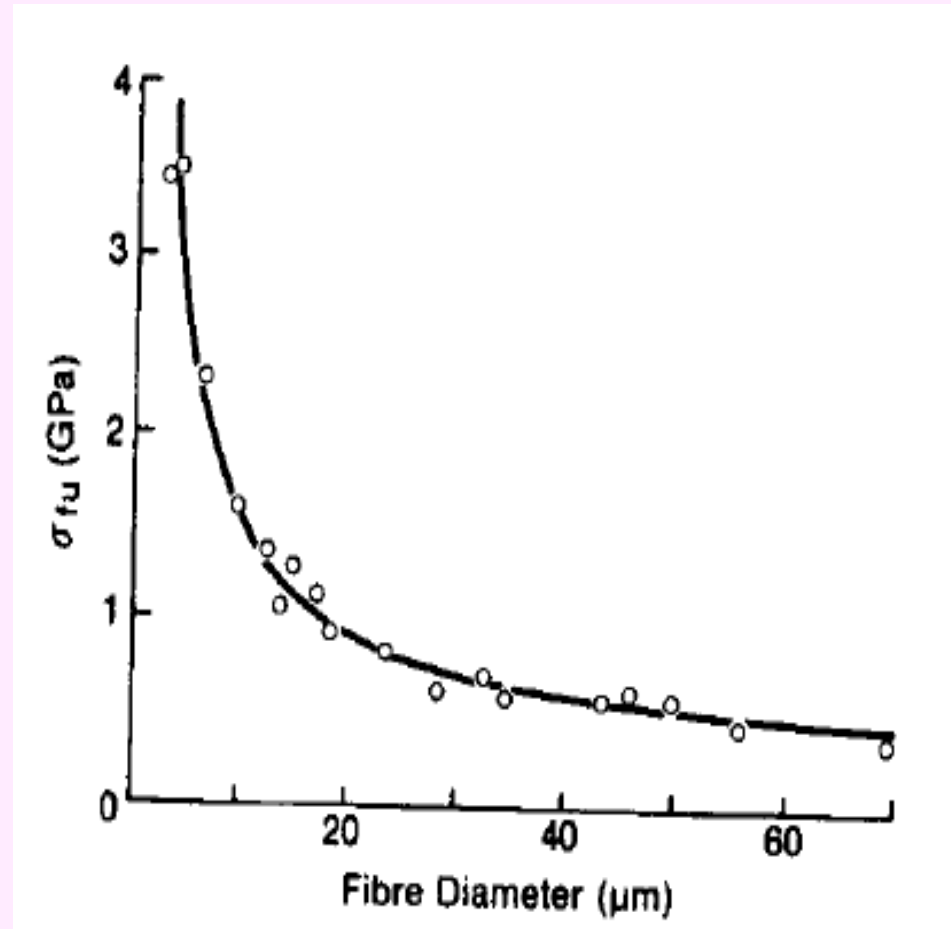
2.4.3 Các yếu tố ảnh hưởng đến tính chất sợi

-Đường kính sợi

-Định hướng của mạch phân tử trong sợi

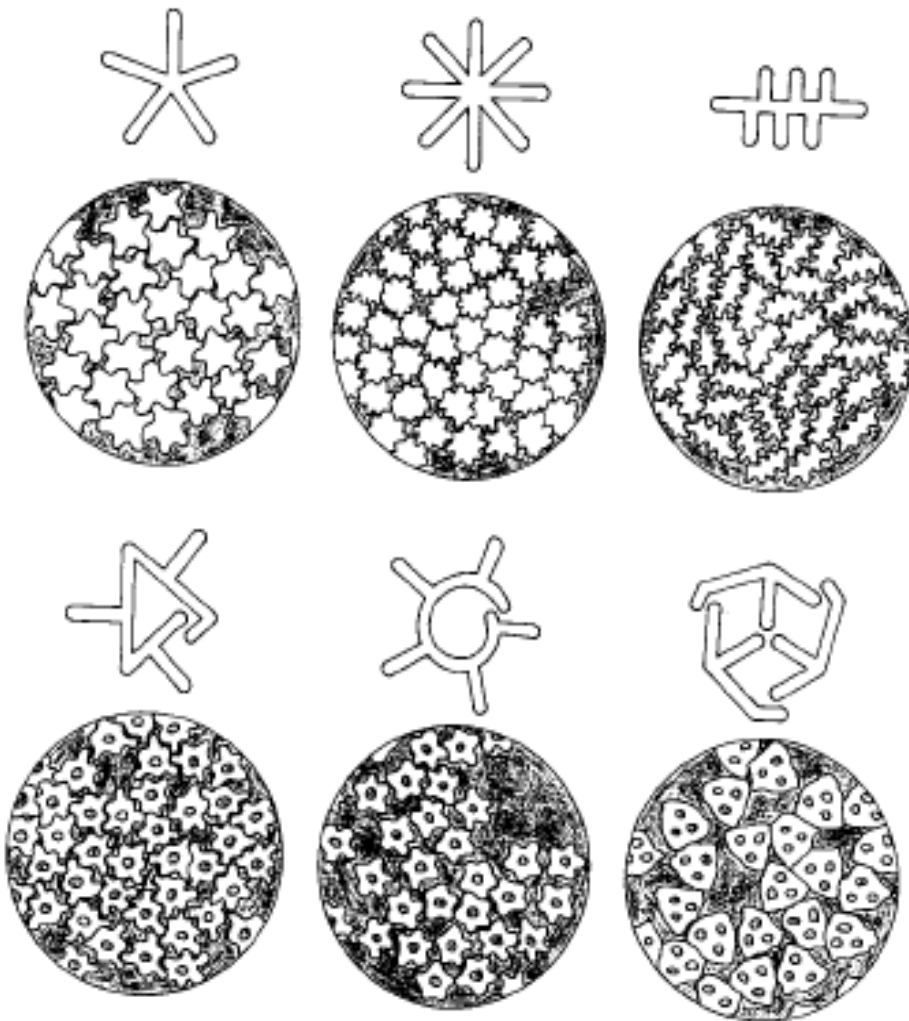
-Chiều dài sợi

-Kiểu đan, dệt vải

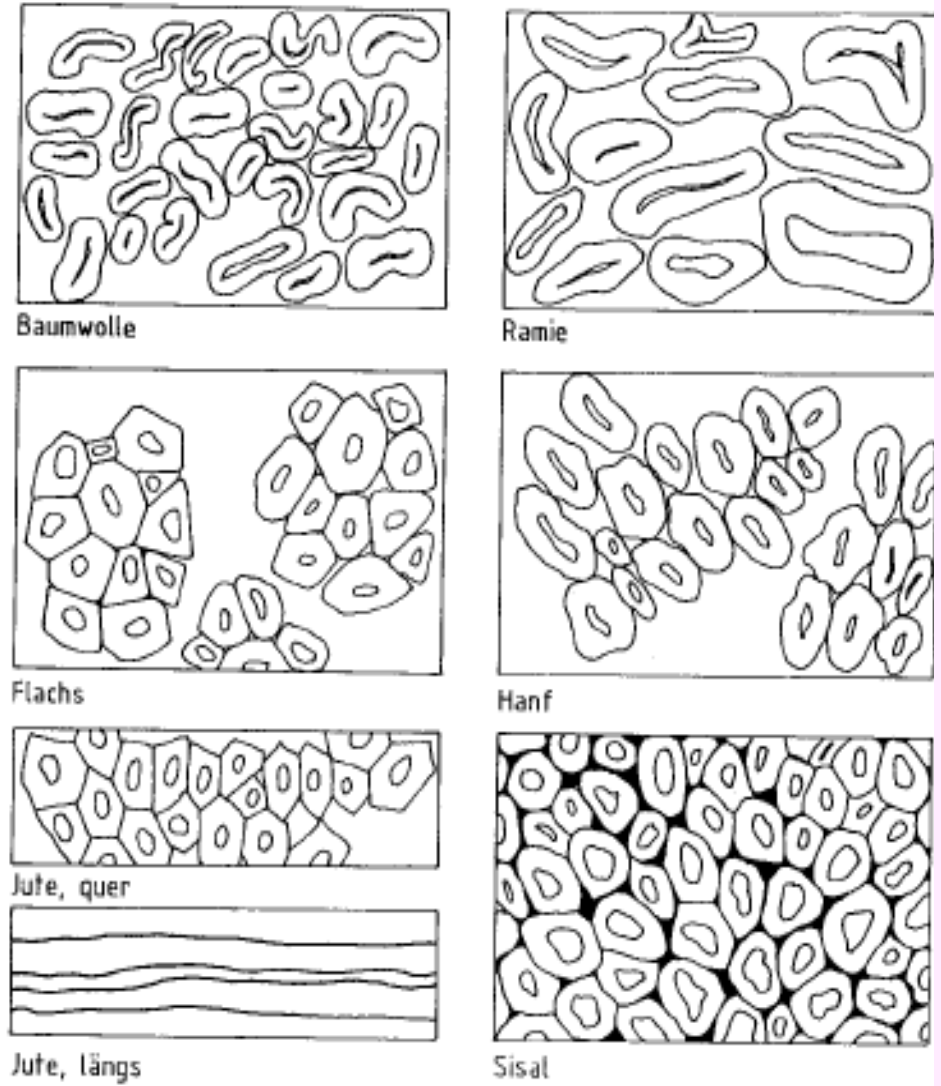


ảnh hưởng của đường kính đến độ bền sợi

Hình dạng mặt cắt ngang một số loại sợi

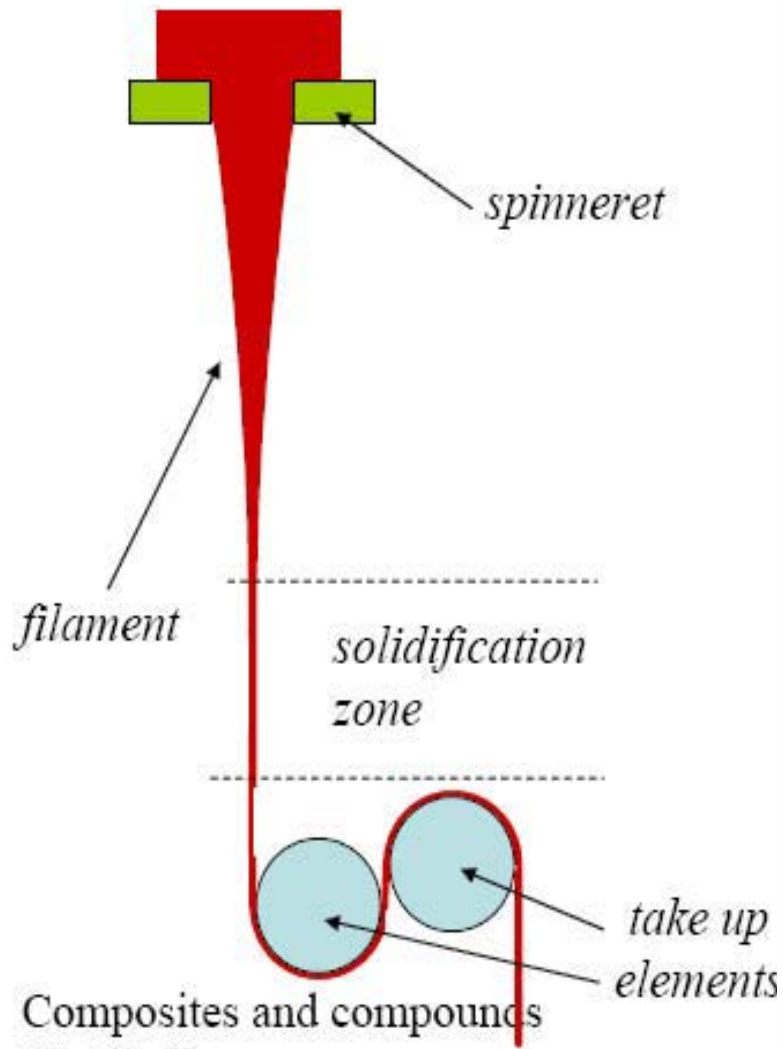


Sợi tổng hợp



Sợi tự nhiên

Sự định hướng của mạch phân tử



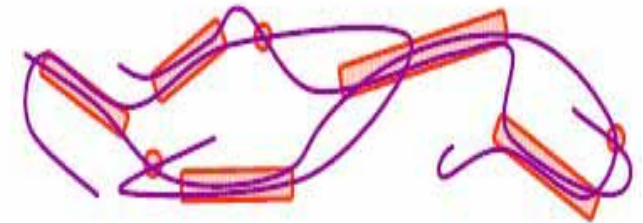
The source of fibre strength:

High orientation and intermolecular bonding (van der Waals forces, hydrogen bonds)

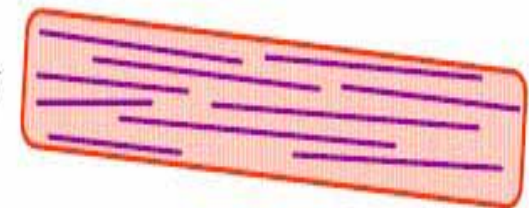
Flexible molecules, normally spun



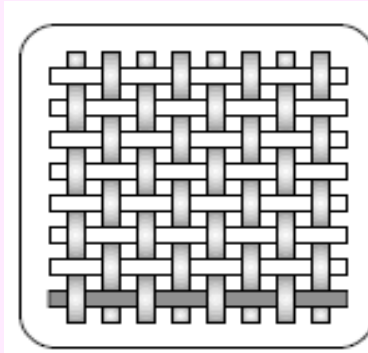
Flexible molecules ultra stretched



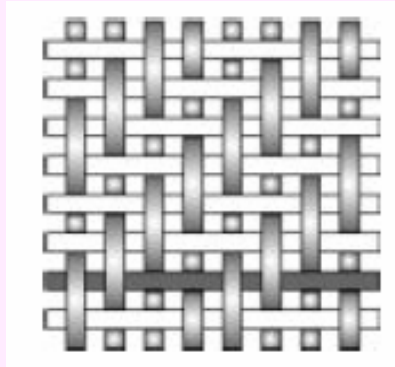
Rigid molecules liquid crystallinity



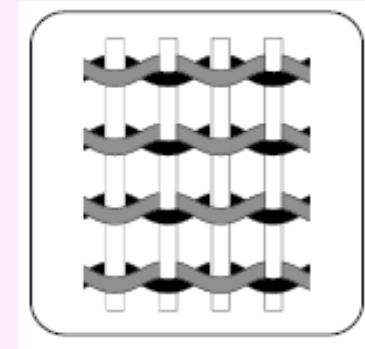
Các dạng vật liệu gia cường



Lụa trơn
(Plain weave)



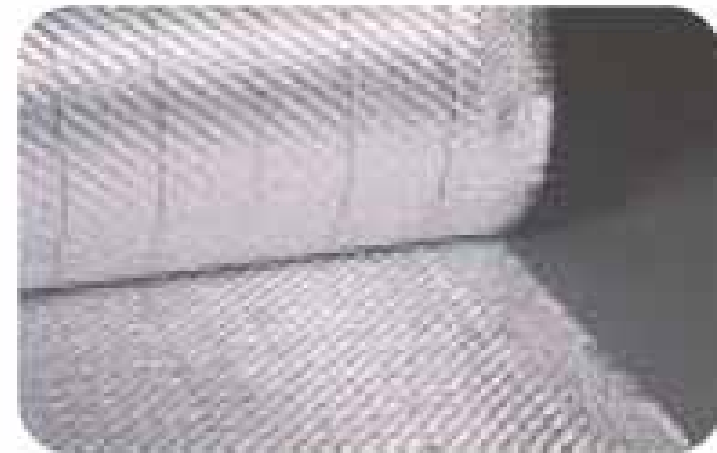
Vải chéo go
(Twill weave)



Vải đơn hướng
(Unidirectional cloth)

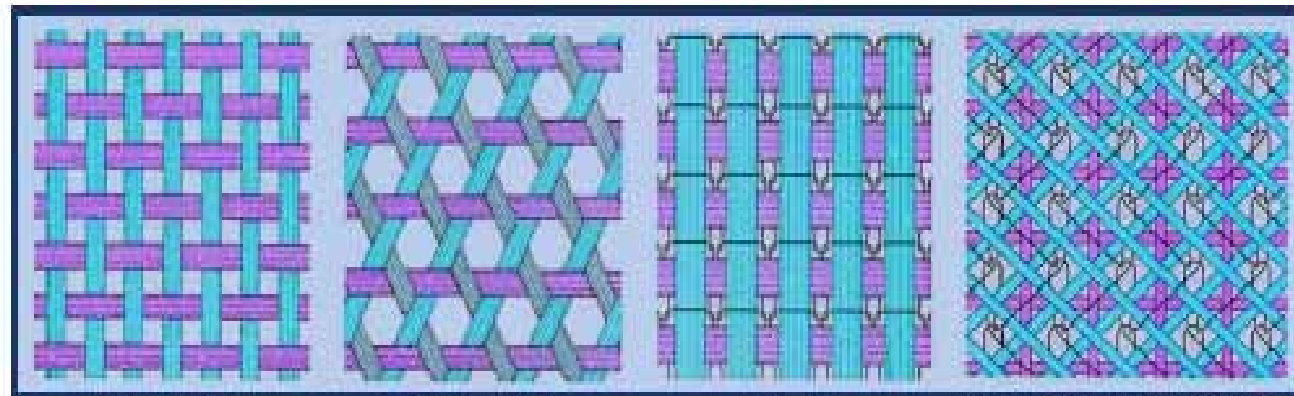


Vải lụa (thủy tinh)



Vải thô (thủy tinh)

Preform architectures that can be used to support complex composite structures

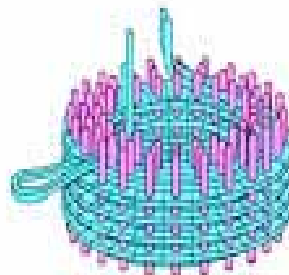


Biaxial Weave

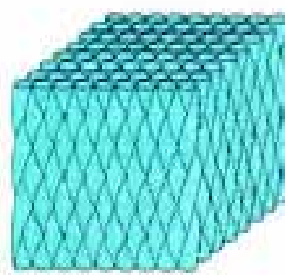
Triaxial Weave

Knit

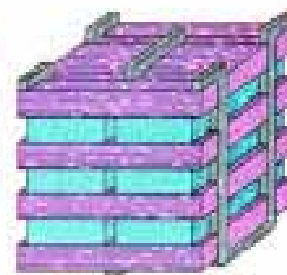
Multiaxial Multilayer Warp Knit



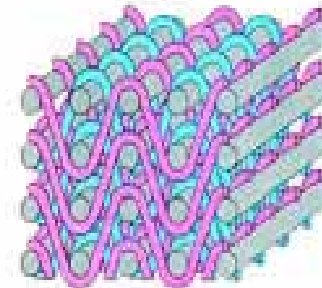
3-D Cylindrical Construction



3-D Braiding

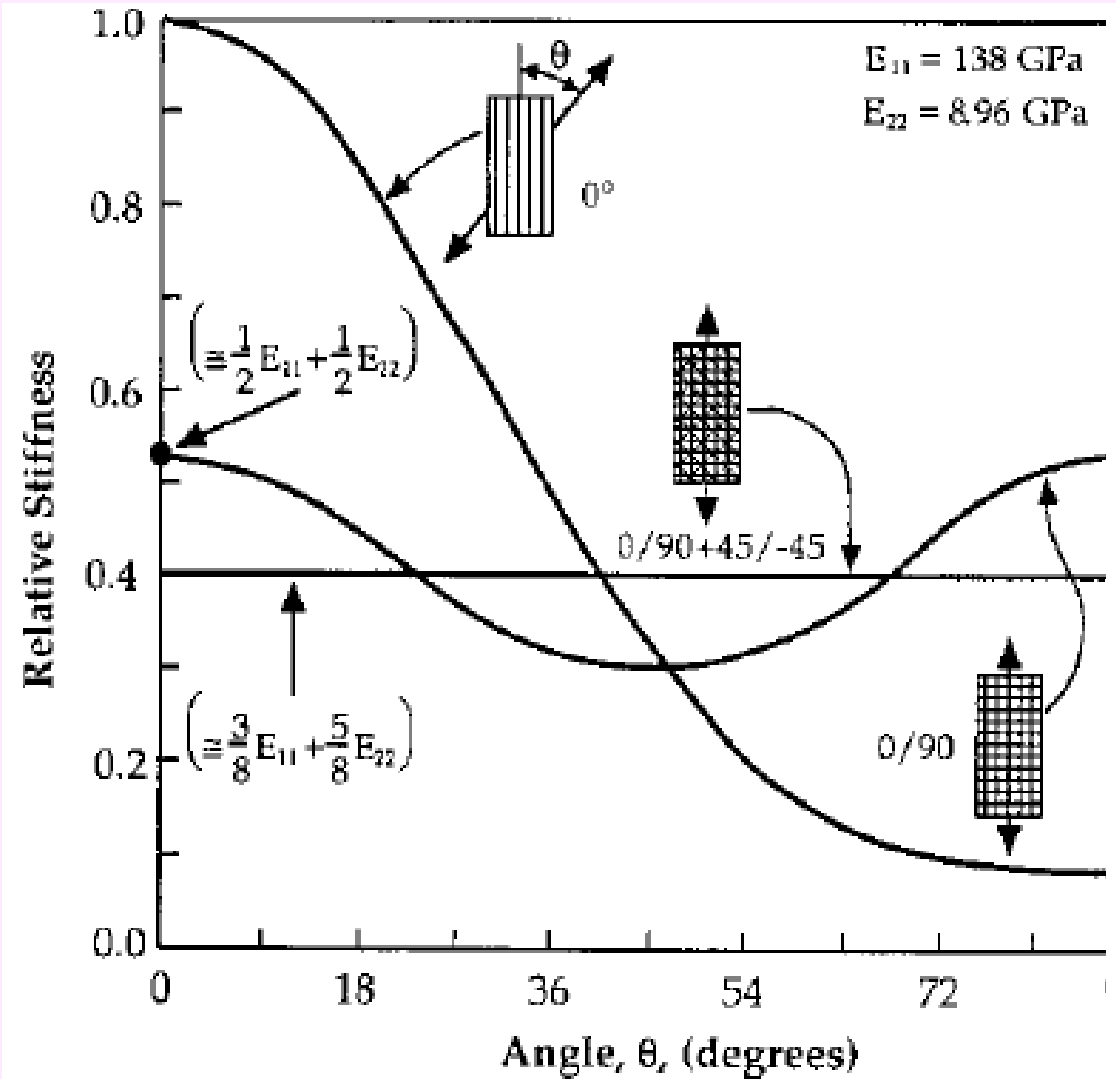
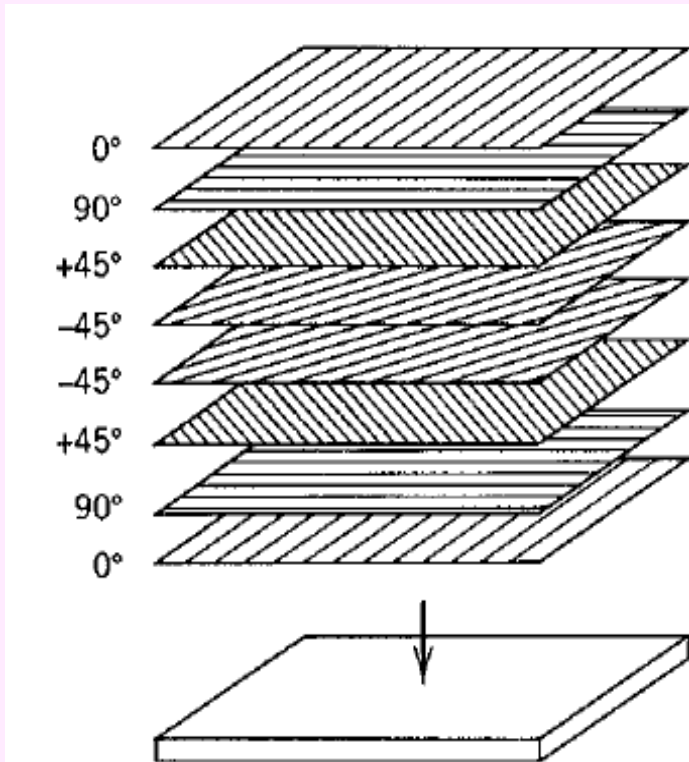


3-D Orthogonal Fabric



Angle-Interlock Construction

Hướng phân bố của sợi trong vật liệu compozit



2.5 Sơ lược một số loại sợi

2.5.1 Sợi cacbon

- Cấu trúc tinh thể, gồm những lớp cacbon dạng lục diện
- Có thể được sản xuất từ PAN (phổ biến nhất), rayon hoặc nhựa (Pitch), loại nguyên liệu ảnh hưởng nhiều đến cấu trúc và tính chất của sợi cacbon
- Nhẹ
- Compozit nền polyme có độ cứng và độ bền cao
- Duy trì tính chất trong môi trường khắc nghiệt (Nhiệt độ cao, tiếp xúc với dung môi và các chất lỏng, môi trường ẩm ướt)
- Dẫn điện, dẫn nhiệt tốt
- Ổn định kích thước
- Tương đối đắt
- Tương đối giòn
- Khả năng chống lại sự phá huỷ không cao lắm

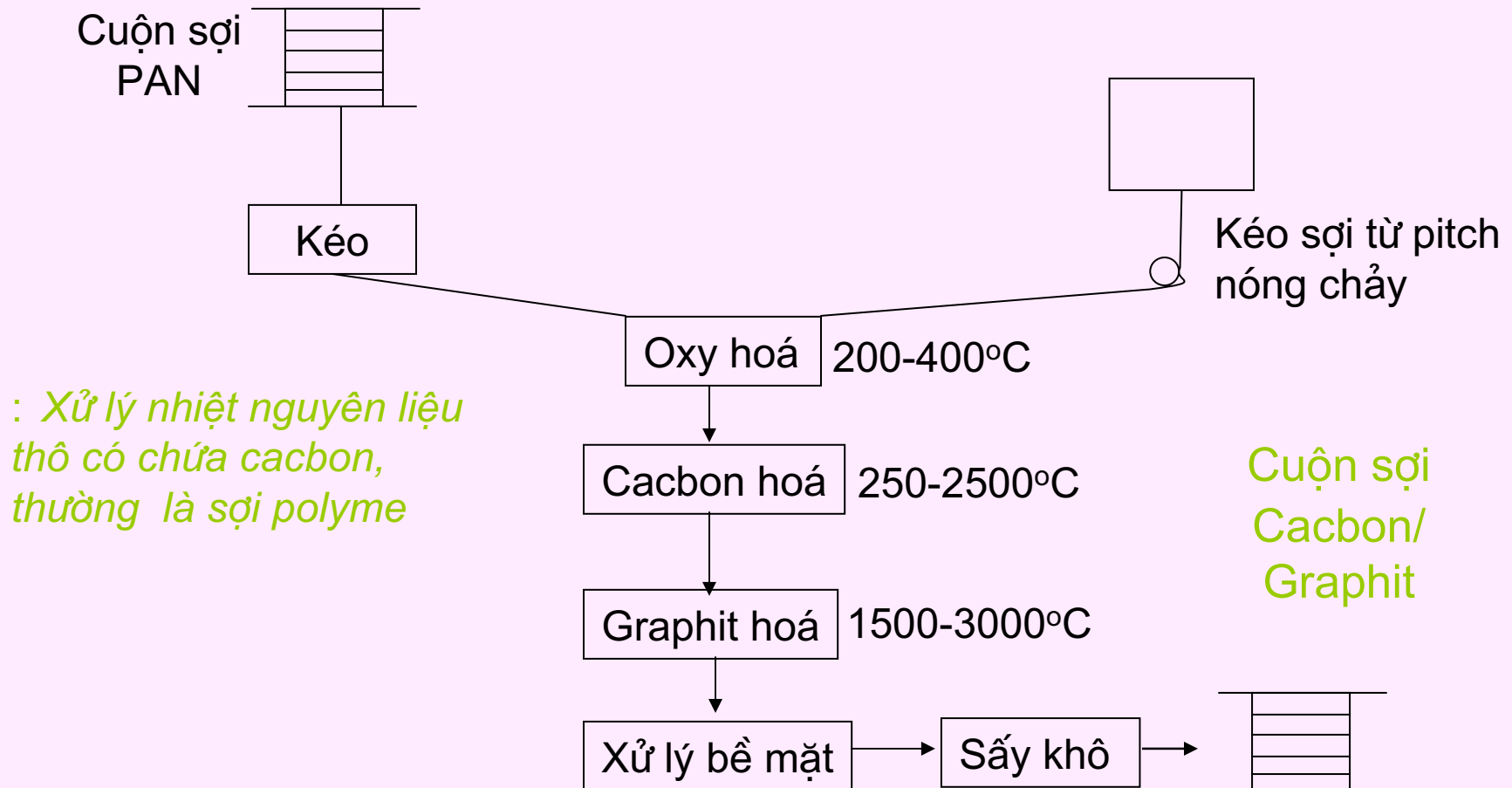


**Compozit sợi cacbon/nền cacbon chịu nhiệt cao, dùng làm đĩa phanh, chi tiết lò nhiệt, ống gió, VL phủ chống oxy hoá, composit nền nhựa (Epoxy) dùng trong ngành hàng không, vũ trụ*

So sánh tính chất của các loại sợi cacbon

Loại sợi	Môđun kéo (Msi)	Độ bền kéo (ksi)	Khối lượng riêng (g/cm ³)	Đường kính sợi (μ m)
Cacbon (từ PAN)	30-50	350 -1000	1,75-1,9	4-8
Cacbon(từ pitch)	25-110	200-450	1,9-2,15	8-11
Cacbon từ sợi Rayon	6	150	1,6	8-9

Sản xuất sợi cacbon

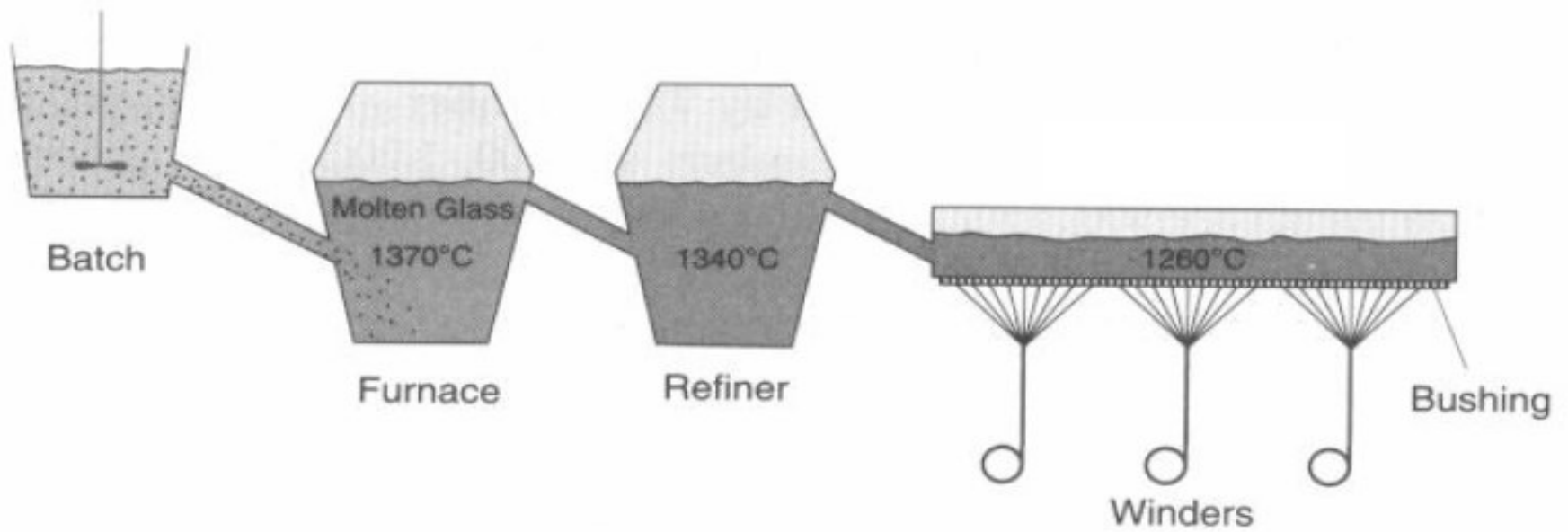


2.5.2 Sợi thủy tinh

- Rẻ
- Phổ biến, đa dạng
- Là loại VL gia cường được sử dụng rộng rãi nhất
- Khả năng gia cường cơ lý tính cho VL nền cao
- Tỷ số cơ lý tính/giá cả rất cao hơn các loại sợi khác, tính chất va đập tốt
- Dẫn điện thấp
- Biến dạng phá hủy cao hơn sợi cacbon
- Tương đối nặng
- Có khuynh hướng hấp thụ ẩm



Sơ đồ sản xuất sợi thuỷ tinh



Schematic glass fibre manufacturing process

Một số loại sợi thủy tinh

- TT E -Bền, cứng, chịu thời tiết, dùng cho VL cách điện (chiếm tỉ lệ cao nhất)
- TT A : Có hàm lượng kiềm cao, kháng ẩm kém
- TT S-Modun và độ bền kéo cao, dùng cho mục đích đặc biệt (hàng không, kết cấu có độ bền cơ học cao)
- TT C-Bền hoá chất, phủ chi tiết máy, kết cấu chống ăn mòn hoá học
- YM-31A- trên cơ sở sợi TT E, dùng cải thiện độ mềm dẻo cho vật liệu

2.5.3 Sợi Aramic

- Bền kéo cao
- Modun và độ dẻo dai cao
- Nhẹ
- Dẫn điện thấp
- Bền hoá học cao
- Giãn nở nhiệt thấp
- Ổn định kích thước tốt
- Bền cắt cao
- Chống cháy tốt
- Có khuynh hướng hấp thụ nước (ưa nước)
- Độ bền nén, uốn khá thấp
- Độ bền ở bề mặt tiếp xúc với VL nền không cao



*Dùng hỗn hợp Thủy tinh-kevlar, cacbon-kevlar chế tạo TB chống phóng xạ, chống nhiệt và dụng cụ thể thao

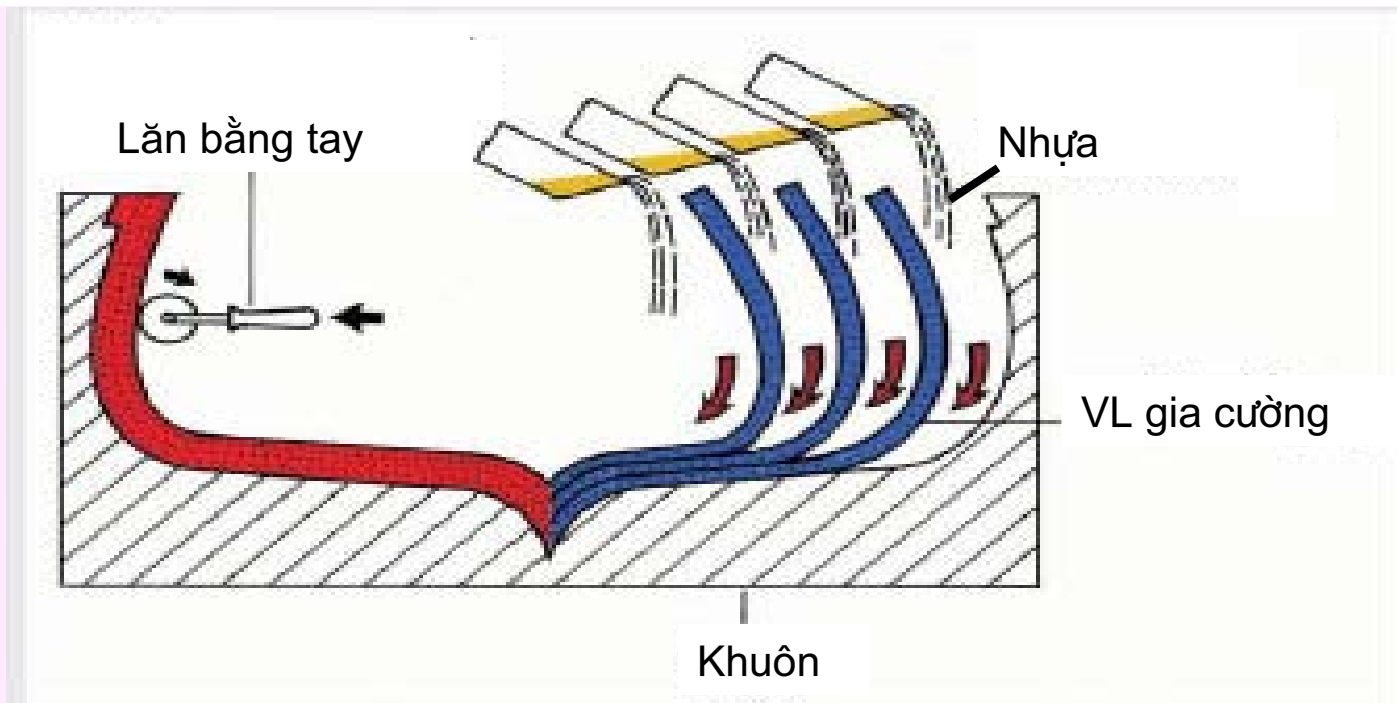
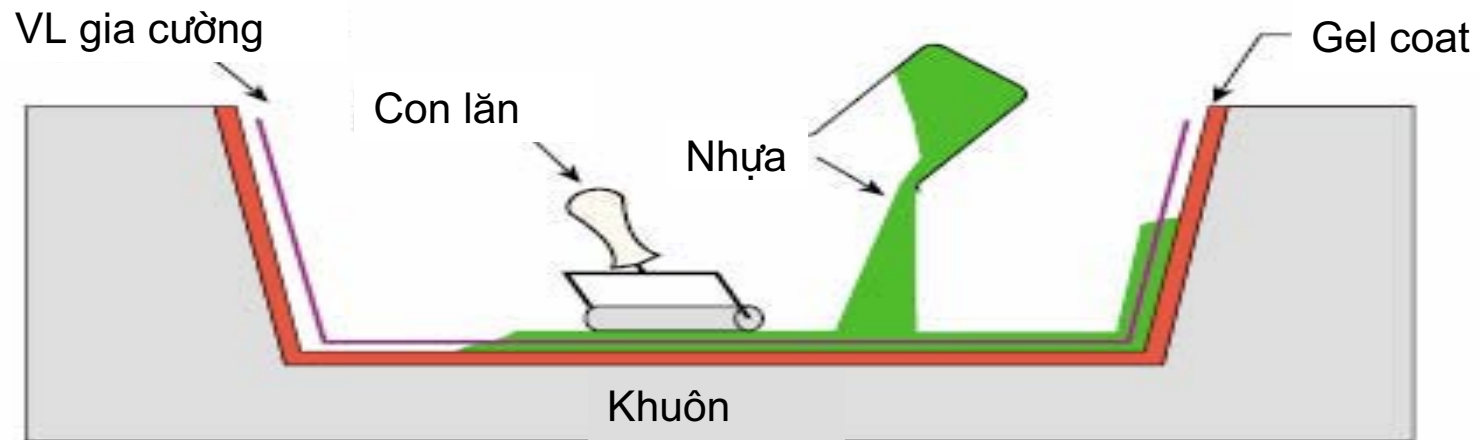
Tính chất vật liệu

Vật liệu	Modun (GPa)	Độ bền(MPa)	KLR (g/cm ³)
Thép	203	600-2000	7,8
Nhôm	75	70-80	2,6
Sợi C (modun cao)	340	2500	1,9
Sợi C (Độ bền cao)	230	3200	1,8
Sợi Aramic	124	2800	1,45
Sợi thủy tinh	76-86	1700	2,5

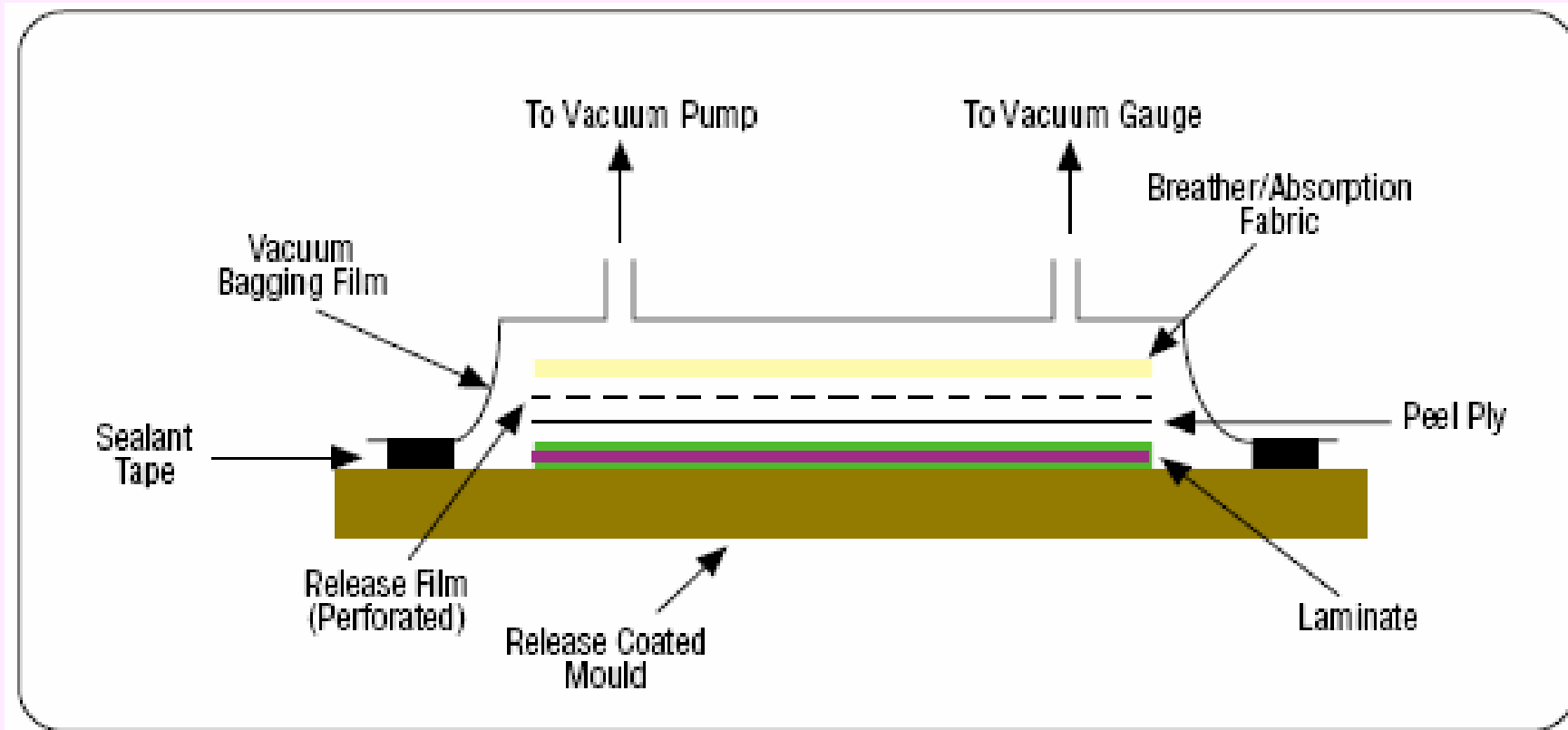
CHƯƠNG 3

CÁC PHƯƠNG PHÁP GIA CÔNG

4.1 Hand Lay-up (Phương pháp gia công bằng tay)

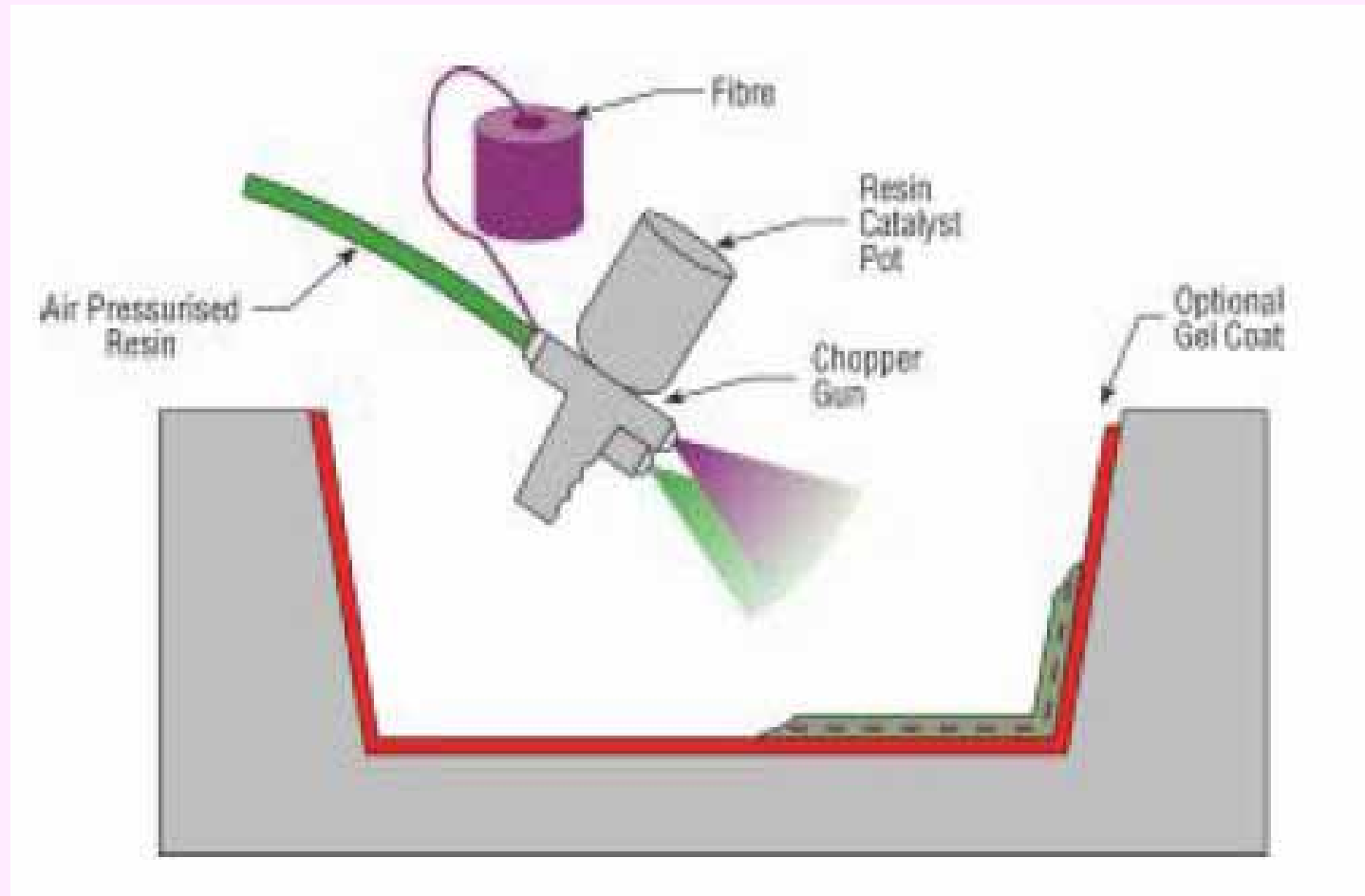


4.2 Phương pháp túi chân không (Vacuum bagging)



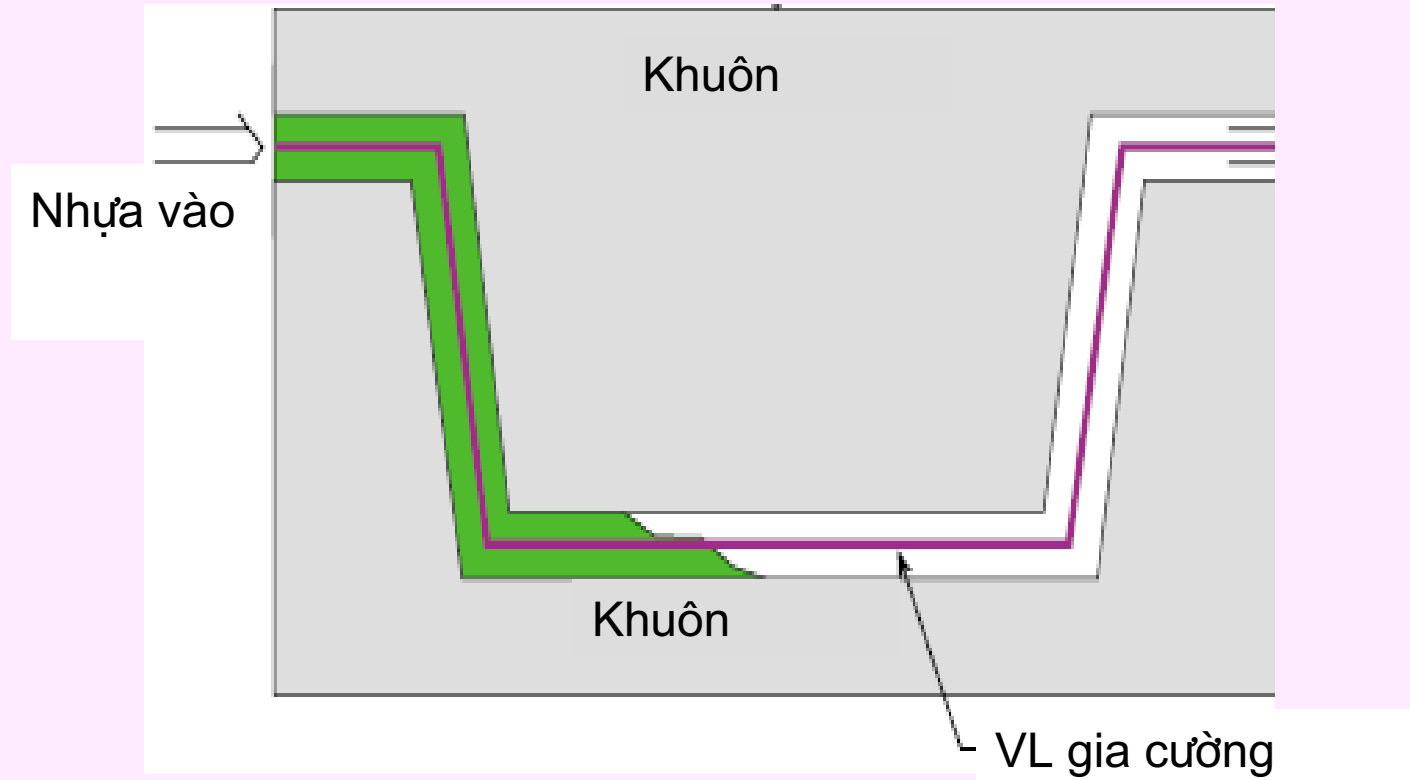
- VL lớp được gia công bằng tay theo PP ướ
- Màng chất dẻo (nilon) bọc lên khuôn và không khí được tháo ra nhờ bơm chân không
- Lượng nhựa thừa được loại bỏ dưới tác dụng của bơm chân không.

4.3 Spray Lay-up (Phương pháp phun)

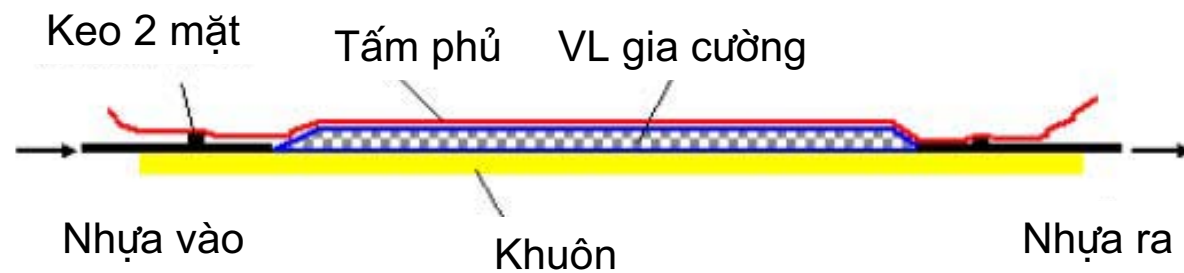
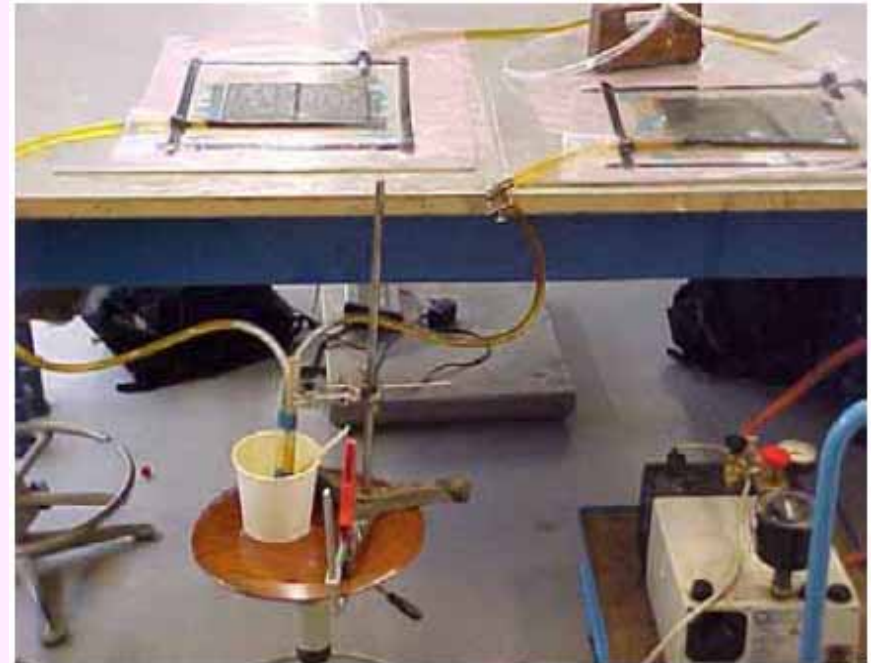
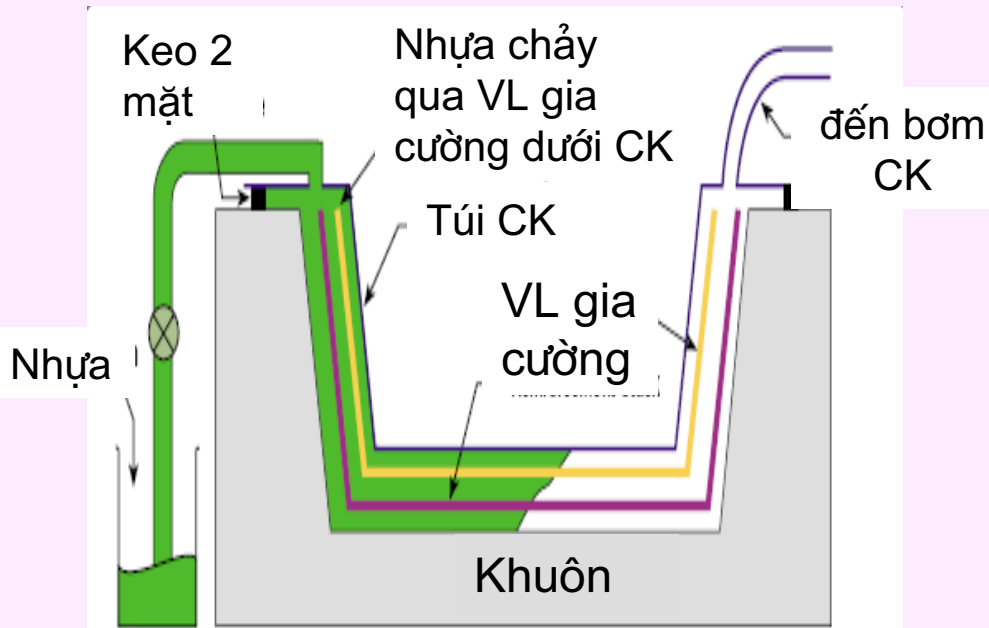


Nguyên tắc: Sợi được cắt ngắn trong súng (giữ bằng tay) được bắn đồng thời với nhựa vào khuôn. Để đóng rắn hoàn toàn trước khi tháo sản phẩm

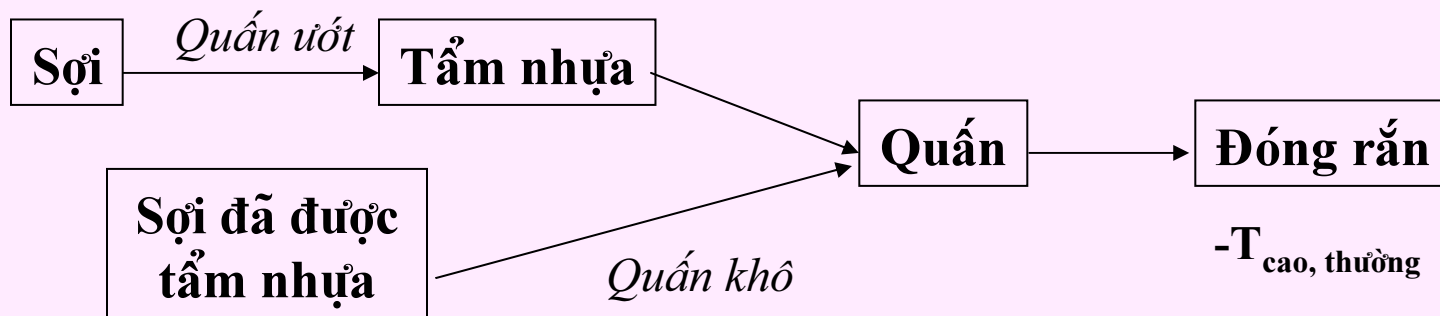
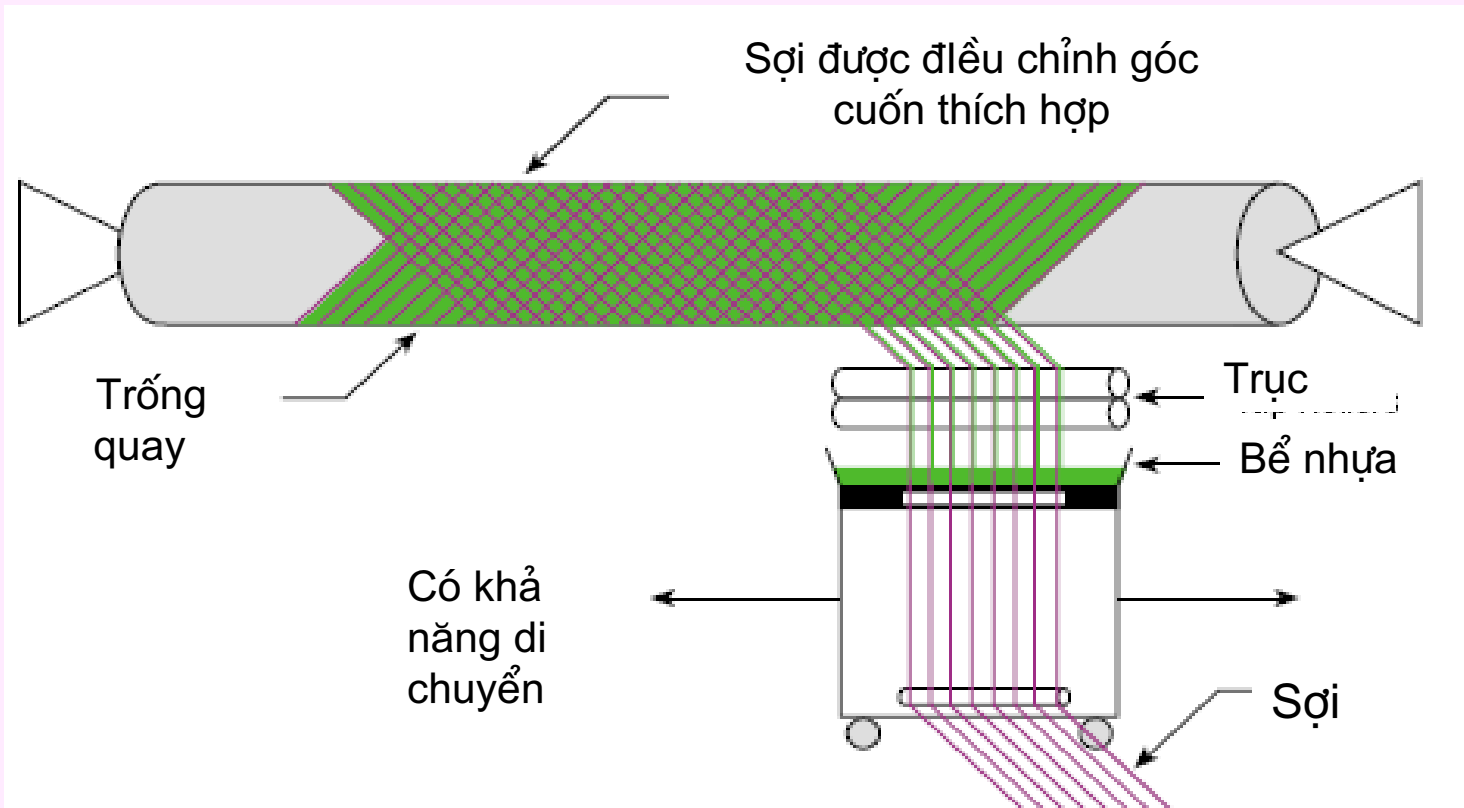
4.4 Resin Transfer Moulding (Đúc chuyển nhựa)



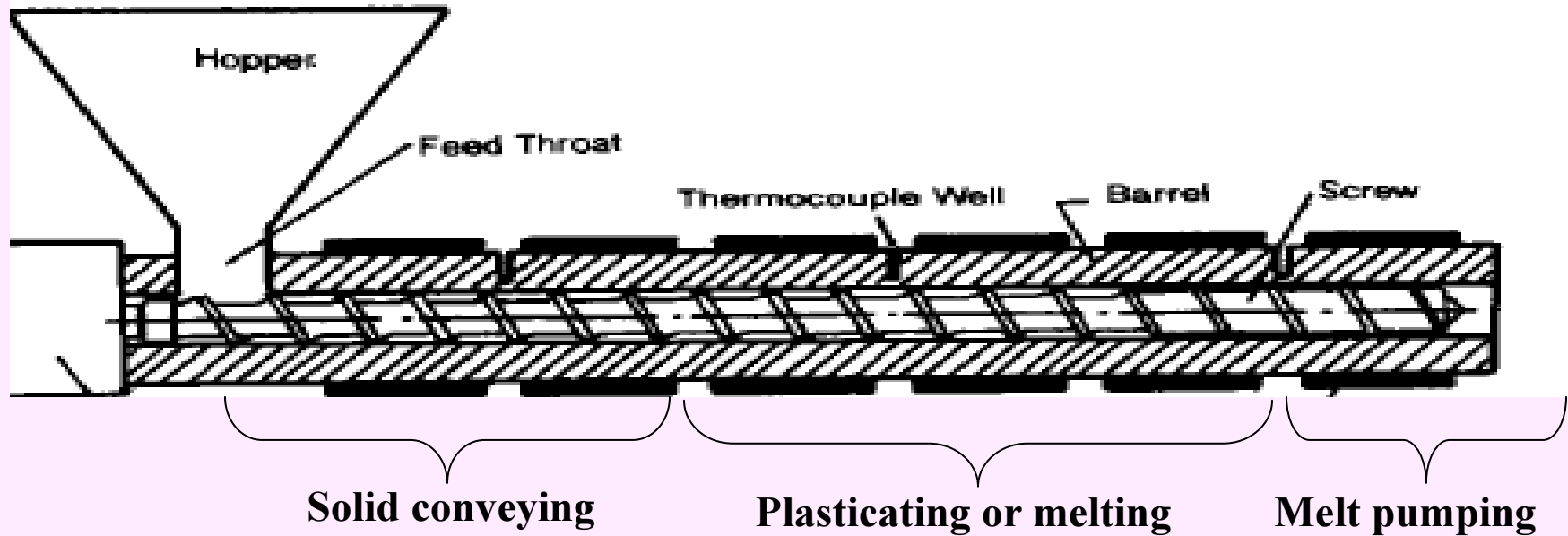
4.5 Phương pháp đúc chuyển nhựa có sự trợ giúp của chân không (Vacuum Assisstant Resin Transfer Moulding-VARTM)



4.6 Phương pháp quấn sợi (Filament Winding)

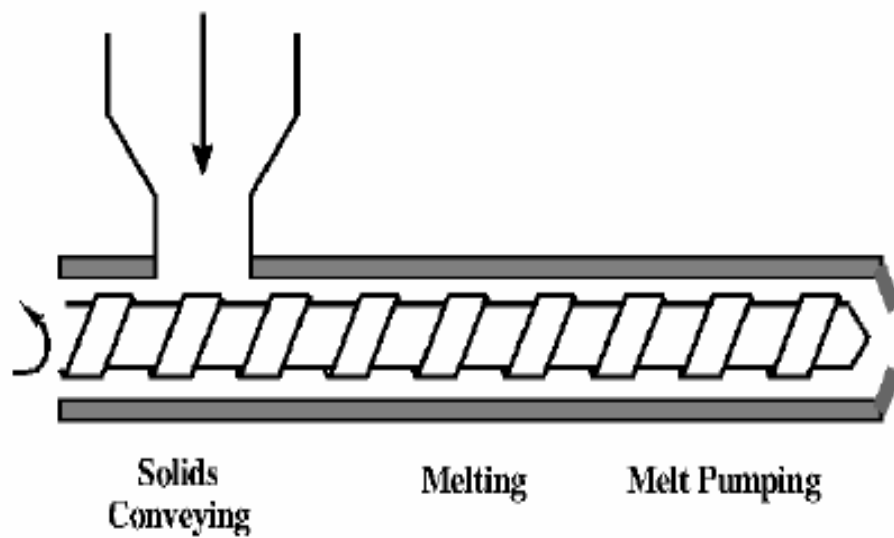


4.7 Extrusion process (Phương pháp đùn)

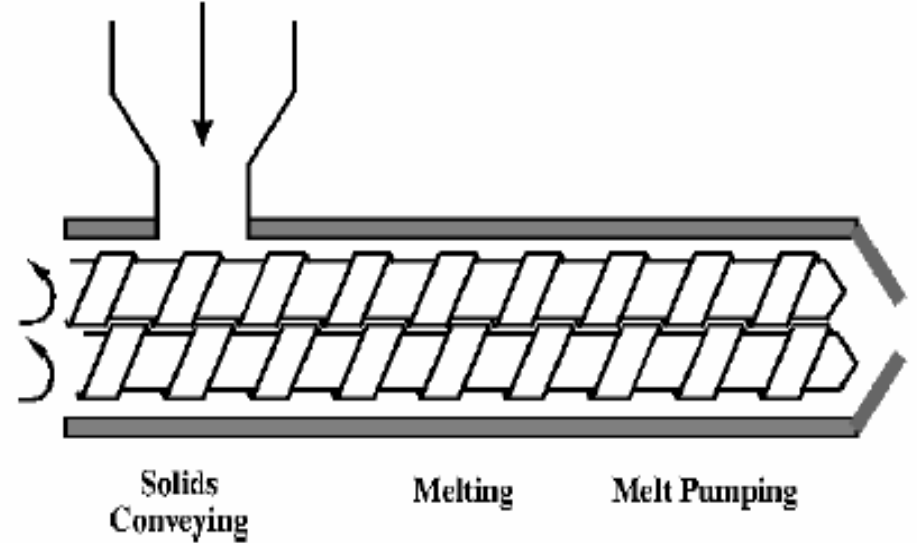


- Trong quá trình đi qua trục vít, nhựa nóng chảy, thấm ướt vào sợi, được cắt ngắn
- Hỗn hợp nhựa sợi được ép qua đầu tạo hình, áp lực được tạo nên bởi quay trục vít
- Thường dùng đối với nhựa nhiệt dẻo
- Phương pháp sản xuất liên tục
- Sản xuất compound, composit sợi ngắn (tấm, thanh, ống...)

Extrusion process (Phương pháp đùn)



Đùn 1 trục vít

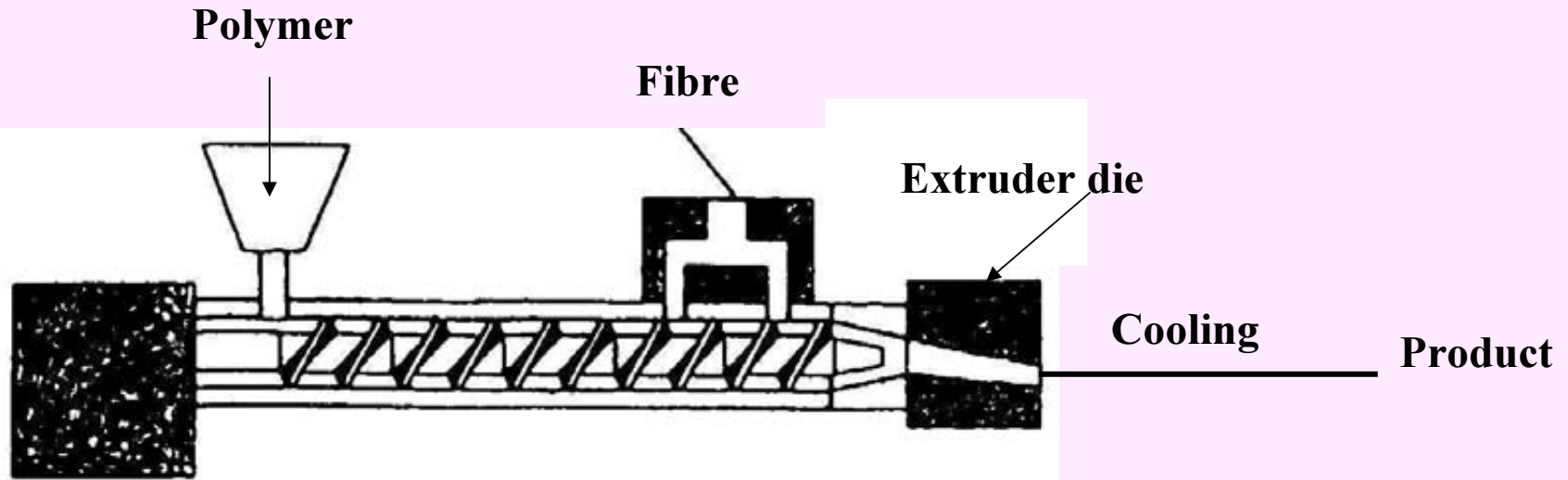


Đùn 2 trục vít

- Thiết bị đùn 2 trục vít, quá trình trộn hợp, cắt sợi tốt hơn
- Hai trục vít có thể quay cùng chiều hoặc ngược chiều

Extrusion process (Phương pháp đùn)

-Đối với sợi kém bền nhiệt, nên cho vào ở vùng nhựa nóng chảy

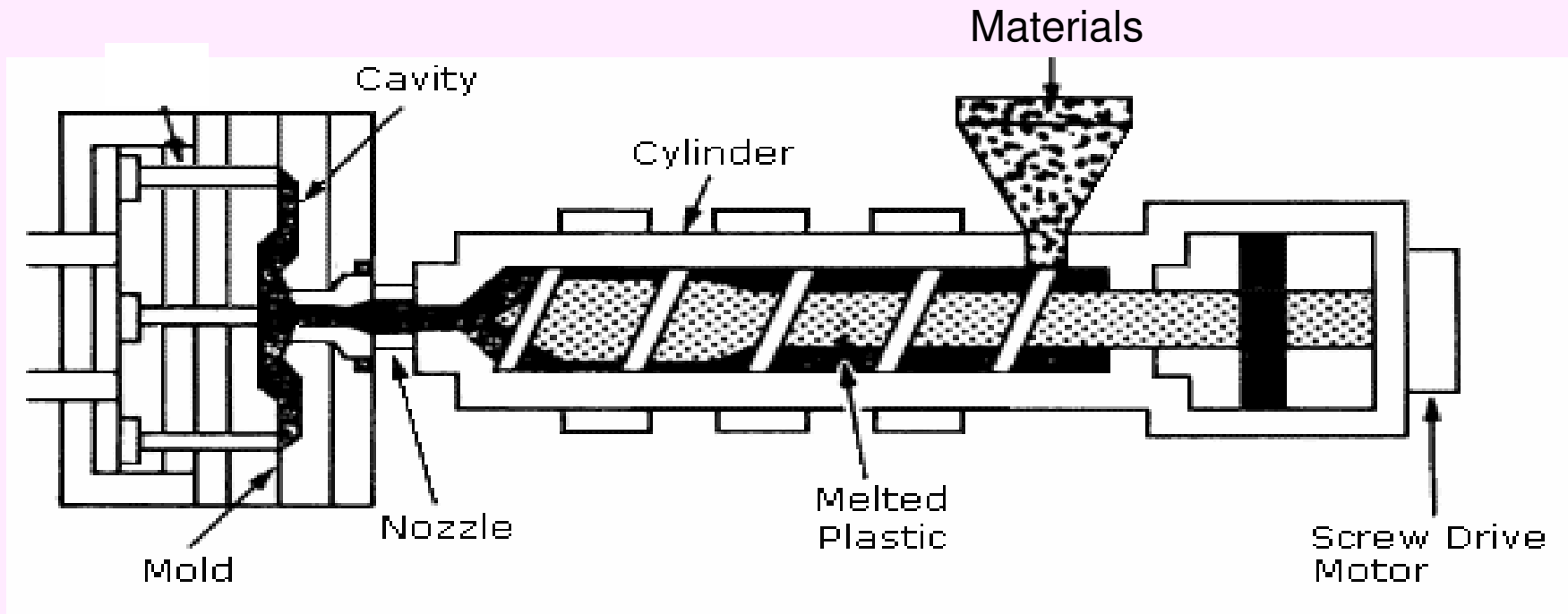


Schematic diagram of extrusion procedure

Hình dạng đầu tạo hình có thể là:

- Khe hẹp → Tấm phẳng
- Hình trụ → Thanh
- Hình khuyên → Ống

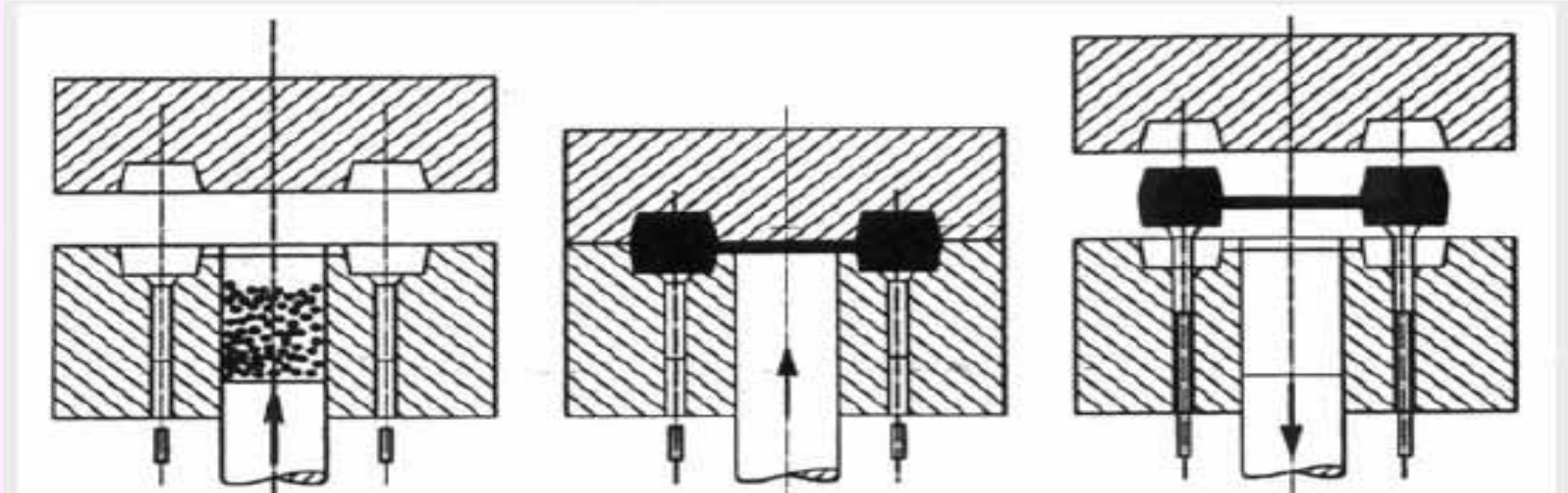
4.8 Injection moulding (Đúc tiêm)



***Quá trình:**

- Nguyên liệu (nhựa + VLGC hoặc hạt compound) được nạp vào phễu
- Trục vít chuyển nguyên liệu rắn qua vùng gia nhiệt, nhựa nóng chảy chuyển sang trạng thái lỏng
- Chất lỏng được ép (tiêm) vào khuôn, làm nguội tạo dáng sản phẩm
- Mở khuôn và tháo sản phẩm

Injection moulding (Đúc tiêm)



Khuôn trước khi nạp liệu

Nạp liệu vào khuôn

Tháo sản phẩm

Injection moulding (Đúc tiêm)

- Năng suất lớn
- Dùng đối với composit nhựa nhiệt dẻo
- Sản xuất composit sợi ngắn
- Sản xuất các sản phẩm có hình dạng phức tạp



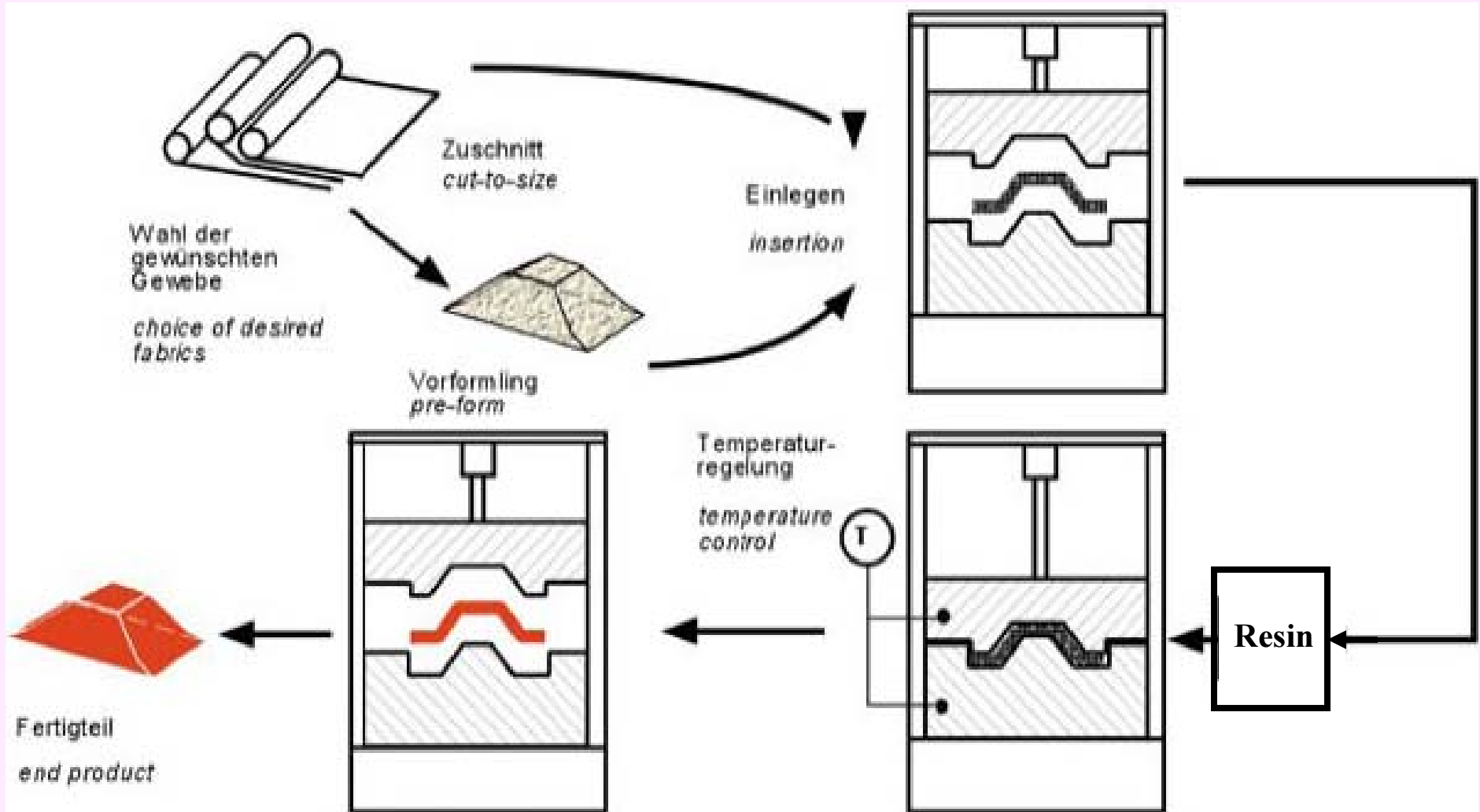
Injection moulding (Đúc tiêm)

***Nguyên liệu compound:**

- Trường hợp nhựa và sợi khó thấm ướt vào nhau
- Nguyên liệu cho Injection moulding là compound
- Compound được tạo nên bằng phương pháp Extrusion hoặc Mixer
- Tránh trường hợp máy đùn và đúc quá dài



4.9 Đúc tiêm nhựa (Resin Injection Moulding)



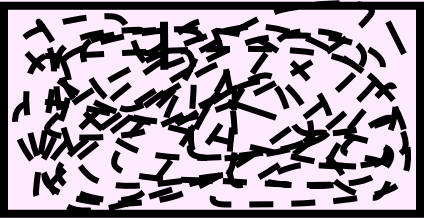
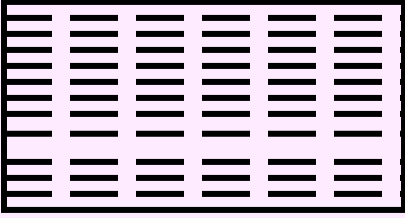
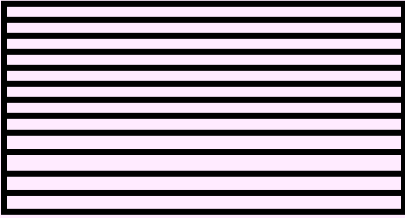
Đúc tiêm nhựa

- Đặt VL gia cường giữa 2 chi tiết khuôn đúc (Khuôn trên và dưới)
- Dưới áp lực nhựa được phun vào khuôn và thấm vào VLGC
- Đóng rắn có thể ở nhiệt độ thường hoặc nhiệt độ cao
- Chế tạo được các sản phẩm có hình dạng phức tạp
- Phương pháp này tỉ lệ VLGC cao nên tính năng cơ lý cao
- VLGC có thể là vải, mat, sợi dài,..

4.10 Sheet Moulding Compound (SMC)

- Là hợp chất đúc, bán thành phẩm ở dạng cuộn hoặc dạng tấm, dày khoảng 3mm
- Tỷ lệ sợi thấp (30% khối lượng), tỷ lệ hạt trong nhựa cao (50% khối lượng)

Một số loại hợp chất đúc SMC

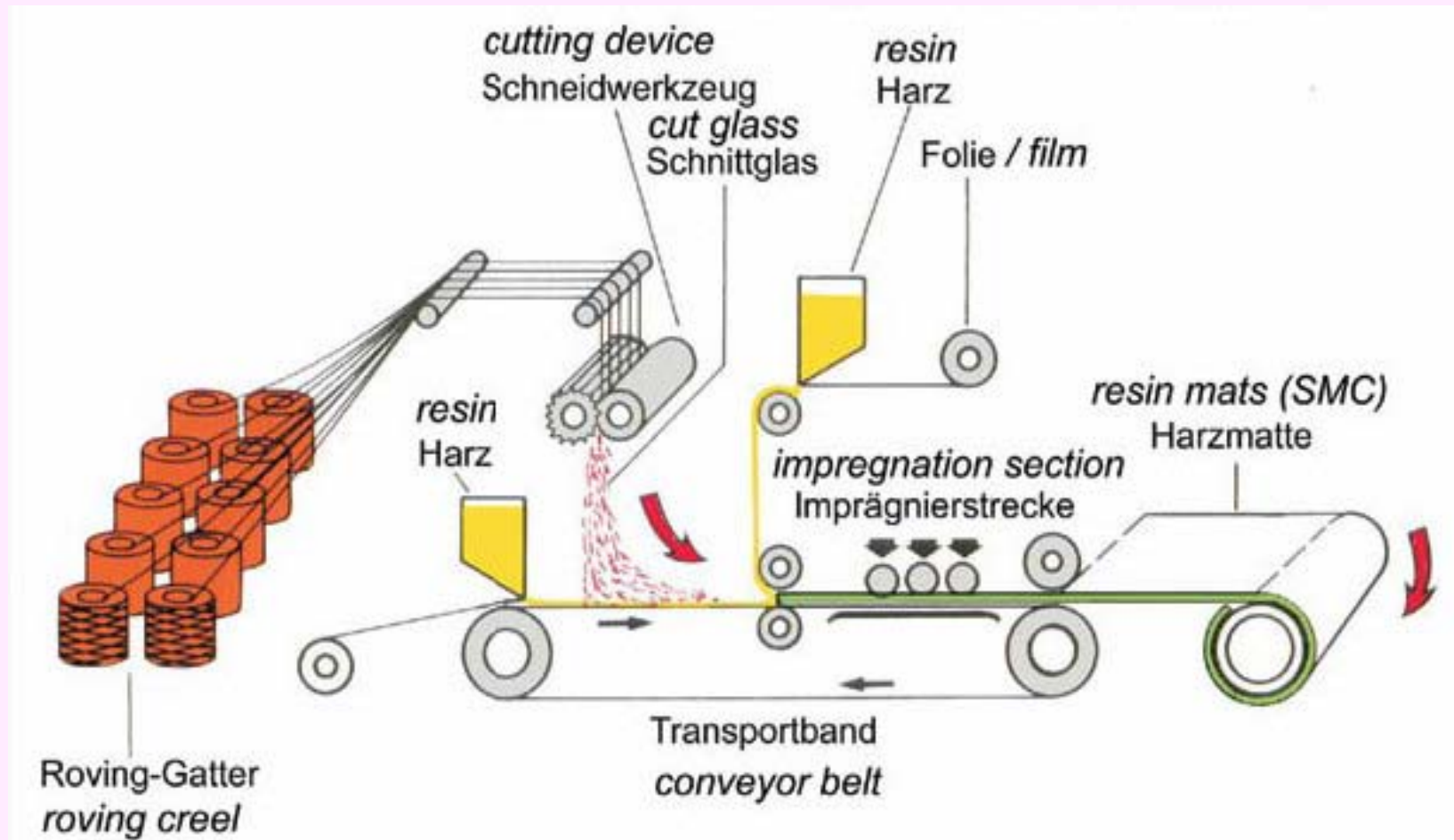
SMC-R	SMC-D	SMC-C
<ul style="list-style-type: none">- Sợi cắt ngắn (25-50mm)- Phân bố ngẫu nhiên	<ul style="list-style-type: none">- Sợi cắt ngắn- Đồng phương	<ul style="list-style-type: none">- Sợi dài- Đồng phương
		

- SMC hỗn hợp: SMC-D/R, SMC-C/R

- Hợp chất đúc có tỷ lệ sợi cao (30-50%), có cơ tính cao gọi là HMC

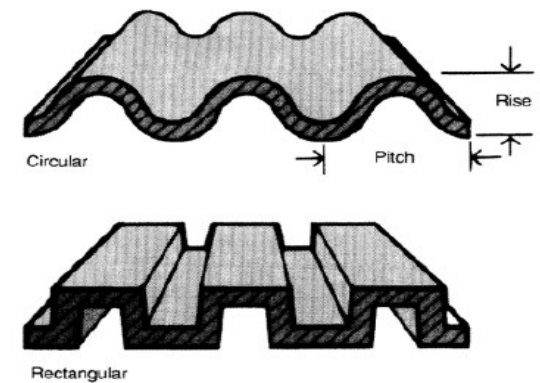
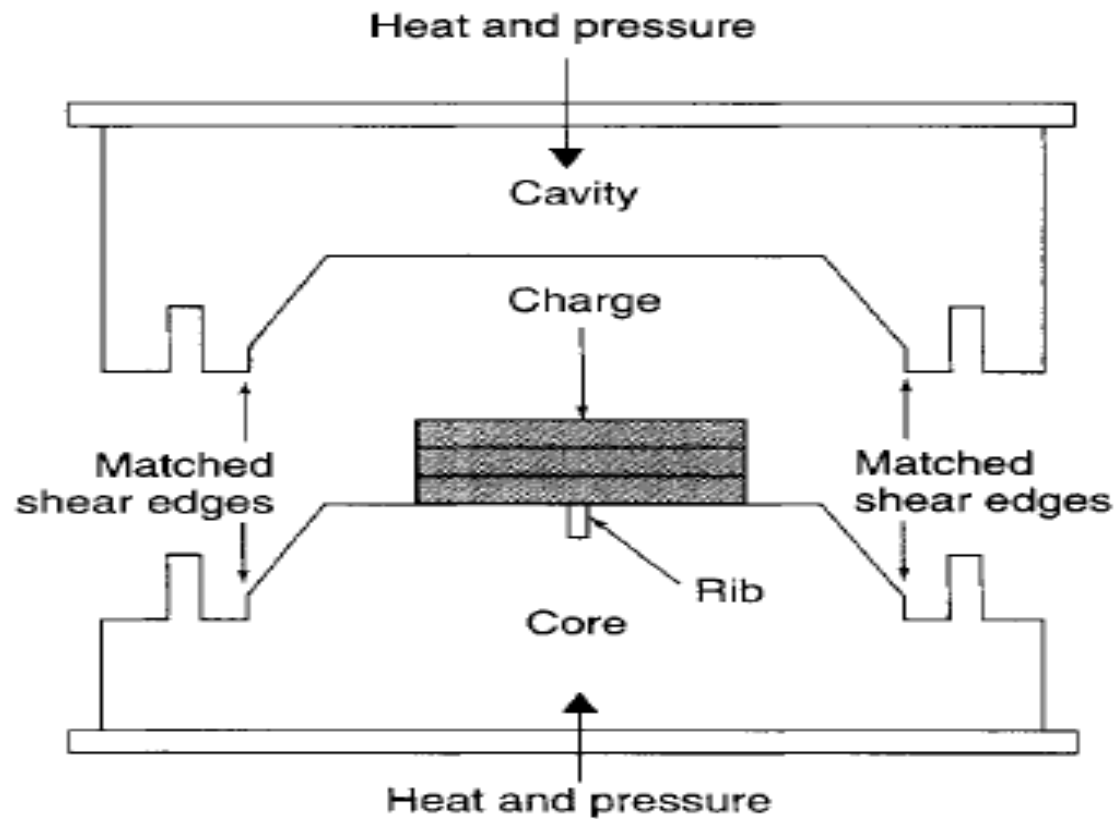
Hợp chất đúc - bán thành phẩm

Sheet Moulding Compound (SMC-R)



- Vật liệu gia cường: sợi thủy tinh, cacbon, kevlar
- Nhựa: thường dùng nhựa polyester

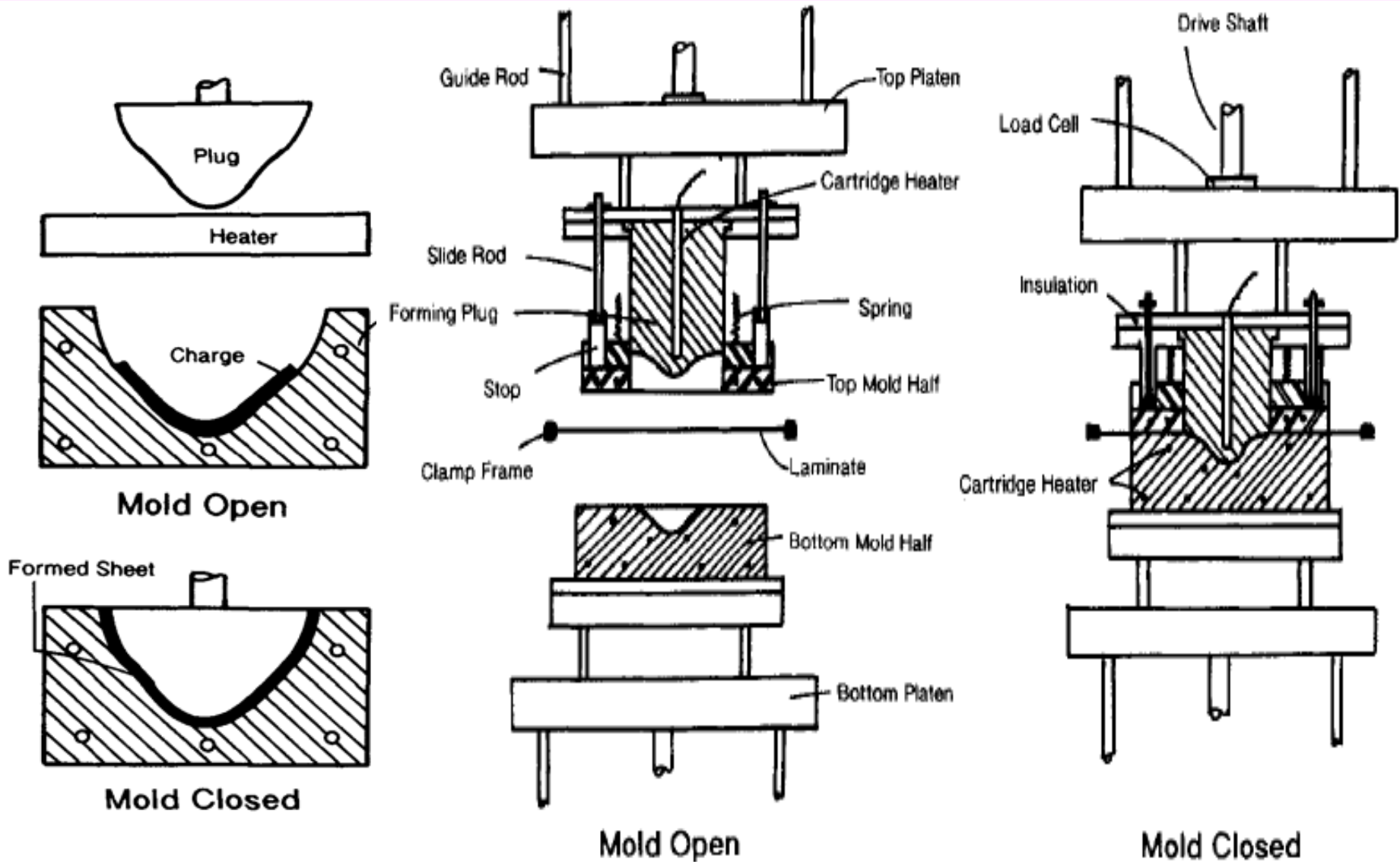
4.11 Đúc ép (Press moulding)



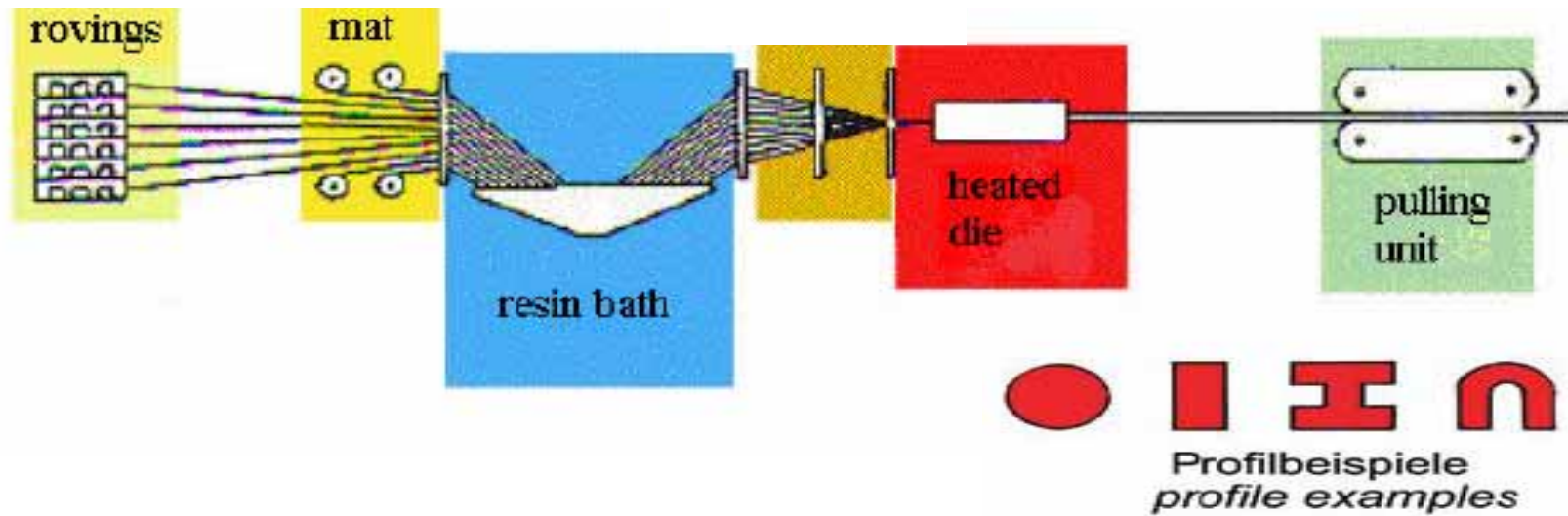
Sản phẩm

- Nhựa + sợi trộn đều hoặc bán thành phẩm được cho vào khuôn
- Dưới áp suất và nhiệt độ, nhựa hoá lỏng và điền đầy khuôn, sản phẩm được định hình theo 3 chiều
- Có thể sản xuất composit nhựa nhiệt dẻo sợi dài

Đúc ép (Press moulding)



4.12 Pultrusion process (Phương pháp kéo định hình)



Pultrusion process (Phương pháp kéo định hình)

*Đặc điểm của phương pháp kéo định hình

- Sản xuất sản phẩm dài liên tục, diện tích phần cắt ngang không đổi (Panel, tấm, dây thùng,..)
- Giá thành thấp, chất lượng tốt, sản lượng cao
- Thời gian đóng rắn được điều chỉnh bởi tốc độ kéo
- Thường dùng đối với nhựa nhiệt rắn

Pultrusion process (Phương pháp kéo định hình)

*Đối với nhựa nhiệt dẻo

-Về cơ bản giống nhựa nhiệt rắn, có một số điểm khác:

Nhựa nhiệt rắn	Nhựa nhiệt dẻo
-Nhiệt độ gia công thấp (250-400°F)	-Nhiệt độ gia công cao (một số sản phẩm dùng trong ngành hàng không đến 750°F)
-Độ nhớt thấp (vài trăm cP)	-Độ nhớt cao $> 1.10^6$ cP, thấm ướt khó

-Sản xuất các tấm lớp từ các tấm bán thành phẩm (prepreg sheets) rất mỏng trên cơ sở nhựa nhiệt dẻo.

-Làm nóng chảy bề mặt các tấm này, và ép chúng lại với nhau dưới áp lực trong quá trình làm nguội sản phẩm

Pultrusion process (Phương pháp kéo định hình)

*Ưu điểm:

- Nhanh (tắm nhựa và đóng rắn) do vậy kinh tế
- Hàm lượng nhựa được điều chỉnh chính xác
- Tính chất sản phẩm lớp rất tốt, do sợi thẳng và hàm lượng sợi cao
- Vùng tắm nhựa kín, hạn chế các chất bay hơi

*Nhược điểm:

- Giới hạn đối với những sản phẩm có diện tích phần cắt ngang không đổi hoặc gần như không đổi
- Chi phí đầu tư khuôn (đầu định hình) có giá nhiệt cao

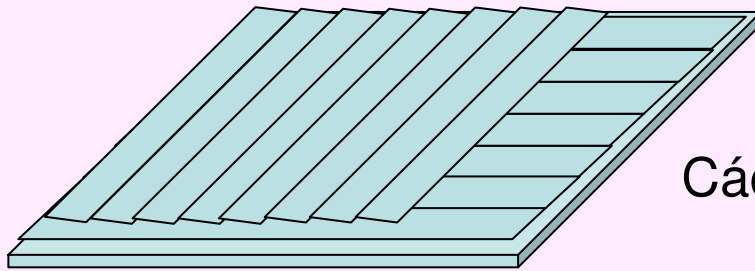
PHẦN III:

KỸ THUẬT SẢN XUẤT BỘT VÀ GIẤY

Chương 1: MỞ ĐẦU

1.1. Lịch sử phát triển

-Những tờ giấy đầu tiên được từ các lớp mỏng của thân cây (dài 30cm - 45 cm) đan lại với nhau.



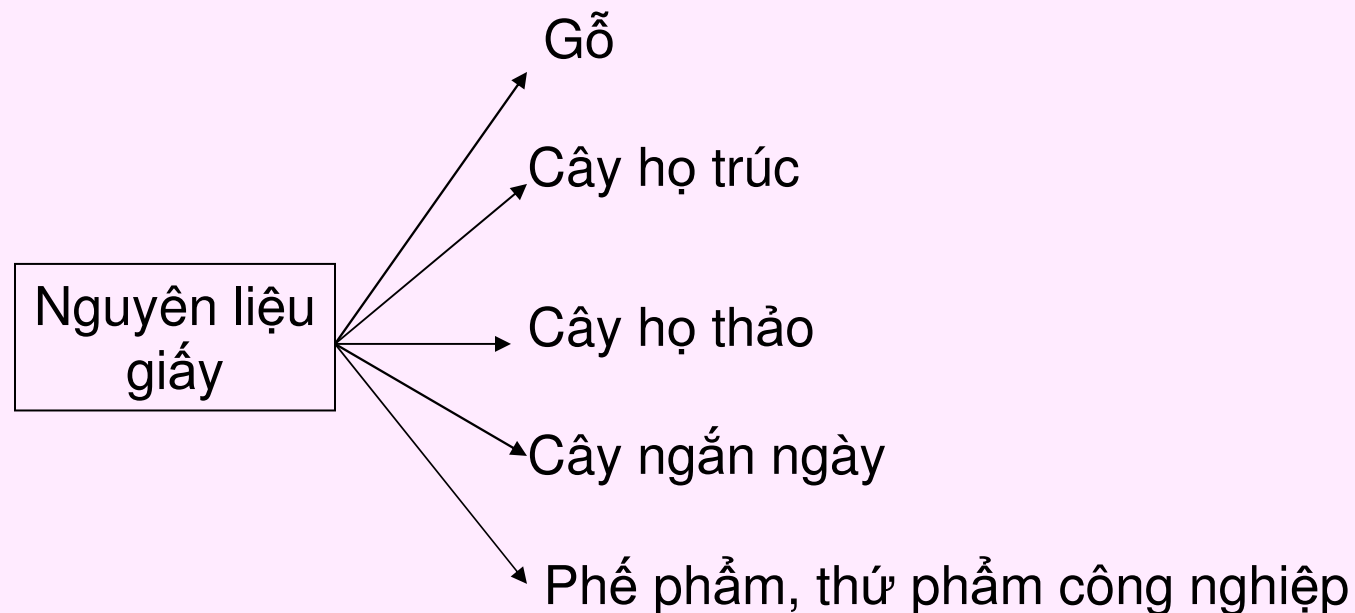
Các lớp mỏng của thân cây đan lại

- Khoảng 100 năm sau công nguyên, giấy được sản xuất từ huyền phù của sợi, tre nứa hoặc cây dâu tằm (ở Trung Quốc)
- Vài thế kỷ sau, công nghệ làm giấy đến vùng Trung Đông, Châu Âu,...
- Thế kỷ 20, ngành giấy phát triển mạnh với các kỹ thuật hiện đại
- Ngày nay, hầu hết các quá trình công nghệ được tự động hoá

1.2. Khái niệm về bột và giấy

***Giấy:** là tờ kết lại của sợi được hình thành trên sàng mịn từ huyền phù bột nước.

***Bột:** là những thứ sợi thực vật có thành phần hoá học phù hợp cho việc làm giấy



Chương 2: NGUYÊN LIỆU SẢN XUẤT GIẤY

2.1. Nguyên liệu: tất cả các thực vật đều có thể dùng làm giấy, tuy nhiên

việc lựa chọn nguyên liệu dựa vào các yếu tố:

-Yêu cầu chất lượng sản phẩm (độ bền, màu sắc,...)

-Nguồn nguyên liệu

-Quy trình công nghệ

Một vài công nghệ bột

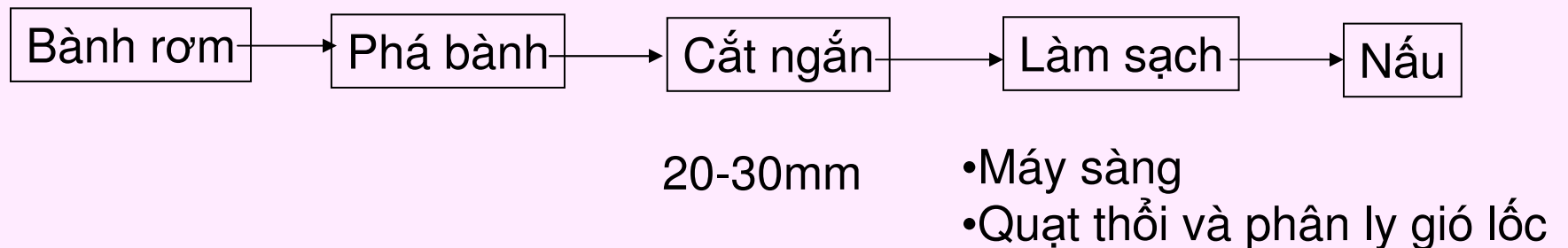
Phương pháp bột	Loại gỗ	Dạng gỗ	Hiệu suất
Gỗ mài	Gỗ mềm	Bó gỗ	90-95%
Gỗ mài hoá	Gỗ cứng	Bó gỗ	85-90%
Kraft	2 loại	Mảnh	40-50%
Sunfit	2 loại	Mảnh	45-55%

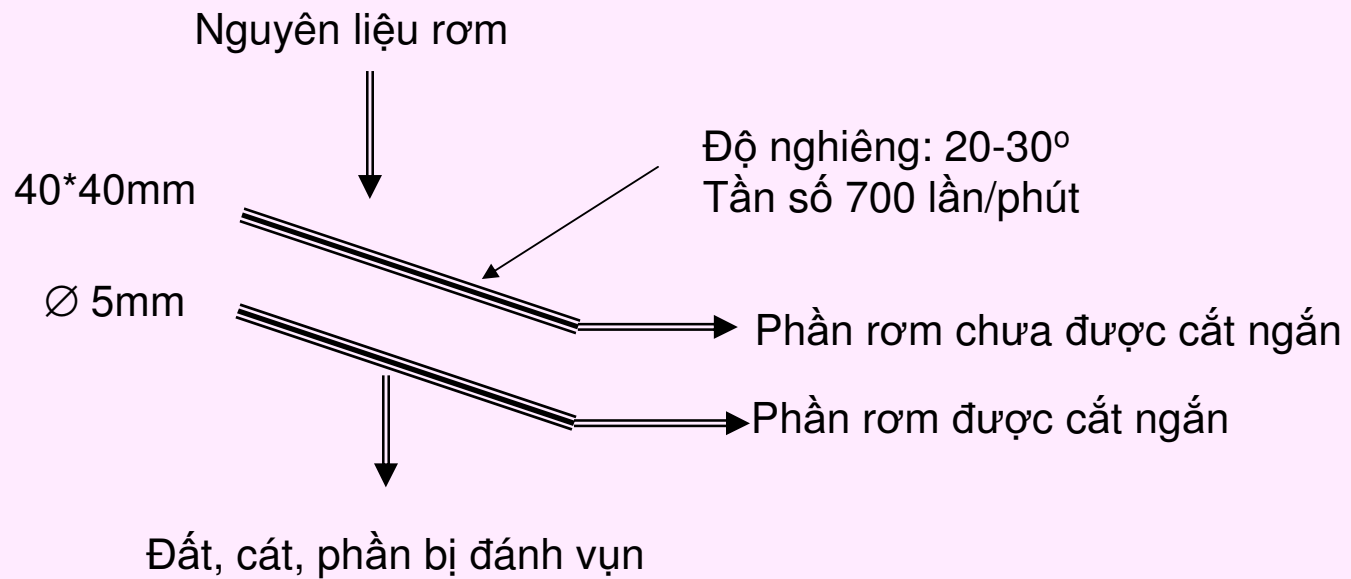
*Nguyên liệu rơm

Sau khi thu hoạch:

- Phơi khô (độ ẩm dưới 18%)
- Đóng bành khoảng 25kg
- Bảo quản trong kho phải cao ráo, cấm lửa

Xử lý rơm để chuẩn bị nấu bột





Sàng nghiêng chấn động

*Quạt thổi và phân ly gió lốc:

-Dùng quạt thổi đưa rơm vào xyclon phân ly theo đường tiếp tuyến và xoáy tròn:

+Rơm tốt nặng hơn theo thành phân ly rớt xuống đáy dùng để nấu bột

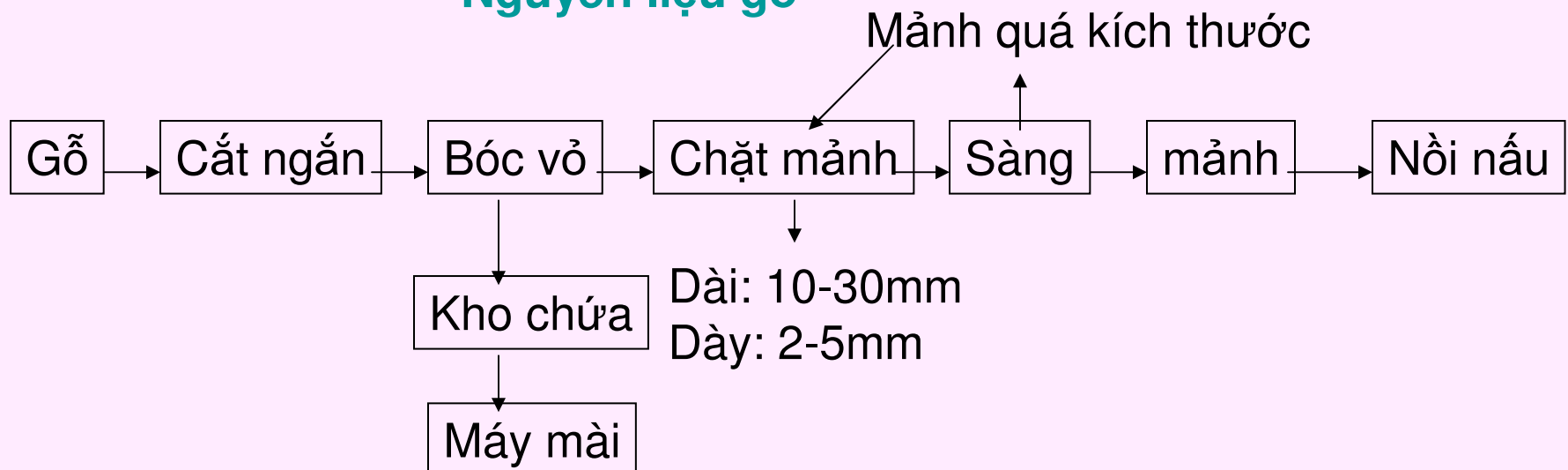
+Phần nhẹ gồm lá bẹ xoáy tít ở giữa, theo ống và gió bay lên đỉnh phân ly để ra

ngoài

*Nguyên liệu tre nứa

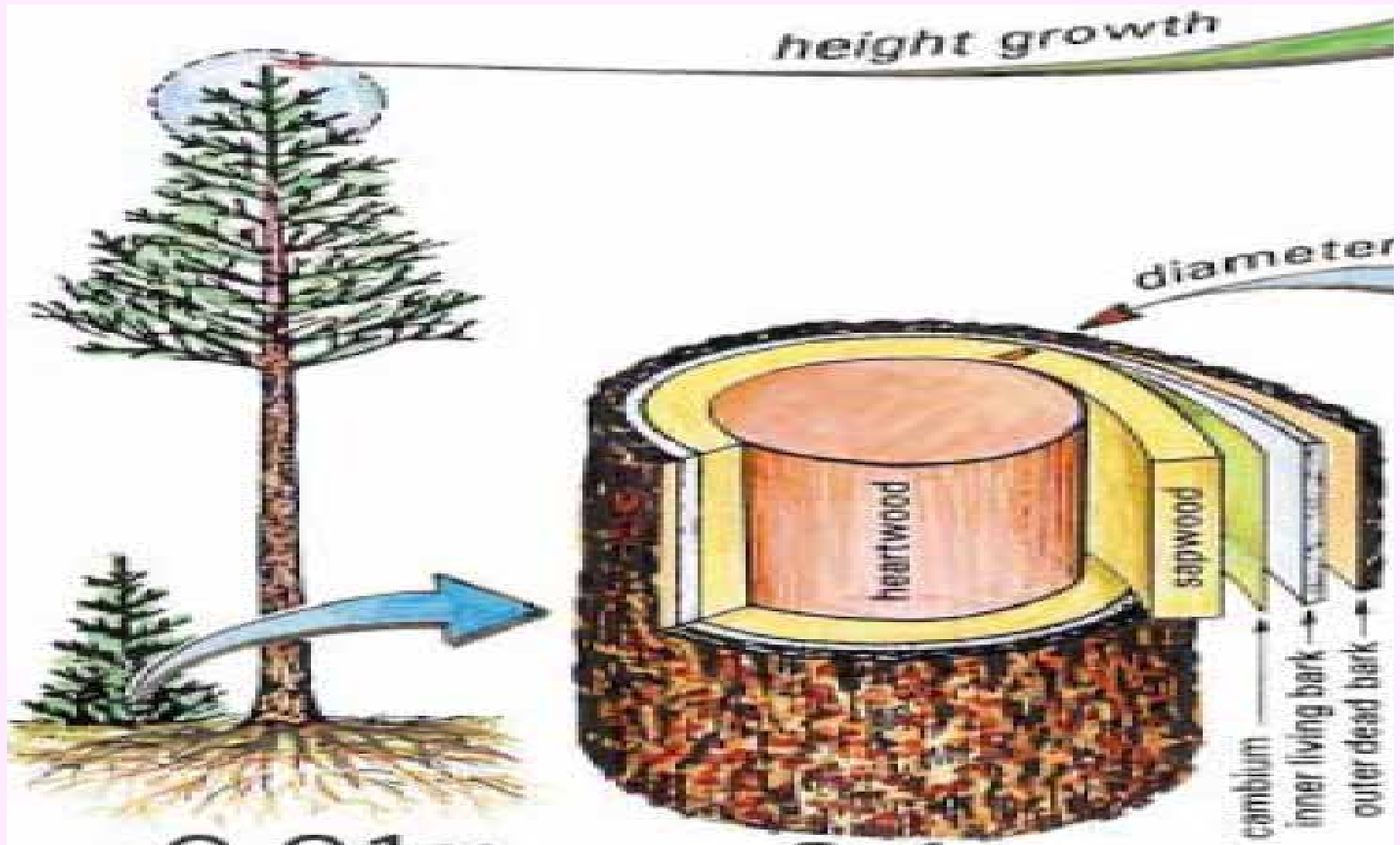
- Cây dưới 2 tuổi tốt cho sx giấy
- Sau khi chặt hạ phải róc hết mấu cành
- Thời gian bảo quản không nên để quá lâu do sự phá huỷ của sinh vật, vi sinh vật
- Chặt : dài 25-35mm, rộng 5-15mm, trước khi chặt phải ép, cán dập (Có thể cùng với máy chặt)

*Nguyên liệu gỗ



2.2. Cấu trúc và thành phần sơ sọ

*Cấu trúc gỗ:



Cấu trúc gỗ gồm:

1-Lớp vỏ chết bên ngoài (outer dead bark)

2-Lớp vỏ sống bên trong (inner living bark)(Libe)

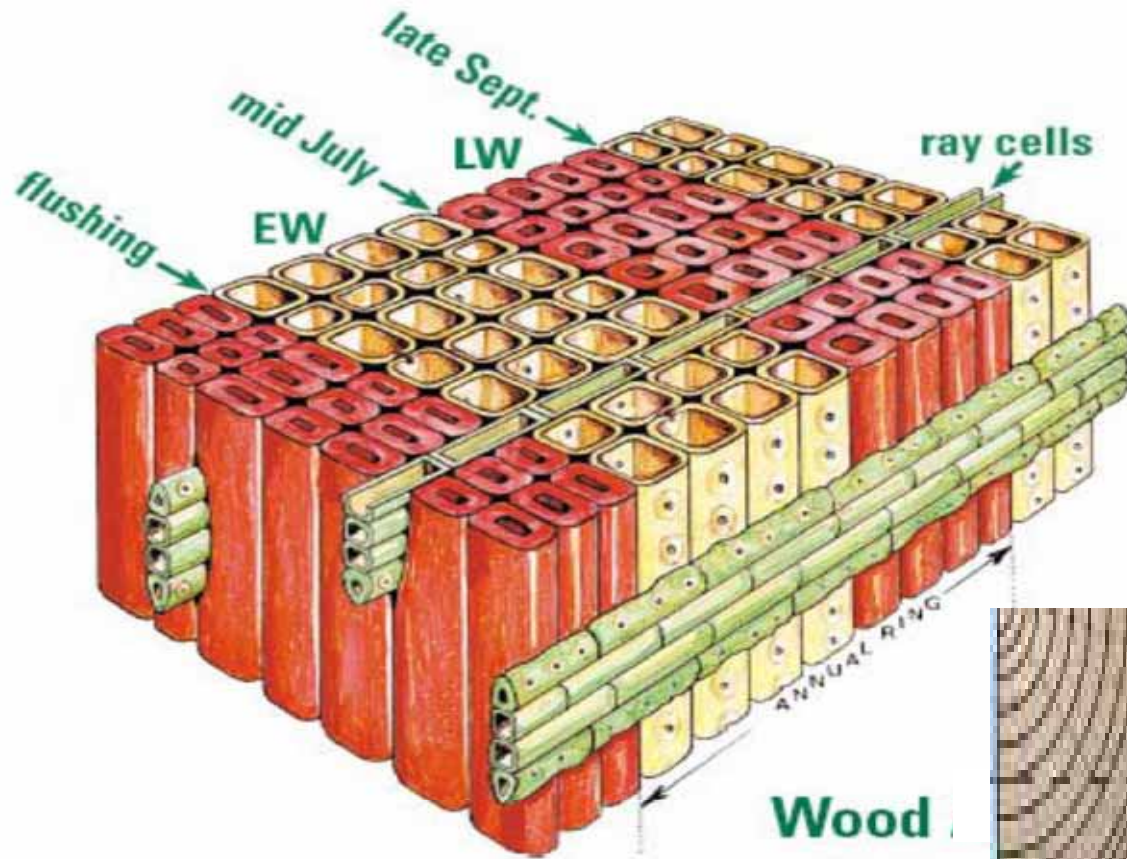
3-Cambium: sản sinh sợi và gỗ

4-Gỗ giác (Sapwood)

5-Gỗ lõi (heartwood)

***Tốc độ sinh trưởng thay đổi theo mùa, ta có các vòng cây**

- Gỗ sớm: thành sơ sợi mỏng, có các lỗ trên thành (mùa xuân)
- Gỗ muộn: thành sơ sợi dày, chặt hơn (mùa thu)



Gỗ sớm

Gỗ muộn



Principal Features of a Tree Stem... and the Basics of Hardwood Structure



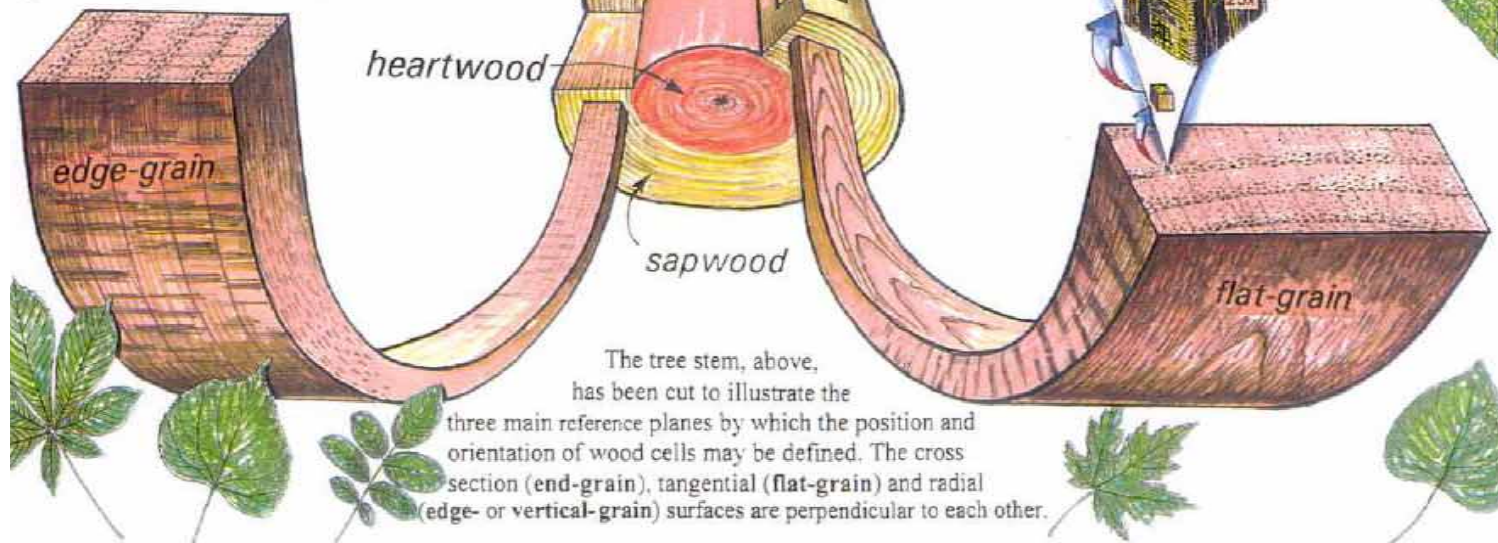
A live tree stem is composed of five major tissue types: 1) **outer dead bark** (provides protection); 2) **inner living bark** (transport corridor for photosynthates and hormones); 3) **cambium** (mother-cells that divide to produce wood and bark cells); 4) **sapwood** (transport route for sap, from the roots to the leaves); 5) **heartwood** (inner zone of dead wood).

In the tree stem the function of sap conduction, storage, and physical support are carried out by cell types, specially adapted for each purpose.

Hardwoods contain **vessels** (more popularly known as **pores**), a pipe-like structure composed of **vessel elements**, where the sap flows from the roots to the leaves. In some woods up to 60% of the wood volume is occupied by vessels.

Storage of food occurs in the parenchyma-- small box-like **radial parenchyma** cells (1-24% of the volume), which are arranged axially (vertically), and in horizontal planes called **rays** (on average 17% of the volume, but can go up to 30% in some species). The rays also carry stored substances laterally across the grain.

Fibres, 15-60% of wood volume, give the wood its strength and contribute to other physical characteristics. Hardwood fibres are 1.0 to 1.5 mm long and approximately 50-times as long as their diameter.



The tree stem, above, has been cut to illustrate the three main reference planes by which the position and orientation of wood cells may be defined. The cross section (**end-grain**), tangential (**flat-grain**) and radial (**edge- or vertical-grain**) surfaces are perpendicular to each other.

*Các loại tế bào:

+Sợi: tế bào tương đối dài, đường kính bé, tạo độ bền và những tính chất vật lý của gỗ (15-60% TT gỗ)

+Các ống: tế bào thành mỏng, rộng, ngắn hơn (dài 0,3-0,4mm, rộng 30-130 μ m), các tế bào thông nhau, dẫn chất dinh dưỡng và nước từ rễ lên lá tốt (chiếm đến 60% thể tích gỗ)

Thức ăn được chứa trong các tế bào Parenchyma đường kính thay đổi từ gỗ sẫm đến gỗ muôn trong một vòng hằng năm.

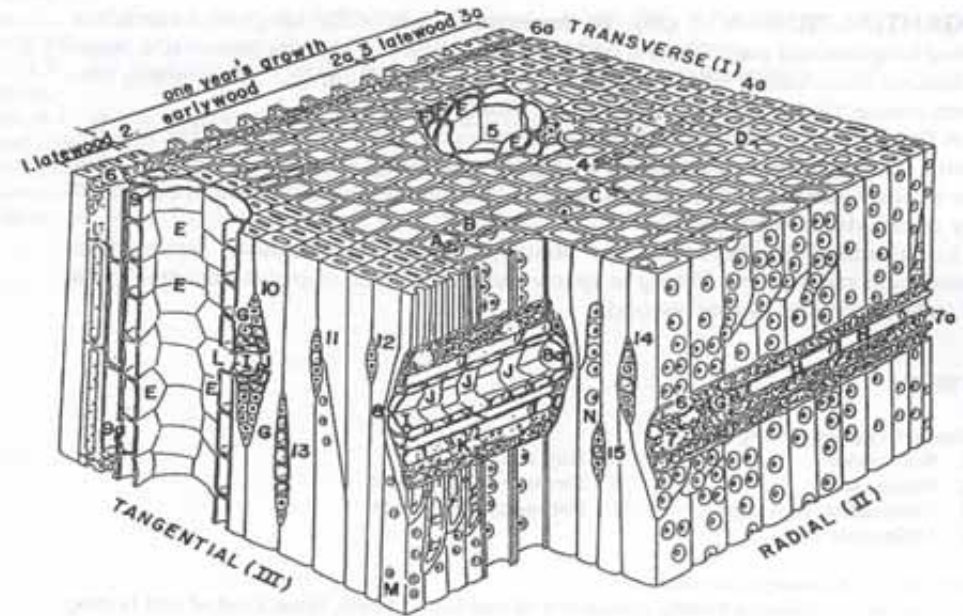
+Parenchyma thẳng đứng, nằm theo trục sợi gồm nhiều ngăn nhỏ(1-24% TT gỗ)

+Tế bào Parenchyma nằm ngang thân cây gọi là tia gỗ (rays) (17 -30% TT gỗ), có thể vận chuyển các chất hoà tan sang các thớ gỗ lân cận

Structure of HARDWOODS



Three-dimensional representation of distinct-ring softwood

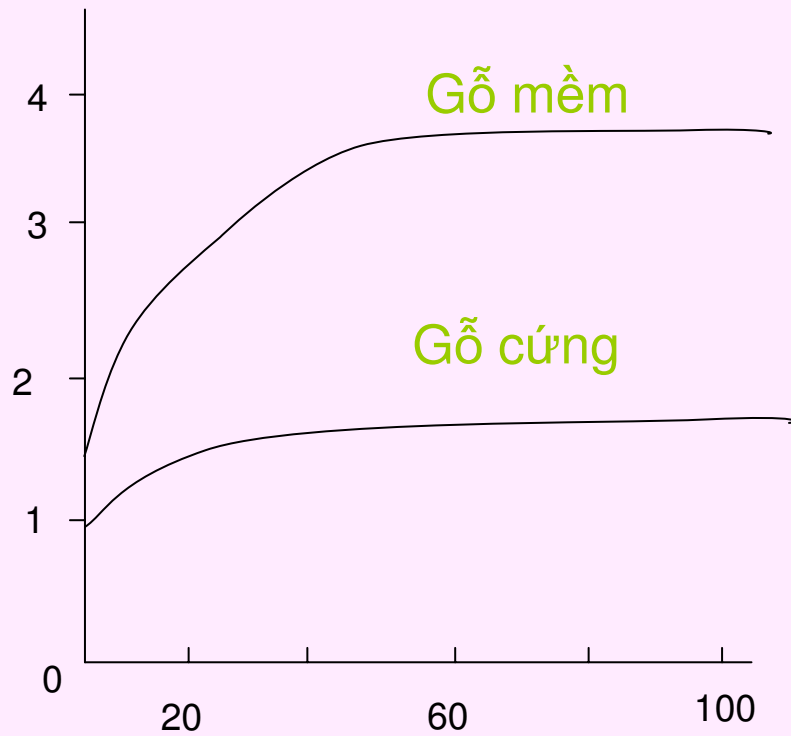


Sự khác nhau giữa gỗ mềm và gỗ cứng

	Gỗ mềm (lá kim)	Gỗ cứng (lá rộng)
Chiều dài sợi sợi	3,5 mm	1,5 mm
Đường kính	35 μm	25 μm

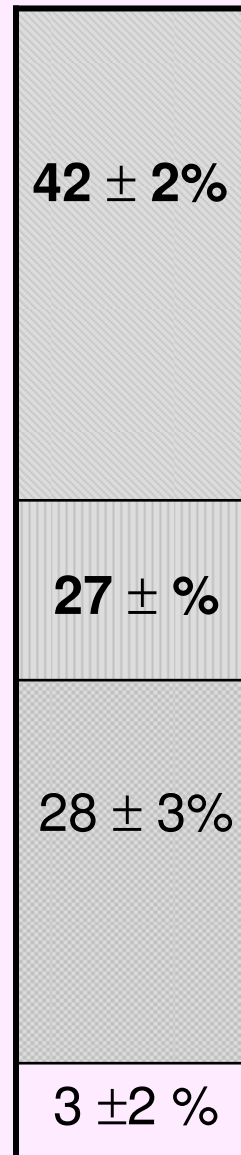
Thành phần trung bình của gỗ mềm và gỗ cứng

Ch.dài sợi
Tr.bình

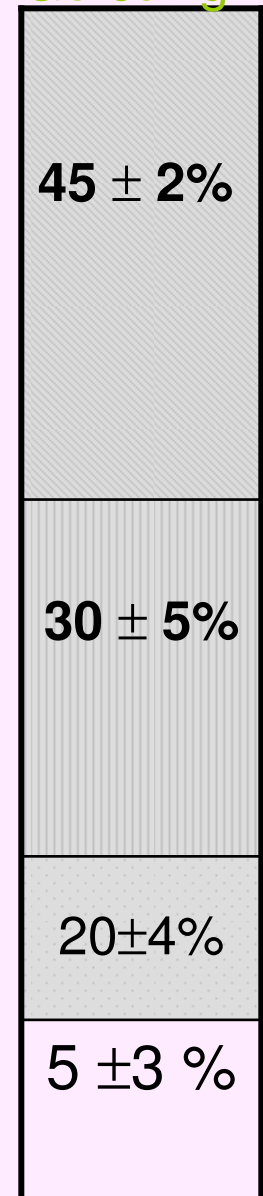


Ảnh hưởng tuổi sinh học
đến chiều dài TB của sợi

Gỗ mềm



Gỗ cứng



Cenlulo

Hemicenlulo

Lignin

Các chất chiết

Cấu trúc vi sợi thực vật

Lớp giữa (ML): Liên kết giữa các sơ sợi

Thành sơ cấp (P)

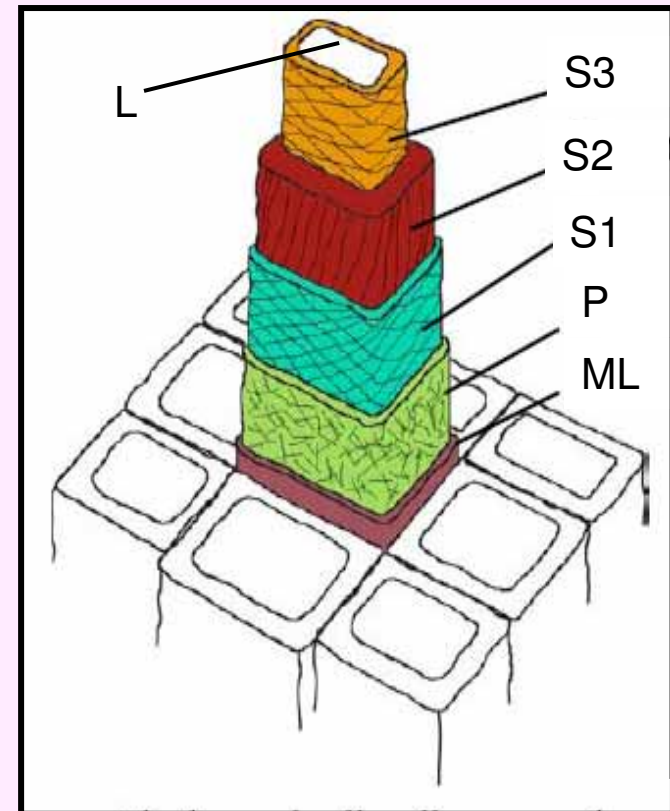
Thành thứ cấp (S): gồm 3 lớp khác biệt

+ S1: lớp ngoài của thành thứ 2 (0,1-0,2 μm)

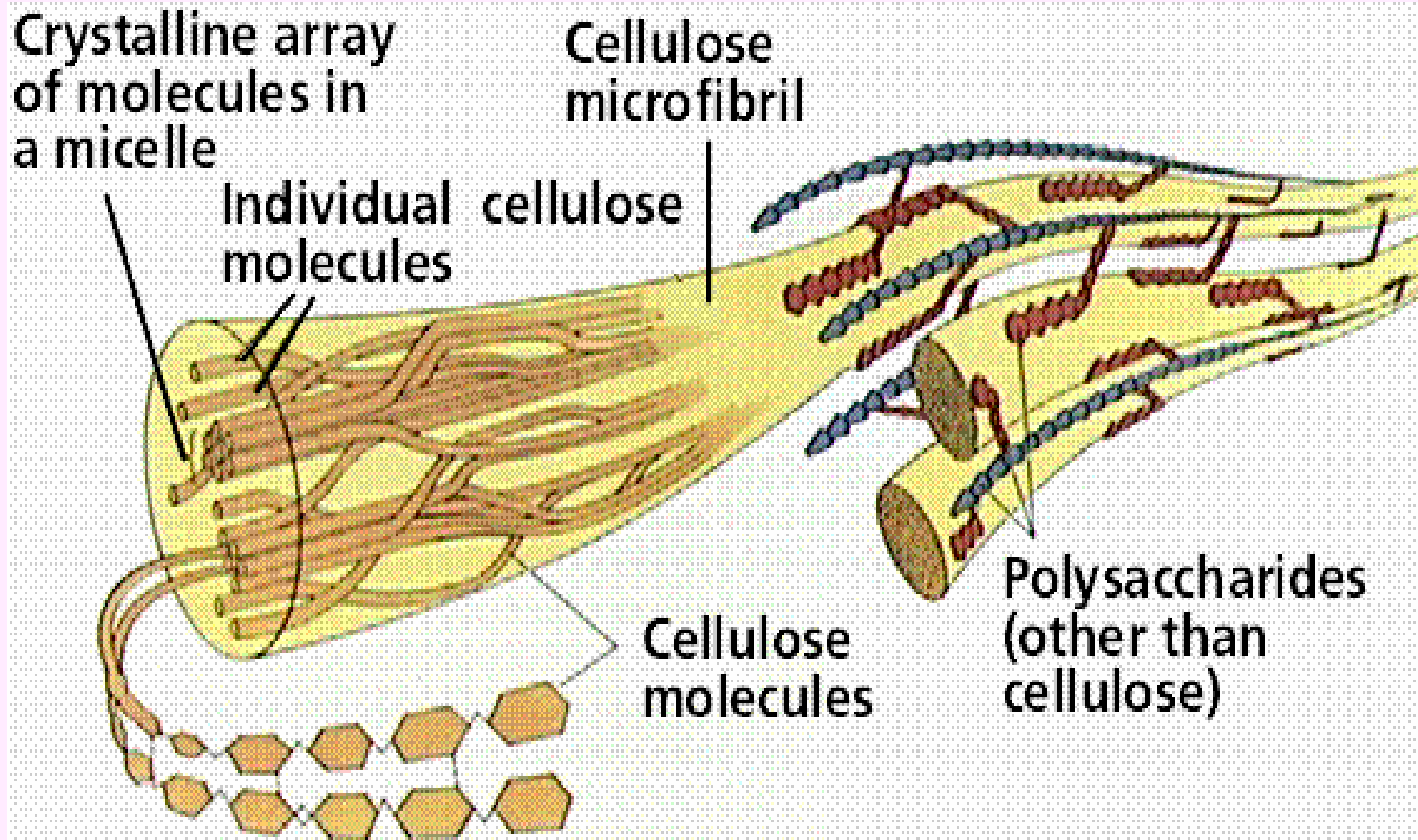
+ S2: phần thân chính của sơ sợi (2-10 μm)

+ S3: Lớp trong của thành thứ 2 ($\sim 0,1 \mu\text{m}$)

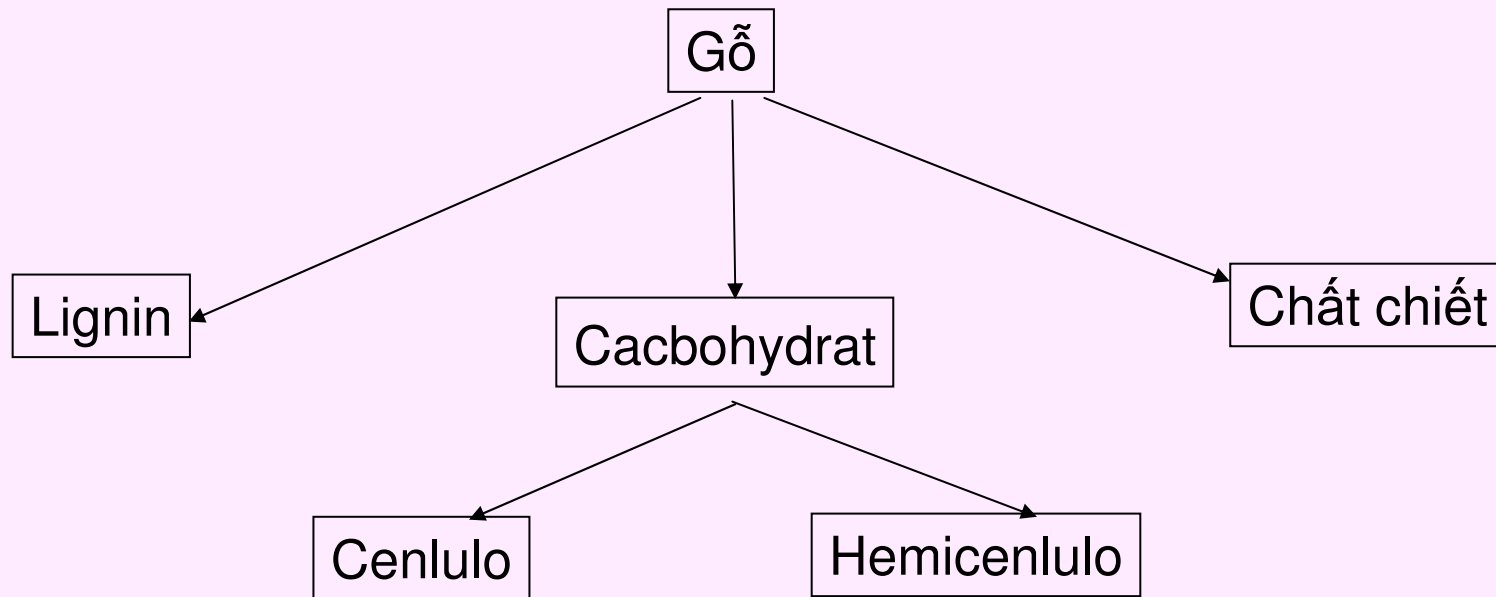
Lumen (L): ống trung tâm của sơ sợi (rỗng)



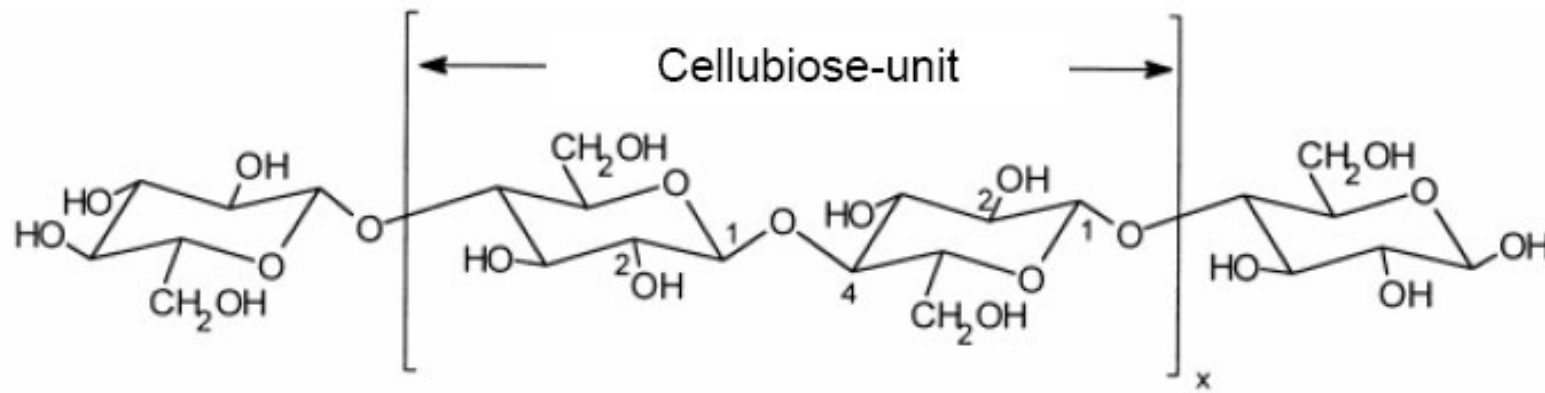
Cấu trúc vi sợi thực vật



Thành phần hoá học của sợi thực vật



*Cenlulo



-Là một cacbonhydrat, gồm những đơn vị D-anhydro-glucopyranose nối với nhau bằng β-1, 4-glucosidic bonds

-CTHH: $(C_6H_{10}O_5)_n$

-n: độ trùng hợp, thay đổi theo nguồn cung cấp và cách xử lý

Một số giá trị độ trùng hợp

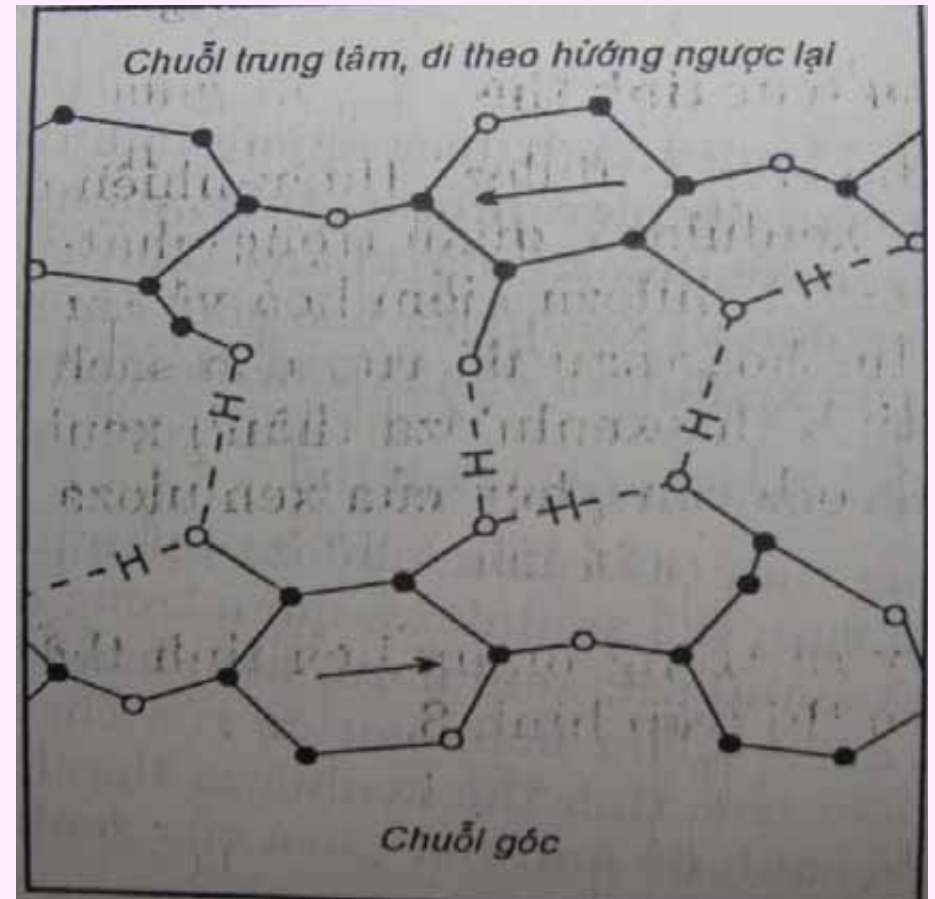
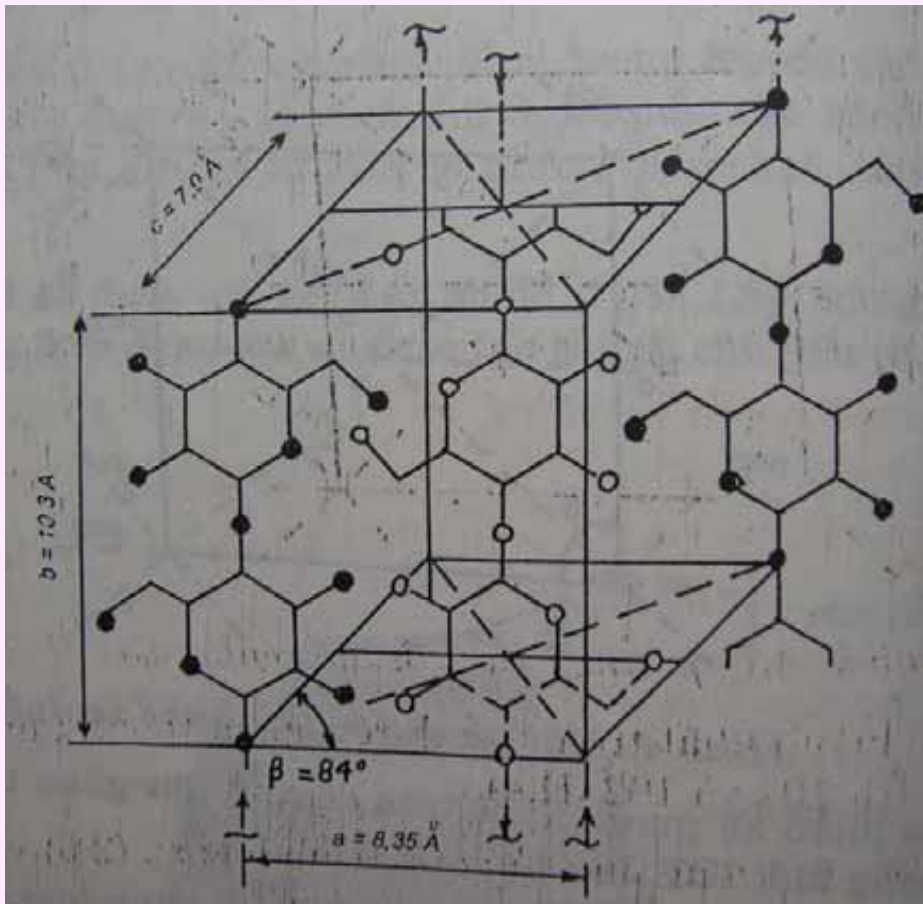
Nguồn cenlulo	n
Cenlulo tự nhiên	5000- 10000
Sợi vải bông đã tinh chế	1000-3000
Các loại bột thương phẩm	600-1500
Cenlulo tái sinh (VD: tơ nhân tạo)	200-600

-Cenlulo trong sợi thực vật có mức độ định hướng cao (vùng kết tinh), ảnh hưởng lớn đến độ bền sợi

-Vùng kết tinh: dung môi hoặc các chất phản ứng khó thâm nhập

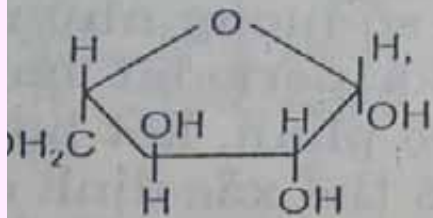
-Vùng vô định hình: dung môi hoặc các chất phản ứng dễ thâm nhập

Cấu trúc xenlulo

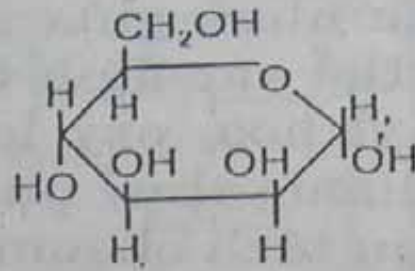


Liên kết hydro nội và ngoại phân tử \longrightarrow Mạch cứng

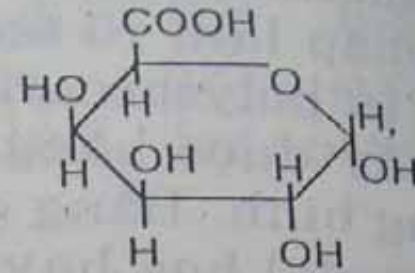
Hemicenlulo



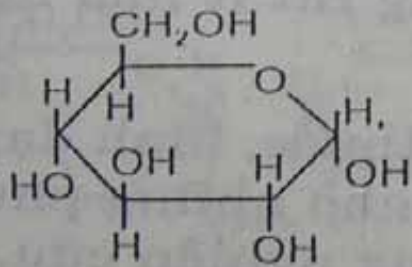
L-Arabinofuranoza



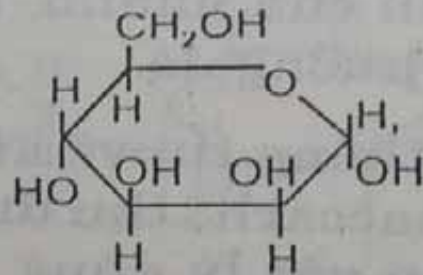
D-Xylopyranoza



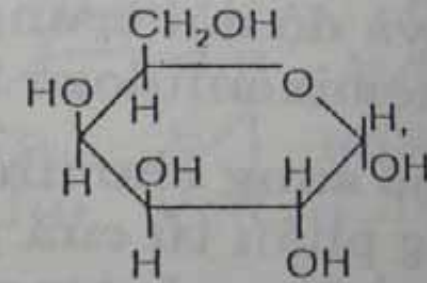
D-Axit glucopyranosyluronic



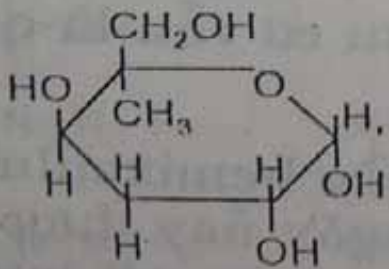
D-Glucopyranoza



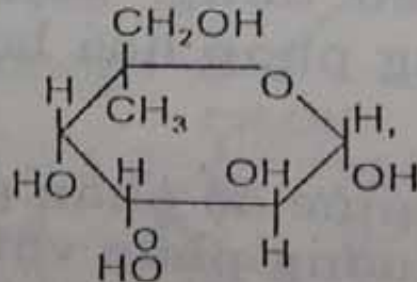
D-Mannopyranoza



D-Galactopyranoza

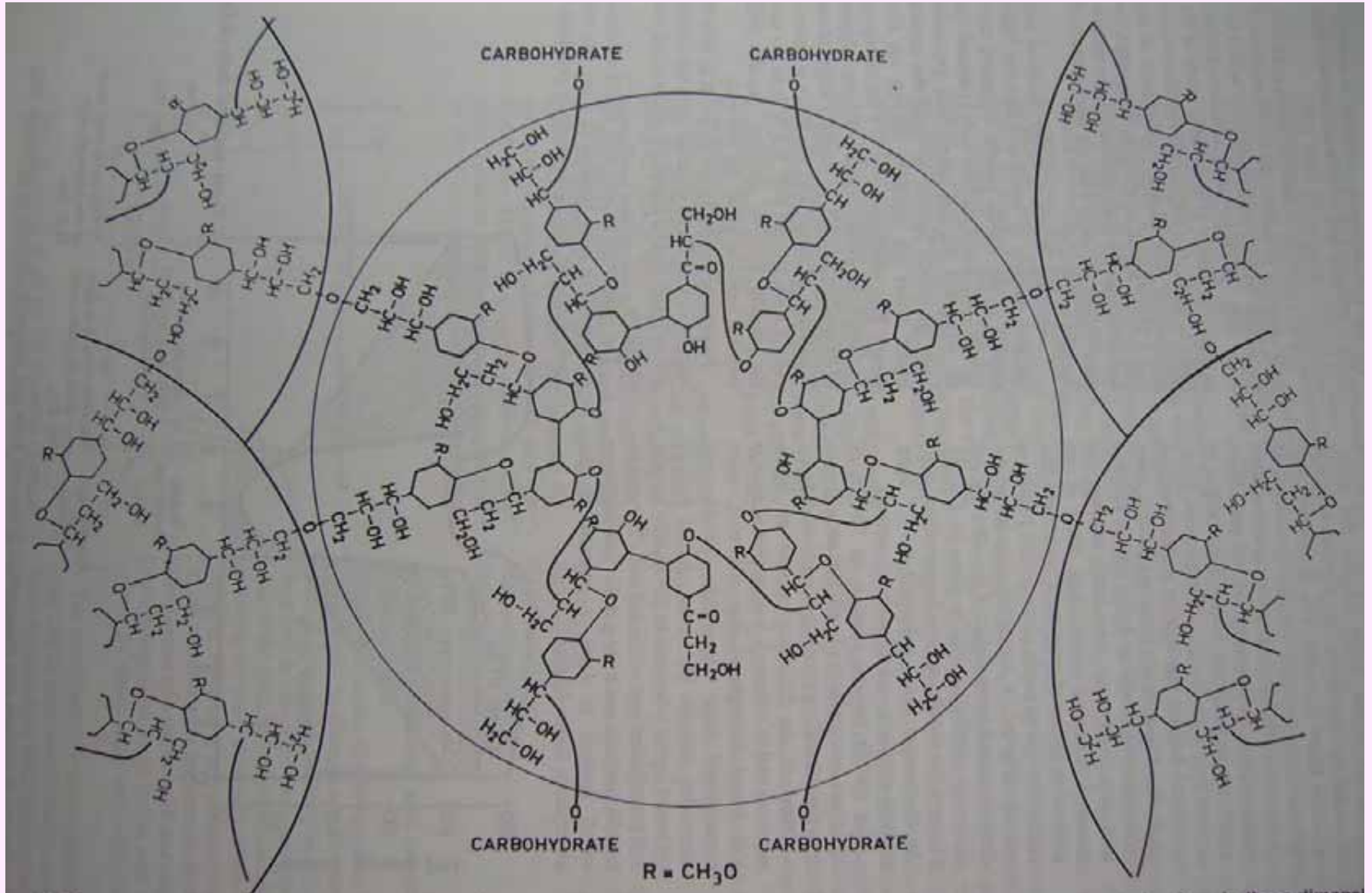


L-Ramnopyranza



L-Fucopyranoza

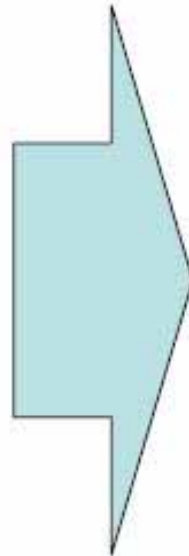
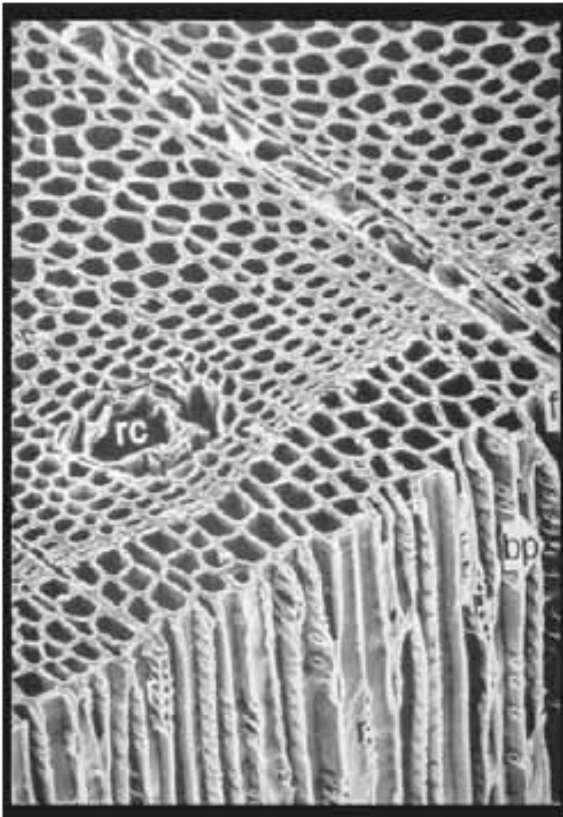
Lignin



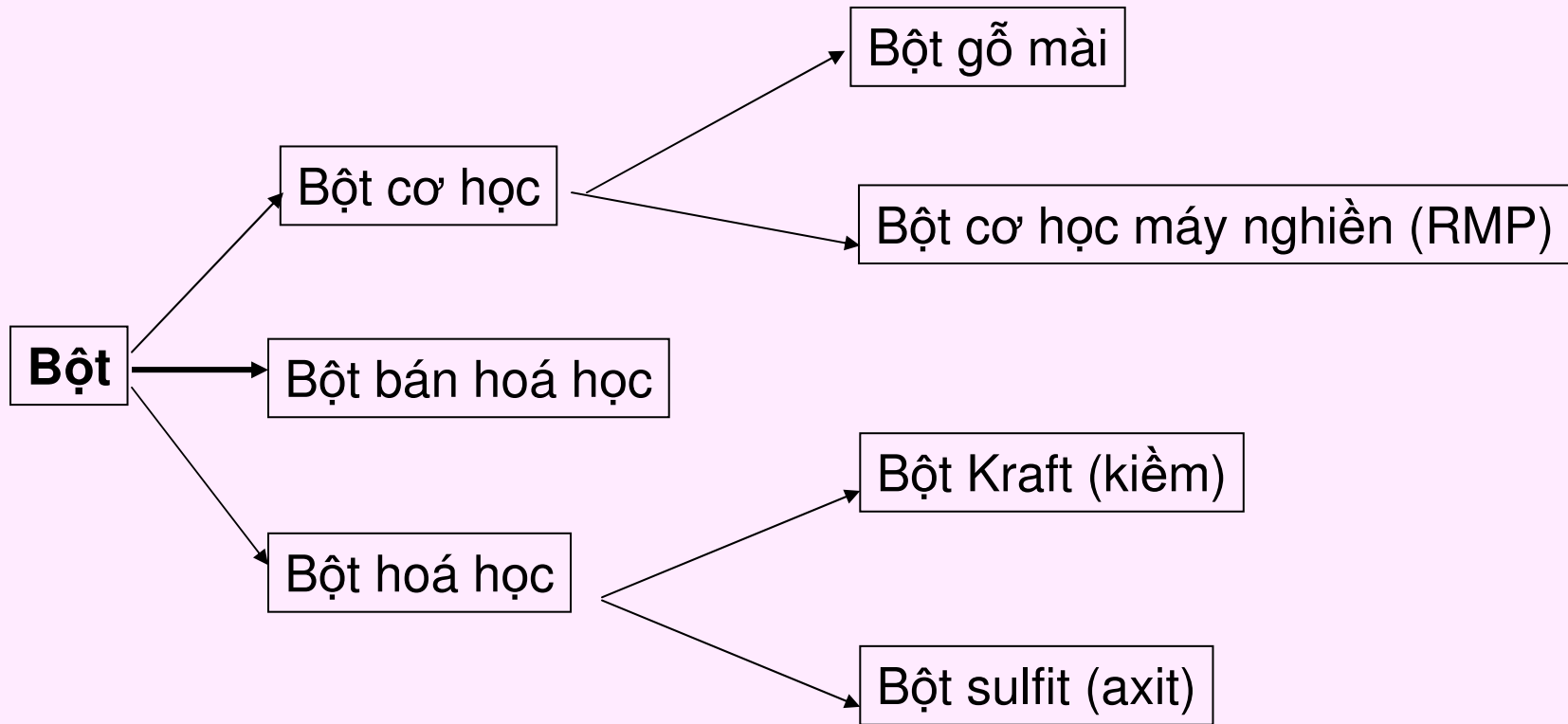
Chương 3: SẢN XUẤT BỘT

3.1. Khái quát phương pháp sản xuất bột:

-Làm bột giấy : là quá trình làm đứt các liên kết trong gỗ, biến đổi gỗ thành sơ sợi



*Một số phương pháp sản xuất bột



3.2. Sản xuất bột cơ học:

- Cho đến 1960 hầu hết tất cả bột cơ học đều được sản xuất bằng công nghệ gỗ mài đá (SGW)
- 1975 công nghệ SGW vẫn chiếm 90% sản lượng bột của Bắc Mỹ
- 1980 gần 50% bột cơ học được sản xuất bằng phương pháp máy nghiền do một số ưu điểm của pp máy nghiền:
 - +Sử dụng mảnh, mùn cưa,
 - +Giảm chi phí lao động
- Tuy nhiên bột gỗ mài vẫn được duy trì nhờ ưu điểm tiêu thụ năng lượng thấp hơn
- Nói chung, pp bột cơ học cho hiệu suất cao: 80-95%

Một số loại bột cơ học:

+Bột gỗ mài đá (GW-Groundwood)

+Bột gỗ mài chịu áp lực (PGW-Presurised Groundwood)

+Bột cơ học máy nghiền (RMP-Refiner Mechanical Pulping)

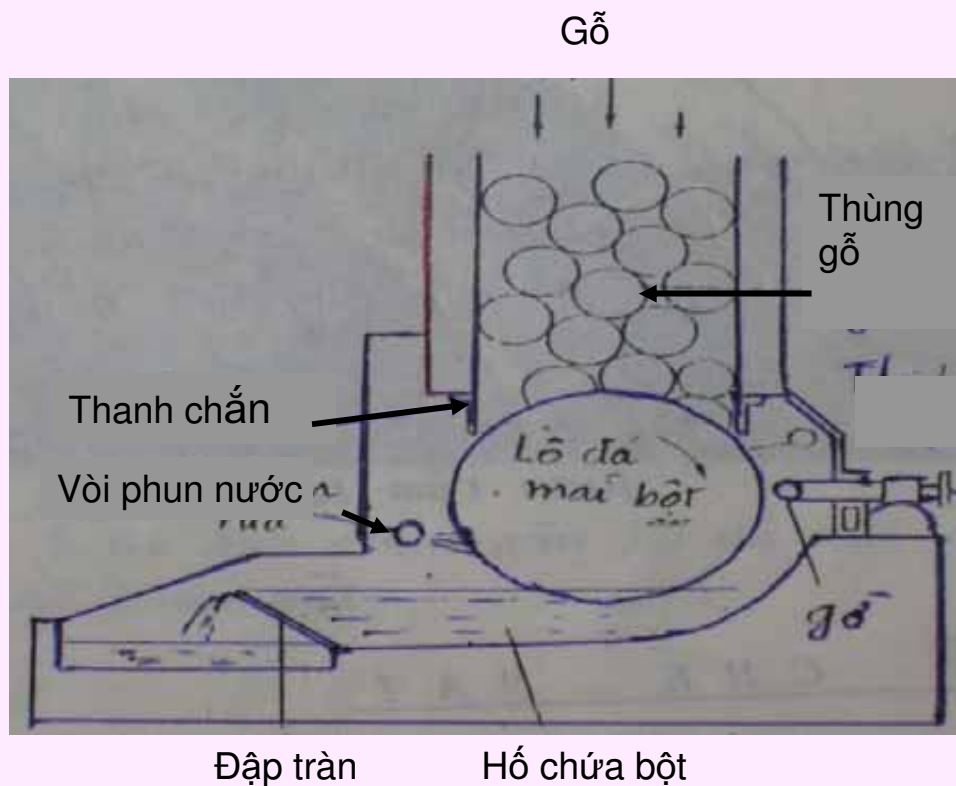
+Bột nhiệt cơ (TMP- Thermomechanical Pulping)

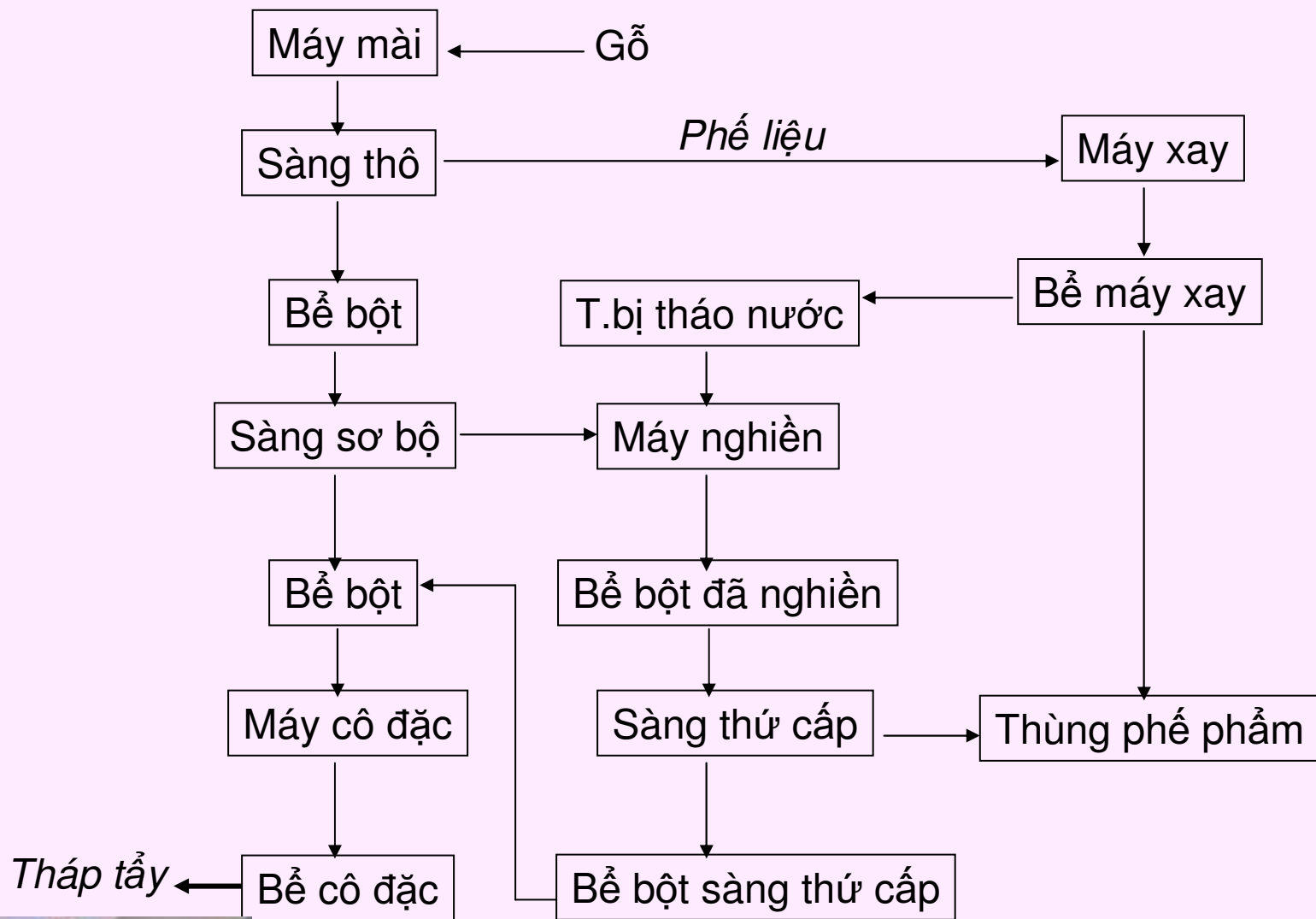
+Bột cơ nhiệt hoá (CTMP-Chemithermomechanical Pulping)

3.2.1. SẢN XUẤT BỘT GỖ MÀI ĐÁ

+ Là phương pháp sản xuất bột cơ học cổ nhất

+Nguyên tắc: khối gỗ được ép theo chiều dọc tỳ vào bề mặt lô đá mài nhám, khi lô đá quay, sợi bị xé ra khỏi gỗ và tách thành các sợi còn nguyên vẹn.

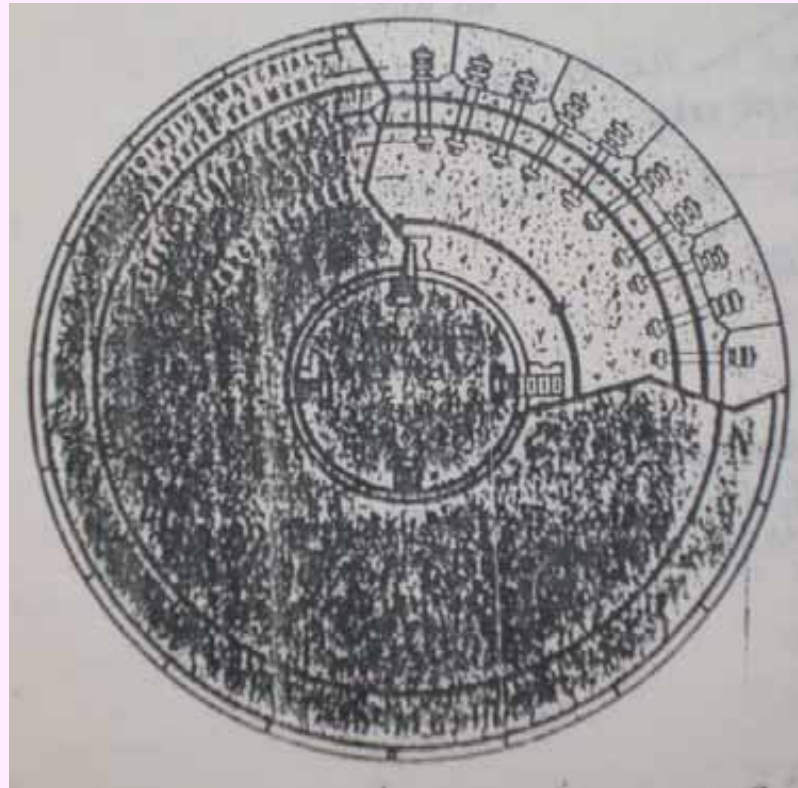




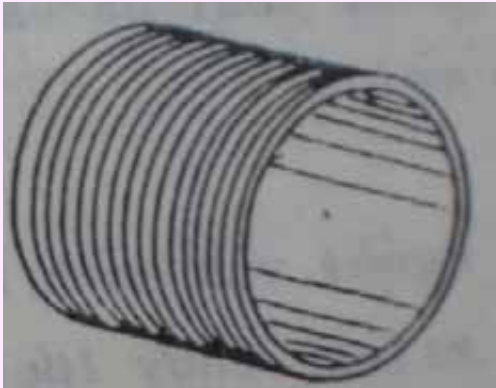
Dây chuyền gỗ mài tiêu biểu

Đá mài

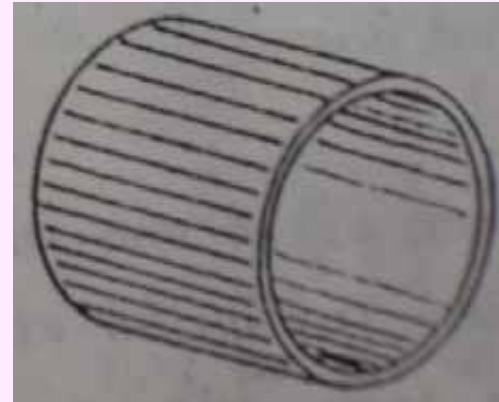
- Các khúc mài được chế tạo riêng rẽ và gắn vào lõi bê tông cốt thép
- Khúc mài được làm từ những viên đá mài oxyt nhôm hoặc cacbua silic
- Lớp mài dày ~7 cm (khoảng 2 năm thay một lần, khi nhóm hữu ích bị mòn)
- Mài định kỳ



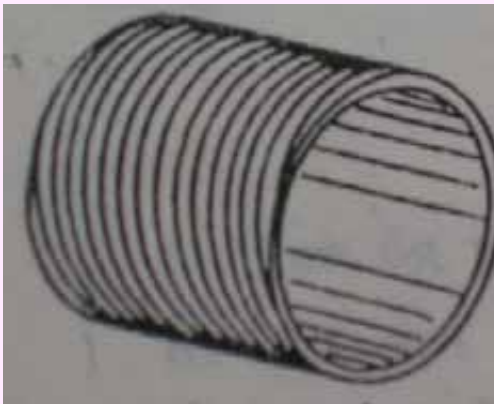
Các hình dạng gờ khác nhau của thiết bị làm nhám đá mài



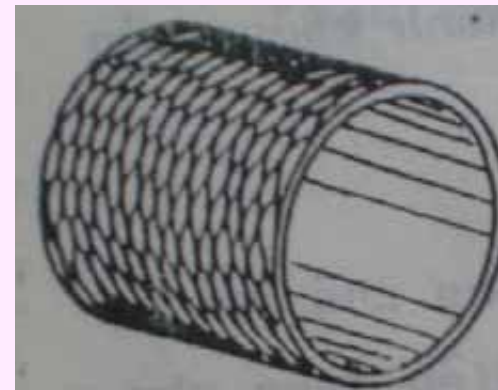
Hình ren



Hình thẳng



Hình xoắn ốc

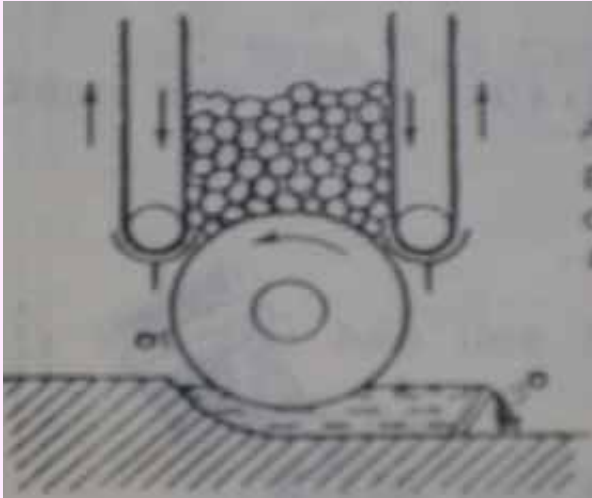


Hình thoi

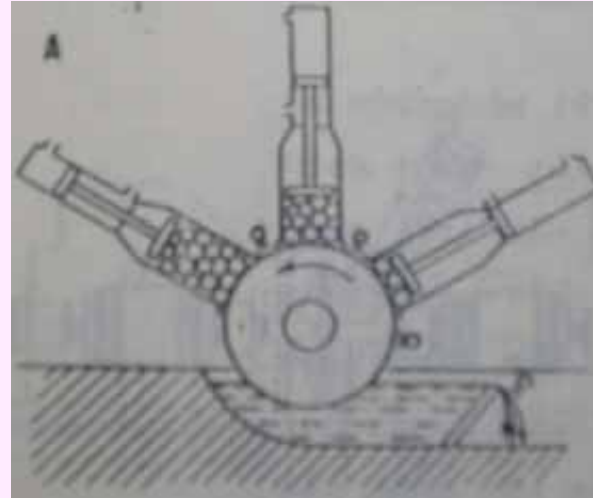
-Làm sắc đá mài bằng cách di động gờ (dạng trục lăn nhỏ $d \sim 7,5\text{cm}$, $l \sim 7,5\text{cm}$) qua bề mặt lô đá

-Xoắn ốc và hình thoi được sử dụng rộng rãi nhất

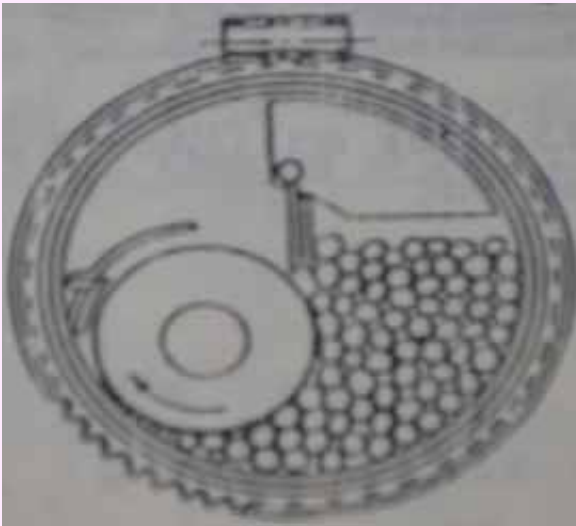
Một số loại máy mài



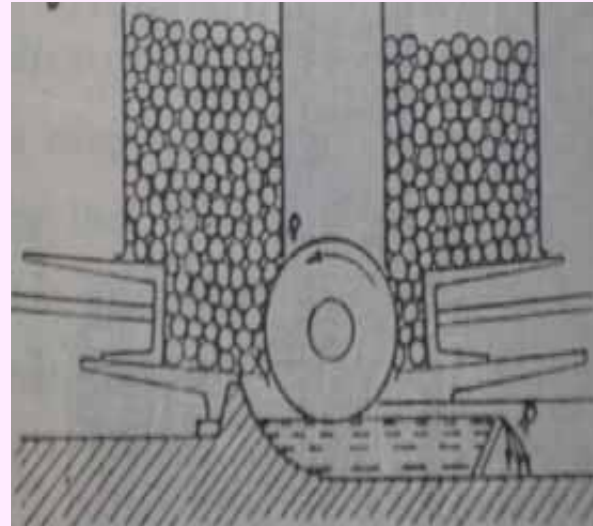
Máy mài kiểu xích



Máy mài kiểu ba túi



Máy mài kiểu vòng tròn



Máy mài kiểu buồng chứa

Cơ chế mài

-Sự cắn và xé của các viên đá lòi ra để tách sơ sợi ra khỏi gỗ

-Hiện nay cho rằng, cơ chế gồm hàng loạt hành động xảy ra đồng thời.

+Chủ yếu là ép với tần số cao và giảm ép ở bề mặt khi các viên đá tiếp xúc với gỗ, làm cho sơ sợi bung ra.

+Đồng thời lượng nhiệt sinh ra lớn do ma sát đá/gỗ, gỗ/gỗ, lượng nhiệt này làm mềm Lignin giúp các sơ sợi tách ra khỏi khối gỗ.

-Khống chế nhiệt độ rất quan trọng

- Nước quá nhiều: cản trở sự làm mềm
- Nước quá ít: hiện tượng cháy thành than

Các yếu tố ảnh hưởng đến mài gỗ

Gỗ	-Loại gỗ -Tuổi thọ -Hàm lượng ẩm trong gỗ
Đá mài	-Loại đá -Kích thước viên đá -Kiểu liên kết -Độ nhám lô đá mài* -Độ sâu của rãnh
Phun nước	-Vận tốc dòng nước -Áp lực nước -Số lượng, kích thước, vị trí vòi phun -Nhiệt độ nước*
Vận hành	-Áp lực tỳ vào lô đá* -Tốc độ ngoại biên của đá mài* -Mức ngâm trong nước của đá -Hoá chất thêm vào

** Không chế cẩn thận trong quá trình vận hành*

3.2.2. SẢN XUẤT BỘT CƠ HỌC MÁY NGHIỀN

- Bột cơ học máy nghiền thương phẩm đầu tiên năm 1960
- Nguyên liệu: mảnh gỗ, mùn cưa
- Quá trình biến đổi cơ học mảnh gỗ hoặc mùn cưa xảy ra trong đĩa của máy nghiền đĩa

*Ưu điểm của phương pháp nghiền:

- Sử dụng phần còn lại của các nhà máy xẻ gỗ
- Độ bền bột cao hơn (sơ sợi bột dài hơn bột gỗ mài)
- Giảm chi phí lao động (tự động hoá)

Tuy nhiên: màu tối hơn bột gỗ mài



*Cơ chế nghiền:

- +Lignin bị làm mềm bởi sự nén ép và ma sát của gỗ/gỗ và gỗ/đĩa thép
- +Các mảnh bung ra thành các phần nhỏ hơn và cuối cùng thành sơ sợi
- +Sơ sợi vừa mới sản xuất bị xoắn lại, phải làm rã bột trong nước nóng

-Trung tâm của máy nghiền là bộ phận đĩa nghiền:

+1 Đĩa kép: gồm 2 đĩa quay theo 2 hướng ngược nhau

+1 đĩa quay , 1 đĩa cố định

+ 1 đĩa kép quay giữa 2 đĩa cố định

*Nghiền 2 giai đoạn:

Phiến đĩa giai đoạn một

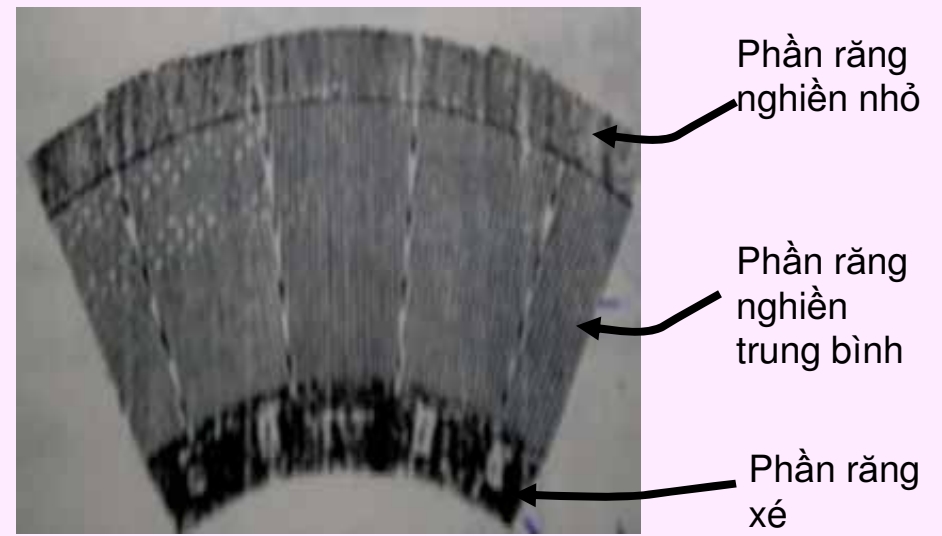
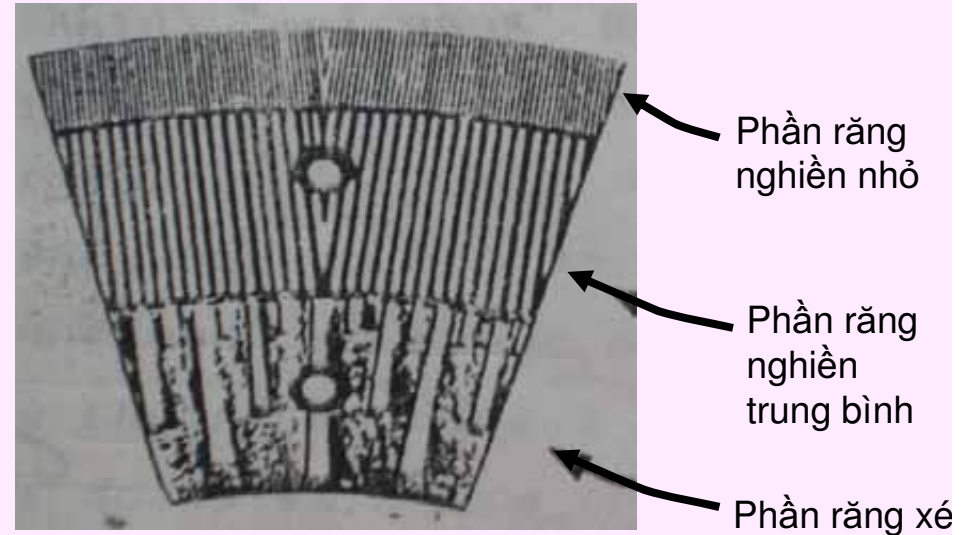
+Vùng xé gồm các thanh răng phá dày, xé mảnh, tạo lực ly tâm di chuyển và sắp xếp mảnh gỗ

+Vùng nghiền gồm các thanh và rãnh hẹp dần

Phiến đĩa giai đoạn hai

+Răng xé ngắn hơn, sắp xếp mảnh và tạo lực ly tâm

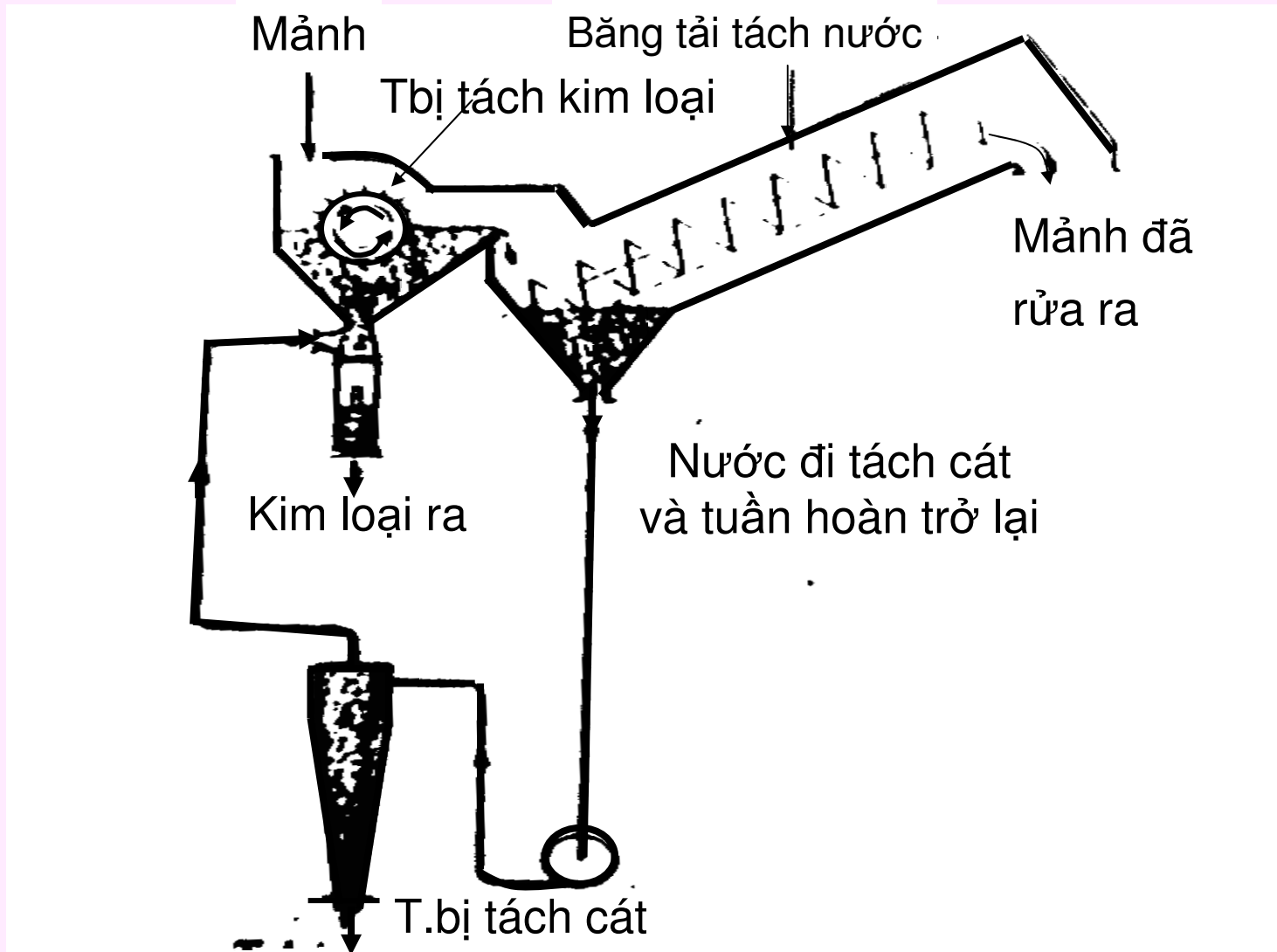
+Bề mặt nghiền rộng hơn



Một phần của tấm đĩa nghiền

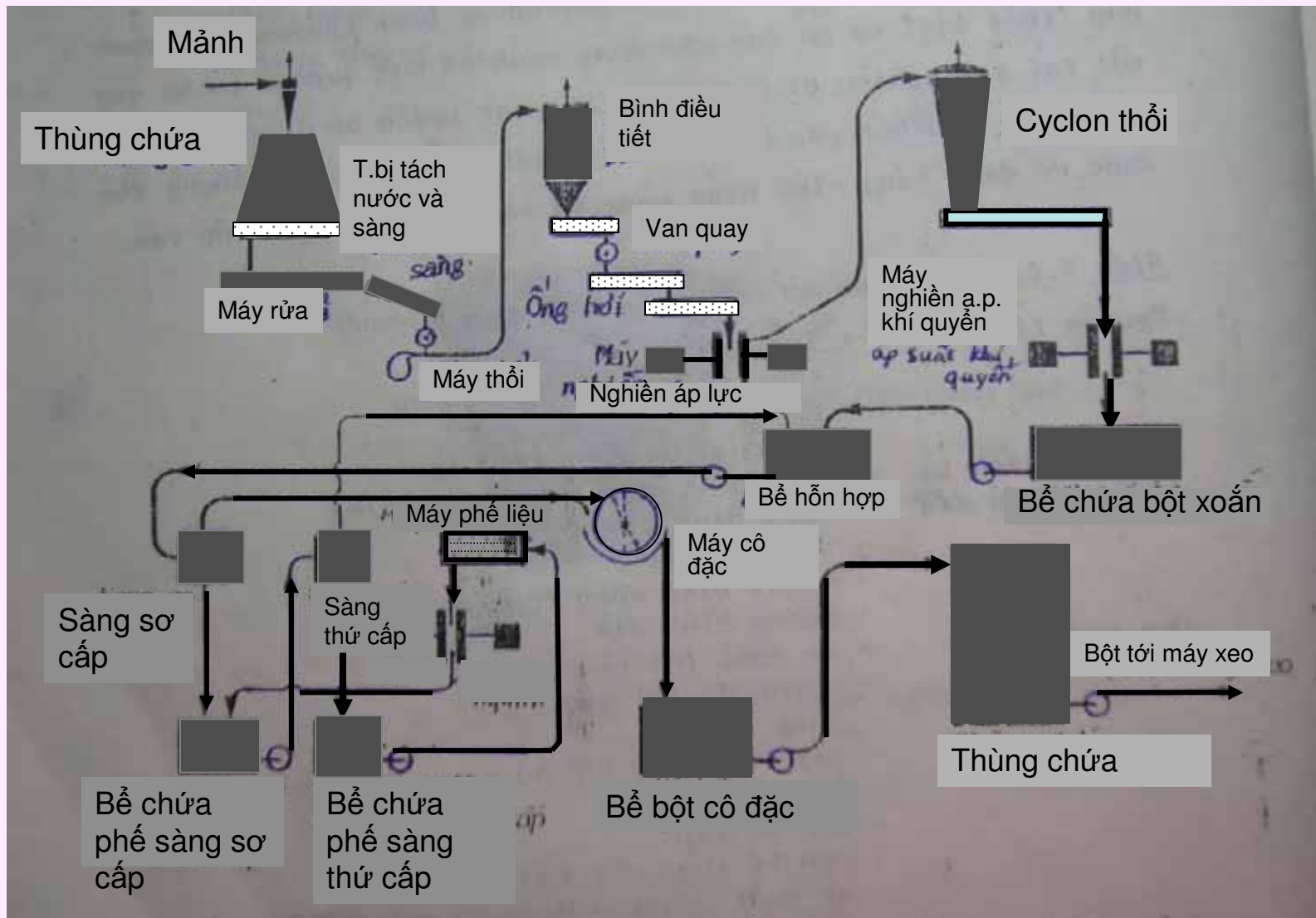
Các yếu tố ảnh hưởng đến nghiền mảnh

Nguyên liệu	<ul style="list-style-type: none">-Loại và chất lượng nguyên liệu-Hàm lượng ẩm trong gỗ
Phiến đĩa	<ul style="list-style-type: none">-Loại vật liệu làm đĩa-Hình dạng-Độ côn-Đường kính đĩa-Ngoại biên kín hay hở
Vận hành	<ul style="list-style-type: none">-Áp suất vào-Nhiệt độ vào-Nồng độ-Độ hở giữa các đĩa-Tốc độ quay của đĩa-Hoá chất thêm vào



Hệ thống rửa mảnh Defibrator

3.2.3. SẢN XUẤT BỘT NHIỆT CƠ



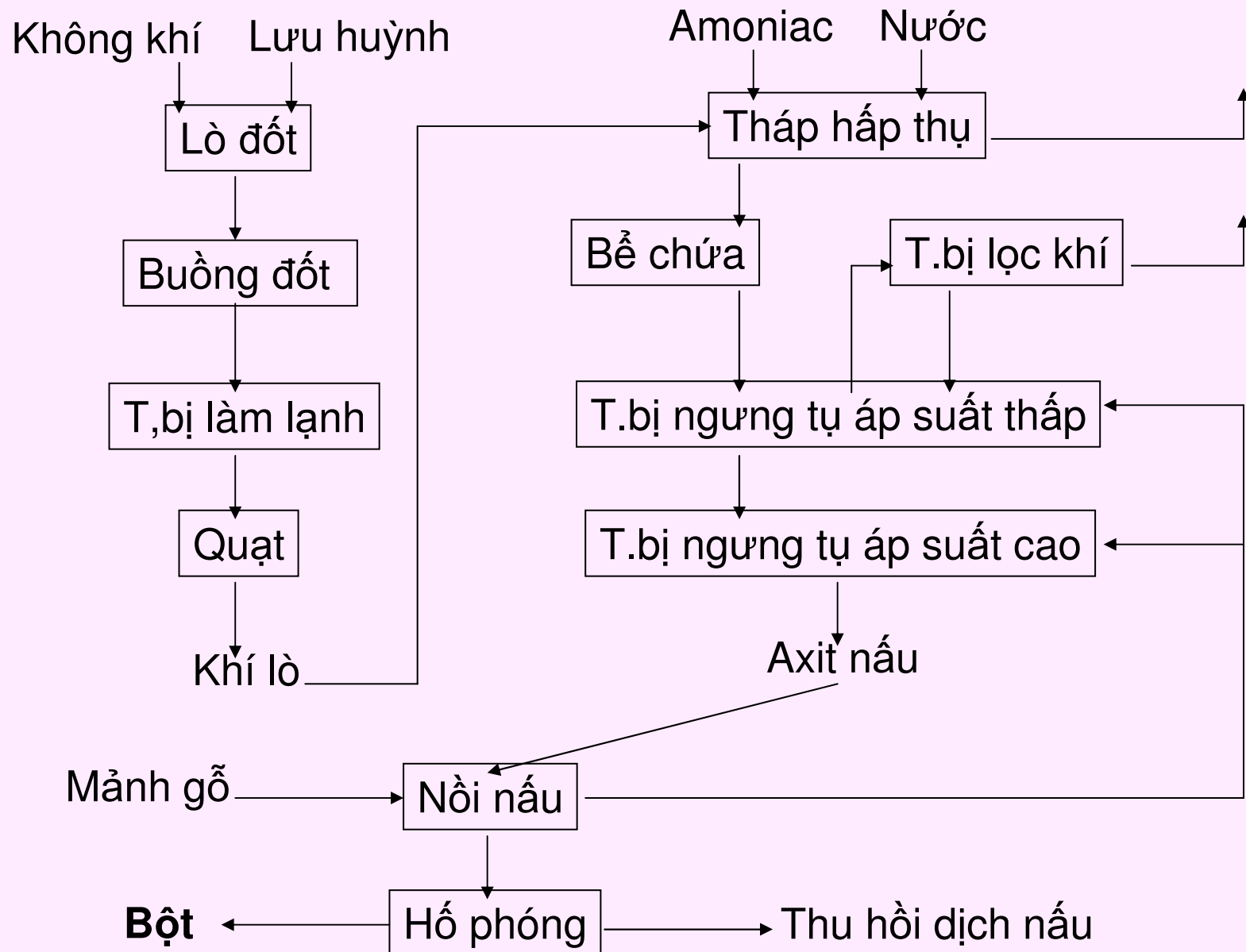
Sơ đồ dây chuyền công nghệ bột nhiệt cơ

3.3. SẢN XUẤT BỘT SUNFIT

*Tóm tắt lịch sử phát triển:

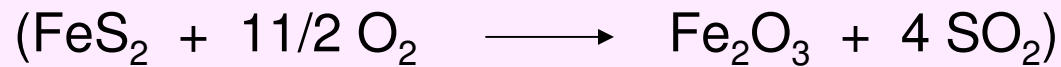
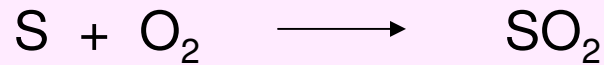
- Năm 1857 Khám phá ra phương pháp sx
- Năm 1867 ông Benjamin Tilghman được cấp bằng sáng chế Mỹ
- Năm 1874 bột sunfit thương phẩm đầu tiên được sx ở Thụy Điển
- Năm 1890 PP sx bột sunfit canxi axit quan trọng nhất
- Năm 1930 công nghệ Kraft chiếm ưu thế
- Năm 1950 một số cải tiến về thiết bị và vận hành
- Đến nay, những nghiên cứu tập trung vào: việc thu hồi hoá chất, xử lý môi trường

Công nghệ nấu sunfit với bazo amoniac



Mô tả công nghệ nấu

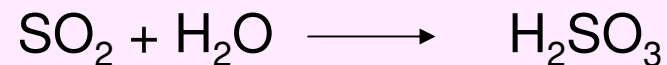
*Điều chế SO₂: đốt chảy lưu huỳnh (hoặc FeS₂) trong không khí



+Phản ứng tỏa nhiệt được duy trì ở nhiệt độ trên 1100°C

+Khống chế lượng oxy dư trong không khí chứa (10% O₂ dư)

*Hấp thụ SO₂ trong dung dịch bazo kiềm



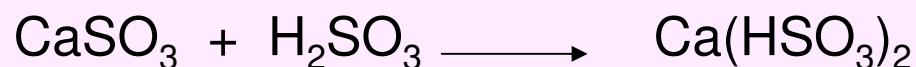
**Phản ứng trùng ngưng lignin xảy ra mạnh nếu dùng một mình H₂SO₃*

*Các bazo có tác dụng như là dung dịch đệm làm ngăn chặn phản ứng trùng ngưng lignin:

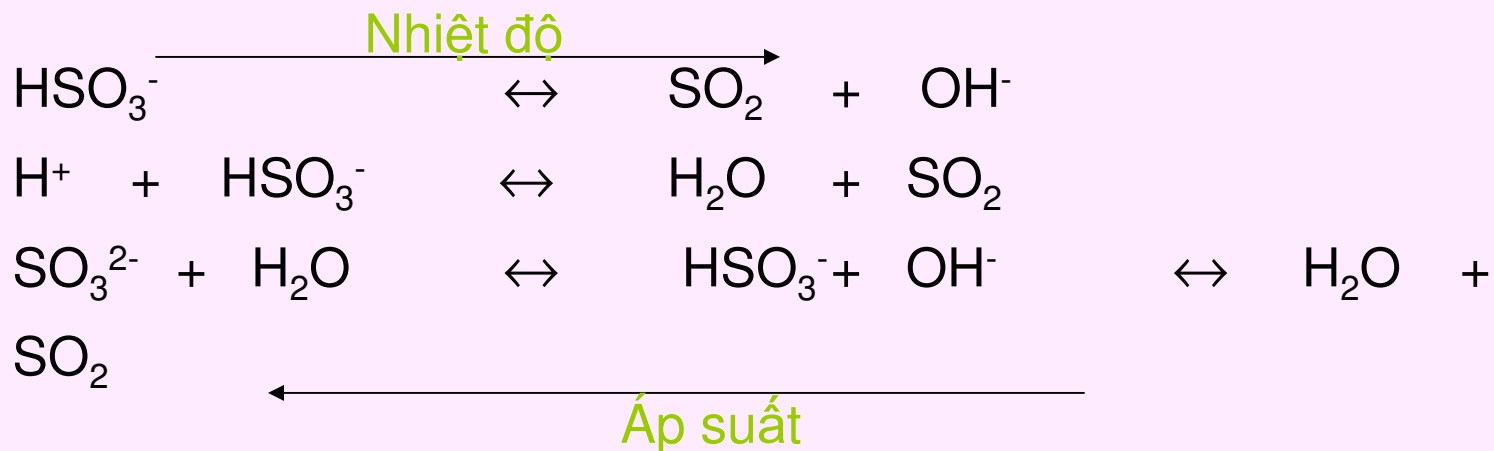
+Tạo bisunfit canxi từ đá vôi



Qua 2 phản ứng trung gian:

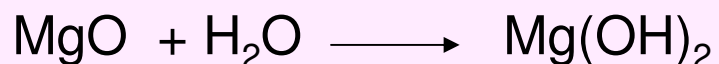


Dịch nấu sunfit là: hỗn hợp của SO_2 tự do và SO_2 liên kết ở dạng ion bisunfit (HSO_3^-)



-Hấp thụ SO_2 bằng bazo tan: NH_4OH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ hoặc Na_2CO_3

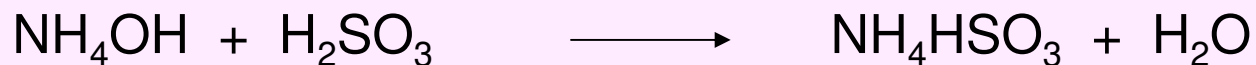
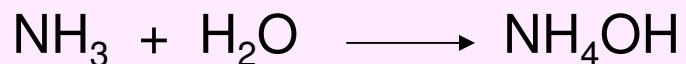
+Tạo bisunfit magie:



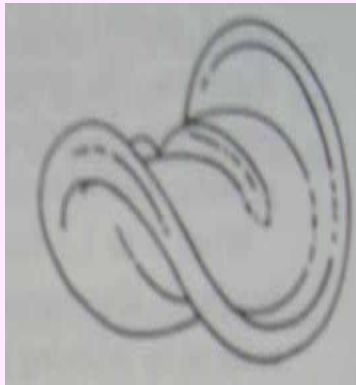
+Tạo bisunfit natri:



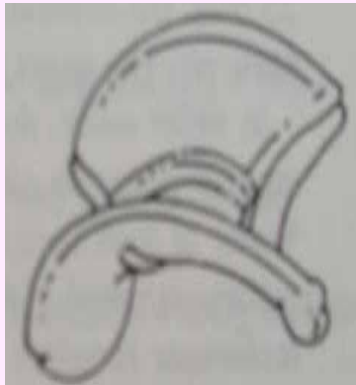
+Tạo bisunfit amoni:



+Các loại vật liệu đệm trợ để tăng diện tích tiếp xúc trong tháp hấp thụ



Berl saddle



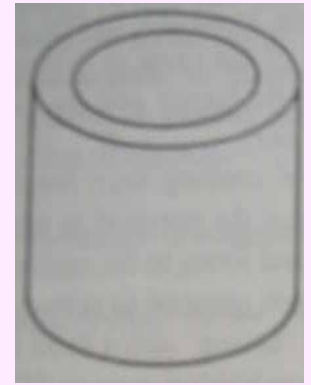
Intalox saddle



Tellerette



Pall ring



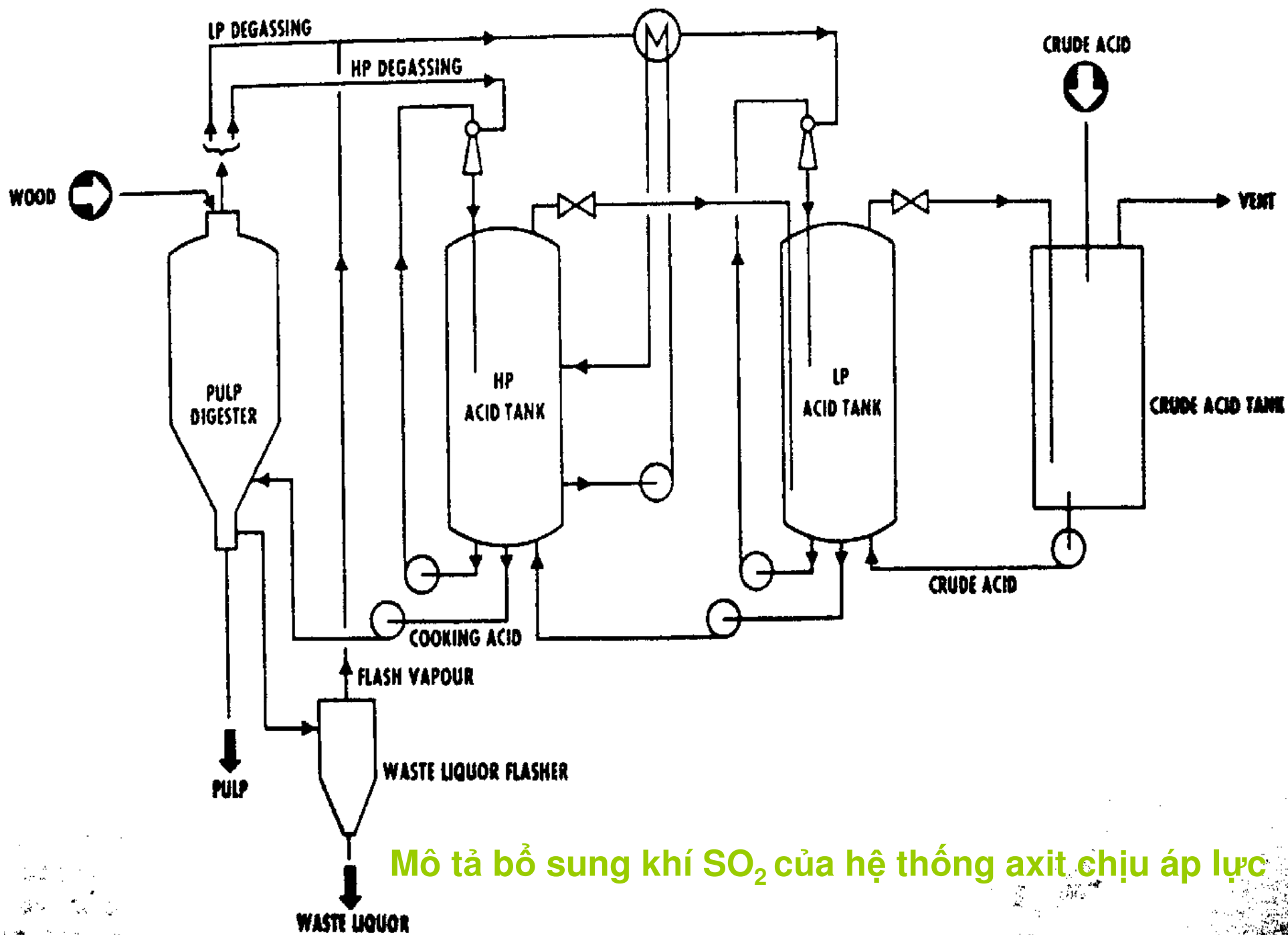
Raschig ring

*Bổ sung SO₂

-Axit nấu bao gồm axit thô bổ sung SO₂ hạ áp từ các nồi nấu tại các thiết bị ngưng tụ áp suất cao và thiết bị ngưng tụ áp suất thấp

Nồng độ axit trước và sau khi bổ sung SO₂ (theo % khối lượng)

	Axit thô	Axit nấu
Tổng SO ₂	4-4,2	6,0-8,0
SO ₂ tự do	2,8-2,5	5,0-6,8
SO ₂ kết hợp	1,2-1,7	1,0-1,2



Mô tả bổ sung khí SO₂ của hệ thống axit chịu áp lực

*Nấu bột

- Nồi nấu chịu áp lực, bằng thép hoặc thép không rỉ với lớp phủ bền axit
- Nồi nấu được nạp đầy mảnh, đập nắp, cho axit đủ nóng từ thiết bị ngưng tụ áp suất cao vào, gia nhiệt, tuần hoàn cưỡng bức dịch nấu qua 1 thiết bị trao đổi nhiệt
- Nồi được tăng áp đến mức độ yêu cầu
- Khi nhiệt độ và áp suất tăng, mảnh hấp thụ nhanh axit nóng
- Phản ứng xảy ra ở:
 - + Nhiệt độ trên : 110°C
 - + Nhiệt độ cực đại: 130-140°C
 - + Thời gian: 6-8 giờ
- Khống chế điều kiện nấu dựa vào mức độ tách lignin

-Điểm dừng nấu của từng mẻ khác nhau:

+Dựa vào màu của dịch nấu

+Kiểm tra định kỳ SO_2 dư

+Khi thời gian nấu còn lại 1-1h30 thì gia nhiệt không liên tục

+ Khi áp suất giảm xuống còn khoảng 20-25 Psi thì lượng chất ở nồi

nấu được phóng vào hố phóng, khí được đưa đi làm sạch để thu hồi

+Bột được tách khỏi dịch nấu, rửa, tẩy...

-Các phản ứng hoá học chủ yếu xảy ra trong quá trình nấu bột:

- + Axit sunfuaro tự do kết hợp với lignin để tạo lignosulfonic acid không tan
- + Với sự có mặt của bazo, muối lignosulfonic được tạo thành, dễ hoà tan hơn
- + Lignin sulfonat hoá bị tách thành thành những đoạn phân tử nhỏ hơn
- + Hemicenlulo bị thuỷ phân thành đường hoà tan

Các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ nấu bột sunfit

	Tốc độ thấp	Tốc độ cao
pH	Cao	Thấp
Nồng độ SO ₂	Thấp	Cao
Nhiệt độ	Thấp	Cao
Bazo	Ca → Na →	Mg → NH ₄

*Các yếu tố ảnh hưởng đến nấu sunfit

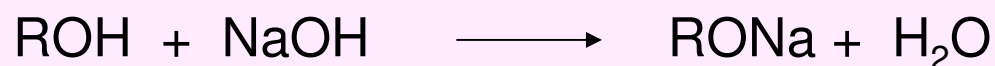
Nguyên liệu	<ul style="list-style-type: none">-Loại và chất lượng nguyên liệu-Hàm lượng ẩm trong mảnh
Axit nấu	<ul style="list-style-type: none">- Loại bazo-Tỷ số SO_2 tự do/SO_2 liên kết
Khống chế nấu	<ul style="list-style-type: none">-Mức dùng hoá chất ($\% \text{SO}_2$/gỗ)-Tỷ lệ dịch/gỗ-Áp suất vào-Nồng độ-Chu kỳ nhiệt độ-Thời gian nấu
Các thông số kiểm tra	<ul style="list-style-type: none">-Mức độ tách lignin-Màu dịch nấu-Mức giảm độ trùng ngưng-SO_2 thừa

3.4. SẢN XUẤT BỘT KRAFT

3.4.1. Công nghệ bột sử dụng xút

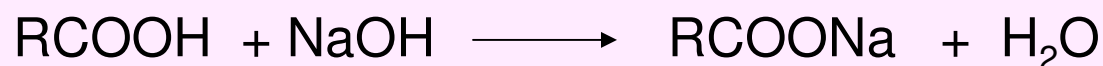
-Các loại kiềm: NaOH, Ca(OH)₂, KOH,...lựa chọn phụ thuộc hoạt tính, tính kinh tế,...

-Phản ứng:



(Lignin)

(Lignin kiềm)



*Nấu:

-Để loại Lignin triệt để, phải ngâm dịch kiềm để quá trình thẩm thấu vào nguyên liệu tốt hơn

-Nguyên lý: Chất lỏng chảy từ nơi cao đến nơi thấp, áp suất cao đến áp suất thấp

+Dịch nấu khuếch tán từ nơi có nồng độ kiềm cao đến thấp

+Tạo áp suất chênh lệch giữa bên ngoài và bên trong mảnh nguyên

liệu, áp suất lớn thì tốc độ thẩm thấu mạnh

-Nấu dưới áp suất

-Nguyên liệu phải có hàm ẩm xác định

***Công nghệ bột sử dụng xút**

-Nồng độ xút: quá cao sẽ gây tổn hại holoxenlulo

-Nhiệt độ:

+Cao: hoà tan Lignin cao, nhưng thuỷ phân Holoxenlulo càng cao

+Thấp: phản ứng chậm, thời gian kéo dài, loại lignin kém triệt để, nhưng ít tổn hại xenlulo

***Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ hoà tan và thuỷ phân xenlulo**

Nhiệt độ (°C)	Tỉ số tốc độ p. ứ hoà tan lignin/xenlulo
160	12,8
170	8,7
220	1

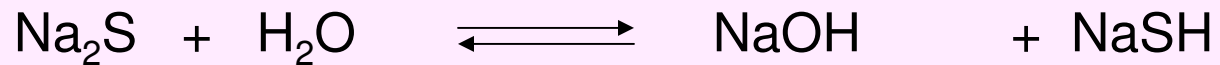
3.4.2. Công nghệ Kraft (sulfat)

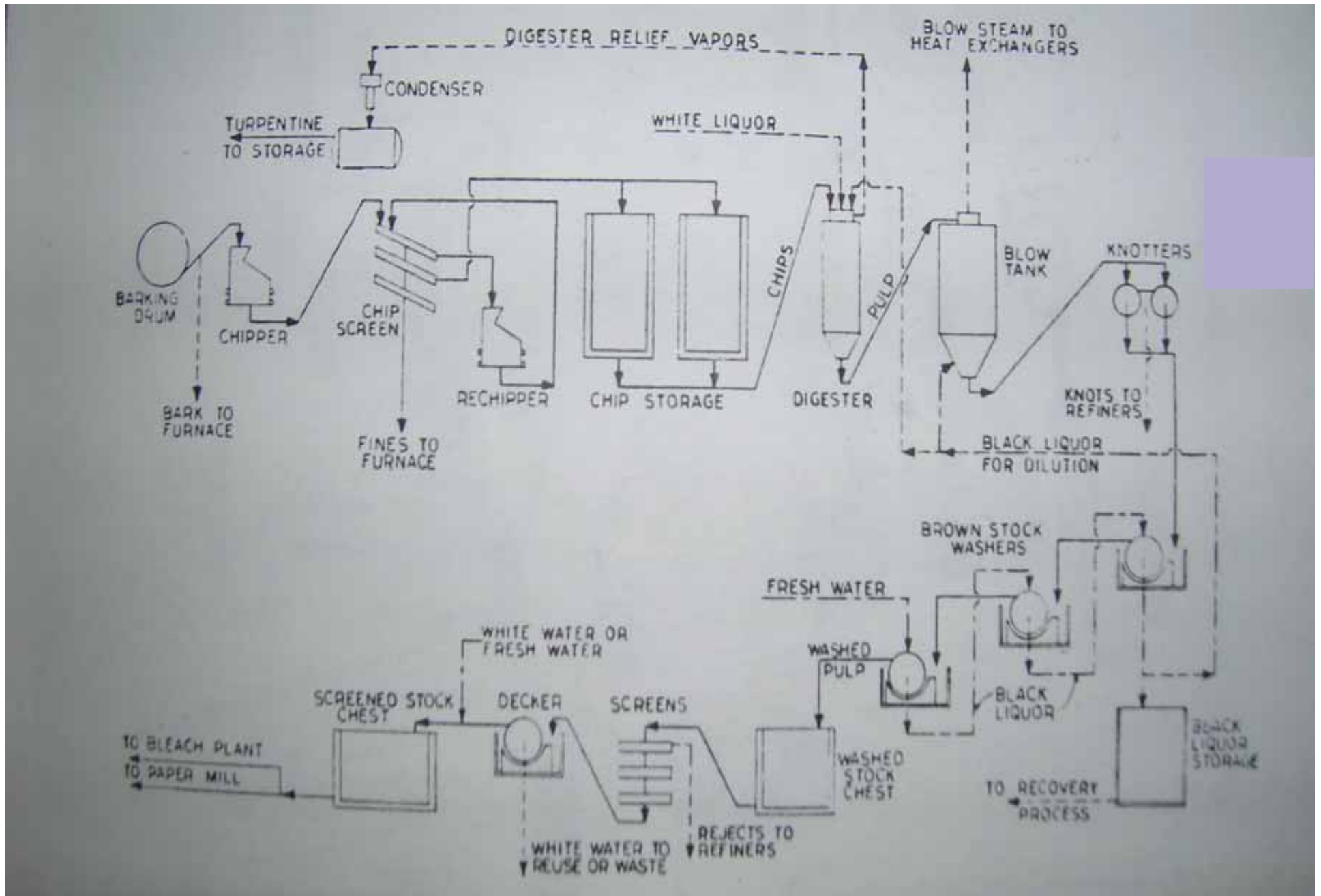
Dịch nấu là: dung dịch (NaOH + Na₂S):

+Tốc độ khử lignin nhanh hơn

+Bột chứa ít lignin hơn (tạo –SNa)

+Phản ứng đa tụ lignin ít hơn





Sơ đồ nhà máy bột sulfat tiêu biểu

*Quy trình:

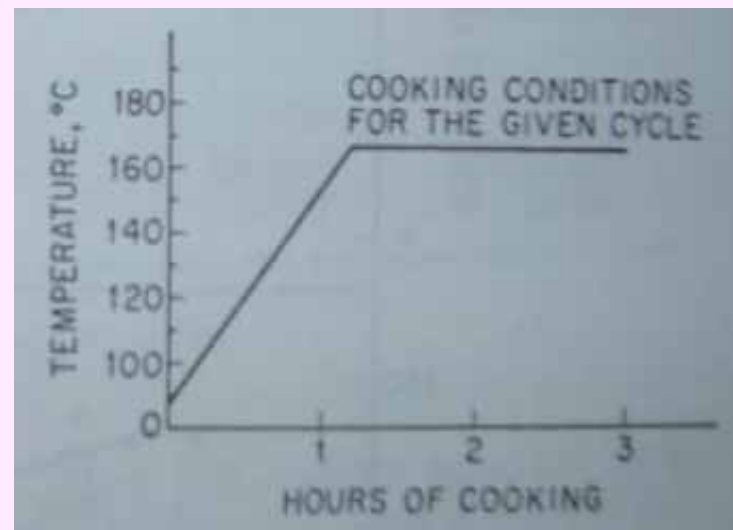
1. Bóc vỏ, cắt mảnh và sàng

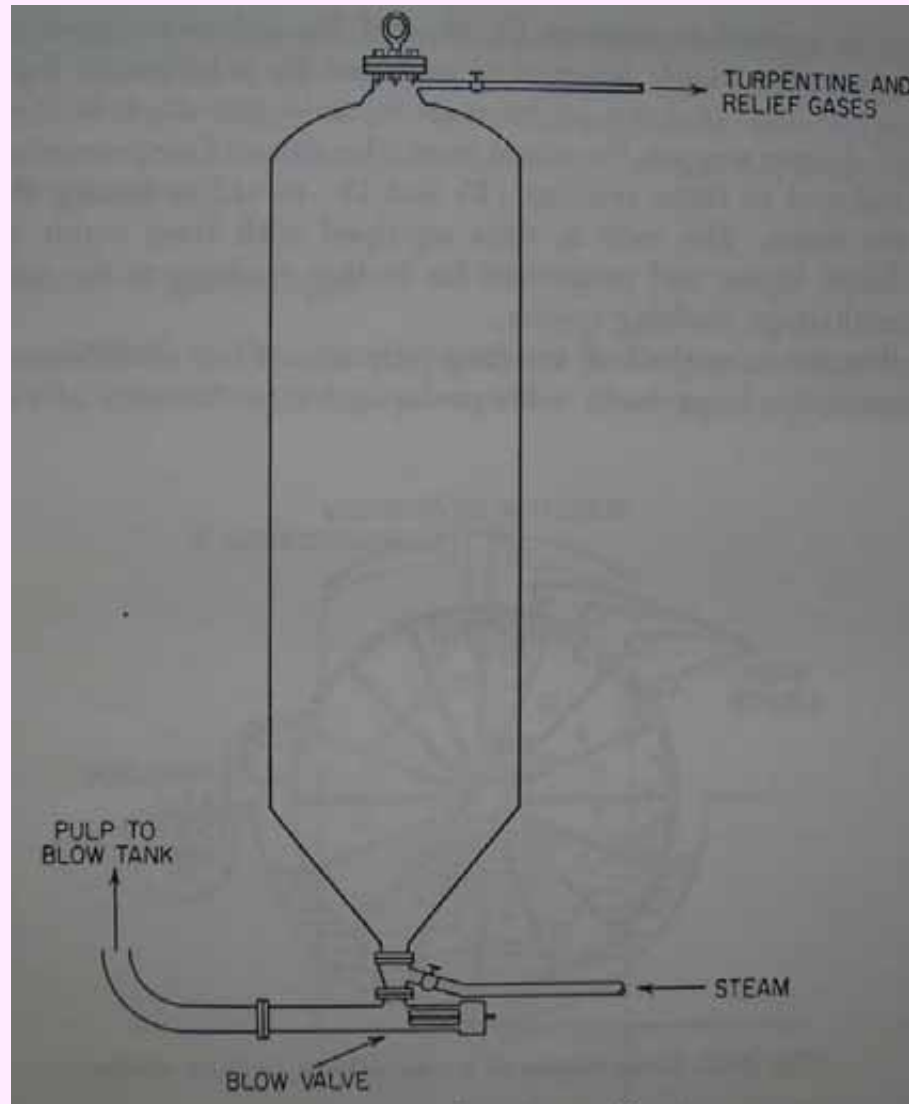
2. Nấu:

- Tỷ lệ mảnh/dịch nấu phù hợp
- Nồng độ dịch nấu
- Hàm ẩm của mảnh
- Điều chỉnh quá trình nấu (nhiệt độ, áp suất)
 - Thời gian nấu: 2-4h
 - Áp suất nấu: 100-110 psi, hạ đến 60 psi trước khi xả
 - Turpentin và các chất bay hơi được bay hơi

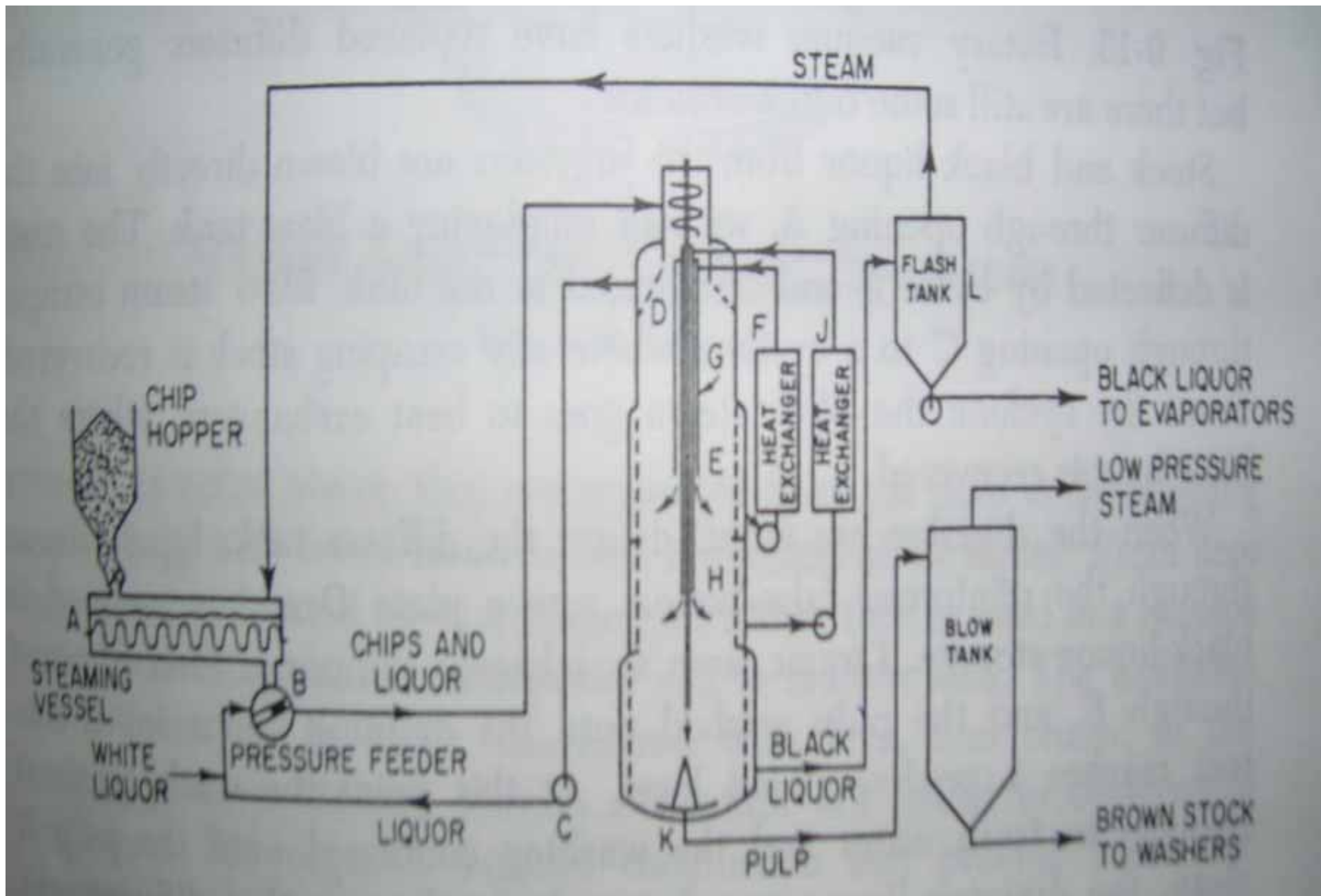
3. Xả bột vào hố phóng, dịch đen được đưa đi thu hồi hoá chất

4. Rửa bột, sàng, tẩy trắng và đưa đến máy xeo





Thiết bị nấu bột gián đoạn



Thiết bị nấu bột liên tục

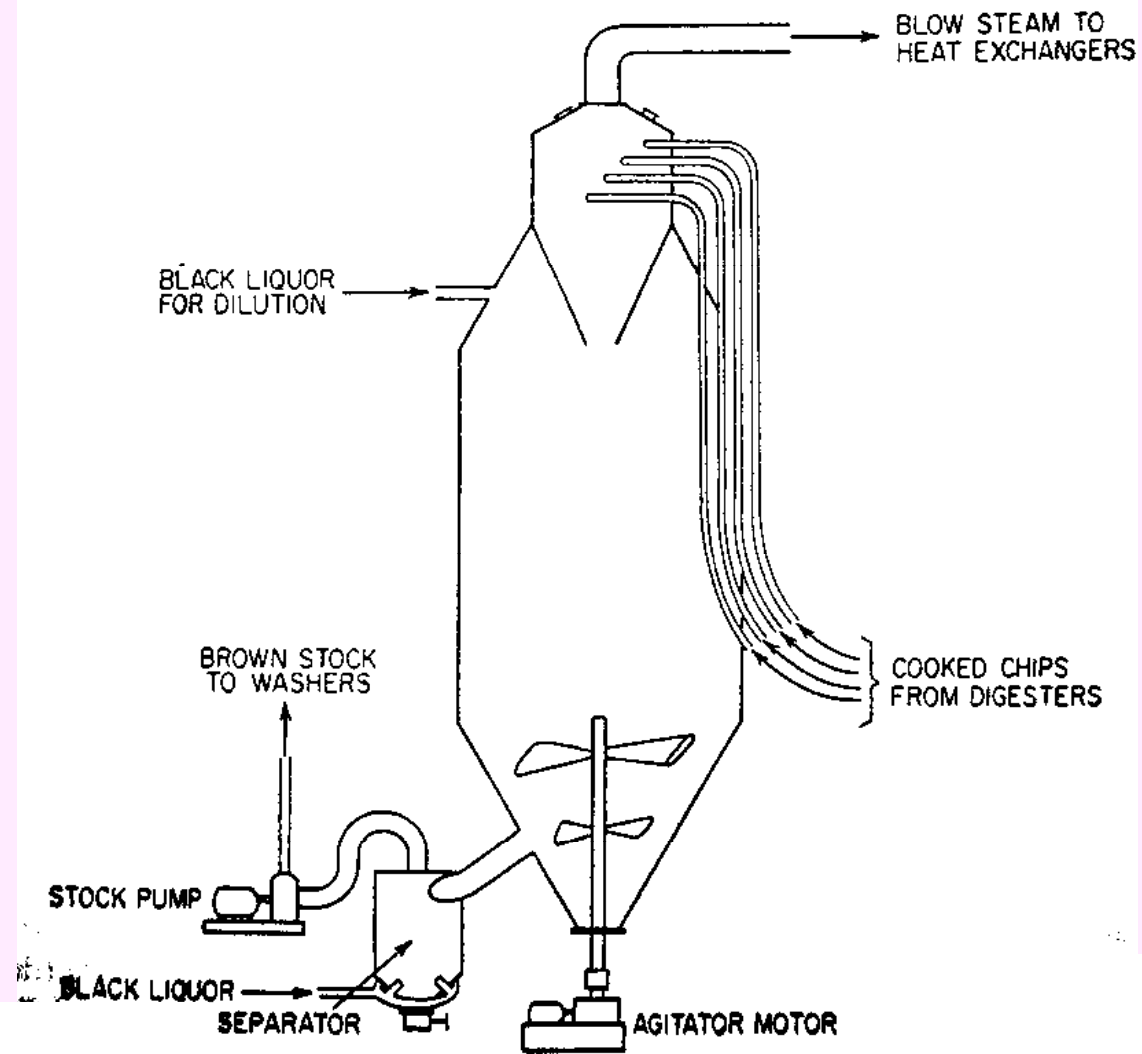
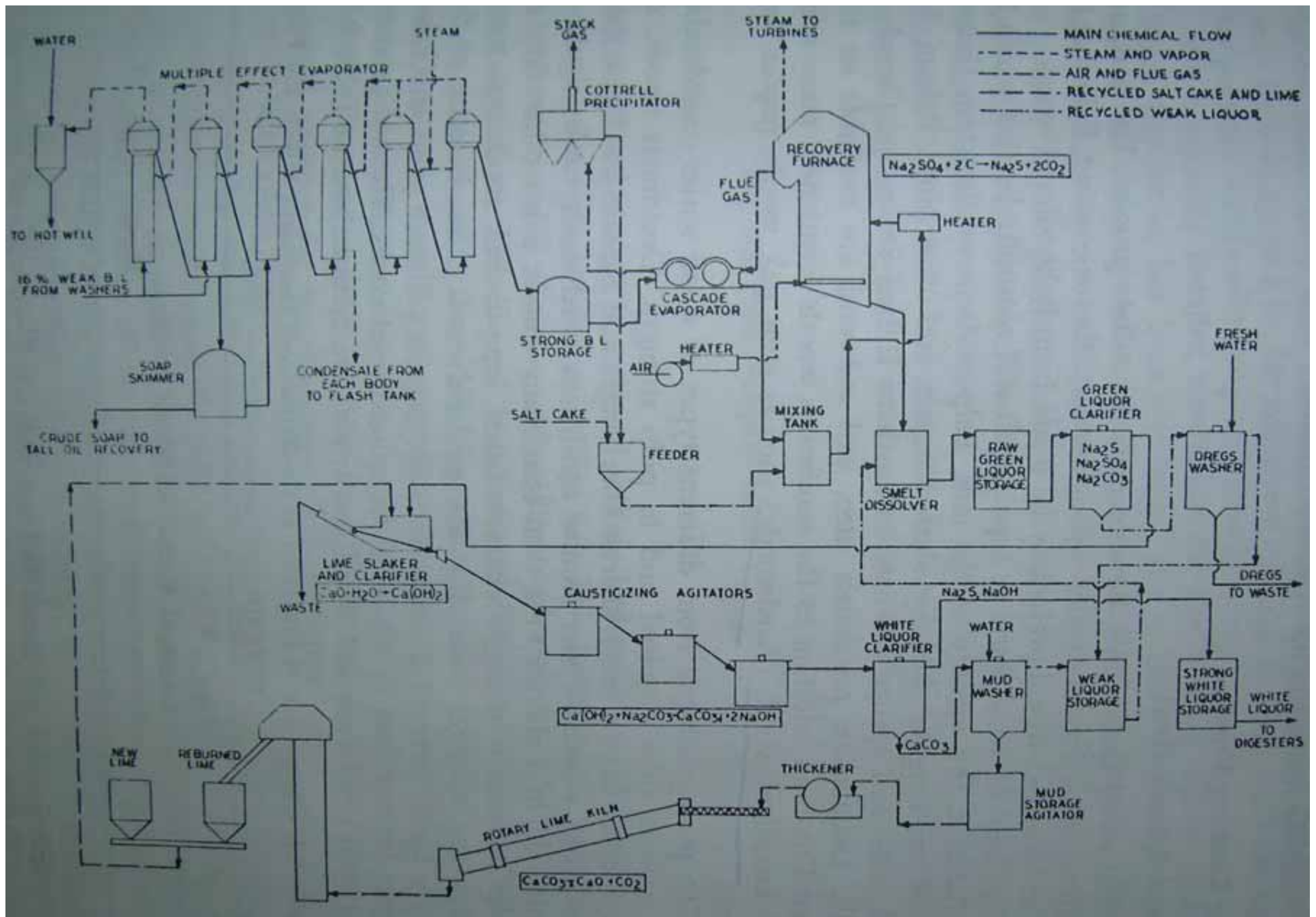


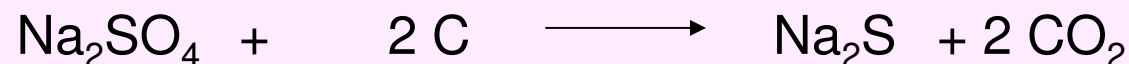
Fig. 9-11. Blow tank.



Sơ đồ thu hồi và kiềm hoá dịch nấu

Quy trình thu hồi hoá chất từ dịch nấu:

1. Cô đặc dịch đen loãng từ máy rửa được bằng thiết bị chưng bốc (Multiple-effect vaporator) (16% \longrightarrow 50% hàm lượng rắn) và xà phòng được tách ra
2. Cô đặc trên thiết bị chưng bốc tiếp xúc trực tiếp (60% hàm lượng rắn)
3. Đốt dịch đặc trong lò thu hồi
 - Lignin bị đốt cháy
 - Hoá chất nấu bị chảy
 - Natri sulfat được thêm vào phản ứng với Cacbon tạo sulfua natri

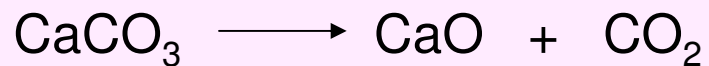


4. Chất nóng chảy được hoà tan tạo dịch xanh gồm: Na_2S , Na_2SO_4 , Na_2CO_3

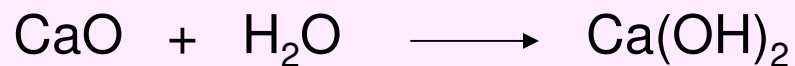
5. Xút hoá dịch xanh tạo dịch trắng:



6. Nung canxi cacbonat



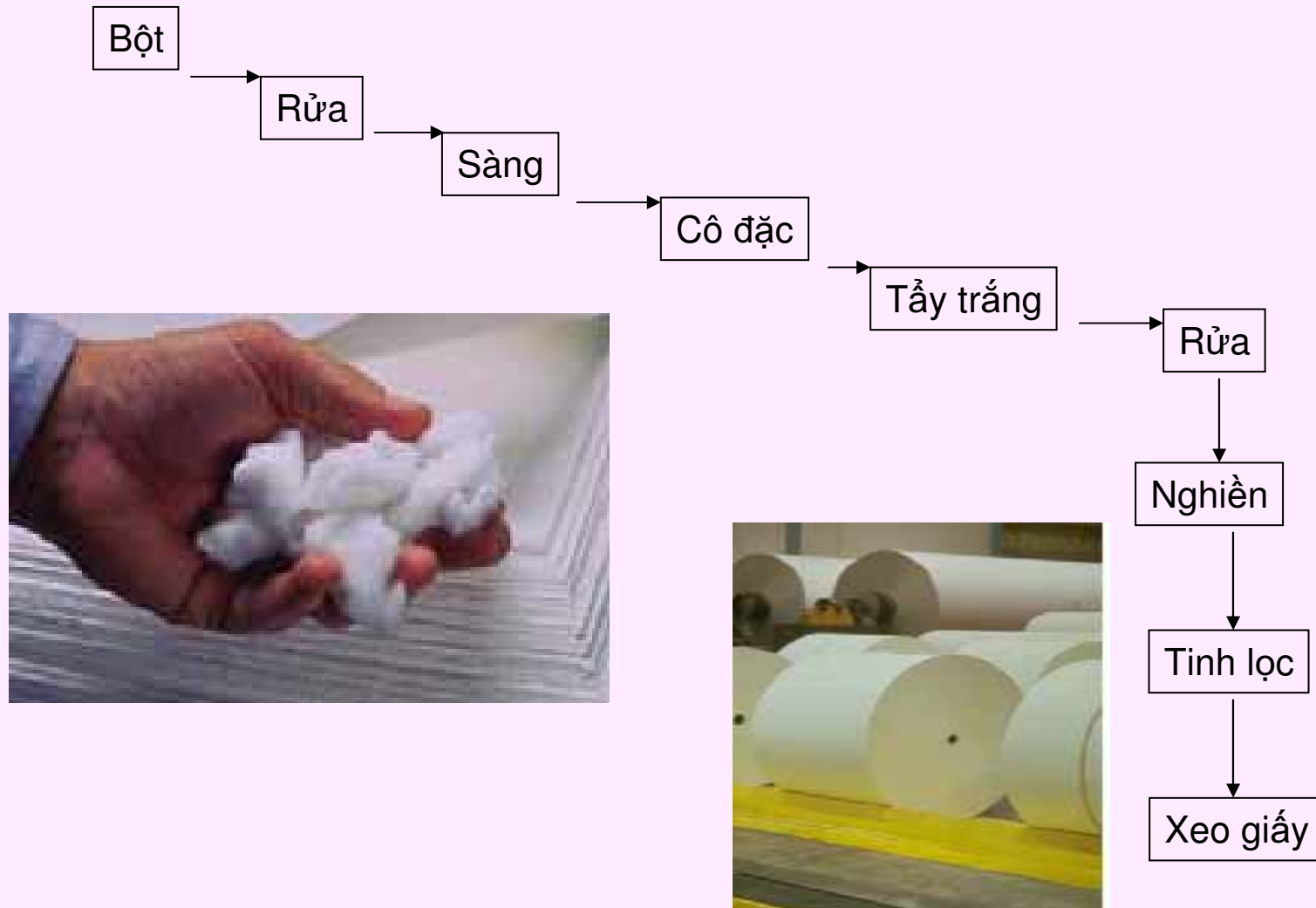
7. Tôi vôi

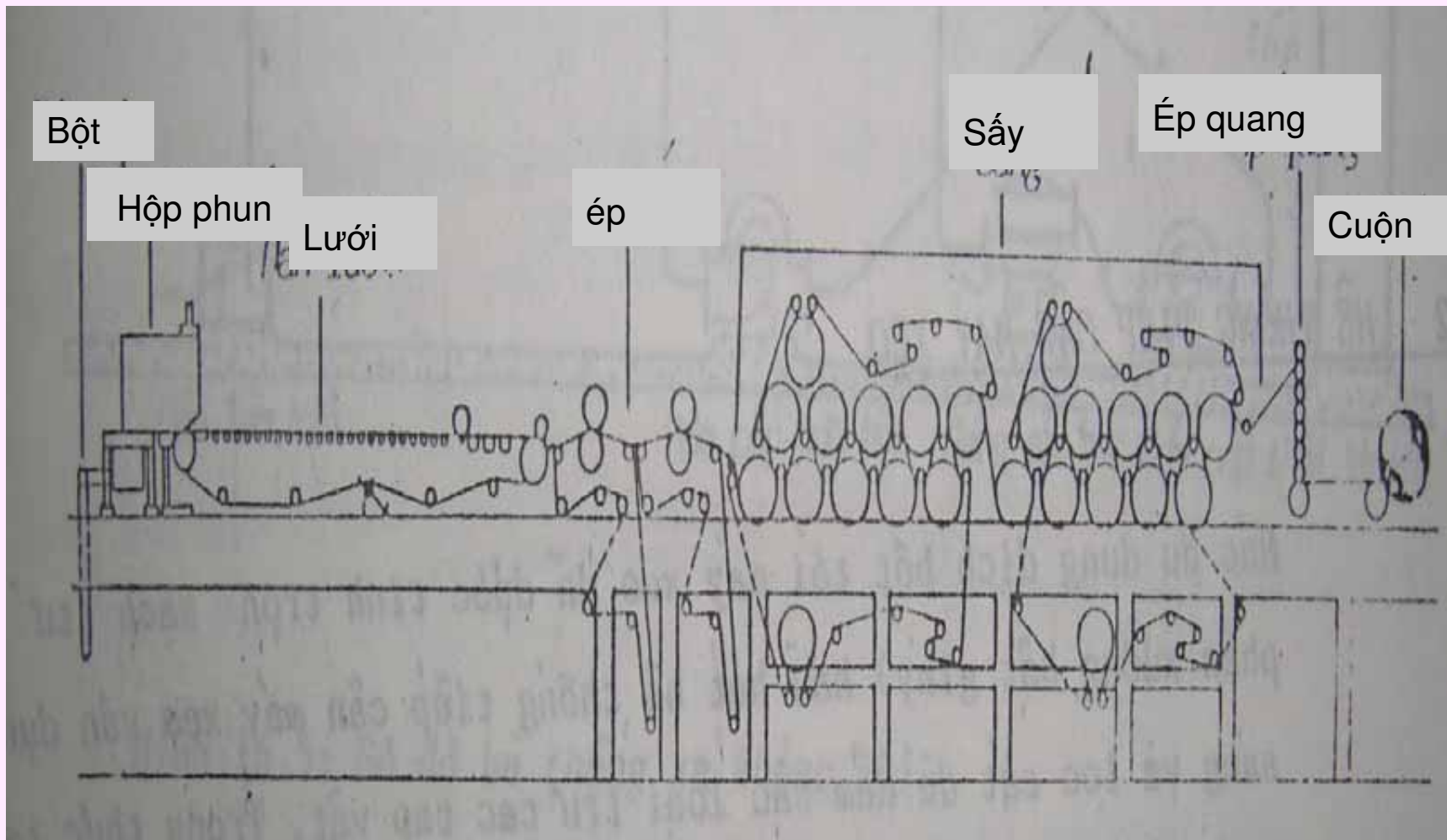


8. Hydroxyt natri được đưa về nồi nấu cùng với sulfua natri (dịch trắng)

Chương 4: SẢN XUẤT GIẤY

4.1. Sơ đồ sản xuất giấy từ bột





Máy xeo lưới

4.2. TẮY BỘT

-Bột không tẩy có độ trắng thay đổi trong giới hạn rộng

-Có 2 phương pháp tẩy được dùng:

+Tẩy thực (true bleaching)

+Tẩy chọn lọc (brightening)

*Phương pháp tẩy

-Clo hoá (C)

-Trích ly kiềm (E)

-Hypoclorit (H)

-Clodioxit (D)

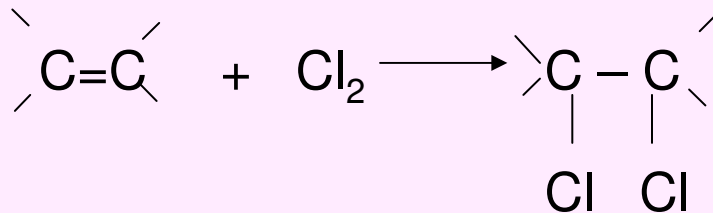
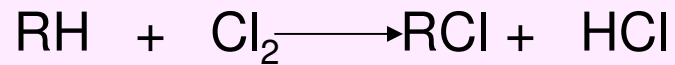
-Peoxyt (P)

-Oxy (O)

-Dc hoặc Cd

-Giai đoạn clo hoá và trích ly kiềm thường đi kèm với nhau:

+Clo hoá tạo hợp chất lignin clo hoá



+Hợp chất lignin clo hoá bị hoà tan ở giai đoạn trích ly kiềm

-Nồng độ: 12-15%

-Nhiệt độ: 60-80°C

-Thời gian : khoảng 2h