

Research and application of multivariable regression experimental model in manufacturing thermoplastic paint materials with high adhesion

Phạm Hồng Chuyên*

Chemistry Department/ Faculty of Applied Sciences, University of Transport Technology, 54 Trieu Khuc, Thanh Xuan District 11400, Ha Noi, Viet Nam

Article info

Type of article:

Original research paper

*Corresponding author:

E-mail address:

chuyenph@utt.edu.vn

Received: 13/06/2022

Accepted: 15/07/2022

Published: 30/07/2022

Abstract: In this paper, the author presents the results of a survey on selection of thermoplastics available on the Vietnamese market to make thermoplastic paints with high adhesion. From that result, the next studies will build a multivariable regression experimental model according to the method of Mc Lean - Anderson to select the content of chemical components in thermoplastic paint. Research results have selected the formulation of thermoplastic paint including: CaCO₃ powder 38%, thermoplastic 32%, glass ball 20%, pigment 10%. Using the method of determining the pull-off adhesion according to ISO 4624:2002, the results show that the thermoplastic paint made from the model has high adhesion, exceeding the requirements of the standard TCVN 8791:2018 equivalent to the standard ASSHTO M 249:2012 standard.

Keywords: Thermoplastic paint, multivariable regression experimental model, adhesion.

Nghiên cứu ứng dụng mô hình thực nghiệm hồi quy đa biến trong chế tạo vật liệu sơn nhiệt dẻo có độ bám dính cao

Phạm Hồng Chuyên*

Bộ môn Hóa/Khoa Khoa học ứng dụng, Trường Đại học Công nghệ GTVT,
54 Triều Khúc, Thanh Xuân 11400, Hà Nội, Việt Nam

Thông tin bài viết

Bài báo khoa học

*Tác giả liên hệ:

Địa chỉ E-mail:

chuyenph@utt.edu.vn

Ngày nộp bài: 13/06/2022

Ngày chấp nhận: 15/07/2022

Ngày đăng bài: 30/07/2022

Tóm tắt: Trong bài báo này, tác giả trình bày kết quả khảo sát lựa chọn loại nhựa nhiệt dẻo đang có trên thị trường Việt Nam để chế tạo sơn nhiệt dẻo có độ bám dính cao. Từ kết quả đó, các nghiên cứu tiếp theo sẽ xây dựng mô hình thực nghiệm hồi quy đa biến theo phương pháp của Mc Lean – Anderson để lựa chọn được hàm lượng của các thành phần hóa học có trong sơn nhiệt dẻo. Kết quả nghiên cứu đã lựa chọn được công thức chế tạo sơn nhiệt dẻo bao gồm: Bột CaCO_3 38%, nhựa nhiệt dẻo 32%, bi thủy tinh 20%, pigment 10%. Sử dụng phương pháp xác định độ bám dính kiểu pull – off theo ISO 4624: 2002, kết quả cho thấy sơn nhiệt dẻo chế tạo từ mô hình có độ bám dính cao, vượt yêu cầu của tiêu chuẩn TCVN 8791:2018 tương đương tiêu chuẩn ASSHTO M 249: 2012.

Từ khóa: Sơn nhiệt dẻo, mô hình thực nghiệm hồi quy đa biến, độ bám dính.

1. Đặt vấn đề

Hiện nay, trên thị trường ở Việt Nam có nhiều hãng sản xuất sơn nhiệt dẻo phản quang dùng làm vạch tín hiệu giao thông, có thể kể đến các hãng sơn như Kova, Jotun, Gia Hùng, DPI, Savico, Gamzon... Thành phần cấu tạo của các loại sơn này bao gồm: Chất tạo màng (nhựa nhiệt dẻo), bột độn (thường là bột đá canxicacbonat), bột màu, bi thủy tinh, phụ gia. Các chất này được trộn đều vào nhau tạo thành hỗn hợp bột sơn nhiệt dẻo, trong đó tỷ lệ giữa các thành phần được tuân theo các tiêu chuẩn của nhà sản xuất, nhưng hầu hết đều dựa trên các tiêu chuẩn đang được quy định ở Việt Nam cũng như trên thế giới.

Ở Việt Nam, tiêu chuẩn quy định thành phần của sơn nhiệt dẻo sử dụng làm vạch tín hiệu giao thông đang được áp dụng là tiêu chuẩn TCVN 8791:2018. Còn trên thế giới, các tiêu chuẩn về vật liệu sơn nhiệt dẻo dùng làm vạch tín hiệu giao thông có thể kể đến tiêu chuẩn AASHTO M 249 –

12 (2012) của Mỹ, tiêu chuẩn BS 3262 của Anh, tiêu chuẩn JIS 5665: 2016 của Nhật Bản,... Theo các tiêu chuẩn này thành phần hóa học của vật liệu sơn nhiệt dẻo được thể hiện trong Bảng 1 [1,2].

Theo Bảng 1, hàm lượng các chất hóa học trong vật liệu sơn nhiệt dẻo không thống nhất mà được thay đổi tùy theo hãng sản xuất, đó là bí quyết công nghệ của từng hãng. Trên thực tế, nhiều công trình đường cao tốc vạch sơn kẻ đường nhiệt dẻo có tuổi thọ đạt yêu cầu theo tiêu chuẩn TCVN 8791:2018 nhưng bên cạnh đó còn có rất nhiều các công trình đường giao thông khác như các quốc lộ, tỉnh lộ,... các vạch sơn kẻ đường nhiệt dẻo lại có tuổi thọ chưa đạt yêu cầu của TCVN 8791:2018. Một trong các nguyên nhân chính là do thành phần cốt liệu nhựa nhiệt dẻo có chất lượng không tốt hoặc chưa phù hợp với yêu cầu. Nhựa nhiệt dẻo là chất tạo màng và hàm lượng của nó trong sơn là một yếu tố quan trọng nhất để nâng cao độ bám dính của sơn, từ đó nâng

cao tuổi thọ cho vạch kẻ đường nhiệt dẻo đảm bảo an toàn giao thông đường bộ [3,4]. Chính vì vậy, việc nghiên cứu, khảo sát lựa chọn được loại nhựa và hàm lượng của nó để chế tạo vật liệu sơn nhiệt dẻo là một yêu cầu cấp thiết. Nhưng có một vấn đề, trong vật liệu sơn nhiệt dẻo có 3 hợp chất hóa học có hàm lượng lớn là nhựa nhiệt dẻo (chất tạo màng), chất độn trơ, bi thủy tinh sẽ quyết định tính chất cơ lý cho vạch sơn nhiệt dẻo. Thay đổi hàm lượng của chất này sẽ làm thay đổi hàm lượng của các chất khác tương ứng sao cho tổng hàm lượng

của chúng là không đổi. Với bài toán này, việc ứng dụng mô hình thực nghiệm hồi quy đa biến là lựa chọn tối ưu nhất vì sẽ giúp giảm rất nhiều mẫu khảo sát, tiết kiệm thời gian và chi phí để tạo ra được công thức chế tạo vật liệu sơn nhiệt dẻo đạt yêu cầu mong muốn [4]. Do đó, với nghiên cứu này, tác giả mong muốn xây dựng mô hình hồi quy đa biến để lựa chọn được hàm lượng các cốt liệu chế tạo ra vật liệu sơn nhiệt dẻo có độ bám dính cao, đạt hoặc vượt yêu cầu theo các tiêu chuẩn hiện hành của Việt Nam.

Bảng 1. Thành phần vật liệu sơn nhiệt dẻo theo các tiêu chuẩn của Việt Nam và nước ngoài

Thành phần	Hàm lượng, % theo khối lượng			
	AASHTO M249 – 12	BS 3262	JIS 5665: 2016	TCVN 8791:2018
1. Chất tạo màng	≥ 18	≥ 18	≥ 18	≥ 18
2. Bi thủy tinh	30 – 40	≥ 20	≥ 20	≥ 20
3. Chất độn trơ	≤ 42	≤ 60	≤ 60	≤ 60
4. Pigment	≥ 10	≥ 6	≥ 6	≥ 6

AASHTO= American Association of State Highway and Transportation Officials, BS= British Standards, JIS= Japan Industrial Standard, TCVN = Tiêu chuẩn Việt Nam.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Thí nghiệm 1: Lựa chọn loại nhựa hidrocacbon làm chất tạo màng cho sơn

+ Chế tạo vật liệu sơn nhiệt dẻo: Trong thí nghiệm này, chất tạo màng cho sơn được thay đổi bằng cách sử dụng các loại nhựa hidrocacbon khác nhau có bán sẵn trên thị trường Việt Nam, đặc tính của các loại nhựa này được đưa ra ở Bảng 2, hàm lượng nhựa và các chất khác được đưa ra ở Bảng 3. Các cốt liệu sau khi cân theo tỉ lệ xác định với tổng khối lượng mỗi mẻ là 2 kg được trộn đều bằng máy khuấy sơn bột cỡ nhỏ (loại bồn khuấy 5 lít) với tốc độ 60 vòng/phút, bột sơn tạo ra chưa sử dụng được bảo quản trong hộp nhựa có nắp đậy kín.

+ Chế tạo vạch sơn nhiệt dẻo để đo độ bám dính: Vật liệu sơn được cân khoảng 1kg cho vào nồi inox rồi gia nhiệt trên bếp điện đến nhiệt độ 220±2°C đến khi toàn bộ hỗn hợp bột rắn chuyển thành chất lỏng nhớt (trong quá trình gia nhiệt bột

sơn được khuấy nhẹ liên tục). Sau đó sơn lỏng nhanh chóng được rót vào thiết bị tạo vạch sơn và tiến hành tạo vạch sơn ngay trên nền mẫu bê tông nhựa (kích thước của mẫu 30x30 cm) đã chuẩn bị sẵn. Vạch sơn được tạo ra với bề rộng 10cm, độ dày 3mm theo đúng quy định trong TCVN 8791:2018.

+ Xác định độ bám dính của vạch sơn nhiệt dẻo: Độ bám dính của các vạch sơn tạo ra từ các mẫu sơn được chế tạo từ các loại nhựa khác nhau được xác định bằng thiết bị đo độ bám dính của hãng DEFELSKO (Mỹ), model ATM20A. Nguyên lý và cách tiến hành được mô tả qua Hình 1.

Độ bám dính được tính theo công thức sau:

$$\text{Độ bám dính} = \frac{\text{Lực kéo (N)}}{\text{Diện tích mẫu thử (mm}^2\text{)}}$$

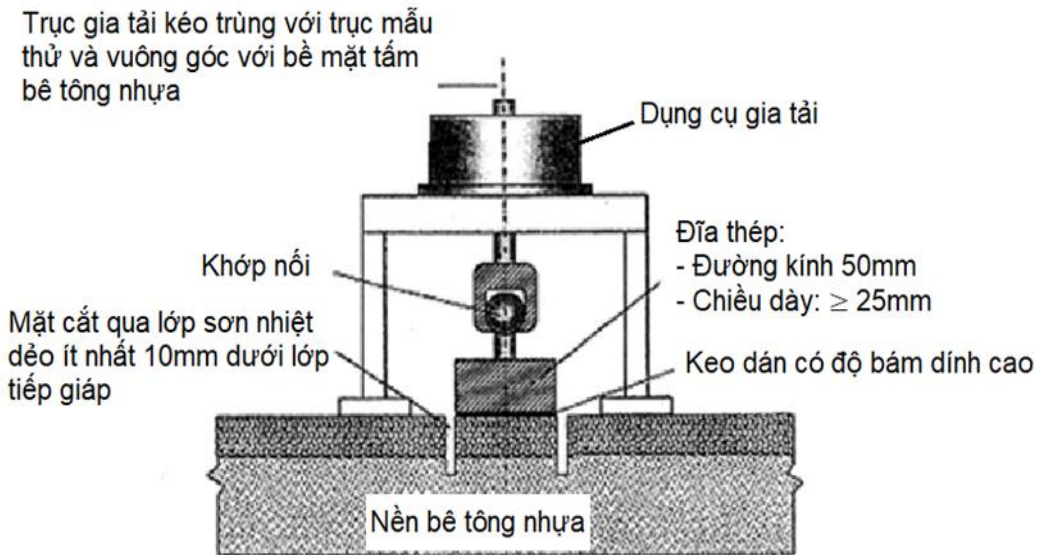
đơn vị tính có thể đổi ra đơn vị MPa, kết quả tính lấy đến 0,01 MPa.

Bảng 2. Các loại nhựa hidrocarbôn sử dụng chế tạo vật liệu sơn nhiệt dẻo

STT	Ký hiệu	Đặc tính		
		Nhiệt độ hóa dẻo	Khối lượng riêng (g/ml)	Độ nhớt (ở 2000C)
1	A 100	95 – 105 ⁰ C	0,93 – 0,99	≤ 250
2	R 100	95 – 105 ⁰ C	0,93 – 0,99	≤ 220
3	RT 100	95 – 105 ⁰ C	0,93 – 0,99	≤ 250
4	H5 100	95 – 105 ⁰ C	0,93 – 0,99	≤ 250
5	TM 100	95 – 105 ⁰ C	0,93 – 0,99	≤ 250
6	CY 100	95 – 105 ⁰ C	0,93 – 0,99	≤ 250
7	P 110	100 – 110 ⁰ C	1,04 – 1,10	≤ 220
8	DP 110	100 – 110 ⁰ C	1,04 – 1,10	≤ 220
9	C 100	95 – 105 ⁰ C	1,04 – 1,10	≤ 250

Bảng 3. Thành phần vật liệu sơn nhiệt dẻo trong thí nghiệm khảo sát lựa chọn loại nhựa

STT	Thành phần	% khối lượng
1	Chất tạo màng	20
2	Hạt thủy tinh (1mm)	30
3	Chất độn trơ	40
4	Pigment (bột TiO2)	10



Hình 1. Nguyên lý xác định độ bám dính của vạch sơn nhiệt dẻo

2.2. Thí nghiệm 2: Xây dựng mô hình hồi quy đa biến

Trong thí nghiệm này, tỉ lệ khối lượng của 3 loại cốt liệu chính là nhựa, bột độn, bi thủy tinh sẽ được thay đổi, loại nhựa sử dụng là loại được lựa chọn từ thí nghiệm 1. Mô hình hồi quy đa biến với

3 biến sẽ được lập với vùng khảo sát được giới

hạn như sau:

$$\begin{cases} 18 \leq x_1 \leq 40 \\ 10 \leq x_2 \leq 40 \\ 30 \leq x_3 \leq 50 \\ x_1 + x_2 + x_3 = 100 \end{cases} \quad (1)$$

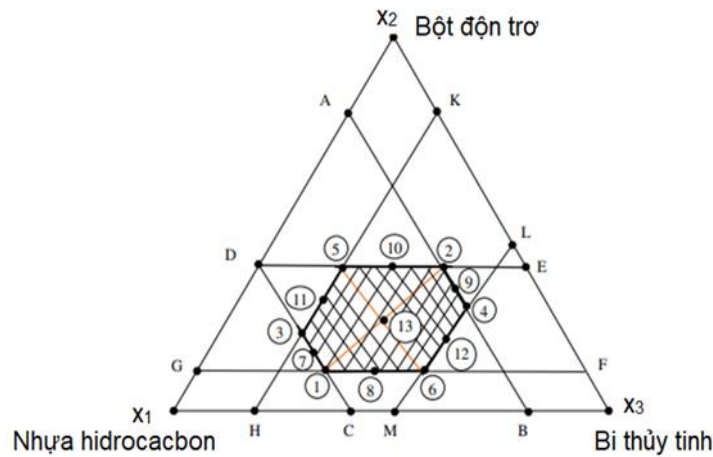
$$x_1 + x_2 + x_3 = 100 \quad (2)$$

Trong đó x_1, x_2, x_3 tương ứng là % khối lượng của nhựa, bột độn trơ, bi thủy tinh và bột màu (pigment) trong sơn (riêng bột màu trộn trong sơn được cố định 10% khối lượng sơn). Mô hình thực nghiệm được xây dựng trên cơ sở kế hoạch hóa thực nghiệm của Mc Lean – Anderson được mô tả ở Hình 2, số thí nghiệm lập là 3.

Dựa vào công thức tính tổng số thí nghiệm $q \cdot 2^{m-1}$ (q là số cấu tử, m là số thí nghiệm lập) theo mô hình Mc Lean - Anderson, tổ hợp thực nghiệm được xây dựng và miêu tả ở Bảng 4 [5].

Trong số 12 tổ hợp kể trên, các tổ hợp được chọn sao cho khi thêm thành phần thứ 3 sẽ thỏa mãn điều kiện là tổng hàm lượng các cấu tử phải

bằng 100%, và từng hàm lượng nằm trong vùng giới hạn. Dễ dàng nhận thấy đó là các tổ hợp 2,3,6,7,10,11 ở trong Bảng 4. Các tổ hợp này trở thành các điểm (1), (2), (3), (4), (5), (6) trong kế hoạch mới theo mô hình Mc Lean – Anderson ở hình 3. Sáu điểm thực nghiệm còn lại sẽ nằm trên các cạnh như sau: Điểm số (7) của cạnh (1) – (3); điểm số (8) của cạnh (1) – (6); điểm số (9) của cạnh (2) – (4); điểm số (10) của cạnh (2) – (5); điểm số (11) của cạnh (3) – (5); điểm số (12) của cạnh (4) – (6) và điểm số (13) là tâm của lục giác. Tọa độ của 6 điểm bổ sung này là trung bình tọa độ của từng cặp, còn của tâm là trung bình tọa độ của 6 điểm mới.



Hình 2. Mô hình kế hoạch thực nghiệm

Bảng 4. Tổ hợp thực nghiệm theo kế hoạch Mc Lean - Anderson

TT	x_1	x_2	x_3	Điểm được chọn cho kế hoạch mới
1	18	10	-	
2	40	10	-	$x_3=42$
3	18	40	-	$x_3=50$
4	40	40	-	
5	18	-	30	
6	40	-	30	$x_2=30$
7	18	-	50	$x_2=32$
8	40	-	50	
9	-	10	30	
10	-	40	30	$x_1=30$
11	-	10	50	$x_1=40$
12	-	40	50	

2.3. Thí nghiệm 3: Tối ưu hóa độ bám dính

Sau khi đã tìm được mô hình tương hợp, độ bám dính được tối ưu hóa, tức là cần đi giải bài toán:

$$\text{Max } \hat{y} = ax_1 + bx_2 + cx_3 + dx_1x_2 + ex_1x_3 + fx_2x_3 + gx_1x_2x_3$$

với các ràng buộc (1), (2). Trong đó a, b, c, d, e, f, g là các hệ số thu được từ việc lập mô hình dựa vào kết quả thực nghiệm theo Bảng 4.

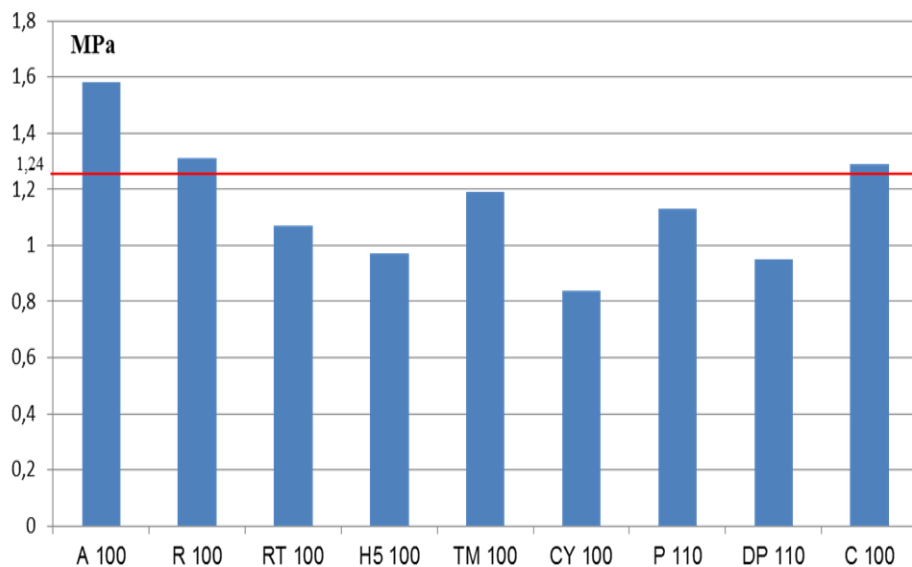
Để giải bài toán trên cần sử dụng một trong những thuật toán tối ưu hóa của quy hoạch phi tuyến. Thuật toán FLEXIPLEX (dung sai đàn hồi) cho phép tìm được giá trị tối ưu nhanh, với độ tin cậy cao đảm bảo thỏa mãn các điều kiện ràng buộc ở dạng đẳng thức và bất đẳng thức [5]. Bởi vậy, chương trình có sẵn của thuật toán này được áp dụng cho trường hợp này.

3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

3.1. Kết quả lựa chọn loại nhựa hydrocacbon

Kết quả xác định độ bám dính của các vạch sơn nhiệt dẻo tương ứng với vật liệu sơn nhiệt dẻo được chế tạo từ các loại nhựa hydrocacbon khác nhau ở Bảng 2 được thể hiện trên Hình 3.

Theo kết quả ở Hình 3, khi sử dụng loại nhựa hydrocacbon có ký hiệu A 100, R 100, C 100 để chế tạo sơn nhiệt dẻo sẽ tạo ra vạch sơn có độ bám dính thỏa mãn yêu cầu của tiêu chuẩn ASHTO M 249 – 12 là trên 1,24 MPa. So sánh ba loại nhựa này, loại nhựa có ký hiệu A 100 cho kết quả tốt hơn cả. Như vậy, với mục đích tạo ra vạch kẻ đường có độ bám dính cao, loại nhựa hydrocacbon ký hiệu A 100 được lựa chọn để tiến hành các nghiên cứu tiếp theo.



Hình 3. Độ bám dính của các loại vật liệu nhiệt dẻo chế tạo từ các loại nhựa khác nhau

3.2. Kết quả xây dựng mô hình hồi quy đa biến

Căn cứ vào Bảng 4 và tiến hành thực nghiệm theo kế hoạch thực nghiệm, kết quả kế hoạch hóa thực nghiệm được đưa ra ở Bảng 5.

Mô hình thực nghiệm thống kê của kế hoạch trên ở dạng đa thức rút gọn bậc 3 khuyết có 7 hệ số được xác định theo phương pháp bình phương tối thiểu với việc giải hệ phương trình chuẩn bằng thuật toán SIMQ [5].

Kết quả tính toán đã tìm được mô hình sau:

$$\hat{y} = 0,0632x_1 + 0,07104x_2 - 8,57 \cdot 10^{-3}x_3 - 4,55 \cdot 10^{-3}x_1x_2 + 9,8 \cdot 10^{-5}x_1x_3 + 1,1 \cdot 10^{-4}x_2x_3 + 3,3 \cdot 10^{-5}x_1x_2x_3$$

Giá trị tính toán \hat{y}_i và $\Delta y = y - \hat{y}$ theo mô hình được đưa vào Bảng 5.

Việc kiểm tra tính tương hợp của mô hình được tiến hành như sau:

Phương sai tương hợp:

$$s_{th}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - l} = 0,0023$$

với số thí nghiệm $n = 13$ và hệ số trong mô hình $l = 7$.

Chuẩn số Fisher:

$$F = \frac{s_{th}^2}{s_{ts}^2} = \frac{0,0023}{0,0526} = 0,0437$$

$$F < F_p(f_1, f_2) = F_{0,05}(6, 88) = 3,2.$$

Như vậy, mô hình thu được phù hợp với kết quả thực nghiệm và có thể sử dụng cho mục đích tiếp theo là tìm giá trị độ bám dính lớn nhất.

3.3. Kết quả tối ưu hóa độ bám dính

Dùng thuật toán FLEXIPLEX giải bài toán:

$$\text{Max } \hat{y} = 0,0632x_1 + 0,07104x_2 - 8,57 \cdot 10^{-3}x_3$$

$$- 4,55 \cdot 10^{-3}x_1x_2 + 9,8 \cdot 10^{-5}x_1x_3 + 1,1 \cdot 10^{-4}x_2x_3 + 3,3 \cdot 10^{-5}x_1x_2x_3$$

cho kết quả:

$$\hat{y}_{\max} = 1,703 \text{ (MPa) ở } x_1^{\text{opt}} = 32; x_2^{\text{opt}} = 38; x_3^{\text{opt}} = 30 \text{ với độ chính xác hội tụ tổng bằng } 10^{-6}.$$

Kết quả kiểm tra bằng thực nghiệm với vạch sơn nhiệt dẻo được tạo ra từ vật liệu sơn nhiệt dẻo có chứa 32% nhựa nhiệt dẻo (loại ký hiệu A100), 38% chất độn trơ (bột canxicacbonat), 30% bi thủy tinh và bột màu về khối lượng đưa ra ở Bảng 6. Kết quả cho thấy độ bám dính của vạch sơn khá cao, vượt yêu cầu của TCVN 8791:2018.

Bảng 5. Kế hoạch thực nghiệm xây dựng mô hình hồi quy đa biến

TT	X ₁	X ₂	X ₃	y	ŷ	Δy
1	40	10	50	1,385	1,375	0,010
2	18	40	42	1,143	1,126	0,017
3	40	30	30	1,528	1,532	-0,004
4	18	32	50	0,970	0,986	-0,016
5	30	40	30	1,474	1,471	0,003
6	40	10	50	0,998	1,077	-0,079
7	40	20	40	1,518	1,483	0,035
8	40	10	50	1,127	1,172	-0,045
9	18	36	46	1,685	1,006	-0,013
10	24	40	36	0,993	1,392	0,039
11	35	35	30	0,127	1,530	-0,002
12	29	21	50	1,528	0,998	0,040
13	32	25	43	1,492	1,502	-0,010

Bảng 6. Kết quả độ bám dính của mẫu thực tế

Thông số	Đơn vị tính	Mức yêu cầu (TCVN 8791:2018)	Thực tế đạt
Độ bám dính	MPa	≥ 1,24	1,65

4. Kết luận

Áp dụng phương pháp quy hoạch thực nghiệm, tác giả đã tìm được mô hình toán học mô tả sự phụ thuộc của độ bám dính vào thành phần các cấu tử trong vật liệu sơn nhiệt dẻo. Mô hình thu được cho biết sự phụ thuộc độ bám dính của vạch sơn nhiệt dẻo với nền bê tông nhựa vào hàm lượng các cốt liệu có trong vật liệu sơn nhiệt dẻo. Mô hình toán học xây dựng được có ưu điểm rút

ngắn số lượng thí nghiệm do dự báo chính xác hàm lượng các cốt liệu cần lấy để thu được kết quả về độ bám dính của vạch sơn nhiệt dẻo mong muốn. Từ đó giảm chi phí và thời gian làm thí nghiệm.

Trên cơ sở mô hình nhận được đã tính toán tìm điều kiện tối ưu % khối lượng cốt liệu chế tạo vật liệu sơn nhiệt dẻo có độ bám dính hơn 1,24 MPa. Đó là vật liệu sơn nhiệt dẻo có chứa 32%

nhựa nhiệt dẻo (loại ký hiệu A100), 38% chất độn trơ (bột canxicacbonat), 30% bi thủy tinh và bột màu về khối lượng. Kết quả kiểm tra bằng thực nghiệm khẳng định giá trị tính toán tối ưu là chính xác.

Tài liệu tham khảo

- [1]. AASHTO. (2012). M 249 – 12 (2012), Standard Specification for White and Yellow Reflective Thermoplastic Striping Material (Solid Form).
- [2]. Tiêu chuẩn TCVN. 8791:2018 (2018), Sơn tín hiệu giao thông – Vật liệu kẻ đường phản quang nhiệt dẻo – Yêu cầu kỹ thuật, phương pháp thử, thi công và nghiệm thu.
- [3]. D. E. Dmitriev, A. K. Golovko. (2010). Modelling the Molecular Structures of Petroleum Resins and Asphaltenes and Their Thermodynamic Stability Calculation. *Chemistry for Sustainable Development*, 18, 171 – 180.
- [4]. M. J. Zohuriaan Mehr, H. Omidian. (2007). Petroleum Resins: An Overview. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* 40(1), 23 – 49.
- [5]. P.H. Hải, N. K. Chi. (2007). Xử lý số liệu và quy hoạch thực nghiệm trong nghiên cứu hóa học. NXB Khoa học tự nhiên và Công nghệ. Hà Nội.