



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ**

(11)



2-0003193

(51) **C09D 5/16**
2020.01

(13) **Y**

(21) 2-2021-00435

(22) 20/10/2021

(45) 25/07/2023 424

(43) 27/12/2021 405

(73) Viện Kỹ thuật Nhiệt đới - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VN)
Nhà A13, Số 18, Đường Hoàng Quốc Việt, Quận Cầu Giấy, Hà Nội

(72) Đỗ Minh Thành (VN); Trần Đại Lâm (VN); Trịnh Văn Thành (VN); Mạc Văn Phúc
(VN); Nguyễn Anh Hiệp (VN); Đào Phi Hùng (VN); Trần Hữu Trung (VN); Đỗ
Đăng Xuân (VN).

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT SƠN CHỐNG HÀ TRÊN CƠ SỞ ĐỒNG (I) OXIT DẠNG
NANO KẾT HỢP VỚI DẠNG MICRO VÀ 4,5-DICLORO-2-N-OCTYL-4-
ISOTHIAZOLIN-3-ONE TRONG XYLEN (SEANINE 211) VÀ SƠN CHỐNG HÀ THU
ĐƯỢC BẰNG PHƯƠNG PHÁP NÀY

(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến phương pháp sản xuất sơn chống hà trên cơ sở kết hợp
giữa Cu_2O dạng nano và micro và dung dịch 30% của 4,5-dicloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-
3-one trong xylene (Seanine 211) và sơn chống hà thu được từ phương pháp này. Sơn chống
hà theo giải pháp hữu ích có hiệu quả chống hà vượt trội đồng thời làm giảm lượng độc tố
phát thải ra môi trường, rất hữu dụng trong ngành hàng hải.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích đề cập đến lĩnh vực chống hà trên biển, cụ thể là phương pháp sản xuất sơn chống hà trên cơ sở đồng (i) oxit (Cu_2O) dạng nano kết hợp với dạng micro và 4,5-dicloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one trong xylen (Seanine 211) và sơn chống hà thu được bằng phương pháp này.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Hà hay hà biển (barnacles): là một loại động vật chân khớp đặc biệt (do chân đã tiêu biến), sống bám trên các vách đá, thân tàu... không di chuyển trong suốt cuộc đời gây nhiều tác hại với ngành hàng hải. Đáy tàu có thể bị bao phủ nhanh chóng bởi hà với tốc độ lớn (có thể lên đến 150 kg/m^2 trong 6 tháng). Như vậy, một tàu vận tải lớn có diện tích ngập nước là 40.000 m^2 thì trọng lượng sẽ tăng thêm 6.000 tấn, gây ra rất nhiều thiệt hại về kinh tế và bất lợi đối với môi trường như làm tăng trọng lượng và giảm tốc độ tiềm năng và giảm tính cơ động, sự ăn mòn thân tàu tăng lên vì bề mặt lớp phủ bảo vệ bị hư hỏng do quá trình trao đổi chất và các quá trình sinh học khác, làm giảm giá trị của lớp vỏ tàu do ăn mòn, bạc màu...

Đã có nhiều nỗ lực của các nhà khoa học trong nghiên cứu ngăn ngừa sự bám của hà lên thành tàu bằng cách phủ lên một lớp màng có chứa các hoạt chất hoá học có độc tính, có khả năng ức chế, ngăn cản sự hình thành lớp màng vi sinh vật. Phương pháp chủ yếu là sử dụng các hợp chất có độc tính để chế tạo màng sơn chống sự bám dính của hà lên vỏ tàu. Các loại sơn chống hà thương mại phổ biến hiện nay thường bao gồm 2 lớp chính: lớp sơn lót và lớp sơn phủ

có tác dụng chống hà. Trong đó, sơn lót cũng là một hợp phần có vai trò quan trọng. Sơn lót có khả năng chống gỉ, khô nhanh, và được coi là lớp trung gian cho hệ sơn chống hà. Lớp phủ hiện nay sử dụng chủ yếu dựa trên cơ chế copolyme tự bào mòn sử dụng Cu_2O làm độc tố chính. Tuy nhiên Cu_2O sử dụng nhiều sẽ độc và tác động không tốt đối với môi trường biển. Các nhà khoa học cũng đã nỗ lực tìm kiếm các hệ sơn trên cơ sở các chất thân thiện với môi trường. Lê Thị Thu Hà và cộng sự với công trình “Nghiên cứu công nghệ chế tạo sơn chống hà trên cơ sở dầu vỏ hạt điều nhằm thay thế hàng nhập khẩu” Đề tài nghiên cứu khoa học kỹ thuật cấp Bộ Công Thương đã nghiên cứu chế tạo sơn chống hà trên cơ sở dầu vỏ hạt điều epoxy hóa sử dụng chất độc chống hà là Cu_2O . Chất tạo màng được sử dụng có chứa thành phần là dầu vỏ hạt điều, là nguồn nguyên liệu có nguồn gốc tự nhiên nên sản phẩm thân thiện với môi trường. Kết quả cho thấy, màng phủ có tính năng cơ, lý, hóa tốt. Tuy nhiên, kết quả chống hà vẫn chưa được cao. Phan Thế Anh và cộng sự với công trình “Nghiên cứu chế tạo thế hệ sơn mới thân thiện với môi trường có khả năng chống ăn mòn và hà bám trên cơ sở các vật liệu nano dẫn điện”, Đề tài khoa học và công nghệ Đại học Đà Nẵng, đã nghiên cứu chế tạo hệ sơn thân thiện môi trường có khả năng chống ăn mòn và hà bám trên cơ sở các vật liệu nano dẫn điện. Nghiên cứu sử dụng vật liệu nano dẫn điện là polyanilin (PANI) và ống cacbon nano (CNT) trong việc chế tạo màng sơn chống ăn mòn và chống hà. Kết quả nghiên cứu cho thấy các màng sơn có chứa PANI thể hiện hiệu quả chống ăn mòn tốt hơn màng sơn không chứa thành phần này, và có hiệu quả bảo vệ môi trường, tuy nhiên, hiệu quả chống hà không cao và lại chỉ đạt được trong khoảng thời gian ngắn (khoảng 4 tháng).

Thực tế cho thấy các hợp chất hữu cơ này có hoạt tính chống hà kém hơn các hợp chất cơ thiếc hay các hợp chất của đồng. Do các hợp chất cơ thiếc bị cấm sử dụng nên Cu_2O vẫn là lựa chọn hàng đầu của các nhà sản xuất hiện nay. Tuy nhiên, ảnh hưởng của Cu_2O tới sinh vật biển cũng như con người còn nhiều tranh cãi. Vì vậy, giảm hàm lượng Cu_2O trong sơn chống hà mà chất lượng sơn không

giảm là bài toán đặt ra với các nhà khoa học và nhà sản xuất. Hiện tại, lượng Cu_2O có trong sơn chống hà thương mại khá cao, khoảng từ 40-70% hàm lượng Cu_2O kích thước micro.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Mục đích của giải pháp hữu ích là giải quyết các vấn đề còn tồn đọng nêu trong phần tình trạng kỹ thuật. Cụ thể là, giải pháp hữu ích đề xuất phương pháp sản xuất sơn chống hà trên cơ sở Cu_2O kết hợp với chất hữu cơ mà vẫn có được hiệu quả chống hà cao và giảm thiểu lượng phát thải Cu_2O rất thấp ra môi trường.

Để đạt được mục đích nêu trên, giải pháp hữu ích đề xuất phương pháp sản xuất sơn chống hà trên cơ sở đồng (i) oxit dạng nano kết hợp với dạng micro và 4,5-dicloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one trong xylen (Seanine 211), từ các thành phần nguyên liệu đầu vào, tính theo % khối lượng, bao gồm:

thành phần A:

bột Cu_2O dạng nano với kích thước 20-50 nm chiếm 3-7%, mà sẽ được phân tán trong xylen và silica khói,

thành phần B:

bột Cu_2O dạng micro với kích thước 10-30 μm chiếm 8-15%,

Seanine 211 chiếm 3-10%,

copolyme acrylat kẽm chiếm 20-30%,

nhựa thông biến tính được hòa tan trong xylen (50% xylen) chiếm 20-30%,

chất kết dính copolyme vinyl chiếm 20-30%,

bột màu chiếm 3-5%, và

các chất phụ gia khác chiếm 5-7%,

phương pháp này bao gồm các bước:

cho bột Cu_2O dạng nano phân tán trong dung môi xylen và phụ gia phân tán silica khói với tỷ lệ khối lượng Cu_2O /xylen/silica khói là 50/30/20 bằng cách khuấy hỗn hợp này bằng máy khuấy tốc độ cao 2500-3000 vòng/phút trong 10 phút, tiếp theo rung siêu âm trong 10 phút, lặp lại quá trình này ba lần, thu được hỗn hợp A; và

trộn hỗn hợp A nêu trên với thành phần B rồi đưa vào máy nghiền bi với tốc độ 60 vòng/phút trong vòng 8 giờ, thu được sơn chống hà.

Ngoài ra, giải pháp hữu ích cũng đề cập đến sơn chống hà thu được từ phương pháp nêu trên.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là các ảnh chụp SEM của màng sơn theo giải pháp hữu ích.

Hình 2 là đồ thị thể hiện độ giảm khối lượng của màng sơn theo giải pháp hữu ích theo thời gian.

Hình 3 là đồ thị thể hiện nồng độ Cu được giải phóng từ màng sơn theo giải pháp hữu ích theo thời gian.

Hình 4 là đồ thị thể hiện tốc độ giải phóng Cu trung bình theo thời gian.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Sau đây, các bước của phương pháp theo giải pháp hữu ích sẽ được mô tả một cách chi tiết hơn.

Phương pháp sản xuất sơn chống hà theo giải pháp hữu ích trên cơ sở đồng (i) oxit dạng nano kết hợp với dạng micro và 4,5-dicloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one trong xylen (Seanine 211), từ các thành phần nguyên liệu đầu vào, tính theo % khối lượng, bao gồm:

thành phần A:

bột Cu_2O dạng nano với kích thước 20-50 nm chiếm 3-7%, mà sẽ được phân tán trong xylen và silica khói,

thành phần B:

bột Cu_2O dạng micro với kích thước 10-30 μm chiếm 8-15%,

Seanine 211 chiếm 3-10%,

copolyme acrylat kẽm chiếm 20-30%,

nhựa thông biến tính được hòa tan trong xylen (50% xylen) chiếm 20-30%,

chất kết dính copolyme vinyl chiếm 20-30%,

bột màu chiếm 3-5%, và

các chất phụ gia khác chiếm 5-7%,

phương pháp này bao gồm các bước:

cho bột Cu_2O dạng nano phân tán trong dung môi xylen và phụ gia phân tán silica khối với tỷ lệ khối lượng Cu_2O /xylen/silica khối là 50/30/20 bằng cách khuấy hỗn hợp này bằng máy khuấy tốc độ cao 2500-3000 vòng/phút trong 10 phút, tiếp theo rung siêu âm trong 10 phút, lặp lại quá trình này ba lần, thu được hỗn hợp A; và

trộn hỗn hợp A nêu trên với thành phần B rồi đưa vào máy nghiền bi với tốc độ 60 vòng/phút trong vòng 8 giờ, thu được sơn chống hà.

Các hóa chất sử dụng trong phương pháp theo giải pháp hữu ích nêu trên là có sẵn trên thị trường.

Đồng (I) oxit được sử dụng khá phổ biến do giá thành hợp lý, thân thiện môi trường. Các hệ sơn sử dụng hợp chất đồng (I) oxit để chống hà trên cơ sở ion đồng nhả từ màng sơn vào nước biển dưới dạng ion Cu^+ không bền, nhanh chóng bị oxi hóa tạo thành Cu^{2+} bền hơn. Phản ứng tạo phức giữa Cu^{2+} và phối tử hữu cơ và vô cơ xảy ra trong một vài micromet trên bề mặt thuyền. Do đó, độc tính cao của đồng trên bề mặt thuyền ngăn ngừa phản ứng sinh học và giảm đáng kể độc tính đồng thông qua các tương tác phối tử trong một vài micromet của bề mặt thuyền, làm giảm tác dụng của nó đối với các sinh vật không phải mục tiêu. Đồng đã được chứng minh có khả năng chống hà khi kết hợp vào sơn ở cả 3 dạng: nano, micro và macro. Trong đó, các tác giả đã nghiên cứu và nhận ra rằng sự kết hợp nano và micro của đồng cho thấy hiệu quả chống hà tốt nhất, các hạt nano kết hợp với các hạt micro có thể dễ dàng kết hợp cùng với các hợp phần hữu cơ hoặc vô cơ khác nhau tạo ra vật liệu có các tính năng như mong muốn, làm kiểm soát tốc độ nhả Cu_2O tốt hơn, điều này sẽ làm tăng tuổi thọ của màng sơn chống hà. Các tác giả giải pháp hữu ích đã nghiên cứu để hạn chế rất lớn việc sử dụng Cu_2O , lượng Cu_2O sử dụng theo giải pháp hữu ích rất ít so với thông thường. Lượng Cu_2O dạng nano nằm trong khoảng 3-7% kết hợp với lượng Cu_2O dạng micro nằm trong khoảng 8-15% được chứng minh là có hiệu quả chống hà tốt, nếu sử dụng các lượng thấp hơn lượng nêu trên, hiệu quả chống hà sẽ không cao, nếu sử

dụng các lượng cao hơn lượng nêu trên, hiệu quả chống hà tăng lên rất ít nhưng tốc độ nhả của Cu_2O vào môi trường biển rất lớn, gây nguy hại cho môi trường biển. Các tác giả giải pháp hữu ích sử dụng kết hợp Cu_2O kích thước nano và micro làm cho hiệu quả chống hà cao do dễ dàng tạo phức với hợp chất hữu cơ dẫn đến làm giảm tổng lượng Cu_2O so với các hệ sơn thương mại hiện nay (các hãng sơn chống hà thương mại thường dùng từ 40 -70% hàm lượng Cu_2O kích thước micro) và tạo ra màng sơn mịn dẫn đến ít bong tróc, cải thiện được cả tính chống hà, chất lượng màng sơn tạo ra. Ngoài ra, việc sử dụng kết hợp hai dạng Cu_2O này cũng làm cho giá thành của sơn rất hợp lý.

Seanine 211 là dung dịch 30% của 4,5-dicloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one trong xylen, không bị biến đổi trong ít nhất hai năm ở nhiệt độ 22-25°C và 6 tháng ở 40°C. Seanine 211 là hoạt chất được sử dụng khá phổ biến trong sơn chống hà hiện nay do đáp ứng được phần lớn các đặc điểm như không chứa kim loại nặng, hiệu quả chống nấm, vi khuẩn, tảo giun, tảo cát... cao, đặc biệt là đặc tính môi trường nên Seanine 211 đã giành được Giải thưởng Thử thách Hóa học Xanh đầu tiên trong hạng mục “Thiết kế các Sản phẩm Hóa học An toàn hơn” do Cơ quan Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ trao tặng. Seanine 211 có hiệu quả chống hà với nhiều loại hà biển, độc tính đối với động vật có vú thấp, độ tan trong nước thấp, không tích tụ sinh học trong chuỗi thức ăn, không tồn lưu trong môi trường, tương thích với nguyên liệu sơn, giá cả/hiệu suất tốt. Các tác giả giải pháp hữu ích đã nhận ra rằng Seanine 211 khi được sử dụng kết hợp với đồng oxit tạo ra phức thì sẽ làm phổ hoạt động chống hà tăng rất rộng và cho hiệu quả chống hà rất cao. Lượng Seanine 211 được sử dụng thích hợp là 3 – 10%. Nếu lượng Seanine 211 nhỏ hơn 3%, hiệu quả chống hà không cao, nếu lượng Seanine 211 lớn hơn 10%, sự kết hợp giữa chất này với Cu_2O không tốt do khó tạo phức, do đó sẽ giảm hiệu quả chống hà.

Copolyme acrylat kẽm, nhựa thông biến tính và copolyme vinyl đóng vai trò chất tạo màng cho sơn. Việc sử dụng kết hợp 3 chất trên trong thành phần chất tạo màng góp phần kiểm soát tốt tốc độ giải phóng Cu_2O ra khỏi màng sơn làm

cho thời gian sử dụng của màng sơn được lâu dài và hiệu quả cao trong suốt thời gian sử dụng. Đặc biệt copolyme acrylat kẽm có vai trò tự bảo mòn trong nước biển, đây là điểm rất quan trọng trong giải pháp này. Màng sơn tự bảo mòn trong nước biển làm tăng khả năng chống hà do quá trình bảo mòn màng sơn, độc tố Cu_2O và Seanine 211 sẽ được giải phóng cùng với phần sơn bị bào mòn; bản thân lớp sơn bị bào mòn cũng làm mất lớp chân bám của vi sinh vật cũng như hà biển. Nhựa thông được biến tính góp phần làm tăng sự tương hợp giữa các thành phần trong sơn, làm cho màng sơn tạo ra mịn, đồng nhất và không bị bong tróc hay rạn nứt kể cả khi dùng trong một thời gian dài.

Các phụ gia khác được sử dụng là tùy thuộc vào yêu cầu của sơn. Việc sử dụng các phụ gia này là thông thường trong lĩnh vực. Theo một phương án thực hiện để làm ví dụ, có thể sử dụng các chất phụ gia để phân tán và chống keo tụ các loại bột được sử dụng trong sơn (ví dụ Afcona 4050), hoặc tăng độ bám dính màng sơn (ví dụ LGAP 8168).

Theo một phương án thực hiện, trong đó lượng Seanine 211 chiếm 5%.

Theo một khía cạnh khác, giải pháp hữu ích đề cập đến sơn chống hà trên cơ sở đồng (i) oxit dạng nano kết hợp với dạng micro và 4,5-dicloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one trong xylen (Seanine 211), thu được từ phương pháp sản xuất sơn chống hà nêu trên.

Theo một phương án thực hiện, sơn chống hà này chứa các thành phần, tính theo % khối lượng, bao gồm:

bột Cu_2O dạng nano với kích thước 20-50 nm chiếm 3-7%,

bột Cu_2O dạng micro với kích thước 10-30 μm chiếm 8-15%,

Seanine 211 chiếm 3-10%,

copolyme acrylat kẽm chiếm 20-30%,

nhựa thông biến tính chiếm 20-30%,

chất kết dính copolyme vinyl chiếm 20-30%,

bột màu chiếm 3-5%, và

các chất phụ gia khác chiếm 5-7%.

Theo một phương án thực hiện, trong đó lượng Seanine 211 chiếm 5% khối lượng sơn.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Sau đây, phương pháp theo giải pháp hữu ích sẽ được mô tả thông qua ví dụ.

Phương pháp sản xuất sơn chống hà theo giải pháp hữu ích trên cơ sở đồng (i) oxit dạng nano kết hợp với dạng micro và 4,5-dicloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one trong xylen (Seanine 211), từ các thành phần nguyên liệu đầu vào, tính theo % khối lượng, bao gồm:

thành phần A:

bột Cu_2O dạng nano với kích thước 20-50 nm chiếm 5%, mà sẽ được phân tán trong xylen và silica khói,

thành phần B:

bột Cu_2O dạng micro với kích thước 10-30 μm chiếm 15%,

Seanine 211 được khảo sát tại 0%, 3%, 5% và 10%, tương ứng với các mẫu M_0 , M_1 , M_2 , M_3 ,

copolyme acrylat kẽm chiếm 20-30%,

nhựa thông biến tính được hòa tan trong xylen (50% xylen) chiếm 20%,

chất kết dính copolyme vinyl chiếm 20%,

bột màu Fe_2O_3 chiếm 3%, và

các chất phụ gia khác gồm bột Afcona 4050 chiếm 2% và bột LGAP 8168 chiếm 5%,

phương pháp này bao gồm các bước:

cho bột Cu_2O dạng nano phân tán trong dung môi xylen và phụ gia phân tán silica khói với tỷ lệ khối lượng Cu_2O /xylen/silica khói là 50/30/20 bằng cách khuấy hỗn hợp này bằng máy khuấy tốc độ cao 2500-3000 vòng/phút trong 10 phút, tiếp theo rung siêu âm trong 10 phút, lặp lại quá trình này ba lần, thu được hỗn hợp A; và

trộn hỗn hợp A nêu trên với thành phần B rồi đưa vào máy nghiền bi với tốc độ 60 vòng/phút trong vòng 8 giờ, thu được sơn chống hà.

Các hóa chất sử dụng trong ví dụ này là có sẵn trên thị trường.

Thử nghiệm khả năng chống hà của sơn thu được

Hiệu quả chống hà rất rõ rệt khi đem sơn đi thử nghiệm khả năng chống hà và chụp SEM bề mặt sơn.

Hình 1 cho thấy hình thái cấu trúc của bề mặt màng sơn chống hà trên cơ sở copolyme vinyl/Cu₂O/Seanine 211 ta thấy, màng sơn có cấu trúc dị thể, có sự phân tán của pha phụ gia, bột Cu₂O trong nền sơn, kích thước phụ gia cũng như Cu₂O nằm trong giải rộng từ 100 nm đến 2 μ m. Các hạt này phân tán khá đồng đều trong nền sơn, điều này chứng minh sự ổn định của quá trình bào mòn màng sơn khi thử nghiệm trong nước biển nhân tạo ở điều kiện tĩnh cũng như động.

Khả năng chống hà của sơn phụ thuộc rất nhiều vào tốc độ giải phóng Cu, cũng chính là tốc độ bào mòn màng sơn. Khi nghiên cứu sự giải phóng đồng của màng sơn, các tác giả đã tiến hành đánh giá khả năng giải phóng đồng theo phương pháp như sau:

Sơn được phủ lên các tấm nhựa PVC có kích thước 5 x 5 cm với chiều dày màng $\approx$ 150 μ m. Cân để ghi lại khối lượng ban đầu của mỗi tấm. Ngâm các tấm PVC này trong nước biển nhân tạo (được pha theo tiêu chuẩn ASTM D1141 ở 40°C). Theo thời gian cố định, tấm PVC này được lấy ra, làm khô ở nhiệt độ phòng rồi cân để theo dõi độ giảm khối lượng theo thời gian.

Công thức tính độ giảm khối lượng:

$$\Delta m = \frac{m_t - m_o}{m_o - m_n}$$

Trong đó: Δm là độ giảm khối lượng

m_o khối lượng mẫu và tấm nền ở thời điểm ban đầu

m_n khối lượng tấm nền

m_t là khối lượng mẫu và tấm nền ở thời điểm cân.

Sơn được phủ lên các tấm thép có kích thước 10 x 15 cm với chiều dày màng $\approx 150 \mu\text{m}$. Các tấm mẫu được gắn vào trục và khuấy trong nước muối với tốc độ 100 vòng/phút. Dung dịch khuấy được lấy ở các thời điểm khác nhau, phân tích nồng độ bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử ASS. Từ đó tính tốc độ giải phóng đồng theo công thức

$$T = \frac{C \times V}{S \times d}$$

- T: Tốc độ giải phóng Cu ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{ngày}$)
- C: nồng độ đồng trong 1 lít dung dịch ngâm (mg/lít).
- V: Thể tích dung dịch (lít)
- S: diện tích bề mặt sơn thử nghiệm (cm^2)
- d: số ngày ngâm mẫu.

Khả năng chống hà của sơn phụ thuộc rất nhiều vào tốc độ giải phóng Cu, cũng chính là tốc độ bào mòn màng sơn. Trên hình 2 cho thấy độ giảm khối lượng của màng sơn theo thời gian, sau 43 ngày, khối lượng màng sơn giảm rất ít ($\approx 5,3\%$). Điều này cho thấy, tốc độ bào mòn xảy ra rất chậm trong điều kiện tĩnh. Trên hình 2 cũng cho thấy độ giảm khối lượng mẫu tỷ lệ thuận với thời gian theo phương trình đường thẳng bậc nhất. Điều này có nghĩa tốc độ bào mòn được giữ ổn định trong suốt quá trình thí nghiệm.

Quá trình giảm khối lượng của màng sơn cũng được nghiên cứu đối với điều kiện động. Hình 3 cho thấy nồng độ giải phóng Cu theo thời gian ở điều kiện động cho thấy ở các mẫu có Seanine 211 sẽ ảnh hưởng tới khả năng giải phóng Cu trong khoảng 2 ngày đầu thí nghiệm. Ở các mẫu có hàm lượng Seanine 211 0% (mẫu M_0), 3% (mẫu M_1), 5% (mẫu M_2) và 10% (mẫu M_3), nồng độ giải phóng đồng sau 2 ngày tương ứng 53,1; 90; 95,25 và 138 mg/l. Điều này cho thấy khi tăng hàm lượng Seanine 211, khả năng giải phóng đồng trong màng sơn tăng lên. Tuy nhiên, sau 2 ngày các mẫu M_1 , M_2 , M_3 có xu hướng tăng chậm lại trong khi mẫu M_0 vẫn tăng nhanh. Cụ thể, sau khoảng 25 ngày thí nghiệm, nồng độ các mẫu M_0 , M_1 , M_2 , M_3 tương ứng là 193,1; 129,3; 160,1 191,2 mg/l. Cũng sau 2

ngày, nồng độ đồng ở các mẫu M_0 , M_1 , M_2 , M_3 đều tăng dần đều và tuyến tính theo phương trình bậc nhất, hay điều này có nghĩa tốc độ bào mòn được giữ ổn định trong suốt quá trình thí nghiệm.

Hình 4 chỉ ra tốc độ giải phóng đồng trung bình theo thời gian cho thấy tốc độ giải phóng đồng trung bình theo thời gian của mẫu sơn chống hà trong 2 ngày đầu thử nghiệm, khi tăng hàm lượng Seanine 211 từ 0% đến 10% tốc độ giải phóng Cu tăng tương ứng, sau đó ở cả 4 tỷ lệ tốc độ giải phóng Cu đều có xu hướng giảm dần và ổn định. Sau 2 ngày thí nghiệm, tốc độ giải phóng Cu bình quân tương ứng với các hàm lượng 0%, 3%, 5%, và 10% là 19,13; 27,56; 32,50 và 36,88 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{ngày}$. Ở hàm lượng Seanine 211 0%, tốc độ giải phóng Cu tương đối ổn định sau 15 ngày thí nghiệm. Trong khi đó ở hàm lượng Seanine 211 3%, 5%, tốc độ giải phóng Cu ổn định sau 20 ngày thí nghiệm. Với mẫu Seanine 211 5%, ở ngày thứ 19 tốc độ giải phóng Cu bình quân 5,89 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{ngày}$. Từ ngày thứ 20 trở đi, tốc độ giải phóng Cu của màng phủ đã ổn định hơn và duy trì ở mức $\approx 3,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{ngày}$, tốc độ này được duy trì đến ngày thứ 98. Với mức giải phóng ổn định và trong ngưỡng này màng sơn có khả năng chống được các vi sinh vật biển như tảo, hà và một số loại vi sinh vật khác.

Các tác giả cũng đã tiến hành đo độ bền cơ lý của màng sơn chống hà, kết quả được trình bày trên bảng 1.

Bảng 1: Một số tính chất của màng sơn chống hà ở các tỷ lệ hàm lượng Seanine 211 khác nhau

TT	Tính chất	Tỷ lệ hàm lượng Seanine 211/tổng khối lượng sơn (%)			
		0	3	5	10
1	Độ bền va đập (kG.cm)	40	50	65	70
2	Độ bền uốn (mm)	1	1	1	2
3	Độ bám dính (điểm)	3	2	1	1
4	Độ cứng tương đối	0,48	0,50	0,50	0,53

Do Seanine 211 có cấu trúc vòng trong phân tử nên khi tăng hàm lượng Seanine 211 trong hệ sẽ góp phần làm tăng độ cứng tương đối của màng sơn. Bên cạnh đó, các nguyên tử clo trong phân tử cũng góp phần làm tăng độ bám dính của màng. Điều này thể hiện rõ ở các mẫu có và không có Seanine 211. Tuy nhiên, việc tăng hàm lượng Seanine 211 vượt quá 5% làm cho độ bền uốn giảm. Đối với hệ sơn chống hà, là hệ sơn dưới mặt nước, do đó tính chất bám dính và bền uốn được quan tâm hơn độ cứng tương đối. Do vậy, hàm lượng Seanine 211 bằng 5% là tỷ lệ tốt nhất để chế tạo sơn chống hà

Khả năng ứng dụng trong công nghiệp

Sơn chống hà trên cơ sở kết hợp giữa Cu_2O và Seanine 211 có khả năng ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp, nhất là công nghiệp hàng hải cho hiệu quả chống hà cao.

Hiệu quả đạt được của giải pháp hữu ích

Giải pháp hữu ích đã tạo ra hệ sơn chống hà có hiệu quả chống hà cao, và giảm phát thải độc đến môi trường, giảm độ bong tróc của màng sơn và làm sơn chống hà có giá thành hợp lý, điều này mang lại ý nghĩa to lớn trong lĩnh vực hàng hải.

Yêu cầu bảo hộ

1. Phương pháp sản xuất sơn chống hà trên cơ sở đồng (i) oxit dạng nano kết hợp với dạng micro và 4,5-dicloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one trong xylen (Seanine 211), từ các thành phần nguyên liệu đầu vào, tính theo % khối lượng, bao gồm:

thành phần A:

bột Cu_2O dạng nano với kích thước 20-50 nm chiếm 3-7%, mà sẽ được phân tán trong xylen và silica khói,

thành phần B:

bột Cu_2O dạng micro với kích thước 10-30 μm chiếm 8-15%,

Seanine 211 chiếm 3-10%,

copolyme acrylat kẽm chiếm 20-30%,

nhựa thông biến tính được hòa tan trong xylen (50% xylen) chiếm 20-30%,

chất kết dính copolyme vinyl chiếm 20-30%,

bột màu chiếm 3-5%, và

các chất phụ gia khác chiếm 5-7%,

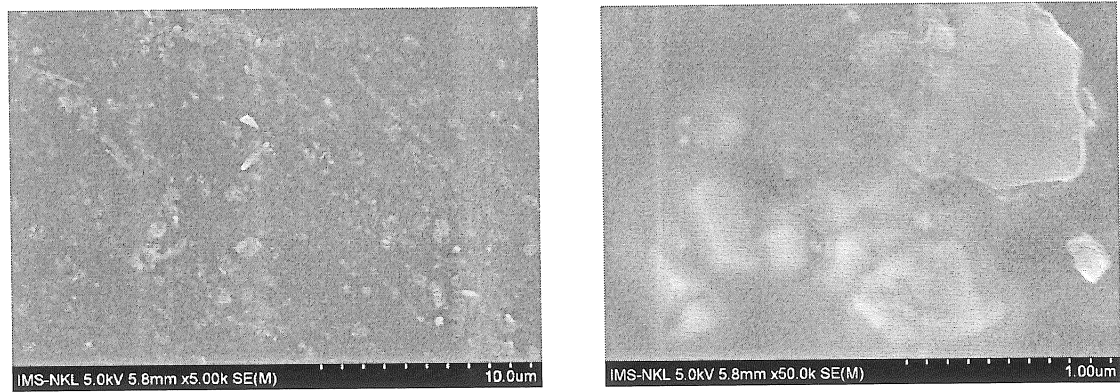
phương pháp này bao gồm các bước:

cho bột Cu_2O dạng nano phân tán trong dung môi xylen và phụ gia phân tán silica khói với tỷ lệ khối lượng Cu_2O /xylen/silica khói là 50/30/20 bằng cách khuấy hỗn hợp này bằng máy khuấy tốc độ cao 2500-3000 vòng/phút trong 10 phút, tiếp theo rung siêu âm trong 10 phút, lặp lại quá trình này ba lần, thu được hỗn hợp A; và

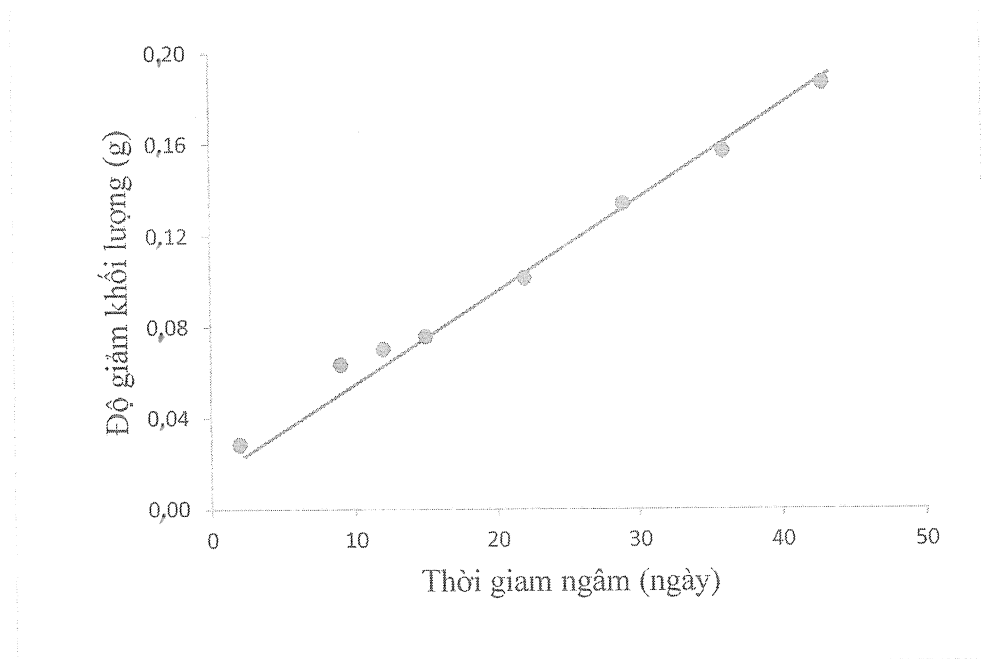
trộn hỗn hợp A nêu trên với thành phần B rồi đưa vào máy nghiền bi với tốc độ 60 vòng/phút trong vòng 8 giờ, thu được sơn chống hà.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó lượng Seanine 211 chiếm 5%.

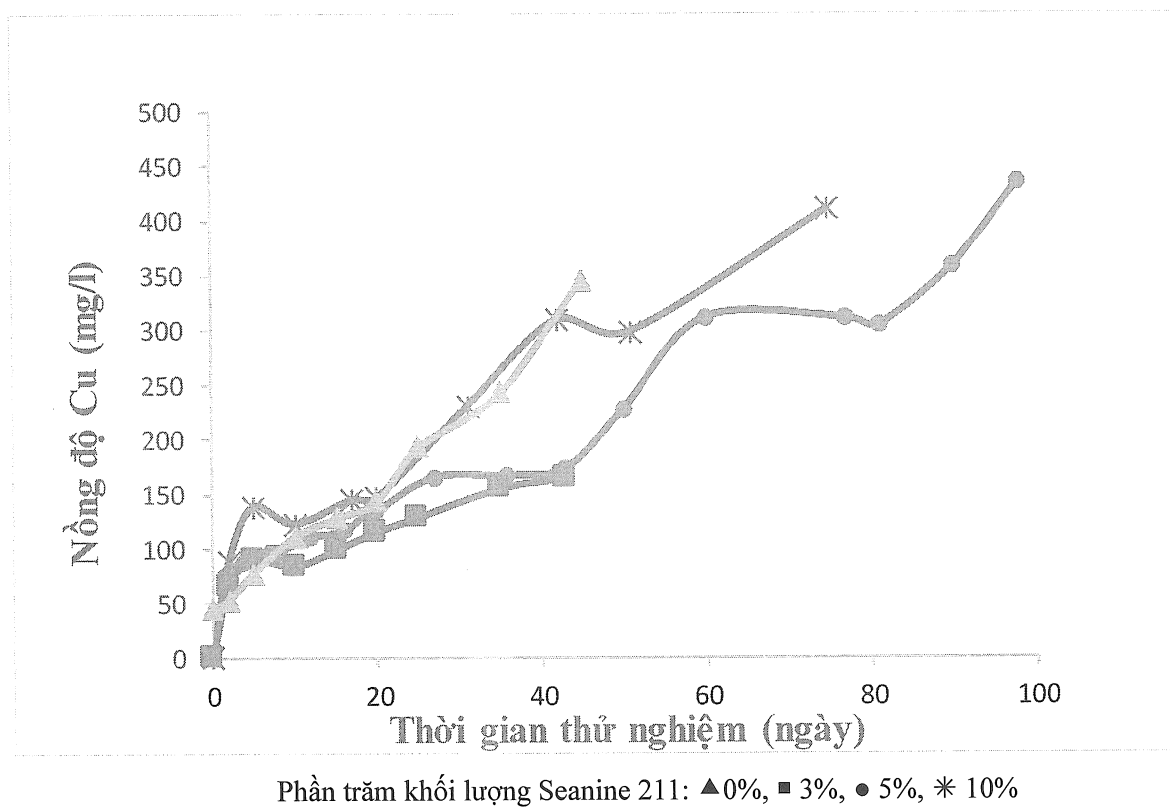
3. Sơn chống hà thu được từ phương pháp theo điểm 1 hoặc 2.



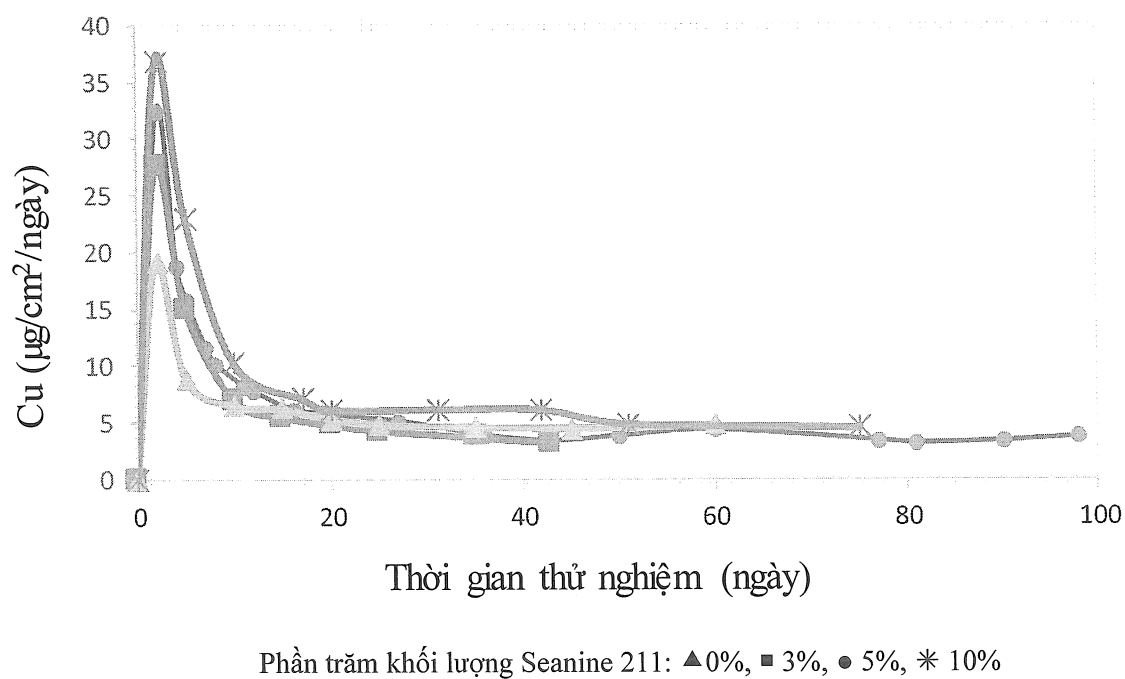
Hình 1



Hình 2



Hình 3



Hình 4