

TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI
HỒ SĨ TRĂNG

The background of the cover features a complex, glowing molecular structure, likely representing a polymer or a crystalline lattice, with a color gradient from blue at the top to orange and red at the bottom. The structure is composed of interconnected spheres and lines, with some spheres highlighted in white and others in orange or red.

Cơ sở hóa học gỗ và xenluloza

TẬP 1



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI
HỒ SĨ TRÁNG

CƠ SỞ
HOÁ HỌC GỖ VÀ
XENLULOZA

TẬP 1



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI

LỜI NÓI ĐẦU

Cuốn “**Cơ sở hóa học gỗ và xenluloza**” chủ yếu đề cập tới các hợp phần (cấu tử) của gỗ, với tư cách là nguyên liệu đầu cho Công nghệ Hữu cơ - Cao phân tử - Xenluloza Giấy và Vật liệu xơ sợi.

Cuốn sách này gồm hai tập.

Trong tập 1, sau khi giới thiệu nguyên liệu thực vật, tác giả trình bày những vấn đề cơ bản về **cacbohydrat**, tiếp đó đi sâu nghiên cứu **xenluloza**, một loại polyme phổ biến trong tự nhiên.

Cấu tạo phân tử, hình thái cấu trúc, hóa lý dung dịch, phản ứng hóa học và quá trình tổng hợp các dẫn xuất ete, este, copolyme ghép... của **xenluloza** được trình bày thành các chương mục riêng.

Trong tập 2, tác giả đề cập tới các thành phần phi **xenluloza**, như **hemixenluloza**, **lignin**, **chất trích ly**.

Quá trình phân hủy các cấu tử phi **xenluloza** – nhất là **lignin** – khi nấu và tẩy trắng bột **xenluloza** được giải thích bằng các **cơ chế phản ứng** theo phương pháp luận của hóa học hữu cơ.

Công nghệ sinh học đã mở ra một thời kỳ mới trong sản xuất bột **xenluloza**. Chủ đề hấp dẫn này được giới thiệu trong một chương riêng.

“**Cơ sở hóa học gỗ và xenluloza**” là thành quả đúc kết tài liệu – nghiên cứu – giảng dạy – hoạt động thực tiễn của tác giả tại Trường **Đại học Bách khoa Hà Nội**, trên lĩnh vực Hữu cơ - Hóa dầu – Cao phân tử – Xenluloza Giấy – Vật liệu sợi.

Hy vọng hai tập sách này giúp ích cho sinh viên đại học, sau đại học, cao đẳng và cán bộ kỹ thuật hoạt động ở mọi miền đất nước.

Xin chân thành cảm ơn về sự hỗ trợ của các đồng nghiệp.

TS. Hồ Sĩ Tráng

Chương 1

CẤU TẠO - THÀNH PHẦN HOÁ HỌC VÀ TÍNH CHẤT CỦA GỖ

Nguyên liệu thực vật dùng cho công nghệ hoá học bao gồm gỗ lá kim, gỗ lá rộng, tre nứa, rơm rạ, bã mía, đay gai, cỏ... Tuy nhiên, gỗ lá kim và gỗ lá rộng được sử dụng nhiều nhất, xét trên phạm vi toàn thế giới. Do đó gỗ là đối tượng chính của môn học này.

Cây thân gỗ thuộc về cây có hạt (*Spermatophytae*). Cây có hạt lại được phân chia thành cây hạt trần (*Gymnospermae*) và cây hạt kín (*Angiospermae*). Cây lá kim thuộc nhóm thứ nhất, cây lá rộng thuộc nhóm thứ hai.

1.1. CẤU TẠO VĨ MÔ CỦA GỖ

1.1.1. Các bộ phận của cây

Cây gồm ba bộ phận: lá, thân cành và rễ.

Rễ giữ cho cây đứng vững, đồng thời hút nước và khoáng chất trong đất để nuôi cây.

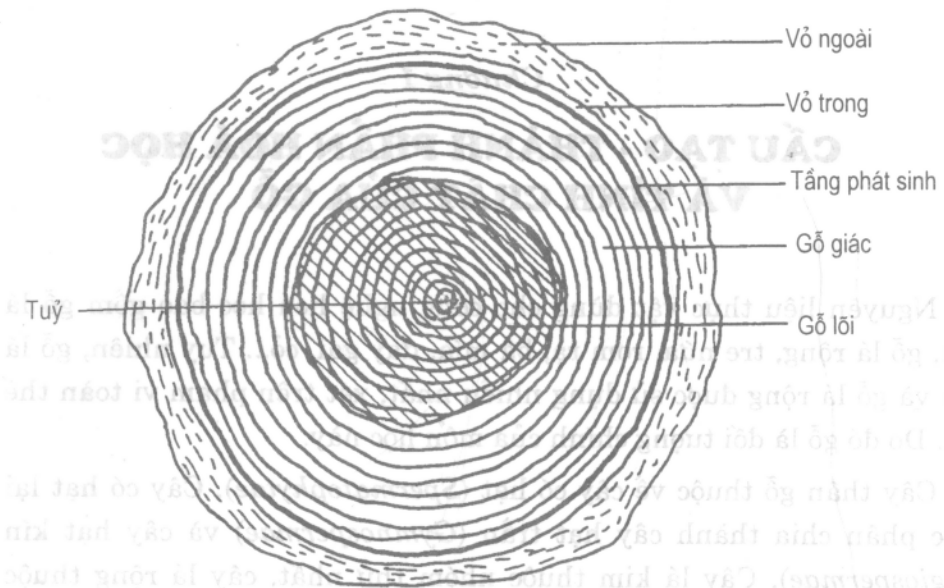
Thân cành là rường cột của cây, đỡ cho vòm lá hứng được nhiều ánh sáng mặt trời. Thân đóng vai trò vận chuyển chất lấy từ rễ lên lá và chuyển các chất tổng hợp được từ lá cây xuống.

Thân là bộ phận cung cấp gỗ chủ yếu cho các nhu cầu sử dụng.

Lá làm nhiệm vụ sản xuất chất dinh dưỡng cho cây. Lá hút CO_2 từ không khí. Dưới tác dụng của ánh sáng mặt trời và chất diệp lục trong lá, quá trình quang hợp xảy ra, biến CO_2 và nước thành các chất hữu cơ cần thiết cho cây.

1.1.2. Cấu tạo mặt cắt của cây

Cắt ngang thân cây và quan sát mặt cắt, ta thấy thân cây gồm bốn phần: vỏ, tầng phát sinh, gỗ và tuỷ (hình 1.1).



Hình 1.1. Sơ đồ mặt cắt ngang thân cây.

*** Vỏ cây:**

Vỏ là phần ngoài cùng của thân cây. Vỏ cây gồm hai lớp. Bên ngoài là lớp vỏ chết, chỉ có tác dụng che chắn. Bên trong là lớp vỏ sống, vừa có tác dụng che chắn, vừa là nơi dự trữ dinh dưỡng và dẫn truyền chất.

*** Tầng phát sinh:**

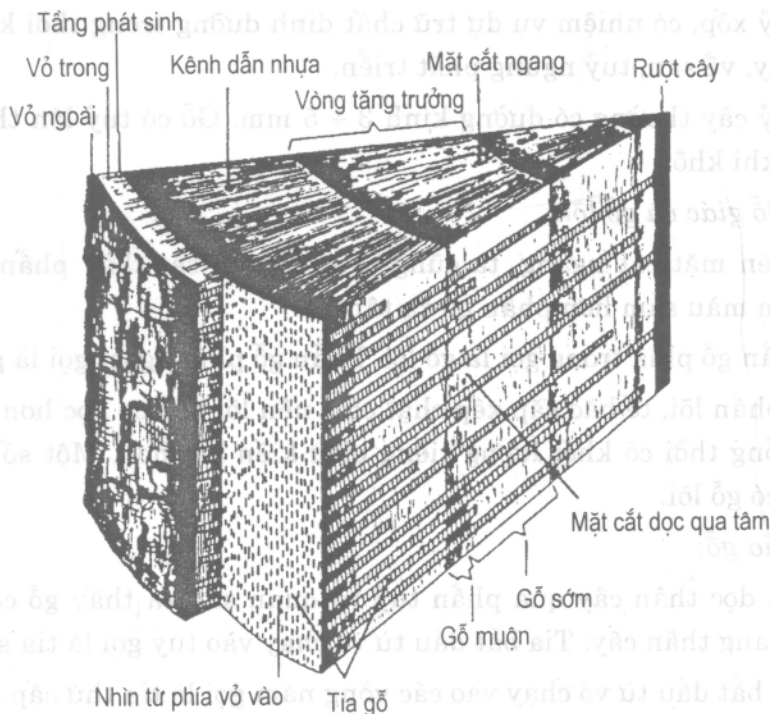
Tầng phát sinh là một lớp mỏng nằm sát vỏ trong của cây, bao gồm toàn tế bào sống. Tầng phát sinh gồm một số lớp tế bào, các tế bào phát triển theo kiểu phân đôi.

*** Phân gỗ:**

Phân gỗ do tầng phát sinh tạo ra.

Hàng năm, phân gỗ tăng thêm một vòng nên gọi là vòng tăng trưởng hàng năm, gọi tắt là vòng năm (annual ring).

Ở nhiều loại gỗ, vòng năm có thể quan sát được bằng mắt thường. Đó là các vòng đồng tâm mà tâm là phần tuỷ. Ta có thể đếm số vòng năm để tính tuổi của cây.



Hình 1.2. Mặt cắt thân gỗ thông.

Trong mỗi vòng năm, phần gỗ phía trong sinh ra vào đầu mùa sinh trưởng, gọi là gỗ sớm, phần gỗ phía ngoài sinh ra vào cuối mùa sinh trưởng, gọi là gỗ muộn.

Nhờ điều kiện sinh trưởng thuận lợi, phần gỗ sinh trước chứa các tế bào lớn, thành mỏng, nên gỗ sớm có màu nhạt hơn, nhẹ, mềm hơn, chịu lực kém hơn gỗ muộn.

Cây sống ở xứ lạnh, gỗ sớm và gỗ muộn khác nhau khá rõ rệt.

Ở loài cây nào vòng năm có ranh giới rõ rệt, gỗ sớm và gỗ muộn khác nhau nhiều thì gỗ có vân đẹp, được dùng làm đồ mộc, đồ mỹ nghệ.

*** Tuỷ cây:**

Trên mặt cắt ngang thân cây, tuỷ nằm ở tâm của mặt cắt. Tuỷ được tạo ra trong giai đoạn đầu của cây. Tuỷ bao gồm các tế bào thành mỏng.

Tuỷ xốp, có nhiệm vụ dự trữ chất dinh dưỡng trong thời kỳ đầu để nuôi cây, về sau, tuỷ ngừng phát triển.

Tuỷ cây thường có đường kính $3 + 5$ mm. Gỗ có tuỷ lớn thường dễ bị nứt khi khô.

** Gỗ giác và gỗ lõi:*

Trên mặt cắt ngang, ta cũng có thể quan sát thấy phần gỗ phía gần tâm màu sẫm hơn phần gỗ xa tâm.

Phần gỗ phía trong gọi là gỗ lõi. Phần gỗ phía ngoài gọi là gỗ giác.

Ở phần lõi, tế bào sắp xếp chặt chẽ, nên lõi bền cơ học hơn phần gỗ giác, đồng thời có khối lượng riêng biểu kiến lớn hơn. Một số loài cây không có gỗ lõi.

** Tia gỗ:*

Cắt dọc thân cây qua phần tuỷ và quan sát, ta thấy gỗ có các tia nằm ngang thân cây. Tia bắt đầu từ vỏ chạy vào tuỷ gọi là tia sơ cấp.

Tia bắt đầu từ vỏ chạy vào các vòng năm gọi là tia thứ cấp.

Tia gỗ cũng có thể quan sát được trên mặt cắt ngang của cây (hình 1.1).

1.1.3. Các loại tế bào

Gỗ là tổ hợp các loại tế bào.

Dựa vào hình dạng, tế bào được phân thành prosenchym và parenchym.

Prosenchym mảnh và dài, hai đầu thon dần.

Parenchym ngắn, tiết diện ngang có hình chữ nhật hoặc đa giác.

Dựa vào chức năng, tế bào được chia thành các nhóm khác nhau: tế bào dẫn, tế bào đỡ (kèm) và tế bào dự trữ dinh dưỡng.

Tế bào dự trữ dinh dưỡng đóng vai trò tàng trữ và phân phối chất dinh dưỡng cho cây. Đó là các tế bào parenchym thành mỏng, chức năng của chúng được duy trì trong gỗ giác.

Tế bào dẫn và tế bào đỡ là các tế bào chết, ruột tế bào chứa chất

lông hoặc không khí.

Trong gỗ lá rộng, tế bào có chức năng dẫn truyền là các tế bào ống (mạch), còn tế bào đỡ (kèm) có dạng sợi.

Trong gỗ lá kim, tế bào tracheit đảm nhận cả hai chức năng trên.

Chất lỏng vận chuyển được trong cây, từ tế bào này sang tế bào khác, nhờ có các cặp lỗ thông nhau giữa các tế bào cạnh nhau.

Lỗ là phần thủng của lớp thứ cấp, còn lớp sơ cấp được giữ lại để đóng vai trò màng bán thấm.

Nghiên cứu hệ thống lỗ của tế bào là cần thiết để hiểu sâu quá trình ngấm tẩm gỗ cũng như quá trình thấm chất lỏng khi nấu xenluloza.

1.1.3.1. Tế bào gỗ lá kim

Tế bào gỗ lá rộng và lá kim cũng có sự khác biệt.

Gỗ lá kim chứa 90 ÷ 95% tế bào tracheit và 5 ÷ 10% tế bào tia.

Tracheit làm cho gỗ có độ bền cơ nhất định, đặc biệt là tracheit gỗ muện, có thành dày. Đồng thời tracheit cũng đóng vai trò dẫn nước, đặc biệt là tracheit gỗ sớm, thành mỏng, có ruột lớn.

Cũng như đối với các loại tế bào khác, độ lớn tế bào tracheit thay đổi, tùy thuộc vào yếu tố nguồn gốc và điều kiện sinh trưởng.

Sự khác nhau này thể hiện ở các loài cây khác nhau, ở từng cá thể trong một loài cũng như ở các phần khác nhau của thân cây, thậm chí ở những vị trí khác nhau của một vòng năm.

Do đó, cần có những quy định chặt chẽ khi lấy mẫu phân tích.

Chiều dài tế bào trong thân cây tăng dần từ tuỷ ra ngoài và chiều dài cũng đạt cực đại ở khoảng giữa của thân cây.

Tracheit ở gỗ muện hoặc ở các vòng năm mỏng thường dài hơn và mảnh hơn các tế bào tạo ra ở thời kỳ thuận lợi.

Theo hướng tiếp tuyến, chiều rộng của tế bào thay đổi ít. Nhưng

theo hướng xuyên tâm (đường kính), sự khác nhau giữa trachit gỗ sớm và gỗ muộn khá rõ rệt.

Chiều dài trung bình tracheit gỗ lá kim là $2 + 4 \text{ mm}$; chiều rộng là $0,02 \div 0,04 \text{ mm}$; chiều dày thành tế bào tracheit gỗ sớm $2 \div 4 \text{ }\mu\text{m}$ và gỗ muộn là $4 + 8 \text{ }\mu\text{m}$.

Phần gỗ muộn có tế bào thành dày bền cơ học hơn phần gỗ sớm.

Gỗ lá kim có các tế bào tia.

Chiều rộng của tia tương ứng với chiều rộng của một tế bào tia. Trong tia, một số dãy tế bào parenchym nằm chồng lên nhau, còn tế bào tia tracheit thường nằm phía trên và phía dưới của dãy parenchym.

Parenchym là tế bào sống, thành mỏng. Ở một số loài cây lá kim, tế bào có kích thước sau:

Chiều dài tế bào parenchym là $0,1 \div 0,16 \text{ mm}$; chiều rộng tế bào là $2 \div 50 \text{ }\mu\text{m}$.

Tế bào tia tracheit cũng có kích thước tương tự và có chức năng tương tự, đó là truyền dẫn chất lỏng theo hướng ngang.

Ngoài ra, trong cây lá kim còn có kênh dẫn nhựa.

Kênh dẫn nhựa là khoảng không gian giữa các tế bào. Các kênh này nối với nhau tạo nên một hệ thống kênh dẫn nhựa cho toàn bộ cây.

Kênh ngang luôn nằm trong các tia, do các tế bào tia xếp không kín, để lại khoảng trống làm kênh dẫn. Đó là các tế bào parenchym xếp quanh kênh và tiết nhựa vào kênh.

Ở một số loài cây (như thông), kênh dẫn nhựa tập trung ở gỗ lõi và gốc. Ở một số loài khác, kênh dẫn nhựa phân bố trong toàn bộ phần gỗ của cây.

1.1.3.2. Tế bào gỗ lá rộng

Gỗ lá rộng chứa một số loại tế bào, đảm nhận các chức năng khác nhau.

Hệ thống đỡ gồm các tế bào dạng sợi gọi là sợi gỗ hoặc libe. Hệ thống dẫn gồm các tế bào hình ống, có ruột lớn. Hệ thống dự trữ dinh dưỡng gồm tế bào tia parenchym.

Ngoài ra, trong gỗ lá rộng có loại tế bào pha trộn các dạng trên và được xếp vào tracheit dạng sợi.

Tế bào dạng libe (hay xơ gỗ) và tracheit dạng sợi chiếm $65 \div 70\%$ thể tích thân gỗ.

Tế bào dạng libe thành dày, ruột nhỏ, thành tế bào có lỗ đơn giản. Độ dài tế bào libe $0,7 \div 1,8$ mm (trung bình là $1,1 \div 1,2$); rộng $14 \div 40$ μm ; thành tế bào dày $3 \div 4$ μm . Trong một số loại gỗ lá rộng, sợi gỗ thậm chí có thể dài 4 mm.

Ống dẫn tạo thành từ các tế bào cơ sở ngắn có thành mỏng, dài $0,3 \div 0,4$ mm, rộng $30 \div 130$ μm . Các tế bào này xếp nối đuôi nhau, tạo thành ống dài. Các tế bào thông nhau do phần đầu, phần cuối biến mất.

Ống dẫn tạo thành theo kiểu như vậy có thể dài vài mét và có khả năng dẫn nước tốt hơn tracheit của gỗ lá kim. Các ống dẫn này đặc biệt cần vào mùa nẩy lộc.

Ở một số loại gỗ xộp, hệ thống ống dẫn được phân bố đồng đều trong vòng năm. Ở một số loài khác, các ống dẫn ở phần gỗ sớm nhiều hơn và lớn hơn so với gỗ muộn.

Trên thành tế bào ống dẫn cũng có một số loại lỗ khác nhau.

Dựa vào những khác biệt này và cùng với những đặc điểm khác của các loại lỗ, ta có thể nhận biết được từng loại tế bào gỗ.

Tia gỗ lá rộng chỉ chứa tế bào parenchym, chiều rộng của tia thay đổi theo hướng tiếp tuyến. Chiều cao của tia (quan sát trên hình chiếu đứng) thay đổi từ một trăm đến vài trăm dãy tế bào chồng lên nhau. Tia chiếm tới $5 \div 30\%$ thể tích gỗ.

1.1.4. Sự sinh trưởng của cây và sự phát triển của tế bào

Cây thân gỗ không ngừng lớn lên theo chiều cao và đường kính, tuy nhiên, càng về sau, quá trình càng chậm lại.

Cây lớn theo chiều cao nhờ quá trình phân chia tế bào ở chồi ngọn. Trong khi đó, đường kính tăng dần nhờ sự phân chia tế bào trong tầng phát sinh của thân cây.

Tầng phát sinh gồm một số lớp tế bào. Nhưng chỉ có một lớp tế bào sống, thành mỏng, chứa đầy nguyên sinh chất, được gọi là tế bào nguyên thủy là có năng lực phân chia vô hạn.

Một tế bào nguyên thủy sinh ra một tế bào nguyên thủy khác và một tế bào mẹ. Tế bào mẹ này lại phân đôi thành hai tế bào con, mỗi tế bào con lại phân chia tiếp tục theo phương thức trên.

Tế bào ở tầng phát sinh không ngừng phân chia tạo ra tế bào về phía trong làm thành gỗ và về phía ngoài làm thành vỏ.

Quá trình sinh trưởng của cây gắn liền với sự hình thành và lớn lên của tế bào thực vật.

Đa số tế bào nằm dọc thân cây, chỉ có một phần nhỏ nằm ngang thân cây.

Khi tế bào phân đôi, đầu tiên, lớp sơ cấp được hình thành. Lớp này chứa xenluloza, hemixenluloza, pectin và protein. Lớp sơ cấp như một cái bọc chứa đầy nguyên sinh chất. Nguyên sinh chất gồm nước, một số chất hữu cơ và vô cơ.

Khi lớp sơ cấp phát triển bằng kích thước tế bào lúc trưởng thành, thì bắt đầu hình thành lớp thứ hai của tế bào về phía bên trong của bọc, được gọi là lớp thứ cấp.

Lớp thứ cấp dày hơn lớp sơ cấp và tạo thành chủ yếu từ xenluloza và hemixenluloza.

Nguyên sinh chất chuyển hoá thành các chất của lớp tế bào, để lại khoảng trống bên trong gọi là ruột tế bào.

Quá trình lignin hoá tế bào bắt đầu từ khi hình thành lớp thứ cấp của tế bào.

Sự hình thành và phát triển dần của phân gỗ lõi cũng là quá trình quan trọng đối với sự sinh trưởng của cây.

Cây sinh trưởng đến độ tuổi nào đó, phần gỗ phía trong của cây biến thành gỗ lõi, chứa toàn tế bào chết. Tỷ lệ giữa lõi với toàn bộ phần gỗ cũng tăng dần theo quá trình sinh trưởng của cây.

Khi hình thành gỗ lõi, tế bào parenchym bị chết, tạo thành chất hữu cơ như axit nhựa, các hợp chất phenol, chất màu...

Ở gỗ lá kim, các ống dẫn bị nút kín bởi tyloza, một loại este của xenluloza.

Tyloza, qua các lỗ của tế bào tia nằm cạnh, đi vào ống dẫn và dần dần bịt kín ống dẫn. Các tế bào dẫn truyền ở vùng gỗ lõi chấm dứt hoạt động của mình.

Quá trình biến đổi xảy ra ở gỗ lõi có thể chi phối một số tính chất của gỗ như khả năng thấm hoá chất vào gỗ, ảnh hưởng của các chất trích ly ở gỗ đến quá trình sản xuất xenluloza, giấy...

1.2. CẤU TẠO VI MÔ CỦA GỖ

Gỗ hình thành từ các tế bào. Nhiều tính chất của gỗ liên quan tới các lĩnh vực ứng dụng khác nhau dựa trên cấu tạo vi mô cũng như cấu tạo vi mô của gỗ.

Các tế bào gỗ không phải tồn tại rời rạc mà được liên kết với nhau nhờ lignin, một hợp chất cao phân tử có đặc tính thơm.

Các tế bào cũng có cấu tạo đặc biệt, giúp cho cây thích nghi với thiên nhiên khắc nghiệt để tồn tại và phát triển.

1.2.1. Nền tảng cơ bản của thành tế bào

Đại phân tử xenluloza có độ dài khoảng 5.000 nm, tương ứng với độ trùng hợp DP = 10.000.

Phân tử xenluloza tập hợp lại với nhau, nhờ tương tác van der Waals và liên kết hydro giữa các mạch phân tử, tạo thành vùng định hướng hay còn gọi là vùng tinh thể.

Khi tương tác giữa các phân tử yếu, các mạch phân tử không định hướng, tạo nên vùng vô định hình.

Một mạch đại phân tử có thể tồn tại trong một vùng tinh thể hoặc đi qua một số vùng tinh thể và một số vùng vô định hình (xem 3.1.2).

Các tinh thể cùng với vùng vô định hình kết hợp lại với nhau thành tổ chức lớn hơn gọi là bó mạch.

Các bó mạch lại sắp xếp trong một tổ chức lớn hơn nữa, rồi tập hợp thành lớp xoay quanh trục của tế bào, hình thành nên bộ khung sườn của tế bào.

Các bó mạch, cấu trúc quan sát được bằng kính hiển vi điện tử, được coi là nền tảng cơ bản tạo nên bộ khung sườn xenluloza của thành tế bào.

Hemixenluloza đa phần ở vùng vô định hình. Chỉ có một phần hemixenluloza định hướng theo vùng tinh thể của xenluloza, cũng có nghĩa là đồng hướng với bó mạch xenluloza.

Lignin tồn tại ở khoảng trống giữa các tinh thể cùng với phần lớn hemixenluloza.

Xenluloza, hemixenluloza cũng như lignin là các cấu tử tạo nên thành tế bào. Tuy vậy, hàm lượng của chúng tùy thuộc vị trí trên thành tế bào.

Hơn nữa, hướng sắp xếp của các bó mạch xenluloza cũng khác nhau tùy theo vị trí trên thành tế bào.

Lignin tập trung ở lớp liên kết giữa các tế bào, càng đi sâu vào phía trong của mỗi tế bào, hàm lượng lignin càng giảm.

1.2.2. Cấu tạo thành tế bào

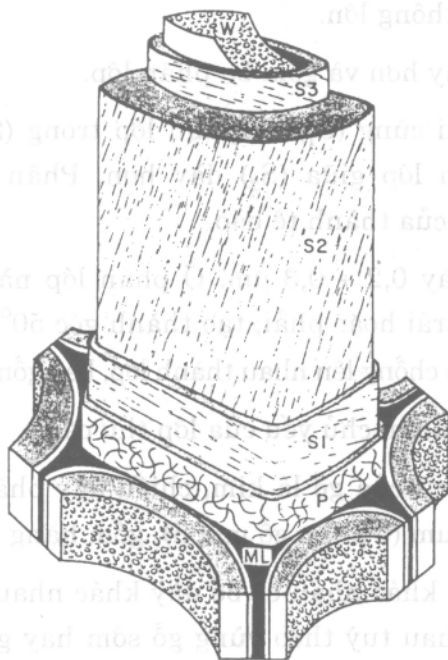
Thành tế bào gồm hai lớp. Lớp ngoài mỏng, gọi là lớp sơ cấp vì được tạo thành trước. Lớp trong dày hơn, được gọi là lớp thứ cấp, vì

được tạo ra muộn hơn.

Lớp ngoài không phân chia thành phân lớp.

Lớp trong có ba phân lớp, S_1 , S_2 và S_3 kể từ ngoài vào trong (hình 1.3).

Ở các phân lớp khác nhau của lớp thứ cấp, sự sắp xếp các bó mạch đại phân tử xenluloza cũng có sự phân biệt.



Hình 1.3. Cấu trúc thành tế bào gỗ:

ML: lớp liên kết giữa các tế bào; P: lớp sơ cấp; S_1 , S_2 , S_3 : các phân lớp của lớp thứ cấp; W: màng từ các hạt nhỏ.

Lớp sơ cấp chỉ là một màng mỏng, với độ dày $0,1 \div 0,2 \mu\text{m}$.

Lớp này tạo thành từ xenluloza, hemixenluloza và được bao phủ bởi lignin. Ngoài ra, lớp này cũng chứa pectin và protein.

Tuy không phân lớp rõ rệt như lớp thứ cấp, nhưng ở phần ngoài và phần trong của lớp, các bó mạch xenluloza sắp xếp khác nhau.

Ở phần ngoài, các bó mạch sắp xếp không trật tự, trong khi đó, ở phần bên trong của lớp, các bó mạch nằm gần vuông góc với trục của tế bào.

Ở lớp sơ cấp này, lignin cũng đóng vai trò chất liên kết. Tại đây hàm lượng lignin cao hơn ở lớp thứ cấp. Tuy vậy, do lớp này mỏng nên tổng lượng lignin không lớn.

Lớp thứ cấp dày hơn và gồm ba phân lớp.

Phân lớp ngoài cùng (S_1) và phân lớp trong (S_3) tương đối mỏng, trong khi đó phân lớp giữa (S_2) dày hơn. Phân lớp giữa chiếm tới $80 \div 95\%$ chất liệu của thành tế bào.

Phân lớp S_1 dày $0,2 \div 0,3 \mu\text{m}$. Ở phân lớp này, các bó mạch xếp theo kiểu xoắn ốc trái hoặc phải, tạo thành góc $50^\circ \div 70^\circ$ so với trục xơ sợi. Các bó mạch xếp chồng lên nhau thành lớp, bao gồm $3 \div 4$ tầng bó mạch.

Phân lớp S_2 là phần chủ yếu của lớp thứ cấp.

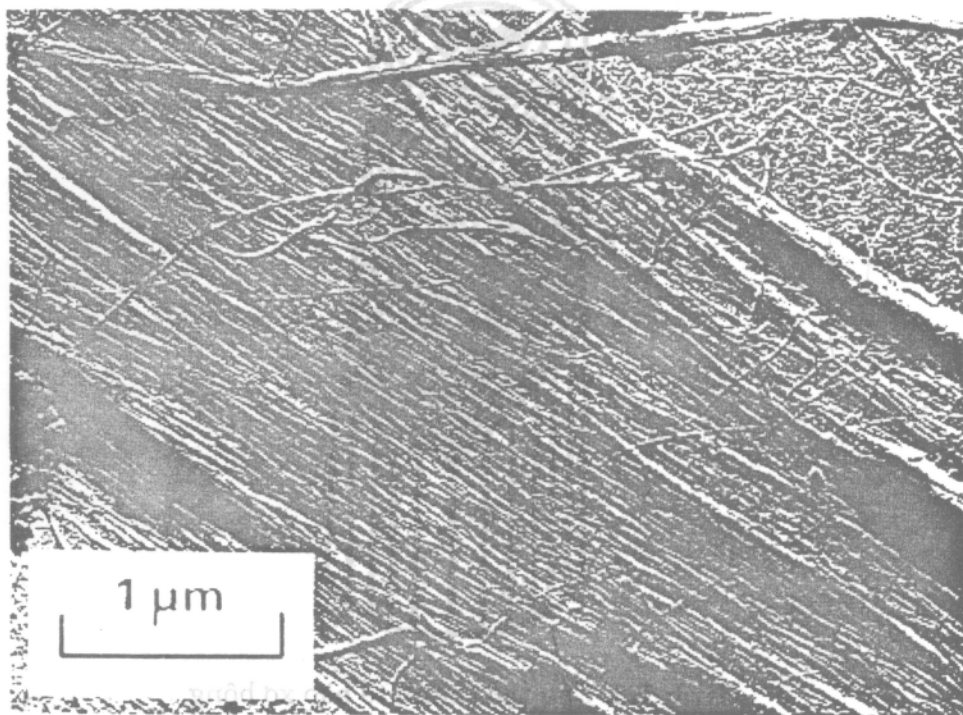
Ở tế bào tracheit của gỗ lá kim, chiều dày phân lớp S_2 là $1 \mu\text{m}$ (ở phần gỗ sớm) và $5 \mu\text{m}$ (ở phần gỗ muộn), gồm hàng trăm tầng bó mạch.

Các loại tế bào khác nhau có bề dày khác nhau. Sự sắp xếp các bó mạch cũng khác nhau tùy theo vùng gỗ sớm hay gỗ muộn. Ở vùng gỗ sớm góc lệch của các bó mạch so với trục xơ là 10° , còn ở vùng gỗ muộn, góc lệch là $20^\circ \div 30^\circ$.

Các đặc trưng về độ dày của lớp cũng như sự sắp xếp các bó mạch ở lớp này có ảnh hưởng quyết định tới độ cứng cáp của xơ xenluloza cũng như các tính chất làm giấy.

Cấu trúc lớp S_2 được thể hiện ở hình 1.4.

Phân lớp S_3 mỏng, với độ dày $0,1 \mu\text{m}$, bao gồm vài tầng bó mạch, sắp xếp theo hướng xoắn ốc phải hoặc trái. Các bó mạch tạo góc $50^\circ \div 90^\circ$ so với trục xơ, tùy thuộc từng loại thực vật.



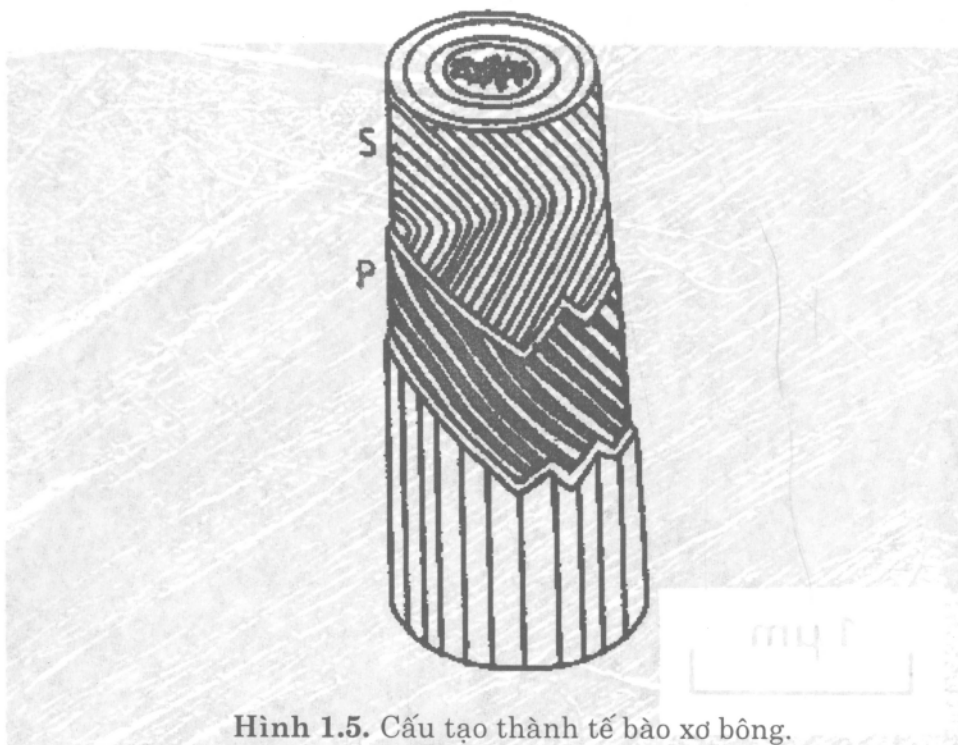
Hình 1.4. Cấu trúc phân lớp S_2 của lớp thứ cấp.

Ngoài các lớp của tế bào được mô tả ở trên, trong cây lá kim và một số loài cây lá rộng còn có một màng mỏng vô định hình phủ lên mặt trong của phân lớp S_3 .

Thành phần của lớp này chưa được nghiên cứu kỹ, hơn nữa mỗi loài cây lại có đặc điểm riêng.

Các tế bào gỗ không nằm rời rạc mà được gắn kết với nhau bởi lignin. Lignin là cấu tử chủ yếu tạo nên lớp liên kết giữa các tế bào (thường gọi là lớp giữa - middle lamella). Mặc dù hàm lượng lignin ở đây rất cao, nhưng phần lớn lignin của gỗ lại nằm ở lớp thứ cấp của thành tế bào (tới 70%), vì thế tích lớp thứ cấp lớn.

Đối với xơ bông, sự sắp xếp các bó mạch trật tự hơn ngay từ lớp sơ cấp, như ở hình 1.5.



Hình 1.5. Cấu tạo thành tế bào xơ bông.

1.3. THÀNH PHẦN HOÁ HỌC CỦA GỖ

Thành phần hoá học của gỗ rất phức tạp. Phần lớn hợp chất của gỗ là cao phân tử. Các hợp chất này không phải là một hỗn hợp cơ học, mà là một hệ thống gồm các chất có tương tác với nhau về hoá lý hoặc hoá học.

Do đó, việc tách riêng từng cấu tử để nghiên cứu hoặc sử dụng thường kèm theo biến đổi ít nhiều, khác với trạng thái nguyên thủy của chúng.

1.3.1. Các loại hợp chất của gỗ

* *Cacbohydrat*:

Cacbohydrat chủ yếu là các polysaccarit. Các polysaccarit thường chiếm 3/4 khối lượng các chất của gỗ. Chúng bao gồm chủ là xenluloza và hemixenluloza. Ngoài ra còn có các chất pectin, tinh bột...

Gỗ cũng chứa polysaccarit hoà tan được trong nước như arabinogalactan.

Ngoài ra còn có một số loại saccarit và oligosaccarit tồn tại trong thế giới thực vật.

Trong số các cacbohydrat, xenluloza là cấu tử chính của gỗ, thường chiếm khoảng một nửa khối lượng các chất của gỗ.

*** *Hợp chất phenol:***

Trong gỗ có nhiều loại hợp chất thơm chứa nhóm hydroxyl.

Hợp chất phenol có hàm lượng lớn nhất là lignin. Đó là hợp chất thơm cao phân tử, chứa nhóm hydroxyl mà một phần bị metyl hoá.

Hàm lượng lignin tăng dần cùng với quá trình hoá gỗ của tế bào. Ở gỗ trưởng thành, lignin chiếm khoảng 20 + 30% các hợp chất của gỗ.

Lignin không tan trong dung môi trung hoà do có cấu trúc mạng không gian.

Ngược lại, trong gỗ cũng có một số hợp chất phenol tan được trong nước hoặc dung môi trung hoà, được xếp vào nhóm các chất trích ly, như chất màu, lignan và một phần tannin.

Một số hợp chất phenol khác tan được trong dung dịch kiềm hoặc dung dịch axit.

Đáng lưu ý là một số loại gỗ chứa các hợp chất phenol có ảnh hưởng xấu tới quá trình sản xuất xenluloza giấy.

*** *Các chất tecpen và tecpenoit:***

Loại hợp chất này bao gồm các cấu tử dễ bay hơi (trong thành phần của tinh dầu thông) và các axit nhựa. Các hợp chất loại này chiếm tới 5% trong gỗ lá kim, nhưng lại hầu như vắng mặt trong gỗ lá rộng.

*** *Các chất mạch béo:***

Loại hợp chất này bao gồm axit béo no và không no, thường tồn tại

dạng este với rượu trong chất béo và sáp. Axit béo mạch ngắn như axit axetic thường tồn tại trong liên kết este với polysaccarit, hàm lượng có thể tới $1 \div 5\%$. Một số nguyên liệu gỗ cũng là nguồn cung cấp quan trọng axit axetic.

*** *Rượu:***

Hợp chất loại này gồm rượu mạch béo, rượu vòng sterol hoặc rượu vòng khác.

*** *Protein:***

Protein là cấu tử quan trọng ở tế bào non. Trong gỗ trưởng thành, hàm lượng protein chiếm khoảng 1%.

*** *Các chất vô cơ:***

Các chất vô cơ có ít hơn 0,5% trong gỗ vùng ôn đới. Ngược lại, ở cây nhiệt đới, hàm lượng chất vô cơ, thể hiện ở hàm lượng tro, khá lớn. Một số loại cây có thể chứa tới 5% tro hoặc nhiều hơn. Một số nguyên liệu thực vật mà nước ta thường dùng để sản xuất giấy như tre nứa, bã mía, có hàm lượng tro $1 \div 2,5\%$.

Ngoài ra, một số loài cây còn chứa các hợp chất hữu cơ khác, như rượu vòng đa chức, aldehyt, alcaloit... Cây cao su, một loại cây công nghiệp quan trọng ở nước ta, cho latex chứa polyisopren, nguyên liệu của ngành cao su.

1.3.2. Phân riêng các thành phần của gỗ

Để phân tích hoặc nghiên cứu các cấu tử của gỗ, ta cần tách riêng chúng khỏi các thành phần khác. Nói chung, không có phương pháp nào hoàn toàn thoả mãn yêu cầu của các nhà khoa học.

Thông thường, khi công bố kết quả nghiên cứu, phải kèm theo ghi chú về điều kiện tiến hành quá trình tách chất.

Theo quy ước, các hợp chất chính của thành tế bào được xếp vào một nhóm, còn các chất khác thuộc nhóm thứ hai.

Nhóm cấu tử không phải là thành phần chính của tế bào gồm các chất hoà tan được trong dung môi trung hoà, như chất béo, nhựa, sáp... và một số hợp chất không tan hoàn toàn trong các dung môi trên, như hợp chất vô cơ, các chất pectin, protein.

Gỗ sau khi được giải phóng khỏi chất trích ly chỉ còn lại lignin và holoxenluloza. Đó là nhóm chất chủ yếu của thành tế bào.

Holoxenluloza gồm xenluloza và hemixenluloza.

Xenluloza là polysaccarit dạng homopolyme, vì mạch phân tử chỉ chứa một loại đơn vị mắt xích β -D-glucopyranoza.

Hemixenluloza chủ yếu là polysaccarit phức hợp, còn gọi là copolyme, vì trong mạch đại phân tử tồn tại nhiều loại đơn vị mắt xích saccarit khác nhau.

Khi thuỷ phân đến cùng, hemixenluloza tạo ra các monosaccarit như hexoza (D-glucoza, D-mannoza, D-galactoza), pentoza (D-xyloza, L-arabinoza), cũng như dẫn xuất của saccarit như metoxyuronic.

Ngoài ra, ta còn thu được axit axetic. Axit axetic tạo thành do phân huỷ este giữa nhóm axetyl liên kết với một số polysaccarit.

Các saccarit khác nhau tạo thành trong quá trình thuỷ phân có thể được xác định nhờ sắc ký...

Các axit uronic hoặc monometyluronic là sản phẩm đặc trưng của quá trình thuỷ phân polysaccarit phi xenluloza.

Hàm lượng các đơn vị uronic được xác định theo phương pháp đơn giản nhất là định lượng khí cacbonic thoát ra do decarboxyl hoá axit uronic, khi đun sôi trong dung dịch HCl 12%.

Trong phòng thí nghiệm, holoxenluloza thu được bằng cách tách bỏ lignin khỏi phần gỗ đã được giải phóng khỏi chất trích ly.

Holoxenluloza có thể được xác định trên cơ sở kết hợp luân phiên clo hóa và trích ly mẫu bằng hỗn hợp rượu - bazơ hữu cơ, như monoetanolamin.

Phần lớn polysaccarit phi xenluloza có trong holoxenluloza hoà tan trong dung dịch kiềm.

Phần polysaccarit tan được trong dung dịch kiềm được coi là hemixenluloza.

Trong thực nghiệm, hemixenluloza tách ra từ holoxenluloza nhờ trích ly bằng dung dịch natri hydroxit 18%. Phần còn lại gọi là anpha-xenluloza.

Thực tế, ta không thể tách hoàn toàn polysaccarit phi xenluloza từ holoxenluloza. Do đó, thuật ngữ anpha-xenluloza chỉ là cách gọi theo quy ước để chỉ xenluloza thu được bằng thực nghiệm, còn chứa một phần các chất phi xenluloza.

Nhóm axetyl, liên kết dạng este với polysaccarit phi xenluloza, được tách ra dưới dạng axit axetic khi thuỷ phân trong môi trường axit, hoặc dưới dạng muối khi thuỷ phân trong môi trường kiềm.

Do đó, nhóm axetyl có trong holoxenluloza, nhưng không có mặt trong anpha-xenluloza, vì liên kết este của nó đã bị phân huỷ khi tách hemixenluloza từ holoxenluloza theo phương pháp trích ly bằng dung dịch kiềm 18%.

Lignin là hợp chất thơm cao phân tử.

Cấu tạo của đại phân tử lignin dựa trên bộ khung của đơn vị phenylpropan C_6C_3 .

Lignin phần lớn có cấu tạo không gian, do đó, không hoà tan trước khi bị phân huỷ.

Trong môi trường axit, polysaccarit bị thuỷ phân, trong khi đó lignin không bị hoà tan. Vì vậy, phương pháp đơn giản để xác định hàm lượng lignin là định lượng phần chất rắn còn lại, sau khi dùng dung dịch axit sulfuric 72% để hoà tan và thuỷ phân hết polysaccarit trong mẫu gỗ đã được giải phóng khỏi chất trích ly.

Lignin cũng dễ bị phân huỷ dưới tác dụng của một số tác nhân oxy

hoá chọn lọc. Dựa vào tính chất này, ta cũng có thể xác định hàm lượng lignin.

1.4. TÍNH CHẤT VẬT LÝ CỦA GỖ

1.4.1. Khối lượng riêng biểu kiến

Khối lượng riêng biểu kiến của gỗ là khối lượng các hợp chất của gỗ có trong một đơn vị thể tích gỗ.

Khối lượng riêng biểu kiến là tỷ lệ giữa khối lượng chất khô của gỗ và khối lượng của thể tích nước tương ứng với thể tích mẫu gỗ, xác định tại nhiệt độ 4°C. Thông số này thường xác định cho gỗ tươi.

Trong khái niệm "khối lượng riêng biểu kiến", thể tích mẫu gỗ bao hàm cả thể tích các mao quản.

Ngược lại, "khối lượng riêng" là khái niệm dành cho các hợp chất của thành tế bào, với giá trị hầu như không đổi đối với mọi loại gỗ là $1,53 \div 1,54$.

Trong thực tế, để đơn giản hoá, các nhà sản xuất dùng thuật ngữ "khối lượng riêng" thay cho khái niệm "khối lượng riêng biểu kiến".

Thể tích khoảng trống chứa không khí trong hệ thống mao quản của gỗ quyết định khối lượng riêng biểu kiến của gỗ. Nếu nước xâm nhập vào hệ thống mao quản thì gỗ sẽ chìm, cho dù đó là loại gỗ nhẹ nhất.

Các loại gỗ sử dụng trong công nghiệp hoá hữu cơ - xenluloza - giấy thường có khối lượng riêng biểu kiến trong khoảng $0,35 \div 0,70$.

Một số loại gỗ có thể có khối lượng riêng biểu kiến lớn hơn 1,00. Các loại gỗ nặng như vậy thường được dùng vào mục đích khác.

Khối lượng riêng biểu kiến của gỗ phụ thuộc vào loại cây, vị trí trong cây, tuổi của cây...

Khối lượng riêng biểu kiến của thực vật là một trong những thông số được các nhà kinh tế - kỹ thuật xem xét khi sử dụng chúng làm nguyên liệu đầu cho sản xuất hữu cơ - xenluloza - giấy (xem thêm 1.6).

1.4.2. Hàm lượng ẩm

Ái lực của gỗ đối với nước có thể nhận thấy khi đặt gỗ đã sấy khô vào môi trường ẩm.

Gỗ khô sẽ hút ẩm tới hàm lượng ẩm của gỗ đạt khoảng 30%. Đó là giá trị bão hoà đối với các chất hoá học của gỗ.

Tiếp đó, gỗ có thể nhận thêm ẩm do hiện tượng hấp phụ hoặc dưới tác dụng của lực mao quản, cho đến khi các khoảng trống trong gỗ chứa đầy nước lỏng.

Phần nước trong mao quản gọi là “nước tự do”.

Nước hấp phụ bởi thành tế bào gọi là nước liên kết. Nước liên kết chính là yếu tố quyết định tính chất của gỗ.

Hiện tượng thường thấy về ảnh hưởng của nước lên tính chất của gỗ là sự thay đổi về kích thước của gỗ.

Gỗ khô trương nở (tăng thể tích) khi tiếp xúc với nước cho đến khi đạt tới điểm bão hoà. Mức độ trương phụ thuộc vào hàm lượng ẩm trong tế bào gỗ (xem 3.2.2).

Mức độ trương, hoặc ngược lại, mức co ngót của gỗ theo chiều ngang thân cây lớn hơn rất nhiều so với mức co ngót theo chiều dọc.

Thông thường gỗ có mật độ lớn co ngót nhiều hơn so với gỗ có mật độ thấp, gỗ lá rộng co ngót nhiều hơn gỗ lá kim.

Đối với một loại gỗ, phần gỗ nặng co ngót mạnh hơn so với phần gỗ nhẹ. Tuy vậy, cũng có loại gỗ không theo xu hướng trên.

Hàm lượng ẩm của gỗ được tính theo gỗ khô tuyệt đối hoặc theo gỗ ẩm, tương ứng ta có kết quả về độ ẩm tuyệt đối hoặc độ ẩm tương đối, tính theo phần trăm (%).

Độ ẩm của nguyên liệu thực vật cũng là thông số được các nhà công nghệ quan tâm. Ví dụ, đối với quá trình nấu xenluloza, nguyên liệu thực vật cần có độ ẩm thích hợp và ổn định để không gây ảnh hưởng xấu tới quá trình công nghệ.

Ngoài khối lượng riêng biểu kiến và độ ẩm của gỗ, tùy thuộc vào mục đích sử dụng gỗ, các tính chất cơ lý khác như khả năng cách nhiệt, cách điện, khả năng chịu uốn, chịu nén... cũng là những vấn đề thường được quan tâm.

1.5. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC CỦA NGUYÊN LIỆU GỖ

Gỗ, với tư cách là vật liệu phức hợp, cũng được sử dụng trực tiếp làm nguyên liệu đầu cho một số quá trình hoá học, như quá trình thủy phân gỗ, nhiệt phân gỗ.

Trong những thập kỷ gần đây, phản ứng biến tính cũng được thực hiện trực tiếp lên nguyên liệu gỗ, ví dụ, đồng trùng hợp ghép (xem 4.2.2), qua đó, nhiều tính năng sử dụng được hoàn thiện hơn.

Các quá trình này sẽ được thảo luận kỹ khi nghiên cứu từng thành phần hoá học của gỗ ở các chương sau.

1.6. NGUYÊN LIỆU THỰC VẬT THƯỜNG DÙNG TRONG CÔNG NGHỆ HỮU CƠ - XENLULOZA - GIẤY

1.6.1. Gỗ lá kim

Xét trên quy mô toàn thế giới, gỗ lá kim là nguyên liệu quan trọng cho công nghệ hoá, đặc biệt cho sợi nhân tạo và giấy.

Gỗ lá kim thường dùng có độ dài xơ $3,0 \div 6,0$ mm, thông thường là $3 \div 4$ mm. Loại có độ dài tế bào lớn là *Taxodium districhum*.

Gỗ lá kim được gọi là gỗ mềm, có khối lượng riêng biểu kiến là $310 \text{ kg/m}^3 \div 560 \text{ kg/m}^3$.

Gỗ lá kim thường có thành phần hoá học như ở bảng 1.1.

Bảng 1.1. Thành phần hoá học của gỗ lá kim

Xenluloza	41 ÷ 44%	thường là	43 ÷ 44%
Hemixenluloza	25 ÷ 30%		26 ÷ 27%
Lignin	26 ÷ 33%		27 ÷ 29%
Chất trích ly	0,6 ÷ 6,8%		

Loài có hàm lượng chất trích ly cao là *Pseudotsuga taxifolia* và *Pinus echinata* Mill.

1.6.2. Gỗ lá rộng

Gỗ lá rộng có nhiều loại hơn gỗ lá kim, đặc biệt ở vùng nhiệt đới và cận nhiệt đới.

Hàng trăm loại gỗ lá rộng đã được nghiên cứu để sử dụng cho công nghiệp xenluloza - giấy, công nghệ sợi nhân tạo, chất dẻo...

Gỗ lá rộng thường dùng có độ dài xơ $0,7 \div 1,8$ mm, thông thường nhất là $1,0 \div 1,2$ mm. Một số ít trường hợp, tế bào có độ dài $3,5 \div 4$ mm. Tuy vậy, những loại gỗ lá rộng có độ dài xơ lớn thường là gỗ rất cứng.

Trong trường hợp gỗ quá cứng, nhiều khó khăn sẽ xuất hiện khi chặt mảnh và khi nấu xenluloza vì hoá chất khó thấm vào mảnh nguyên liệu.

Do đó, các nhà sản xuất chấp nhận sử dụng các loại gỗ lá rộng có xơ tương đối ngắn so với gỗ lá kim.

Các loại nguyên liệu thường dùng nhất là gỗ dương, gỗ bạch đàn...

Bạch đàn là nguyên liệu để sản xuất bột cơ - hoá, bột nửa hoá học, bột hoá học. Một số loại bạch đàn có thể dùng để sản xuất bột gỗ hoặc bột xenluloza cho chế biến hoá học.

Bột hóa từ bạch đàn có thể sản xuất theo phương pháp sulfit (loại gỗ ít nhựa), sulfat, sulfat có thủy phân sơ bộ.

Các nước dùng nhiều nguyên liệu bạch đàn là Australia, Argentina, Braxin, Nam Phi, Đông Á, trong đó có Việt Nam.

Các loại gỗ bạch đàn có độ dài xơ là $0,8 - 1,1$ mm, khối lượng riêng biểu kiến là $320 \div 900$ kg/m³.

Nhiều loại gỗ lá rộng có mật độ cao, cứng, nên được gọi là gỗ cứng. Tuy nhiên, cũng có một số loại gỗ lá rộng có khối lượng riêng biểu kiến thấp. Do đó, tên gọi gỗ cứng hay gỗ mềm chỉ là tương đối, có tính quy ước.

Gỗ lá rộng có thành phần hoá học như ở bảng 1.2.

Bảng 1.2. Thành phần hoá học gỗ lá rộng

Xenluloza	40 ÷ 53%
Hemixenluloza	27 ÷ 40%
Lignin	16 ÷ 30%

Nhìn chung, trong gỗ lá rộng, hàm lượng xenluloza cao hơn so với gỗ lá kim, hàm lượng hemixenluloza lớn hơn và hàm lượng lignin thấp hơn. Gỗ bạch đàn ở các nước trên thế giới cũng như ở Việt Nam có thành phần hoá học nằm trong các khoảng đã dẫn ra ở trên (xem thêm bảng 1.5).

So với gỗ lá kim, gỗ lá rộng có nhiều nhược điểm, nhưng chúng cũng có một số ưu điểm nhất định.

Gỗ lá rộng nói chung có mật độ cao hơn gỗ lá kim. Do đó, có thể tăng khối lượng nguyên liệu nạp vào thiết bị nấu, tăng năng suất thiết bị, giảm tiêu hao hoá chất và giảm chi phí năng lượng.

Hơn nữa, hàm lượng xenluloza trong gỗ lá rộng thường cao hơn so với gỗ lá kim, nên hiệu suất bột giấy đi từ gỗ cứng thường cao hơn gỗ mềm.

Hàm lượng hemixenluloza trong gỗ lá rộng thường cao hơn trong gỗ lá kim. Đây là ưu điểm khi dùng gỗ lá rộng để sản xuất xenluloza cho giấy. Tuy vậy, khi sản xuất xenluloza cho chế biến hoá học, hàm lượng hemixenluloza lớn lại là điều bất lợi.

Nhược điểm lớn nhất của gỗ lá rộng là xơ ngắn, làm chậm quá trình thoát nước khỏi tờ giấy ướt trên thiết bị xeo giấy cũng như ảnh hưởng xấu tới chất lượng sản phẩm giấy.

Để khắc phục nhược điểm này, trong nhiều trường hợp, chẳng hạn sản xuất giấy in tốc độ cao, ta cần bổ sung một tỷ lệ thích hợp bột xenluloza xơ dài từ gỗ lá kim hoặc tre nứa.

Gỗ cũng là nguyên liệu cho công nghiệp thủy phân để thu các loại saccarit như hexoza, pentoza.

Hexoza có thể lên men rượu; pentoza có thể chuyển hoá thành furfural, thành rượu đa chức hoặc lên men nuôi gia súc.

Một số loài cây giàu pentoza có thể dùng làm nguyên liệu để sản xuất furfural. Trong phòng thí nghiệm, cùi ngô được sử dụng để điều chế furfural.

Gỗ cũng là nguyên liệu chính cho công nghiệp nhiệt phân, tạo ra các sản phẩm cũng như các chất làm nguyên liệu tổng hợp hữu cơ - cao phân tử. Quá trình này đặc biệt quan trọng khi nguồn dầu - khí bị cạn kiệt.

1.6.3. Tre nứa

Họ tre cũng là nguyên liệu quan trọng đối với công nghệ hoá của nhiều nước trên thế giới, đặc biệt các nước châu Á. Việt Nam cũng có điều kiện tự nhiên thuận lợi cho tre nứa phát triển, nên từ lâu tre nứa cũng được sử dụng để sản xuất giấy, nhưng chưa được dùng để sản xuất sợi nhân tạo như ở một số nước khác trên thế giới.

Các loại tre nứa có xơ khá dài. Độ dài cực đại của xơ là $2 \div 9$ mm, độ dài cực tiểu là $0,2 \div 1,5$ mm, trung bình là $1,3 \div 4,0$ mm.

Nói chung, xơ của tre nứa dài hơn xơ gỗ lá rộng, do đó, thường được sử dụng để hoàn thiện tính chất cơ lý của vật liệu xenluloza đi từ gỗ lá rộng.

Thành phần hoá học của tre nứa trình bày ở bảng 1.3.

Bảng 1.3. Thành phần hoá học của tre nứa

Xenluloza	$50 \div 66\%$
Hemixenluloza (pentoza)	$15 \div 22\%$
Lignin	$21 \div 30\%$

Về cấu tạo giải phẫu, tre nứa là loài thân có đốt, giữa các đốt có vách ngăn. Đốt tre có hình ống.

Các tế bào nằm theo chiều dọc của thân cây, không có tế bào nằm ngang. Do đó, khi nấu xenluloza, hoá chất hầu như chỉ thấm theo chiều dọc.

Một đặc điểm nữa là tre nửa không có lớp vỏ bóc được như ở gỗ.

Lớp ngoài cùng ở thân tre nửa rất cứng chắc, chứa nhiều hợp chất silic.

Trong quá trình sản xuất xenluloza, hợp chất silic lắng đọng trên thành thiết bị truyền nhiệt làm giảm hệ số truyền nhiệt của thiết bị, cần định kỳ xử lý.

1.6.4. Bã mía

Mía, *saccharum officinarum*, là loài thân thảo, cao 2 ÷ 4 m, đường kính có thể tới 40 ÷ 60 mm.

Mía chứa 70% nước. Đường chủ yếu nằm ở tuỷ cây.

Sau khi ép tách đường, bã mía còn chứa khoảng 50% ẩm và 1 ÷ 2% đường.

Tuỷ gồm 25 ÷ 30% chất khô của bã mía. Tuỷ không có cấu trúc sợi.

Trong quá trình nấu xenluloza, tuỷ bị phân huỷ thành chất nhầy, cản trở các quá trình công nghệ tiếp theo như rửa, xeo tấm và sấy. Do đó, tuỷ mía cần được loại bỏ.

Bã mía khử tuỷ có độ dài xơ 0,8 ÷ 2,8 mm, trung bình là 1,7 mm.

Về thành phần hoá học, bã mía chứa 40 ÷ 50% xenluloza, 18 ÷ 23% lignin và 20 ÷ 25% pentozan.

Trong thực tế sản xuất, tuỷ được tách bỏ bằng phương pháp ứt hoặc phương pháp khô.

Theo phương pháp khô, tuỷ được tách ra bằng máy đánh toi, sau đó bã đi qua sàng chọn để phân loại.

Trong phương pháp ứt, bã mía được đánh toi trong môi trường nước, sau đó qua sàng phân loại để tách bỏ tuỷ.

Khó khăn nảy sinh trong phương pháp ướt là vấn đề xử lý tủy ướt và xử lý nước thải.

Quá trình tách tủy có thể hiệu quả và dễ dàng hơn nếu bã mía sau khi ép đường được thêm vào một lượng chất lỏng, làm môi trường cho vi sinh vật phát triển. Quá trình sinh học xảy ra, làm bong lớp tủy ngay trong thời gian chất đông bảo quản.

Bã mía là nguyên liệu quan trọng đối với công nghệ hoá ở nhiều nước trên thế giới. Ở Việt Nam, bã mía cũng đã được sử dụng từ nhiều thập kỷ để sản xuất giấy.

1.6.5. Rơm rạ

Rơm rạ là phế thải của sản xuất nông nghiệp, nhưng lại là nguyên liệu tốt cho công nghệ hoá học - xenluloza - giấy.

Rơm lúa mì có độ dài xơ trung bình là 1,5 mm; rơm lúa gạo có độ dài xơ trung bình 0,5 ÷ 0,8 mm.

Về thành phần hoá học, hàm lượng xenluloza trong rơm lúa gạo là 34 ÷ 38%, trong rơm lúa mì là 36 ÷ 42%. Rơm rạ có hàm lượng lignin thấp: 17 ÷ 19% ở rơm mì và 12% ở rơm lúa gạo. Do đó, quá trình phân huỷ lignin để thu nhận xenluloza diễn ra dễ dàng hơn.

Các loại rơm rạ đều có hàm lượng hemixenluloza cao, thuận lợi cho quá trình nghiền bột giấy và rất thích hợp để sản xuất một số loại giấy, chẳng hạn giấy không thấm dầu mỡ.

Quá trình sản xuất xenluloza từ rơm gạo cũng gặp trở ngại nhất định, đó là hàm lượng tro và hàm lượng silic trong rơm gạo khá cao (tro 14% ÷ 18% và silic 8%), cản trở lớn tới quá trình thu hồi kiềm.

Bột xenluloza thường được sản xuất theo phương pháp NaOH; dịch đen thường thải bỏ, không sử dụng để thu hồi kiềm.

Ở Việt Nam, rơm rạ cũng được sử dụng ở quy mô nhỏ để sản xuất cacton bao bì.

1.6.6. Các nguyên liệu thực vật khác

Các nguyên liệu khác như vụn bông, vỏ lanh, gai, đay cũng được sử dụng nhiều trên thế giới.

Ở Việt Nam, từ xa xưa, dân ta đã biết dùng vỏ cây gió để làm giấy chất lượng cao.

Các loại nguyên liệu khác như một số loại cỏ, lá cũng được sử dụng tương đối phổ biến ở một số nước trên thế giới.

Việt Nam có tiềm năng lớn về nguyên liệu thực vật. Ngoài các nguyên liệu đã kể ở trên như gỗ lá kim, gỗ lá rộng, tre nứa, bã mía và rơm rạ, các nguyên liệu khác như xơ vỏ, xơ lá, cỏ bàng... đang được nghiên cứu để sử dụng ở quy mô công nghiệp.

Về nguyên tắc, các loại nguyên liệu thực vật đều có thể sử dụng được trong công nghệ hoá học. Vấn đề quan trọng là vùng nguyên liệu phải tập trung, trữ lượng đủ lớn, hiệu quả kinh tế cao, các chất thải ít ảnh hưởng tới môi trường.

Bảng 1.4. Kích thước tế bào một số loại nguyên liệu thực vật

Nguyên liệu thực vật	Chiều dài trung bình của xơ, mm	Chiều rộng trung bình của xơ, μm
Gỗ lá kim	$3,0 \div 4$	$20 \div 40$
Gỗ lá rộng	$1,0 \div 1,4$	$14 \div 40$
Tre nứa	$1,3 \div 4$	15
Bã mía khử tủy	1,7	20
Rơm lúa gạo	$0,5 \div 1$	$8 \div 10$
Rơm lúa mì	1,5	15
Vỏ lanh	30	20
Vỏ gai	$6 \div 20$	22
Vỏ đay	2,5	20
Xơ bông	25	20
Sậy	$1 \div 1,8$	$10 \div 20$
Cỏ esparto	1,5	12

Ghi chú:

- Các loại nguyên liệu thực vật thường dùng ở Việt Nam cũng có kích thước tế bào lân cận các giá trị trên đây.

- Trong công nghiệp giấy, tỷ lệ giữa chiều dài và chiều rộng của tế bào rất được quan tâm. Các loại nguyên liệu có tỷ lệ dài: rộng của tế bào thích hợp mới được sử dụng.

Bảng 1.5. Thành phần hoá học của nguyên liệu cho
xenluloza - giấy sử dụng ở Việt Nam, %
(số liệu nghiên cứu sơ bộ)

Loại nguyên liệu	Xenluloza	Lignin	Pentozan	Tro
Nứa	50 - 51	21 - 24	16 - 17	1,5 - 2,1
Bã mía	49 - 50	22 - 24	19 - 20	2 - 3
Bồ đề	41 - 42	30 - 32	17 - 18	0,3 - 0,4
Vỏ dẻ	44 - 47	14 - 15	14 - 15	5 - 6
Thân dẻ	44 - 45	21 - 22	20 - 21	3 - 4
Bạch đàn	44 - 45	27 - 29	19 - 20	0,4 - 0,5

Số sánh:

Bạch đàn robusta (Công Gô)	44 - 45	32 - 33	15 - 16	0,4 - 0,6
Tre (Công Gô)	50 - 62	19 - 26	15 - 28	0,7 - 5,2

Chương 2

KHÁI NIỆM CƠ BẢN VỀ CACBOHYDRAT

Cacbohydrat là nhóm hợp chất có ý nghĩa quan trọng đối với thế giới thực vật.

Cacbohydrat có công thức chung là $C_x(H_2O)_y$, về hình thức giống như là hydrat của cacbon.

Cacbohydrat thực chất là polyhydroxy, bao gồm từ các chất phân tử thấp đến polyme hoặc copolyme.

Saccarit, đường đơn, được tạo thành trong quá trình quang hợp của cây xanh từ cacbondioxit và nước, sau đó chuyển hoá thành các chất hữu cơ của cây, nhờ một loạt quá trình sinh tổng hợp.

Cacbohydrat được xếp thành ba nhóm: monosaccarit, oligosaccarit và polysaccarit.

Monosaccarit là đường đơn, như glucoza, mantoza, galactoza, xyloza, arabinoza... Các đường đơn này hoặc có sẵn trong thực vật, hoặc xuất hiện do quá trình thuỷ phân các polysaccarit tạo thành từ chúng.

Oligosaccarit trong tự nhiên là các hợp chất chứa từ hai đến bảy đơn vị mắt xích monosaccarit.

Các đơn vị mắt xích nối với nhau nhờ liên kết có tên gọi chung là glycozit.

Oligosaccarit tồn tại với hàm lượng thấp trong thực vật.

Oligosaccarit cũng có thể là sản phẩm thuỷ phân không hoàn toàn các polysaccarit, lúc đó độ trùng hợp có thể cao hơn bảy.

Polysaccarit là hợp chất cao phân tử, tạo thành từ các đơn vị mắt xích monosaccarit. Các đơn vị nối với nhau bằng liên kết glycozit, như trong oligosaccarit.

Polysaccarit có thể là homopolyme, tức là polyme tạo thành từ một loại đơn vị mắt xích (như xenluloza và tinh bột) hoặc là copolyme (chất đồng trùng hợp), như phần lớn hemixenluloza.

Hemixenluloza bao gồm nhiều loại đơn vị mắt xích nên được gọi là polysaccarit hỗn tạp.

Polyuronit cũng có thể coi là copolyme vì trong thành phần của mạch phân tử có cả đơn vị mắt xích monosaccarit và axit uronic.

Polyuronit là thành phần quan trọng của rong tảo và cũng có một lượng nhất định trong thực vật khác, dưới dạng các chất pectin.

2.1. MONOSACCARIT

Monosaccarit, hoặc đường đơn, có thể chứa nhóm aldehyt hoặc chứa nhóm xeton.

Khi chứa nhóm aldehyt, hợp chất được gọi là aldoza; khi chứa nhóm xeton, monosaccarit là xetoza.

Tuỳ theo số lượng cacbon trong mạch phân tử, monosaccarit còn được chia thành phân nhóm, có tên gọi ứng với số lượng nguyên tử cacbon trong phân tử.

Aldopentoza là đường dạng aldehyt có năm nguyên tử cacbon, còn xetohexoza là đường dạng xeton, có sáu nguyên tử cacbon trong phân tử.

Trong thực vật, chỉ một phần nhỏ monosaccarit tồn tại tự do. Phần lớn monosaccarit tồn tại ở dạng liên kết, như trong hợp chất glycozit (tannin thủy phân), oligosaccarit và polysaccarit.

Một hợp chất thuộc loại aldohexoza là glucoza.

Đó là monosaccarit phổ biến nhất trong tự nhiên. Glucoza tồn tại tự do trong nhiều loại thực vật, đặc biệt có nhiều trong quả.

Glucoza cũng thu được nhờ thủy phân xenluloza hoặc tinh bột, dưới tác dụng của xúc tác axit hoặc xúc tác enzym.

Các aldohexoza quan trọng khác là mannoza và galactoza.

Đơn vị mắt xích mannoza hoặc galactoza là thành phần quan trọng của hemixenluloza.

Các đại diện quan trọng nhất của aldopentoza là xyloza và arabinoza. Các đường này là sản phẩm thủy phân của hemixenluloza.

Một aldopentoza khác cũng có vai trò quan trọng là riboza, thành phần tạo nên nucleozit. Nucleozit là hợp chất của pentoza, mà trước hết là riboza, với bazơ hữu cơ, trong đó pentoza tạo liên kết glycozit với nitơ của bazơ hữu cơ.

Đường bốn cacbon tetroza hoặc đường ba cacbon trioza không tồn tại tự do trong thực vật.

Một loại đường bốn cacbon là erythroza trong hợp chất *D*-erythroza-4-phosphat, là sản phẩm trung gian quan trọng của quá trình chuyển hoá.

Monosaccarit ba cacbon như *D*-glyxeraldehyt và dihydroxyaxeton là các cấu tử quan trọng trong quá trình trao đổi chất của tế bào.

Monosaccarit chứa bảy nguyên tử cacbon như sedoheptuloza cũng có trong thực vật với hàm lượng nhỏ. Hợp chất sedoheptuloza-7-phosphat là sản phẩm trung gian trong quá trình quang hợp của thực vật.

So với dạng aldoza thì dạng xetoza của saccarit ít phổ biến hơn. Đại diện quan trọng của xetoza là fructoza, còn được gọi là đường quả.

Ở thực vật, trong các loại quả ngọt và trong mật ong, fructoza có thể tồn tại tự do hoặc dưới dạng liên kết.

Dạng liên kết của fructoza quen thuộc với đời sống hàng ngày của con người là đường sacaroza.

Phân tử sacaroza gồm một đơn vị glucoza và một đơn vị fructoza.

Polyme từ fructoza, chẳng hạn inulin cũng tồn tại ở một số loài thực vật. Inulin tạo thành từ $27 \div 30$ đơn vị mắt xích fructoza và một số đơn vị glucoza. Inulin chỉ đóng vai trò chất dự trữ dinh dưỡng.

Như vậy, fructoza không có trong thành phần polysaccarit của thành tế bào.

Một số monosaccarit dạng aldoza được liệt kê ở bảng 2.1.

Bảng 2.1. Một số monosaccarit dạng aldoza

Trioza C ₃	Tetroza C ₄	Pentoza C ₅	Hexoza C ₆
$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ * \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ * \text{CHOH} \\ \\ * \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ * \text{CHOH} \\ \\ * \text{CHOH} \\ \\ * \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ * \text{CHOH} \\ \\ * \text{CHOH} \\ \\ * \text{CHOH} \\ \\ * \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$

Ghi chú: Dấu sao (*) dùng để chỉ nguyên tử cacbon bất đối.

2.1.1. Đồng phân lập thể

Để đơn giản, ta lấy monosaccarit chứa ba nguyên tử cacbon làm ví dụ. Đường đơn chứa ba nguyên tử cacbon là aldotrioza hoặc glyxeraldehyt $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CHO}$.

3 2 1

Các nguyên tử cacbon trong phân tử đường được đánh số thứ tự từ nhóm aldehyt trở đi.

Glyxeraldehyt có một nguyên tử cacbon bất đối ở C₂, vì bốn nhóm thế khác nhau liên kết với C₂.

Do đó, glyxeraldehyt có hai đồng phân lập thể. Hai đồng phân này đối xứng gương, gọi là enantiome. Các enantiome này làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực với mức độ ngang nhau nhưng ngược chiều nhau.

Hai đồng phân này được biểu diễn thành khối tứ diện, trong đó, các nhóm thế nằm ở các đỉnh của tứ diện.

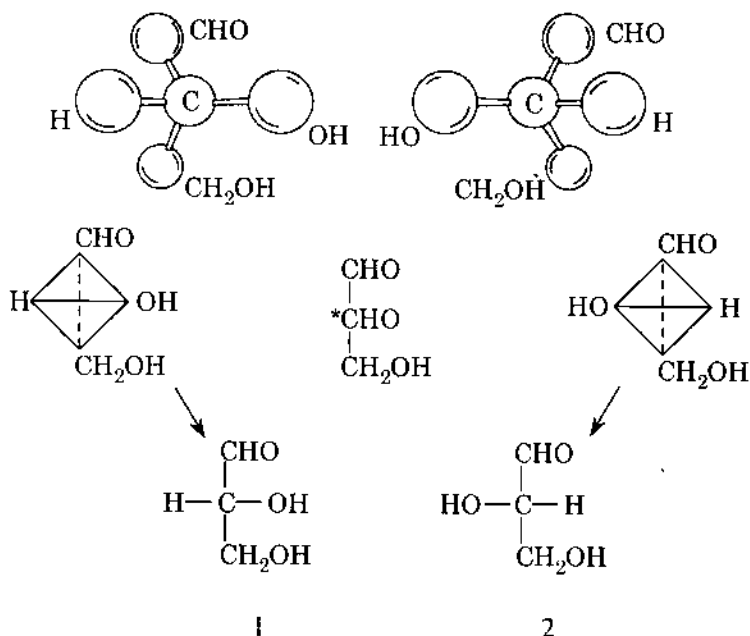
Phương pháp thể hiện này lúc đầu được van't Hoff đề xuất, sau đó được Emil Fisher áp dụng vào Hoá học Cacbohydrat.

Cách biểu diễn trên có thể được đơn giản hoá khi dùng công thức hình chiếu Fisher.

Theo Fisher, phân tử được biểu diễn theo hai hướng. Nằm theo trục thẳng đứng của phân tử là liên kết C-C. Các liên kết giữa C với H

và OH được biểu diễn theo phương nằm ngang.

Trường hợp glyxeraldehyt, H và OH được biểu diễn theo phương nằm ngang, còn các nhóm CHO và CH₂OH được biểu diễn theo phương thẳng đứng (sơ đồ 2.1).



Sơ đồ 2.1. Hai đồng phân đối xứng gương của glyxeraldehyt biểu diễn theo Fisher: 1. dạng *D*; 2. dạng *L*.

Tên của đồng phân lập thể được xác định tùy theo vị trí của nhóm OH trên hình chiếu Fisher.

Khi nhóm OH nằm về bên phải của trục liên kết C-C, ta có đồng phân *D* (*D*-glyxeraldehyt). Khi nhóm OH nằm về bên trái trục liên kết C-C thì có đồng phân *L* (*L*-glyxeraldehyt).

Đối với monosaccarit có số nguyên tử cacbon nhiều hơn ba, phân tử được biểu diễn thành các tứ diện có đỉnh nối nhau và dọc theo trục C-C. Các nhóm H và OH vẫn được biểu diễn theo phương nằm ngang. Công thức hình chiếu Fisher cũng có dạng tương tự như đối với glyxeraldehyt.

Theo quy ước Rosanoff, khi nhóm OH liên kết với nguyên tử C bất đối cuối cùng trong mạch phân tử nằm về bên phải thì có đồng phân *D*. Ngược lại, khi nhóm OH này nằm về bên trái trục C-C, ta có đồng phân *L*.

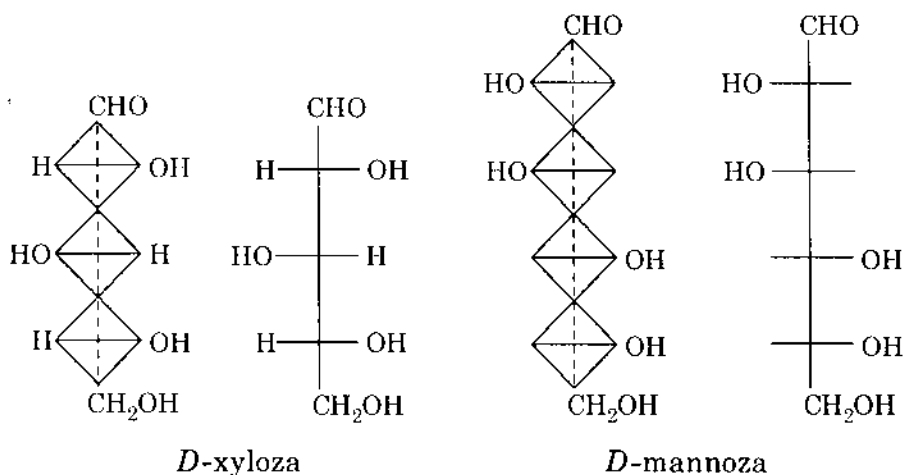
Ví dụ, trong trường hợp xyloza, đường có năm nguyên tử cacbon, nguyên tử cacbon bất đối cuối cùng là C_4 . Khi OH nối với C_4 ở về bên phải thì có đồng phân *D* (*D*-xyloza), trường hợp ngược lại, ta có đồng phân *L*.

Một số dạng *D* được biểu diễn ở sơ đồ 2.2.

Cần lưu ý là ký hiệu *D* hay *L* chỉ dùng để chỉ vị trí của nhóm OH, không có quan hệ tới chiều quay mặt phẳng ánh sáng phân cực.

Chiều quay mặt phẳng ánh sáng phân cực được biểu diễn bằng dấu (+) hoặc (-) đứng sau ký hiệu *D* hoặc *L*. Ví dụ:

D-(+)-glyxeraldehyt hay *L*-(-)-glyxeraldehyt.

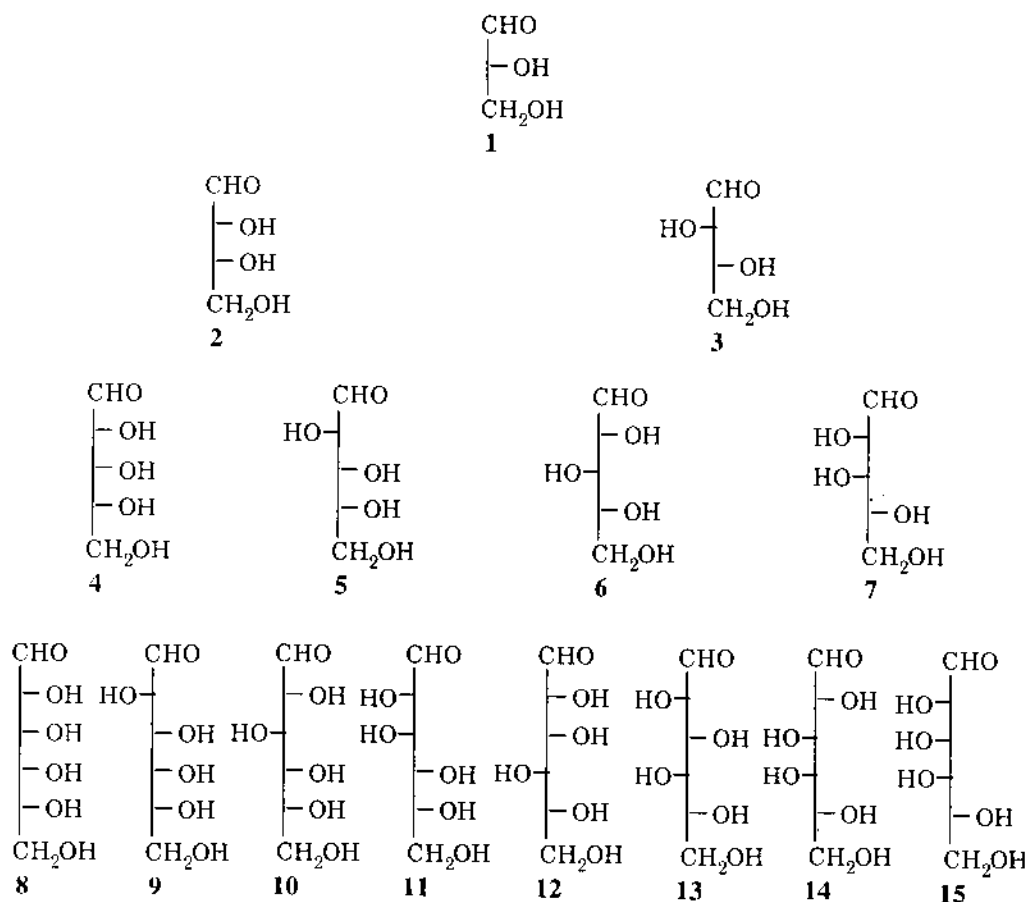


Sơ đồ 2.2. Công thức hình chiếu Fisher đối với một số saccarit.

Khi trong phân tử có n nguyên tử C bất đối, có thể tồn tại 2^n đồng phân lập thể, nghĩa là có 2^{n-1} cặp đồng phân đối xứng gương.

Aldohexosa có bốn nguyên tử C bất đối, nên có $2^4 = 16$ đồng phân lập thể, xếp thành 8 cặp đồng phân đối xứng gương, bao gồm 8 đồng phân thuộc xeri *D* và 8 đồng phân xeri *L*.

Các xeri *D* ứng với monosaccarit có số nguyên tử cacbon khác nhau được trình bày ở sơ đồ 2.3.



Sơ đồ 2.3. Đồng phân xeri *D* của monosaccarit:

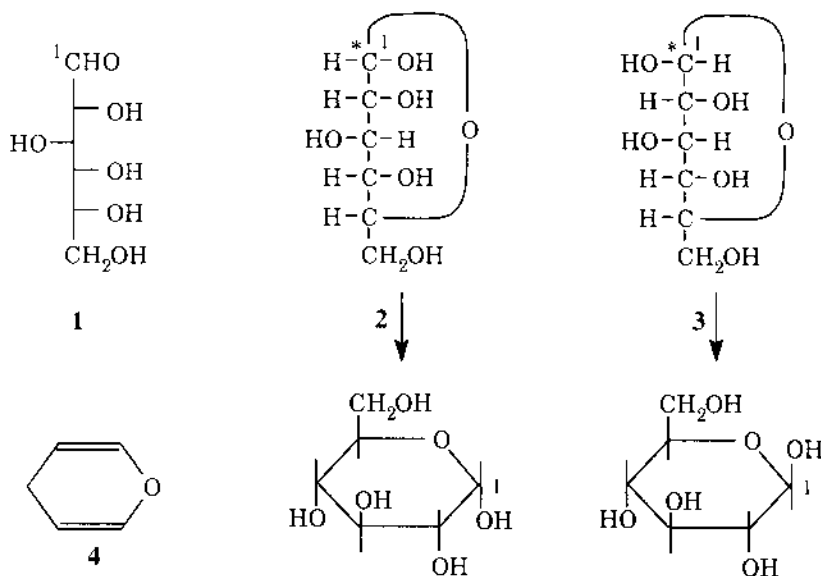
1. *D*-glyxeraldehyt; 2. *D*-erythroza; 3. *D*-threoza; 4. *D*-riboza;
 5. *D*-arabinoza; 6. *D*-xyloza; 7. *D*-lyxoza; 8. *D*-anloza;
 9. *D*-altroza; 10. *D*-glucoza; 11. *D*-mannoza; 12. *D*-guloza;
 13. *D*-idoza; 14. *D*-galactoza; 15. *D*-taloza.

2.1.2. Dạng vòng của monosaccarit

Một loại phản ứng quen thuộc trong hoá học hữu cơ là phản ứng của một rượu với một aldehyt hoặc xeton tạo thành hemiaxetal.

Phân tử saccarit vừa chứa nhóm chức aldehyt hoặc xeton, vừa chứa nhóm chức hydroxyl dạng rượu. Do đó, saccarit có thể tự tạo thành hemiaxetal dạng vòng.

Trong dung dịch, dạng mở và dạng vòng tồn tại ở trạng thái cân bằng động.



Sơ đồ 2.4. Dạng vòng của aldoza:

1. *D*-glucoza; 2. α -*D*-glucopyranoza;
3. β -*D*-glucopyranoza; 4. furan.

Khi aldoza chuyển từ dạng mở sang dạng vòng thì xuất hiện thêm một nguyên tử cacbon bất đối, đó là C_1 . Do đó, có hai đồng phân mạch vòng, tương ứng với vị trí khác nhau của nhóm hydroxyl ở nguyên tử cacbon này.

Các đồng phân này được gọi là anome, còn nguyên tử C_1 được gọi là tâm anome.

Theo công thức hình chiếu Fisher, khi nhóm hydroxyl ở C_1 nằm về phía phải trục C-C thì có đồng phân α , gọi là α -anome. Ngược lại, khi OH nằm về phía trái, ta có đồng phân β , còn gọi là β -anome.

Như vậy, ký hiệu α hay β chỉ dành cho cấu trúc vòng của mono-saccarit, trong đó dạng α và dạng β chỉ khác nhau về vị trí của nhóm OH ở C₁.

Dạng vòng của *D*-aldoza được trình bày ở sơ đồ 2.4.

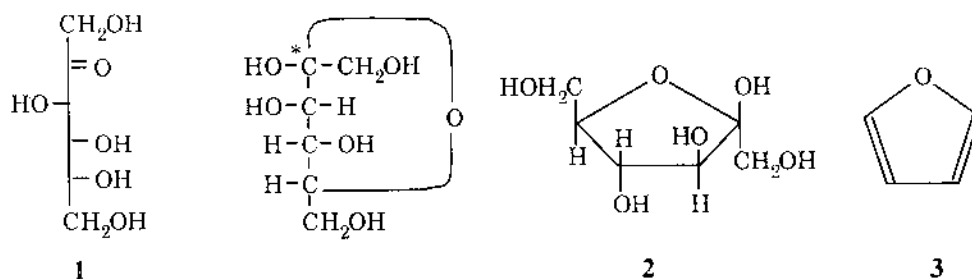
Dạng xetoza của saccarit cũng có thể tạo vòng.

Ví dụ, fructoza, một loại đường có 6 nguyên tử cacbon, có thể tạo vòng furanoza 5 cạnh (sơ đồ 2.5).

Nói chung, cả pentoza và hexoza đều có thể tạo vòng furanoza hoặc vòng pyranoza.

Đối với saccarit có số nguyên tử cacbon nhỏ hơn 5, khả năng tạo vòng ít cạnh thường kém hơn.

Tương tự như vậy, các saccarit có số nguyên tử cacbon nhiều hơn 6 cũng khó tạo vòng 7 hoặc 8 cạnh.



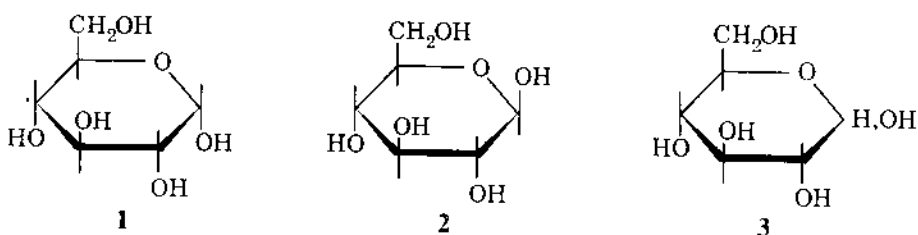
Sơ đồ 2.5. Dạng vòng của xetoza:

1. *D*-fructoza; 2. β -*D*-fructofuranoza; 3. furan.

Do monosaccarit có cấu tạo vòng sáu cạnh kiểu pyran và vòng năm cạnh kiểu furan nên có đuôi từ pyranoza hoặc furanoza.

Dạng vòng của monosaccarit có thể được biểu diễn theo một số phương pháp.

Theo công thức phối cảnh của Haworth, mặt phẳng của vòng pyranoza hoặc furanoza vuông góc với mặt phẳng giấy. Các nhóm thế nằm song song với mặt phẳng giấy và hướng lên trên hoặc xuống dưới mặt phẳng của vòng. Nguyên tử hydro được diễn tả bằng một nét gạch (-) hoặc không cần nét gạch (sơ đồ 2.6).



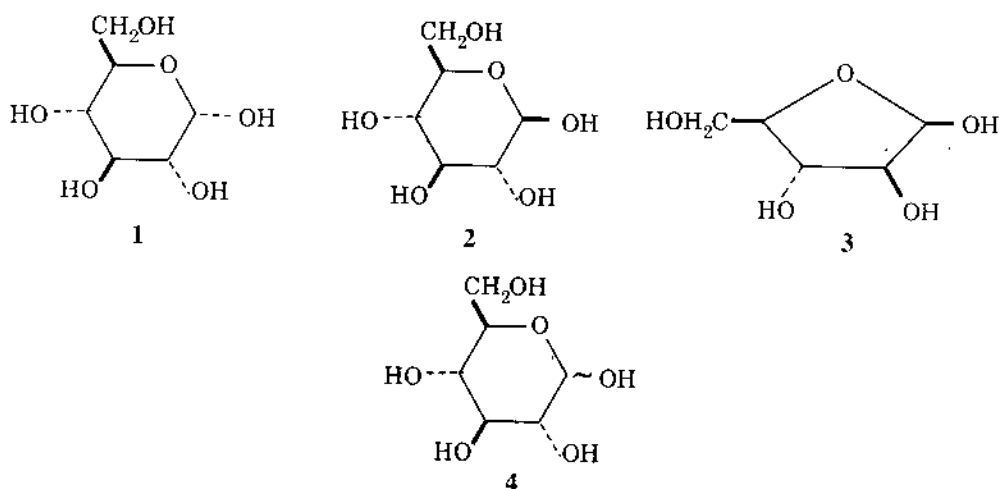
Sơ đồ 2.6. Dạng vòng của *D*-glucoza biểu diễn theo công thức phối cảnh của Haworth:

1. α -*D*-glucoza, 2. β -*D*-glucoza, 3. α,β -*D*-glucoza.

Theo công thức của Mills, vòng pyranoza hoặc furanoza song song với mặt phẳng giấy.

Nhóm thế nằm phía trên mặt phẳng vòng được biểu diễn bằng nét liền, phía dưới mặt phẳng vòng được biểu diễn bằng nét đứt, để chúng tỏ bị che khuất.

Khi sự định hướng của nhóm thế không xác định, hoặc gồm cả dạng α và β , ta dùng nét lượn (~) (sơ đồ 2.7).



Sơ đồ 2.7. Biểu diễn saccarit dạng vòng theo Mills:

1. α -*D*-glucopyranoza; 2. β -*D*-glucopyranoza;
3. β -*D*-arabinofuranoza; 4. α,β -*D*-glucopyranoza.

2.1.3. Chuyển hoá tương hỗ

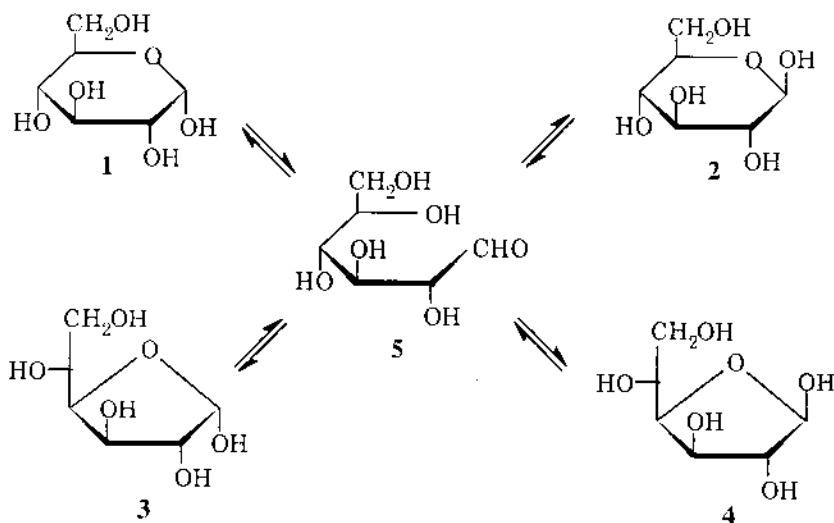
Khi saccarit hoà tan vào nước, sự quay quang của dung dịch biến đổi liên tục cho đến khi đạt được cân bằng. Hiện tượng này gọi là chuyển hoá tương hỗ, trong đó một loạt quá trình đã xảy ra, khi vòng hemiaxetal của saccarit được mở, và tiếp đó là sự tạo thành vòng năm cạnh, sáu cạnh, đồng phân α , đồng phân β .

Một số phản ứng đồng phân hoá xảy ra nhanh hơn các chuyển hoá khác. Kết quả là một số dạng đồng phân sẽ sớm đạt được nồng độ ở trạng thái cân bằng.

Như vậy, khi hoà tan một loại saccarit vào nước, trong dung dịch xuất hiện bốn dạng vòng khác nhau (sơ đồ 2.8).

Tỷ lệ của các dạng vòng này khác nhau đối với các loại saccarit khác nhau, phụ thuộc vào độ bền nhiệt động của các dạng đồng phân.

Một số yếu tố có thể ảnh hưởng tới trạng thái cân bằng, như dung môi, tính chất của môi trường...



Sơ đồ 2.8. Chuyển hoá D-glucoza trong dung dịch:

1. α -D-glucopyranoza;
2. β -D-glucopyranoza;
3. α -D-glucofuranoza;
4. β -D-glucofuranoza;
5. D-glucoza mạch hở.

2.1.4. Cấu hình của monosaccarit

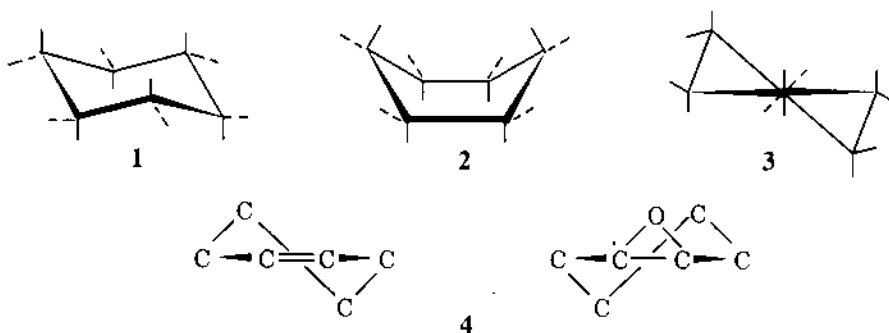
Phân tử ứng với một đồng phân lập thể có thể có sự sắp xếp khác nhau trong không gian, khi các nguyên tử hay nhóm nguyên tử vận xoắn hoặc quay đối với nhau trong giới hạn cho phép của mỗi nối.

Lý thuyết về cấu hình trong Hoá học Cacbohydrat đã được đưa ra vào năm 1929. Từ đó, lý thuyết này luôn được bổ sung, hoàn chỉnh, đặc biệt nhờ các công trình của Barton và Hassel (giải Nobel 1969).

Lý thuyết cấu hình có thể minh hoạ qua mô hình phân tử, ví dụ, lấy xyclohexan để phân tích.

Phân tử xyclohexan có thể tồn tại theo hai dạng không có sức căng, đó là dạng ghế và một dạng khác mềm dẻo hơn.

Dạng thứ hai này tồn tại dưới nhiều hình thái, dạng thuyền và thuyền lệch cũng như dạng ghế và nửa ghế (sơ đồ 2.9).



Sơ đồ 2.9. Cấu hình của xyclohexan và dẫn xuất:

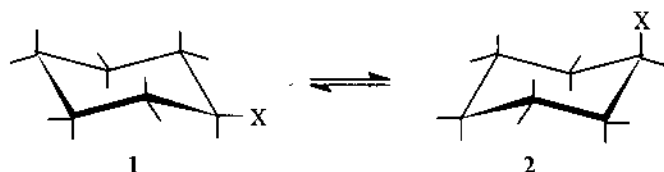
1. dạng ghế; 2. dạng thuyền; 3. thuyền lệch; 4. nửa ghế.

Dạng ghế thuận lợi hơn về mặt năng lượng, vì không có cản trở không gian, khác với các dạng khác. Dạng nửa ghế có thể có khi vòng sáu cạnh chứa nối đôi hoặc chứa vòng oxiran (epoxit ba cạnh).

Ở cả dạng ghế và dạng thuyền của xyclohexan, các liên kết mang nguyên tử hydro hướng ngoại (hướng xích đạo), hoặc hướng trục.

Dạng ghế có thể có hai vị trí ứng với sự phân bố khác nhau của nhóm thế theo các hướng đã mô tả ở trên.

Hai hình thái, ứng với sự định hướng khác nhau của nhóm thế (trong trường hợp xyclohexan là nguyên tử hydro), có thể chuyển hoá cho nhau, nhóm thế hướng ngoại chuyển thành hướng trục và ngược lại (sơ đồ 2.10).



Sơ đồ 2.10. Chuyển hoá giữa các hình thái dạng ghế của dẫn xuất xyclohexan:

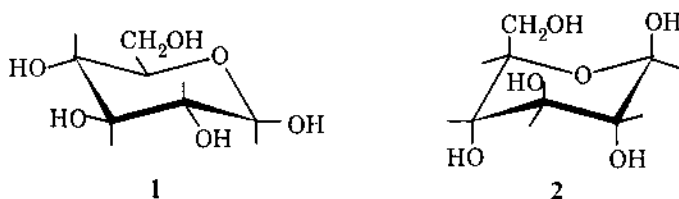
1. hướng ngoại (hướng xích đạo); 2. hướng trục.

Khi trong phân tử xyclohexan có một nhóm thế, sự sắp xếp nhóm thế hướng ngoại sẽ thuận lợi hơn, do giảm được tương tác không gian giữa nhóm thế với các nguyên tử hydro ở bên cạnh.

Đối với phân tử nhiều nhóm thế, sự định hướng nhóm thế cũng ưu tiên theo hướng ngoại.

Áp dụng quy tắc sắp xếp nhóm thế như đã nói ở trên, ta có thể biểu diễn các cấu hình của *D*-glucopyranoza như ở sơ đồ 2.11.

Ở dạng 1, nhóm thế OH và CH₂OH hướng ra xa, nên dạng 1 tồn tại thuận lợi hơn.



Sơ đồ 2.11. Cấu hình dạng ghế của β-*D*-glucopyranoza:

1. nhóm thế OH và CH₂OH định hướng xích đạo, ưu tiên tồn tại;
2. nhóm OH và CH₂OH hướng trục.

Ở một số trường hợp, nhóm hydroxyl lại ưu tiên hướng trục, ví dụ, khi phân tử có nguyên tử oxy trong vòng có khả năng tạo liên kết hydro với nguyên tử hydro của nhóm hydroxyl (sơ đồ 2.12).



Sơ đồ 2.12. Ảnh hưởng của sự hình thành liên kết hydro lên hình thái tồn tại của dạng ghế. Hình thái 1 ổn định hơn.

Từ sơ đồ 2.12 ta thấy, do có liên kết hydro xuất hiện trong phân tử, dạng 1 dễ tồn tại hơn dạng 2.

Theo nguyên tắc chung thì các nhóm thế sắp xếp hướng ra xa để giảm tương tác không gian.

Nhưng ở vòng pyranoza của saccarit, do oxy trong vòng tạo liên kết hydro với nhóm hydroxyl của tâm anome (tức C_1) nên dạng hướng trục lại được ưu tiên.

Hiện tượng này gọi là hiệu ứng anome. Hiệu ứng này phụ thuộc vào bản chất nhóm thế. Đối với nhóm thế halogen, dạng hướng trục dễ tồn tại hơn.

Cấu hình có thể ký hiệu theo Reeves ($C1$ hoặc $1C$).

C là chữ cái đầu của Chair (ghế). Theo hệ thống gần đây, chữ cái C dùng cho dạng ghế và chữ cái B cho dạng thuyền... Hai nhóm lệch khỏi mặt phẳng so sánh của phân tử được ký hiệu bằng hai chỉ số (sơ đồ 2.13). Dạng 1 được ký hiệu là 4C_1 (tương ứng với ký hiệu $C1$), dạng 2 được ký hiệu là 1C_4 (tương ứng với ký hiệu $1C$).



Sơ đồ 2.13. Hệ thống ký hiệu các hình thái dạng ghế:
hình thái 1: 4C_1 ($C1$); hình thái 2: 1C_4 ($1C$).

2.1.5. Phản ứng hoá học của monosaccarit

2.1.5.1. Hợp chất glycozit

Tạo hợp chất glycozit là phản ứng đặc trưng nhất của monosaccarit.

Saccarit phản ứng như một hemiacetal với hợp chất chứa nhóm hydroxyl, như rượu hoặc phenol, tạo thành glycozit.

Hợp chất glycozit có thể tồn tại dạng vòng năm cạnh (furanozit) hoặc vòng sáu cạnh (pyranozit). Mỗi hợp chất dạng vòng này lại tồn tại dưới hai kiểu liên kết của α hay β -anome, tương ứng có α -glycozit và β -glycozit.

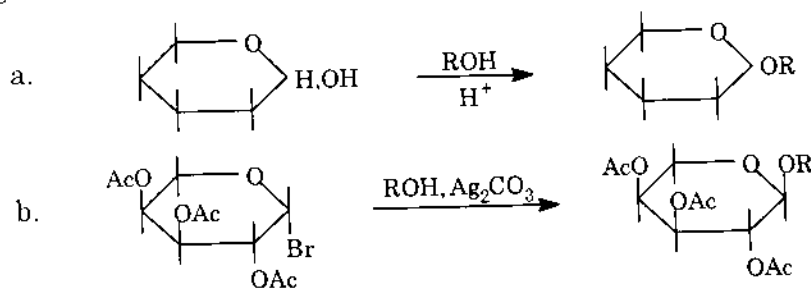
Hợp chất chứa nhóm hydroxyl để phản ứng với saccarit gọi là aglycon.

Hợp chất glycozit tồn tại trong tự nhiên hoặc xuất hiện qua con đường tổng hợp (sơ đồ 2.14). Tannin thuỷ phân mà con người đã biết từ lâu cũng là hợp chất glycozit của polyphenol. Disaccarit cũng là hợp chất glycozit, trong đó aglycon là đường đơn.

Đặc điểm của hợp chất glycozit là dễ bị thuỷ phân trong môi trường axit nhưng bền vững hơn trong môi trường kiềm.

Glycozit là tên gọi chung của loại hợp chất. Đối với từng loại saccarit, có thể dùng tên gọi cụ thể hơn như glucosit, mannozit, galactozit, xylozit...

Ngoài các hợp chất glycozit đã nói ở trên (nếu gọi đầy đủ hơn là O-glycozit) còn có hợp chất N-glycozit, được tạo thành khi saccarit tác dụng với amin.



Sơ đồ 2.14. Phản ứng tạo thành glycozit:

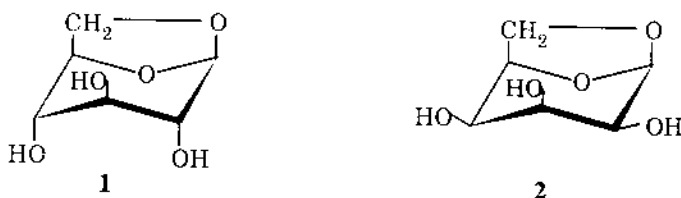
R: gốc aglycon; a. phản ứng chung tạo thành hợp chất glycozit từ saccarit và rượu; b. hợp chất glycozit tạo thành từ 2,3,4-tri-O-axetyl- β -L-arabinozyl bromua và rượu.

Trong phản ứng này, 1,2-*cis* chuyển thành 1,2-*trans*.

Hợp chất glycozit cũng có thể hình thành do phản ứng của các nhóm chức trong phân tử saccarit.

Khi nhóm hydroxyl anomeric, tức hydroxyl ở C₁, tham gia phản ứng tách nước cùng với một nhóm hydroxyl khác trong phân tử saccarit, sản phẩm tạo thành là glycozit nội phân tử, gọi là glycozan.

Hợp chất glycozit nội phân tử thường gặp là levoglucosan. Levoglucosan có liên kết glycozit, hình thành với sự tham gia của nguyên tử cacbon 1 và cacbon 6.



Sơ đồ 2.15. Glycozan - hợp chất glycozit nội phân tử:

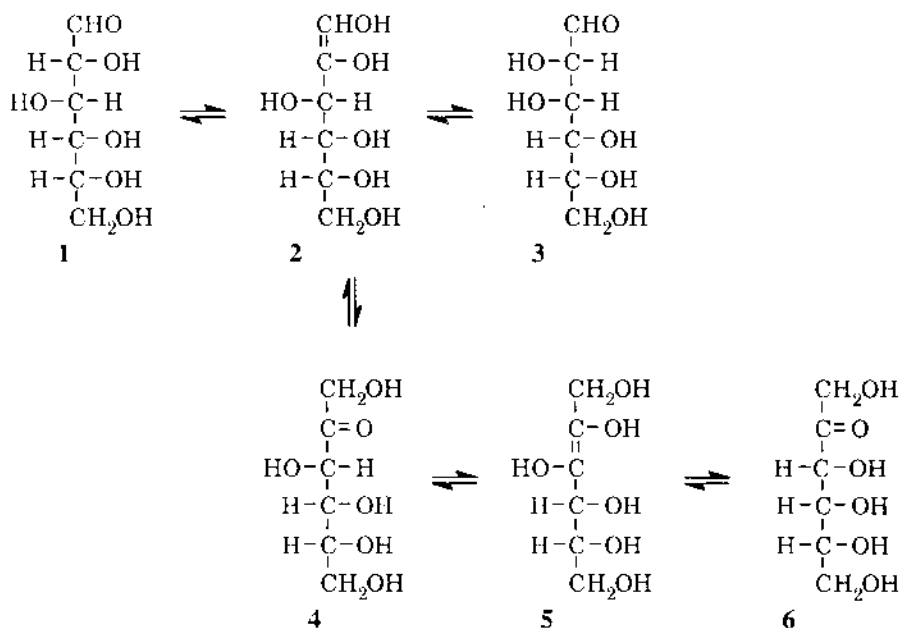
1. 1,6-anhydro-β-D-glucopyranoza (levoglucosan);
2. 1,6-anhydro-β-D-idopyranoza.

Ở các dẫn xuất 1,6, nhóm thế ở C₁ và C₅ đều hướng trục trong cấu hình dạng ghế ¹C₄ (sơ đồ 2.15).

Levoglucosan cũng là sản phẩm trung gian của quá trình nhiệt phân xenluloza.

2.1.5.2. Chuyển hoá Lobry de Bruyn Alberda van Ekenstein

Khi cho saccarit, chẳng hạn D-glucosa hoàn tan trong môi trường kiềm yếu, saccarit tham gia một số quá trình chuyển hoá (sơ đồ 2.16).



Sơ đồ 2.16. Chuyển hóa Lobry de Bruyn Alberda van Ekenstein:

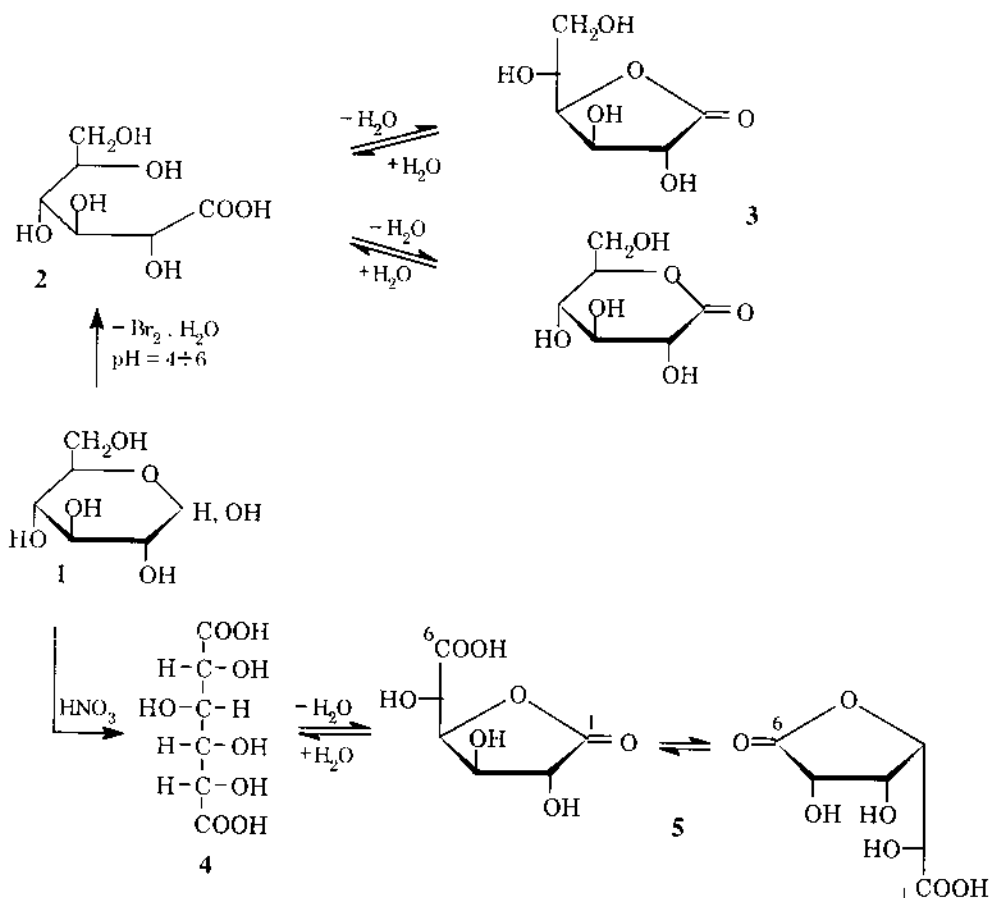
1. *D*-glucoza; 2. 1,2-endiol; 3. *D*-mannoza;
4. *D*-fructoza; 5. 2,3-endiol; 6. *D*-anluloza.

Trước hết, xảy ra quá trình enol hoá *D*-glucoza (aldoza) tạo thành 1,2-endiol. Sau đó, endiol biến đổi thành *D*-mannoza (một aldoza khác) hoặc thành *D*-glucoza.

Dạng endiol cũng có thể biến thành *D*-fructoza (xetoza). Fructoza enol hoá thành 2,3-endiol và chuyển hoá tiếp thành *D*-anluloza.

Như vậy, dưới tác dụng của kiềm yếu, một aldoza có thể biến đổi thành aldoza khác hoặc thành xetoza và đến lượt mình xetoza này cũng có thể chuyển thành xetoza khác.

Thực chất đây là quá trình epime hoá, tức là quá trình trong đó một nguyên tử cacbon không bất đối chuyển thành bất đối và xuất hiện 2 đồng phân có vị trí nhóm OH nằm khác phía nhau trong hình chiếu Fisher.



Sơ đồ 2.17. Oxy hóa *D*-glucoza:

1. *D*-glucoza; 2. axit *D*-gluconic; 3. lacton của gluconic;
4. axit *D*-glucaric; 5. lacton của glucaric.

Ở loạt phản ứng phía trên của sơ đồ 2.16, tâm epime là C_2 , còn ở loạt phản ứng phía dưới, tâm epime là C_3 .

Ngoài aldoza, axit aldonic cũng tham gia các chuyển hoá trên, dưới tác động của kiềm, đặc biệt là trong pyridin.

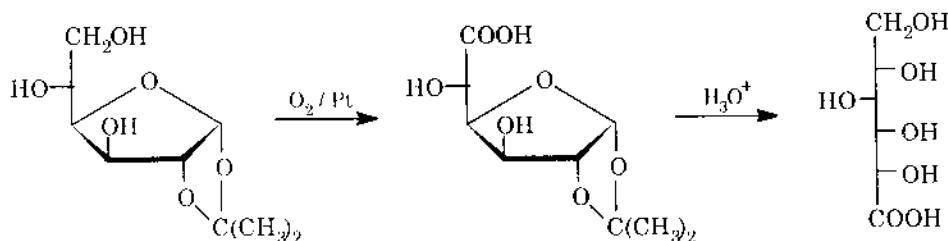
2.1.5.3. Oxy hoá

Khi dùng tác nhân có khả năng oxy hoá vừa phải, như nước brom, saccarit dạng aldoza (hoặc đơn vị saccarit có nhóm aldehyt đứng cuối mạch polysaccarit) có thể bị oxy hoá thành axit aldonic.

Ngược lại saccarit dạng xetoza bền vững trong điều kiện trên.

Khi dùng chất oxy hoá mạnh hơn, chẳng hạn axit nitric, aldoza chuyển thành axit dicarboxylic hoặc aldaric. Các axit trên tồn tại trong dung dịch dưới dạng lacton (sơ đồ 2.17).

Khi oxy hoá chọn lọc nhóm hydroxyl ở C_6 , tức là rượu bậc một, ta thu được axit uronic (sơ đồ 2.18).



Sơ đồ 2.18. Oxy hóa *D*-glucoza thành *D*-glucuronic
(sau khi đã khóa chặn C_1).

Axit uronic cũng tồn tại trong tự nhiên, trong thành phần của hemixenluloza và các chất pectin.

Phản ứng oxy hoá cũng tạo ra dạng hợp chất chứa nhóm xeton, gọi là uloza.

Aldouloza xuất hiện khi oxy hoá dạng aldoza, còn diuloza tạo thành khi oxy hoá saccarit dạng xetoza.

Cacbohydrat có chứa cả nhóm aldehyt và xeton hoặc hai nhóm xeton là các hợp chất trung gian quan trọng trong hoá học cacbohydrat.

Oxy hoá bằng axit periodic là phản ứng thường được sử dụng trong hoá học.

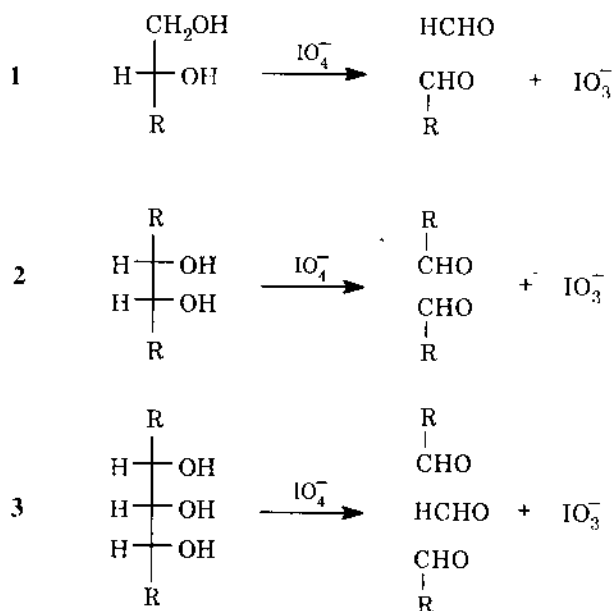
Axit này có khả năng oxy hoá chọn lọc nhóm hydroxyl, cacbonyl hoặc amin bậc một.

Rượu bậc một bị oxy hoá thành formaldehyt, rượu bậc hai thành aldehyt có độ dài mạch lớn hơn, rượu bậc ba chuyển thành xeton.

α -Hydroxyaldehyt bị oxy hoá thành axit formic và aldehyt.

Do có các ưu điểm trên nên axit periodic được sử dụng để nghiên cứu cấu tạo chất.

Một số phản ứng oxy hoá polyhydroxy được trình bày ở sơ đồ 2.19



Sơ đồ 2.19. Oxy hóa polyhydroxy bằng axit periodic:

1. oxy hóa rượu bậc một; 2. oxy hóa rượu bậc hai;
3. oxy hóa rượu polyhydroxy.

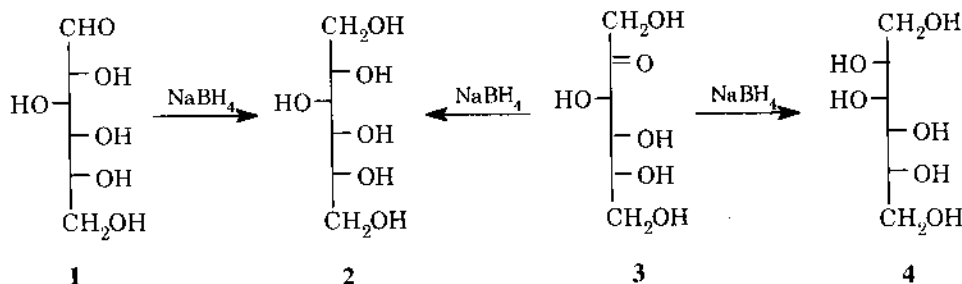
2.1.5.4. Phản ứng khử

Saccarit dạng aldehyt hay xeton đều bị khử thành rượu.

Chất khử thường dùng là natri borohydrua.

Rượu đa chức tạo thành từ saccarit gọi là alditol. Hợp chất này tạo thành khi hydro hóa saccarit dưới tác dụng của xúc tác.

Khi khử aldoza, ta chỉ thu được một loại sản phẩm, trong khi đó, từ xetoza có thể thu được hai đồng phân ứng với vị trí khác nhau của nhóm hydroxyl mới hình thành, dính với cacbon bất đối (sơ đồ 2.20).



Sơ đồ 2.20. Phản ứng khử aldoza và xetoza:

1. *D*-glucoza; 2. *D*-glucitol; 3. fructoza; 4. *D*-mannitol.

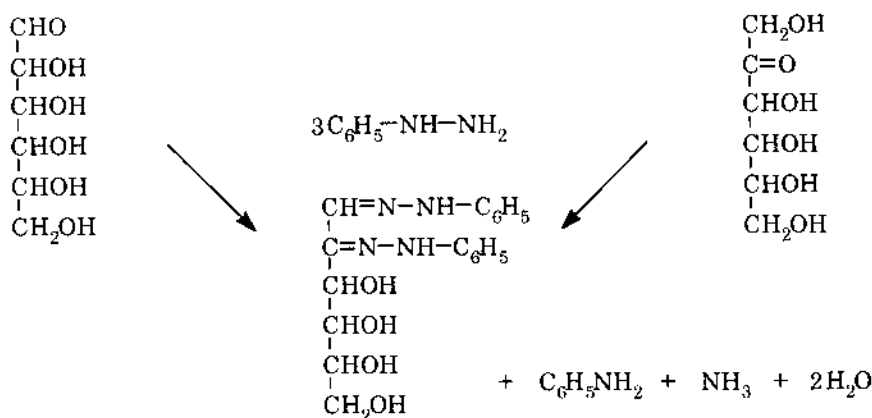
2.1.5.5. Phản ứng cộng hợp cacbonyl

Saccarit, do chứa nhóm cacbonyl, có thể kết hợp với một số hợp chất như hydroxylamin, hydrazin, phenylhydrazin, tạo thành oxim và hydrazon.

Đây là loại phản ứng kinh điển của hoá học hữu cơ.

Khi dùng dư phenylhydrazin, nhóm xeton ở C_2 hình thành do oxy hoá hydroxyl, dẫn tới dẫn xuất phenylosazon.

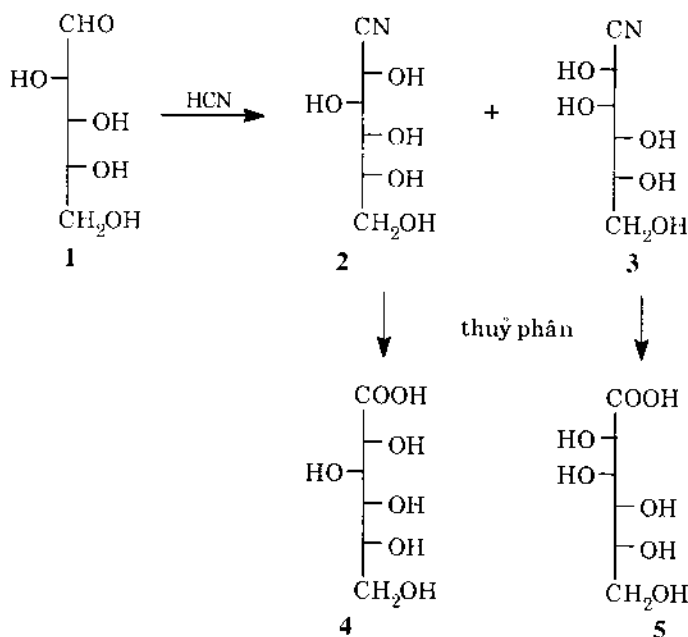
Các đồng phân chỉ khác nhau ở C_1 và C_2 như glucoza, mannoza, fructoza đều cho cùng một osazon (sơ đồ 2.21).



Sơ đồ 2.21. Phản ứng tạo thành phenylosazon từ aldoza và xetoza:

1. aldoza; 2. xetoza; 3. phenylosazon.

Ion xyanua cũng có thể kết hợp với nhóm aldehyt và xeton, tạo thành xyanohydrin (sơ đồ 2.22).



Sơ đồ 2.22. Phản ứng kết hợp hydroxycyanua với *D*-arabinoza:

1. *D*-arabinoza; 2 và 3. xyanohydrin;
4. axit *D*-gluconic; 5. axit *D*-mannonic.

Khi thủy phân xyanohydrin, ta thu được axit aldonic.

Dạng axit này bị khử thành aldoza có số nguyên tử cacbon lớn hơn ban đầu.

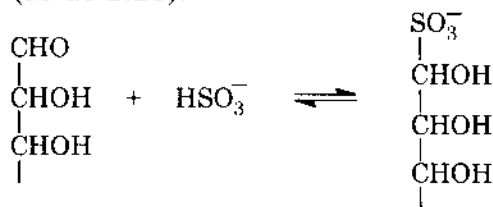
Như vậy, ta có thể dựa vào phản ứng kết hợp với nhóm cacbonyl để kéo dài mạch aldoza.

Qua sơ đồ phản ứng, ta thấy nguyên tử C_1 mang nhóm cacbonyl lúc đầu không phải là nguyên tử bất đối, nhưng sau phản ứng cộng hợp đã trở thành bất đối. Do đó, có thể xuất hiện hai epime qua nguyên tử cacbon bất đối này.

Tuy vậy, phản ứng bị chi phối bởi hiệu ứng "cảm ứng không đối xứng", nên các đồng phân được tạo ra với số lượng khác nhau.

Khi dùng *D*-arabinoza làm nguyên liệu đầu, phản ứng ưu tiên tạo thành xyanohydrin mà sau khi thủy phân, sản phẩm chủ yếu là *D*-gluconic (4).

Ion bisulfit cũng có thể kết hợp với nhóm cacbonyl tạo thành α -hydroxysulfonic (sơ đồ 2.23).



Sơ đồ 2.23. Phản ứng cộng hợp aldoza với bisulfit (hydrosulfit) tạo thành axit α -hydroxysulfonic.

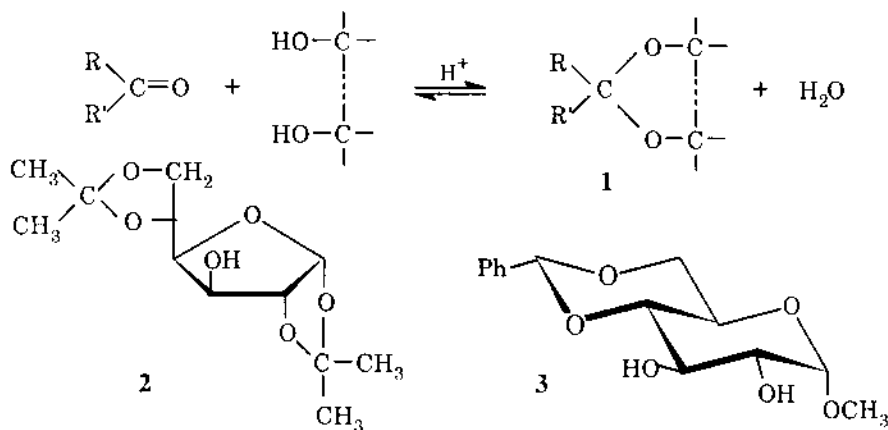
Phản ứng tạo thành loại axit này tùy thuộc vào bản chất các đồng phân.

Mannoza và xyloza tạo thành sản phẩm bền vững hơn so với glucoza, trong khi đó fructoza hầu như không tạo axit hydroxy sulfonic với ion bisulfit.

Dựa vào tính chất trên đây của nhóm cacbonyl đối với bisulfit, ta có thể tách được saccarit khỏi các chất khác trong dịch thải sulfit của quá trình nấu xenluloza.

2.1.5.6. Hợp chất axetal

Saccarit là rượu đa chức. Do đó, saccarit có thể tạo thành axetal khi tác dụng với hợp chất chứa nhóm cacbonyl (sơ đồ 2.24)



Sơ đồ 2.24. Một số ví dụ về hợp chất axetal của saccarit:

1. phản ứng chung tạo thành axetal;
2. 1,2:5,6-di-O-isopropyliden- α -D-glucofuranosa;
3. metyl-4,6-O-benzyliden- α -D-glucopyranozit.

2.1.5.7. Ete hoá

Các hợp chất ete là dẫn xuất quan trọng của monosaccarit và của polysaccarit, về phương diện nghiên cứu lý thuyết cũng như ứng dụng thực tiễn.

Trong hoá học cacbohydrat, phản ứng ete hoá được sử dụng để nghiên cứu cấu tạo các đơn vị mắt xích cũng như kiểu liên kết của chúng trong oligosaccarit và polysaccarit.

Dẫn xuất ete của saccarit và đặc biệt là các dẫn xuất ete của xenluloza hoặc của tinh bột có nhiều ứng dụng thực tế.

Một số phương pháp tổng hợp ete của saccarit được trình bày ở bảng 2.2.

Bảng 2.2. Một số phương pháp tổng hợp ete của monosaccarit

Hợp chất ete	Công thức tổng quát	Tác nhân và điều kiện phản ứng
Metyl	ROCH_3	a. $\text{CH}_3\text{I} + \text{NaH} + \text{DMF}$ b. $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 + \text{NaOH}$ c. $\text{CH}_2\text{N}_2 + \text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$
Trimetylsilyl	$\text{ROSi}(\text{CH}_3)_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3 + (\text{CH}_3)_3\text{SiCl} + \text{pyridin}$
Triphenylmetyl	$\text{ROC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl} + \text{pyridin}$

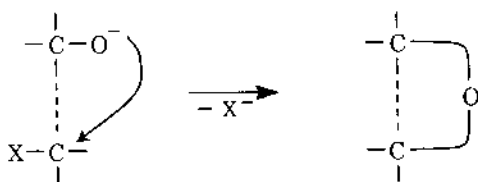
Ghi chú: R: gốc của saccarit.

Hợp chất ete cũng có thể tạo thành trong phạm vi từng phân tử saccarit (hoặc trong từng đơn vị mắt xích của polysaccarit).

Đó là hợp chất ete nội phân tử, hình thành do phản ứng giữa hai nhóm hydroxyl dạng rượu của saccarit.

Theo quy ước này, hợp chất tạo thành với sự tham gia của nhóm hydroxyl anomeric (ở C_1) không xếp vào loại hợp chất này.

Hợp chất vòng thường tạo thành khi phân tử saccarit chứa một nhóm nguyên tử hoặc nguyên tử dễ tách ra, đồng thời cũng chứa nhóm hydroxyl dễ ion hoá ở vị trí thích hợp (sơ đồ 2.25).

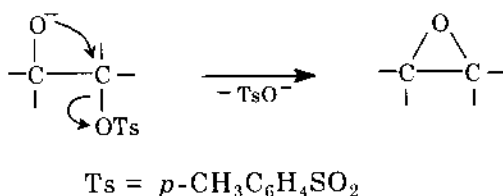


Sơ đồ 2.25. Sự hình thành dạng ete nội phân tử.

Hợp chất vòng tạo thành có thể có từ ba đến sáu cạnh, trong đó dạng vòng ba cạnh là quan trọng nhất.

Trong trường hợp này, vòng được gọi là oxiran hoặc epoxit.

Để vòng oxiran có thể hình thành, hai nhóm thế ở hai nguyên tử cacbon cạnh nhau tham gia vào phản ứng phải nằm trong cùng một mặt phẳng và ở vị trí *trans* đối với nhau, như ở sơ đồ 2.26.



Sơ đồ 2.26. Sự hình thành oxiran (epoxit).

Nguyên tử C, cũng có thể tham gia phản ứng tạo ra oxiran. Nhưng hợp chất loại này không gọi là ete vòng mà được xếp vào nhóm hợp chất glycozit nội phân tử.

2.1.5.8. Este hoá

Nói chung, este của saccarit (rượu đa chức), cũng được tạo thành tương tự như đối với rượu đơn chức. Thông thường, rượu bậc một dễ tạo este hơn rượu bậc hai.

Tùy theo yêu cầu, ta có thể este hoá một phần hoặc toàn bộ các nhóm hydroxyl.

So với hợp chất ete, liên kết este kém bền hơn, nhất là trong môi trường kiềm.

D-glucopyranoza pentaaxetat tạo thành khi cho *D*-glucoza tác dụng với anhydrit axetic, có mặt natri axetat hoặc ZnCl_2 . Khi dùng ZnCl_2 làm xúc tác, ta thu được α -anome, ngược lại, khi dùng natri axetat sản phẩm là β -anome.

Hợp chất sulfonat của saccarit cũng là este rất quan trọng trong thực tiễn.

Các este sulfonyl quan trọng nhất là *p*-toluensulfnat (còn gọi là tosylat OTs) và metansulfonat (còn gọi là mesylat OMs). Các este này tạo thành khi sử dụng các hợp chất tương ứng sulfonyl clorua (RSO_2Cl).

Este sulfonyl được sử dụng làm chất trung gian trong tổng hợp các dẫn xuất khác của saccarit hoặc polysaccarit.

Ví dụ, khi cần một nhóm chức khác thay thế cho nhóm hydroxyl trong saccarit, trước hết ta tạo ra este sulfonyl, sau đó, tiếp tục phản ứng nucleophil... (xem sơ đồ 2.26).

2.2. OLIGOSACCARIT VÀ POLYSACCARIT

2.2.1. Oligosaccarit

Trong Hoá học Polyme, chúng ta đã làm quen với các khái niệm như monome, oligome và polyme.

Oligome là hợp chất tạo thành từ các đơn vị monome, nhưng phân tử chỉ có độ dài mạch vừa phải, chưa trở thành polyme.

Trong hoá học cacbohydrat, tương ứng với oligome là oligosaccarit.

Hợp chất đơn giản nhất của dãy oligome là dime, tương ứng, trong Hoá học cacbohydrat là disaccarit.

Oligosaccarit tồn tại tự do trong giới thực vật, hoặc thu được khi thuỷ phân chưa hoàn toàn các polysaccarit, dưới tác dụng của dung dịch axit hoặc xúc tác enzym.

Nếu tiến hành thuỷ phân đến cùng thì sản phẩm là monosaccarit.

Disaccarit gồm hai đơn vị saccarit.

Disaccarit có thể coi là hợp chất glycozit, tức là hợp chất của

monosaccarit với aglycon, trong đó aglycon là monosaccarit chứa nhóm hydroxyl dạng rượu. Saccarit với tư cách là aglycon này đã sử dụng nhóm hydroxyl dạng rượu để tham gia phản ứng tạo liên kết glycozit.

Disaccarit có thể tồn tại ở dạng khử hoặc dạng không khử.

Khi nhóm cacbonyl của một phân tử saccarit phản ứng với nhóm hydroxyl của phân tử saccarit khác như với một aglycon thì disaccarit tạo thành có tính khử.

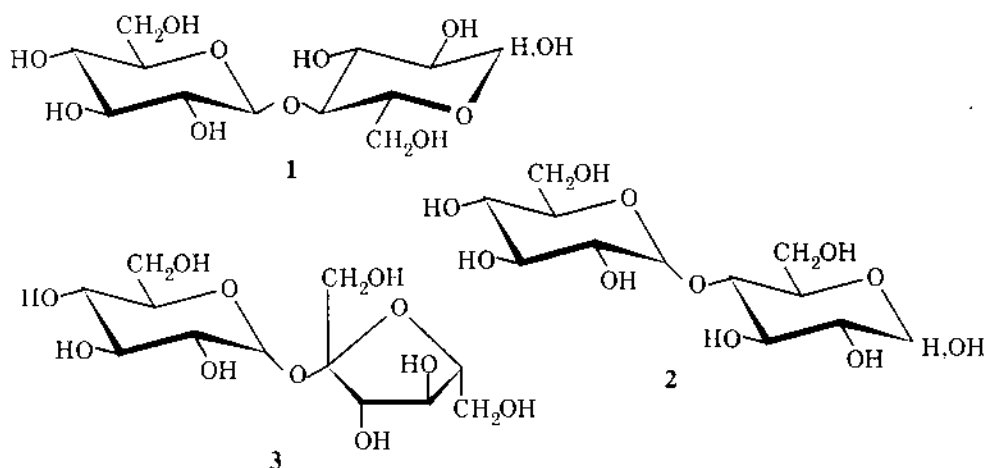
Ví dụ về disaccarit khử là xenlobioza và maltoza. Hai loại disaccarit này là sản phẩm thủy phân không hoàn toàn của xenluloza và tinh bột.

Xenlobioza là 4-O-(β -D-glucopyranosyl)-D-glucopyranoza. Mantoza là 4-O-(α -D-glucopyranosyl)-D-glucopyranoza.

Khi cả hai nguyên tử cacbon mang nhóm cacbonyl đều tham gia tạo liên kết glycozit, disaccarit thu được không còn nhóm khử.

Ví dụ về disaccarit dạng không khử là đường sacaroza. Sacaroza có nhiều trong cây mía. Sacaroza là α -D-glucopyranosyl- β -D-fructofuranozit, gồm một vòng sáu cạnh và một vòng năm cạnh.

Một số disaccarit được mô tả ở sơ đồ 2.27.



Sơ đồ 2.27. Disaccarit:

1. xenlobioza; 2. maltoza; 3. sacaroza.

Cho đến nay, các nhà khoa học, đã tìm thấy hàng trăm oligo-saccarit, có độ trùng hợp từ hai đến bảy.

Ngoài các disaccarit đã nêu ở trên, trong thực vật cũng có trisaccarit (như rafinoza), tetrasaccarit (như stachyoza), pentasaccarit (như vecbascoza)...

Rafinoza tạo thành từ một đơn vị *D*-galactopyranoza, một đơn vị *D*-glucopyranoza và một đơn vị *D*-fructoza dạng vòng nằm cạnh. Rafinoza có nhiều trong củ cải đường, mật ong... Rafinoza được dùng trong công nghệ vi sinh.

Stachyoza tạo thành từ hai đơn vị *D*-galactoza, một đơn vị *D*-glucoza và một đơn vị *D*-fructoza. Tetrasaccarit này không có tính khử.

Vecbascoza tạo thành từ ba đơn vị *D*-fructoza, một đơn vị *D*-glucoza và một đơn vị *D*-fructoza. Loại pentasaccarit này không có tính khử. Vecbascoza có trong rễ cây *verbascum*.

Các ví dụ trên đây cho thấy oligosaccarit bao gồm một loại đơn vị saccarit hoặc cũng có thể tạo thành từ nhiều loại đơn vị saccarit khác nhau, có cấu trúc vòng khác nhau.

2.2.2. Polysaccarit

2.2.2.1. Thành phần hoá học và cấu tạo polysaccarit

Polysaccarit được tạo ra tương tự như oligosaccarit.

Polysaccarit bao gồm các đơn vị monosaccarit, nối với nhau bằng liên kết glycozit. Oligosaccarit trong tự nhiên có độ trùng hợp được biểu thị bằng một chữ số, trong khi đó độ trùng hợp của polysaccarit lớn hơn nhiều.

Do đó, nhiều quy luật chung đối với các polyme mạch thẳng, mạch nhánh, có thể áp dụng cho polysaccarit.

Polysaccarit có thể là homopolyme (như xenluloza) hoặc copolyme (hầu hết hemixenluloza).

Polysaccarit là polyme mạch thẳng (xenluloza) hoặc phân nhánh (như amylopectin trong tinh bột và nhiều loại hemixenluloza).

Polysaccarit cũng có thể tạo thành từ anome dạng α (như tinh bột) hoặc anome dạng β (như xenluloza).

Do khác nhau về thành phần hoá học, về cấu tạo monome, cấu tạo mạch đại phân tử cũng như cấu trúc trên phân tử nên bên cạnh những tính chất chung, các polysaccarit còn có những đặc điểm riêng.

Các polysaccarit như xenluloza, hemixenluloza là thành phần chủ yếu của tế bào gỗ.

Xenluloza tạo thành từ các đơn vị mắt xích β -D-glucosa.

Hemixenluloza có thành phần và cấu tạo phân tử phức tạp hơn. Ngoài D-glucosa, nhiều loại polysaccarit thuộc hemixenluloza còn chứa các đơn vị khác như mannoza, galactosa, xyloza, arabinoza...

Các polysaccarit trên đây sẽ được nghiên cứu kỹ ở các chương mục riêng.

Một loại polysaccarit khác khá quan trọng trong thế giới thực vật, có hàm lượng lớn ở một số loài, nhưng tồn tại với hàm lượng nhỏ trong gỗ, đó là tinh bột.

Tinh bột là đối tượng nghiên cứu của nhiều ngành khoa học và công nghệ.

Tinh bột là polysaccarit, trong đó đơn vị mắt xích là α -D-glucopyranoza. Về cấu tạo mạch, tinh bột khác với xenluloza. Trong khi xenluloza là polyme mạch thẳng thì tinh bột gồm hai phần, một phần mạch thẳng (amyloza) và một phần có nhánh (amylopectin).

Tỷ lệ giữa phần mạch thẳng và phần mạch nhánh tùy thuộc vào từng loại ngũ cốc.

Như vậy xenluloza và tinh bột đều là hợp chất glucosit, vì monosaccarit có C₁ tham gia phản ứng tạo hợp chất glycosit đều là glucosa.

Các đơn vị mắt xích của hai loại polyme này đều nối với nhau bằng liên kết glycosit. Do đó, chúng cũng có nhiều tính chất giống nhau.

2.2.2.2. Phản ứng đặc trưng của polysaccarit

Các phản ứng đặc trưng của polysaccarit (và cả oligosaccarit) là thủy phân - đứt liên kết glycozit và phản ứng bào mòn.

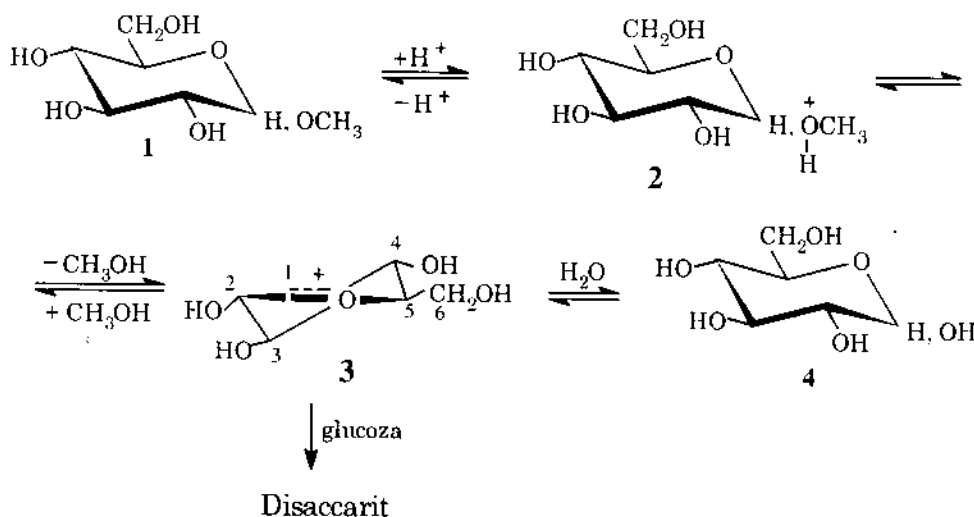
a) Thủy phân dưới tác dụng của xúc tác axit

Như đã trình bày ở trên, liên kết glycozit kém bền trong môi trường axit.

Thủy phân cacbohydrat, dưới tác dụng của xúc tác axit, là phản ứng thường gặp trong nhiều quá trình hoá học cũng như trong sản xuất, đặc biệt là công nghiệp thủy phân gỗ.

Để tìm hiểu cơ chế thủy phân, ta có thể sử dụng một số hợp chất glycozit, ví dụ, glycozit tạo thành từ rượu metylic và glucoza.

Cơ chế phản ứng thủy phân được biểu diễn ở sơ đồ 2.28.



Sơ đồ 2.28. Thủy phân metylglucopyranozit, xúc tác axit:

1. metylglucopyranozit; 2. dạng ion oxoni;
3. ion cacboni cấu hình nửa ghế; 4. glucoza.

Trước tiên, proton nhanh chóng liên kết với nguyên tử oxy aglycon, tạo thành ion oxoni.

Tiếp đó, liên kết giữa nguyên tử C₁ của saccarit với oxyaglycon dần dần bị phân huỷ, tạo thành ion cacboni dạng vòng có cấu hình nửa ghế (half - chair).

Sau đó ion cacboni tác dụng nhanh với nước, tạo thành glucoza và giải phóng proton trở lại môi trường.

Saccarit vừa hình thành, cũng có thể cạnh tranh với nước, phản ứng với ion cacboni, tạo thành disaccarit.

Qua nghiên cứu một loạt hợp chất khác nhau, các tác giả rút ra nhận xét sau:

Hợp chất furanozit bị thuỷ phân nhanh hơn pyranozit, điều này có thể do tương tác của nhóm thế khác nhau.

Hợp chất glycozit ứng với các đồng phân lập thể khác nhau cũng có tốc độ thuỷ phân khác nhau.

Tỷ lệ tốc độ thuỷ phân giữa các đồng phân như sau:

metyl- α -D-glucopyranozit	1
metyl- α -D-mannopyranozit	2,9
metyl- α -D-galactopyranozit	5,0

Sự khác nhau về tốc độ thuỷ phân có thể liên quan tới độ ổn định của các ion oxoni. Các ion oxoni này phân huỷ với tốc độ khác nhau để chuyển thành ion cacboni dạng nửa ghế.

Nhóm cacboxyl liên kết với mạch saccarit cũng ảnh hưởng tới tốc độ thuỷ phân dưới tác dụng của xúc tác axit. Hiệu ứng này có thể là tổng hợp kết quả của tác động không gian của nhóm thế và hiệu ứng điện tử.

Cơ chế trên đây về quá trình thuỷ phân hợp chất glycozit có thể áp dụng cho các hợp chất tương tự, như oligosaccarit, polysaccarit các loại gồm tinh bột, xenluloza, hemixenluloza, các chất pectin...

Tuy nhiên, các hợp chất này có những đặc điểm riêng về cấu tạo phân tử hoặc trạng thái tập hợp, nên quá trình thủy phân từng loại hợp chất, nhất là động học, có thể có những nét riêng.

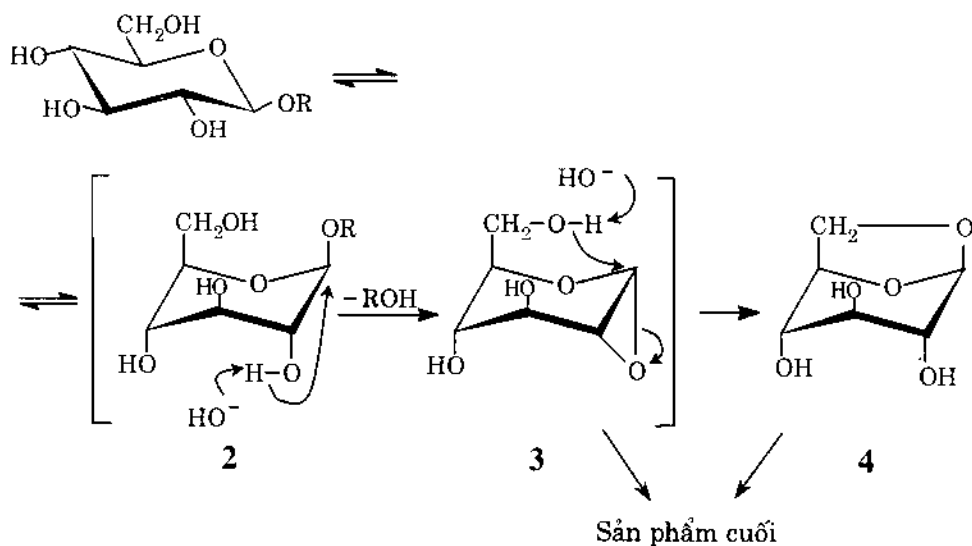
Quá trình thủy phân cacbohydrat còn được thảo luận tiếp ở các chương mục sau.

b) Thủy phân polysaccarit dưới tác dụng của xúc tác bazơ

Liên kết glycozit trong, oligosaccarit hay polysaccarit cũng có thể bị phân huỷ do phản ứng thủy phân dưới tác dụng của xúc tác bazơ.

Tuy vậy phản ứng với xúc tác bazơ xảy ra chậm hơn nhiều so với khi dùng xúc tác axit.

Cơ chế phản ứng được mô tả ở sơ đồ 2.29.



Sơ đồ 2.29. Thủy phân hợp chất β -D-glucopyranozit, xúc tác bazơ.

R là nhóm thế hoặc phần mạch polysaccarit:

1. β -D-glucopyranozit, cấu hình dạng ghế, định hướng xích đạo $^4\text{C}_1$;
2. β -D-glucopyranozit, nhóm thế hướng trục $^1\text{C}_4$;
3. dạng chứa vòng epoxit;
4. levoglucosan (glycozit nội phân tử).

Cơ chế phản ứng thủy phân các hợp chất có liên kết glycozit được mô tả với hợp chất đầu là β -D-glucopyranozit, trong đó R là một nhóm thế hoặc là phần mạch cacbohydrat.

Đầu tiên cấu hình dạng ghế chuyển từ 4C_1 sang 1C_4 và nhóm hydroxy chuyển từ định hướng xa thành hướng trục.

Dưới tác dụng của xúc tác bazơ, xảy ra quá trình tách H từ nhóm HO-C₂ và tạo vòng oxyran với C₁, đồng thời xảy ra phản ứng tách loại alkoxy RO⁻, như vậy liên kết glycozit bị phân huỷ.

Vòng oxyran có thể bị mở để tạo thành một phân tử saccarit tự do, hoặc một đơn vị trong mạch polysaccarit ngắn hơn, vừa được tạo ra trong quá trình thủy phân.

Khi yêu cầu về hướng trục của nhóm thế được thoả mãn, saccarit có thể tồn tại dưới dạng glycozit nội phân tử.

Một số sản phẩm trên cũng có thể chuyển hoá tiếp đến sản phẩm cuối cùng.

Cơ chế phản ứng như đã trình bày ở trên giải thích được hiện tượng 1,2-*trans*-glycozit dễ bị phân huỷ hơn dưới tác dụng của kiềm so với dạng 1,2-*cis*-glycozit.

c) Tách loại β -alkoxy - phản ứng bào mòn

Tách loại β -alkoxy là phản ứng rất đáng lưu ý về mặt lý thuyết, đồng thời cũng có ý nghĩa thực tiễn rất lớn.

Khi phản ứng xảy ra, phân tử polysaccarit bị ngắn dần từ đơn vị cuối cùng của mạch, nên tách loại β -alkoxy còn được gọi là phản ứng bào mòn.

Polysaccarit tạo thành từ các đơn vị saccarit, nhờ liên kết glycozit 1-4, bao gồm xenluloza và đa phân hemixenluloza, dưới tác dụng của kiềm, có thể bị bào mòn (sơ đồ 2.30).

Trước tiên, đơn vị saccarit cuối mạch có dạng aldoza đồng phân hoá thành dạng xetoza (2), trong đó liên kết glycozit ở vị trí β so với nhóm cacbonyl.

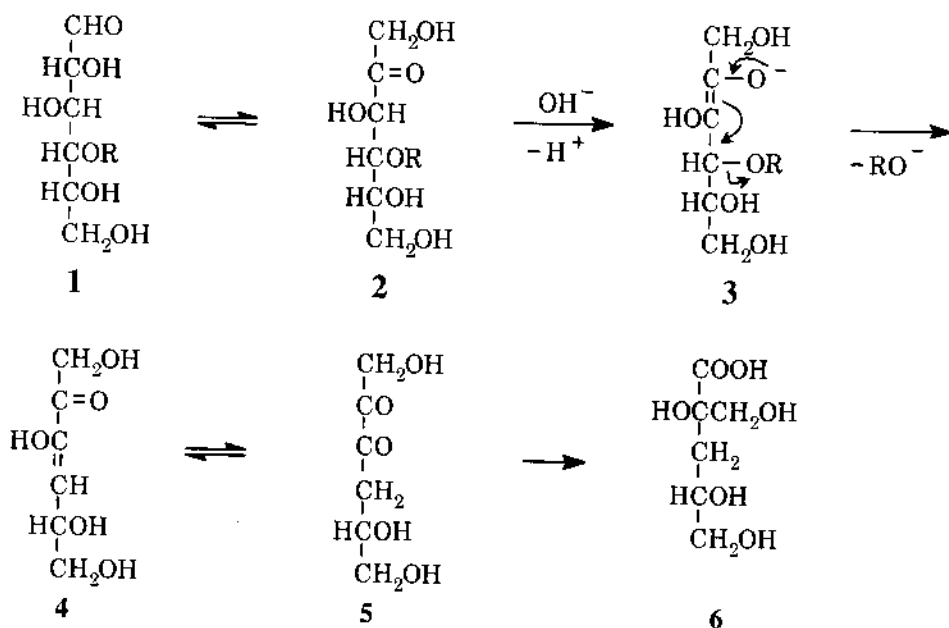
Dưới tác dụng của kiềm mạnh, một ion H^+ bị tách khỏi C_3 và hình thành dạng ion endiol (3).

Do liên kết glycozit ở C_4 nên phát huy được hiệu ứng điện tử. Kết quả là liên kết glycozit bị phân huỷ, do tách loại alkoxy RO^- , giải phóng ra đơn vị saccarit cuối mạch ở dạng xeto-enol (4).

Đơn vị mất xích vừa được tách ra từ mạch đại phân tử tautome hoá thành dixeton (5), qua quá trình sắp xếp lại, tạo thành axit glucoisosaccarinic (6).

Phần mạch RO^- , hình thành sau khi tách bỏ đơn vị saccarit cuối mạch, lại nhận H^+ từ nước, một đơn vị cuối mạch dạng aldoza lại xuất hiện và quá trình phản ứng cứ tiếp diễn theo cơ chế trên.

Kết quả là phân tử polysaccarit ngắn dần như bị bào mòn.



Sơ đồ 2.30. Phản ứng bào mòn polysaccarit:

R: phần mạch của xenluloza;

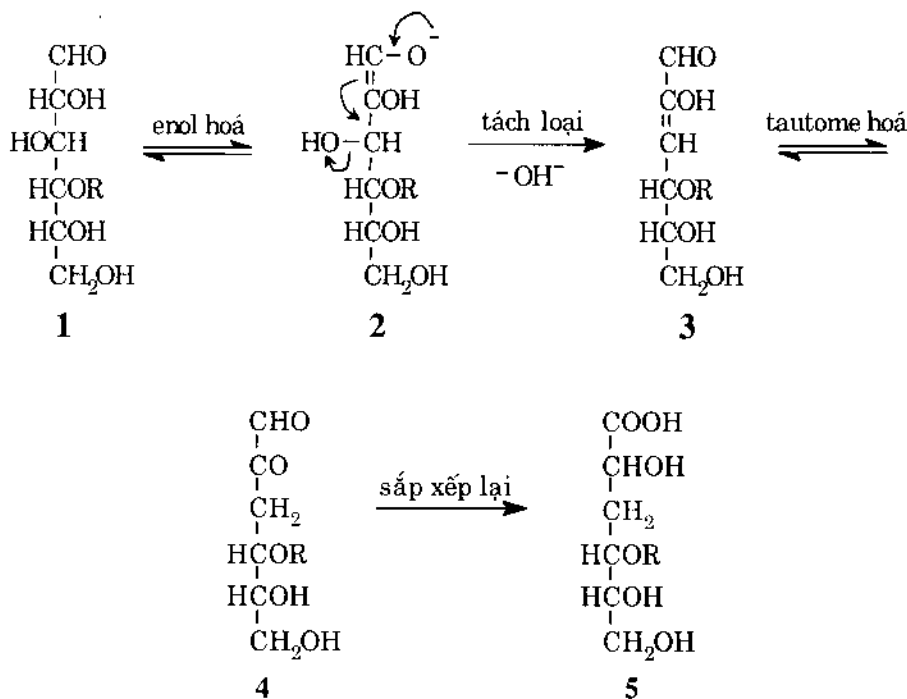
1. xenluloza; 2. dạng xetoza của đơn vị cuối mạch; 3. ion endiol;
4. dạng xetoenol; 5. dạng dixeton; 6. axit glucoisosaccarinic.

Tuy nhiên, có một xu hướng khác, có thể làm ngừng phản ứng bào mòn cacbohydrat. Đó là quá trình ổn định mạch hay phản ứng chặn.

Về bản chất hoá học, đây là phản ứng tách loại β -hydroxy (sơ đồ 2.31).

Dưới tác dụng của kiềm, đơn vị saccarit cuối mạch bị enol hoá rồi tạo thành dạng ion endiol (2).

Do hiệu ứng điện tử, nhóm HO^- có thể bị tách ra khỏi nguyên tử C_3 , tạo thành enol (3). Dạng enol này tautome hoá, tạo thành aldoxeto (4), rồi sắp xếp lại thành axit glucometasaccarinic ở cuối mạch (5).



Sơ đồ 2.31. Phản ứng chặn (phản ứng ổn định mạch):

R: phần mạch xenluloza;

1. xenluloza; 2. ion endiol; 3. dạng enol;

4. dạng aldoxeto; 5. axit glucometasaccarinic.

Do mất nhóm aldehyt ở C_1 của đơn vị saccarit cuối mạch, nên không còn phản ứng theo cơ chế tách loại β -alkoxy gây nên sự bào mòn mạch polysaccarit.

Tuy nhiên, do quá trình tách loại β -alkoxy xảy ra dễ hơn so với tách loại β -hydroxy, hiện tượng bào mòn vẫn diễn ra ở mức độ nào đó.

Một số tác giả đã tiến hành nghiên cứu quá trình bào mòn xenluloza trong dung dịch NaOH 5% và xác định năng lượng hoạt hoá phản ứng tách loại β -alkoxy (phản ứng bào mòn) và phản ứng tách loại β -hydroxy (phản ứng ổn định). Ở phản ứng đầu, năng lượng hoạt hoá là 100 kJ/mol và ở phản ứng sau, năng lượng hoạt hoá là 134 kJ/mol.

Khi tăng nhiệt độ, phản ứng có năng lượng hoạt hoá lớn sẽ có xu hướng tăng mạnh hơn. Như vậy phản ứng ổn định mạch cạnh tranh tốt hơn khi tiến hành quá trình ở nhiệt độ cao.

Tuy nhiên, trong môi trường kiềm, ngoài phản ứng bào mòn và ổn định, polysaccarit còn bị oxy hoá và đứt mạch. Do đó, trong thực tế, các quá trình có sự tham gia của kiềm thường không tiến hành ở nhiệt độ quá cao.

Chương 3

CẤU TẠO PHÂN TỬ, HÌNH THÁI CẤU TRÚC VÀ DUNG DỊCH XENLULOZA

Xenluloza là một trong những polysaccarit phổ biến nhất trong tự nhiên. Bông là vật liệu tự nhiên có hàm lượng xenluloza cao nhất. Xơ bông thô chứa 95% xenluloza. Phần còn lại gồm protein, sáp, pectin và các chất vô cơ.

Từ nguyên liệu gỗ và một số thực vật khác, qua nấu, tẩy trắng và kết hợp làm giàu, ta cũng có thể thu được các sản phẩm có hàm lượng xenluloza cao.

Để hiểu rõ về nguyên liệu xenluloza bông hay xenluloza gỗ, tre nứa... chúng ta cần nghiên cứu một số vấn đề cơ bản về xenluloza.

3.1. CẤU TẠO PHÂN TỬ VÀ HÌNH THÁI CẤU TRÚC CỦA XENLULOZA

Xenluloza là hợp chất cao phân tử. Do đó, cũng như đối với các hợp chất cao phân tử khác, lý thuyết về cấu tạo xenluloza đề cập tới monome, cấu tạo của đại phân tử cũng như tương tác giữa các mạch đại phân tử.

Cấu tạo monome bao gồm cấu tạo hoá học và cấu hình của monome.

Cấu tạo phân tử đề cập tới kiểu liên kết giữa các đơn vị mắt xích trong phân tử xenluloza.

Cũng như các hợp chất cao phân tử khác, vấn đề khối lượng phân tử cũng như độ không đồng nhất về khối lượng phân tử (hay còn gọi là độ đa phân tán) rất quan trọng và có ý nghĩa lớn trong thực tiễn.

Lý thuyết về cấu trúc trên phân tử của xenluloza thu hút nhiều nhà nghiên cứu, tuy nhiên một số vấn đề vẫn còn tiếp tục được tranh luận.

Nghiên cứu các vấn đề trên không đơn giản vì gỗ là một thực thể, gồm nhiều cấu tử. Tuy vậy, nhiều công trình nghiên cứu trong lĩnh vực này đã được tiến hành và đã đạt được một số kết quả nhất định.

Một số lý thuyết cơ bản đã được đề cập ở chương cacbohydrat, ở phần này chúng ta sẽ đi sâu hơn vào các vấn đề đã nêu ở trên.

3.1.1. Cấu tạo phân tử xenluloza

Vấn đề cấu tạo phân tử xenluloza đã được làm sáng tỏ, về phương diện này, các nhà khoa học đã đi đến thống nhất.

Xenluloza là hợp chất cao phân tử, đơn vị mắt xích là anhydro- β -*D*-glucopyranoza (gọi ngắn gọn là *D*-glucoza). Điều này được xác nhận nhờ thủy phân xenluloza, thu được *D*-glucoza với hàm lượng 96 ÷ 98% so với lý thuyết.

Các đơn vị mắt xích của xenluloza chứa ba nhóm hydroxyl tự do (không ở dạng liên kết), một nhóm hydroxyl rượu bậc một, hai nhóm hydroxyl rượu bậc hai.

Điều này có thể chứng minh bằng thực tế là các phản ứng ete hoá đến cùng luôn tạo ra sản phẩm chứa ba nhóm thế trên một đơn vị mắt xích. Các nhóm hydroxyl này khác nhau về khả năng phản ứng.

Các nhóm hydroxyl ở mỗi đơn vị mắt xích liên kết với nguyên tử cacbon ở vị trí 2, 3 và 6.

Điều này có thể chứng minh nhờ ete hoá thu được trimetyl-xenluloza rồi thủy phân thu được 2,3,6-tri-O-metyl-*D*-glucoza.

Như vậy, ở trong mạch đại phân tử, các vị trí trên monome bị chiếm từ trước là 1, 4 và 5.

Khi thủy phân metylxenluloza, cũng thu được một lượng nhỏ (khoảng 0,05 ÷ 0,2%) 2,3,4,6-tetra-O-metyl-*D*-glucoza.

Sản phẩm này xuất phát từ đơn vị đầu mạch xenluloza, chứa bốn nhóm hydroxyl.

Các đơn vị *D*-glucoza trong xenluloza có dạng vòng 6 cạnh (pyranoza), không phải dạng vòng 5 cạnh (furanoza), vì xenluloza

tương đối bền trong môi trường axit, trong khi đó furanozit dễ dàng bị thủy phân trong điều kiện trên.

Như vậy, liên kết giữa các đơn vị mất xích phải là 1-4-glycozit (ứng với vòng pyranoza), không phải là 1-5 (ứng với vòng furanoza).

Các đơn vị mất xích được nối với nhau nhờ liên kết glycozit.

Xenluloza là hợp chất glucozit vì đó là hợp chất tạo ra giữa glucoza và aglycon (xem 2.1.5).

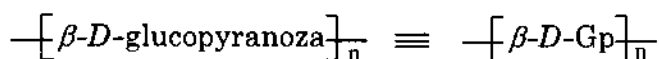
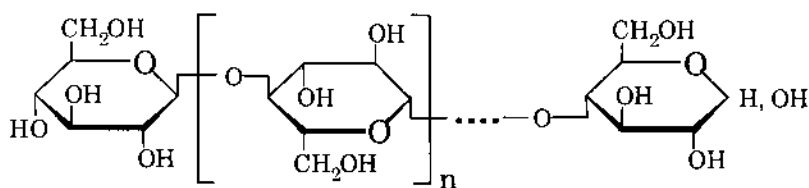
Liên kết giữa các đơn vị mất xích là β -glycozit. Điều này có thể xác nhận nhờ nghiên cứu sản phẩm thủy phân không hoàn toàn của xenluloza là xenlobioza.

Xenlobioza, một loại disaccarit, đã được xác định là 4-O-(β -D-glucopyranozyl)-D-glucopyranoza hoặc 4-(β -D-glucosido)-D-glucopyranoza.

Từ thực tế này, ta có thể kết luận rằng đơn vị mất xích của xenluloza có dạng β -anome.

Kết quả tương tự cũng được rút ra khi nghiên cứu sản phẩm trioza, tetraoza...

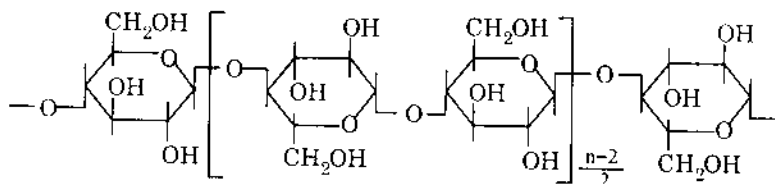
Dựa trên các nhận xét rút ra từ thực nghiệm, ta có thể biểu diễn cấu tạo phân tử xenluloza như ở sơ đồ 3.1.



Sơ đồ 3.1. Cấu tạo hoá học của phân tử xenluloza thể hiện theo phương pháp phối cảnh Haworth:

n: độ trùng hợp (DP).

Xét về thành phần hoá học, đơn vị mắt xích của xenluloza là anhydro- β -D-glucopyranoza. Về phương diện cấu tạo mạch, cứ sau hai đơn vị mắt xích, cấu tạo mạch lại được lặp lại. Do đó, ta có thể coi xenluloza là polyme điều hoà không gian (sơ đồ 3.2).



Sơ đồ 3.2. Phân tử xenluloza được biểu diễn trên cơ sở coi xenlobioza là đơn vị cấu trúc mạch.

Chú ý: n vẫn là độ trùng hợp, thống nhất với khái niệm chung trong Hóa học Polyme.

Cấu tạo đơn vị mắt xích về phương diện cấu hình cũng đã được nghiên cứu. Các lý thuyết chung đã được đề cập trong phần cacbohydrat (chương 2).

Cấu hình là vấn đề lý thuyết đáng được lưu tâm. Đó là chìa khoá để giải đáp cơ chế và động học của nhiều phản ứng của xenluloza cũng như các polysaccarit khác.

Các nhà khoa học đã xác định rằng các đơn vị mắt xích của xenluloza có cấu hình dạng ghế.

Có thể tồn tại hai hình thái cấu trúc dạng ghế, ứng với sự định hướng khác nhau của nhóm thế.

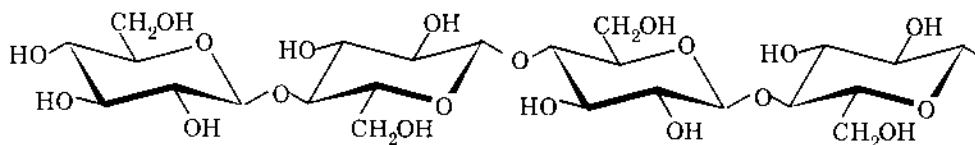
Các nhóm thế có thể hướng ngoại (thuật ngữ này tiếng nước ngoài gọi là định hướng xích đạo), trong đó, liên kết giữa vòng với nhóm thế có xu hướng song song với mặt phẳng so sánh của vòng pyranoza.

Các nhóm thế cũng có thể liên kết với vòng pyranoza theo hướng trục, tức là có xu hướng vuông góc với mặt phẳng so sánh của vòng pyranoza.

Ở các hình thái dạng ghế khác nhau, các nhóm hydroxyl có hoạt tính khác nhau.

Ví dụ, trong phản ứng ete hoá, nhóm hydroxyl hướng ngoại tham gia phản ứng thuận lợi hơn.

Nói chung, các đơn vị mắt xích xenluloza, ở điều kiện thường, có cấu hình dạng ghế 4C_1 (C1) ứng với sự định hướng xích đạo của các nhóm hydroxyl (sơ đồ 3.3).



Sơ đồ 3.3. Mạch xenluloza thể hiện theo cấu hình dạng ghế 4C_1 của các đơn vị mắt xích.

Dưới tác động của một số yếu tố bên ngoài, cấu hình có thể ở dạng ghế 1C_4 (1C), ví dụ, phản ứng thuỷ phân xenluloza trong môi trường kiềm (xem 2.2.2.2).

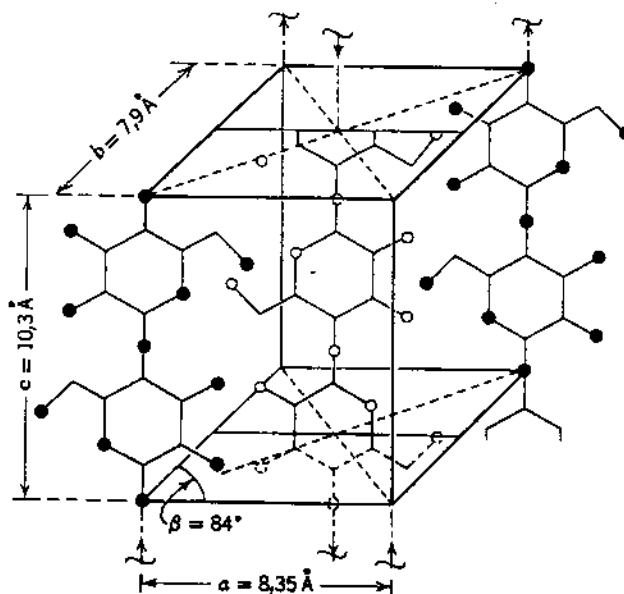
3.1.2. Hình thái cấu trúc xenluloza

Từ những thập kỷ đầu tiên của thế kỷ hai mươi, phương pháp tia X đã được Nishikawa và Ono sử dụng để nghiên cứu cấu trúc của xenluloza.

Các tác giả này nhận thấy biểu đồ tia X của xenluloza có những nét đặc trưng cho vật liệu tinh thể, trong đó tinh thể định hướng theo trục của xơ sợi.

Nhiều công trình nghiên cứu của các tác giả khác đã được thực hiện đối với xenluloza tự nhiên có nguồn gốc khác nhau và biểu đồ tia X cũng có đặc trưng tương tự.

Một số tác giả đã đưa ra sơ đồ mạng tinh thể. Mô hình được thừa nhận đầu tiên là mô hình do Mayer và Misch đề xuất 1937 (hình 3.1).



Hình 3.1. Tinh thể cơ bản của xenluloza I (Mayer - Misch).

Theo mô hình này, mạng tinh thể là khối hộp đứng có tiết diện bình hành.

Bốn mạch phân tử định hướng song song với trục của khối hộp và nằm dọc theo các cạnh đứng của hộp.

Đoạn mạch tham gia tạo mạng tinh thể là hai đơn vị β -D-glucopyranoza với độ dài ứng với chiều cao của hộp là $c = 1,03$ nm.

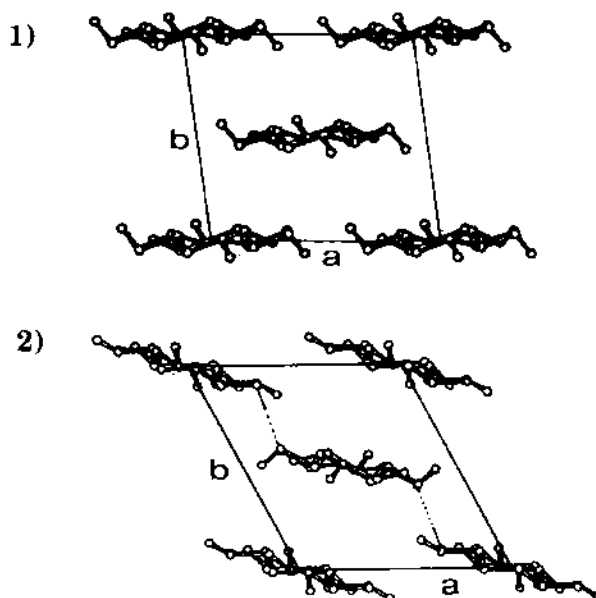
Khoảng cách giữa hai mạch nằm trong một mặt phẳng của mạng là a , với $a = 0,835$ nm.

Như vậy mặt ac là hình chữ nhật chứa hai đoạn mạch xenluloza.

Cạnh thứ ba của hình hộp là $b = 0,79$ nm.

Tiết diện bình hành của khối hộp với góc lệch là $\beta = 84^\circ$, theo cách biểu diễn hiện nay thì $\beta = 180^\circ - 84 = 96^\circ$ (hình 3.2).

Hai đơn vị mắt xích β -D-glucopyranoza nối với nhau bằng liên kết glycozit, nằm quay 180° đối với nhau.



Hình 3.2. Hình chiếu bằng (nhìn theo trục tinh thể) của tinh thể cơ bản của xenluloza tự nhiên (1) và xenluloza hoàn nguyên (2).

Theo mô hình, khoảng cách giữa các nguyên tử cacbon là 0,154 nm, khoảng cách giữa nguyên tử cacbon với nguyên tử oxy là 0,135 nm.

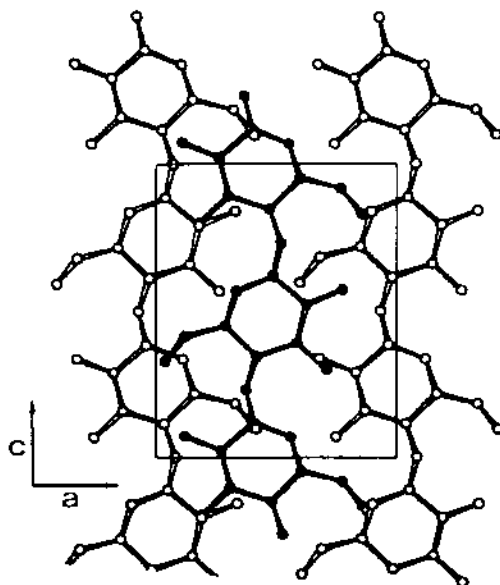
Các nguyên tử nằm gần nhau nhất của hai đoạn mạch trong cùng mặt phẳng có cự ly 0,25 nm. Với kích thước này, có thể xuất hiện liên kết hydro, tạo thành từ nhóm hydroxyl.

Theo hướng cạnh b, khoảng cách gần nhất giữa hai nguyên tử của hai đoạn mạch là 0,31 nm. Ở cự ly này, chỉ tồn tại tương tác van der Waals. Các lực này tạo điều kiện để tồn tại mạng tinh thể.

Tuy nhiên mô hình trên có một số khiếm khuyết.

Nhiều tác giả đã tiếp tục nghiên cứu để hoàn thiện mô hình.

Cấu tạo tinh thể của xenluloza được làm sáng tỏ hơn, khi kết hợp các kết quả phân tích theo phương pháp tia X với phương pháp phổ hồng ngoại (hình 3.2 và 3.3).



Hình 3.3. Hình chiếu đứng (nhìn vào mặt ac) của tinh thể cơ bản của xenluloza. Mạch trung tâm nằm xen kẽ và song song với các mạch bên.

Các nhà khoa học đã thống nhất quan điểm rằng đoạn mạch xenlobioza là phần tham gia vào cấu tạo mạng tinh thể.

Trong đoạn mạch đó, các đơn vị mắt xích nằm quay 180° đối với nhau.

Trong mạng tinh thể, các đoạn mạch đều xếp theo một hướng và song song với nhau.

Đoạn mạch xenlobioza, có hai liên kết hydro nội phân tử.

Một liên kết hydro tạo ra do H của nhóm hydroxyl ở C_2 của một mắt xích tác dụng với O thuộc nhóm hydroxyl ở C_6 của mắt xích liền kề.

Một liên kết hydro khác tạo thành do H của nhóm hydroxyl ở C_3 của một đơn vị mắt xích tác dụng với O nằm trong vòng của đơn vị mắt xích liền kề.

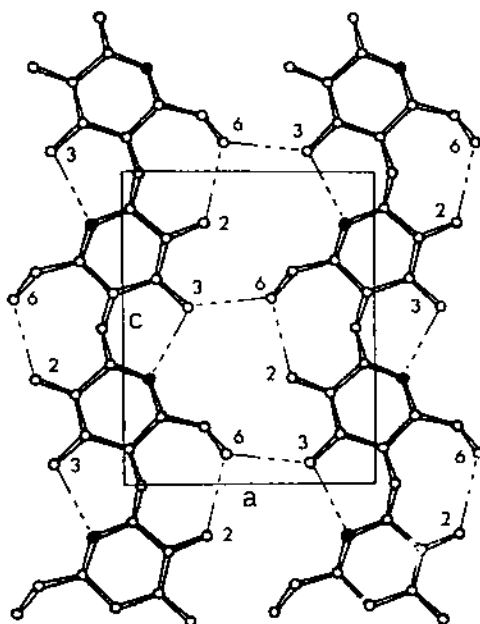
Hai đoạn mạch nằm trong một mặt phẳng của mạng tinh thể tương tác với nhau, hình thành một lớp.

Trong lớp này, có liên kết hydro giữa hydro của hydroxyl ở C_6 của đơn vị *D*-glucopyranoza trong một đoạn mạch và oxy của nhóm hydroxyl ở C_3 trong đoạn mạch khác.

Các tác giả đã xác định rằng, trong xenluloza tự nhiên (xenluloza I), không có liên kết hydro giữa các lớp khác nhau. Giữa chúng, chỉ tồn tại tương tác van der Waals.

Như vậy, có thể nói xenluloza tự nhiên vừa có mạng tinh thể vừa có mạng của lớp.

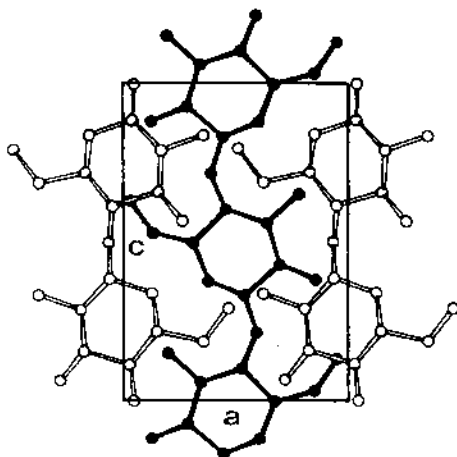
Xenluloza hoàn nguyên, tức xenluloza II, có mạng tinh thể khác với xenluloza I (hình 3.4 và hình 3.5).



Hình 3.4. Hệ thống liên kết hydro trong xenluloza I.

Mỗi đơn vị mắt xích *D*-glucoza có 2 liên kết hydro nội phân tử và một liên kết hydro giữa các phân tử.

Cũng như đối với xenluloza I, xenluloza hoàn nguyên vẫn có cấu trúc lớp trong mạng tinh thể. Các mạch đại phân tử vẫn nằm song song nhau.



Hình 3.5. Hình chiếu đứng (nhìn vào mặt ac) của tinh thể cơ bản của xenluloza II. Mạch trung tâm nằm xen kẽ và ngược chiều với các mạch bên.

Nhưng khác với xenluloza I, ở xenluloza II, các đoạn mạch xenluloza ở cùng phía của mạng tinh thể không cùng nằm trên một mặt phẳng mà nghiêng một góc như nhau so với mặt phẳng của mạng tinh thể.

Mạch trung tâm vẫn song song với các mạch bên, nhưng nằm ngược chiều so với các mạch bên.

Mạch trung tâm này cũng nghiêng một góc tương tự so với mặt ac của tinh thể.

Ở xenluloza II vẫn tồn tại liên kết hydro nội phân tử trong từng đoạn mạch xenluloza.

Giống như ở xenluloza I, ở xenluloza hoàn nguyên, các đoạn mạch trong mặt ac vẫn có liên kết hydro.

Ngoài ra, xenluloza II còn có liên kết hydro giữa mạch trung tâm với các mạch trong hai mặt bên của mạng tinh thể.

Đó là liên kết giữa O của hydroxyl ở C_2 của đoạn mạch này với H của hydroxyl ở C_2 của đoạn mạch khác và liên kết hydro giữa H của hydroxyl ở C_3 của đoạn mạch này với O của hydroxyl ở C_6 của đoạn mạch khác.

Xenluloza hoàn nguyên là xenluloza thu được nhờ đông tụ dung dịch xenluloza, như dung dịch xanthogenat, dung dịch phức đồng amoniac của xenluloza.

Như vậy, sau quá trình đông tụ từ dung dịch, một trạng thái tinh thể mới đã được thiết lập, đó là xenluloza II.

Xenluloza II cũng hình thành sau khi cho xenluloza I trương trong kiềm mạnh rồi rửa sạch bằng nước. Do quá trình trương nở, trạng thái tinh thể cũ bị biến đổi, hình thành trạng thái tinh thể mới.

Sự khác nhau rõ rệt giữa xenluloza I và xenluloza II có thể thấy được trên biểu đồ nhiễu xạ tia X, nhiễu xạ electron và phương pháp phổ hồng ngoại.

Nhờ có thêm liên kết hydro nên xenluloza II bền về nhiệt động hơn so với xenluloza I. Do đó, xenluloza II không chuyển trở lại thành xenluloza I.

Xenluloza III và xenluloza IV tạo thành từ xenluloza I và xenluloza II dưới tác động của hoá chất và nhiệt.

Thông số mạng tinh thể III thay đổi, tùy thuộc vào hoá chất tác động lên xenluloza.

Bảng 3.1 cung cấp một số thông tin về mạng tinh thể xenluloza, trong đó có thể có những giá trị khác với thông số ban đầu do Meyer - Mark - Misch đưa ra.

Bảng 3.1. Thông số mạng tinh thể xenluloza

Loại xenluloza	Nguồn gốc	Kích thước, nm			Góc lệch β , độ
		a	b	c	
xenluloza I	Bông	0,821	0,790	1,030	83,3
xenluloza II	Bông hoàn nguyên	0,802	0,903	1,036	62,8
	Sợi viscoza	0,801	0,904	1,036	62,9
xenluloza III	—	0,774	0,990	1,030	58,0
xenluloza IV	—	0,812	0,799	1,030	90,0

Ghi chú : Các thông số của xenluloza III thay đổi tùy theo loại tác nhân.

Một số tác giả cho rằng, liên kết hydro nội phân tử làm cho mạch xenluloza bị vặn xoắn, nên kích thước c thậm chí cũng bị thay đổi. Tuy nhiên về các thông số mạng tinh thể cũng còn nhiều ý kiến khác nhau, chưa đi đến kết luận cuối cùng.

Xenluloza tập hợp thành tinh thể cơ bản theo trật tự nhất định, như đã thể hiện bằng các thông số mạng tinh thể đã trình bày ở trên. Vấn đề đặt ra là các tinh thể này tổ hợp lại với nhau với quy mô ra sao?

Nhiều công trình nghiên cứu về cấu tạo tinh thể xenluloza đưa ra những số liệu không hoàn toàn giống nhau.

Nhìn chung, trong xenluloza tự nhiên, cấu trúc cơ bản của xenluloza có chiều dài khoảng $100 \div 250$ nm, với tiết diện ngang hình chữ nhật có cạnh khoảng 3 nm và $7 \div 10$ nm (hình 3.6).

Với kích thước của đại phân tử xenluloza khoảng 5000 nm, các mạch xenluloza có thể trải qua nhiều vùng tinh thể và vô định hình hoặc tồn tại ở dạng gấp nếp trong phạm vi một tinh thể (hình 3.6).

Các tinh thể cùng với các vùng vô định hình tập hợp thành tổ chức lớn hơn gọi là vi xơ (microfibril).

Theo một số tác giả, vi xơ có kích thước thay đổi tùy thuộc vào loài thực vật. Chiều ngang của vi xơ khoảng $10 \div 20$ nm (cũng có ý kiến cho rằng kích thước vi xơ còn lớn hơn).

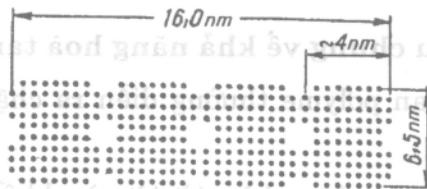
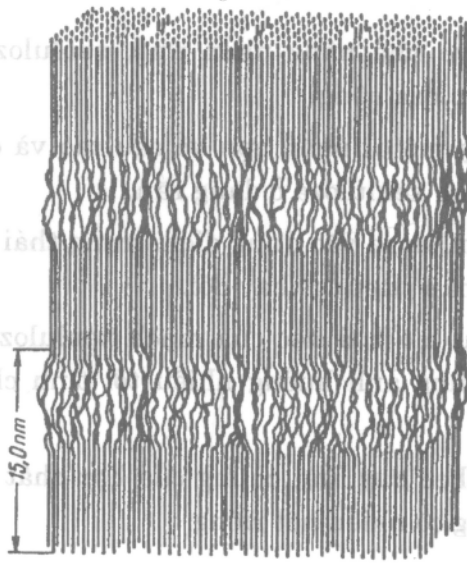
Các vi xơ lại tập hợp thành tổ chức lớn hơn gọi là xơ (fibril).

Các bó mạch có dạng sợi này, theo một số tác giả, có kích thước ngang khoảng $100 \div 300$ nm. Các bó mạch này thậm chí có thể quan sát được qua kính hiển vi thông thường, khi xenluloza bị trương.

Các bó mạch dạng sợi này tập hợp lại thành lớp.

Lớp là dạng tổ hợp có thể bị bong ra từ tế bào, dưới tác dụng cơ học.

Như vậy, xenluloza không tập hợp hoàn toàn thành các tinh thể, mà một phần ở trạng thái vô định hình, trong đó tương tác giữa các phân tử không đáng kể.



Hình 3.6. Cấu trúc dạng sợi của xenluloza gỗ.

Giữa vùng tinh thể, định hướng và vùng vô định hình, không định hướng, cũng không có ranh giới thật rõ rệt, thường trải qua một vùng chuyển tiếp.

Nhiều công trình đã xác định tỷ lệ giữa các vùng tinh thể và vùng vô định hình. Nhưng kết quả thường khác nhau, không những phụ thuộc vào nguồn gốc lấy mẫu mà còn phụ thuộc vào phương pháp nghiên cứu.

Đối với các loại nguyên liệu xenluloza khác nhau, mức độ kết tinh của xenluloza có thể xếp theo trật tự sau:

bông > xenluloza gỗ > xenluloza sau kiềm hoá > xenluloza hoàn nguyên

Do độ kết tinh của xenluloza bông cao hơn, nên một số tính chất cơ lý của vật liệu bông cao hơn vật liệu xenluloza gỗ.

Tuy vậy, xét về khả năng phản ứng, xenluloza dễ dàng tham gia phản ứng hơn xenluloza bông.

Trên đây là sự mô tả ngắn gọn về cấu tạo và cấu trúc cũng như trạng thái tổ hợp của xenluloza ở dạng rắn.

Khi chuyển xenluloza vào dung dịch, trạng thái tổ hợp bị thay đổi, hình dáng mạch phân tử cũng thay đổi.

Tuy nhiên, cấu tạo hoá học của mạch xenluloza, với nhiều nhóm phân cực mạnh, cũng ảnh hưởng nhiều tới tính chất của dung dịch xenluloza.

Mặc dù tuân theo quy luật chung của hợp chất cao phân tử, dung dịch xenluloza cũng có nhiều nét riêng.

3.2. DUNG DỊCH XENLULOZA

3.2.1. Giới thiệu chung về khả năng hoà tan của polyme

Quá trình hoà tan polyme thường diễn ra chậm và theo hai giai đoạn.

Lúc đầu, dung môi xâm nhập từ từ vào khối polyme, làm mẫu polyme trương lên thành dạng gel.

Sau đó, khối gel phân rã dần và hoà tan thành dung dịch. Chỉ trong giai đoạn này, quá trình hoà tan mới được tăng tốc nhờ khuấy trộn.

Nếu khối polyme có liên kết ngang (liên kết hoá trị), thì chỉ xảy ra quá trình trương, không dẫn tới hoà tan.

* Nhận xét sơ bộ về khả năng hoà tan:

Vấn đề hoà tan đối với hệ polyme phức tạp hơn so với hệ phân tử thấp, do kích thước phân tử polyme lớn, độ nhớt dung dịch cao và nhiều loại polyme tồn tại dưới dạng tinh thể.

Tuy vậy, nhiều nhận xét đối với quá trình hoà tan các hợp chất phân tử thấp cũng áp dụng được cho hợp chất cao phân tử.

Một số nhận xét chung được rút ra từ thực nghiệm:

– Quá trình hoà tan thuận lợi khi có sự tương thích về hoá học và cấu trúc giữa polyme và dung môi.

Quá trình hoà tan diễn ra khi lực tương tác giữa các phân tử chất tan và dung môi lớn hơn lực tương tác giữa dung môi với nhau và lớn hơn tương tác giữa các phân tử chất tan.

Ái lực giữa chất tan và dung môi lớn, khi chúng có sự tương ứng về độ phân cực.

– Khả năng hoà tan giảm khi khối lượng phân tử của chất tan tăng.

Dựa vào tính chất này, ta có thể phân đoạn hợp chất cao phân tử thành các phần có khối lượng phân tử khác nhau.

– Khả năng hoà tan của polyme giảm khi nhiệt độ nóng chảy của chúng tăng.

Nhiều loại polyme có mức độ kết tinh cao, rất khó hoà tan ở nhiệt độ thường; quá trình hoà tan có thể phải thực hiện ở nhiệt độ gần với nhiệt độ nóng chảy.

Trong một số trường hợp, để hoà tan polyme, phải dùng hệ dung môi đặc biệt.

Xenluloza không nóng chảy, nhưng một số dẫn xuất xenluloza có thể nóng chảy và cũng bị chi phối bởi quy tắc này.

* Các thông số của quá trình hoà tan:

Về phương diện nhiệt động học, quá trình hoà tan chỉ diễn ra khi năng lượng tự do ΔG của quá trình là âm.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

Đối với polyme, entropy của quá trình trộn lẫn là dương. Do đó, dấu ΔG phụ thuộc vào dấu và độ lớn của nhiệt hoà tan ΔH .

Nếu giữa polyme và dung môi có tương tác mạnh, ΔH âm (toả nhiệt), quá trình hoà tan sẽ diễn ra.

Hiện tượng như thế thường nhận thấy ở các hệ có liên kết hydro

hoặc liên kết phức giữa polyme và dung môi.

Nếu dung môi tương tác yếu với polyme, chỉ xuất hiện lực phân tán, quá trình hoà trộn có dẫn tới hoà tan hay không là tùy thuộc vào độ lớn của ΔH . Đối với quá trình thu nhiệt, ΔH có thể được đánh giá theo phương trình

$$\Delta H = v_1 v_2 (\delta_1 - \delta_2)^2$$

trong đó:

v_1 là phần thể tích của dung môi và v_2 là của polyme;

δ_1^2 là năng lượng hoá hơi theo đơn vị thể tích;

δ_2^2 là mật độ năng lượng kết dính của polyme $(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$.

Khi ái lực của dung môi với chất tan kém, quá trình hòa tan sẽ không xảy ra nếu $\delta_1 - \delta_2$ lớn.

Về phương diện động học, tốc độ quá trình hoà tan phụ thuộc vào tốc độ xâm nhập hoặc khuếch tán vào nhau của polyme và dung môi.

Thông thường dung môi có cấu tạo nhỏ gọn là những dung môi tốt về động học.

Tuy vậy, dung môi tốt về động học không đồng nghĩa với dung môi tốt về nhiệt động học.

Hỗn hợp của một chất lỏng tốt về động học, phối hợp với một chất lỏng khác tốt về nhiệt động học, thường tạo thành hệ dung môi mạnh, hoà tan nhanh polyme.

3.2.2. Quá trình trương và hoà tan xenluloza

3.2.2.1. Hoá lý quá trình trương và hoà tan xenluloza

Xenluloza, một loại polyme vừa phân cực mạnh vừa kết tinh cao, chỉ hoà tan trong một số ít dung môi.

Cũng như đối với các polyme khác, về phương diện nhiệt động học, quá trình hoà tan xenluloza chỉ xảy ra khi ΔG trộn lẫn âm.

Do tương tác hydro mạnh, kết tinh cao, giá trị ΔH dương và lớn, tức là cần nhiều năng lượng (nhiệt) đưa vào hệ để khắc phục trở ngại đó.

ΔS dương nhưng độ lớn lại nhỏ.

Mạch xenluloza vốn cứng nhắc. Trong dung dịch, mạch xenluloza cũng co cụm lại nhưng mức độ bất đối vẫn cao, vẫn cứng nhắc, không uyển chuyển như nhiều loại polyme khác, nên entropy ít thay đổi, nghĩa là ΔS nhỏ.

Như vậy, về phương diện nhiệt động, xenluloza khó bị hoà tan.

Tuy nhiên, cũng có một số hệ dung môi đặc biệt, hay đúng hơn là một số hệ chất lỏng, có thể làm trương mạnh xenluloza và dẫn tới hoà tan.

Sự trương của xenluloza có thể là trương giữa các tinh thể và trương trong tinh thể.

Sự trương giữa các tinh thể xảy ra khi chất gây trương lọt vào khoảng trống giữa các tinh thể hoặc lọt vào vùng vô định hình của cấu trúc xenluloza, ở đó các phân tử liên kết với nhau lỏng lẻo.

Sự trương của xenluloza trong nước là ví dụ về trương giữa các tinh thể.

Khi xơ xenluloza khô tuyệt đối (khô kiệt) đặt vào môi trường không khí có độ ẩm 60%, 20°C, xenluloza hấp phụ 8 ÷ 14% ẩm và tiết diện của xơ tăng lên.

Nếu đặt xơ xenluloza vào nước lỏng, đường kính xơ sẽ tăng thêm khoảng 25% nữa. Chiều dài của xơ ít thay đổi, xơ chủ yếu trương theo chiều ngang.

Ở quá trình này, tương tác giữa nước và xenluloza không đủ mạnh, nên nước không xâm nhập vào vùng tinh thể của xenluloza.

Quá trình trương nở chỉ dừng lại ở đó. Kết quả là biểu đồ nhiễu xạ tia X không có gì thay đổi so với ban đầu, không hề xuất hiện trạng thái tinh thể mới.

Ở mỗi độ ẩm tương đối, mức độ trương của xenluloza phụ thuộc vào cân bằng hấp phụ - nhả hấp phụ.

Đối với bột xenluloza gỗ, khả năng hút ẩm hay nhả ẩm còn phụ thuộc vào thành phần hoá học của mẫu xenluloza, như phụ thuộc vào hàm lượng lignin và hemixenluloza còn lại trong xơ xenluloza công nghiệp.

Mức độ trương phụ thuộc nhiều vào loại vật liệu xenluloza và dẫn xuất. Bảng 3.2 giúp ta hình dung về khả năng trương của xenluloza.

Bảng 3.2. Mức độ trương trong nước của vật liệu xenluloza và dẫn xuất

Loại vật liệu	Độ trương, %
Bông	18
Sợi viscoza vô tận	74
Sợi phương pháp đồng - NH_3	86
Xenluloza triaxetat	10
Xenluloza tripropionat	2,5
Xenluloza tributyrat	1,8
Xenluloza trivalerat	1,6
Xenluloza tristearat	1,0

Sự trương trong tinh thể xảy ra khi chất gây trương có ái lực mạnh hơn tương tác giữa các phân tử xenluloza.

Lúc đó trạng thái tinh thể ban đầu bị biến đổi. Sự thay đổi này thể hiện qua biểu đồ nhiễu xạ tia X. Sự trương trong tinh thể có hai khả năng. Quá trình trương có thể là hữu hạn hoặc vô hạn.

Khi tác nhân gây trương tạo hợp chất phân tử theo phương trình tỷ lệ với xenluloza, nhưng các liên kết giữa xenluloza không bị phá vỡ hoàn toàn, quá trình trương nỗ chỉ đạt tới cân bằng, không dẫn tới hoà tan.

Một trạng thái kết tinh mới được thiết lập, có biểu đồ nhiễu xạ X khác trước. Quá trình trương trong tinh thể không dẫn tới hoà tan

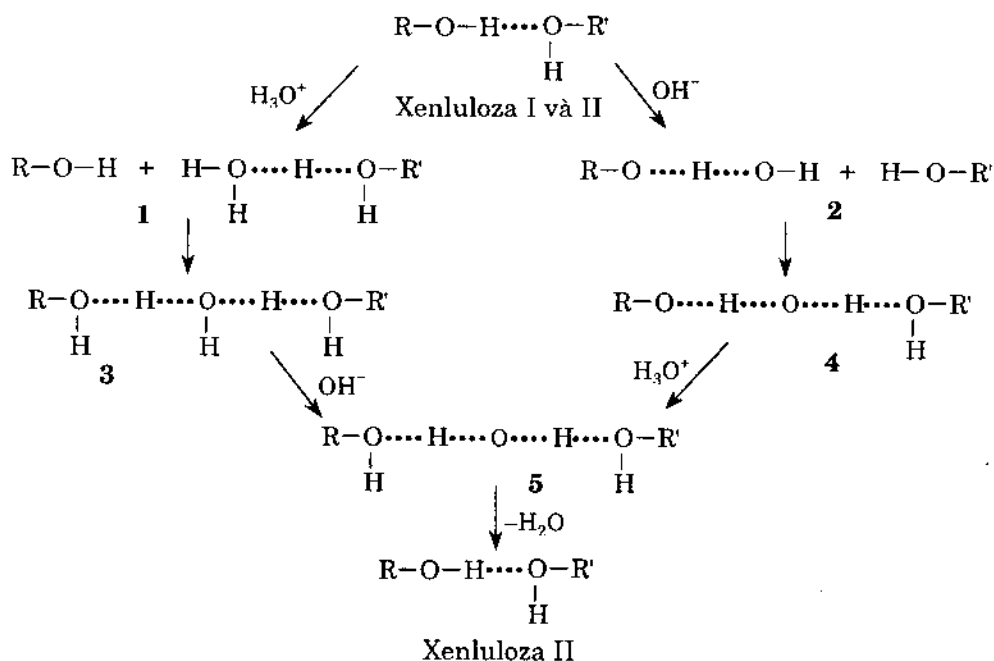
được gọi là tương hữu hạn.

Hiện tượng tương hữu hạn thường gặp trong thực tế kỹ thuật là quá trình gia công xenluloza với dung dịch natri hydroxit đậm đặc.

Trong dung dịch NaOH 16 ÷ 18%, xenluloza bị tương mạnh. Qua phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, ta thấy cấu tạo tinh thể đã bị thay đổi so với xenluloza I ban đầu.

Điều đó chứng tỏ tác nhân gây tương đã lọt vào vùng tinh thể, phá huỷ một phần liên kết hydro giữa các phân tử xenluloza và thiết lập trạng thái tinh thể mới.

Tuy vậy, đây chỉ là tương hữu hạn (sơ đồ 3.4).



Sơ đồ 3.4. Quá trình tương của xenluloza trong môi trường axit và kiềm:

1 và 2: mức độ tương thấp; 3 và 4: mức độ tương cao hơn do tạo hợp chất phân tử ở quy mô rộng giữa xenluloza với tác nhân axit và kiềm; 5: hợp chất phân tử giữa nước và xenluloza.

Dung dịch natri hydroxit 16 ÷ 18% chỉ hoà tan được phần xenluloza mạch ngắn, sản phẩm phân huỷ của các quá trình gia công hoá chất như nâu và tẩy trắng.

Đối với xenluloza tự nhiên hoặc α -xenluloza, dung dịch natri hydroxit như trên không thể hoà tan được.

Xét về phương diện hoá học, dưới tác dụng của dung dịch kiềm, giữa xenluloza và NaOH hình thành hợp chất phân tử có thành phần $(C_6H_{10}O_5)_x \cdot (NaOH)_y \cdot (H_2O)_z$. Độ lớn của x, y, z là vấn đề đang được tranh luận.

Tác dụng gây trương của dung dịch NaOH đối với xenluloza có ý nghĩa rất lớn trong thực tiễn, ví dụ, quá trình tạo alcalixenluloza trong sản xuất sợi viscoza và màng xenlophan.

Quá trình gia công xenluloza bằng dung dịch NaOH được gọi là mercer hoá - mercerization - mang tên người đề xuất là John Mercer (1844).

Chất gây trương có thể tích lớn và có khả năng tạo phức mạnh với xenluloza, có thể phá vỡ các liên kết hydro giữa các mạch phân tử xenluloza, làm chúng tách khỏi nhau và dẫn tới hoà tan.

Quá trình trương dẫn tới hoà tan gọi là trương vô hạn.

Chất gây trương lúc này chính là dung môi của xenluloza.

Như vậy, tùy thuộc vào bản chất của chất gây trương, quá trình trương trong tình thế có thể là hữu hạn hoặc vô hạn.

Chất gây trương rồi dẫn đến hoà tan xenluloza có thể là các dung dịch có tính bazơ, như dung dịch phức đồng - amoniac $Cu(NH_3)_4(OH)_2$, cuprietylendiamin, cadimietylendiamin, bazơ amin bậc bốn $[(C_2H_5)_4N]OH$ hoặc dibenzyl dimetyl amoni hydroxit.

Một số axit cũng có thể hoà tan xenluloza. Đó là dung dịch axit H_2SO_4 72%, dung dịch axit H_3PO_4 85%...

Dung dịch đậm đặc của một số muối vô cơ cũng có thể hoà tan được xenluloza, như một số muối kẽm, bary...

Cho đến nay, dung môi quan trọng nhất của xenluloza là dung dịch phức kim loại, như đã kể ra ở trên. Đó là cuprietylendiamin (CED), cadimietylendiamin, cupramoni hydroxit (phức đồng - amoniac)...

Các hệ dung môi này thường được sử dụng để nghiên cứu tính chất của dung dịch xenluloza, chẳng hạn, để đo độ nhớt dung dịch loãng của xenluloza.

Tuy nhiên, trong môi trường kiềm, xenluloza có thể bị oxy hoá đứt mạch khi có mặt oxy.

Các dung dịch phức này cũng được sử dụng trong sản xuất sợi nhân tạo.

Đa số các hệ dung môi trên đây đều ít nhiều có tác dụng phá huỷ xenluloza, nhất là khi nhiệt độ cao và có vết oxy.

Do đó, việc tìm kiếm thêm các hệ dung môi có tác dụng hoà tan, nhưng ít làm phương hại đến xenluloza hoặc ít phương hại đến thiết bị công nghệ, vẫn còn được tiếp tục.

Các nhà nghiên cứu đang tìm kiếm các hệ chất lỏng dựa trên một số dung môi phân cực mạnh như dimetylsulfoxit hoặc dimetylformamit.

Đây là những dung môi phân cực mạnh, có thông số DN cao (đặc trưng cho khả năng tạo phức). Các dung môi này có thể hoà tan tốt polyacrylonitril, một loại polyme phân cực mạnh.

Các nhà khoa học đã đạt được một số kết quả bước đầu.

Hỗn hợp dimetylsulfoxit và paraformaldehyt có thể hoà tan được một phần xenluloza.

Hiệu quả hoà tan của hệ dung môi trên đây được tăng lên, khi tiến hành ete hoá trước xenluloza để đưa một lượng nhỏ nhóm hydroxyetyl vào xenluloza.

Một số hệ dung môi khác cũng được thử nghiệm, như hỗn hợp DMA/LiCl, DMF/LiCl, DMSO/LiCl ...

3.2.2.2. *Áp dụng quá trình hoà tan trong sản xuất sợi và màng*

Dung dịch xenluloza trong hệ dung môi gồm amoniac và hydroxit kim loại từ lâu đã được sử dụng để sản xuất sợi nhân tạo.

Kim loại có thể dùng là đồng, niken, coban, cadimi..., trong đó thường dùng hơn cả là đồng.

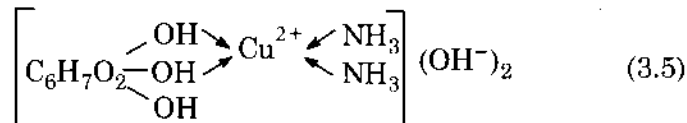
Trong dung dịch nước của amoniac, đồng hydroxit tạo phức cupriamin theo sơ đồ sau:



Khi cho xơ xenluloza vào dung dịch phức đồng - NH_3 , quá trình hoà tan xenluloza xảy ra.

Xenluloza hoà tan được là nhờ tạo phức mới, trong đó xenluloza đóng vai trò phối tử cùng với amoniac.

Phức có thành phần và cấu tạo như sau (biểu diễn cho một đơn vị mắt xích xenluloza):



Phức cupriamin trao đổi hai phối tử với hai nhóm hydroxyl của đơn vị mắt xích xenluloza, tạo thành phức mới có xenluloza làm phối tử. Nhờ quá trình tạo phức này, xenluloza dần dần hoà tan vào dung dịch.

Một số tác giả đã chứng minh rằng, các nhóm hydroxyl ở C_2 và C_3 trong đơn vị mắt xích đã tham gia vào quá trình tạo phức này.

Để sản xuất sợi nhân tạo, các nhà công nghệ dùng dung dịch chứa $4 \div 11\%$ xenluloza, $4 \div 6\%$ Cu và $6 \div 10\%$ NH_3 .

Khi cho các tia dung dịch qua bể đồng tụ chứa H_2SO_4 loãng, phức của xenluloza với đồng và amoniac bị phân huỷ do mất phối tử amoniac và mất ion trung tâm, tạo thành amoni sulfat, đồng sulfat và giải phóng xenluloza ở dạng tự do.

Đây là xenluloza hoàn nguyên, về cấu trúc tinh thể là xenluloza II.

Gần đây, các nhà sản xuất thường dùng dung dịch phức của cadimi với etylendiamin để hoà tan xenluloza. Khi dùng hệ phức này, chất lượng sợi được nâng cao.

Hiện nay, dung dịch xenluloza trong phức đồng - amoniac lại tìm được ứng dụng mới.

Một trong những ứng dụng mới đó là sợi rỗng dùng cho thận nhân tạo.

Loại sợi rỗng dùng làm màng phân ly này đang được sản xuất ở nhiều nước trên thế giới.

Nguyên liệu đầu thường dùng là bông vụn hoặc xenluloza gỗ.

Độ trùng hợp của xenluloza được điều chỉnh đến giá trị $DP = 1000 \div 1200$ (vụn bông) và $800 \div 1100$ (xenluloza gỗ).

Do không có giai đoạn xử lý bằng kiềm như trong quá trình sản xuất viscoza nên nguyên liệu cần có hàm lượng α -xenluloza $> 96\%$.

3.3. KHỐI LƯỢNG PHÂN TỬ VÀ ĐỘ ĐA PHÂN TÁN CỦA XENLULOZA

3.3.1. Khối lượng phân tử

3.3.1.1. Giới thiệu chung về phương pháp xác định khối lượng phân tử

Khối lượng phân tử là một trong những thông số quan trọng, quyết định tính chất vật liệu cao phân tử, trong đó có xenluloza và dẫn xuất.

Hơn nữa, trong nguyên liệu thực vật còn có bốn hợp chất cao phân tử khác.

Do đó, nghiên cứu một số vấn đề cơ bản về chủ đề này là rất cần thiết.

Khối lượng phân tử của polyme có thể được xác định theo các phương pháp hoá học hoặc phương pháp vật lý.

Phương pháp hoá học chỉ được áp dụng khi polyme chứa một lượng

xác định các nhóm chức ở đầu hoặc cuối mạch và không có ngoại lệ.

Đối với polyme mạch thẳng, khi đã xác định được toàn bộ nhóm chức đầu hoặc cuối mạch, ta có thể biết tổng số phân tử polyme, từ đó tính được khối lượng phân tử trung bình của polyme.

Song, khi áp dụng phương pháp hoá học, ta cần chú ý tới các yếu tố gây nhiễu, làm sai lệch kết quả, như thành phần hoá học hoặc số lượng nhóm chức không giống như suy luận lý tuyết.

Xenluloza và dẫn xuất có nhóm cacbonyl cuối mạch, ta có thể dựa vào đó để xác định khối lượng phân tử.

Tuy vậy, nhóm cacbonyl cũng có thể xuất hiện thêm ở các vị trí khác trong mạch phân tử, do tác động oxy hoá trước đó.

Vì vậy, trong nhiều trường hợp, ta cần áp dụng nhiều phương pháp để so sánh, bảo đảm thu được kết quả tin cậy.

Hiện nay, nhiều phương pháp vật lý được áp dụng để xác định khối lượng phân tử cũng như phân bố khối lượng phân tử.

Trong số các phương pháp vật lý, đáng lưu ý nhất là các phương pháp áp suất thẩm thấu, tán xạ ánh sáng, siêu ly tâm, đo độ nhớt và sắc ký qua gel.

Các phương pháp vật lý đòi hỏi từng phân tử riêng lẻ đóng góp vào kết quả phân tích, nghĩa là có tính chất cộng tính; tác động của nhóm phân tử cần được loại trừ.

Để đạt yêu cầu đó, phép đo cần được thực hiện ở nồng độ polyme dưới 1%. Trong một số trường hợp, nồng độ có thể là phần nghìn.

Thậm chí với nồng độ thấp như thế, kết quả đo vẫn phải ngoại suy về nồng độ 0.

Hơn nữa, mức độ chính xác của phép đo còn phụ thuộc vào độ đa phân tán của mẫu polyme.

Nếu mẫu polyme không được phân đoạn tỉ mỉ để có độ khác biệt ít về khối lượng phân tử trong một phân đoạn, kết quả đo theo các phương pháp khác nhau sẽ có sự khác biệt đáng kể.

Về cách biểu diễn độ trùng hợp, ta có thể dùng cả khái niệm DP và P. Để chỉ rõ trung bình số, trung bình khối, trung bình theo độ nhớt, trung bình theo siêu ly tâm, ta dùng khái niệm $\overline{P}_n$, $\overline{P}_w$, $\overline{P}_v$, $\overline{P}_s$. Khi không cần chỉ rõ phương pháp xác định, ta dùng khái niệm DP để dễ nhận ra hơn so với P.

3.3.1.2. Khối lượng phân tử trung bình số

Polyme thiên nhiên hay tổng hợp ít nhiều đều có tính chất đa phân tán, tức là các phân tử có độ dài mạch khác nhau, tương ứng, có khối lượng phân tử khác nhau.

Về phương diện lý thuyết, một hợp chất polyme có thể phân đoạn thành các phần có khối lượng hoàn toàn giống nhau là không thể thực hiện được.

Song, đối với mỗi loại polyme, ta có thể dùng các biện pháp thích hợp để phân chia thành các phần, trong đó khối lượng phân tử gần giống nhau.

Dù trong từng phân đoạn hay xét toàn bộ mẫu cao phân tử, khối lượng phân tử xác định được đều là giá trị trung bình $\overline{M}$.

Khối lượng của một mẫu polyme nào đó là tổng khối lượng của các phân đoạn W, còn khối lượng của từng phân đoạn là tích số của số mol m và khối lượng phân tử M của từng phân đoạn đã cho.

Do đó, ta có biểu thức 3.1a.

$$\overline{M} = \frac{w_1 + w_2 + w_3 + \dots}{m_1 + m_2 + m_3 + \dots} = \frac{m_1 M_1 + m_2 M_2 + m_3 M_3 + \dots}{m_1 + m_2 + m_3 + \dots} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} m_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} m_i} \quad (3.1a)$$

Số mol m trong biểu thức 3.1a có thể biểu diễn qua số phân tử (tức là số lượng mạch) n và số lượng phân tử trong một mol N. Biểu thức có dạng như ở 3.1b.

$$\overline{M} = \frac{\frac{n_1}{N} \cdot M_1 + \frac{n_2}{N} \cdot M_2 + \frac{n_3}{N} \cdot M_3 + \dots}{\frac{n_1}{N} + \frac{n_2}{N} + \frac{n_3}{N} + \dots} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3 + \dots}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots} =$$

$$= \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} \quad (3.1b)$$

Biểu thức 3.1b cho thấy, khối lượng phân tử trung bình của mẫu polyme liên quan tới toàn bộ số lượng phân tử có trong mẫu.

Để xác định được khối lượng phân tử trung bình theo biểu thức trên, cần có một phương pháp xác định, trong đó đại lượng đo phụ thuộc vào số lượng phân tử chất tan.

Phương pháp xác định nhóm chức cuối mạch và phương pháp áp suất thẩm thấu có thể đáp ứng được yêu cầu trên.

Vì phương pháp xác định khối lượng trung bình của polyme dựa trên số lượng phân tử nên có khái niệm trung bình số:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} \quad (3.2)$$

Từ khối lượng phân tử trung bình, ta có thể tính được độ trùng hợp trung bình số $\overline{P}_n$.

Phương pháp áp suất thẩm thấu dựa trên phép đo áp suất thẩm thấu của dung dịch loãng của hợp chất cao phân tử.

Màng bán thấm có thể là màng xenlophan hoặc màng xenluloza nitrat đã denitrat hoá.

Xenluloza thường được chuyển thành xenluloza nitrat, rồi xác định áp suất thẩm thấu của dung dịch xenluloza trinitrat trong axeton, etyl hoặc butylaxetat, xyclohexanon...

Xenluloza cũng có thể chuyển thành xenluloza triaxetat, sau đó xác định áp suất thẩm thấu dung dịch của dẫn xuất này trong tetraclôetan. Phép đo được thực hiện ở các nồng độ khác nhau.

Gọi:

C là nồng độ polyme (kg/m³);

χ là thông số đặc trưng cho tương tác giữa polyme và dung môi;

ρ là mật độ polyme;

v_1 là thể tích mol của dung môi;

R là hằng số khí;

T là nhiệt độ tuyệt đối.

Theo tính toán nhiệt động cân bằng pha đối với dung dịch polyme loãng, áp suất thẩm thấu π được biểu diễn theo phương trình sau:

$$\frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M_n} + \frac{RT\left(\frac{1}{2} - \chi_1\right)C}{\rho^2 v_1} + \frac{RTC^2}{3\rho^3 v_1} + \dots \quad (3.3)$$

hoặc

$$\frac{\pi}{C} = RT \left[\frac{1}{M_n} + A_2 C + A_3 C^2 + \dots \right] \quad (3.4)$$

Trong đó, A_2, A_3 đề cập tới bản chất hệ dung dịch và tương tác giữa dung môi và polyme.

Bỏ qua số hạng bậc cao trong ngoặc vuông, phương trình (3.4) có dạng $y = ax + b$. Khi nồng độ polyme $C \rightarrow 0$, phương trình chuyển về dạng:

$$\left(\frac{\pi}{C} \right)_{C=0} = \frac{RT}{M_n} \quad (3.5)$$

Đo áp suất thẩm thấu ở một số nồng độ rồi lập đồ thị $\frac{\pi}{C} - C$ hoặc $\frac{\pi}{RTC} - C$ ở nhiệt độ xác định; ngoại suy về $C = 0$, ta thu được giá trị $\overline{M_n}$.

Hiện nay dụng cụ đo áp suất thẩm thấu được hoàn thiện hơn, có thể giảm thời gian đo từ vài giờ xuống còn vài phút. Điều này có thể thực hiện bằng cách giảm thể tích tế bào đo và tăng diện tích bề mặt màng.

Ngoài ra, áp lực hỗ trợ được đặt thêm vào hệ để giúp nhanh chóng đạt cân bằng.

Phương pháp này thích hợp để xác định khối lượng phân tử trong khoảng $10^3 \div 10^6$.

Nếu khối lượng phân tử thấp, polyme có thể chui qua màng bán thấm. Khi khối lượng phân tử quá lớn, độ nhạy và độ chính xác giảm.

Đối với xenluloza và dẫn xuất, nhiều công trình đã xác định khối lượng phân tử theo trung bình số, các giá trị $\overline{P}_n$ thay đổi, tùy thuộc nguồn gốc xenluloza (bảng 3.3).

$\overline{P}_n$ thấp hơn các giá trị xác định bằng phương pháp đo độ nhớt hoặc siêu ly tâm.

Bảng 3.3. Độ trùng hợp của xenluloza từ các nguồn khác nhau
(K. Balser: "Derivate der Cellulose").

Loại xenluloza	$\overline{P}_n$
Bông thô	7.000 ÷ 15.000
Bông vụn	6.500
Bông sau khi làm sạch	1.000 ÷ 1.500
Xơ lạnh	8.000
Xơ gai	6.500
Xenluloza gỗ	5.000 ÷ 10.000
α -xenluloza (gỗ)	800 ÷ 1.100
Xenluloza vi khuẩn	2.700

Ghi chú: trên đây là các con số đưa ra để tham khảo. Các tài liệu khác nhau cung cấp các thông tin rất khác nhau, có lẽ phụ thuộc vào nguồn gốc mẫu và phương pháp nghiên cứu.

3.3.1.3. Khối lượng phân tử trung bình khối

Khối lượng phân tử trung bình theo khối lượng có thể xác định nhờ phương pháp tán xạ ánh sáng.

Sự tán xạ ánh sáng gây nên bởi các hạt keo lơ lửng trong môi trường lỏng (tán xạ Tyndall) đã được biết tới từ lâu.

Cường độ ánh sáng tán xạ phụ thuộc vào khả năng làm phân cực của các hạt chất tan so với khả năng làm phân cực của môi trường phân tán.

Cường độ ánh sáng tán xạ còn phụ thuộc vào kích thước hạt và nồng độ của chúng.

Nếu nồng độ chất tan đủ loãng, cường độ ánh sáng tán xạ sẽ bằng tổng cường độ gây nên bởi các hạt riêng lẻ (phân tử này không ảnh hưởng tới phân tử khác).

Cường độ tán xạ theo hướng đã cho gây nên bởi một hạt sẽ tỷ lệ với bình phương kích thước hạt và không phụ thuộc vào hình dáng của hạt nếu là bất đẳng hướng (nghĩa là, khả năng làm phân cực ánh sáng giống nhau theo tất cả các hướng) và độ lớn của hạt là rất nhỏ so với độ dài sóng ánh sáng.

Cường độ chung của ánh sáng tán xạ bởi một dung dịch (tính theo khối lượng) sẽ càng lớn khi kích thước các hạt riêng lẻ càng lớn.

Do đó, kích thước hạt có thể rút ra được từ cường độ ánh sáng bị tán xạ bởi một dung dịch loãng hoặc hệ phân tán lơ lửng, nếu biết được chỉ số khúc xạ (hoặc khả năng làm phân cực) của các hạt và của môi trường phân tán.

Các phân tử polyme cuộn rối ngẫu nhiên trong dung dịch loãng đáp ứng được điều kiện bất đẳng hướng, nhưng nếu khối lượng phân tử của chúng quá lớn thì kích thước trung bình của chúng trong dung dịch sẽ không nhỏ hơn nhiều so với độ dài ánh sáng.

Đối với dung dịch polyme lý tưởng, ta có phương trình sau:

$$\frac{I_{\theta}}{I_0} = \frac{2\pi^2 (1 + \cos^2 \theta) n_0^2 (dn/dc)^2 C}{N\lambda^4 r^2 / M} \quad (3.6)$$

trong đó:

I_0 là cường độ tia tới;

I_{θ} là cường độ ánh sáng tán xạ ghi nhận ở góc lệch θ so với tia tới;

n_0 là chỉ số khúc xạ của dung môi;

n là chỉ số khúc xạ của dung dịch;
 M là khối lượng phân tử polyme;
 C là nồng độ polyme tính theo khối lượng;
 N là số Avogadro;
 λ là bước sóng ánh sáng;
 r là khoảng cách đo.

Phương trình 3.6 chỉ đúng với dung dịch vô cùng loãng. Đối với dung dịch có nồng độ nào đó xác định, ta có phương trình:

$$\frac{I_{\theta}}{I_0} = \frac{2\pi^2(1 + \cos^2\theta)n_0^2(dn/dC)^2C}{N\lambda^4r^2\left(\frac{1}{M} + 2A_2C + 3A_3C^2 + \dots\right)} \quad (3.7)$$

Phương trình 3.7, sẽ trở lại 3.6 khi $C \rightarrow 0$.

Như đã nói ở trên, để sử dụng phương pháp này, kích thước hạt ít nhất phải nhỏ hơn nhiều so với sóng ánh sáng (nói chung nhỏ hơn $\lambda/20$).

Song nhiều loại polyme có kích thước lớn, gây cản trở cho quá trình đo khi góc θ lớn.

Từ phương trình 3.7, ta thấy, khi $\theta = 0$, phương trình vẫn nghiệm đúng. Do đó, phép đo có thể tiến hành ở một số góc θ khác nhau rồi ngoại suy về $\theta = 0$, hoặc tiến hành phép đo ở giá trị θ đủ nhỏ.

Khi dùng laser làm nguồn sáng, ta có thể đo ở $\theta = 4^\circ$.

Đặt
$$R_{\theta} = \frac{I_{\theta}r^2}{I_0(1 + \cos^2\theta)} \quad (3.8)$$

R_{θ} được gọi là tỷ lệ Rayleigh.

Phương trình 3.7 có dạng sau:

$$\frac{KC}{R_{\theta}} = \frac{1}{M} + 2A_2C + 3A_3C^2 \quad (3.9)$$

K là hệ số quang, với:

$$K = \frac{2\pi^2n_0^2(dn/dC)^2}{N\lambda^4} \quad (3.10)$$

n_0 và dn/dC được xác định bằng khúc xạ kế hoặc khúc xạ vi sai.

Xác định R_θ tại các nồng độ khác nhau và với góc θ hẹp. Thiết lập quan hệ $\frac{KC}{R_\theta} = C$. Ngoại suy về $C = 0$. Từ phương trình 3.9, ta có:

$$\lim_{C \rightarrow 0} R_0 = MKC \quad (3.11)$$

Nếu phép đo tiến hành ở một số nhiệt độ, A_2 sẽ bằng 0 tại nhiệt độ theta (tại đó không có tương tác giữa dung môi và chất tan).

Đối với hệ polyme đa phân tán, R_θ có thể viết dưới dạng tổng $\sum R_i$ của tất cả các phân đoạn, phương trình 3.11 có dạng sau:

$$R_\theta = K \sum M_i C_i = K \sum M_i \frac{w_i}{v} \quad (3.12)$$

$$\text{vì } C = \sum \frac{w_i}{v}$$

$$\text{Nên } \frac{R_\theta}{C} = K \frac{\sum M_i w_i}{\sum w_i} = K \overline{M_w} \quad (3.13)$$

Khối lượng phân tử xác định theo phương pháp tán xạ ánh sáng có thể là hàng nghìn hoặc hàng triệu.

Vì sự khác biệt về tán xạ ánh sáng giữa polyme và dung môi rất nhỏ nên cần dùng bộ khuếch đại ánh sáng để làm detector.

Phép đo có thể tiến hành trong môi trường nước, môi trường hữu cơ.

Muối và chất đệm cũng có thể sử dụng nếu cần.

Điểm đáng lưu ý là hệ đo phải tinh khiết, tránh bụi, vì bụi cũng tham gia tán xạ ánh sáng.

Phương pháp tán xạ rất hiệu quả khi kết nối với bộ sắc ký qua gel để xác định phân bố khối lượng phân tử.

Trong phương pháp tán xạ ánh sáng, đại lượng đo là cường độ tán xạ ánh sáng, phụ thuộc vào chính khối lượng phân tử chất tan, không phụ thuộc vào số lượng của chúng.

Khi sử dụng phương pháp tán xạ ánh sáng để xác định khối lượng

phân tử trung bình, khối lượng phân tử của từng phân đoạn quyết định độ lớn của đại lượng đo.

Biểu thức định nghĩa khối lượng phân tử trung bình khối được biểu diễn ở phương trình 3.14.

$$\overline{M_w} = \frac{w_1 M_1 + w_2 M_2 + w_3 M_3 + \dots}{w_1 + w_2 + w_3 + \dots} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} w_i} \quad (3.14)$$

Thay khối lượng của từng phân đoạn w bởi $\frac{n}{N} \cdot M$, biểu thức $\overline{M_w}$ có dạng được biểu diễn ở phương trình sau:

$$\begin{aligned} \overline{M_w} &= \frac{\frac{n_1}{N} \cdot M_1 \cdot M_1 + \frac{n_2}{N} \cdot M_2 \cdot M_2 + \frac{n_3}{N} \cdot M_3 \cdot M_3 + \dots}{\frac{n_1}{N} \cdot M_1 + \frac{n_2}{N} \cdot M_2 + \frac{n_3}{N} \cdot M_3 + \dots} \\ &= \frac{n_1 M_1^2 + n_2 M_2^2 + n_3 M_3^2 + \dots}{n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i} \end{aligned} \quad (3.15)$$

Từ $\overline{M_w}$ ta có thể tính được độ trùng hợp trung bình khối $\overline{P_w}$.

Về giá trị đo, đối với hệ đa phân tán, khối lượng phân tử trung bình khối lớn hơn trung bình số.

Vì trong phương pháp áp suất thẩm thấu, các mạch phân tử có khối lượng lớn cũng chỉ có tác dụng như phân tử bé hơn (do áp suất thẩm thấu tỷ lệ với số va đập - dù phân tử chất tan lớn hay nhỏ), còn trong quá trình tán xạ ánh sáng, phân tử càng lớn, tán xạ càng mạnh.

M_w đặc biệt bị ảnh hưởng bởi các phân tử có khối lượng phân tử lớn, trong khi đó, M_n bị ảnh hưởng nhiều hơn bởi sự có mặt của polyme có khối lượng phân tử thấp trong phân bố khối lượng phân tử.

Có thể lấy ví dụ để minh họa điều này: hai lượng polyme ngang nhau, một lượng chứa các phân tử với $M = 10.000$, còn lượng khác chứa các phân tử với $M = 100.000$.

Nếu trộn lẫn hai lượng này và tính khối lượng phân tử trung bình, thì $\overline{M}_w = 55.000$, trong khi đó $\overline{M}_n = 18.200$.

Nếu lấy 50 phân tử có $M = 10.000$ trộn lẫn với 50 phân tử có $M = 100.000$ (nghĩa là số phân tử ngang nhau) thì $\overline{M}_w = 92.000$ và $\overline{M}_n = 55.000$.

Như vậy có thể coi $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ là số đo của hệ đa phân tán (sẽ thảo luận kỹ hơn ở các mục sau).

Để xác định khối lượng trung bình khối $\overline{M}_w$, xenluloza thường được chuyển thành dẫn xuất, như xenluloza nitrat, xenluloza axetat.

Dung môi dùng để chuẩn bị dung dịch là axeton hoặc một số dung môi khác.

Thông thường, các polyme mạch mềm dẻo, khi ở trong dung dịch, mạch thường cuộn lại thành búi, có kích thước nhỏ.

Nếu mạch polyme cứng nhắc, dù ở trạng thái dung dịch, các phân tử vẫn trải rộng, không co cụm lại như đối với polyme mạch mềm dẻo.

Qua phương pháp tán xạ ánh sáng, ta thấy xenluloza có mạch cứng nhắc, trong khi đó, dẫn xuất nitrat và axetat có mạch mềm dẻo hơn.

Xenluloza cũng có thể trực tiếp chuyển thành dung dịch để xác định theo phương pháp tán xạ ánh sáng, ví dụ, hoà tan xenluloza trong cadoxen, dung dịch phức của cadimi và etylendiamin.

Theo phương pháp tán xạ ánh sáng, độ trùng hợp của xenluloza bằng $\overline{P}_w = 12.200 \div 15.300$.

3.3.1.4. Xác định khối lượng phân tử theo phương pháp siêu ly tâm

Để hiểu hiện tượng xảy ra trong điều kiện siêu ly tâm, ta hãy xem xét một hạt hình cầu lắng xuống đáy ống hình trụ đứng chứa đầy chất lỏng Newton.

Nếu hạt hình cầu có khối lượng m và thể tích V rơi từ trạng thái tĩnh, lúc đầu, nó sẽ tăng tốc, sau đó đạt được tốc độ rơi không đổi, tại

đó tổng vectơ của các lực tác dụng vào hạt sẽ bằng không.

Khi đường kính ống hình trụ rất lớn so với đường kính hạt, các lực tác động lên hạt bao gồm trọng lực, lực nâng và lực cản do dính nhớt. Lực cản F có xu hướng làm hạt rơi chậm lại. Tại điểm cân bằng, ta có phương trình:

$$\rho_1 Vg - \rho_2 Vg - F = 0 \quad (3.16)$$

trong đó:

ρ_1 là khối lượng riêng của chất lỏng;

ρ_2 là khối lượng riêng của hạt;

g là gia tốc trọng trường.

Theo phương trình Stokes - Einstein, lực cản tác động lên hạt được xác định bởi phương trình 3.17:

$$F = kTv/D \quad (3.17)$$

trong đó:

k là hằng số Boltzmann;

T là nhiệt độ tuyệt đối;

v là vận tốc của hạt cầu ở trạng thái cân bằng;

D là hệ số khuếch tán.

Kết hợp phương trình 3.16 và 3.17, đồng thời thay $V = \frac{m}{\rho_2}$ và nhân kết quả với khối lượng riêng của hạt cầu, ta có:

$$m = \frac{kTv}{Dg[1 - \rho_1/\rho_2]} \quad (3.18)$$

Nhân cả hai vế của phương trình với số Avogadro, khối lượng phân tử của hạt được tính theo phương trình 3.19.

$$M = \frac{RTv}{Dg[1 - \rho_1/\rho_2]} \quad (3.19)$$

với R là hằng số khí.

Từ phương trình 3.19, khi xác định được vận tốc ở trạng thái cân bằng và biết các thông số khác của phương trình, ta có thể xác định

được khối lượng phân tử.

Nếu rất nhiều hạt rơi xuống chứ không phải một hạt và với điều kiện các hạt không có tương tác với nhau, dòng chất của các hạt tại mọi tiết diện ngang của ống trụ được biểu diễn theo phương trình:

$$\text{Flux} = vC \quad (3.20)$$

trong đó: C là nồng độ khối của các hạt.

Theo thời gian, các hạt rơi xuống đáy ống. Nhưng các hạt có xu hướng khuếch tán trở lại phía trên của ống để đạt sự đồng đều về nồng độ.

Độ lớn của dòng khuếch tán được tính theo định luật Fick:

$$\text{Flux} = D \frac{dC}{dz} \quad (3.21)$$

trong đó: z là khoảng cách xác định dọc theo trục ống.

Để đạt trạng thái ổn định về nồng độ các hạt, dòng chất đi xuống và dòng chất khuếch tán lên phải bằng nhau:

$$vC = D \frac{dC}{dz} \quad (3.22)$$

Rút v từ 3.22 và thay vào 3.19, ta có:

$$\frac{dC}{dz} = \frac{CMg}{RT} \left[1 - \frac{\rho_1}{\rho_2} \right] \quad (3.23)$$

Tách biến và lấy tích phân, ta có phương trình:

$$\ln C = \frac{Mg}{RT} \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_2} \right) z + \text{constant} \quad (3.24)$$

Từ độ dốc của đồ thị thể hiện mối quan hệ giữa $\ln C$ và z , ta tính được khối lượng phân tử M . Ưu điểm của phương trình này là không chứa hệ số khuếch tán D .

Khi các hạt là các phân tử polyme, hiện tượng sa lắng như đã mô tả ở trên không xảy ra.

Vì bán kính tương đương của phân tử nhỏ, tương tác trong hệ keo (chưa được đề cập trong phương trình 3.16 lớn hơn so với trọng lực, nên

các đại phân tử không bị sa lắng.

Nếu đặt các tế bào đo chứa dung dịch polyme vào trường ly tâm mạnh hơn trọng lực hàng trăm nghìn lần, các phân tử polyme sẽ sa lắng theo hướng làm tăng khoảng cách tới trục quay.

Gia tốc ly tâm bằng $\omega^2 r$. Thay đại lượng này cho gia tốc trọng trường g ở phương trình 3.19 và 3.24. Thay v bằng dr/dt và z bằng r .

Đặt $S = \left(\frac{dr}{dt} \right) / \omega^2 r$, trong đó S là hệ số sa lắng.

Với các đại lượng mới, phương trình 3.19 dẫn tới dạng sau:

$$M = \frac{RTS}{D \left[1 - \frac{\rho_1}{\rho_2} \right]} \quad (3.25)$$

(phương trình Svedberg)

Cũng như vậy, phương trình 3.24 trở thành

$$\ln C = \frac{M\omega^2}{2RT} \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_2} \right) r^2 + \text{constant} \quad (3.26)$$

Từ độ dốc đồ thị $\ln C - r^2$, ta tính được khối lượng phân tử M .

Các số liệu về siêu ly tâm cũng có thể tính toán theo những phương trình khác và xử lý theo điều kiện theta.

Khối lượng phân tử trung bình xác định theo phương pháp siêu ly tâm gọi là trung bình Z :

$$\begin{aligned} \overline{M}_Z &= \left(\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^3 \right) / \left(\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^2 \right) \\ &= \left(\sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i^3 \right) / \left(\sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i^2 \right) \end{aligned} \quad (3.27)$$

Thiết bị sử dụng để xác định khối lượng phân tử theo phương trình Svedberg hoặc phương trình 3.26 là máy siêu ly tâm, làm quay tế bào đo với tốc độ hàng chục nghìn vòng/phút.

Tế bào đo được đặt trong chân không để giảm thiểu tác động của nhiệt.

Tốc độ lắng được xác định theo phương pháp UV hoặc phương pháp đo chỉ số khúc xạ. Biến thiên nồng độ thể hiện qua biến thiên chỉ số khúc xạ, phụ thuộc vào vị trí trong tế bào đo.

Trong phương pháp cân bằng sa lắng, tốc độ ly tâm nhỏ hơn nhiều so với phương pháp xác định tốc độ lắng. Song, thời gian để đạt cân bằng thường kéo dài vài ngày, có trường hợp hàng tuần.

Phương pháp siêu ly tâm cho kết quả tốt với điều kiện đảm bảo các giả thiết đối với phương trình 3.25 hoặc 3.26.

Phương pháp này thích hợp để xác định khối lượng phân tử nguồn gốc sinh học như protein và axit nucleic, vì chúng thường tồn tại trong dung dịch dưới dạng hình cầu thu gọn và cứng nhắc.

Các chất nguồn gốc sinh học này cũng là polyme đơn phân tán (ngược với đa phân tán), tức là khối lượng của các phân tử thay đổi trong phạm vi hẹp, thích hợp đối với phương pháp siêu ly tâm.

Tuy vậy, hiện tượng solvat hoá cũng làm giảm khối lượng riêng của hình cầu hiệu dụng so với khối lượng riêng của chính polyme.

Hơn nữa, áp suất lớn do lực ly tâm làm thay đổi độ nhớt và khối lượng riêng của dung môi.

Ngoài ra, ta cũng cần ngoại suy về vô cùng loãng, vì nếu không, lực cản sẽ phụ thuộc vào nồng độ do có tương tác giữa các phân tử polyme.

Nhìn chung, phương pháp siêu ly tâm ít được sử dụng đối với polyme tổng hợp, vì chúng dễ cho dung môi đi qua, kích thước dễ thay đổi theo điều kiện tiến hành quá trình.

Hơn nữa, độ đa phân tán lớn gây khó khăn cho thực nghiệm và xử lý lý thuyết. Khi sa lắng, ranh giới không thật rõ ràng.

Ngoài ra trong nhiều trường hợp, đồ thị $\ln C - r^2$ không phải là đường thẳng, khó ngoại suy.

Phương pháp siêu ly tâm không thích hợp với polyme có khối lượng phân tử thấp, vì tốc độ sa lắng không lớn hơn nhiều so với dung môi. Giới hạn trên của phương pháp này là $M = 40.10^6$.

Song một số polyme từ nguyên liệu thực vật lại phù hợp với nghiên cứu bằng phương pháp siêu ly tâm.

Phương pháp này rất hữu ích khi phân đoạn xenluloza, dẫn xuất xenluloza, hemixenluloza, lignin ...

3.3.1.5. Khối lượng phân tử trung bình theo độ nhớt dung dịch

* Các khái niệm và định nghĩa độ nhớt:

Staudinger là người đầu tiên dùng phương pháp đo độ nhớt để xác định khối lượng phân tử polyme.

Tác giả cho rằng, đối với đồng đẳng polyme, trong đó các phân tử chỉ khác nhau về chiều dài mạch, không khác nhau về thành phần hoá học và cấu trúc mạch, độ nhớt của dung dịch loãng tăng theo khối lượng phân tử.

Do đó, có thể sử dụng phép đo độ nhớt để xác định khối lượng phân tử polyme mạch thẳng.

Song, khác với các phương pháp thẩm thấu, tán xạ ánh sáng và siêu ly tâm, phương pháp đo độ nhớt không cho ngay kết quả về khối lượng phân tử.

Một số hệ số trong biểu thức quan hệ giữa độ nhớt và khối lượng phân tử cần được xác định bằng cách dựa vào các phương pháp tuyệt đối đã nói ở trên.

Tuy vậy, phép đo độ nhớt vẫn là phương pháp rất giá trị và đơn giản để sơ bộ xác định tính chất polyme.

Phép đo độ nhớt dung dịch thường được tiến hành bằng cách so sánh thời gian chảy t , để một thể tích xác định của dung dịch polyme chảy hết qua mao quản, với thời gian chảy t_0 của dung môi qua mao quản đó. Từ t , t_0 và nồng độ polyme, ta có một số đại lượng độ nhớt sau:

- $$\eta_r = \eta/\eta_0 \approx t/t_0$$

η_r : độ nhớt tương đối hoặc tỷ lệ độ nhớt;

η : độ nhớt dung dịch, η_0 : độ nhớt dung môi.

- $\eta_{sp} = \eta_r - 1 = (\eta - \eta_0)/\eta_0 \approx (t - t_0)/t_0$

η_{sp} đề cập tới sự gia tăng độ nhớt do sự có mặt của polyme và được gọi là độ nhớt riêng.

- $\eta_{red} = \eta_{sp}/C$

η_{red} là số đo khả năng riêng của polyme làm tăng độ nhớt tương đối. η_{red} được gọi là số độ nhớt.

- $[\eta] = (\eta_{sp}/C)_{C \rightarrow 0} \equiv [(\eta_r - 1)/C]_{C \rightarrow 0}$ (3.28)

$[\eta]$ là độ nhớt đặc trưng hoặc độ nhớt giới hạn

$[\eta]$ phụ thuộc bản chất polyme, dung môi và nhiệt độ.

Nồng độ C trước đây thường được biểu diễn theo g/dl, hiện nay là g/ml hoặc kg/dm³.

Do đó, độ nhớt đặc trưng có đơn vị dl/g, ml/g hoặc dm³/kg.

Độ nhớt dung dịch loãng của polyme thường được đo trong nhớt kế mao quản, loại Ostwald (hai nhánh) hoặc Ubbelohde (ba nhánh). Loại nhớt kế Ubbelohde có ưu điểm là phép đo không phụ thuộc vào lượng dung dịch trong nhớt kế. Phép đo với hàng loạt nồng độ khác nhau có thể thực hiện kế tiếp bằng cách pha loãng.

Để đạt độ chính xác cao, cần lưu ý những điểm sau:

- Không chế nhiệt độ chính xác ít nhất $\pm 0,02^\circ\text{C}$.
- Thời gian dung dịch chảy qua mao quản phải đủ dài (trên 100 giây).
- Nồng độ polyme trong dung dịch phải đủ thấp, thường bé hơn 1%.

Đối với hệ phân tán trong đó các chất tan có dạng hình cầu phân bố trong chất lỏng Newton, độ nhớt tương đối biểu diễn theo phương trình Einstein:

$$\eta_r = 1 + 2,5\phi \quad (3.29)$$

ϕ là phần thể tích các hạt hình cầu.

Nếu ta quan niệm mỗi phân tử polyme trong dung dịch loãng tồn tại biệt lập dưới dạng cuộn rối ngẫu nhiên có dạng hình cầu với thể

tích v, thì thể tích riêng phần của polyme là:

$$\phi = n_2 v / V \quad (3.30)$$

n_2 là số phân tử polyme trong dung dịch có thể tích V.

Nhân và chia vế phải của 3.30 cho MN, trong đó N là số Avogadro, ta có:

$$\phi = v.C.N/M \quad (3.31)$$

với C là nồng độ tính theo khối lượng.

Phối hợp phương trình 3.29 và 3.31 rồi sắp xếp lại, ta thu được phương trình sau:

$$\eta_r - 1 = 2,5v.C.N/M \quad (3.32)$$

Vế trái phương trình 3.32 chính là độ nhớt riêng η_{sp} .

Từ 3.32, sau khi thay $\eta_{sp} = \eta_r - 1$, ta có:

$$\eta_{sp}/C = 2,5v.N/M \quad (3.33)$$

Song phương trình Einstein chỉ đúng với hệ không có tương tác giữa các quả cầu. Điều này đạt được khi nồng độ tiến tới 0.

Như vậy, ta có thể ngoại suy về vô cùng loãng và kết quả thu được là độ nhớt đặc trưng hoặc độ nhớt giới hạn $[\eta]$.

Kết quả đo độ nhớt có thể biểu diễn theo phương trình thực nghiệm Huggins:

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + k'. [\eta]^2.C \quad (3.34)$$

trong đó, k' là hằng số Huggins.

Kết quả cũng có thể biểu diễn theo Kraemer:

$$(\ln \eta_r)/C = [\eta] + k''. [\eta]^2.C \quad (3.35)$$

với $k'' = k' - 1/2$.

Nói chung, k'' là số âm và giá trị tuyệt đối nhỏ hơn k' . Do đó, $(\ln \eta_r)/C$ biến đổi theo nồng độ ít hơn so với đại lượng (η_{sp}/C) .

Vì vậy, $(\ln \eta_r)/C$ thường được sử dụng nhiều hơn để ngoại suy về $C = 0$.

Nếu bán kính quả cầu polyme được coi là tỷ lệ với căn bậc hai của

bình phương khoảng cách trung bình của hai đầu mạch phân tử polyme $(\overline{s^2})^{1/2}$, từ phương trình 3.33 ta có:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] \text{ tỷ lệ với } \frac{(\overline{s^2})^{3/2}}{M} \text{ hoặc } \left[\frac{\overline{s^2}}{M} \right]^{3/2} \cdot M^{1/2} \quad (3.36)$$

Một phân tử polyme mạch thẳng có n liên kết, mỗi liên kết dài l . Có thể quan niệm rằng:

$$(\overline{s^2}) \text{ tỷ lệ với } l^2 n \quad (3.37)$$

với điều kiện không có tương tác giữa các phần mạch xa nhau hoặc giữa các đoạn mạch polyme và dung môi. Điều này đạt được trong điều kiện theta.

Vì khối lượng phân tử polyme cũng tỷ lệ với n , tỷ số $(\overline{s^2})/M$ sẽ không phụ thuộc vào độ dài mạch hoặc khối lượng phân tử. Vì thế:

$$[\eta] \text{ tỷ lệ với } M^{1/2} \quad (3.38)$$

và đồ thị thể hiện quan hệ $\lg[\eta] - \lg M$ trong điều kiện theta sẽ là đường thẳng có độ dốc 0,5.

Nói chung, điều kiện theta khó tồn tại, nên tương tác polyme - dung môi làm cho cuộn rối polyme nở rộng ra (dãn nở) theo phương trình:

$$(\overline{s^2}) = \alpha^2 (\overline{s^2})_0 \quad (3.39)$$

trong đó:

α là thông số dãn nở, phụ thuộc vào n ;

ký hiệu 0 chỉ điều kiện theta.

Do tính phức tạp của vấn đề, khó có thể suy luận tiếp tục để tìm ra công thức lý thuyết chính xác mô tả mối quan hệ giữa độ nhớt đặc trưng và khối lượng phân tử.

Do đó, các nhà nghiên cứu đi theo con đường thực nghiệm.

Để xác lập quan hệ $[\eta] - M$, mẫu polyme mạch thẳng được phân đoạn thành các phần khác nhau, trong mỗi phân đoạn, các phân tử polyme có khối lượng phân tử xấp xỉ nhau. Mỗi phân đoạn như vậy

được gọi là một hệ đơn phân tán (ngược với khái niệm đa phân tán).

Hoà tan các mẫu polyme đơn phân tán này và xác định độ nhớt đặc trưng của từng phân đoạn.

Các nhà nghiên cứu thấy có mối quan hệ tuyến tính giữa logarit độ nhớt đặc trưng và logarit khối lượng phân tử (được xác định theo phương pháp tuyệt đối) của các hệ đơn phân tán tương ứng.

Từ đó, các tác giả đưa ra phương trình thực nghiệm đối với hệ đơn phân tán:

$$[\eta] = KM^a \quad (3.40)$$

trong đó:

M là khối lượng phân tử của phân đoạn polyme;

a là hệ số xác định từ độ dốc của đồ thị $\lg[\eta] - \lg M$;

K là hệ số, được xác định từ giao điểm của đồ thị với trục $\lg[\eta]$.

K và a phụ thuộc vào polyme và dung môi.

Thông thường a có giá trị từ 0,5 (điều kiện theta) đến 0,8 đối với dung môi tốt. Cũng có trường hợp a lớn hơn 1.

Đối với mẫu polyme đa phân tán, tức là các phân tử có khối lượng thay đổi trong khoảng rộng, từ các phương trình định nghĩa về độ nhớt và dựa trên phương trình đối với hệ đơn phân tán, ta có thể thiết lập mối quan hệ toán học giữa $[\eta]$ và $\bar{M}$.

Khi dung dịch polyme đa phân tán đủ loãng để các phân tử tham gia một cách độc lập vào giá trị độ nhớt mà không chịu ảnh hưởng của các phân tử khác, ta có:

$$\eta_{sp} = \sum_{i=1}^{\infty} (\eta_{sp})_i \quad (3.41)$$

trong đó: $(\eta_{sp})_i$ là độ nhớt riêng gây nên bởi loạt phân tử i.

Từ phương trình 3.40 và phương trình định nghĩa về độ nhớt đặc trưng, ta có mối liên hệ sau:

$$(\eta_{sp})_i = KM_i^a C_i \quad (3.42)$$

trong đó: C_i và M_i là nồng độ và khối lượng phân tử của loạt phân tử i.

Phối hợp biểu thức này với 3.41 dẫn tới phương trình sau:

$$\eta_{sp} = K \sum_{i=1}^{\infty} M_i^a C_i \quad (3.43)$$

Do nồng độ cực kỳ loãng (≈ 0), ta có thể viết:

$$[\eta] = \eta_{sp}/C = K \sum_{i=1}^{\infty} M_i^a C_i / C \quad (3.44)$$

trong đó: $C = \sum_{i=1}^{\infty} C_i$ là nồng độ của toàn bộ các phân tử polyme có trong mẫu đo.

Nếu gọi khối lượng phân tử trung bình theo độ nhớt là $\overline{M}_v$, ta có biểu thức định nghĩa sau:

$$\overline{M}_v = \left[\sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i^a \right]^{1/a} = \left[\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^{1+a} / \sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i \right]^{1/a} \quad (3.45)$$

trong đó:

$w_i = \frac{C_i}{C}$ là phần khối lượng của loại phân tử i trong mẫu polyme;

n_i là số phân tử có trong loại i .

Từ phương trình 3.43 và 3.44 ta có:

$$[\eta] = K \overline{M}_v^a \quad (3.46)$$

Đây là phương trình Mark - Houwink đối với hệ đa phân tán.

Phương trình này được sử dụng để xác định khối lượng phân tử của các polyme tổng hợp và polyme tự nhiên, trong đó có xenluloza và dẫn xuất.

K và a là các hằng số thực nghiệm, đặc trưng cho từng hệ polyme - dung môi. Một số giá trị K và a của xenluloza và dẫn xuất được trình bày ở bảng 3.4.

Bảng 3.4 cho thấy xenluloza và dẫn xuất có hệ số a lớn (có thể tới 1), trong khi đó, đối với polyme tổng hợp, a thường trong khoảng $0,5 \div 0,8$.

Bảng 3.4. Giá trị các hệ số a và K đối với hệ đa phân tán xenluloza và dẫn xuất (theo hệ g/ml)

Polyme	Dung môi	T, °C	a	$K \cdot 10^3$
Xenluloza	Cuoxan	20	0,9	5,40
Xenluloza	Cuen	25	0,9	11,07
Xenluloza	Cadoxen	20	1,0	5,09
Xenluloza	Sắt - natritactrat	20	1,0	6,61
CTN	Axeton	25	1,0	4,54
CTN	Axeton	25	0,93	8,06
CTN	Butylaxetat	25	1,0	4,54
CTN	Etylaxetat	25	0,76	60,10
CTN	Etylenclohydrin	25	0,83	10,57

Xenluloza và dẫn xuất có a lớn vì chúng có mạch cứng, khó cuộn tròn, nên mức độ bất đối xứng cao.

Độ cứng của mạch được đặc trưng bằng khoảng cách giữa đầu và cuối mạch (thông số s trong phương trình 3.36).

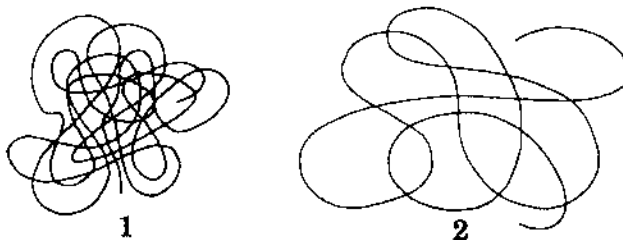
Mức độ bất đối của xenluloza cũng phụ thuộc vào độ trùng hợp và dung môi.

Hình dạng của phân tử xenluloza trong dung dịch được mô tả ở hình 3.7.

Cũng như nhiều polyme tổng hợp, trong dung dịch, mạch phân tử xenluloza và dẫn xuất cuộn lại thành búi lộn xộn, nghĩa là không có cấu trúc ưu tiên.

Tính chất này của xenluloza khác với amyloza và một số protein, phân tử của chúng có thể ở dạng xoắn.

Do tính chất bất đối xứng cao, khoảng cách giữa hai đầu mạch lớn nên độ nhớt dung dịch xenluloza và dẫn xuất khá cao, thể hiện qua hệ số a lớn.



Hình 3.7. Dạng cuộn rối không có cấu trúc ưu tiên của cao phân tử trong dung dịch:

1. dạng phân tử khi dung môi kém; 2. dạng phân tử khi dung môi tốt.

Đối với quá trình tạo sợi hoặc màng từ dung dịch xenluloza và dẫn xuất, độ nhớt cao là nhược điểm cần khắc phục.

Ví dụ, trong công nghệ sản xuất viscoza hiện nay, cần có công đoạn ủ chín sơ bộ để giảm độ trùng hợp của xenluloza ban đầu từ $DP = 800 \div 1100$ xuống còn $200 \div 450$. Nếu không, độ nhớt sẽ quá lớn, không thích hợp với công đoạn phun tia tạo sợi qua lỗ nhỏ.

Độ nhớt cao, hệ số sa lắng và khuếch tán thấp, đó là đặc điểm rõ nét của xenluloza. Đặc điểm này có thể dễ nhận thấy qua các bảng 3.5, 3.6 và 3.7.

Bảng 3.5. Giá trị số mũ a trong phương trình Mark - Houwink của một số loại polyme và các phân tử phân tán

Mẫu phân tán	Dung môi	a
Lignin dioxan - HCl	Pyridin	0,15
Lignin kiềm	Dioxan	0,12
Lignosulfonat	0,1 M NaCl	0,32
Polymetylstyren	Toluen	0,71
Xenluloza nitrat	Etylaxetat	0,99
Xylan	CED	1,15
Xylan	DMSO	0,94
Quả cầu Einstein		0
Búi chặt		0,5
Búi thoát tự do		1
Que		1,8

Bảng 3.6. So sánh xenluloza và dẫn xuất với polyme tổng hợp về một số tính chất của dung dịch

Polyme	Dung môi	$\overline{P}_w$	$[\eta]$ (dm ³ /kg)	Tốc độ lắng, S ₀ (Sredberg)	Tốc độ khuếch tán D ₀ × 10 ⁷
Xenluloza	Cadoxen	2210	645	3,8	0,58
Hydroxyetyl xenluloza	Nước	2180	895	4,9	0,96
Polyvinyl-axetat	2-Butanon	4880	125	13,5	2,40

Bảng 3.7. Độ nhớt đặc trưng ứng với khối lượng trung bình $\overline{M}_w = 50.000$ đối với một số hợp chất cao phân tử

Polyme	Dung môi	Độ nhớt đặc trưng $[\eta]$ (dm ³ /kg)
Lignin dioxan - HCl	Pyridin	8
Lignosulfonat	NaCl 0,1M	5
Lignin sulfat	Dioxan	6
Lignin kiềm	Dung dịch đậm 0,1M	4
PMMA	Benzen	23
Polymetylstyren	Toluen	24
Xylan	CED	216
Xenluloza	CED	281

Như đã thấy từ các bảng 3.5 + 3.7, số mũ a và độ nhớt đặc trưng phụ thuộc nhiều vào bản chất polyme, trong đó $[\eta]$ và a đều lớn đối với xenluloza và dẫn xuất. Ngược lại, loại polyme khác từ gỗ là lignin có giá trị a và độ nhớt thấp. Khác với xenluloza, trong dung dịch, lignin cuộn búi chặt và có dạng hình cầu nên độ nhớt thấp.

Cũng cần lưu ý rằng xenluloza cũng như các cấu tử khác có nguồn gốc thực vật, qua tác động của hoá chất trong điều kiện khắt khe, thành phần hoá học và cả cấu trúc có thể ít nhiều thay đổi. Trong điều kiện đó, các yếu tố gây nhiễu có thể tham gia vào kết quả đo.

Đối với xenluloza và dẫn xuất, khi hoà tan trong một số hệ chất lỏng, quá trình đứt mạch hoặc biến đổi nhóm chức có thể diễn ra. Đối với hemixenluloza hoặc tinh bột cũng vậy, điều này rất đáng được lưu tâm khi nghiên cứu cacbohydrat.

Đặc điểm về độ nhớt của lignin sẽ được phân tích kỹ hơn ở chương 8, tập 2.

So sánh các phương pháp xác định khối lượng phân tử, ta có thể nhận thấy:

Cùng một mẫu polyme, các phương pháp xác định khác nhau cho kết quả khác nhau. Thông thường các kết quả đo tuân theo trật tự:

$$\overline{M}_n < \overline{M}_v < \overline{M}_w < \overline{M}_z$$

$\overline{M}_v$ thường thấp hơn 10 ÷ 20% so với $\overline{M}_w$. Trường hợp $a = 1$, $\overline{M}_v = \overline{M}_w$.

Vì $\overline{M}_v$ gần hơn với giá trị $\overline{M}_w$ nên M_w thường được phối hợp để tìm giá trị K và a trong phương trình xác định khối lượng phân tử theo độ nhớt.

Khi phân đoạn thật tốt, các giá trị khối lượng phân tử theo phương pháp khác nhau sẽ xấp xỉ bằng nhau:

$$\overline{M}_n \approx \overline{M}_v \approx \overline{M}_w$$

3.3.2. Độ đa phân tán

Độ đa phân tán hay mức độ khác nhau về khối lượng phân tử trong một mẫu polyme là thông số quan trọng, liên quan tới nhiều tính chất của dung dịch polyme cũng như vật liệu polyme.

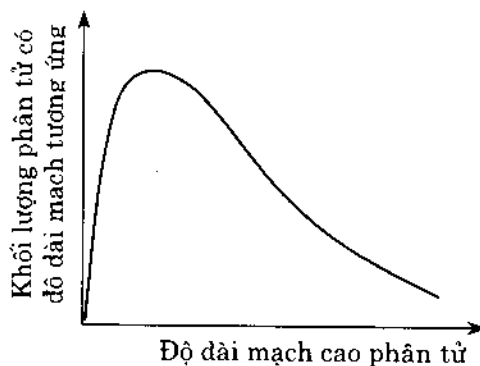
Để hiểu rõ độ đa phân tán, ta cần phân đoạn và xác định phân bố khối lượng phân tử.

Phương pháp phân đoạn polyme thường được áp dụng cho các mục đích sau:

- Phân đoạn để lấy mẫu sử dụng cho mục đích tiếp theo.
- Phân tích mẫu trực tiếp bằng phương pháp phân đoạn. Trong trường hợp này, các phân đoạn không cần tách khỏi hệ nghiên cứu.

Tất cả các phương pháp phân đoạn đều dựa trên tính chất chung; khối lượng phân tử (hoặc kích thước) khác nhau, tính chất vật lý hay hoá lý sẽ khác nhau.

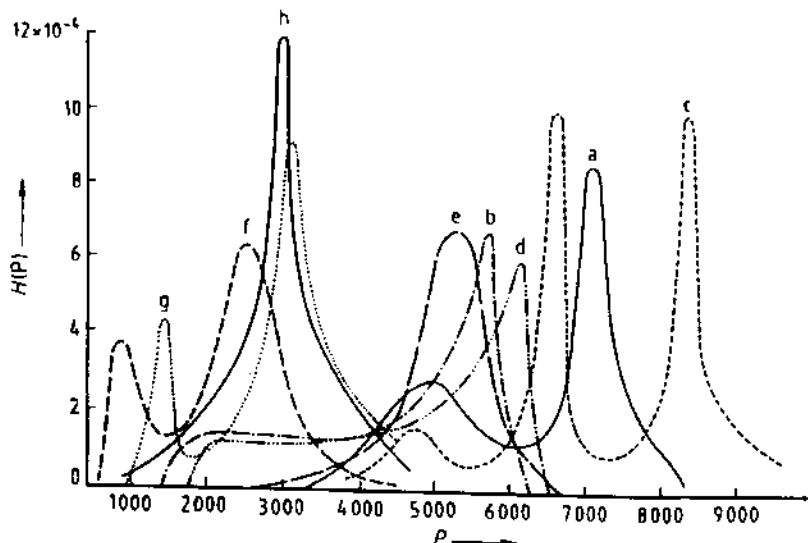
Sau khi xác định số lượng và khối lượng phân tử của từng phân đoạn, ta vẽ đường phân bố tích phân biểu diễn phân khối lượng của tất cả các phân đoạn có khối lượng phân tử đã được xác định. Tiếp đó, vẽ đường phân bố vi phân.



Đường phân bố vi phân điển hình có dạng như hình 3.8.

Hình 3.8. Phân bố khối lượng phân tử (đường phân bố vi phân).

Theo một số tác giả, khác với các polyme tổng hợp, xenluloza và dẫn xuất có thể có đường phân bố vi phân nhiều peak (hình 3.9).



Hình 3.9. Đường phân bố vi phân của các loại

xenluloza có nguồn gốc khác nhau:

- a và b) bông; c) cỏ gai; d) xơ lạnh; e) xơ gai;
- f) xơ bóng nước; g) linh sam trắng; h) bulô.

3.3.2.1. Phân đoạn theo phương pháp kết tủa

Quá trình phân đoạn có thể thực hiện bằng phương pháp kết tủa.

Cho đến giữa những năm 1960, phương pháp này được áp dụng khá rộng rãi để kết tủa phân đoạn polyme từ dung dịch loãng.

Một hỗn hợp gồm dung môi và chất gây kết tủa, có khả năng tan trong nhau, được sử dụng trong quá trình phân đoạn.

Chất không phải là dung môi (chất gây kết tủa) được thêm từ từ vào dung dịch polyme cho đến khi xuất hiện độ đục nhẹ tại nhiệt độ phân đoạn.

Để bảo đảm thiết lập cân bằng giữa hai pha, hỗn hợp được đun nóng đến đồng thể, rồi làm nguội từ từ tới nhiệt độ đã lựa chọn.

Sau đó, pha kết tủa của polyme hình thành lớp riêng.

Lớp chất lỏng phía trên được tách ra. Polyme nằm trong pha kết tủa chính là phân đoạn đầu tiên.

Một lượng mới của chất gây kết tủa lại được thêm vào phần dung dịch nằm trên vừa được gạn ra. Quy trình lặp lại như đã mô tả ở trên.

Quá trình phân đoạn được coi là phân chia hệ thống thành hai pha lỏng.

Pha giàu polyme được gọi là pha kết tủa. Nồng độ polyme trong pha này khoảng 10%.

Pha nổi bên trên bao gồm phần lớn là chất lỏng.

Nói chung, polyme chủ yếu nằm trong pha kết tủa. Tuy vậy, các phân tử polyme kích thước nhỏ có thể phân bố với nồng độ gần như nhau ở hai pha.

Trong thực tế, quá trình phân đoạn cần được tiến hành với mức độ pha loãng cao để tỷ lệ giữa pha nổi bên trên so với pha kết tủa lớn tới mức có thể (ít nhất là 10/1).

Tỷ lệ này bảo đảm cho các phân tử polyme có phân tử lượng thấp chuyển vào pha nổi.

Hiện tượng này có thể giải thích trên cơ sở entropy.

Xét một lượng polyme nào đó dịch chuyển từ pha kết tủa sang pha nổi.

Nếu lượng polyme đó chứa nhiều phân tử kích thước nhỏ, tổng số phân tử sẽ lớn hơn, kết quả là làm tăng entropy nhiều hơn, thuận lợi hơn về nhiệt động học.

Chất lượng phân đoạn sẽ tốt hơn khi phân đoạn vừa tách ra được đem đi hoà tan và tái kết tủa với lượng chất lỏng lớn. Lớp nổi bên trên được đưa trở lại dung dịch chính.

Nói chung, để phân đoạn tốt, cần chọn hệ dung môi và chất gây kết tủa sao cho các hạt kết tủa ở dạng tương mạnh nhưng lại dễ phân lớp.

Sự phân đoạn cũng có thể được tiến hành trên cơ sở chênh lệch nhiệt độ.

Polyme có thể hoà tan ở nhiệt độ này nhưng lại kết tủa ở nhiệt độ khác. Dựa vào tính chất này, ta có thể phân đoạn polyme mà không cần thêm chất gây kết tủa.

Đối với polyme kết tủa ở dạng tinh thể, vấn đề phân đoạn trở nên phức tạp hơn. Trong trường hợp đó, cần tìm điều kiện phân đoạn sao cho kết tủa polyme chỉ ở dạng vô định hình, không ở dạng tinh thể.

Điều này khó thực hiện hoặc không thể thực hiện được đối với polyme có nhiệt độ nóng chảy cao.

Trong khi việc tách pha lỏng - lỏng từ dung dịch loãng của polyme diễn ra thuận nghịch và nhanh chóng đạt cân bằng thì quá trình tách tinh thể thường diễn ra thuận nghịch không rõ nét, kèm theo ảnh hưởng giảm nhiệt độ.

Điều này có thể cản trở các phân tử polyme có khối lượng phân tử lớn kết tủa trước so với các phân tử nhỏ hơn.

Ngoài ra, các phân tử polyme có phân tử lượng lớn thường chậm thay đổi cấu hình để thích hợp với quá trình kết tinh, không phù hợp với yêu cầu về tốc độ cân bằng pha.

Hai xu hướng trái ngược này khiến ta không đạt được mục tiêu của quá trình kết tủa phân đoạn đối với polyme kết tinh.

Có trường hợp, các phân đoạn trung gian được tách ra trong kết tủa phân đoạn thậm chí có khối lượng phân tử lớn hơn các phân đoạn trước đó.

Xenluloza và dẫn xuất cũng có thể phân đoạn theo phương pháp kết tủa.

Đầu tiên, xenluloza hoà tan trong dung dịch phức đồng - etylen-diamin hoặc phức cadimi - etylendiamin. Sau đó, quá trình phân đoạn được thực hiện bằng cách sử dụng hỗn hợp *n*-propylic - nước... để kết tủa xenluloza thành các phân đoạn.

Quá trình phân đoạn cũng có thể thực hiện bằng cách chuyển hoá xenluloza thành xenluloza nitrat.

Để giảm thiểu sự phân huỷ xenluloza, phản ứng nitrat hoá được tiến hành trong điều kiện êm dềm, ví dụ, với hỗn hợp axit nitric, axit phosphoric và anhydrit phosphoric ở 0°C (xem 5.2.1).

Điểm đáng lưu ý là đường phân bố khối lượng phân tử chỉ phản ánh đúng đối với dẫn xuất thể hoàn toàn ($DS = 3$).

Đối với các dẫn xuất có mức độ thế $DS < 3$, phương pháp phân đoạn đơn thuần như trên không phản ánh đúng thực chất phân bố khối lượng phân tử.

Vì khả năng kết tủa hay hoà tan của dẫn xuất xenluloza không những phụ thuộc độ dài mạch mà còn phụ thuộc vào mức độ thế.

Hơn nữa, như đã nói ở trên, xenluloza nitrat hoặc xenluloza axetat cũng là các polyme kết tinh. Do đó, quá trình phân đoạn chỉ thành công khi ta chọn được điều kiện tiến hành thích hợp, tránh không cho các polyme này kết tủa dưới dạng nửa tinh thể.

3.3.2.2. Phân đoạn theo phương pháp hoà tan

Phân đoạn bằng phương pháp hoà tan cũng khá phổ biến trong lĩnh vực nghiên cứu và sản xuất. Quá trình phân đoạn này dựa trên tính chất của polyme: phân tử khối lượng nhỏ dễ hoà tan hơn phân tử khối lượng lớn.

Khi polyme tiếp xúc với chất lỏng có khả năng hoà tan giới hạn, ở

trạng thái cân bằng, các phân tử nhỏ có xu hướng nằm trong lớp lỏng và được tách ra.

Quá trình lặp lại với chất lỏng có khả năng hoà tan mạnh hơn.

Trong phương pháp trích ly trực tiếp, chất lỏng làm dung môi tiếp xúc ngay với pha polyme.

Ngược lại, trong phương pháp gây trương trước, pha polyme được chuẩn bị bằng cách kết tủa từ dung dịch, nên ở trạng thái trương mạnh.

Để tăng tốc độ trích ly, ta có thể dùng phương pháp trích ly màng. Polyme được kết tủa dưới dạng màng mỏng trên chất mang nào đó để đảm bảo nhanh chóng thiết lập cân bằng với dung môi.

Polyme cũng có thể được kết tủa lên hệ hạt, sau đó trích ly trên cột.

Đối với xenluloza, quá trình hoà tan phân đoạn dựa trên dung dịch phức đồng - amoniac hoặc đồng - etylendiamin có nồng độ khác nhau. Để giảm thiểu sự phá huỷ xenluloza, cần đuổi hết oxy và tiến hành quá trình trong khí trơ.

Sự phá huỷ xenluloza được giảm thiểu, khi sử dụng dung dịch phức của cadimi là cadoxen để hoà tan phân đoạn xenluloza.

Quá trình hoà tan phân đoạn cũng có thể thực hiện bằng axit phosphoric.

Trong sản xuất, phương pháp phân đoạn bằng cách hoà tan cũng được áp dụng với chừng mực nào đó để loại bỏ hemixenluloza và phần xenluloza mạch ngắn, thu xenluloza có độ trùng hợp lớn.

Trên đây là các phương pháp phân đoạn để lấy mẫu xenluloza dùng cho mục đích tiếp theo.

Nếu phân đoạn chỉ để phân tích mẫu, ta không cần tách riêng các phân đoạn ra khỏi hệ nghiên cứu.

Trong trường hợp này ta chỉ cần thu thập thông tin về tính chất của các phân đoạn đó.

3.3.2.3. Xác định phân bố khối lượng phân tử bằng sắc ký qua gel

Để xác định khối lượng phân tử của các phân đoạn, từ đó thiết lập biểu đồ phân bố khối lượng phân tử, ta có thể sử dụng nhiều phương pháp khác nhau, như phương pháp kết tủa, hoà tan, siêu ly tâm, phân tích độ đục...

Từ những năm 1960, phương pháp sắc ký qua gel (GPC) xuất hiện, tạo ra công cụ mới để nghiên cứu polyme.

Phương pháp GPC dựa trên hiện tượng các phân tử polyme kích thước lớn không thể đi vào mao quản nhỏ của hệ thống gel xốp. Vì vậy, các phân tử có khối lượng phân tử khác nhau đi khỏi cột gel với tốc độ khác nhau, hình thành các phân đoạn khác nhau.

Dòng dung môi, với tốc độ ổn định khoảng 1 ml/min, được bơm vào cột sắc ký.

Dung môi có thể là chất hữu cơ (như tetrahydrofuran, toluen, MEK) hoặc nước, làm việc ở nhiệt độ thường hoặc nhiệt độ cao. Khi làm việc với polyme kết tinh, nhiệt độ có thể cần tới 150°C. Cột sắc ký được duy trì ở nhiệt độ không đổi.

Các hạt gel từ polyme có cấu tạo mạng không gian ba chiều.

Gel cần trương nở tốt trong dung môi hoà tan loại polyme nghiên cứu.

Khi sử dụng dung môi hữu cơ hoà tan polyme, hệ gel thường được sử dụng là polystyren-divinylbenzen có cấu tạo mạng không gian.

Khi dung môi là nước, các hạt gel thường dùng là methylmethacrylat có liên kết ngang.

Cột sắc ký có đường kính khoảng 1 cm, cao 30 ÷ 50 cm, thành cột mềm dẻo để các hạt gel có thể lún vào, tránh không cho chất lỏng chảy men theo thành cột.

Khi dòng dung môi đã ổn định, mẫu polyme (ít hơn 1 ml, nồng độ 0,1 ÷ 1%) được tiêm vào từ phía dưới cột sắc ký.

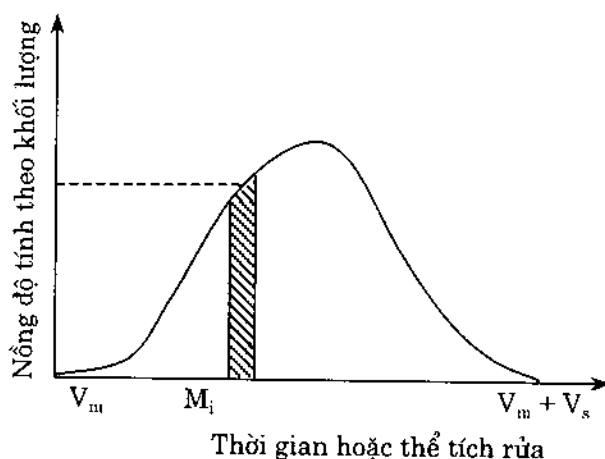
Phụ thuộc kích thước mao quản của gel ($10^2 + 10^5$ nm), các phân tử có kích thước lớn hơn mức nào đó trong khoảng trên sẽ không chui vào hạt gel mà tiếp tục đi lên theo dòng dung môi.

Ngược lại, các phân tử có kích thước rất nhỏ sẽ chui vào các mao quản của gel và có xu hướng ở lại đó. Vì vậy, các phân tử này sẽ đi qua cột rất chậm.

Các phân tử polyme nằm giữa hai mức trên sẽ chuyển động với vận tốc trung bình và đi ra khỏi cột tại các thời điểm khác nhau, hình thành các phân đoạn có khối lượng phân tử khác nhau.

Nồng độ tính theo khối lượng của chất tan rời khỏi cột thường được xác định với sự trợ giúp của khúc xạ kế, đo độ chênh lệch khúc xạ giữa dung môi và dung dịch.

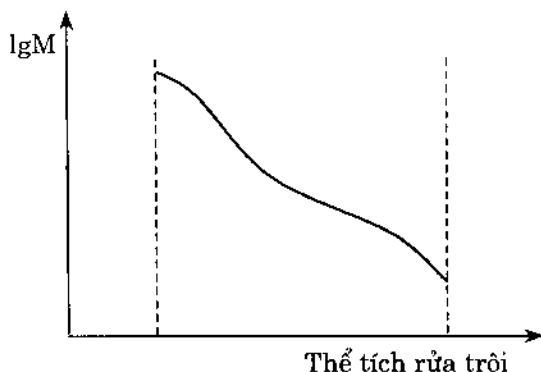
Biểu đồ sắc ký qua gel được biểu diễn ở hình 3.10.



Hình 3.10. Biểu đồ sắc ký qua gel GPC.

Trục hoành thể hiện thời gian. Thay cho thời gian, ta có thể dùng thông số tương ứng là thể tích rửa trôi (tách rửa). Đó là thể tích dung môi đi ra khỏi cột gel từ thời điểm tiêm mẫu vào cột.

Nếu thể tích dung môi linh động là V_m , dung môi tĩnh là V_s và giả thử cân bằng giữa hai pha đạt được tức thời, thể tích rửa trôi sẽ dao động trong khoảng từ V_m đến $(V_m + V_s)$.



Hình 3.11. Dạng đường cong chuẩn $\lg M$ – thể tích rửa trôi.

Hai vị trí biên này tương ứng với thời gian cần thiết để các phân tử lớn nhất và nhỏ nhất chảy ra khỏi cột sắc ký.

Mặc dù mẫu polyme bị phân đoạn nhưng ta không biết rõ khối lượng phân tử tương ứng với thể tích rửa trôi. Do đó, hình 3.10 chỉ sử dụng để so sánh.

Để xác định định lượng, ta cần có các đường cong hiệu chỉnh (đường chuẩn) như ở hình 3.11, thiết lập mối quan hệ giữa khối lượng phân tử M và thể tích rửa trôi (hoặc thời gian đi qua cột gel).

Đôi khi một cột sắc ký không đủ để xác định, lúc đó ta cần sử dụng nhiều cột thành dây chuyền

Đường cong chuẩn được xác lập bằng cách sử dụng các mẫu đơn phân tán của polyme nghiên cứu trong chính dung môi sử dụng để rửa trôi và tại nhiệt độ tương ứng với nhiệt độ làm việc của cột sắc ký.

Vấn đề ở chỗ có rất ít mẫu polyme đơn phân tán (với phân đoạn dao động ít về khối lượng phân tử). Do đó, ta cần xem xét các khả năng khác để thiết lập đường cong hiệu chỉnh.

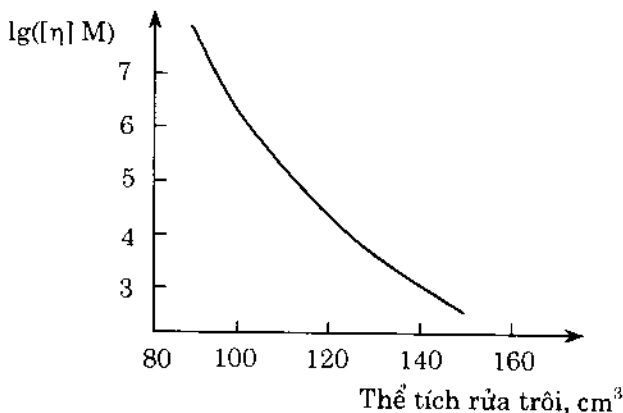
Như đã biết, kích thước thuỷ động của phân tử polyme trong dung dịch phụ thuộc vào nhiệt độ và tính chất nhiệt động của dung môi.

Do đó, một polyme đã cho sẽ có bán kính hoạt động khác nhau, khi hoà tan vào các dung môi khác nhau hoặc hoà tan vào một loại dung môi nhưng ở các nhiệt độ khác nhau.

Vấn đề cũng tương tự đối với các polyme khác nhau nhưng có cùng khối lượng phân tử và hoà tan trong cùng một loại dung môi.

Để có đường cong hiệu chỉnh chung, ta cần áp dụng quan hệ tỷ lệ giữa $[\eta]M$ và $(\overline{s^2})^{3/2}$ ở phương pháp đo độ nhớt (xem 3.3.1.5).

Vì $(\overline{s^2})^{3/2}$ tỷ lệ với thể tích phân tử polyme trong dung dịch nên $[\eta]M$ cũng là đại lượng thể hiện thể tích thuỷ động. Do đó, đối với một cột sắc ký đã cho và các điều kiện xác định, quan hệ giữa $[\eta]M$ và thể tích rửa trôi có thể tuân theo đường cong chung, không phụ thuộc vào loại polyme. Đồ thị biểu diễn mối quan hệ giữa $\lg([\eta]M)$ và thể tích tách rửa có dạng như ở hình 3.12.



Hình 3.12. Quan hệ giữa $\lg([\eta]M)$ và thể tích rửa trôi.

Từ thể tích tách rửa, theo hình 3.12, ta có thể biết tích số $[\eta]M$ và tính được M nếu biết độ nhớt đặc trưng của polyme đang nghiên cứu. Vì thế, các bộ GPC hiện đại được trang bị cả dụng cụ đo độ nhớt.

Nếu không xác định độ nhớt đặc trưng nhưng biết các hằng số của phương trình Mark - Houwink, ta cũng tính được khối lượng phân tử của mỗi phân đoạn nhờ kết hợp phương trình Mark - Houwink với tích số $[\eta]_p M_p$ từ đường cong chuẩn được xây dựng trên một polyme khác.

$$M = \frac{[\eta]_p M_p}{[\eta]} = \frac{[\eta]_p M_p}{KM^a} \quad (3.47)$$

$$M = \left(\frac{[\eta]_p M_p}{K} \right)^{1/(1+a)} \quad (3.48)$$

Trong đó, M và $[\eta]$ là khối lượng phân tử và độ nhớt đặc trưng của polyme đang nghiên cứu.

Tất nhiên khối lượng phân tử trung bình khối của các phân đoạn ra khỏi cột sắc ký cũng có thể xác định trực tiếp theo phương pháp tán xạ ánh sáng.

Bằng cách sử dụng các phương pháp trên, ta có thể dễ dàng chuyển hoành độ của hình 3.10 thành khối lượng phân tử.

Khảo sát phân bố có hoành độ Δv và tung độ C_i . Phần diện tích gạch chéo chính là M_i .

Lập lại quá trình này theo cách tương tự, ta sẽ có đường phân bố khối lượng phân tử cho toàn bộ mẫu polyme.

Với thiết bị đo hiện có trên thị trường, phương pháp GPC chỉ thích hợp đối với polyme có khối lượng phân tử nhỏ hơn 10^7 .

Đối với xenluloza, mức độ đa phân tán còn phụ thuộc vào nguồn gốc thực vật.

Để đánh giá độ đa phân tán, ta dùng đại lượng $\frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}}$ hoặc $\frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}} - 1$.

Khi $\frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}} = 1$, tức là $\overline{M_w} = \overline{M_n}$, mẫu polyme hầu như chỉ bao gồm các phân tử có cùng độ trùng hợp.

$\overline{M_w}$ khác biệt càng nhiều so với $\overline{M_n}$, polyme càng kém đồng nhất về khối lượng phân tử, nghĩa là độ đa phân tán càng cao.

Nói chung, đối với xenluloza, $\frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}} = 1,5 \div 2,0$ (xem bảng 3.8).

Bảng 3.8. Mức độ đa phân tán của một số polysaccarit và dẫn xuất

Hợp chất cao phân tử	Nguồn gốc	$\overline{M}_w \cdot 10^{-5}$	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$
Xenluloza nitrat	Gỗ bulô (lá rộng)	27,0	1,9
Xenluloza nitrat	Xơ gai	24	1,7
Amiloza	Khoai tây	8,8	1,9
Xylan	Gỗ bulô (lá rộng)	0,8	2,3
Amilopectin	Ngô vàng	1700	116
Amilopectin thuỷ phân	Ngô vàng	15	25

Chương 4

PHẢN ỨNG BIẾN ĐỔI MẠCH XENLULOZA

4.1. PHẢN ỨNG HOÁ HỌC - KHẢ NĂNG TIẾP CẬN VÀ KHẢ NĂNG PHẢN ỨNG CỦA XENLULOZA

4.1.1. Khái quát về các hướng phản ứng của xenluloza

Như đã nghiên cứu ở chương 3, xenluloza tự nhiên có cấu tạo mạch thẳng, với các đơn vị mắt xích là anhydro- β -D-glucopyranoza (vòng 6 cạnh).

Mỗi đơn vị monome mang một nhóm hydroxyl rượu bậc một và hai nhóm hydroxyl rượu bậc hai.

Cuối mạch xenluloza là nhóm cacbonyl (khi ở dạng mở), làm cho xenluloza có tính khử.

Các đơn vị mắt xích có cấu hình dạng ghế 4C_1 và được nối với nhau bằng liên kết glycozit 1-4.

Từ bức tranh chung về cấu tạo phân tử xenluloza, ta có thể đưa ra các hướng phản ứng có thể có của xenluloza như sau:

1. Phản ứng biến đổi polyme tương tự, dựa trên nhóm chức hydroxyl.

Trong các quá trình này, cấu trúc của đơn vị mắt xích không đổi và xenluloza vẫn giữ nguyên dạng cấu tạo mạch ban đầu.

Ngoài ra, không xuất hiện nối đôi trong vòng (ở sản phẩm cuối), các nguyên tử cacbon trong vòng không mang liên kết C=O (nhóm CH_2OH là nhóm thế của C_5 nên có thể biến đổi bất kỳ).

Sự chuyển hoá theo hướng này chỉ là các phản ứng thế electrophil hoặc nucleophil ở các nhóm OH.

Phản ứng oxy hoá nhóm rượu bậc một ở C_6 thành nhóm cacbonyl hoặc cacboxyl vẫn thuộc hướng phản ứng này. Phản ứng cộng vào

xenluloza theo cơ chế gốc (ít được nghiên cứu) cũng chỉ là quá trình biến đổi polyme tương tự.

2. Các biến đổi hoá học cấu trúc vòng anhydro- β -D-glucopyranoza.

Quá trình chuyển hoá theo hướng này bao gồm phản ứng oxy hoá xảy ra ở các nhóm rượu bậc hai của đơn vị mắt xích, tạo thành nhóm xeton (không vỡ vòng) hoặc aldehyt và axit cacboxylic (đứt liên kết $C_2 - C_3$, phá hủy cấu trúc vòng).

Phản ứng ở nhóm carbonyl cuối mạch biến nhóm này thành rượu hoặc axit, về bản chất hoá học, có thể coi là quá trình phá vỡ cấu trúc vòng pyranoza của đơn vị saccarit cuối mạch.

Tuy nhiên loại chuyển hoá này chỉ xảy ra ở một đơn vị mắt xích của xenluloza.

3. Các phản ứng đứt mạch xenluloza ở liên kết glycozit, tạo thành oligosaccarit, monosaccarit và các sản phẩm phân huỷ tiếp theo của monosaccarit.

Đại diện cho hướng phản ứng này là thủy phân, nhiệt phân, oxy hoá dẫn tới đứt mạch và phản ứng bào mòn (tách loại β -alkoxy) trong môi trường kiềm.

4. Các phản ứng tạo nhánh trên xenluloza.

Xenluloza tự nhiên là polyme mạch thẳng. Qua phản ứng trùng hợp ghép, đa tụ ghép, phân tử xenluloza nhận thêm các mạch nhánh.

Đây là một trong các hướng biến tính quan trọng của xenluloza.

5. Các phản ứng tạo copolyme khối:

Copolyme khối là loại hợp chất cao phân tử, trong đó phân tử bao gồm các đoạn mạch tạo thành từ các loại monome khác nhau.

Để có loại sản phẩm này, ta cần chuyển đổi mạch xenluloza từ dạng homopolyme mạch thẳng sang dạng copolyme mạch thẳng, trong đó, các đoạn mạch từ anhydro- β -D-glucopyranoza nằm xen kẽ các đoạn mạch từ monome khác.

6. Các phản ứng tạo mạng không gian ba chiều cho xenluloza và dẫn xuất.

Tạo mạng không gian ba chiều là phản ứng quen thuộc trong công nghệ các hợp chất cao phân tử.

Đối với xenluloza cũng như dẫn xuất của xenluloza, quá trình tạo mạng có thể dựa trên phản ứng của nhóm hydroxyl có sẵn trong xenluloza hoặc các nhóm hoạt động khác được đưa vào xenluloza một cách có chủ định.

Các hướng phản ứng trên đây sẽ được thảo luận dần ở chương 4 cũng như ở các chương sau.

4.1.2. Khả năng tiếp cận và khả năng phản ứng của xenluloza

Có một yếu tố quan trọng, liên quan đến các phản ứng đã nêu ở trên, đó là hình thái cấu trúc của xenluloza.

Phần lớn phản ứng của xenluloza bắt đầu tiến hành trong điều kiện dị thể, sau đó, có thể kết thúc ở đồng thể hoặc dị thể.

Trong điều kiện trên, khả năng tiếp cận và khả năng phản ứng là vấn đề cần được quan tâm.

Như đã đề cập ở chương 3, xenluloza vừa tồn tại ở vùng tinh thể, vừa ở vùng vô định hình.

Để phản ứng xảy ra, hoá chất cần xâm nhập vào các hình thái cấu trúc này, đặc biệt là vùng tinh thể.

Vùng vô định hình vốn có nhiều khoảng trống để tác nhân phản ứng lọt vào. Do đó, phản ứng hoá học thường xảy ra trước ở khu vực này.

Ví dụ điển hình cho phản ứng chỉ xảy ra ở vùng vô định hình là quá trình sản xuất bột tinh thể xenluloza (xem 4.2.1.1).

Đối với đa số quá trình hoá học dị thể, phản ứng cũng cần xảy ra cả ở vùng tinh thể.

Để tăng cường khả năng tiếp cận và khả năng phản ứng, liên kết hydro giữa các mạch phân tử ở khu vực này cần được phá vỡ để tạo cơ hội cho các nhóm hydroxyl sẵn sàng tham gia phản ứng, đồng thời các mạch phân tử rời xa nhau, để lại khoảng trống dành cho tác nhân phản ứng.

Để đạt mục tiêu đó, nguyên liệu xơ xenluloza cần được gây trương trong pha lỏng hoặc pha hơi (xem bảng 4.1).

Bảng 4.1. Ảnh hưởng của tác nhân gây trương lên cấu trúc tinh thể của xenluloza (theo độ dài 1/2 đường chéo hình bình hành của mạng tinh thể)

Tác nhân	Độ dài nửa đường chéo, nm
Amoniac lỏng	1,03 + 1,06
Metylamin	1,467
Etylamin	1,572
<i>n</i> -Propylamin	1,848
<i>n</i> -Butylamin	1,973
<i>n</i> -Amylamin	2,192
<i>n</i> -Hexylamin	2,485
Hydrazin	1,03
Etylendiamin	1,226
Tetrametylendiamin	1,465
Tetrametylamoni hydroxit	1,30
Etyltrimetylamoni hydroxit	1,30
Benzyltrimetylamoni hydroxit	1,65
Dibenzyltrimetylamoni hydroxit	1,65
So sánh: xenluloza I	0,6
xenluloza II	0,74
alcalixenluloza	1,22
xenluloza xantogenat	1,78

Quá trình gây trương có thể được tiến hành như một công đoạn riêng hoặc kết hợp với quá trình phản ứng chính.

Khi sản xuất xenluloza axetat, công đoạn hoạt hoá gây trương xenluloza được tiến hành trước khi thực hiện axetyl hoá.

Trong quá trình sản xuất xenluloza nitrat, chất gây trương là H_2SO_4 đồng thời cũng là xúc tác tạo ion tấn công.

Trong nhiều quá trình ete hoá và este hoá, dung dịch NaOH đóng vai trò gây trương và hoạt hoá xenluloza nhờ tạo hợp chất phân tử hoặc alcolat với xenluloza.

Khả năng tiếp cận và khả năng phản ứng cũng được tăng cường theo con đường hoá học.

Khi đưa một lượng nhỏ nhóm thế có cấu tạo thích hợp (ví dụ nhóm hydroxyetyl) vào xenluloza, khả năng phản ứng của xenluloza tăng lên.

Trên đây, ta đã xét khả năng tiếp cận và khả năng phản ứng của toàn khối xenluloza.

Nói đến khả năng phản ứng, không thể không đề cập tới khả năng của các nhóm hydroxyl.

Như đã biết, mỗi đơn vị mắt xích có ba nhóm hydroxyl. Các nhóm hydroxyl này thể hiện khác nhau trong từng phản ứng hoá học.

Khi este hoá, nhóm rượu bậc một thường dễ phản ứng hơn rượu bậc hai.

Khi ete hoá, khả năng phản ứng của các nhóm hydroxyl rượu bậc hai thường cao hơn so với rượu bậc một.

Hơn nữa, giữa hai nhóm rượu bậc hai trong đơn vị mắt xích *D*-glucopyranoza cũng có sự khác biệt ít nhiều về khả năng phản ứng.

Những nhận xét trên chỉ là sơ bộ. Khả năng phản ứng sẽ được đề cập tới trong từng phản ứng cụ thể ở các mục sau.

Nếu mở rộng khái niệm về khả năng phản ứng cho cả các nhóm thế được đưa vào xenluloza một cách có tính toán, vấn đề sẽ trở nên rộng lớn hơn.

Để tăng cường khả năng tổng hợp các dẫn xuất từ xenluloza, ta có thể đưa vào xenluloza các nhóm hoạt động như nhóm SH (cho quá trình đồng trùng hợp ghép), nhóm thế chứa nối đôi, nối ba, nhóm chứa vòng epoxit... Trên cơ sở của các nhóm hoạt tính này, ta có thể tạo ra rất nhiều loại dẫn xuất của xenluloza.

4.2. CÁC PHẢN ỨNG BIẾN ĐỔI MẠCH XENLULOZA

4.2.1. Phân huỷ mạch xenluloza

Nói chung, các hợp chất cao phân tử hình thành từ monome nên cũng có thể bị phân huỷ, tạo ra oligome hoặc monome. Ngoài ra, xenluloza cũng có thể biến đổi thành những sản phẩm rất phức tạp.

Đối với xenluloza, các đơn vị mắt xích nối với nhau bằng liên kết glycozit, một loại liên kết không bền vững lắm về phương diện hoá học, nên dưới tác động của yếu tố bên ngoài, liên kết này có thể bị phân huỷ.

Trong nhiều trường hợp, sự phân huỷ liên kết trong nội bộ đơn vị mắt xích có thể tạo điều kiện cho sự phân huỷ mạch xenluloza ở bước tiếp theo.

Xenluloza có thể bị phân huỷ do thuỷ phân, nhiệt phân, dưới tác động cơ học, hoặc oxy hoá. Một số tác nhân vật lý như ánh sáng, tia năng lượng cao... cũng có thể phân huỷ và làm đứt mạch xenluloza. Các tác động trên đều dẫn tới giảm độ trùng hợp của xenlulo, ảnh hưởng đến tính chất cơ lý hay hoá học của vật liệu xenluloza.

Tuy nhiên, trong nhiều trường hợp, các quá trình phá huỷ trên đây lại do con người chủ động thực hiện, ví dụ, quá trình thuỷ phân xenluloza (thường là nguyên liệu gỗ), quá trình ủ chín alcalixenluloza trong sản xuất sợi viscoza và màng xenlophan...

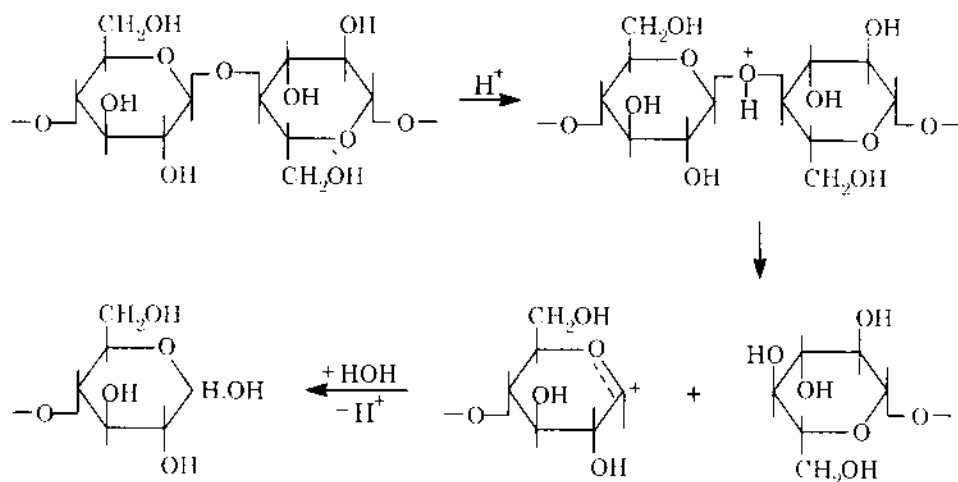
4.2.1.1. Thuỷ phân xenluloza

Xenluloza có thể bị thuỷ phân, với tốc độ chậm, trong môi trường nước, ở nhiệt độ cao.

Dưới tác dụng của xúc tác axit, quá trình thuỷ phân xảy ra với tốc độ lớn hơn. Do đó, trong công nghiệp, các nhà sản xuất thường dùng axit làm xúc tác.

Như đã nghiên cứu ở chương 2, liên kết glycozit trong hợp chất glycozit nói chung kém bền trong môi trường axit. Liên kết giữa các đơn vị mắt xích của xenluloza cũng là liên kết glycozit, đồng thời cũng là liên kết axetal.

Cơ chế chung của phản ứng thủy phân như đã mô tả ở sơ đồ 2.28 cũng đúng với quá trình thủy phân xenluloza và được mô tả cụ thể hơn ở sơ đồ 4.1.



Sơ đồ 4.1. Cơ chế thủy phân xenluloza.

Đầu tiên, xúc tác proton nhanh chóng kết hợp vào oxy của liên kết glycozit, tạo thành ion oxoni. Tiếp đó ion này phân ly dần dần thành hai đoạn mạch, trong đó một đoạn mang nhóm hydroxyl, một đoạn mạch mang ion cacboni (hoặc ion glycozyl). Ion này dễ tạo ra nhờ có sự giải toả điện tích trong vòng.

Sau đó, ion cacboni, với cấu hình dạng nửa ghe, tác dụng nhanh với nước, giải phóng proton và tạo ra đoạn mạch với đơn vị saccarit cuối mạch có tính khử.

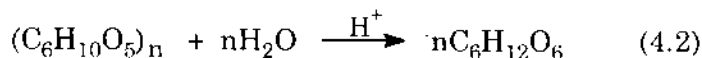
Như vậy, một liên kết glycozit bị đứt tạo thành hai phân tử xenluloza mới, với độ trùng hợp thấp hơn.

Quá trình đứt mạch như trên có thể diễn ra ở các vị trí khác nhau của mạch, làm mạch xenluloza ngắn dần.

Nếu quá trình thủy phân xảy ra đến cùng thì sản phẩm là *D*-glucoza, cấu tử đã từng đóng vai trò đơn vị mắt xích *D*-glucopyranoza

trong xenluloza.

Phản ứng được biểu diễn theo phương trình tổng quát ở sơ đồ 4.2:



Dựa vào phép định phân các nhóm khử xuất hiện theo từng khoảng thời gian phản ứng, ta có thể xác định được tốc độ thuỷ phân.

Phản ứng thuỷ phân có thể diễn ra trong điều kiện dị thể hoặc đồng thể.

Trong quá trình dị thể, tốc độ ở thời gian đầu lớn, sau một giai đoạn phản ứng, tốc độ chậm lại.

Ứng với thời kỳ đầu, tốc độ lớn, là phản ứng ở vùng vô định hình. Ở vùng vô định hình, các mạch đại phân tử xenluloza không định hướng, tương tác với nhau kém, nên nước và xúc tác dễ thấm vào.

Phần dễ thuỷ phân thường chiếm khoảng 10 + 12% khối lượng xenluloza đưa vào phản ứng.

Sau giai đoạn này, tốc độ phản ứng thuỷ phân chậm lại, tương ứng với quá trình xảy ra ở vùng tinh thể.

Mặc dù cấu trúc vô định hình hay tinh thể ảnh hưởng rất lớn đến tốc độ thuỷ phân, nhưng không thể căn cứ vào tốc độ để phán đoán về tỷ lệ giữa vùng vô định hình và tinh thể. Vì ngoài cấu tạo tinh thể hay vô định hình, còn có những yếu tố khác ảnh hưởng đến tốc độ thuỷ phân.

Thuỷ phân đồng thể không bị chi phối bởi cấu trúc tinh thể hay vô định hình của xenluloza.

Khác với thuỷ phân trong điều kiện dị thể, thuỷ phân đồng thể không có chênh lệch lớn về tốc độ giữa giai đoạn đầu và cuối.

Một số tác giả nhận thấy rằng, ngay cả trong quá trình đồng thể, nguồn gốc xenluloza vẫn có ảnh hưởng tới tốc độ thuỷ phân.

Ví dụ, tốc độ thuỷ phân xenluloza gỗ khác nhiều so với thuỷ phân xenluloza bông trong cùng điều kiện.

Thực tế này có thể giải thích như sau: xenluloza gỗ thu được qua một số công đoạn gia công hoá chất, trong phân tử có thể xuất hiện một số nhóm chức mới. Do hiệu ứng cảm ứng điện tử và tương tác không gian của các nhóm thế, khả năng đứt mạch do thủy phân có thể thay đổi.

Nhiều công trình nghiên cứu về lĩnh vực này đã được tiến hành. Tuy vậy, kết quả thường không thống nhất, có thể do cách lấy mẫu, phương pháp tiến hành quá trình hoá học hoặc mô hình nghiên cứu động học không giống nhau.

Mặc dầu vậy, về đại thể, có thể nói tốc độ thủy phân phụ thuộc vào cấu trúc tinh thể, tương tác giữa các phân tử xenluloza và phụ thuộc vào thành phần hoá học của các đơn vị mắt xích của polysaccarit.

Quá trình thủy phân có thể thực hiện trong dung dịch axit đậm đặc hoặc axit loãng.

Khi thủy phân trong dung dịch axit loãng, axit có thể là vô cơ hoặc hữu cơ.

Axit vô cơ gồm axit gốc halogen, axit sulfuric, axit phosphoric.

Trong các axit vô cơ, axit phosphoric có tác dụng xúc tác yếu, chỉ trội hơn một ít so với axit formic hoặc axit axetic.

Mặc dù axit clohydric có tác dụng xúc tác tốt, nhưng do ăn mòn thiết bị mạnh, nên các nhà sản xuất thường dùng axit sulfuric làm xúc tác trong công nghiệp thủy phân gỗ.

Quá trình thủy phân có thể tiến hành ở $160^{\circ} + 190^{\circ}\text{C}$, trong dung dịch 0,2 + 1% axit sulfuric.

Dưới tác dụng của nhiệt độ cao, trong môi trường axit, *D*-glucoza vừa hình thành có thể chuyển hoá tiếp thành metyl furfural, axit hữu cơ, nhất là axit formic, levulinic.

Dẫn xuất furfural cũng có thể phản ứng tiếp thành các hợp chất phân tử lượng lớn.

Do đó, để đạt hiệu suất *D*-glucoza cao, sản phẩm cần được đưa ra

ngay khỏi vùng phản ứng

Trong công nghiệp, nguyên liệu đưa vào thủy phân thường là gỗ. Do đó, ngoài *D*-glucoza, dung dịch thủy phân còn chứa một số hexoza khác như *D*-mannoza, *D*-galactoza và một số pentoza như *D*-xyloza, *L*-arabinoza.

Các saccarit thuộc hexoza có thể lên men thành etylic. Từ 100 kg gỗ khô, ta thu được 35 lít rượu etylic.

Các saccarit thuộc pentoza không lên men rượu được, có thể dùng để chuyển hoá thành các chất khác hoặc tạo sinh khối, làm thức ăn cho vật nuôi.

Lignin không tan trong dịch thủy phân, được kết tủa, rửa sạch axit và sấy khô.

Lignin có thể dùng làm nhiên liệu, làm chất độn trong công nghiệp cao phân tử, sản xuất than hoạt tính, thay một phần phenol trong nhựa phenol - formaldehyt.

Từ những năm 1970, do giá dầu mỏ đột ngột tăng cao, nhiều nhà khoa học đã tập trung nghiên cứu sử dụng lignin để sản xuất các loại hoá chất cần thiết cho công nghiệp.

Quá trình thủy phân cũng có thể tiến hành trong dung dịch axit đậm đặc.

Dưới tác dụng của axit đậm đặc, xenluloza bị thủy phân đồng thời với quá trình hoà tan.

Trong số các axit vô cơ, axit phosphoric có tác dụng thủy phân kém hơn cả. Vì vậy, axit này cũng được sử dụng làm dung môi cho xenluloza.

Tốc độ thủy phân trong axit sulfuric 65% nhanh gấp gần hai trăm lần so với axit phosphoric.

Axit flohydric đậm đặc cũng có tác dụng thủy phân mạnh xenluloza. Khi nồng độ HF là 90 ÷ 93%, phản ứng có thể kết thúc ở 20°C trong vòng 5 ÷ 10 phút.

Tuy HF có nhiều ưu điểm, nhưng nhược điểm lớn là ăn mòn thiết bị nên ít được ứng dụng trong công nghiệp.

Thực tế, quá trình thủy phân thường tiến hành ở nhiệt độ thường, xúc tác axit sulfuric nồng độ 80%.

Đặc điểm của quá trình thủy phân xenluloza trong axit đậm đặc là xenluloza bị hoà tan do tạo hợp chất phân tử giữa xenluloza với các phân tử axit.

Nhờ tạo thành hợp chất phân tử, liên kết hydro giữa các đại phân tử xenluloza bị phá vỡ, dẫn tới hoà tan vào dung dịch.

Đồng thời với quá trình hoà tan là thủy phân, sản phẩm chủ yếu là oligome và một phần *D*-glucoza.

Hiện tượng đáng chú ý là xenluloza có cấu tạo mạch thẳng, trong khi đó oligome ở đây lại có cả mạch nhánh. Điều đó chứng tỏ rằng một phần oligome tạo ra do trùng ngưng sản phẩm *D*-glucoza một cách bất kỳ, không theo quy luật sinh tổng hợp xảy ra trong giới thực vật.

Trong quá trình thủy phân bằng dung dịch axit loãng, lượng *D*-glucoza chuyển hoá ngược lại thành oligome chiếm khoảng 5%. Nhưng dưới tác dụng của axit đậm đặc, lượng *D*-glucoza chuyển hoá ngược lại có thể tới 50%.

Do đó, khâu cuối của thủy phân trong axit đậm đặc là pha loãng dung dịch và đun nóng tiếp để thủy phân đến cùng, thu được *D*-glucoza.

Mặc dù *D*-glucoza có thể trùng ngưng thành phân tử lớn hơn, dưới tác dụng của axit đậm đặc, nhưng thực tế không thể tổng hợp polysaccarit theo phương pháp đa tụ này. Sản phẩm thu được không phải là polysaccarit mà chỉ là dime, trime và các chất có khối lượng phân tử lớn hơn, nhưng phân nhánh.

Nhờ phản ứng thủy phân, ta có thể thu được nhiều loại sản phẩm, trong đó đáng lưu ý là xenluloza tinh thể.

Khi thủy phân xenluloza bằng dung dịch HCl nồng độ 2,5N ở 105°C, phần vô định hình trong xenluloza bị phân huỷ.

Sản phẩm thu được là xenluloza có mật độ cao, gồm các tinh thể xenluloza.

Các tinh thể này được nghiền thành bột, sử dụng trong y dược và trong ngành thực phẩm.

Xenluloza của vùng tinh thể có khối lượng phân tử tương đối đồng đều, được este hoá hoặc este hoá, tạo ra các chế phẩm dùng trong công nghệ sơn và một số lĩnh vực khác.

Ngoài xúc tác axit, xenluloza cũng bị thủy phân dưới tác dụng của enzym. Quá trình phân huỷ xenluloza dưới tác dụng của xúc tác enzym xảy ra phổ biến trong tự nhiên (xem tập 2).

Xenluloza cũng bị thủy phân dưới tác dụng của xúc tác bazơ, tuy nhiên, tốc độ chậm hơn nhiều so với thủy phân bằng xúc tác axit (xem 2.2.2.2).

4.2.1.2. Nhiệt phân xenluloza

Dưới tác dụng của nhiệt, ở nhiệt độ đủ cao, xenluloza bị depolyme hoá, độ trùng hợp giảm dần.

Quá trình nhiệt phân xảy ra theo cơ chế gốc.

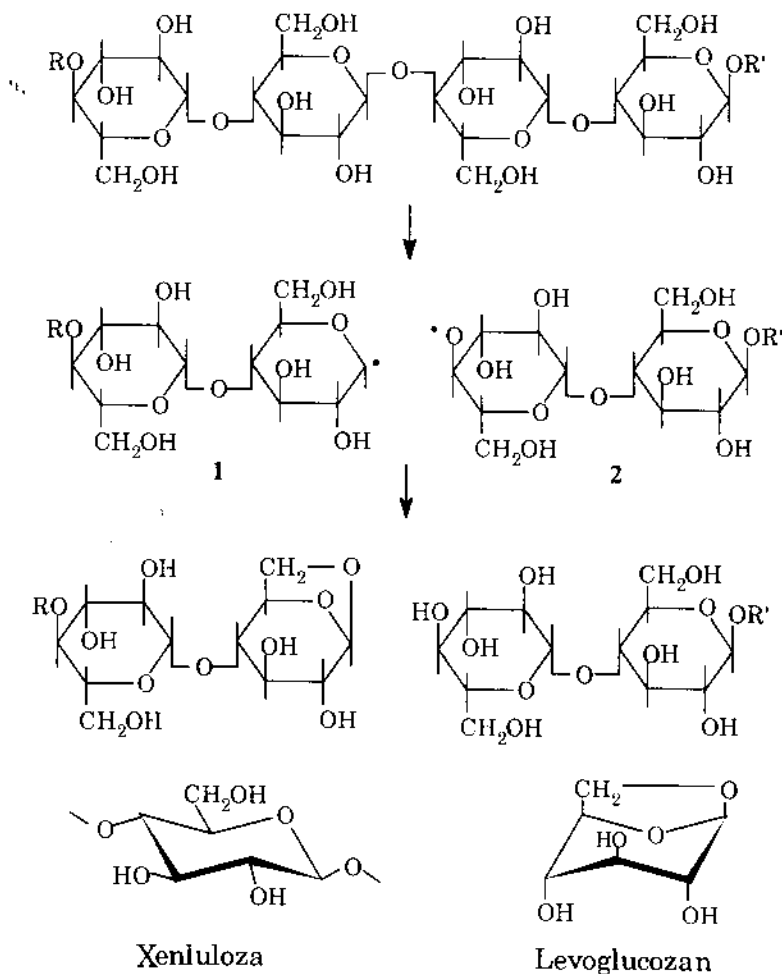
Sự xuất hiện gốc tự do trong khối nhiệt phân có thể được xác định nhờ phương pháp ESR.

Cơ chế nhiệt phân có thể được mô tả như sau:

Đầu tiên liên kết glycozit của xenluloza bị phân huỷ, tạo thành hai đoạn mạch mang gốc tự do (sơ đồ 4.3).

Tiếp đó gốc tự do O^* của đoạn mạch 2 nhận một nguyên tử hydro từ nhóm hydroxyl rượu bậc một của đơn vị mắt xích mang gốc tự do C^* của đoạn mạch 1. Nhờ đó, ở đoạn mạch 2, gốc tự do O^* chuyển thành nhóm hydroxyl, còn ở đoạn mạch 1 hai gốc tự do trong cùng một đơn vị mắt xích kết hợp với nhau tạo thành liên kết glycozit nội phân tử 1-6.

Sau đó liên kết glycozit 1-4 của đơn vị mắt xích có vòng 1-6 bị phân huỷ dưới tác dụng của nhiệt.



Sơ đồ 4.3. Nhiệt phân xenluloza.

Gốc tự do của đơn vị mất xích này, sau khi tách khỏi mạch, nhận một nguyên tử hydro, chuyển thành levoglucosan.

Một số tác giả cho rằng tốc độ phân huỷ mạch xenluloza có quan hệ đến cấu hình và thông số mạng tinh thể của xenluloza.

Khi nhiệt phân xenluloza bông và xenluloza hoàn nguyên (xơ viscoza), vào giai đoạn đầu của quá trình nhiệt phân trong chân không ở 305°C, hiệu suất levoglucosan phụ thuộc nhiều vào loại nguyên liệu.

Đối với bông, hiệu suất levoglucosan là 60%, trong khi đó, khi nguyên liệu đưa vào nhiệt phân là xơ hoàn nguyên, hiệu suất levoglucosan là $2 \div 5\%$.

Để trả lời câu hỏi, liệu có phải mức độ kết tinh của xenluloza quyết định hiệu suất levoglucosan hay không, các tác giả đã nghiên cứu nhiệt phân các loại sợi hoàn nguyên có mức độ kết tinh khác nhau.

Thực nghiệm cho thấy rằng, mức độ kết tinh trong xenluloza hoàn nguyên không ảnh hưởng đến hiệu suất levoglucosan.

Khi dùng xenlobioza và *D*-glucoza để nhiệt phân, hiệu suất levoglucosan cũng chỉ đạt $3,5 \div 5\%$.

Như vậy sự khác nhau về hiệu suất levoglucosan trong giai đoạn đầu của quá trình nhiệt phân có thể liên quan tới thông số mạng tinh thể của xenluloza I và xenluloza II (xenluloza I là xenluloza tự nhiên, xenluloza II bao gồm xenluloza hoàn nguyên). Xenluloza I và xenluloza II đều có liên kết hydro giữa các đoạn mạch trong mỗi mặt của mạng tinh thể. Nhưng chỉ ở xenluloza II mới tồn tại liên kết hydro giữa mạch trung tâm và mạch bên. Do đó, xenluloza II bền hơn về nhiệt động.

Levoglucosan tạo thành do nhiệt phân xenluloza có cấu hình dạng ghế 1C_4 , trong khi đó, các mắt xích xenluloza có cấu hình dạng ghế 4C_1 .

Như vậy, phải có quá trình biến đổi cấu hình từ 4C_1 sang 1C_4 . Từ đó, các tác giả cho rằng, cấu tạo mạng tinh thể đã ảnh hưởng đến khả năng thay đổi cấu hình của đơn vị mắt xích *D*-glucopyranoza, do đó, ảnh hưởng tới hiệu suất levoglucosan trong giai đoạn đầu của nhiệt phân.

Thành phần sản phẩm nhiệt phân rất phức tạp.

Ở nhiệt độ cao, levoglucosan bị phân huỷ tạo thành các sản phẩm bay hơi, chất thơm hoặc hợp chất có khối lượng phân tử lớn.

Các chất bay hơi bao gồm axit hữu cơ, aldehyt, xeton, nước, CO, CO₂...

Ở 375°C, trong hỗn hợp nhiệt phân không còn levoglucosan.

Trong thực tế sản xuất, quá trình nhiệt phân được tiến hành với nguyên liệu gỗ.

Sản phẩm bao gồm nhiều loại hoá chất, vì đó là tổng hợp kết quả phân huỷ các thành phần khác nhau của gỗ, như xenluloza, hemixenluloza, lignin...

Hiểu biết về quá trình nhiệt phân xenluloza có ý nghĩa thực tiễn rất lớn.

Xenluloza bắt đầu phân huỷ ở 180°C . Nhưng những dấu hiệu đầu tiên của sự biến đổi về cấu trúc thì xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn. Vì vậy, quá trình sấy các vật liệu xenluloza, như sợi, giấy, cacton hoặc các dẫn xuất xenluloza, không nên tiến hành ở nhiệt độ quá cao, thời gian dài.

4.2.1.3. Phân huỷ mạch do oxy hoá

Tác nhân oxy hoá có thể phân huỷ mạch dưới hai dạng:

- 1) oxy hoá phá vỡ cấu trúc vòng pyranoza;
- 2) oxy hoá trực tiếp làm đứt mạch hoặc tạo điều kiện đứt mạch xenluloza.

Xenluloza là rượu đa chức, vừa có OH rượu bậc một, vừa có OH rượu bậc hai kiểu glycol. Do đó, xenluloza dễ bị oxy hoá.

Chỉ có một số ít tác nhân oxy hoá tương đối chọn lọc, còn lại, đa phần các tác nhân oxy hoá là không chọn lọc. Mức độ phá huỷ mạch tùy thuộc vào loại tác nhân và điều kiện phản ứng.

Một trong những quá trình oxy hoá phân huỷ mạch quan trọng được dùng trong kỹ thuật là oxy hoá bằng oxy phân tử trong môi trường kiềm. Đó là quá trình ủ chín sơ bộ alcalixenluloza trong công nghệ sản xuất sợi viscoza và màng xenlophan.

Dưới tác dụng oxy hoá của oxy trong môi trường kiềm, mạch phân tử xenluloza bị cắt ngắn, thể hiện qua giá trị độ nhớt đặc trưng liên tục giảm trong quá trình phản ứng.

Quá trình oxy hoá xenluloza trong môi trường kiềm xảy ra theo cơ chế rất phức tạp, qua sự hình thành và phân huỷ peroxyt của xenluloza.

Phản ứng oxy hóa đứt mạch được tăng cường nhờ xúc tác kim loại chuyển tiếp như coban, sắt, mangan.

Các chất ức chế là bạc, chất chống oxy hoá nguồn gốc hữu cơ.

Quá trình này sẽ được thảo luận kỹ ở tập 2.

4.2.2. Tạo nhánh trên phân tử xenluloza

Tạo nhánh là quá trình biến xenluloza từ phân tử mạch thẳng sang phân tử mạch nhánh. Các phân tử xenluloza có nhánh gọi là copolyme ghép.

Các homopolyme, tức là mạch polyme chỉ bao gồm một loại monome, thường có một số nhược điểm nào đó về tính năng kỹ thuật.

Một trong những phương pháp để loại bớt nhược điểm, kết hợp các ưu điểm và đem lại cho vật liệu polyme những tính chất mới là phương pháp đồng trùng hợp.

Sản phẩm của quá trình đồng trùng hợp là copolyme, ứng với các kiểu sắp xếp khác nhau của các đơn vị mắt xích.

Các loại đơn vị mắt xích trong mạch copolyme có thể sắp xếp lộn xộn, không theo một thứ tự nhất định, hoặc cũng có thể sắp xếp luân phiên, trong đó hai loại đơn vị monome xen kẽ nhau.

Các đơn vị mắt xích cũng có thể xếp thành các đoạn mạch nối tiếp và xen kẽ nhau, trong đó mỗi đoạn mạch tạo thành từ một loại monome. Đó là sản phẩm của quá trình đồng trùng hợp khối.

Từ xenluloza, ta có thể tổng hợp được copolyme khối. Tuy nhiên quá trình phức tạp, khó khống chế, nên ít được áp dụng để biến tính xenluloza.

Khi trùng hợp một loại monome nào đó để tạo ra các nhánh dính vào mạch phân tử một polyme khác đã có sẵn, quá trình được gọi là đồng trùng hợp ghép. Sản phẩm phản ứng là copolyme ghép.

Nếu mạch nhánh ghép chỉ tạo thành từ một loại đơn vị mắt xích monome, quá trình ghép có thể gọi là trùng hợp, xét về cơ chế phản ứng và thành phần monome tham gia phản ứng.

Khi các mạch nhánh ghép bao gồm hai hoặc nhiều loại đơn vị monome, quá trình đó thực sự là đồng trùng hợp ghép, xét cả phương diện sản phẩm, cả phương diện cơ chế phản ứng và thành phần monome.

Một loại sản phẩm ghép được sử dụng nhiều trong thực tế là copolyme của styren và acrylonitril dính vào mạch polybutadien (ABS). Phản ứng đồng trùng hợp ghép này dựa trên sự có mặt của nối đôi có trong mạch polybutadien.

Bên cạnh các polyme tổng hợp, quá trình ghép cũng được thực hiện đối với polyme tự nhiên, trong đó có xenluloza.

Các polyme nửa tổng hợp như ete hoặc este xenluloza cũng được sử dụng để tạo ra copolyme ghép, nhằm hoàn thiện tính năng sử dụng của chúng.

Sau khi trùng hợp hoặc đồng trùng hợp ghép, xenluloza cũng như dẫn xuất ete hay este xenluloza chuyển từ dạng mạch thẳng sang dạng mạch phân nhánh, kèm theo đó là một loạt tính năng mới xuất hiện.

Ngoài những tính chất chung dựa trên mạch chính xenluloza, các tính chất mới phụ thuộc vào loại monome sử dụng để tạo thành nhánh ghép, tùy thuộc vào độ dài và mức độ ghép, tức là tỷ lệ về lượng giữa phần nhánh ghép so với xenluloza ban đầu.

Quá trình trùng hợp ghép có thể thực hiện trên các loại nguyên liệu xenluloza khác nhau như bông, sợi nhân tạo, bột giấy, giấy, vải, màng, gỗ và các dẫn xuất của xenluloza.

Quá trình ghép có thể tiến hành trong điều kiện đồng thể hoặc dị thể.

Tuy nhiên, phần lớn phản ứng ghép được thực hiện trong điều kiện dị thể. Do đó, cấu trúc vật lý của nguyên liệu xenluloza có ảnh hưởng nhất định đến phản ứng đồng trùng hợp ghép.

Quá trình ghép lên mạch xenluloza có thể thực hiện theo phương pháp trùng hợp hoặc trùng ngưng (đa tụ).

Tuy nhiên, phương pháp đa tụ chỉ thành công trong một số trường hợp.

Phương pháp ghép mạch đạt nhiều kết quả là phản ứng trùng hợp.

Phản ứng có thể theo cơ chế trùng hợp gốc, trùng hợp ion, trong đó, phương pháp được nghiên cứu và áp dụng vào thực tiễn nhiều hơn cả là trùng hợp gốc.

4.2.2.1. Đồng trùng hợp ghép

a. Đồng trùng hợp ghép theo cơ chế gốc

Để thu được copolyme ghép, ta cần tạo trên mạch xenluloza các gốc tự do, đó là các gốc đại phân tử, khơi mào cho phản ứng trùng hợp hay đồng trùng hợp ghép. Có nhiều phương pháp tạo gốc đại phân tử, như:

- Phương pháp chuyển mạch.
- Phương pháp tạo và phân huỷ xenluloza peroxit.
- Phương pháp oxy hoá khử, trong đó xenluloza đóng vai trò chất khử.
- Phương pháp tạo và phân huỷ muối diazo.
- Phương pháp chiếu xạ...

*** Đồng trùng hợp dựa trên phản ứng chuyển mạch sang xenluloza:**

Khi trùng hợp một loại monome nào đó với sự có mặt của xenluloza, quá trình phản ứng xảy ra rất phức tạp.

Sau đây là một số hướng phản ứng chủ yếu để mô tả quá trình trùng hợp ghép, cơ chế gốc, theo phương pháp chuyển mạch.

Để đơn giản, ta chỉ đề cập tới phản ứng với một loại monome.

* Khởi đầu:

- Tạo gốc chất khơi mào:

Chất khơi mào I (chữ cái đầu của initiator) phân huỷ theo sơ đồ:



Phản ứng 4.12 tạo ra copolyme ghép có cấu tạo mạng không gian.

Theo phương pháp này, copolyme ghép chỉ được tạo ra khi các gốc tự do chuyển mạch sang polyme tức là sang xenluloza.

Tuy vậy, về nguyên tắc, các gốc tự do trong hệ phản ứng có thể chuyển mạch sang mọi cấu tử có trong hệ.

Một số loại monome như α -metylstyren hoặc allylbenzen rất dễ tham gia phản ứng chuyển mạch, tạo thành các gốc có khả năng cộng hưởng, hoạt tính kém. Do năng lượng thấp nên các gốc monome trên rất dễ hình thành.

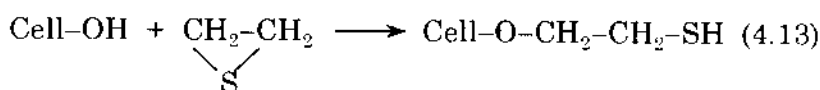
Như vậy, các loại monome kiểu trên không thể sử dụng để trùng hợp ghép và đương nhiên cũng không thể dùng để tạo homopolyme theo cơ chế gốc.

(Ở đây cũng cần ghi chú rằng, các monome trên không tham gia phản ứng trùng hợp gốc, nhưng có thể tham gia phản ứng đồng trùng hợp, khi tác dụng với một loại monome thích hợp khác).

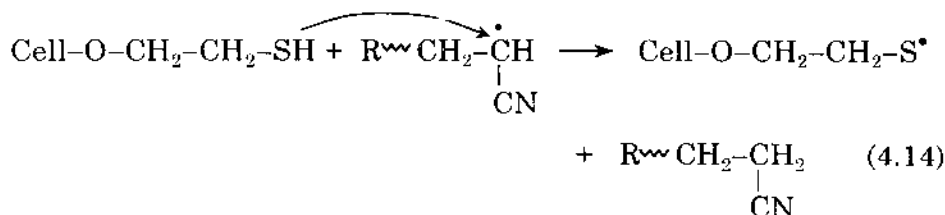
Do quá trình chuyển mạch gồm nhiều phản ứng cạnh tranh, nên không phải mọi loại monome đều có khả năng tham gia phản ứng tạo ra copolyme ghép. Loại monome thích hợp cho trùng hợp ghép lên xenluloza là các hợp chất vinyl $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$.

Ngoài ra, để tăng khả năng cạnh tranh tham gia chuyển mạch của xenluloza, các nhà nghiên cứu cần đưa trước vào xenluloza hoặc dẫn xuất xenluloza các nguyên tử linh động như Br hoặc H trong nhóm thiol.

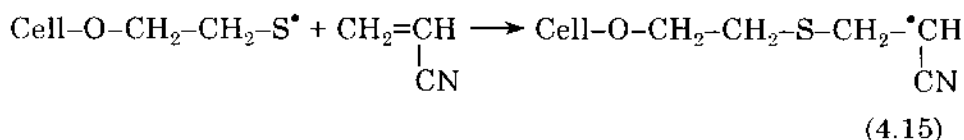
Nhóm thiol xuất hiện khi cho xenluloza tác dụng với etylensulfua theo sơ đồ:



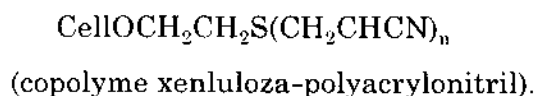
Khi trùng hợp ghép vinyl, ví dụ acrylonitril, nhóm SH dễ dàng tham gia chuyển mạch theo sơ đồ 4.14.



Sau đó, gốc $\text{-S}^\bullet$ của đại phân tử xenluloza ở 4.14 sẽ khởi đầu phản ứng trùng hợp AN theo sơ đồ sau:



Quá trình phản ứng cứ tiếp diễn, sản phẩm thu được là copolyme ghép của xenluloza với acrylonitril:



Như đã đề cập ở phần trên, trước khi chuyển mạch sang xenluloza, gốc của chất khơi mào đã kịp phát triển dài ra thành oligome hoặc homopolyme.

Để tạo điều kiện cho quá trình chuyển mạch sang xenluloza sớm xảy ra, ta cần hướng cho phản ứng tiến hành ở gần bề mặt mao quản của xơ sợi.

Điều này có thể đạt được nhờ tẩm trước chất khơi đầu vào xơ sợi, sau đó cho tác dụng với dung dịch monome.

Chất khơi mào có thể dùng để tẩm là persulfat.

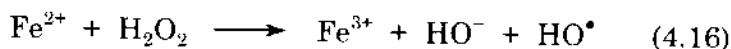
Nhờ thủ thuật này, quá trình chuyển mạch sớm xảy ra hơn so với phương pháp trùng hợp thông thường, trong đó, chất khơi đầu phân tán khắp dung dịch.

Hiệu quả chuyển mạch tạo gốc đại phân tử xenluloza cũng đạt cao khi dùng hệ khơi đầu oxy hoá khử $\text{Fe}^{2+}\text{-H}_2\text{O}_2$, trong đó một thành phần được tẩm trước vào xơ sợi.

Xenluloza, đặc biệt xenluloza thu được qua nấu, tẩy trắng trong điều kiện khắt khe, thường chứa một lượng nhỏ nhóm cacboxyl.

Khi tẩy xenluloza bằng dung dịch muối Fe^{2+} , ion Fe^{2+} liên kết muối với xenluloza qua nhóm cacboxyl.

Sau đó, ta ngâm xơ đã tẩy vào dung dịch monome chứa H_2O_2 . Gốc tự do từ chất khởi đầu hình thành theo phản ứng:



Do gốc $\text{HO}^\bullet$ tạo ra ngay trên bề mặt mao quản xơ, nên có thể sớm tham gia phản ứng chuyển mạch sang xenluloza, tạo gốc đại phân tử, khởi đầu phản ứng ghép.

Hiệu quả phản ứng ghép phụ thuộc vào lượng Fe^{2+} liên kết muối với xenluloza.

Khi dùng xơ viscoza làm nguyên liệu, hàm lượng monome vinyl trong copolyme ghép có thể đạt tới 20%. Với nguyên liệu ban đầu là xơ bông, hàm lượng ghép chỉ đạt $6 \div 10\%$.

Hàm lượng Fe^{2+} liên kết muối cũng phụ thuộc vào pH của môi trường, thích hợp nhất là pH = 5.

Hàm lượng Fe^{2+} thường đạt $0,2 \div 0,8$ mg/gam xơ sợi.

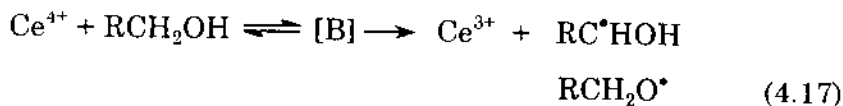
Hàm lượng H_2O_2 thay đổi, tùy thuộc vào loại monome dùng cho trùng hợp ghép. Nói chung, lượng H_2O_2 cần rất ít, dưới 1 ppm. Nếu nồng độ H_2O_2 lớn quá mức, lượng copolyme ghép sẽ giảm.

** Đồng trùng hợp ghép nhờ oxy hoá trực tiếp tạo gốc đại phân tử:*

Gốc đại phân tử được tạo ra trên cơ sở hệ oxy hoá - khử, trong đó xenluloza là chất khử.

Một số hợp chất như rượu, amin, aldehyt có thể bị oxy hoá bởi các ion kim loại nhiều hoá trị như Ce^{4+} , V^{5+} , Mn^{3+} ... tạo thành gốc tự do, khởi đầu phản ứng trùng hợp.

Ví dụ, rượu phân tử thấp tạo gốc tự do theo sơ đồ phản ứng:



Ion xeri tạo phức trung gian [B] khi tác dụng với rượu, sau đó phức phân huỷ thành gốc tự do ở C hoặc ở O. Các gốc này có thể khơi mào phản ứng trùng hợp.

Các loại rượu khác nhau có khả năng phản ứng khác nhau và tăng theo trật tự sau:

Rượu bậc 3 < rượu bậc 2 < rượu bậc 1 < 1,2-glycol

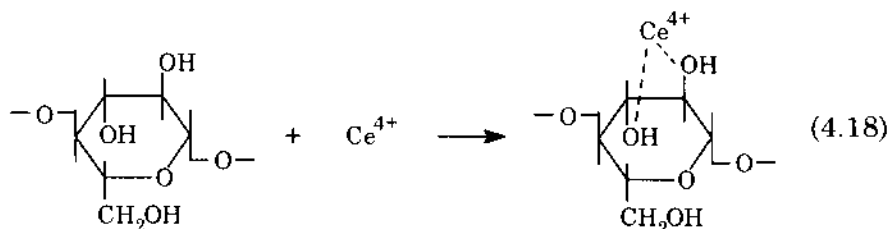
Các nhà nghiên cứu nhận thấy, glucoza có thể dùng làm chất khử trong hệ khởi đầu oxy hoá khử và đạt tốc độ phản ứng rất lớn.

Tương tự, khi rượu là hợp chất cao phân tử như polyvinylalcol hoặc xenluloza, tinh bột, quá trình oxy hoá tạo gốc vẫn xảy ra như với rượu phân tử thấp.

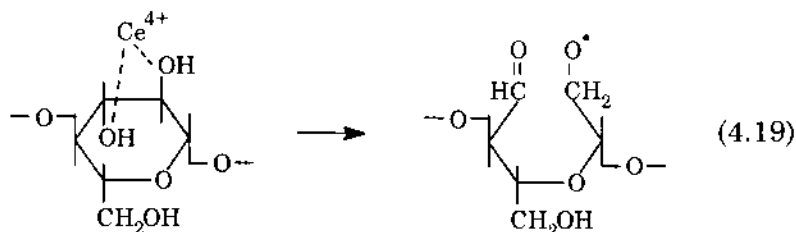
Dựa vào phản ứng tạo gốc kiểu này, ta có thể thu được các copolyme từ xenluloza với một số monome vinyl, như acrylonitril, methylacrylat, metylmetacrylat, styren...

Cơ chế tạo gốc đại phân tử xenluloza như sau:

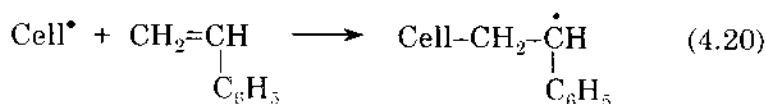
- Tạo phức trung gian giữa xeri và xenluloza:



- Oxy hoá mở vòng pyranoza, tạo thành gốc tự do:

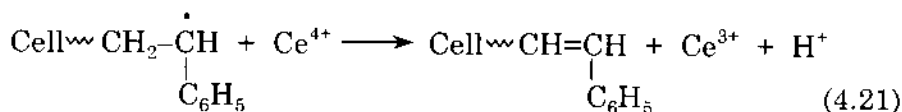


- Gốc tự do được tạo thành khởi đầu phản ứng trùng hợp ghép, ví dụ trùng hợp ghép styren:



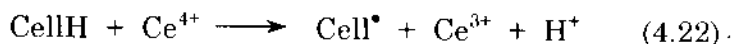
- Phản ứng đứt mạch:

Quá trình phát triển mạch tiến hành cho đến khi phản ứng đứt mạch xảy ra theo cơ chế sau:



Quá trình đứt mạch xảy ra theo cơ chế oxy hoá khử, khác các phản ứng đứt mạch thông thường với sự tham gia của hai gốc tự do, cơ chế bất đối hoá hoặc kết hợp. Do đó, phương trình vận tốc phản ứng không tỷ lệ với căn bậc hai của chất khởi đầu như các phản ứng polyme hoá thông thường.

Sơ đồ 4.19 giúp ta hình dung về gốc tự do trong đơn vị mắt xích xenluloza. Thực tế, bức tranh về vị trí các gốc tự do có thể phức tạp hơn. Do đó, để khái quát hoá, phản ứng oxy hoá tạo gốc đại phân tử có thể biểu diễn như sau:

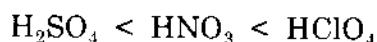


$\text{Cell}^\bullet$ khởi đầu phản ứng đồng trùng hợp ghép.

Một số yếu tố ảnh hưởng tới tốc độ phản ứng, độ trùng hợp của mạch ghép cũng như hiệu quả ghép.

Hiệu quả ghép là tỷ lệ giữa phần polyvinyl hoặc polyme nói chung dính vào xenluloza so với xenluloza đưa vào phản ứng.

Khi trùng hợp ghép monome vinyl trong các môi trường axit khác nhau, nồng độ 1 N, một số nhà nghiên cứu nhận thấy hàm lượng polyvinyl ghép tăng theo trật tự sau:



Trật tự này tương ứng với các giá trị thế chuẩn $E_{298}^{\circ} \text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ trong các môi trường trên, đó là 1,44 V, 1,61 V và 1,70 V.

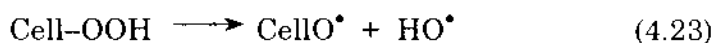
Trong quá trình này, giai đoạn tạo gốc tự do hay đứt mạch đều là phản ứng oxy hoá khử, do đó, ảnh hưởng của môi trường đến vận tốc phản ứng là điều dễ hiểu.

** Đồng trùng hợp ghép nhờ chất khởi đầu xenluloza peroxit:*

Trong kỹ thuật về các hợp chất cao phân tử, để tổng hợp các polyme, ta có thể dùng chất khơi mào là peroxit, như benzoyl peroxit, hydroperoxit...

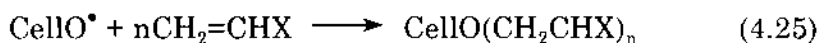
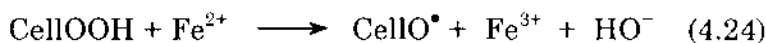
Theo ý tưởng này, nếu tạo ra trên xenluloza các nhóm peroxit, sau đó phân huỷ, gốc tự do đại phân tử xenluloza sẽ hình thành.

Quá trình xảy ra theo sơ đồ:



Gốc $\text{Cello}^{\bullet}$ khởi đầu phản ứng trùng hợp ghép, trong khi đó, gốc $\text{HO}^{\bullet}$ khởi đầu phản ứng tạo ra homopolyme không dính vào xenluloza.

Để giảm bớt khả năng tạo $\text{HO}^{\bullet}$, các nhà công nghệ đưa thêm chất khử vào hệ phản ứng, ví dụ Fe^{2+} .



Tuy nhiên, một phần $\text{HO}^{\bullet}$ cũng được tạo ra do phản ứng sau:



Do đó, vẫn có một phần nhỏ monome vinyl tiêu hao cho phản ứng tạo homopolyme, không dính vào mạch xenluloza.

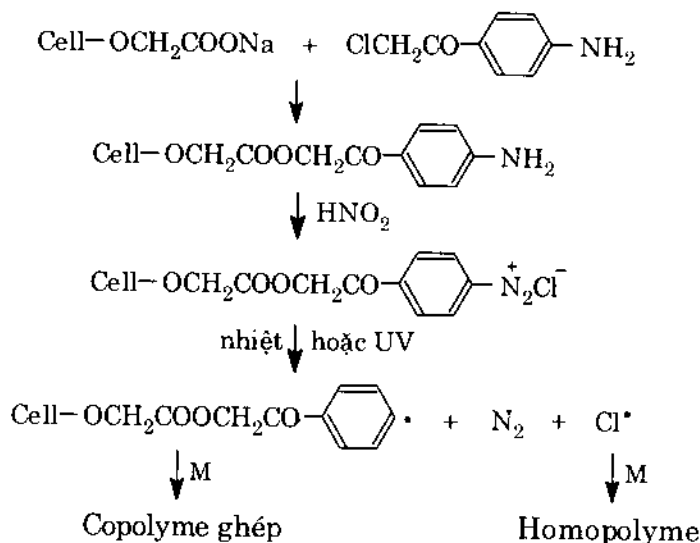
Trong thực tế, peroxit có thể tạo thành khi ozon hoá xenluloza hoặc chiếu tia năng lượng cao lên xenluloza với sự có mặt của không khí...

** Gốc khởi đầu tạo thành từ muối diazo:*

Ngoài phương pháp tạo peroxit, nhóm khác có khả năng tạo gốc tự do cũng có thể đưa trước vào xenluloza, chẳng hạn muối diazo.

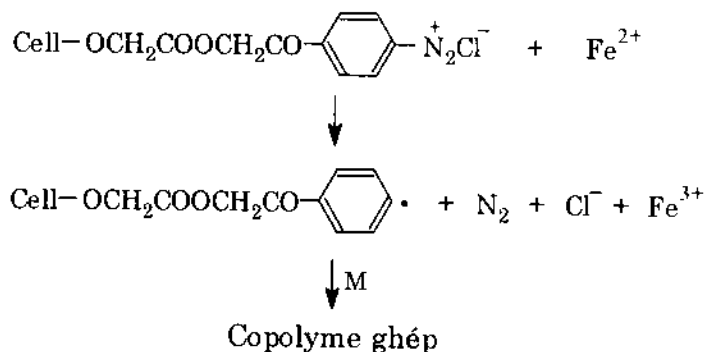
Richards đã tổng hợp dẫn xuất xenluloza như cacboxymetyl-xenluloza chứa nhóm *p*-aminophenyl axyl. Dẫn xuất này sau đó chuyển thành dạng muối diazo. Muối diazo có thể tạo gốc tự do khởi mào phản ứng ghép, dưới tác dụng của nhiệt hoặc tia tử ngoại.

Phản ứng diễn ra theo sơ đồ 4.27.



Sơ đồ 4.27. Tạo gốc khởi đầu phản ứng ghép từ muối diazo.

Gốc tự do cũng hình thành từ muối diazo khi cho muối này tác dụng với sắt amoni sulfat (sơ đồ 4.28).



Sơ đồ 4.28. Gốc tự do tạo thành từ muối diazo nhờ phản ứng oxy hoá - khử.

Ưu điểm của phương pháp dùng muối sắt phối hợp với muối diazo là không tạo ra homopolyme.

Việc nghiên cứu hiệu quả ghép và độ dài mạch ghép... cũng thuận lợi hơn khi sử dụng cacboxymetylxenluloza làm chất nền cho quá trình ghép.

Lúc này, ta chỉ cần thủy phân copolyme trong điều kiện nhẹ nhàng để làm đứt liên kết este là thu được các nhánh ghép.

Phương pháp này có thể sử dụng làm phương tiện nghiên cứu về copolyme ghép.

** Đồng trùng hợp dựa trên nhóm thế chứa liên kết không no:*

Xenluloza có khả năng tác dụng với một số dẫn xuất của vinyl, allyl tạo ra ete hoặc este chứa nối đôi (thậm chí có thể tác dụng với dẫn xuất chứa nối ba để tạo ra nguyên liệu chứa nhóm thế có nối ba). Các dẫn xuất thường gặp là allylxenluloza, xenluloza metylmetacrylat, xenluloza crotonat, xenluloza maleat...

Nhờ chứa liên kết không no $C=C$ nên các dẫn xuất này có thể đồng trùng hợp trực tiếp với hợp chất vinyl theo cơ chế gốc.

Nếu phân tử dẫn xuất xenluloza chứa nhiều nhóm mang nối đôi, quá trình trùng hợp và tạo mạng sẽ diễn ra giữa các đại phân tử xenluloza. Quá trình này khá giống với phản ứng tạo mạng polyeste không no.

Khi mức độ thế của dẫn xuất xenluloza thấp (tức là mỗi phân tử dẫn xuất chỉ chứa một số ít nhóm có nối đôi), hoặc đạt được mức tương quan hợp lý giữa hoạt tính của nối đôi trong dẫn xuất xenluloza với hoạt tính của monome, ta có thể thu được copolyme ghép không có liên kết ngang.

** Phương pháp tạo gốc tự do nhờ tia năng lượng cao:*

Phương pháp dùng tia tử ngoại và tia năng lượng cao đã được sử dụng để khởi đầu phản ứng đồng trùng hợp ghép lên xenluloza và các dẫn xuất của xenluloza.

Phương pháp tia năng lượng cao được nghiên cứu khá kỹ và nhờ đó ta có thể hiểu sâu hơn về quá trình đồng trùng hợp ghép.

Về nguyên tắc, các gốc tự do sinh ra nhờ chiếu tia năng lượng cao, khi có mặt monome, sẽ phản ứng với monome tạo ra copolyme ghép.

Tuy vậy, nếu không sử dụng dung môi thích hợp để gây trương xenluloza, hiệu quả ghép thường rất thấp.

Quá trình chiếu xạ có thể thực hiện trước hoặc đồng thời với phản ứng ghép.

• *Phương pháp chiếu xạ trước:*

Đầu tiên, vật liệu xenluloza được chiếu xạ, thường là văng mặt không khí, sau đó, cho vật liệu đã chiếu xạ tiếp xúc với monome và chất gây trương.

Quá trình ghép có thể thực hiện trong pha lỏng hoặc pha hơi.

Lựa chọn được chất gây trương thích hợp là điều kiện quan trọng bảo đảm thành công trong quá trình đồng trùng hợp ghép.

Nói chung, quá trình chiếu xạ thường thực hiện ở điều kiện khô, nhằm tạo số lượng cực đại các gốc tự do, sau đó, cho tiếp xúc với hỗn hợp monome và chất gây trương.

Khi đồng trùng hợp trong pha hơi, chất gây trương cũng ở dạng hơi, ví dụ, hơi nước.

Như đã biết từ 3.2.2, hơi nước là chất gây trương tốt đối với xenluloza.

Phương pháp này đã được nghiên cứu kỹ đối với vật liệu xenluloza khác nhau như bông, xơ viscoza, xơ axetat xenluloza.

Một số chất hữu cơ, khi ở dạng hơi cùng với hơi nước, có thể tăng cường hiệu quả quá trình ghép, ví dụ, metanol hoặc axit axetic.

Trong pha lỏng, các chất này cũng gây hiệu quả tương tự.

Nói chung, các hệ monome - chất gây trương đều có tác dụng tốt cho cả trường hợp chiếu xạ trước và chiếu xạ đồng thời.

Phương pháp chiếu xạ trước tạo gốc trực tiếp nên xuất hiện rất ít homopolyme. Song nhược điểm của phương pháp này là xenluloza bị phân huỷ mạnh hơn, do trực tiếp tiếp xúc với tia xạ, không có monome bảo vệ.

Phương pháp chiếu xạ trước cũng có thể thực hiện trong môi trường không khí; peroxit và các gốc tự do hình thành sẽ khởi đầu cho phản ứng ghép.

Phương pháp chiếu xạ trước rất hấp dẫn về phương diện kinh tế nên được áp dụng rộng rãi trong sản xuất.

• *Phương pháp chiếu xạ đồng thời:*

Trong phương pháp này, vật liệu xenluloza và monome được chiếu xạ đồng thời.

Xenluloza hoà tan trong dung môi hoặc ở trạng thái trương trong chất hữu cơ nào đó.

Monome có thể dùng ở dạng hơi hoặc dạng lỏng.

Phương pháp được áp dụng nhiều nhất là cho xenluloza trương trong monome lỏng hoặc trong dung dịch monome.

Như đã biết, khi chiếu xạ đồng thời, monome và dung môi có thể tạo ra gốc tự do, khởi đầu phản ứng hình thành homopolyme.

Qua thực nghiệm, các tác giả nhận thấy mức độ trương của xenluloza có ảnh hưởng rất lớn tới hiệu quả ghép và độ dài mạch ghép (sẽ thảo luận thêm ở 4.2.2.3).

b. Đồng trùng hợp theo cơ chế ion

Phương pháp đồng trùng hợp cơ chế ion ít được nghiên cứu hơn so với đồng trùng hợp gốc.

Bản chất phân cực mạnh của xenluloza và sự cần thiết tiến hành phản ứng trong môi trường nước đã hạn chế việc sử dụng phương pháp đồng trùng hợp cơ chế ion.

Một số công trình nghiên cứu đã đạt kết quả về đồng trùng hợp cơ chế ion với các monome như acrylonitril, metacrylonitril và este của

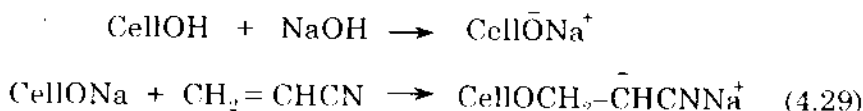
axit metacrylic.

Dung môi thường dùng là amoniac lỏng, tetrahydrofuran, dimetylformamit, dimetylsulfoxit.

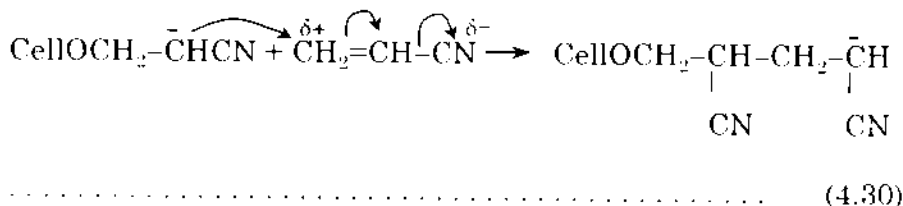
Chất nền có thể là bột xenluloza hoặc sợi nhân tạo.

Phản ứng xảy ra theo các sơ đồ sau:

- Khởi đầu:

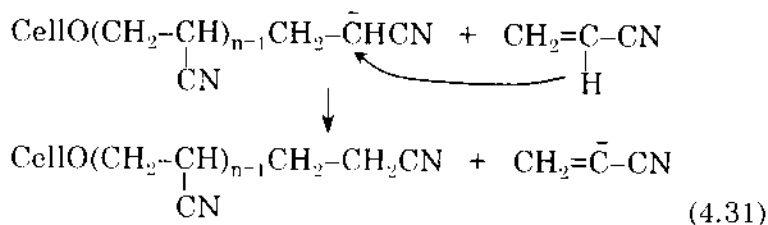


- Quá trình phát triển mạch:

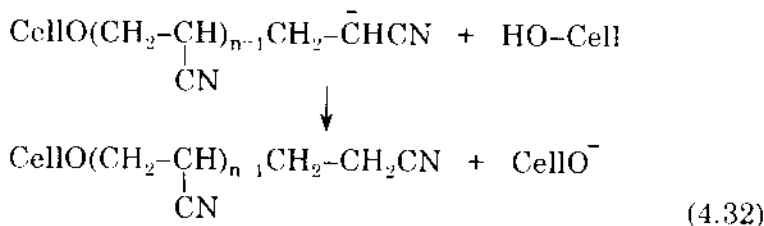


- Quá trình dứt mạch:

– Do chuyển mạch qua monome:

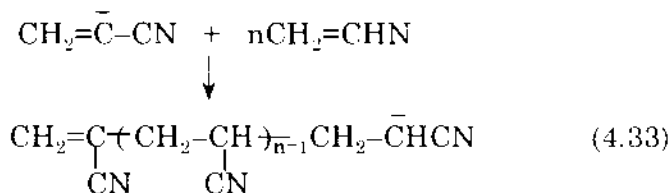


– Dứt mạch do chuyển mạch tới OH của xenluloza:

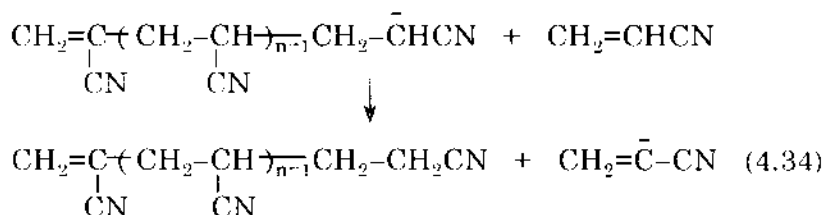


Gốc Cello^- vừa hình thành do phản ứng chuyển mạch lại bắt đầu phản ứng để tạo ra copolyme ghép mới.

Ion monome hoạt tính cao dạng $\text{CH}_2=\bar{\text{C}}-\text{CN}$ có thể khởi đầu phản ứng trùng hợp tạo homopolyme:



Phản ứng đứt mạch đối với ion homopolyme xảy ra như sau:



Lượng homopolyme tạo ra khá lớn. Phản ứng đồng trùng hợp ghép chỉ đạt hiệu quả ghép 22%.

Mạch nhánh ghép là polyacrylonitril có khối lượng phân tử không lớn lắm (15.000).

Mức độ thế, tức là số lượng mạch nhánh trên một phân tử xenluloza khá cao.

4.2.2.2. Tạo nhánh ghép theo phương pháp trùng ngưng và cộng hợp mở vòng

Phương pháp này ít được nghiên cứu hơn so với phương pháp đồng trùng hợp vinyl. Đặc điểm của phương pháp này là:

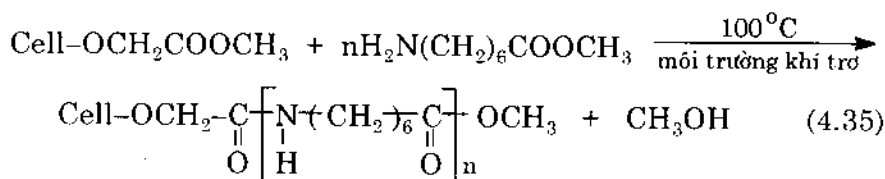
- 1) sử dụng nhóm hoạt tính trên xenluloza để khởi đầu quá trình trùng ngưng hoặc cộng hợp mở vòng;
- 2) đính một polyme đã hình thành vào nhóm chức của xenluloza.

a. Xenluloza chứa nhóm chức thích hợp khởi đầu phản ứng trùng ngưng các monome

Ví dụ cho trường hợp này là copolyme ghép xenluloza - polyamit, trong đó mạch polyamit tạo thành từ monome ω -aminoenatat metyl.

Để phản ứng với ω -aminoenatat metyl thuận lợi, một phần nhóm OH của xenluloza được chuyển thành nhóm este, ví dụ, este metyl-cacboxymetylxenluloza.

Este metylcacboxymetylxenluloza phản ứng với este metyl ω -aminoenatat, tạo thành copolyme ghép theo sơ đồ 4.35.



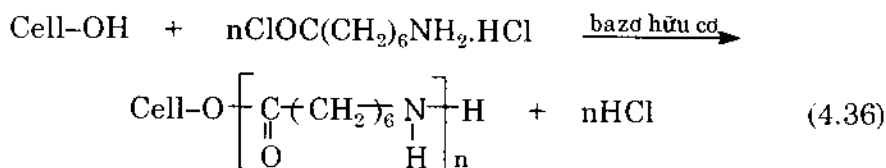
Metanol tạo thành dễ dàng tách khỏi khối phản ứng (do nhiệt độ sôi thấp hơn nhiều so với nhiệt độ phản ứng) và cân bằng chuyển dịch sang phải, thuận lợi cho quá trình tạo copolyme ghép.

Bên cạnh phản ứng trùng ngưng ghép như đã mô tả ở sơ đồ 4.35, este ω -aminoenatat cũng dễ dàng tham gia phản ứng trùng ngưng riêng rẽ, tạo thành homopolyme, gây tổn thất monome.

Do phản ứng ghép xảy ra trong điều kiện cạnh tranh, độ trùng hợp của mạch ghép chỉ đạt $\text{DP} = 4 \div 6$.

Copolyme ghép xenluloza-polyamit cũng hình thành khi xenluloza tác dụng với hydroclorua cloanhydrit của axit ω -amino-enantic, có mặt bazơ hữu cơ.

Phản ứng xảy ra theo sơ đồ 4.36.



Khi có mặt bazơ hữu cơ mà độ bazơ cao hơn so với aminoaxit (đặc biệt là trietylamin), trong hỗn hợp phản ứng có cân bằng giữa hydroclorua cloanhydrit của aminoenantic và cloanhydrit của aminoenantic tự do.

Sự có mặt của nhóm amino tự do bảo đảm cho phản ứng ghép diễn ra, nhưng đồng thời cũng xảy ra phản ứng trùng ngưng riêng rẽ.

Vì vậy, độ trùng hợp của mạch nhánh ghép chỉ đạt $DP = 10 + 15$.

Quá trình đa tụ ghép xenluloza-polyamit cũng có thể thực hiện trên bề mặt phân chia pha.

Một pha là dung dịch nước của xenluloza xanthat, với DS thấp.

Pha kia là hydroclorua cloanhydrit ω -aminoenantic trong metylenclorua (không tan trong nước).

Khi dư hydroclorua cloanhydrit ω -aminoenantic, copolyme xenluloza-xantogenat-polyamit tạo thành trên bề mặt phân chia pha.

Kết tủa từ bề mặt phân chia pha được đưa ra khỏi vùng phản ứng và xử lý bằng dung dịch H_2SO_4 loãng để phân huỷ nhóm dithiocacbonat. Sản phẩm cuối là copolyme xenluloza-polyamit.

Phương pháp này phức tạp và đắt tiền nên ít được áp dụng trong thực tế.

Một ví dụ khác về đa tụ ghép là copolyme của xenluloza với hợp chất hữu cơ silic.

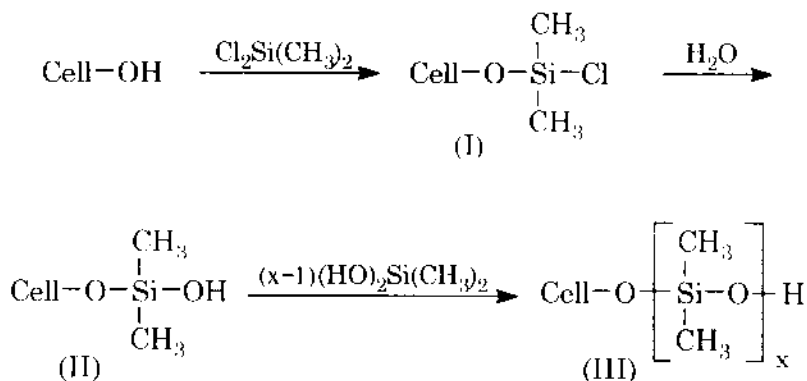
Quá trình phản ứng trải qua một số bước sau:

Cho xenluloza tác dụng với dialkyldiclosilan (chẳng hạn dimetyldiclosilan), có mặt bazơ hữu cơ, phản ứng xảy ra, ta thu được dẫn xuất xenluloza chứa nhóm dimetylclosilyl (I).

Dạng (I) thuỷ phân tiếp, tạo thành hydroxydimetylsilylxenluloza (II).

Dạng (II) tác dụng với silandiol theo phản ứng trùng ngưng, tạo thành copolyme xenluloza, với mạch nhánh ghép là hữu cơ silic (III).

Các bước phản ứng được thể hiện ở sơ đồ 4.37.



Sơ đồ 4.37. Phản ứng trùng ngưng tạo ra copolyme ghép chứa nhánh hữu cơ silic.

Cũng tương tự như phản ứng tạo ra copolyme ghép xenluloza-polyamit, trong quá trình trùng ngưng tạo nhánh hữu cơ silic này, homo-polyme xuất hiện khá nhiều (có thể tiêu hao 60% monome cho quá trình này). Hơn nữa, phương pháp này cần nhiều dung môi hữu cơ (pyridin), do đó hiệu quả kinh tế không cao, ít được áp dụng.

b) Trùng ngưng xenluloza với polyme hoặc oligome chứa nhóm chức có khả năng phản ứng

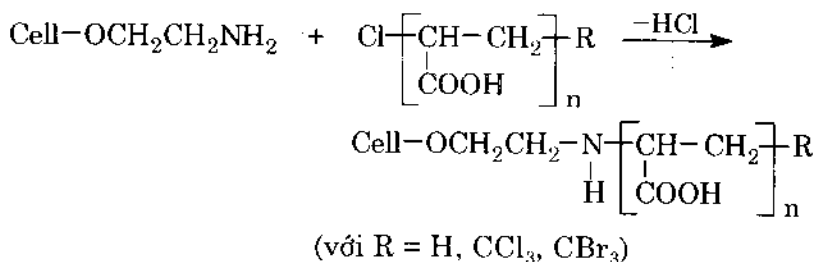
Để xenluloza tác dụng với polyme (hoặc oligome), các cấu tử phản ứng này phải có các nhóm chức tác dụng được với nhau.

Nếu trong xenluloza chưa có nhóm chức thích hợp, ta cần đưa nhóm chức mới vào xenluloza, đáp ứng yêu cầu về khả năng phản ứng.

Polyme hoặc oligome, với tư cách là nhánh ghép tương lai, phải có các nhóm chức ở đầu hoặc cuối mạch phân tử có thể tác dụng với nhóm chức có sẵn hoặc mới đưa vào đại phân tử xenluloza.

- Trùng ngưng xenluloza với oligome:

Oligome của axit acrylic, với $DP = 13 \div 15$, được tạo thành theo phương pháp telome hoá, chứa nguyên tử clo linh động ở đầu hoặc cuối mạch, tác dụng với alcalixenluloza hoặc β -aminoethylxenluloza theo sơ đồ 4.38:



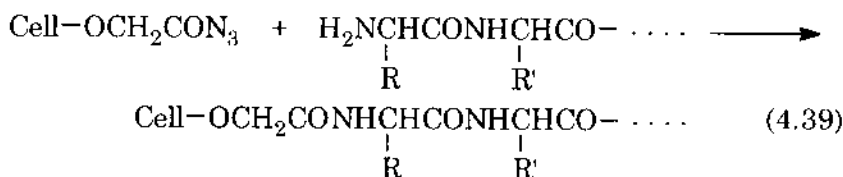
Sơ đồ 4.38. Phản ứng trùng ngưng dẫn xuất xenluloza với oligome acrylic.

Quá trình diễn ra chậm và có khoảng 20% oligome dính vào các mạch xenluloza. Phản ứng chậm có thể do điều kiện dị thể, oligome có kích thước tương đối lớn, khó khuếch tán vào lòng xơ sợi xenluloza.

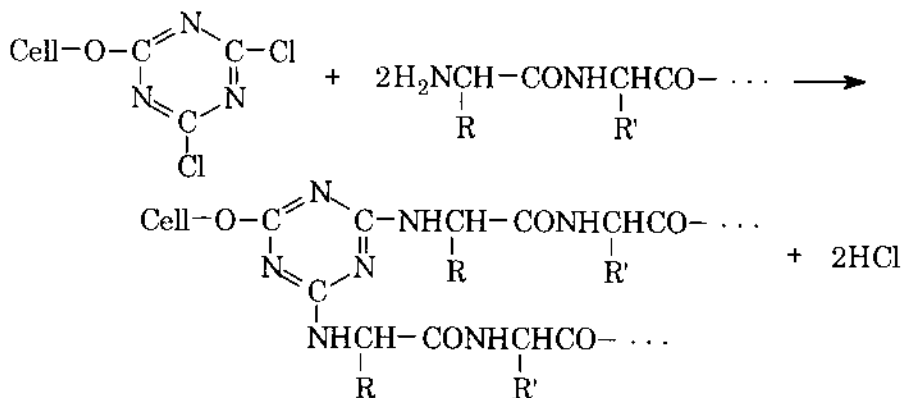
• Trùng ngưng xenluloza với polyme:

Copolymer ghép cũng hình thành khi cho dẫn xuất xenluloza tác dụng với polyme chứa nhóm chức thích hợp.

Khi cho azit của cacboxymetylxenluloza (DS thấp) tác dụng với protein, copolymer ghép tạo thành theo sơ đồ 4.39:



Copolymer ghép của xenluloza chứa nhánh protein cũng thu được khi cho protein tác dụng với dẫn xuất clo ở sơ đồ 4.40.



Sơ đồ 4.40. Phản ứng trùng ngưng dẫn xuất xenluloza chứa clo với protein.

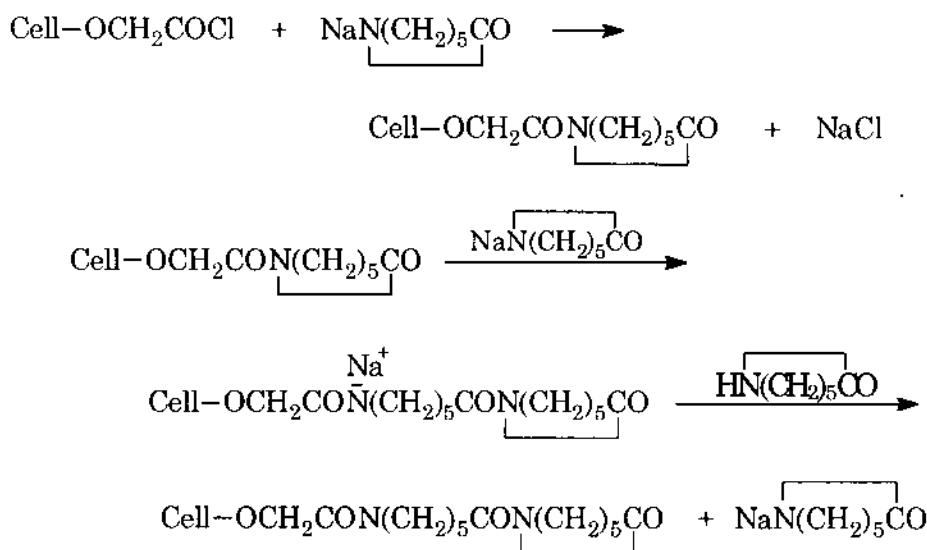
Protein sau khi kết hợp với dẫn xuất của xenluloza vẫn giữ nguyên hoạt tính xúc tác sinh học.

Theo phương pháp này, hoặc các phương pháp tương tự, ta có thể cố định enzym vào chất mang xenluloza, chuyển enzym thành dạng không tan trong nước.

Copolymer ghép của xenluloza cũng thu được theo phương pháp cộng hợp mở vòng.

Etylenoxit, etylenimin hoặc etylensulfua và propylensulfua tác dụng với xenluloza tạo thành copolymer ghép, song nhìn chung các mạch ghép đều có DP thấp.

Mạch nhánh polyamit cũng có thể tạo ra theo phản ứng mở vòng khi cho cloanhydrit của CMC tác dụng với caprolactam. Cloanhydrit (clorua axit) được chuẩn bị bằng cách cho CMC phản ứng với thionylclorua. Phản ứng ghép diễn ra ở 100°C, trong vài giờ, với sự có mặt của natri-caprolactam theo sơ đồ 4.41.



Sơ đồ 4.41. Trùng ngưng ghép dựa trên phản ứng cộng hợp mở vòng caprolactam.

Mạch nhánh tiếp tục phát triển theo cách đã mô tả ở trên.

Độ trùng hợp trung bình của mạch nhánh $DP = 6$.

Ưu điểm của phương pháp này là hiệu quả ghép cao. Tuy nhiên, quá trình công nghệ phức tạp nên phương pháp này cũng ít được ứng dụng.

4.2.2.3. Đặc trưng của copolyme ghép

Xét về một số phương diện, việc nghiên cứu copolyme ghép của xenluloza thuận lợi hơn so với nhiều hệ copolyme khác, vì khả năng hoà tan của copolyme xenluloza và của homopolyme thường khác nhau.

Hơn nữa, mạch chính xenluloza có đặc trưng glycozit, dễ phân huỷ nhờ thuỷ phân trong môi trường axit.

Do đó, ta có thể tách riêng phần mạch ghép để nghiên cứu tính chất của chúng.

Nhiều công trình nghiên cứu trên lĩnh vực này đã được tiến hành để làm sáng tỏ đặc trưng của đồng trùng hợp ghép lên xenluloza và dẫn xuất.

- **Hiệu quả ghép (hiệu suất ghép)**

Để đánh giá hiệu quả ghép, ta cần xác định phần polyme ghép tăng thêm so với chất nền ban đầu.

Để có kết quả tin cậy, cần tìm được phương pháp tách triệt để phần homopolyme (tạo thành do trùng hợp riêng rẽ monome) khỏi sản phẩm copolyme ghép.

Thông thường, dù phản ứng trong điều kiện đồng thể hoặc dị thể, sản phẩm đều chứa một phần homopolyme. Phần này được coi là tạp chất, cần tách ra khỏi copolyme.

Sau khi ghép acrylamit vào xenluloza ở dạng màng theo phương pháp dùng tia tử ngoại, sản phẩm cuối được hoà tan trong phức đồng - amoniac.

Khi axit hoá, ta thu được kết tủa gồm phần xenluloza chưa phản ứng và phần copolyme xenluloza - polyacrylamit, trong khi đó, polyacrylamit (homopolyme) vẫn ở trạng thái hoà tan trong nước.

Để tìm hiểu sâu hơn về quá trình ghép, ta cần tách riêng phần xenluloza không tham gia phản ứng ghép.

Tuy nhiên, việc tách riêng phần xenluloza đã phản ứng khỏi phần không tham gia phản ứng là việc rất khó. Do đó, nhiều công trình nghiên cứu đều chấp nhận kết quả phân tích khối lượng theo kiểu trên để đánh giá hiệu quả ghép chung cho cả quá trình đồng trùng hợp.

Nhìn chung, hiệu quả ghép phụ thuộc nhiều yếu tố, trong đó có bản chất monome, phương pháp đồng trùng hợp, phương pháp khơi mào, điều kiện phản ứng...

- Khối lượng phân tử của nhánh ghép

Để xác định khối lượng phân tử mạch ghép, ta cần tách riêng phần mạch ghép ra khỏi phần xenluloza.

Dựa vào sự khác biệt về tính chất thủy phân giữa xenluloza và polyme của nhánh ghép, sau khi xử lý mẫu copolyme trong môi trường axit, ta thu được phần mạch nhánh ở dạng kết tủa.

Song, như đã nói ở trên, đa số các mẫu copolyme ghép đều chứa một lượng homopolyme nào đó, sản phẩm của quá trình trùng hợp riêng rẽ. Phần homopolyme này nhiều khi khó trích ly khỏi copolyme.

Nếu tính chất hoá học và vật lý tại mọi điểm trong hệ phản ứng đều như nhau, theo quan điểm động học, ta có thể giả thiết rằng homopolyme có cùng khối lượng với phần nhánh của copolyme.

Tuy vậy, trong trường hợp đó, kết quả xác định khối lượng phân tử vẫn bị sai lệch ít nhiều.

Các phương pháp trích ly có xu hướng hoà tan các phần phân tử thấp dễ hơn so với phần phân tử lượng lớn (xem 3.3.2). Như vậy, phần homopolyme không thể trích ly để tách khỏi copolyme thường có khối

lượng phân tử cao hơn, điều này gây ảnh hưởng tới kết quả thực nghiệm.

Mặc dù phương pháp trích ly còn có nhược điểm, nhưng giá trị lớn bất thường của khối lượng phân tử trong một số điều kiện phản ứng không thể coi là sai số của phép trích ly.

Đó là kết quả của hiệu ứng gel. Điều này chỉ xảy ra đối với quá trình ghép trong hệ dị thể.

Khi nguyên liệu nền là xơ sợi hoặc màng ở trạng thái trương, các mạch nhánh ghép có thể đạt khối lượng phân tử cỡ vài triệu.

Ngược lại, khi phản ứng ghép xảy ra trong dung dịch, khối lượng phân tử của mạch ghép chỉ tương đương giá trị thường gặp đối với các hệ cao phân tử.

Khối lượng phân tử rất lớn của mạch ghép trong hệ phản ứng dị thể là nguyên nhân dẫn tới hiệu quả ghép cao.

Ta xét quá trình đồng trùng hợp ghép styren lên màng xenluloza axetat thứ cấp để nhận rõ vai trò của hiệu ứng gel.

Mức độ trương của màng được điều chỉnh bằng cách thay đổi lượng pyridin so với monome.

Thực nghiệm đã chỉ ra rằng, khi tỷ lệ dung môi / monome tăng, hiệu quả ghép và khối lượng phân tử tăng dần tới cực đại, sau đó giảm xuống mức bình thường như quá trình đồng trùng hợp trong dung dịch.

Trong styren nguyên chất, màng xenluloza diaxetat chỉ trương rất ít, hầu như không có phản ứng ghép xảy ra, do monome không tiếp cận với các gốc tự do hình thành trong quá trình chiếu tia xạ qua màng.

Khi hàm lượng dung môi tăng, màng ở trạng thái trương, sự khuếch tán của monome vào màng diễn ra thuận lợi, quá trình trùng hợp ghép xảy ra.

Ở một mức độ trương nhất định, hiệu ứng gel xảy ra, hiệu quả ghép và khối lượng phân tử của các nhánh ghép tăng lên đáng kể.

Tiếp đó, khi màng bị trương quá mức, hiệu ứng gel không còn tác dụng, hiệu quả ghép và khối lượng phân tử mạch nhánh lại giảm.

4.2.2.4. Tính chất và ứng dụng copolyme ghép

Gần đây, phương pháp đồng trùng hợp ghép được sử dụng nhiều trong công nghệ cao phân tử để tạo ra vật liệu mới, với nhiều tính chất quý. Phương pháp đồng trùng hợp cũng được áp dụng để biến đổi bề mặt vật liệu cao phân tử vốn có, đem lại nhiều tính chất mới.

Trong phần này, ta xem xét vấn đề trong phạm vi hẹp hơn, đó là ứng dụng copolyme ghép của xenluloza.

Tính chất vật liệu xenluloza thay đổi đáng kể sau khi đồng trùng hợp ghép. Vật liệu trên cơ sở xenluloza thường là bông, bột xenluloza, gỗ, giấy, vải sợi từ xenluloza hoàn nguyên, các dẫn xuất của xenluloza ở dạng màng, xơ sợi...

Đã có nhiều công trình nghiên cứu, tuy chưa thật hoàn thiện nhưng đã góp phần nâng cao tính năng sử dụng của vật liệu xenluloza biến tính theo con đường đồng trùng hợp ghép.

Các tính chất cần quan tâm là: độ bền kéo đứt, khả năng chống chịu tác động của vi sinh vật, khả năng chịu ma sát, chịu axit, khả năng bắt thuốc nhuộm, độ bền của tờ giấy ướt hoặc khô, khả năng tương hợp với polyme khác, khả năng trao đổi ion hoặc khả năng làm chất mang cố định enzym...

Trong phần lớn các trường hợp, sản phẩm thu được sau quá trình ghép thường bao gồm hai phần:

Copolyme ghép (mạch đại phân tử gồm xenluloza và các nhánh ghép tạo thành từ các monome khác), và homopolyme, kết quả của quá trình trùng hợp riêng rẽ.

Tuỳ theo mục đích, ta có thể sử dụng cả hai phần hoặc trích ly tách bỏ phần homopolyme, sau khi cân nhắc ảnh hưởng của homopolyme đến tính chất vật liệu.

** Đồng trùng hợp ghép lên sợi xenluloza:*

Saunders và Sovish đã nghiên cứu tỉ mỉ ảnh hưởng của quá trình đồng trùng hợp ghép acrylonitril lên xenluloza bông.

Các tác giả nhận thấy có sự thay đổi về tính chất cơ lý - hóa - sinh của vật liệu bông.

Quá trình ghép được thực hiện bằng phương pháp chiếu tia năng lượng cao lên hỗn hợp gồm xơ bông phân tán trong dung dịch nước của acrylonitril. Bông biến tính bằng polyacrylonitril có một số tính chất quý: tăng khả năng chịu tác dụng của nấm mốc, tăng khả năng chịu cọ xát.

Tuy nhiên, khả năng chịu cọ xát chỉ tăng đáng kể khi hàm lượng ghép cao (ghép 16,8% AN, độ bền cọ xát tăng gấp đôi).

Khả năng hút ẩm của polyme cũng thay đổi đáng kể.

Kesting và Stannett nhận thấy khả năng hút ẩm của vật liệu đồng trùng hợp xenluloza - polystyren giảm đi khi tăng hàm lượng polystyren trong copolyme.

Tuy nhiên, nếu tính toán dựa vào xenluloza tinh khiết thì thực tế khả năng hút ẩm lại tăng lên chút ít theo mức độ đồng trùng hợp (trên cơ sở cho rằng polystyren không hút ẩm).

Kết quả tính toán này dẫn tới giả thuyết cho rằng chính quá trình ghép đã phá vỡ một phần trật tự cấu tạo ban đầu của xenluloza, làm cho thể tích vùng vô định hình tăng lên, làm tăng khả năng hút ẩm.

Kết luận tương tự cũng được Yoshitake rút ra khi nghiên cứu quá trình đồng trùng hợp ghép metylacrylat lên xenluloza hoàn nguyên.

Đương nhiên, việc biến tính xenluloza để tạo ra loại sản phẩm có khả năng hút ẩm giảm hay tăng là tùy thuộc mục đích sử dụng để lựa chọn loại monome kỵ nước hay ưa nước.

So với xenluloza nguyên gốc, sợi copolyme ghép mở rộng thêm về khả năng nhuộm màu.

Sauders và Sovish đã so sánh mẫu gồm hỗn hợp xenluloza bông và polyacrylonitril với mẫu copolyme ghép thực sự, chứa 10% polyacrylonitril.

Các tác giả nhận thấy, đối với trường hợp mẫu copolyme, màu sắc thuốc nhuộm đồng đều hơn so với mẫu hỗn hợp.

Kết quả thực nghiệm trên chứng tỏ quá trình ghép xảy ra đều khắp trong toàn khối xơ sợi.

Một số tính chất của copolyme ghép xenluloza - polyacrylonitril tương tự như xyanoetyl xenluloza (xem 6.2.3).

Bằng phương pháp đồng trùng hợp ghép, ta có thể tăng khả năng tương hợp của chất liệu xenluloza với các vật liệu polyme khác.

Như đã biết, sợi cord được dùng làm vải màn (vải bố) trong lớp ô tô, xe máy, xe đạp.

Do tính chất phân cực của xenluloza và cao su (cả tự nhiên, cả tổng hợp) có khác biệt lớn, các loại vật liệu này không tương hợp với nhau, độ bám dính của cao su vào vải màn kém, dễ bị bong.

Để tăng độ bám dính của cao su lên vải màn, ta cần tiến hành đồng trùng hợp ghép lên sợi cord các mạch nhánh từ các loại monome ít phân cực hoặc không phân cực như styren.

Nhờ đồng trùng hợp ghép, sợi xenluloza - polystyren đáp ứng được yêu cầu về tương hợp.

Nói chung, có nhiều phương pháp để giải quyết vấn đề tương hợp. Theo phương án đồng trùng hợp, ta có thể thu được một hoặc cả hai loại copolyme tương hợp đi từ hai polyme không tương hợp nhau.

Phương pháp này thường được áp dụng trong sản xuất vật liệu tổ hợp.

** Đồng trùng hợp ghép lên xơ xenluloza và giấy:*

Khi đồng trùng hợp ghép monome vinyl lên xenluloza, giấy thu được có độ bền kéo đứt và độ chịu bực cao hơn, cả ở trạng thái ẩm và

trạng thái khô. Độ chống chịu tác dụng phá hoại của vi sinh vật cũng tăng lên đáng kể.

Etylacrylat, acrylonitril và acrylamit được đồng trùng hợp ghép lên xenluloza nhờ phương pháp chiếu tia xạ tạo gốc tự do. Kết quả là độ bền kéo và độ chịu lực tăng lên đáng kể.

Theo các tác giả, có thể các mạch ghép hình thành trong quá trình đồng trùng hợp đóng vai trò như các liên kết ngang giữa các mạch phân tử xenluloza.

Quá trình đồng trùng hợp ghép một số loại monome vinyl lên bột giấy và xơ sợi cũng đã được chúng tôi tiến hành nghiên cứu tại Khoa Hoá, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội và công bố trên tạp chí Hoá học 1986-1987.

** Tạo vật liệu composit gỗ - chất dẻo:*

Đồng trùng hợp ghép để tạo ra vật liệu composit từ gỗ là đề tài hấp dẫn về ứng dụng quá trình đồng trùng hợp ghép.

Phản ứng đồng trùng hợp ghép lên gỗ đã được nghiên cứu rộng khắp ở nhiều nước, trong đó có cả các quốc gia Đông Nam Á.

Quá trình bao gồm các bước sau:

- Nguyên liệu gỗ trong thiết bị được hút chân không (~ 20 mmHg) trong 30 phút.
- Thổi nitơ qua thiết bị trong 5 phút.
- Hút chân không (20 mmHg) trong 30 phút.
- Đưa hệ monome (hoặc monome - dung môi) (đã đuổi hết không khí từ trước) vào thiết bị tắm trong 15 phút.
- Tạo áp lực dư vài atmosphe trong $2 \div 4$ h để gỗ được tắm đều.
- Chiếu tia phóng xạ ^{60}Co vào hệ với liều lượng thấp ($\sim 0,01$ Mrad/h tới liều lượng tổng là 1 Mrad).

Liều lượng phóng xạ phải đủ thấp để ngăn ngừa phản ứng tự xúc tác toả nhiệt mạnh, làm tăng nhiệt độ (tới 200°C), vì ở điều kiện đó, tính chất cơ lý của vật liệu composit bị suy giảm.

Quá trình đồng trùng hợp ghép cũng xảy ra dưới tác dụng của chất khởi đầu, kết hợp sử dụng thêm chất làm chậm nếu cần.

Tính chất sử dụng của gỗ phụ thuộc chủ yếu vào loại gỗ dùng cho phản ứng, một phần phụ thuộc bản chất monome và mức độ ghép.

Các monome thường được sử dụng để tạo vật liệu composit gỗ - chất dẻo là: vinylclorua, acrylonitril, styren, vinylaxetat, metylmetacrylat, butylmetacrylat, axit acrylic, một số hỗn hợp monome, hỗn hợp gồm polyeste không no và monome styren...

Cũng giống như tác dụng của monome vinyl khi ghép lên bông, quá trình ghép một số loại monome này cũng làm thay đổi khả năng hấp phụ ẩm và tăng khả năng chống chịu đối với tác dụng của vi sinh vật.

Ngoài ra, nhiều tính chất quý khác cũng đạt được qua con đường đồng trùng hợp. Đó là độ ổn định về kích thước, độ cứng, độ bền kéo, độ chịu nén, modun đàn hồi, khả năng chịu uốn, khả năng chống mài mòn...

Có một số loại gỗ, sau khi đồng trùng hợp ghép với hỗn hợp polyeste - monome styren, độ cứng có thể tăng lên mười lần ở mức độ ghép 50%.

4.2.3. Tạo mạng liên kết giữa các phân tử xenluloza

Đối với các hợp chất cao phân tử, để đạt được yêu cầu về tính chất cơ lý, hoá của vật liệu, trong nhiều trường hợp, cần tiến hành tạo mạng không gian giữa các đại phân tử.

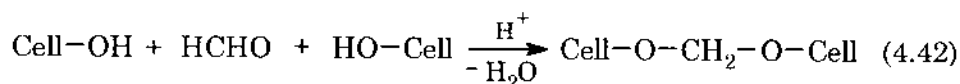
Quá trình tạo mạng được sử dụng đối với xenluloza cũng không ngoài những mục đích trên.

Có thể khâu mạng bằng cách tạo cầu nối nhờ liên kết ete hoặc este. Tuy vậy, liên kết este kém bền hơn, nên thường tạo mạng nhờ liên kết ete.

Trước đây, tác nhân tạo mạng thường dùng là aldehyt.

Từ đầu thế kỷ hai mươi, các nhà công nghệ nhận thấy, khi cho vải xenluloza tác dụng với formaldehyt trong môi trường axit, độ bền ẩm của vải tăng lên. Đó chính là kết quả của quá trình tạo mạng, qua các nhóm hydroxyl của các phân tử xenluloza.

Phản ứng tạo liên kết ete xảy ra theo sơ đồ 4.42:



Tuy vậy, khi tạo mạng bằng formaldehyt, vải xenluloza trở nên kém mềm mại.

Nhược điểm này có thể được khắc phục, khi dùng tác nhân tạo mạng là các aldehyt có mạch cacbon lớn hơn (như aldehyt glutaric) hoặc dialdehyt (như glyoxal).

Tuy vậy, khi dùng tác nhân chứa nhóm aldehyt, mạch xenluloza có thể bị ảnh hưởng ít nhiều.

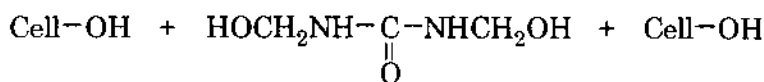
Hiện nay, một trong những tác nhân khâu mạng được sử dụng nhiều là các chế phẩm tiền đa tụ giữa formaldehyt và dẫn xuất amit, gồm ure, triazin, cacbamat.

Ure tác dụng với formaldehyt theo sơ đồ 4.43. Sản phẩm trùng ngưng sơ bộ giữa formaldehyt và ure là N,N-dimetylolure.

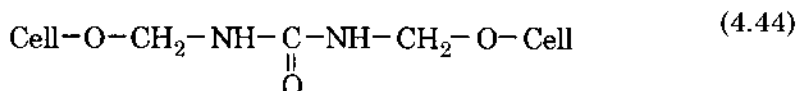
Dung dịch nước của hợp chất này, cùng với chất xúc tác như kẽm nitrat hoặc magie clorua được dùng làm dung dịch tẩm vải.

Sau khi tẩm tác nhân khâu mạng và xúc tác, vải được sấy tới nhiệt độ 160°C trong ba phút.

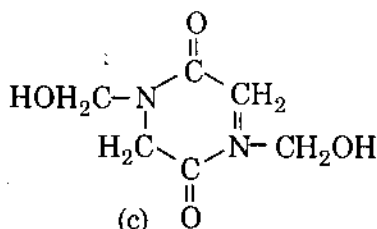
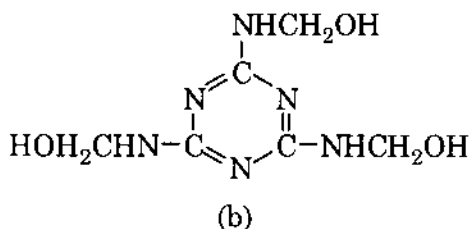
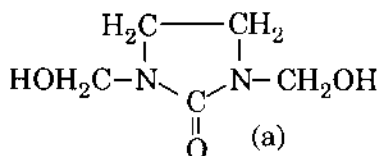
Ở nhiệt độ cao, phản ứng khâu mạng giữa xenluloza và N,N-dimetylolure xảy ra theo sơ đồ 4.44.



↓ xúc tác



Để tạo mạng, các nhà sản xuất cũng có thể dùng metylol đa chức của dẫn xuất amit dạng vòng, như xycloetylenure (a), melamin (b), dioxetopiperazin (c) (sơ đồ 4.45). Quá trình khâu mạng với các hợp chất trên xảy ra ở 140°C, trong 3 ÷ 4 phút.



Sơ đồ 4.45. Chất tạo mạng dạng vòng chứa nhóm metylol.

Tác nhân khâu mạng có thể là dẫn xuất metylol, trong đó nhóm metylol bị metyl hoá, như 3,5-bis-(metoxy metyl)-tetrahydro-1,3,5-oxadiazin-4-on. Khi hợp chất này tác dụng với xenluloza, CH₃OH tách ra và cầu nối giữa các phân tử xenluloza được hình thành theo sơ đồ 4.46.

Ví dụ, khi este hoá xenluloza bằng tác nhân cloanhydrit của axit acrylic hoặc metacrylic, ta thu được dẫn xuất chứa nối đôi.

Nhờ quá trình tạo mạng, vải xenluloza cải thiện độ ổn định về kích thước, độ chống chịu đối với giặt giũ, nâng cao chất lượng in hoa...

Sợi trao đổi ion trên cơ sở CMC (loại có dung tích trao đổi ion lớn) cũng cần khâu mạng để tránh hoà tan trong nước.

Quá trình tạo mạng cũng có ý nghĩa quan trọng khi sử dụng sơn trên cơ sở các dẫn xuất xenluloza.

ESTE CỦA XENLULOZA

5.1. GIỚI THIỆU CHUNG

Cũng như este của rượu phân tử thấp, các este của xenluloza có thể tạo ra khi xenluloza tác dụng với axit vô cơ, axit hữu cơ, anhydrit hoặc cloanhydrit của các axit.

Song trong nhiều trường hợp, để este hoá xenluloza, ta phải dùng các tác nhân có khả năng este hoá mạnh, điều kiện phản ứng khắt khe hơn so với este hoá rượu phân tử thấp.

Dựa vào phản ứng thế H của nhóm hydroxyl hoặc thế cả nhóm OH, este của xenluloza có thể được tổng hợp từ nhiều loại tác nhân khác nhau.

Quá trình este hoá xảy ra khi sử dụng tác nhân axit với sự tham gia hoặc vắng mặt chất pha loãng trơ.

Phương pháp này thường được sử dụng để tổng hợp este của xenluloza với axit vô cơ (sulfat, phosphat, nitrat) và este của xenluloza với axit formic.

Este hoá bằng anhydrit của axit, dưới tác dụng của xúc tác, là phương pháp thường dùng để tổng hợp este của xenluloza và axit cacboxylic, với độ dài mạch cacbon tới C_4 hoặc C_5 . Quá trình này cũng có thể áp dụng để tổng hợp một số este của xenluloza với axit vô cơ.

Este hoá cũng xảy ra khi dùng cloanhydrit của axit, có mặt bazơ hữu cơ làm chất liên kết với HCl tách ra từ phản ứng.

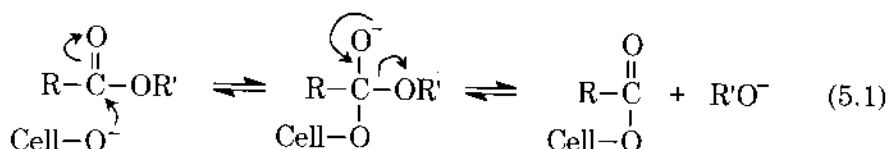
Phương pháp này được áp dụng để tổng hợp este của xenluloza với axit béo mạch dài.

Trong một số trường hợp, tác nhân này cũng được sử dụng để tổng hợp este của xenluloza với axit vô cơ.

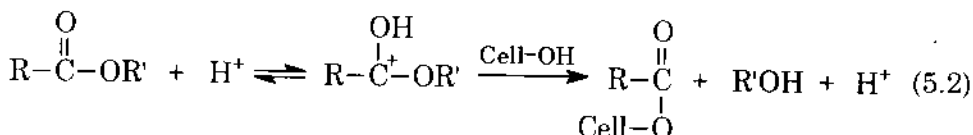
Este của xenluloza cũng hình thành nhờ quá trình chuyển este. Este dùng làm tác nhân để este hoá xenluloza là hợp chất chứa nhóm axyl dự định đưa vào phân tử xenluloza.

Phương pháp dựa trên phản ứng alcol phân este, trong đó xenluloza đóng vai trò của rượu. Phản ứng cũng tương tự như alcol phân các este bằng rượu phân tử thấp. Qua quá trình này, ta có thể tổng hợp các este khó thu được bằng các phương pháp khác như este của axit boric, axit chứa phospho, axit cacboxylic...

Dưới tác dụng của xúc tác bazơ, phản ứng xảy ra theo sơ đồ sau (với dạng alcolat rút gọn):



Khi sử dụng xúc tác axit, phản ứng tiến hành theo sơ đồ sau:



Bản chất của este dùng làm tác nhân este hoá có ảnh hưởng rất lớn đến khả năng phản ứng.

Trong quá trình alcol phân este của axit cacboxylic yếu, chỉ có liên kết axyl-oxy phân huỷ để tạo thành este của xenluloza chứa nhóm axyl.

Khi hằng số phân ly của axit cacboxylic tăng, mức độ thế của este xenluloza thu được cũng tăng lên.

Tuy nhiên, khi tăng độ phân cực của liên kết este quá giới hạn nhất định, cơ chế phản ứng thay đổi. Trong trường hợp này, xảy ra phản ứng phân huỷ cả liên kết axyl-oxy và liên kết alkyl-oxy, sản phẩm phản ứng đồng thời chứa nhóm axyl và nhóm alkyl.

Ví dụ, khi xenluloza alcol phân este của metanol với axit perflobutyric (hằng số phân ly $6,8.10^{-1}$), sản phẩm là ete metyl-xenluloza, chứa một hàm lượng nhỏ nhóm perflobutyryl liên kết este (nghĩa là xảy ra phản ứng ete hoá thay vì este hoá).

Trên đây là các phương pháp tổng hợp truyền thống, dựa trên phản ứng thế H của nhóm hydroxyl trong xenluloza.

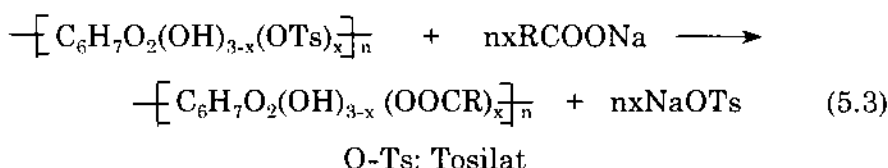
Phương pháp gần đây được áp dụng để tạo ra este xenluloza là thế nucleophyl.

Theo phương pháp này, ta thu được sản phẩm este xenluloza khi cho một loại este xenluloza nào đó (chứa gốc axit dễ bị thay thế) làm nguyên liệu đầu để tác dụng với tác nhân nucleophyl chứa nhóm thế định đưa vào xenluloza (chú ý phân biệt với trường hợp chuyển este đã trình bày ở phần trên).

Gốc axit của este xenluloza ban đầu thường là tosylat (từ axit *p*-toluensulfonic), mesylat (từ axit metansulfonic).

Trong một số trường hợp, este nguyên liệu có thể là xenluloza nitrat, xenluloza sulfat...

Phản ứng tiến hành theo sơ đồ sau:



Ví dụ, phản ứng thế nucleophyl xảy ra khi este nguyên liệu là xenluloza tosylat tác dụng với dung dịch muối của axit cacboxylic (tác

nhân nucleophyl) trong phenol hoặc DMF.

Sau 6 ÷ 12 h phản ứng ở 100 ÷ 105°C, ta thu được este xenluloza chứa gốc axit cacboxylic, thay cho gốc axit *p*-toluensulfonic.

Theo phương pháp trên, ta có thể tổng hợp được este xenluloza stearat, xenluloza oleat, với mức độ thế DS = 1,45 ÷ 1,5.

Công nghệ thế nucleophyl đặc biệt hữu ích đối với một số loại este mà không tổng hợp được theo các giải pháp truyền thống, hoặc thực hiện được nhưng điều kiện quá khắc khe, ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm.

Cũng như nhiều loại dẫn xuất khác của xenluloza, các este xenluloza có thể được tổng hợp theo phương pháp đồng thể hoặc dị thể.

Quá trình là đồng thể khi sản phẩm este hoà tan vào môi trường phản ứng.

Ngược lại, quá trình là dị thể khi cả nguyên liệu và sản phẩm đều ở dạng rắn.

Quá trình dị thể bao hàm cả phương án công nghệ đặc biệt, đó là este hoá trên bề mặt phân chia pha.

Thực hiện phản ứng trên bề mặt phân chia pha là phương pháp khá quen thuộc trong quá trình trùng ngưng tạo ra các hợp chất cao phân tử có nguồn gốc tổng hợp.

Phương pháp này cũng được áp dụng để tổng hợp este của xenluloza.

Hệ phản ứng gồm hai pha lỏng không tan lẫn, mỗi pha chứa một cấu tử phản ứng.

Ở ranh giới phân chia pha, các cấu tử phản ứng tác dụng với nhau, tạo thành sản phẩm este, liên tục đi ra khỏi vùng phản ứng.

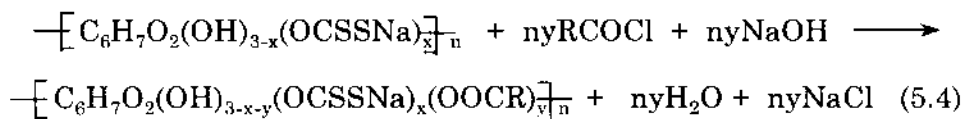
Để quá trình este hoá xenluloza xảy ra trên bề mặt phân chia pha, hệ phản ứng phải gồm hai pha lỏng, ví dụ một pha là nước hoặc dung

dịch kiềm loãng, pha khác là benzen hoặc toluen.

Nguyên liệu đầu là xenluloza xantogenat, với mức độ thế thấp, hoà tan trong dung dịch kiềm loãng.

Tác nhân este hoá là cloanhydrit của axit cacboxylic, hoà tan trong benzen hoặc toluen.

Phản ứng trên bề mặt phân chia pha xảy ra theo sơ đồ 5.4.



Este của xenluloza thu được sau phản ứng chứa cả nhóm chức dithiocacbonat và nhóm chức cacboxylat.

Sau khi cho este hỗn hợp tác dụng với dung dịch axit vô cơ loãng, ở 20°C, nhóm dithiocacbonat bị phân huỷ, ta thu được este của xenluloza với axit cacboxylic.

Theo phương pháp tổng hợp trên bề mặt phân chia pha, ta có thể thu được nhiều loại este của xenluloza, như este chứa nhóm *p*-nitrobenzoat, clocacboxylat, với DS = 1,0 ÷ 1,5.

Tác nhân este hóa dùng trong phương pháp này là cloanhydrit của các axit không bị thủy phân nhanh khi tiếp xúc với nước.

Nếu dùng cloanhydrit axetic làm tác nhân este hoá, ta không thu được sản phẩm, vì cloanhydrit axetic tác dụng với nước nhanh hơn với nhóm hydroxyl của xenluloza.

Ưu điểm nổi bật của phương pháp este hoá trên bề mặt phân chia pha là có thể tiến hành quá trình ở nhiệt độ thấp, thời gian phản ứng ngắn.

Ví dụ, este của xenluloza với axit *p*-nitrobenzoic, với DS = 1,0 ÷ 1,5, hình thành sau 5 ÷ 10 phút phản ứng ở 0°C.

Cùng loại sản phẩm này, nếu tổng hợp theo phương pháp thông thường, ta cần 2 h phản ứng ở 80°C.

Este của xenluloza là loại dẫn xuất xenluloza được nghiên cứu và ứng dụng nhiều trong thực tế.

Este của xenluloza phân thành hai loại, este của axit vô cơ và este của axit hữu cơ.

Các este của axit vô cơ thường gặp là este của xenluloza với axit nitric, axit dithio cacbonic, axit sulfuric, axit phosphoric, axit boric, axit clohydric, axit titaníc...

Trong số các este của axit vô cơ, xenluloza nitrat là dẫn xuất được sản xuất và ứng dụng rộng rãi nhất.

Este của xenluloza với axit dithio cacbonic rất quan trọng, nhưng chỉ được sử dụng làm sản phẩm trung gian.

Este của xenluloza với axit hữu cơ rất phong phú và đa dạng.

Trong số các este của xenluloza với axit hữu cơ, xenluloza axetat được sản xuất và ứng dụng rộng rãi nhất.

Ngoài ra, nhiều loại este khác cũng được sử dụng trong thực tế, như este của xenluloza với axit propionic, butyric, xinnamic, salixylic.

Các este hỗn hợp (thường chứa hai loại nhóm thế), như este chứa axetat và một loại nhóm thế khác cũng là các hợp chất quan trọng trong sản xuất sơn và chất dẻo.

Este xenluloza cũng có loại chứa nitơ như xenluloza dialkyl diamino axetat, xenluloza axetat-N,N-dimetyl amino axetat và xenluloza propionat-3-morpholin butyrat.

Về nguyên liệu xơ, bột xenluloza cho chế biến hóa học cần có chất lượng cao. Điều này dễ nhận thấy khi so sánh yêu cầu về α -xenluloza ở bảng 5.1.

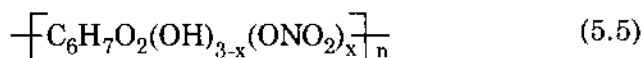
Bảng 5.1. Hàm lượng α -xenluloza trong bột giấy và bột xenluloza cho chế biến hoá học

Loại bột xenluloza	Hàm lượng α -xenluloza, %
Bột giấy đã tẩy trắng	
Bột sulfit	89
Bột sulfat	70 ÷ 82
Bột xenluloza chế biến hoá học	
Bột sulfit:	
cho sợi viscoza	89 ÷ 93
cho sợi axetat	94 ÷ 95
Bột sulfat:	
cho sợi viscoza	93 ÷ 95
	95 ÷ 98
cho sợi kỹ thuật	96 ÷ 98
cho sợi axetat	98

5.2. ESTE CỦA XENLULOZA VỚI AXIT VÔ CƠ

5.2.1. Xenluloza nitrat

Xenluloza nitrat là este của xenluloza với axit nitric. Công thức tổng quát của este này được thể hiện ở sơ đồ sau:



Qua công thức hoá học, ta có thể dễ dàng nhận ra rằng, nhóm nitro $-\text{NO}_2$ không trực tiếp liên kết với nguyên tử cacbon.

Do đó, tên gọi mà trong thực tế hay dùng là nitroxenluloza không phản ánh đúng bản chất liên kết hoá học của nhóm thế.

Thuật ngữ khoa học của este này là xenluloza nitrat.

5.2.1.1. Nitrat hoá xenluloza

Trong hoá học hữu cơ nói chung, hợp chất este có thể tạo thành khi một rượu tác dụng với một axit thích hợp.

Do đó, quá trình phản ứng tạo este từ xenluloza và axit nitric có thể biểu diễn theo sơ đồ sau:



Qua sơ đồ 5.6, ta thấy phản ứng giữa một rượu và một axit là quá trình thuận nghịch.

Nước hình thành trong quá trình este hoá có thể gây ra phản ứng thuỷ phân, phân huỷ nhóm nitrat.

Do đó, khi xenluloza tác dụng với axit nitric có nồng độ nhỏ hơn 63%, không tạo thành sản phẩm nitrat, mà chỉ xảy ra quá trình oxy hoá và thuỷ phân phân huỷ liên kết glycozit.

Xenluloza tác dụng với axit nitric nồng độ 63 ÷ 75% chỉ tạo thành hợp chất phân tử có thành phần $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5.\text{HNO}_3$. Hợp chất phân tử này không bền, dễ bị phân huỷ.

Với nồng độ axit cao hơn 75%, quá trình nitrat hoá mới thực sự xảy ra.

Khi tăng nồng độ axit nitric, mức độ thế cũng tăng dần. Với nồng độ axit nitric 96%, hàm lượng nitơ trong sản phẩm đạt 13%.

Tuy vậy, nhược điểm của phương pháp dùng đơn thuần axit nitric là giá thành cao, do axit nitric đắt tiền và lượng dùng lớn. Ứng với tỷ lệ lỏng /rắn là 30 ÷ 50, lượng axit dùng gấp 10 ÷ 20 lần so với lý thuyết.

Để giảm bớt lượng nguyên liệu axit nitric, ta có thể thực hiện phản ứng trong chất pha loãng.

Chất pha loãng có thể dùng là tetraclocacbon, cloroform, metylenclorua.

Khi thêm metylenclorua vào axit nitric, este xenluloza nitrat thu

được khá ổn định và có mức độ thể cao.

Khi dùng tác nhân nitrat hoá là axit nitric, nước luôn được tạo ra trong quá trình phản ứng, làm cân bằng chuyển dịch ngược lại, giảm mức độ thể.

Để ngăn ngừa khả năng này, ta có thể dùng thêm chất hút nước, như anhydrit axetic, anhydrit phosphoric hoặc axit sulfuric, axit phosphoric.

Nhờ hút nước khá triệt để, mức độ thể có thể đạt cao.

Ví dụ, khi dùng hỗn hợp gồm 50% axit nitric, 25% axit axetic băng, 25% anhydrit axetic, phản ứng ở 15°C, 5 h, sản phẩm xenluloza nitrat có mức độ thể DS gần đạt tới 3.

Kết quả tương tự cũng đạt được với chất hút nước là anhydrit phosphoric.

Tác nhân hút nước khác có hiệu quả cao là axit phosphoric.

Axit này không gây phản ứng thuỷ phân hoặc oxy hoá xenluloza, không tạo este với xenluloza.

Do đó, sản phẩm thu được có mức độ thể cao, khối lượng phân tử lớn, độ ổn định cao.

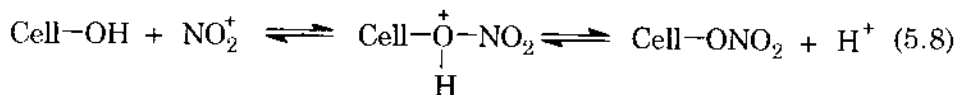
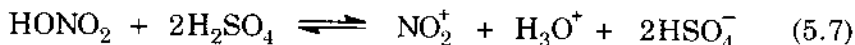
Khi hỗn hợp phản ứng là axit nitric, axit phosphoric và anhydrit phosphoric, phản ứng ở 0°C, độ trùng hợp của xenluloza nitrat tương tự độ trùng hợp của xenluloza ban đầu.

Phản ứng này được dùng trong phòng thí nghiệm để nghiên cứu gián tiếp xenluloza.

Tuy phương pháp hút nước bằng axit phosphoric hoặc anhydrit phosphoric rất hiệu quả, nhưng không kinh tế, nên trong công nghiệp thường dùng chất hút nước là axit sulfuric.

Ngoài tác dụng hút nước tách ra từ phản ứng este hoá, axit sulfuric còn gây trương nở xenluloza và có tác dụng xúc tác cho quá trình tạo tác nhân tấn công là ion NO_2^+ .

Khi dùng xúc tác axit sulfuric, phản ứng nitrat hoá xảy ra theo sơ đồ sau:

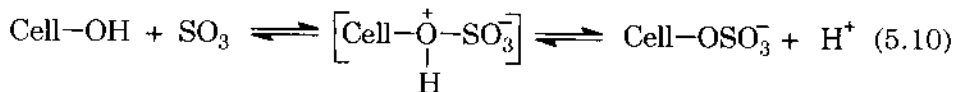
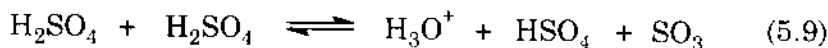


Phản ứng tạo ion nitro là cân bằng axit - bazơ, trong đó axit sulfuric là axit mạnh hơn, đóng vai trò axit, ngược lại, axit nitric là axit yếu hơn, đóng vai trò bazơ.

Ion nitro NO_2^+ có mức độ electrophyl cao, tấn công vào nhóm OH của xenluloza, tạo thành ion oxoni. Ion oxoni không bền, phân huỷ thành xenluloza nitrat và giải phóng proton trả lại môi trường.

Ngoài tác động tích cực đã kể ở trên, axit sulfuric cũng có ảnh hưởng xấu đến quá trình. Đó là khả năng tạo este với xenluloza.

Phản ứng tạo este xenluloza sulfat có thể biểu diễn theo sơ đồ:



Tác nhân tấn công là SO_3 tạo thành từ cân bằng axit - bazơ giữa hai phân tử axit sulfuric. SO_3 là tác nhân có mức độ electrophyl cao, phản ứng với nhóm hydroxyl của xenluloza, tạo thành ion oxoni. Tiếp đó, ion oxoni phân huỷ thành este xenluloza sulfat và giải phóng proton.

Este này không bền, dễ bị phân huỷ trong quá trình bảo quản, tạo thành các chất oxy hoá, dễ gây cháy nổ. Do đó, este này cần được loại bỏ.

Một số thông số công nghệ có ảnh hưởng tới tốc độ este hoá cũng như mức độ thể và chất lượng sản phẩm.

Axit sulfuric đóng vai trò hút nước, chất gây trương và chất xúc tác. Tuy nhiên, lượng dùng quá mức cần thiết sẽ gây ảnh hưởng xấu tới quá

trình nitrat hoá, như giảm tốc độ nitrat hoá, tăng khả năng tạo este xenluloza sulfat, tăng quá trình phân huỷ xenluloza. Do đó, trong công nghiệp, các nhà sản xuất thường dùng tỷ lệ về lượng axit sulfuric : axit nitric < 3 : 1.

Đối với mức độ thể, yếu tố quyết định là hàm lượng nước có trong hỗn hợp vào giai đoạn cuối của phản ứng.

Khi tăng hàm lượng nước, tốc độ thủy phân nhóm este tăng, làm mức độ thể giảm. Hơn nữa, khi tăng hàm lượng nước, quá trình thủy phân đứt mạch cũng như quá trình phân huỷ do oxy hoá tăng lên, làm giảm độ trùng hợp của sản phẩm.

Vai trò của mọi cấu tử đều quan trọng đối với quá trình nitrat hoá xenluloza. Do đó, có thể quan niệm hỗn hợp phản ứng nitrat hoá chính là tổ hợp của axit nitric, axit sulfuric và nước.

Thành phần hỗn hợp tối ưu để đạt mức độ thể DS = 2,7 (13,4% N) thể hiện ở bảng 5.2.

Bảng 5.2. Thành phần hỗn hợp nitrat hoá tối ưu

	HNO ₃	H ₂ SO ₄	H ₂ O
Tỷ lệ mol	1	2	2
% khối lượng	21,36	66,44	12,20

Với hỗn hợp ba cấu tử trên, khi hàm lượng nước thấp hơn 12%, mức độ thể tăng không đáng kể.

Trong điều kiện sản xuất, để đạt sản phẩm có độ trùng hợp cũng như mức độ thể phù hợp với yêu cầu, ta có thể thay đổi thành phần hỗn hợp nitrat hoá trong phạm vi rộng: axit nitric 15 ÷ 100%, axit sulfuric 0 ÷ 80%, nước 0 ÷ 20%.

Tỷ lệ lỏng / rắn cũng là yếu tố cần lưu ý khi nitrat hoá xenluloza.

Để hạn chế sự biến động lớn về nồng độ axit do nước hình thành trong phản ứng, quá trình este hoá thường được tiến hành với tỷ lệ lỏng / rắn (L/R) cao. Nhưng tỷ lệ L/R quá lớn sẽ ảnh hưởng tới năng

suất của thiết bị. Tỷ lệ $L/R = 30 \div 50$ thường được sử dụng trong công nghiệp.

Cũng có trường hợp đặc biệt, trong đó tỷ lệ L/R là $4 \div 5$. Đó là phản ứng nitrat hoá xenluloza ở dạng tinh thể (sản phẩm của quá trình thủy phân chọn lọc, phá huỷ phần vô định hình, để lại phần tinh thể với mật độ cao).

Phần xenluloza tinh thể mật độ cao này hút ít chất lỏng nên tỷ lệ lỏng / rắn có thể giảm thiểu.

Một mạch phân tử xenluloza thường trải qua nhiều vùng tinh thể và nhiều vùng vô định hình, nên khi bị phá huỷ hết vùng vô định hình, khối lượng phân tử xenluloza ở các vùng tinh thể khá đồng đều và đủ thấp, thích hợp cho sản phẩm sơn.

Nhiệt độ phản ứng cũng là thông số có thể sử dụng để điều chỉnh mức độ trùng hợp của xenluloza nitrat. Thông thường, quá trình nitrat hoá được thực hiện ở nhiệt độ $25 \div 30^{\circ}\text{C}$. Khi cần thu xenluloza nitrat độ nhớt thấp, phản ứng có thể tiến hành ở $35 \div 40^{\circ}\text{C}$, thậm chí 50°C . Trong phòng thí nghiệm, khi cần bảo toàn độ trùng hợp ban đầu của xenluloza, ta tiến hành phản ứng ở nhiệt độ thấp, ví dụ ở 0°C .

Như đã đề cập ở trên, khi este hoá tạo xenluloza nitrat, một số phản ứng phụ xảy ra, ít nhiều ảnh hưởng tới chất lượng sản phẩm. Đó là quá trình tạo ra nhóm sulfat xenluloza xen lẫn các nhóm este nitrat, phân huỷ xenluloza do thủy phân và oxy hoá.

Các sản phẩm phụ này làm giảm chất lượng của xenluloza nitrat, khi bảo quản cũng như khi sử dụng. Do đó, cần có quá trình ổn định xenluloza nitrat mà mục đích chủ yếu là loại bỏ các sản phẩm có hại kể trên, cũng như loại bỏ các axit vô cơ còn bị xơ hấp phụ.

Để phân huỷ este xenluloza sulfat, tức là phân huỷ nhóm sulfat liên kết dạng este với xenluloza, ta có thể đun nóng xenluloza nitrat trong dung dịch axit sulfuric nồng độ $0,1 \div 0,2\%$. Để hoà tan phần xenluloza nitrat mạch ngắn, kết quả của quá trình thủy phân và oxy hoá, sản phẩm được đun sôi trong dung dịch natri cacbonat hoặc natri

hydroxit loãng. Sau đó, xenluloza nitrat được rửa nhiều lần bằng nước nóng để tách hết các chất còn bị hấp phụ bởi sản phẩm dạng xơ.

5.2.1.2. Phương pháp tổng hợp xenluloza nitrat

Xenluloza nitrat có thể thu được theo phương pháp đồng thể hoặc dị thể. Tuy vậy, trong công nghiệp ta thường áp dụng phương pháp dị thể.

Ở nhà máy công suất lớn, quá trình nitrat hoá tiến hành trong thiết bị liên tục, nằm ngang, có thể quay để khuấy đảo. Với xí nghiệp công suất nhỏ, quá trình thường được thực hiện trong thiết bị gián đoạn, trình độ công nghệ vừa phải.

Nguyên liệu để sản xuất xenluloza nitrat có thể là bông vụn hoặc xenluloza gỗ có độ tinh khiết cao.

Ở phương pháp gián đoạn, quá trình nitrat hoá được thực hiện trong thiết bị đứng, tiết diện elip, có hai hệ máy khuấy, quay ngược chiều nhau.

Thông số công nghệ chủ yếu của quá trình nitrat hoá là thành phần hỗn hợp nitrat hoá, tỷ lệ L/R, nhiệt độ và thời gian phản ứng.

Các thông số công nghệ được lựa chọn tùy theo mục đích sử dụng của sản phẩm. Phương án công nghệ có thể thay đổi, tùy thuộc vào các nhà sản xuất. Một phương án công nghệ được trình bày ở bảng 5.3, với tỷ lệ L/R = 50/1.

Bảng 5.3. Thông số kỹ thuật quá trình nitrat hoá xenluloza bông vụn

Mục đích sử dụng xenluloza nitrat	Thành phần hỗn hợp nitrat hoá			Thời gian phản ứng, phút	Nhiệt độ, °C
	HNO ₃	H ₂ SO ₄	H ₂ O		
Chất nổ	22,5	57,0	20,5	60	40
Phim, sơn	20,0	63,0	17,0	60	40 ÷ 50
Chất dẻo	20,0	60,0	20,0	60	40

Sau khi kết thúc phản ứng, hỗn hợp được đưa qua thiết bị ly tâm. Ở đây chất lỏng tách ra nhờ quay ly tâm. Sau đó, hỗn hợp sản phẩm xơ được đưa sang thiết bị rửa. Quá trình rửa có thể thực hiện trong thiết bị có đáy lưới.

Để bảo đảm tách triệt để các tạp chất, khối xơ được đưa vào thiết bị nghiền để giảm kích thước hạt. Quá trình được thực hiện trong thiết bị nghiền, giống như các máy nghiền dùng trong công nghệ giấy.

Khi lô dao quay, huyền phù xenluloza nitrat chuyển vào khoảng không gian giữa dao bay và dao đế. Ở đó, xơ bị cắt ngắn, bị đánh tơi, tạo điều kiện để các tạp chất chuyển vào pha lỏng.

Sau khi nghiền, xenluloza nitrat được đưa vào thiết bị rửa - gạn. Ở đây sản phẩm được rửa bằng nước nóng $90 + 95^{\circ}\text{C}$, rồi gạn phần lỏng. Lặp lại quá trình rửa - gạn bằng nước nóng một số lần, sau đó rửa bằng nước lạnh.

Nhờ quá trình ổn định, hàm lượng axit sulfuric trong xenluloza nitrat giảm từ 1% xuống còn 0,05%.

Sau khi rửa bằng nước, xenluloza nitrat được đưa vào thiết bị ly tâm để tách nước.

Tiếp đó sản phẩm được rửa bằng alcol rồi ly tâm. Quá trình rửa bằng alcol và ly tâm được lặp lại đến khi tách hết nước khỏi sản phẩm. Sau khi ly tâm lần cuối, hàm lượng alcol trong sản phẩm xenluloza nitrat còn 25 ÷ 30%. Xenluloza nitrat ở trạng thái ướt này được đóng thùng để đem đi sử dụng.

Ở Mỹ, các nhà công nghệ đề xuất phương án dùng $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ thay cho H_2SO_4 làm tác nhân dehydrat hoá.

Hỗn hợp nitrat hoá chứa 45 ÷ 94% HNO_3 , 3,3 ÷ 34% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, 2,7 ÷ 21% H_2O . Các chất thải được xử lý qua trao đổi ion; $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ được tái sử dụng.

Phương án này thân thiện với môi trường hơn so với phương pháp dùng H_2SO_4 .

5.2.1.3. Tính chất và ứng dụng xenluloza nitrat

Tính chất của xenluloza nitrat phụ thuộc vào mức độ thế DS, độ trùng hợp DP và độ đa phân tán.

Để hoà tan xenluloza nitrat, ta có thể dùng dung môi một cấu tử hoặc hệ dung môi gồm hai, ba cấu tử (cả chất phân cực và chất không phân cực) để dễ điều chỉnh tính chất của hệ sơn hoặc hệ dung dịch.

Xenluloza nitrat tương đối bền dưới tác dụng của axit loãng. Nhưng trong môi trường axit đậm đặc, xenluloza nitrat bị depolyme hoá và denitrat hoá. Xenluloza nitrat cũng kém bền dưới tác dụng của môi trường kiềm, trong đó, xảy ra quá trình denitrat hoá, oxy hoá, tạo các nitơ oxit, axit formic...

Theo lý thuyết, mononitrat chứa 6,76% nitơ, dinitrat chứa 11,11% nitơ và trinitrat chứa 14,14% nitơ. Các sản phẩm thương mại thường chứa lượng nitơ thấp hơn giá trị lý thuyết của trinitrat, ứng với DS trong khoảng $1,8 \div 2,7$.

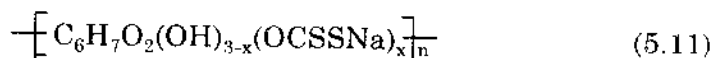
Phạm vi ứng dụng của xenluloza nitrat được tóm tắt ở bảng 5.4.

Bảng 5.4. Phạm vi ứng dụng của xenluloza nitrat

DS	DP	Dung môi	Hoá dẻo	Lĩnh vực ứng dụng
$1,8 \div 2,0$	$300 \div 600$	etanol	campho	chất dẻo
$1,9 \div 2,3$	$180 \div 300$	axeton, MEK este ete + etanol	dibutylphtalat triclesylphosphat	sơn
$2,0 \div 2,3$	$400 \div 800$	este axeton ete + etanol	campho	Phim
$2,4 \div 2,8$	$1000 \div 2000$	axeton		Chất nổ

5.2.2. Xenluloza xanthat

Xenluloza xanthat (hoặc xenluloza xanthogenat) có công thức tổng quát như sau:



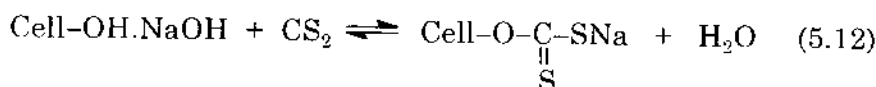
Xenluloza xanthat là muối của axit xenlulozaxanthogenic.

Axit xenlulozaxanthogenic là este của rượu (trong trường hợp này là xenluloza) với axit dithiocacbonic.

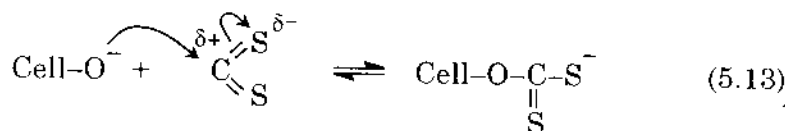
Trong thực tế, dạng axit không bền nên các nhà công nghệ phải chuyển chúng thành dạng muối natri bền vững hơn, làm sản phẩm trung gian cho quá trình sản xuất sợi hoặc màng.

5.2.2.1. Xanthogenat hoá

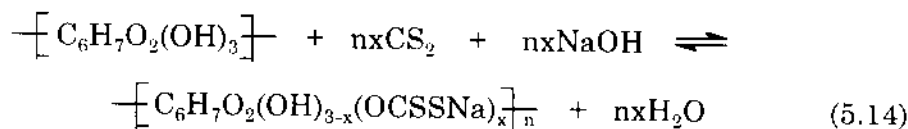
Khi cho cacbondisulfua tác dụng với alcalixenluloza (dạng hợp chất phân tử hoặc dạng alcolat), phản ứng xảy ra theo sơ đồ sau:



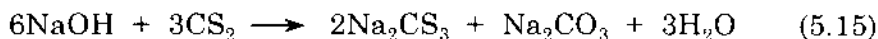
Cơ chế phản ứng viết theo dạng alcolat rút gọn:



Dạng tổng quát của phản ứng có thể biểu diễn theo phương trình 5.14.



Khi cacbondisulfua tác dụng với alcalixenluloza, ngoài hướng chính tạo thành xenluloza xanthogenat, luôn xảy ra một loạt phản ứng phụ, tiêu hao tác nhân CS_2 . Chẳng hạn, cacbondisulfua tổn hao theo phản ứng sau:



Tuỳ điều kiện phản ứng, có thể xuất hiện hàng loạt sản phẩm phụ khác nhau. Xenluloza xanthogenat vốn không màu hoặc phớt vàng, nhưng vì có mặt các sản phẩm phụ, dung dịch xenluloza xanthogenat trở nên có màu da cam.

Cacbondisulfua càng tiêu hao mạnh, khi trong nguyên liệu xơ còn có hemixenluloza, ví dụ xylan. Hiện tượng này được giải thích như sau: xylan chứa các nhóm hydroxyl, nên cũng bị xanthogenat hoá. Tuy vậy, hợp chất xylanxanthogenat này kém bền, nhóm dithiocacbonat dễ bị phân huỷ, giải phóng ra cacbondisulfua. Cacbondisulfua lại tác dụng với natri hydroxit tự do, tạo thành trithiocacbonat.

Mục đích của quá trình xanthogenat hoá xenluloza là tạo ra sản phẩm trung gian chứa nhóm dithiocacbonat, hoà tan được trong dung dịch kiềm. Do đó, không nhất thiết phải có sản phẩm mức độ thế thật cao, vì với mức độ thế $\text{DS} = 0,5 \div 0,6$ (hoặc $\gamma = 50 \div 60$), xenluloza xanthogenat đã hoà tan tốt trong dung dịch kiềm.

Trong quá trình tạo ra alcalixenluloza cho xanthogenat hoá, nồng độ NaOH ảnh hưởng rất lớn đến mức độ thế của xanthogenat.

Ở nồng độ kiềm thích hợp, quá trình phân huỷ liên kết hydro giữa các đại phân tử xenluloza xảy ra mạnh, tạo khả năng thu xenluloza xanthogenat có mức độ thế đủ cao.

Nếu dùng dung dịch kiềm có nồng độ quá cao để tạo ra alcalixenluloza, sau khi ép kiềm dư, lượng NaOH còn lại lớn cũng có tác dụng phân huỷ mạnh xenluloza xanthogenat, làm giảm mức độ thế.

Ngược lại, nếu dùng dung dịch kiềm nồng độ quá thấp để gia công xenluloza, liên kết hydro giữa các mạch phân tử xenluloza ít bị phân huỷ, sự phân bố nhóm thế không đều, đồng thời mức độ thế cũng giảm.

Hiệu quả sử dụng cacbondisulfua cho phản ứng chính cũng phụ thuộc vào số lượng kiềm tự do còn lại trong alcalixenluloza. Khi giảm

hàm lượng kiểm tự do, tiêu hao cacbondisulfua cho phản ứng phụ giảm.

Cũng như đa số các phản ứng este hoá, trong quá trình xanthogenat hoá xenluloza, các nhóm hydroxyl rượu bậc một và bậc hai đều có khả năng tham gia phản ứng. Tuy nhiên, khả năng phản ứng của các nhóm hydroxyl thường khác nhau.

Trong quá trình este hoá, dưới tác dụng của xúc tác axit, để thu xenluloza axetat, các nhóm hydroxyl rượu bậc một ở C_6 thường dễ bị este hoá hơn so với hydroxyl rượu bậc hai.

Ngược lại, trong quá trình este hoá để thu xenluloza xanthogenat, ở điều kiện bình thường trong công nghiệp, chỉ có 20% số nhóm thế dithiocacbonat nằm ở C_6 , 80% số nhóm thế còn lại nằm ở cacbon rượu bậc hai, đặc biệt là C_2 .

Nhóm OH ở C_2 phản ứng este hoá nhanh nhất, nhưng ở vị trí này nhóm thế dithiocacbonat lại kém bền hơn so với vị trí C_6 .

Nhiệt độ phản ứng este hoá không những ảnh hưởng tới sự phân bố nhóm thế trong đơn vị mắt xích của xenluloza, mà còn ảnh hưởng tới tốc độ quá trình cũng như mức độ thế cực đại.

Khi các điều kiện khác như nhau, nhiệt độ tăng, phản ứng xảy ra nhanh, sớm đạt tới giá trị cực đại của mức độ thế, nhưng mức cực đại đó lại thấp hơn so với phản ứng ở nhiệt độ thấp.

Trong suốt quá trình tạo ra dung dịch viscoza, độ trùng hợp của xenluloza nguyên liệu liên tục giảm.

Tại các khâu kiểm hoá, đánh tời, ủ chín sơ bộ, xanthogenat hoá, độ trùng hợp đều giảm đi với mức độ nào đó. Nhưng độ trùng hợp giảm mạnh nhất là ở công đoạn ủ chín sơ bộ.

Nguyên liệu xenluloza ban đầu với độ trùng hợp khoảng $800 \div 1100$, sau khi đi qua các công đoạn trên, độ trùng hợp giảm xuống còn $200 \div 450$ (giá trị DP cao là dành cho sản xuất sợi kỹ thuật).

Để tạo sợi hoặc màng, quá trình được tiến hành theo phương pháp dung dịch, do đó độ nhớt dung dịch không được phép quá cao.

Độ nhớt dung dịch lớn sẽ cản trở quá trình tạo sợi hoặc màng. Vì vậy, các nhà sản xuất đã chủ động tiến hành depolyme hoá xenluloza để giảm độ nhớt dung dịch.

5.2.2.2. Tính chất của dung dịch xenluloza xanthogenat

Dung dịch xenluloza xanthogenat trong môi trường kiềm loãng là dung dịch nhớt, nên được gọi là viscoza. Sợi được tạo thành từ dung dịch nhớt này là sợi viscoza, một loại sợi nhân tạo.

Thông số quan trọng của dung dịch nhớt dùng để tạo sợi là hàm lượng xenluloza xanthogenat và nồng độ NaOH.

Hàm lượng các cấu tử này có thể thay đổi trong giới hạn rộng, tùy thuộc vào loại sản phẩm cuối cùng và công nghệ tạo sợi hoặc màng.

Thông thường, dung dịch để tạo sợi chứa $7 \div 10\%$ xenluloza xanthogenat và $5 + 8\%$ natri hydroxit cùng nhiều hợp chất lưu huỳnh và cacbonat. Để cải thiện tính chất dung dịch, các nhà sản xuất còn bổ sung chất hoạt động bề mặt như amin béo, polyglycol, với hàm lượng 1 ppm.

Cũng như các chất điện ly cao phân tử khác, độ nhớt của dung dịch xenluloza xanthogenat phụ thuộc nồng độ kiềm.

Trong dung dịch kiềm, xenluloza xanthogenat kém bền về hoá học. Theo thời gian, quá trình phân huỷ nhóm dithiocacbonat dần dần xảy ra, DS liên tục giảm, tính chất hóa lý, đặc biệt độ nhớt và độ ổn định đối với chất điện ly thay đổi đáng kể. Quá trình giữ hỗn hợp, trong đó, xảy ra biến đổi hoá học và hoá lý, gọi là ủ chín viscoza. Do mức độ thể luôn luôn giảm trong quá trình ủ chín, nên phản ứng xanthogenat hoá alcalixenluloza thường được tiến hành với DS cao hơn mức cần thiết.

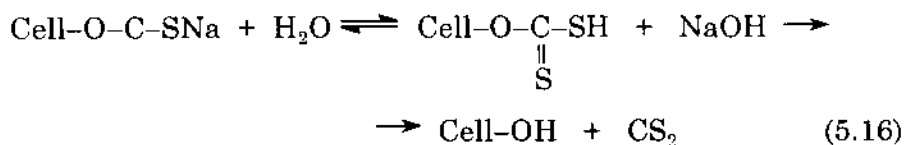
Trong quá trình ủ chín, tốc độ thủy phân các nhóm dithiocacbonat khác nhau đối với các liên kết este ở các nguyên tử cacbon bậc một và bậc hai. Hằng số tốc độ thủy phân ở C_2 và C_3 lớn hơn 10 lần so với thủy phân liên kết este ở C_6 .

Hơn nữa, tỷ lệ vận tốc thủy phân còn phụ thuộc vào nồng độ natri hydroxit trong dung dịch nhớt. Mức độ khác nhau lớn chỉ xảy ra khi

nồng độ natri hydroxit nhỏ. Nếu tăng nồng độ kiềm trong dung dịch nhót, mức độ chênh lệch về vận tốc giảm đi. Khi nồng độ kiềm lớn hơn 20%, tốc độ tách nhóm dithiocacbonat ở C₆ lại cao hơn ở C₂ và C₃.

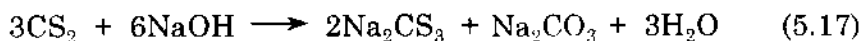
Tuy nhiên, trong thực tế sản xuất, quá trình ủ chín không bao giờ thực hiện ở nồng độ này.

Trong quá trình thuỷ phân tách bớt nhóm dithiocacbonat, cacbon-disulfua được giải phóng trở lại theo sơ đồ 5.16:



Một phần cacbondisulfua vừa được giải phóng có thể lại tham gia phản ứng este hoá xenluloza. Nhờ đó, sau khi ủ chín, mức độ thế của xenluloza xanthogenat tuy giảm, nhưng sự phân bố nhóm thế trở nên đồng đều hơn trên toàn độ dài mạch phân tử xenluloza xanthogenat.

Cacbondisulfua và natri hydroxit tạo ra khi thuỷ phân dithiocacbonat có thể lại tác dụng với nhau, tạo thành muối và nước theo sơ đồ sau:



Tốc độ thuỷ phân tách nhóm dithiocacbonat phụ thuộc chủ yếu vào nhiệt độ và nồng độ dung dịch kiềm.

Khi tăng nồng độ kiềm đến 7 ÷ 8%, tốc độ thuỷ phân chậm lại, sau đó, tốc độ thuỷ phân lại tăng, khi tiếp tục tăng nồng độ kiềm.

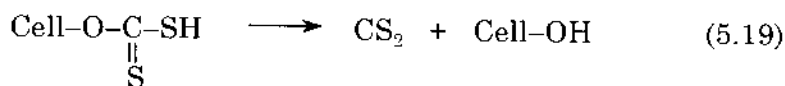
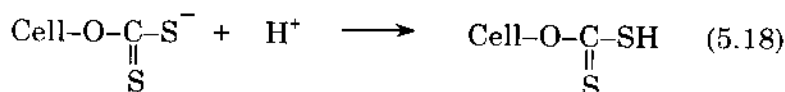
Khi tăng nhiệt độ, tốc độ quá trình ủ chín tăng. Tuy theo các quy trình công nghệ, nhiệt độ ủ chín và thời gian ủ chín thay đổi trong giới hạn rộng. Ở nhiệt độ 16 ÷ 18°C, quá trình ủ chín kéo dài trong khoảng 40 ÷ 80 h. Để tăng tốc, giảm thời gian ủ chín và nâng cao năng suất thiết bị, nhiệt độ ủ chín có thể là 20 ÷ 25°C hoặc cao hơn.

Trong quá trình ủ chín, hàm lượng nhóm dithiocacbonat giảm, dẫn đến giảm mức độ solvat hoá, tương ứng giảm độ ổn định của dung dịch xenluloza xanthogenat dưới tác dụng của chất điện ly.

Độ ổn định của dung dịch xenluloza xanthogenat dưới tác dụng của chất điện ly đặc trưng cho độ chín của viscoza. Độ chín là thông số quan trọng trong quá trình sản xuất sợi viscoza và màng xenlophan.

Mức độ este hoá càng thấp, lượng chất điện ly dùng để đông tụ xenluloza từ dung dịch xenluloza xanthogenat càng thấp, độ chín của viscoza càng cao.

Xenluloza xanthogenat dễ bị phân huỷ dưới tác dụng của axit. Khi cho dung dịch axit sulfuric tác dụng với dung dịch xenluloza xanthogenat (trong môi trường kiềm), nhóm dithiocacbonat bị phân huỷ, hoàn nguyên xenluloza và giải phóng cacbondisulfua. Quá trình phân huỷ xảy ra theo các sơ đồ sau:

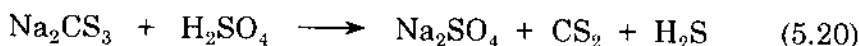


Dưới tác dụng của axit sulfuric, dạng muối dithiocacbonat chuyển thành axit. Dạng axit dithiocacbonic kém bền, phân huỷ tiếp, hoàn nguyên xenluloza dưới dạng kết tủa, đó là xenluloza II.

Tốc độ phân huỷ xenluloza xanthogenat phụ thuộc nồng độ axit sulfuric và nhiệt độ.

Phản ứng hoàn nguyên xenluloza dưới tác dụng của axit sulfuric được áp dụng để sản xuất sợi viscoza từ dung dịch xenluloza xanthogenat.

Axit sulfuric còn có tác dụng trung hoà natri hydroxit có trong dung dịch xenluloza xanthogenat và tham gia một loạt phản ứng khác, trong đó có phản ứng ở sơ đồ 5.20.

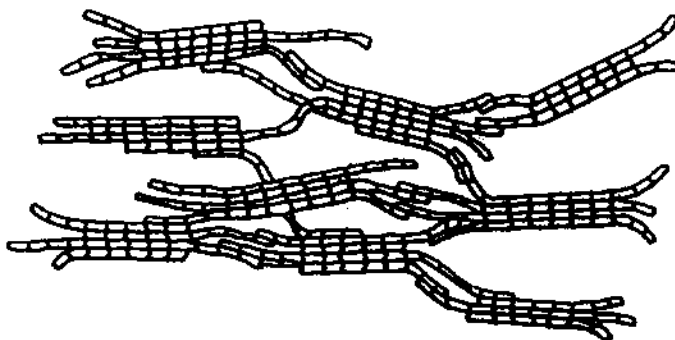


Các chất hình thành do các phản ứng trên đây khuếch tán từ tia gel ra môi trường của bể đông tụ.

Một số chất thoát ra ngoài dưới dạng khí, gây ô nhiễm môi trường.

Một phần các chất tạo ra theo các phương trình hoá học trên còn nằm lại trong sợi, được tách ra ở các công đoạn tiếp theo.

Nói chung các sợi hoàn nguyên có hình thái cấu trúc như ở hình 5.1.



Hình 5.1. Hình thái cấu trúc của xenluloza trong sợi hoàn nguyên.

5.2.2.3. Phương pháp sản xuất sợi viscoza

Quá trình sản xuất sợi viscoza hoặc màng xenlophan được tiến hành qua nhiều công đoạn.

Nguyên liệu xenluloza gỗ, với hàm lượng α -xenluloza $90 + 95\%$ (hoặc $96 \div 98\%$ cho sợi kỹ thuật), hàm lượng tro thấp, độ trùng hợp $800 + 1100$, khá đồng đều về khối lượng phân tử, được dùng để sản xuất sợi viscoza dân dụng và sợi kỹ thuật.

Xenluloza qua kiềm hoá để tạo ra alcalixenluloza.

Sau khi tách bớt kiềm dư, alcalixenluloza được đánh tơi rồi ủ chín sơ bộ để giảm bớt độ trùng hợp, dưới tác dụng của oxy trong môi trường kiềm.

Tiếp đó alcalixenluloza được xanthogenat hoá bằng cacbon-disulfua. Xenluloza xanthogenat tạo ra do quá trình este hoá hoà tan trong dung dịch kiềm loãng và được lọc tách các phần không tan.

Sau khi tách tạp chất, dung dịch nhớt (viscoza) được đem đi ủ chín để giảm bớt mức độ este hoá và phân bố nhóm thế đều hơn trên mạch xenluloza xanthogenat.

Dung dịch xenluloza xanthogenat tiếp đó được nén qua bộ phận tạo sợi (là đĩa kim loại với nhiều lỗ nhỏ, kích thước tùy thuộc từng loại sợi), hình thành các tia dung dịch đi trong bể kết tủa (đông tụ).

Dưới tác dụng của axit và một số loại muối, tia dung dịch xenluloza xanthogenat dần dần bị kết tủa thành sợi.

Qua một số công đoạn tiếp theo, ta thu được sợi xenluloza hoàn nguyên, gọi là sợi viscoza.

* Kiểm hóa tạo alcalixenluloza

Xenluloza được ngâm trong dung dịch NaOH, nồng độ $18 \div 22\%$. Dưới tác dụng của kiềm, alcalixenluloza hình thành, đồng thời xảy ra quá trình tách hemixenluloza và một số tạp chất khác ra khỏi nguyên liệu xơ.

Theo phương pháp gián đoạn, lượng dung dịch kiềm gấp 20 lần lượng xenluloza. Quá trình được thực hiện ở nhiệt độ $17 \div 45^\circ\text{C}$ hoặc ở nhiệt độ cao hơn tùy theo giấy chuyên công nghệ và thiết bị.

Sau khi kiểm hóa, dung dịch kiềm dư được ép tách ra, đến khi xenluloza ướt có khối lượng gấp $2,65 \div 2,85$ lần so với xenluloza ban đầu. Dung dịch kiềm dư được tách ra có chứa hemixenluloza với hàm lượng khoảng $16 \div 18 \text{ g/l}$. Phần dung dịch này được đưa trở lại chu trình sản xuất nên cần tách bỏ lượng hemixenluloza hoà tan.

Alcalixenluloza, sau khi ép tách dịch, được đưa vào thiết bị đánh toi và nghiền nhỏ để tạo điều kiện cho xơ tiếp xúc với oxy, thực hiện quá trình depolyme hóa trong công đoạn tiếp theo.

* Ủ chín sơ bộ

Sau khi nghiền toi, alcalixenluloza được đưa vào thiết bị ủ chín sơ bộ. Tại đây độ trùng hợp của xenluloza giảm mạnh, do tác dụng của oxy trong môi trường kiềm.

Thiết bị ủ chín sơ bộ có thể là hệ thống băng chuyền hoặc thiết bị hình trụ nằm ngang.

Các thông số như nhiệt độ, thời gian, được lựa chọn phù hợp với yêu cầu về độ trùng hợp của từng loại sản phẩm.

Quá trình ủ chín sơ bộ trong thiết bị gián đoạn thường được tiến hành ở $20 \div 30^{\circ}\text{C}$, $16 \div 20$ h.

Tăng năng suất thiết bị và giảm thời gian phản ứng bằng cách tăng nhiệt độ ủ chín sơ bộ.

Ví dụ, có thể thực hiện quá trình trong hai thiết bị hình trụ nằm ngang, đặt nối tiếp. Trong thiết bị đầu tiên, thực hiện quá trình ở $50 \div 60^{\circ}\text{C}$. Ở thiết bị hình trụ nằm ngang thứ hai, nhiệt độ của khối bột là $24 \div 30^{\circ}\text{C}$, phù hợp với nhiệt độ quá trình xanthogenat hoá ở công đoạn tiếp theo.

Phương pháp khác để giảm thời gian ủ chín sơ bộ alcalixenluloza là dùng xúc tác để tăng vận tốc phản ứng oxy hoá - depolyme hoá.

Xúc tác thường dùng là muối của kim loại đa hoá trị, như mangan, coban, hoặc một số kim loại khác.

* Xanthogenat hoá xenluloza

Quá trình xanthogenat hoá xenluloza thực hiện trong thiết bị gián đoạn hoặc liên tục, phương pháp khô hoặc phương pháp ướt.

Ở các xí nghiệp cũ, quá trình tạo xenluloza xanthogenat thường được tiến hành trong thiết bị gián đoạn. Đó là thiết bị hình trụ nằm ngang, quay với tốc độ $2 \div 4$ vòng/phút để khuấy đảo hỗn hợp phản ứng.

Sau khi nạp alcalixenluloza, thiết bị được đóng kín. Tiếp đó, cacbondisulfua được nạp vào qua trục rỗng của thiết bị. Phản ứng tiến hành ở 30°C . Với lượng cacbondisulfua là $22 \div 55\%$ so với xenluloza (thông thường là $28 \div 35\%$), mức độ thế của xenluloza xanthogenat có thể đạt $0,5 \div 0,6$.

Để tăng mức độ đồng đều của sản phẩm, quá trình có thể thực hiện

qua hai giai đoạn.

Ở giai đoạn đầu, năp cacbondisulfua, hỗn hợp được giữ ở nhiệt độ thấp. Nhờ khuấy trộn tốt, cacbondisulfua phân bố đều trong khối bột.

Trong giai đoạn tiếp theo, nhiệt độ được nâng lên để tiến hành phản ứng este hoá. Tiếp đó, hỗn hợp đi vào thiết bị hoà tan.

Quá trình xanthogenat hoá cũng có thể tiến hành trong thiết bị liên tục. Thiết bị phản ứng là tháp đứng, có hệ thống khuấy trộn và vận chuyển bột từ trên xuống dưới.

Alcalixenluloza và cacbondisulfua năp vào từ phía trên của thiết bị. Khối phản ứng được liên tục khuấy đảo và chuyển dần xuống phần dưới của thiết bị để ra ngoài. Để tăng tốc độ phản ứng, giảm thời gian lưu, quá trình xanthogenat hoá được tiến hành ở nhiệt độ cao.

Trong quá trình gián đoạn cũng như liên tục, khi tăng nhiệt độ, năng suất thiết bị tăng. Nhưng tốc độ phản ứng giữa cacbondisulfua với kiềm cũng tăng, tiêu hao nhiều cacbondisulfua cho phản ứng phụ.

Ngoài ra, khi nhiệt độ tăng, sản phẩm phản ứng kém đồng đều trên toàn bộ mạch phân tử xanthogenat, vì quá trình được rút ngắn, chưa đủ thời gian để phân bố lại nhóm thế (este hoá - thuỷ phân tách bớt nhóm dithiocacbonat - este hoá trở lại).

Do đó, để thu xenluloza xanthogenat cho loại sợi có độ bền cơ học cao, chất lượng tốt, quá trình este hoá thường được tiến hành ở nhiệt độ thấp.

Phản ứng xanthogenat hoá xenluloza cũng có thể được tiến hành theo phương pháp ướt, trong đó pha lỏng là hệ nhũ tương.

Khi dùng dung dịch kiềm với số lượng lớn hơn và dùng thêm chất hoạt động bề mặt để bảo vệ hệ nhũ tương của cacbon disulfua trong dung dịch kiềm, phản ứng xảy ra đồng đều hơn trong toàn khối bột.

* Ủ chín

Sau khi xanthogenat hoá xenluloza đến mức độ thế cần thiết, hỗn hợp phản ứng được đưa vào thiết bị hoà tan (hoặc quá trình hoà tan

thực hiện ngay trong thiết bị xanthogenat hoá).

Dung dịch xenluloza xanthogenat trong kiềm được lọc để tách bỏ tạp chất cơ học và phần xenluloza không tan.

Sau khi tách tạp chất, dung dịch nhớt (viscoza) được ủ chín.

Dung dịch xenluloza xanthogenat thường chứa khoảng $7 \div 10\%$ xenluloza, $5 \div 8\%$ NaOH. Tỷ lệ giữa natri hydroxit và xenluloza thay đổi tùy theo yêu cầu của từng loại sợi.

Trong quá trình ủ chín, các chất khí cũng được tách ra ngoài.

Như đã trình bày ở trên, trong một số trường hợp, quá trình ủ chín cần tiến hành với tốc độ chậm. Để làm chậm quá trình ủ chín, có thể dùng natri sulfit để điều chỉnh tốc độ oxy hoá khử.

Quá trình ủ chín dung dịch xenluloza xanthogenat cho sợi dùng trong kỹ thuật có thể tiến hành ở $20 \div 25^\circ\text{C}$, $16 \div 20$ h hoặc lâu hơn.

Trong quá trình ủ chín, độ nhớt của dung dịch biến đổi mạnh. Lúc đầu độ nhớt giảm nhanh xuống cực tiểu, sau đó tăng dần và sau một giai đoạn, độ nhớt đột ngột tăng lên.

Trong thực tế, thời điểm đưa dung dịch xanthogenat đi tạo sợi ứng với giai đoạn độ nhớt thấp.

* Quá trình đông tụ tạo sợi viscoza

Dung dịch xenluloza xanthogenat được nén qua phin tạo sợi, dưới áp lực khoảng $3 \cdot 10^5 \div 6 \cdot 10^5 \text{ Nm}^{-2}$.

Phin tạo sợi là đĩa kim loại chống ăn mòn, trên đó có hệ thống lỗ nhỏ, đường kính khoảng $50 \div 250 \mu\text{m}$ tùy từng loại sợi.

Khi đi qua các lỗ nhỏ, tia dịch xanthogenat đi vào bể đông tụ. Tại đây, dưới tác dụng của axit sulfuric, liên kết este trong xenluloza xanthogenat bị phân huỷ, hoàn nguyên xenluloza.

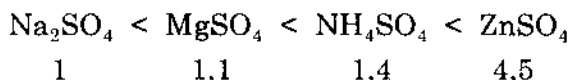
Thành phần của bể đông tụ phụ thuộc vào loại sợi viscoza.

Đối với loại sợi bình thường, dung dịch xanthat ($7 \div 10\%$ xenluloza với $25 \div 35\%$ CS_2 , $5 \div 7\%$ NaOH) đi qua bể đông tụ chứa trên 80 g/l axit sulfuric.

Nếu trong bể đông tụ chỉ có dung dịch axit sulfuric, quá trình phân huỷ este sẽ xảy ra quá nhanh. Trong trường hợp đó, tốc độ phản ứng ở phần ngoài của tia dung dịch lớn hơn nhiều so với phản ứng trong lòng tia dịch.

Tốc độ kết tủa xenluloza ở phần ngoài và phần trong của sợi, do vậy, cũng không đồng nhất. Điều này gây ảnh hưởng xấu đến tính chất cơ lý của sợi viscoza.

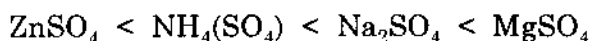
Để khắc phục nhược điểm trên, cần cho thêm vào bể đông tụ cấu tử thứ hai là muối. Muối có tác dụng làm cho quá trình đông tụ xảy ra êm đềm hơn. Khả năng làm chậm quá trình kết tủa được xếp theo trật tự sau:



Trong dãy so sánh trên, muối kẽm có tác dụng làm chậm mạnh hơn cả, vì ion có khả năng tạo hợp chất dạng muối với hai nhóm thế dithiocacbonat. Dạng muối này chuyển về dạng axit dithiocacbonic chậm hơn, do đó, quá trình phân huỷ liên kết este êm đềm hơn.

Thực tế, các máng đông tụ thường chứa $150 \div 300$ g/l natri sulfat, $10 \div 20$ g/l kẽm sulfat.

Để chuyển tia dung dịch thành gel rồi thành sợi ở pha rắn, cần tách nước ra khỏi tia dịch. Muối cũng có tác dụng tách nước, giảm độ trương của gel. Khả năng làm giảm độ trương hoặc tách nước từ tia dịch được xếp theo trật tự sau:



Như vậy, nồng độ các muối sulfat cùng với axit sulfuric là thông số kỹ thuật quan trọng của quá trình tạo sợi viscoza từ xenluloza xanthogenat.

Một thông số công nghệ quan trọng khác là nhiệt độ của quá trình đông tụ. Thông thường, quá trình kết tủa diễn ra ở $45^\circ + 50^\circ\text{C}$. Một số trường hợp, có thể tăng nhiệt độ bể kết tủa lên 55°C .

Sau khi kết tủa, sợi được rửa sạch khỏi các tạp chất, được tẩy trắng bằng hypoclorit hoặc hydroperoxit. Tiếp đó, sợi được làm bóng bằng glyxerin, natri axetat... rồi sấy khô.

Để sợi có độ bền cao hơn, sau khi ra khỏi bể đông tụ, sợi còn được kéo căng để tăng mức độ định hướng của các đại phân tử.

Để sản xuất sợi bền cao dùng trong kỹ thuật, dung dịch xanthat thường chứa 7,5% xenluloza với 38 + 40% CS₂, 7% NaOH.

Để làm chậm quá trình đông tụ, lượng kẽm sulfat được dùng nhiều hơn, có thể tới 40 g/l. Trong quá trình sản xuất một số loại sợi kỹ thuật, bể đông tụ còn chứa thêm formaldehyt (làm tác nhân khâu mạng giữa các đại phân tử xenluloza).

Nói chung tốc độ kéo sợi kỹ thuật chậm hơn sợi thông thường, nhưng mức độ kéo căng cao hơn, có thể tới 100%.

Gần đây sợi viscoza được biến tính theo nhiều phương pháp để đáp ứng yêu cầu về kỹ thuật và dân dụng, ví dụ, sản xuất sợi phản quang, sợi chống cháy...

Đồng trùng hợp ghép là một trong những hướng biến tính quan trọng. Phản ứng đồng trùng hợp ghép được thực hiện ngay trong quá trình sản xuất sợi hoặc tiến hành xử lý trên vải.

Các phương pháp khởi đầu (khởi mào) tùy thuộc vào loại monome sử dụng (ví dụ styren hoặc acrylonitril). Đó là các phương pháp Ce⁴⁺/Ce³⁺, Fe³⁺/Fe²⁺, phương pháp chuyển mạch, với sự hỗ trợ của UV và chất nhạy với ánh sáng, phương pháp dùng tia γ và electron... Phương pháp đồng trùng hợp ghép chỉ mới bắt đầu được sử dụng trong công nghiệp sản xuất sợi nhân tạo.

Màng xenlophan là vật liệu được sản xuất từ dung dịch xenluloza xanthogenat.

Dung dịch nhót (viscoza) được nén qua khe hẹp, đi vào bể đông tụ chứa dung dịch axit sulfuric và natri sulfat. Sản phẩm dạng màng, với độ dày 0,02 ÷ 0,04 mm, được rửa sạch tạp chất và sấy khô tới độ ẩm < 9%.

Chất hoá dẻo thường dùng là glyxerin, với hàm lượng $13 \div 15\%$. Đây là loại màng không thấm dầu mỡ. Dung môi hữu cơ hoặc hơi nước cũng khó thấm qua loại màng này. Màng xenlophan được sử dụng để bao gói...

Dung dịch xenluloza xanthogenat cũng được sử dụng để sản xuất vật liệu bột, vật liệu xốp.

Hiện nay, nhiều tiến bộ kỹ thuật đã được áp dụng trong lĩnh vực sản xuất sợi và màng, cả về thiết bị cũng như thông số công nghệ, tạo ra các sản phẩm có chất lượng cao.

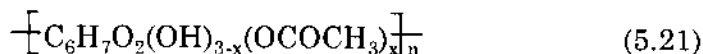
Tuy nhiên, ô nhiễm môi trường trong nhà máy sản xuất viscoza là vấn đề khó khắc phục triệt để. Do đó, các nhà khoa học và công nghệ đang tìm kiếm những phương pháp hoà tan xenluloza khác ít độc hại hơn. Như đã trình bày ở mục 3.2, nhiều hệ dung môi trên cơ sở DMSO, DMF, DMA... đã được nghiên cứu. Dung dịch xenluloza trong các dung môi này được sử dụng để tạo sợi, nhưng chất lượng sợi chưa cao như mong muốn.

5.3. ESTE CỦA XENLULOZA VỚI AXIT HỮU CƠ

5.3.1. Xenluloza axetat

Xenluloza axetat hoặc axetylxenluloza là este của xenluloza với axit axetic.

Công thức tổng quát của xenluloza axetat được biểu diễn ở sơ đồ sau:



Xenluloza axetat có nhiều tính chất quý như khá bền cơ học, bền ánh sáng, không bị cháy... Do đó, dẫn xuất này được dùng trong nhiều lĩnh vực, như tơ nhân tạo, phim ảnh, sơn, chất dẻo, màng lọc, sợi lọc...

5.3.1.1. Phương pháp axetyl hóa

Có thể sử dụng nhiều phương pháp để đưa nhóm axetyl vào xenluloza.

Tuy axetylxenluloza là este của xenluloza với axit axetic, nhưng nếu dùng axit axetic làm tác nhân axetyl hoá, ta không thu được sản phẩm có mức độ thế cao.

Khi tiến hành phản ứng thậm chí ở nhiệt độ $95 + 100^{\circ}\text{C}$, sản phẩm thu được chỉ có mức độ thế $\text{DS} = 0,25 + 0,36$, không có ứng dụng thực tế.

Sản phẩm thu được có thể đạt mức độ thế cao hơn, khi axetyl hoá bằng xeten. Xeten cộng hợp vào xenluloza, tạo thành xenluloza axetat theo sơ đồ sau:



Quá trình phản ứng xảy ra khi khí xeten được sục vào huyền phù xenluloza trong benzen hoặc môi trường phân tán khác. Phương pháp này có nhược điểm lớn là tiêu hao nhiều xeten cho phản ứng phụ, ví dụ, phản ứng trùng hợp.

Một tác nhân khác có khả năng axetyl hoá xenluloza là axetyl-clorua. Phản ứng xảy ra theo sơ đồ:



HCl tách ra từ phản ứng được hấp thụ bởi pyridin hoặc bazơ hữu cơ khác. Pyridin khá độc nên phương pháp này ít được áp dụng trong thực tế.

Phương pháp được áp dụng rộng rãi trong công nghiệp là axetyl hoá bằng anhydrit axetic.

Khi dùng đơn thuần anhydrit axetic làm tác nhân axetyl hoá, tốc độ phản ứng chậm, phải tiến hành ở nhiệt độ cao, ví dụ, ở 180°C . Tuy nhiên, ở nhiệt độ cao, mạch xenluloza bị phân huỷ do chính tác nhân axetyl hoá, đó là quá trình axeto phân.

Để giảm nhiệt độ axetyl hoá và đưa phản ứng đi theo chiều hướng có lợi, ta cần dùng thêm xúc tác.

Xúc tác cho quá trình axetyl hoá bằng anhydrit axetic là axit vô cơ, như HClO_4 , H_2SO_4 , H_3PO_4 . Một số loại muối cũng có tác dụng xúc tác,

như ZnCl_2 , muối của kim loại kiềm với axit hữu cơ như natri, kali axetat. Bazơ như pyridin cũng có tác dụng xúc tác cho quá trình este hoá này.

Axit percloric có hoạt tính xúc tác mạnh nhất trong số các xúc tác axit được sử dụng. Lượng xúc tác thường dùng là $0,5 \div 1\%$ so với xenluloza.

Xúc tác HClO_4 có ưu điểm là không tạo este với xenluloza như axit sulfuric, do đó, không cần có thêm công đoạn phân huỷ nhóm este của axit này để tăng độ ổn định của sản phẩm.

Song, nhược điểm của phương pháp dùng xúc tác axit percloric là khả năng gelatin hóa dung dịch có thể xuất hiện khi este hoá trong điều kiện đồng thể, gây khó khăn cho quá trình công nghệ tiếp theo.

Axit phosphoric H_3PO_4 có thể dùng làm xúc tác cho quá trình axetyl đồng thể và dị thể.

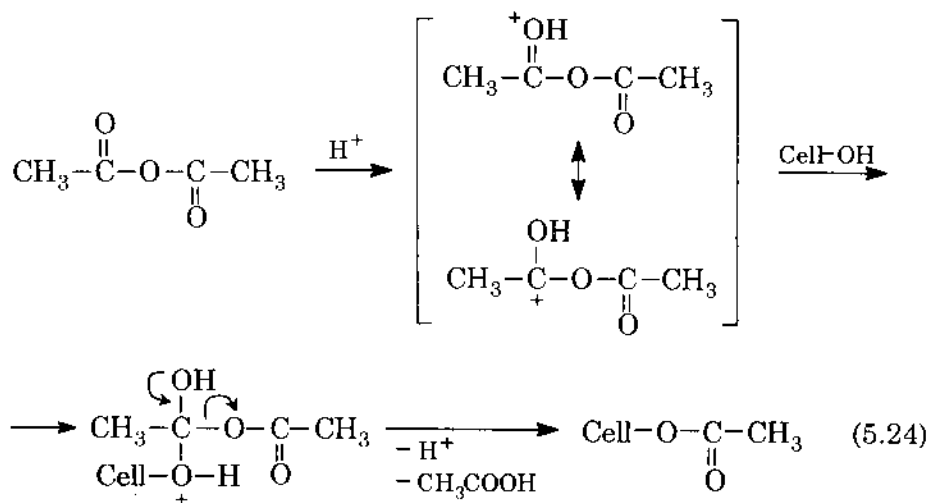
Tuy nhiên, hoạt tính xúc tác của axit này thấp hơn rất nhiều so với axit sulfuric hoặc percloric. Do đó, lượng xúc tác dùng thường lớn hơn nhiều ($10 \div 15\%$ so với bột xenluloza) và phản ứng ở nhiệt độ cao hơn ($80 \div 100^\circ\text{C}$).

Ưu điểm của xúc tác axit phosphoric là hầu như không gây phản ứng phân huỷ xenluloza.

Tác dụng xúc tác của kẽm clorua, có lẽ dựa trên khả năng tạo thành dạng phức $\text{H}[\text{ZnCl}_3\text{OCOCH}_3]$, có hằng số phân ly tương tự axit vô cơ.

Song, lượng xúc tác phải lớn ($100 \div 200\%$ so với xenluloza) và cũng khó hoàn nguyên để dùng lại. Do đó, xúc tác này cũng ít được dùng trong công nghiệp.

Xúc tác thường dùng hơn cả là axit sulfuric. Lượng axit sulfuric thường là $4 \div 5\%$, khi axetyl hoá đồng thể trong dung môi axit axetic và 1% khi dùng dung môi metylenclorua. Cơ chế phản ứng xúc tác được thể hiện ở sơ đồ 5.24.



Đầu tiên proton kết hợp với tác nhân anhydrit axetic, tạo thành ion. Do hiện tượng cộng hưởng, hình thành ion dương cacbonion. Cacbonion tấn công vào nhóm hydroxyl của xenluloza, tạo thành ion oxoni. Ion này kém bền, phân huỷ thành xenluloza axetat.

Một số tác giả khác lại cho rằng, lúc đầu, axit sulfuric tác dụng với anhydrit axetic tạo hợp chất trung gian. Sau đó hợp chất trung gian này tác dụng với xenluloza, tạo thành xenluloza axetat.

Axit sulfuric vừa có tác dụng xúc tác, vừa có tác dụng gây trương nở xenluloza, tạo điều kiện tốt cho phản ứng dị thể, do đó, được dùng rộng rãi trong công nghiệp.

Tuy vậy, nhược điểm của xúc tác này là tạo este với xenluloza, sản phẩm xenluloza axetat chứa một lượng nhỏ nhóm sulfat. Các nhóm này cần được phân huỷ để tách khỏi sản phẩm.

Ngoài ra, khi dùng xúc tác axit sulfuric, xenluloza có thể bị phân huỷ mạnh. Quá trình phân huỷ xảy ra càng mạnh nếu nhiệt độ phản ứng càng cao và hàm lượng xúc tác càng lớn.

Quá trình axetyl hóa cũng có thể tiến hành bằng cách phối hợp xúc tác H_2SO_4 và HClO_4 để tận dụng ưu điểm của cả hai loại xúc tác này.

Phản ứng axetyl hóa có thể xảy ra trong điều kiện đồng thể hoặc dị thể.

Trong quá trình đồng thể, xenluloza axetat tạo thành hòa tan hoàn toàn trong môi trường phản ứng.

Khi tiến hành axetyl hoá đồng thể, với tác nhân axetyl hoá là anhydrit axetic và xúc tác axit sulfuric, dung môi có thể là axit axetic, metylenclorua hoặc dicloetan.

Nhược điểm khi dùng dung môi axit axetic là hoàn nguyên phức tạp.

Ưu điểm của các dẫn xuất clo của hydrocacbon là không chứa nước, đỡ tiêu hao anhydrit axetic, loại hoá chất đắt tiền. Hơn nữa, các dung môi này dễ hoàn nguyên nhờ tinh luyện hoặc chưng theo hơi nước.

Ngoài ra, khi dung môi là các dẫn xuất clo như đã kể ở trên, hiện tượng gelatin hoá không xảy ra khi dùng xúc tác axit percloric.

Trong số các dẫn xuất clo, metylenclorua có nhiều ưu điểm. Đặc biệt, metylenclorua có nhiệt độ sôi là 40°C , phù hợp với khoảng nhiệt độ phản ứng.

Khi nhiệt phản ứng toả ra nhiều, dung môi tăng cường bốc hơi, nhờ đó điều chỉnh được nhiệt độ, không gây quá nhiệt cục bộ, ngay cả khi tiến hành quá trình với lượng lớn nguyên liệu xenluloza.

Khi tiến hành phản ứng trong axit axetic hoặc dẫn xuất clo của hydrocacbon, quá trình bắt đầu trong điều kiện dị thể, chỉ khi kết thúc mới là đồng thể.

Quá trình đồng thể ngay từ đầu được thực hiện với dung môi H_3PO_4 . Trước tiên, hoà tan xenluloza trong axit phosphoric 100%, sau đó cho thêm anhydrit axetic. Phản ứng xảy ra dưới tác dụng xúc tác của chính axit phosphoric.

Axetyl hoá dị thể là quá trình trong đó môi trường phản ứng không hoà tan xenluloza và cũng không hoà tan sản phẩm xenluloza axetat. Chất hữu cơ đưa vào làm môi trường phân tán thường là benzen, toluen, xylen, heptan, hexan, dầu hoả, ete etylic, allylaxetat, cacbon-tetraclorua... Sản phẩm phản ứng còn giữ được cấu trúc xơ sợi ban đầu. Do đó, quá trình còn được gọi là axetyl hoá cấu trúc.

Dù phản ứng là đồng thể ở giai đoạn cuối hoặc phản ứng dị thể, cả hai phương pháp đều cần có giai đoạn hoạt hoá.

Xenluloza có cấu trúc tinh thể và vô định hình, nên khả năng phản ứng không đồng đều.

Phần vô định hình dễ tham gia phản ứng. Ngược lại, vùng tinh thể có kết cấu chặt chẽ và tương tác hydro giữa các đại phân tử khá mạnh, khả năng phản ứng kém.

Hơn nữa trong quá trình tổng hợp xenluloza axetat, xenluloza ít bị trương nở hơn so với quá trình tạo xenluloza nitrat, nên tốc độ phản ứng cũng chậm hơn.

Tốc độ chung của quá trình axetyl hoá được quyết định bởi tốc độ khuếch tán hỗn hợp axetyl hoá vào trong lòng xơ sợi.

Do đó, việc gây trương nở để tăng khả năng phản ứng của xenluloza là rất cần thiết.

Quá trình gây trương nở xenluloza để phá vỡ liên kết hydro giữa các đại phân tử xenluloza, tạo điều kiện cho giai đoạn axetyl hoá, gọi là hoạt hoá xenluloza.

Để hoạt hoá xenluloza, ta có thể sử dụng nhiều loại hợp chất, như nước, rượu, axit hoặc các hợp chất chứa nitơ.

Nước trong xơ xenluloza, dưới dạng ẩm, có ảnh hưởng rất lớn đến tốc độ phản ứng axetyl hoá. Nước trong xơ giúp cho xơ ở trạng thái trương nở để phản ứng thuận lợi hơn. Song nước có trong xơ sợi cũng gây tổn hao anhydrit axetic, do anhydrit axetic dễ dàng tác dụng với nước, tạo thành axit axetic.

Trong công nghiệp, axit axetic được dùng để hoạt hoá xenluloza.

Nhờ hoạt hoá, tốc độ axetyl hoá có thể tăng $8 \div 10$ lần so với trường hợp không hoạt hoá. Hiệu quả hoạt hoá phụ thuộc chủ yếu vào nồng độ axit axetic dùng để hoạt hoá. Trong chừng mực nào đó, nước trong axit axetic càng nhiều, hiệu quả hoạt hoá càng cao, tức là phản ứng este hoá càng thuận lợi.

Nhưng khi tăng quá mức lượng nước ngấm tẩm vào xơ, tiêu hao anhydrit axetic cũng tăng lên, ảnh hưởng đến chỉ tiêu về kinh tế. Do đó, lượng nước trong axit axetic dùng để hoạt hoá cần được khống chế chặt chẽ.

Hiệu quả hoạt hoá ứng với các chất khác nhau được thể hiện ở bảng 5.5.

Qua hàm lượng nhóm axetyl đưa vào xenluloza ứng với các chất hoạt hoá khác nhau, ta thấy, hiệu quả hoạt hoá phụ thuộc vào tính chất vật lý, bản chất hoá học của chất hoạt hoá. Tương tác giữa chất hoạt hoá và xenluloza dẫn tới phá vỡ mạng liên kết hydro giữa các phân tử xenluloza, hoặc ở mức độ cao hơn, biến đổi hẳn cấu trúc trên phân tử của xenluloza.

Chất hoạt hóa có hiệu quả cao, bảo đảm phá hủy tối đa các liên kết hydro giữa các đại phân tử xenluloza là ure.

Khi sử dụng dung dịch chứa 38% ure và 2% amoni sulfat, phản ứng axetyl hóa ở giai đoạn tiếp đó xảy ra rất nhanh, sau một phút, đạt tới DS=3.

Bảng 5.5. Hiệu quả hoạt hoá ứng với các chất hoạt hoá khác nhau

Chất hoạt hoá	Hàm lượng nhóm axetyl, %
Xenluloza không hoạt hoá	0,56
Pyridin	5,16
Axit axetic	5,70
Metanol	5,76
Nước	6,14
Dimetylformamit	6,33
Etanolamin	7,22
Etylendiamin	13,10
Propylendiamin	15,06

Một số tác giả cho rằng khi hoạt hóa, xenluloza ở vùng vô định hình chuyển từ trạng thái thủy tinh sang trạng thái dẻo cao, ở đó hoạt tính của xenluloza tăng lên.

Tác dụng hoạt hóa cũng đạt được nhờ phản ứng hóa học.

Chẳng hạn, cho xenluloza tác dụng trước với etylen oxit, tạo thành hydroxyetyl xenluloza (xem 6.2.4). Với $DS = 0,2$, dẫn xuất này được sử dụng làm nguyên liệu axetyl hóa. Trong trường hợp này, tốc độ axetyl hóa lớn hơn nhiều so với phương pháp hoạt hóa bằng axit axetic băng và không thua kém nhiều so với hoạt hóa bằng etylenđiamin.

5.3.1.2. Axetat sơ cấp và axetat thứ cấp

Khi tiến hành phản ứng axetyl hoá đến cùng, sản phẩm thu được là xenluloza triaxetat, còn gọi là axetat sơ cấp. Axetat sơ cấp chỉ hoà tan trong một số dung môi như axit axetic băng, metylenclorua, etylenclorua, cloroform.

Đa số tính chất của triaxetat thu được trong phương pháp đồng thể hay dị thể đều tương tự nhau. Song, cũng có một số tính chất hoá lý không như nhau, ví dụ, độ đa phân tán của xenluloza axetat trong phương pháp đồng thể cao hơn phương pháp dị thể.

Xenluloza triaxetat được sử dụng để sản xuất phim nhựa. Loại phim này không cháy nên được dùng để thay thế cho phim từ xenluloza nitrat. Xenluloza triaxetat cũng được dùng để sản xuất sợi triaxetat cũng như các vật liệu cao phân tử khác.

Xenluloza triaxetat chỉ hoà tan trong một số loại dung môi. Trong dung môi công nghiệp thông thường như axeton, triaxetat không hoà tan.

Để sản phẩm xenluloza axetat hoà tan trong các loại dung môi kỹ thuật thông thường, cần thuỷ phân tách bớt nhóm axetyl từ triaxetat.

Sau khi thuỷ phân, xenluloza axetat có mức độ thế $DS = 2 + 2,6$. Đó là axetat thứ cấp.

Theo quy ước, axetat thứ cấp được gọi là diaxetat.

Đối với các dẫn xuất có DS gần bằng 3, ta dùng thuật ngữ triaxetat thuỷ phân một phần.

Ngoài ưu điểm hoà tan tốt trong dung môi thông thường, diaxetat còn có ưu điểm khác là dễ tương hợp với nhiều loại hoá dẻo hơn triaxetat. Tính chất này rất quan trọng đối với sản xuất chất dẻo.

Trong quá trình este hoá xenluloza bằng axit nitric, ta có thể dựa vào hàm lượng nước trong hệ phản ứng để điều chỉnh mức độ thể của sản phẩm ngay trong quá trình este hoá. Đối với quá trình este hoá bằng anhydrit axetic, phương pháp điều chỉnh mức độ thể như trên không thích hợp. Trong trường hợp này, mức độ thể không điều chỉnh ngay trong quá trình este hoá mà được điều chỉnh trong một công đoạn riêng, đó là thuỷ phân.

Các thông số kỹ thuật của quá trình thuỷ phân được điều chỉnh tùy theo yêu cầu về chất lượng của sản phẩm.

Quá trình thuỷ phân bột một phần nhóm axetyl từ axetat sơ cấp để thu axetat thứ cấp thường được tiến hành trong môi trường axit.

Các thông số kỹ thuật của quá trình thuỷ phân, như nồng độ xúc tác, nồng độ axit axetic, nhiệt độ, thời gian, có thể thay đổi tùy thuộc từng quy trình công nghệ. Ví dụ, khi thuỷ phân ở 21°C , cần $65 \div 75$ h; khi thuỷ phân ở $40 \div 45^{\circ}\text{C}$, cần $8 \div 10$ h.

Trong quá trình thuỷ phân, dưới tác dụng của xúc tác axit, một phần liên kết este giữa xenluloza với axit axetic bị phân huỷ. Mức độ thể giảm dần, tính chất hoá lý của hệ dung dịch cũng thay đổi. Nếu quá trình thuỷ phân xảy ra quá mạnh, chẳng hạn, khi hàm lượng nước trong hỗn hợp thuỷ phân quá lớn, độ nhớt của hệ sirô tăng nhanh, có thể dẫn tới gelatin hoá dung dịch.

Khả năng hoà tan của xenluloza axetat phụ thuộc vào mức độ thể DS.

Với $\text{DS} = 1,8 \div 1,9$, axetat hoà tan trong hỗn hợp dung môi gồm nước, propanol, cloroform. Axetat với mức độ thể này có thể sử dụng trong vật liệu composit.

Khi $DS = 2,2 \div 2,6$, axetat thứ cấp hoà tan trong axeton, tùy theo mức độ thế, được dùng trong lĩnh vực sơn, chất dẻo, sợi nhân tạo, màng lọc, sợi lọc, phim không cháy, phim chụp X quang...

Với $DS = 2,8 \div 2,9$, axetat được dùng trong sản xuất tấm cách điện. Dung môi của axetat với mức độ thế này là hỗn hợp metylenclorua và etanol.

Khi $DS = 2,9 \div 3,0$, axetat hoà tan trong metylenclorua, etylenclorua... và được dùng trong sản xuất nhiều loại vật liệu.

Một đặc điểm đáng lưu ý là diaxetat với $DS = 2,2 \div 2,6$, thu được do thủy phân từng phần axetat sơ cấp, hoà tan được trong axeton. Ngược lại, axetat với DS tương tự, tạo trực tiếp nhờ axetyl hoá không hoàn toàn, không hoà tan được trong axeton.

Hơn nữa, các axetat thứ cấp, thu được nhờ thủy phân tách bớt nhóm axetyl từ axetat sơ cấp, nhưng với các phương pháp thủy phân khác nhau, cũng có khả năng hoà tan khác nhau.

Một số công trình nghiên cứu đã chỉ ra rằng, khả năng hoà tan của xenluloza axetat có liên quan tới vị trí của nhóm OH trong xenluloza axetat cũng như số lượng nhóm hydroxyl còn lại trong đơn vị mắt xích β -D-glucopyranoza.

Khi axetyl hoá xenluloza tới mức diaxetat, sản phẩm diaxetat thu được không còn chứa nhóm hydroxyl rượu bậc một, vì nhóm rượu bậc một có khả năng phản ứng cao hơn.

Ngược lại, khi thủy phân từng phần triaxetat, nhóm este ở C_6 cũng dễ bị thủy phân, giải phóng nhóm OH rượu bậc một trở lại trạng thái tự do (không liên kết). Thực nghiệm chỉ ra rằng, có tới 30% số lượng nhóm OH rượu bậc một ở C_6 trở lại tự do, sau khi thủy phân từng phần triaxetat.

Do vậy, khả năng hoà tan của hai loại diaxetat có thể liên quan tới trạng thái của nhóm $HO-C_6$, tự do hay bị chiếm.

Điều kiện để diaxetat hoà tan được trong axeton là phải chứa một số lượng đủ lớn nhóm hydroxyl tự do, thường là một nhóm OH trên $2 \div$

3 đơn vị mắt xích, đồng thời phải chứa một lượng nhóm hydroxyl rượu bậc một, thường là một nhóm OH bậc một trên $5 \div 8$ đơn vị mắt xích.

Phương pháp thủy phân triaxetat cũng ảnh hưởng tới vị trí các nhóm hydroxyl được giải phóng, do đó cũng ảnh hưởng tới khả năng hoà tan của axetat thứ cấp.

Khi tăng hàm lượng nước trong hỗn hợp thủy phân, số nhóm hydroxyl rượu bậc một được giải phóng nhiều hơn so với khi thủy phân trong điều kiện axit đậm đặc hơn.

Hiện tượng này có thể giải thích như sau: Khi thủy phân trong điều kiện ít nước (axit đậm đặc hơn), xảy ra quá trình este hoá bổ sung, làm giảm hàm lượng nhóm hydroxyl rượu bậc một. Ngược lại, khi tăng hàm lượng nước, quá trình este hoá bổ sung ít xảy ra. Do đó, hàm lượng nhóm hydroxyl rượu bậc một cao hơn, sản phẩm axetat thứ cấp dễ hoà tan hơn trong axeton.

5.3.1.3. Phương pháp tổng hợp xenluloza axetat

Xenluloza axetat có thể được sản xuất theo phương pháp đồng thể hoặc dị thể, trong thiết bị liên tục hoặc gián đoạn. Phương pháp đồng thể được áp dụng rộng rãi hơn phương pháp dị thể.

a) Phương pháp dị thể

**** Axetyl hoá trong thiết bị gián đoạn***

• Quá trình diễn ra trong thiết bị kiểu ly tâm

Thiết bị phản ứng có lô lưới hình trống. Trục của lô này gồm hai phần. Phần trục rỗng có các lỗ xuyên qua thành trục để phân phối chất lỏng. Phần khác là trục đặc, nối với bộ phận truyền động, giúp cho lô lưới quay với tốc độ $1 \div 400$ vòng/phút.

- Hoạt hoá xenluloza:

Nguyên liệu xenluloza, với độ ẩm đã xác định trước, được đưa vào lô lưới của thiết bị phản ứng. Tiếp đó, hỗn hợp chất lỏng hoạt

hoá, ở nhiệt độ $50 \div 55^{\circ}\text{C}$, được nạp vào thiết bị, bảo đảm tỷ lệ $\text{L/R} = 10 \div 14$.

Hỗn hợp hoạt hoá gồm axit axetic và một ít nước. Nếu tính cả nước do nguyên liệu xơ mang vào mà vượt quá 5%, ta cần bổ sung anhydrit axetic để giảm hàm lượng nước.

Khi nạp hỗn hợp hoạt hoá cũng như khi hoạt hoá, thiết bị quay với tốc độ $12 \div 14$ vòng/phút.

Giữ khối phản ứng ở $40 \div 50^{\circ}\text{C}$ trong một giờ. Sau đó, ta nâng tốc độ quay của thiết bị lên 400 vòng/phút.

Nhờ tác dụng ly tâm, chất lỏng dư được tách ra khỏi thiết bị.

Sau khi tách phần lỏng dư, chất lỏng còn lại trong xơ tương đương với khối lượng xơ khô.

- Axetyl hoá:

Sau khi hoạt hoá, hỗn hợp axetyl hoá được nạp vào thiết bị phản ứng.

Hỗn hợp axetyl hoá gồm 45 ÷ 47% anhydrit axetic, 33 ÷ 35% benzen, 18 - 20% axit axetic.

Trong thiết bị phản ứng, tỷ lệ $\text{L/R} = 14 \div 15$.

Hỗn hợp phản ứng được làm lạnh xuống 23°C , bằng cách cho tuần hoàn chất lỏng qua thiết bị trao đổi nhiệt nối với thiết bị phản ứng. Chất lỏng được rút ra, đi vào thiết bị trao đổi nhiệt, sau đó, qua trục rỗng để vào phía trong của lô lưới chứa nguyên liệu xơ.

Sau khi khối bột được làm lạnh xuống nhiệt độ cần thiết, xúc tác bắt đầu được nạp vào thiết bị phản ứng. Dung dịch axit percloric trong axit axetic đi vào thiết bị với tốc độ xác định trước, sao cho quá trình nạp xúc tác diễn ra trong 50 phút.

Phản ứng este hoá xảy ra, nâng nhiệt độ dần lên $35 \div 37^{\circ}\text{C}$. Nhiệt độ này được duy trì đến cuối quá trình.

Chế độ nhiệt theo thời gian phản ứng được khống chế nhờ tuần hoàn chất lỏng qua thiết bị trao đổi nhiệt.

Sau khi duy trì nhiệt độ khối phản ứng ở $35 \div 37^{\circ}\text{C}$, trong $2 \div 2,5\text{h}$, ta thu được xenluloza triaxetat.

Để giảm độ trùng hợp của dẫn xuất xenluloza, ta có thể sử dụng thêm xúc tác axit sulfuric. Lượng axit sulfuric thường bằng một nửa xúc tác percloric.

Khi sản phẩm đã đạt yêu cầu về chất lượng, xúc tác được trung hoà để ngừng phản ứng.

Dung dịch kali axetat trong axit axetic được nạp vào thiết bị phản ứng để tác dụng với axit vô cơ.

Thiết bị quay tiếp 30 phút để khuấy đảo hỗn hợp, sau đó, ta cho lô lưới quay nhanh. Sản phẩm ở dạng xơ sợi ép vào mé trong của lô lưới, tạo thành lớp lọc.

Chất lỏng được rút ra, tuần hoàn qua trục rỗng rồi đi vào phía trong của lô lưới.

Nhờ tuần hoàn nhiều lần qua lớp lọc, các xơ lơ lửng bị lớp lọc giữ lại, chất lỏng được làm sạch để sử dụng lại.

Xenluloza triaxetat trong khoang lưới tiếp đó được rửa bằng benzen...

- Rửa bán thành phẩm xenluloza axetat bằng benzen:

Để tách hết hỗn hợp axetyl hoá dư khỏi sản phẩm dạng xơ, ta cần tiến hành rửa $3 \div 4$ bậc bằng benzen.

Quá trình rửa được tiến hành theo phương pháp ngược chiều để tiết kiệm benzen.

Tỷ lệ $L/R = 6 \div 7$, thời gian rửa cho mỗi bậc là 1h.

Sau đó, benzen được tách khỏi xenluloza axetat nhờ chưng theo hơi nước.

Cho một lượng nước vào thiết bị phản ứng rồi sục hơi nước để mang benzen đi vào thiết bị ngưng tụ. Tại đây, benzen tách khỏi nước và được đưa trở lại chu trình sản xuất.

Benzen cần được tách triệt để khỏi xơ xenluloza axetat, nếu không, benzen sẽ cản trở quá trình thẩm nước khi thủy phân từng phần để phân huỷ nhóm este sulfat.

- Thủy phân, phân huỷ este của axit vô cơ:

Quá trình thủy phân từng phần được thực hiện dưới tác động của axit nitric loãng, nhằm phân huỷ este của axit vô cơ.

Sau khi chúng tách hết benzen, xenluloza axetat được rửa sơ bộ bằng nước ở nhiệt độ $40 \div 45^{\circ}\text{C}$, trong 20 phút. Sau đó, cho thiết bị quay ly tâm để tách nước.

Tiếp đó, nạp vào thiết bị một lượng dung dịch axit nitric loãng, đã được đun nóng trước tới $40 \div 45^{\circ}\text{C}$. Ta cần tính toán sao cho nồng độ axit nitric trong hỗn hợp lỏng là 10%.

Quá trình thủy phân xảy ra, trong khi thiết bị liên tục quay với tốc độ chậm. Thời gian thủy phân khoảng 1h.

Sau đó cho thiết bị quay ly tâm để tạo lớp lọc nằm ở mé trong của lưới hình trống.

Chất lỏng được rút ra, qua trục rỗng, trở lại thiết bị, rồi lại đi qua lớp lọc để ra ngoài.

Quá trình tuần hoàn diễn ra cho đến khi đạt được dung dịch axit nitric trong suốt, không chứa các hạt lơ lửng.

Axit nitric được sử dụng lại cho mẻ sau, do đó, cần làm sạch các hạt xenluloza axetat lơ lửng bằng một công đoạn lọc bổ sung.

Nếu trong dung dịch axit nitric còn sót các hạt xenluloza axetat, phản ứng thủy phân và phân huỷ sẽ xảy ra tiếp, tạo thành các tạp chất bám vào sản phẩm trong các quá trình thủy phân từng phần ở mẻ sau.

- Rửa xenluloza axetat:

Sau khi thuỷ phân phân huỷ nhóm este sulfat, xơ xenluloza axetat được rửa bằng nước ở nhiệt độ thường.

Quá trình rửa tiến hành theo năm bậc, mỗi bậc 50 + 60 phút.

- Sấy khô xenluloza axetat:

Xenluloza triaxetat sau khi rửa sạch, được ly tâm tách nước, đến độ ẩm 50%.

Tiếp đó, sản phẩm được sấy khô đến độ ẩm không quá 2%.

Quá trình sấy diễn ra trong thiết bị gián đoạn hoặc liên tục.

Khi sấy ở áp suất thường, nhiệt độ sấy không quá 135°C. Nếu sấy chân không, nhiệt độ sấy dao động trong khoảng 65 ÷ 70°C, thời gian 6 ÷ 8 h.

• Axetyl hoá dị thể trong lớp tĩnh

Xenluloza bông hoặc xenluloza gỗ được sấy tới độ ẩm 3% bằng không khí nóng.

Sau khi sấy, xenluloza được nạp vào thiết bị hoạt hoá.

Trong thiết bị này, xơ xenluloza được khuấy trộn với axit axetic.

Sau khi hoạt hoá, xenluloza đi vào thiết bị phản ứng cùng với hỗn hợp axetyl hoá và xúc tác axit sulfuric trong axit axetic.

Thiết bị axetyl hoá có dạng hình trụ đứng, với đáy lưới dùng để đỡ lớp nguyên liệu cao khoảng 3m.

Hỗn hợp axetyl hoá gồm anhydrit axetic, axit axetic và xylen làm chất pha loãng. Xúc tác là axit sulfuric.

Hỗn hợp lỏng được rút ra từ phía dưới đáy lưới, đi qua thiết bị trao đổi nhiệt rồi tưới đều lên lớp xơ sợi.

Nhờ tuần hoàn chất lỏng theo phương pháp trên, khối phản ứng có nhiệt độ đồng đều.

Quá trình phản ứng kết thúc khi đạt được mức độ este hoá và độ nhớt theo yêu cầu.

Để kết thúc phản ứng, ta không áp dụng phương pháp trung hoà xúc tác mà rút chất lỏng ra khỏi vùng phản ứng.

Lượng chất lỏng còn lại trong xơ sợi được đẩy ra bằng xylen theo phương pháp ngược chiều.

Ở bậc rửa đầu, xylen giàu axit sulfuric và anhydrit axetic.

Ở bậc rửa cuối cùng hỗn hợp xylen chỉ chứa một ít axit sulfuric và anhydrit axetic.

Sau đó, phần xylen còn lại trong sản phẩm dạng xơ sợi được tách ra bằng phương pháp chưng theo hơi nước. Sau khi ngưng tụ và phân lớp, xylen được đưa vào bể chứa để dùng lại.

Khi chưng bốc xylen theo hơi nước, phản ứng phân huỷ este của axit sulfuric với xenluloza cũng xảy ra, vì quá trình được tiến hành trong môi trường axit, ở nhiệt độ sôi.

Sau đó xenluloza triaxetat được rửa bằng nước đến môi trường trung tính.

Do phản ứng tiến hành trong điều kiện dị thể nên sản phẩm không hoàn toàn đồng nhất.

Để tăng độ đồng đều của sản phẩm, khối bột xenluloza axetat được đưa vào thiết bị trộn. Sau đó, hỗn hợp được ly tâm để tách nước. Cuối cùng, sản phẩm đi vào công đoạn sấy.

**** Axetyl hoá dị thể trong thiết bị liên tục:***

Với xí nghiệp có công suất lớn, quá trình axetyl hoá thường tiến hành trong thiết bị liên tục.

Xơ sợi xenluloza, nhờ bộ phận nạp liệu, được đưa vào thiết bị hoạt hoá. Đây là thiết bị kín, hình trụ đứng với chiều cao lớn, có vỏ áo cho hơi vào đốt nóng để bảo đảm nhiệt độ hoạt hoá.

Sau khi nạp nguyên liệu xơ, ta cho máy khuấy hoạt động và nạp axit axetic với số lượng khoảng 20% so với xenluloza. Quá trình hoạt hoá diễn ra trong 40 - 50 phút ở $40 \div 45^{\circ}\text{C}$.

Sau đó, xơ xenluloza cùng với hỗn hợp hoạt hoá qua bộ phận nạp liệu và đi vào thiết bị axetyl hoá. Phần xenluloza mới lại được đưa vào thiết bị và quá trình hoạt hoá xảy ra theo chế độ công nghệ đã nêu ở trên.

Thiết bị axetyl hoá là hệ thống kín, nằm ngang, bên trong có băng tải dạng lưới.

Phía trên băng tải có hệ thống phun chất lỏng. Phía dưới hệ thống băng tải là các bồn để hứng dung dịch.

Thiết bị được chia thành hai vùng: vùng phản ứng và vùng rửa băng benzen.

Vùng phản ứng gồm ba khu vực I, II và III.

Ở khu vực I và II, hỗn hợp axetyl hoá đi vào cùng với xúc tác percloric. Trong khu vực III, axit sulfuric được bổ sung vào hỗn hợp.

Bồn hứng dung dịch ở khu vực I và II được nối với nhau và biệt lập đối với bồn hứng ở khu vực III.

Trong vùng rửa benzen, các bồn hứng tách biệt nhau.

Chất lỏng từ các bồn hứng được dẫn ra ngoài, rồi được đưa trở lại thiết bị, phun vào các vị trí thích hợp của băng tải.

Xenluloza đã hoạt hoá được chuyển vào băng tải, đi qua vùng axetyl hoá trong 5 h.

Phản ứng toả nhiệt nên hỗn hợp axetyl hoá phải được làm lạnh

đến nhiệt độ thích hợp.

Hỗn hợp phản ứng tăng nhiệt độ mạnh ở khu vực I, nên chất lỏng sau khi qua lớp xơ, chảy xuống bồn hứng, được bơm qua thiết bị trao đổi nhiệt để làm lạnh.

Nhiệt độ phản ứng ở khu vực I cần giữ trong khoảng $27 \div 29^{\circ}\text{C}$. Nếu nhiệt độ quá cao, trên mặt xơ sẽ hình thành lớp nhầy, cản trở quá trình thẩm hoá chất.

Trong khu vực II của vùng axetyl hoá, nhiệt phản ứng toả ra ít hơn nhưng xơ sợi trương mạnh. Ở khu vực này, nhiệt độ có thể cao hơn so với khu vực I khoảng $1 + 2^{\circ}\text{C}$.

Sau 3 giờ phản ứng, xơ đi vào khu vực III. Tại khu vực này hầu như không có phản ứng este hoá.

Vai trò chủ yếu của axit sulfuric là xúc tác cho quá trình phân huỷ mạch để giảm bớt độ trùng hợp của dẫn xuất xenluloza.

Hệ thống hứng chất lỏng ở khu vực này không được lẫn với khu vực phía trước để tránh tạo thành este giữa xenluloza với axit sulfuric ở các khu vực phản ứng I và II.

Chế độ nhiệt, thành phần hỗn hợp axetyl hoá và số lượng xúc tác được điều chỉnh sao cho ở cuối vùng axetyl hoá, ta thu được xenluloza triaxetat có khả năng hoà tan tốt và có độ nhớt đạt yêu cầu.

Sau khu vực phản ứng, xơ xenluloza axetat đi vào khu vực trung hoà và rửa bằng benzen.

Để trung hoà xúc tác, kali axetat được nạp vào khu vực đầu tiên. Sau khâu xử lý này, hỗn hợp lỏng chứa khoảng 50% benzen đi vào công đoạn hoàn nguyên.

Tại các bậc rửa phía sau, sản phẩm được rửa bằng benzen, theo phương pháp ngược dòng: Dung dịch rút ra từ bậc rửa phía sau được dùng để rửa xơ xenluloza axetat ở bậc rửa phía trước.

Sau công đoạn rửa, hỗn hợp xơ đi sang thiết bị tách benzen nhờ chưng theo hơi nước.

Quá trình này được thực hiện biệt lập để không cho hơi nước xâm nhập vào thiết bị phản ứng.

Sau khi đuổi hết benzen bằng phương pháp chưng theo hơi nước, hỗn hợp sản phẩm được tách nước tới độ ẩm 85%.

Tiếp đó, xenluloza axetat đi vào thiết bị thuỷ phân dạng băng tải, tương tự thiết bị axetyl hoá.

Dưới tác dụng của dung dịch axit nitric nồng độ 10%, ở $32 + 34^{\circ}\text{C}$, nhóm este sulfat bị phân huỷ.

Tiếp đó, xơ được tách khỏi chất lỏng và rửa bằng nước theo phương pháp ngược chiều.

Sau khi tách nước đến độ ẩm 60%, sản phẩm được sấy ở 130°C , đến khi độ ẩm nhỏ hơn 2%.

b) Phương pháp đồng thể

Quá trình đồng thể được áp dụng nhiều trong công nghiệp. Theo phương pháp này, có thể sản xuất được triaxetat hoặc axetat thứ cấp.

Quá trình axetyl hoá đồng thể diễn ra trong thiết bị liên tục hoặc gián đoạn.

**** Quá trình đồng thể trong thiết bị gián đoạn:***

Xenluloza được đưa vào thiết bị hoạt hoá. Thiết bị hoạt hoá đặt hơi nghiêng về phía tháo sản phẩm. Trục khuấy cũng nằm theo chiều dọc của thiết bị. Khi hoạt động, xơ xenluloza được đẩy dần từ đầu nạp liệu đến phần cuối của thiết bị để ra ngoài.

Chất hoạt hoá là axit axetic, được đun nóng trước đến 110°C rồi nạp vào thiết bị với số lượng sao cho đạt tỷ lệ $L/R = (0,4 + 0,8) : 1$. Quá trình hoạt hoá tiến hành trong $20 + 30$ phút, đồng thời khuấy trộn mạnh. Sau đó, nguyên liệu đã hoạt hoá được đưa vào thiết bị axetyl hoá.

Thiết bị axetyl hoá có dạng hình trụ nằm ngang. Trục của hệ thống khuấy cũng nằm theo chiều dọc của thiết bị.

Sau khi nạp xenluloza đã hoạt hoá, anhydrit axetic được đưa vào thiết bị để tác dụng với nước trong xơ xenluloza. Quá trình này tiến hành ở $19 \div 25^{\circ}\text{C}$.

Sau khi gia công bằng anhydrit axetic, xơ xenluloza tiếp tục đi vào vùng phản ứng. Vùng phản ứng gồm ba khu vực, mỗi khu vực có các điều kiện khác nhau về thành phần hỗn hợp axetyl hoá, tỷ lệ L/R, thời gian phản ứng, nhiệt độ.

Phản ứng toả nhiệt, nên cần làm lạnh để duy trì nhiệt độ thích hợp cho từng khu vực của thiết bị. Ở khu vực cuối của thiết bị, nhiệt độ phản ứng tăng lên $40 \div 50^{\circ}\text{C}$. Khối phản ứng ở khu vực này là dung dịch nhót (sirô). Sau khi tạo thành sirô, nhiệt độ ở phần cuối của thiết bị giảm xuống còn $30 \div 40^{\circ}\text{C}$.

Khi đạt yêu cầu về chất lượng, ta kết thúc phản ứng bằng cách cho vào thiết bị một lượng axit axetic, nồng độ $50 \div 75\%$. Lượng dung dịch được tính toán sao cho, sau khi anhydrit axetic dư tác dụng với nước, hàm lượng nước còn lại trong thiết bị là 15%. Đây là dung dịch triaxetat, còn gọi là axetat sơ cấp.

Để chuyển về axetat thứ cấp, khối phản ứng cần đi qua giai đoạn thuỷ phân từng phần.

Mục đích quá trình này là phá huỷ nhóm sulfat trong sản phẩm, đồng thời phân huỷ bớt nhóm axetyl trong triaxetat để thu axetat có mức độ thế thấp hơn.

Sau khi nạp một lượng dung dịch axit axetic vào thiết bị, nhiệt độ nâng lên $57 \div 58^{\circ}\text{C}$.

Để thu nhận diaxetat, thời gian gia công ở giai đoạn này là 3h. Để có xenluloza triaxetat thuỷ phân một phần (tức là DS gần bằng 3), thời gian thuỷ phân là $1,5 \div 2$ h.

Sau khoảng thời gian đó, một lượng dung dịch axit axetic nữa được bổ sung vào thiết bị. Tiếp đó, khối phản ứng đi vào thiết bị kết tủa.

Thiết bị kết tủa có dạng hình trụ đứng, với hệ thống khuấy và vỏ áo để thực hiện quá trình truyền nhiệt. Thiết bị này nối với bộ phận ngưng tụ, phục vụ cho chung tách metylenclorua.

Tại thiết bị kết tủa, sirô được đun nóng tới $55 \div 56^{\circ}\text{C}$ để kết hợp thực hiện quá trình thủy phân tách nhóm este sulfat và một phần nhóm axetyl. Ở nhiệt độ trên, dung môi metylenclorua cũng bốc hơi, đi vào thiết bị ngưng tụ.

Sau khi đạt yêu cầu về chất lượng, quá trình thủy phân kết thúc nhờ phản ứng trung hoà axit sulfuric. Dung dịch để trung hoà chứa axetat kim loại, như Na, K, Mg, hoặc dung dịch amin, như trietanolamin. Tiếp đó, phần metylenclorua còn sót lại được tách ra nhờ nâng nhiệt độ lên $80 \div 85^{\circ}\text{C}$ và tiếp tục chưng cất dưới chân không.

Sau khi tách hết metylenclorua, sirô còn chứa xenluloza axetat, axit axetic, nước, muối sulfat. Xenluloza axetat được tách ra khỏi hỗn hợp nhờ phương pháp kết tủa.

Quá trình kết tủa xảy ra khi pha loãng sirô bằng dung dịch nước của axit axetic đến khi nồng độ axit axetic đủ nhỏ để xenluloza axetat không bị hoà tan.

Công đoạn kết tủa được thực hiện sao cho các hạt sản phẩm có độ xốp và độ mịn cần thiết, thuận lợi cho quá trình rửa.

Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình kết tủa là nồng độ axit axetic, tốc độ cấp dịch và cường độ khuấy trộn.

Các hạt kết tủa sau đó được đưa vào thiết bị nghiền thô rồi nghiền tinh.

Tiếp đó, sản phẩm được đưa vào thiết bị rửa, có hệ thống khuấy và có dây lưới. Xenluloza axetat được rửa lần đầu bằng dung dịch axit axetic có nồng độ nhỏ hơn 4%, sau đó được rửa bằng nước.

Xenluloza axetat được tách nước đến độ ẩm $50 \div 60\%$, và đi vào thiết bị sấy.

Độ ẩm của xenluloza axetat sau khi sấy không vượt quá 3%.

****Quá trình đông thể trong thiết bị liên tục***

• Hoạt hóa:

Nguyên liệu xenluloza được đánh tơi, tạo thành huyền phù 5% trong axit axetic nồng độ 90 - 95%.

Sau khi khuấy trộn 7 ÷ 8 phút, hỗn hợp được pha loãng để hình thành huyền phù 2,5% xenluloza.

Sau 20 phút khuấy đảo, hỗn hợp được đưa vào bể chứa. Các bể chứa đều có khuấy để xenluloza không sa lắng.

Từ hệ thống bể chứa, huyền phù bột được đưa qua bể trung gian, tới hòm cấp bột và vào thiết bị tách lọc hoạt động theo phương pháp thay thế.

Tại đây, axit axetic nồng độ thấp được tách ra, thay thế bằng axit axetic nồng độ đậm đặc hơn, cuối cùng là axit axetic băng.

Thiết bị có băng tải lưới kim loại. Phía trên băng tải có các vòi phun chất lỏng. Phía dưới băng tải có các bồn thu gom chất lỏng. Tất cả các bộ phận này nằm trong hộp kín, có lỗ thoát hơi axetic.

Khi huyền phù xenluloza chảy vào băng tải dạng lưới, chất lỏng thoát ra, lớp xơ nằm lại trên băng tải. Chiều dày lớp xơ phụ thuộc vào lưu lượng huyền phù xenluloza chảy vào lưới.

Axit axetic băng được phun vào phía cuối của băng tải. Nhờ hút chân không, axit axetic thấm qua lớp xơ sợi, đi vào bồn chứa. Từ đó axit được hút ra rồi đưa trở lại thiết bị, dội vào lưới ở khu vực phía trước, theo phương pháp ngược chiều.

Để tăng hiệu quả tách chất lỏng, một số lô kim loại được đặt trên lưới, có tác dụng ép lớp bột.

Sau khi ra khỏi băng chuyển, bột xenluloza có nồng độ 40%.

Tiếp đó hỗn hợp xơ được đánh tơi và đi vào thiết bị axetyl hoá.

Thời gian lưu của xenluloza trên băng tải là 20 phút, nhiệt độ $20 \div 24^{\circ}\text{C}$.

• **Phản ứng axetyl hoá:**

Quá trình este hoá diễn ra trong thiết bị hình trụ nằm ngang, có máy khuấy kiểu vít tải.

Thiết bị chia thành các khu vực phản ứng khác nhau, có chế độ nhiệt riêng cho từng khu vực.

Trục của vít tải rồng để nước làm lạnh đi qua.

Khối phản ứng được khuấy trộn và chuyển dần tới cửa tháo sản phẩm.

Xenluloza đã hoạt hoá đi vào phần đầu của thiết bị cùng với hỗn hợp axit và xúc tác axit sulfuric. Hàm lượng axit sulfuric là 1,5%.

Nhờ khuấy trộn, hỗn hợp axit thấm đều vào sơ sợi.

Khối bột được vít tải đưa qua khu vực hai, ở đó, anhydrit axetic được nạp vào và phản ứng bắt đầu diễn ra. Nhiệt toả ra từ phản ứng được nước làm lạnh trong vỏ áo mang đi. Nhiệt độ được điều chỉnh tăng dần theo tiến trình phản ứng, từ $23 \div 26^{\circ}\text{C}$ đến $63 \div 65^{\circ}\text{C}$.

Khi đạt yêu cầu về chất lượng sản phẩm, anhydrit axetic được phân huỷ để ngừng phản ứng.

Ở giai đoạn cuối của quá trình axetyl hoá, xenluloza triaxetat hoà tan vào dung dịch tạo thành sirô.

Sirô được đưa sang thiết bị khác để kết thúc phản ứng.

Đầu tiên, sirô hoà tan trong axit axetic nồng độ 60%.

Tỷ lệ giữa sirô và axit axetic được điều chỉnh sao cho sau khi anhydrit axetic dư tác dụng hết với nước, hàm lượng nước còn lại trong dung dịch là 3÷4 %.

Sau đó, axit axetic 60% được bổ sung vào hỗn hợp để hàm lượng nước tăng lên $8 \div 9 \%$.

Tiếp đó, triaxetat được kết tủa từ dung dịch.

Dung dịch dạng sirô trên đây cũng có thể được đưa sang thiết bị thuỷ phân từng phần để chuyển hoá thành diaxetat (axetat thứ cấp).

• **Thuỷ phân tách bột nhóm axetyl:**

Thiết bị thuỷ phân dạng trục đứng, có hệ thống khuấy và vỏ áo để thực hiện trao đổi nhiệt.

Để thu được sản phẩm có mức độ thể mong muốn, ta cần điều chỉnh nhiệt độ thật chính xác.

Sản phẩm xenluloza axetat được đưa vào hệ thống rửa theo phương pháp ngược dòng.

Sau khi ép tách nước, xenluloza axetat đi vào thiết bị sấy.

Thời gian tổng cộng của quá trình thuỷ phân là $6 \div 7$ h. Để kết thúc phản ứng thuỷ phân, các nhà sản xuất thường dùng natri axetat hoặc etanolamin để liên kết với axit sulfuric. Các chất trung hoà được đưa vào thiết bị cùng với axit axetic nồng độ 30%.

• **Kết tủa - rửa - sấy sản phẩm:**

Thiết bị kết tủa có tiết diện elip, được trang bị hai hệ máy khuấy.

Sirô và axit axetic 16% được nạp vào thiết bị kết tủa. Xenluloza axetat kết tủa dưới dạng xơ.

Axit axetic 16% được sử dụng với số lượng sao cho huyền phù axetat có nồng độ 3%.

Từ thiết bị kết tủa, hỗn hợp qua thiết bị lắng.

Tiếp đó, sản phẩm xenluloza axetat được đưa vào hệ thống rửa

hoạt động theo phương pháp ngược dòng.

Sau khi ép tách nước, xenluloza axetat được đưa vào thiết bị sấy.

5.3.1.4. Ứng dụng đặc biệt của axetat thứ cấp

Ngoài các ứng dụng dựa trên các ưu điểm của xenluloza diaxetat được nêu qua ở trên, axetat thứ cấp còn được sử dụng để tạo màng, dùng trong quá trình phân riêng các chất.

Một trong những phương pháp phân riêng các chất bằng thiết bị màng là phương pháp thẩm thấu ngược.

Thiết bị màng loại này dùng để tách muối và thu nước ngọt từ nước biển. Công nghệ sử dụng màng để làm ngọt nước đang được sử dụng ở nhiều nước trên thế giới.

Hoạt động của thiết bị dựa trên đặc điểm của màng bán thấm.

Nếu ngăn cách dung dịch muối (ngăn A) với nước nguyên chất (ngăn B) bằng một màng bán thấm, sau một thời gian nào đó, cột chất lỏng ở ngăn A dâng cao lên, do nước từ ngăn B chuyển sang ngăn A nhiều hơn từ A chuyển sang B.

Nhờ tính chất đặc biệt của màng bán thấm, muối vẫn nằm lại ở ngăn A, không đi sang được ngăn B. Cân bằng động được thiết lập, cột chất lỏng chênh lệch được giữ yên.

Áp suất tạo ra chênh lệch cột nước giữa hai ngăn được gọi là áp suất thẩm thấu π .

Nếu chủ động đặt một lực nào đó lên ngăn A, sao cho áp suất do lực đó tạo ra lớn hơn áp suất thẩm thấu, nước từ ngăn A sẽ đi qua màng bán thấm để sang ngăn B, trong khi đó muối vẫn bị giữ lại, không đi được qua màng.

Quá trình chuyển chất qua màng bán thấm theo kiểu trên được gọi là thẩm thấu ngược, tức là quá trình đi ngược với thẩm thấu tự nhiên.

Nếu ngăn A là nước biển và quá trình được thực hiện liên tục, thì ở ngăn B sẽ là nước ngọt.

Một số loại polyme có thể sử dụng để tạo màng bán thấm.

Một trong những loại màng có hiệu quả tách muối cao là xenluloza diacetat.

Khả năng lọc còn phụ thuộc vào cấu tạo của hệ thống mao quản của màng.

Để tăng diện tích bề mặt lọc, ta có thể bố trí màng ở dạng xoáy ốc hoặc tốt nhất là dùng màng ở dạng sợi rỗng. Sợi tổng hợp hay sợi nhân tạo dùng cho may mặc là sợi đặc. Sợi để lọc tách chất là sợi rỗng, tức là các ống thu nhỏ như sợi, trong đó thành ống đóng vai trò màng bán thấm.

Nước biến di chuyển ở một phía của thành ống, chẳng hạn phía ngoài ống, phía trong của ống sẽ là nước ngọt.

Thiết bị lọc bao gồm rất nhiều sợi rỗng nên bề mặt lọc tổng cộng rất lớn, năng suất thiết bị lớn, có thể đáp ứng nước cho sinh hoạt hoặc cho công nghiệp.

Sợi lọc cũng được tạo ra theo nguyên lý chung về tạo sợi tổng hợp hay sợi nhân tạo từ dung dịch.

Để tạo sợi thông thường, dung dịch polyme được nén qua bộ phận phun tia đặt trong bể đông tụ. Bộ phận phun tia là một đĩa kim loại, có nhiều lỗ nhỏ.

Dung dịch được nén qua các lỗ, tạo thành tia dịch. Tia dịch dần dần bị mất dung môi, khi đi qua bể đông tụ, chuyển dần thành dạng gel, rồi dạng sợi.

Để thu được sợi lọc, bộ phận phun tia có cấu tạo đặc biệt để hình thành sợi rỗng.

Qua các lỗ phun, dung dịch xenluloza diacetat được phóng ra. Đồng thời từ tâm của các lỗ phun cũng có các dòng khí phóng ra, tạo thành ruột của sợi sau khi đông tụ.

Thay thế cho dòng khí, ta có thể sử dụng một dung dịch polyme khác loại so với dung dịch diacetat.

Dung dịch polyme này được lựa chọn sao cho không hoà tan vào dung dịch diaxetat.

Sau khi đông tụ, sợi bao gồm xenluloza diaxetat ở phía ngoài, còn phía trong là polyme khác loại. Tiếp đó, ta sử dụng dung môi thích hợp hoà tan polyme khác loại này, để lại khoảng trống trong lòng xơ sợi, hình thành sợi rỗng.

Hệ thống mao quản trong thành ống sợi (để nước đi qua) có thể được tạo ra như sau:

Đưa vào dung dịch xenluloza diaxetat một hợp chất không hoà tan, thường là chất phân tử thấp. Chất này phân tán đều khắp dung dịch và nằm lại trong thành ống sợi khi đông tụ.

Sau đó, chất phân tán này được hoà tan bằng một dung môi thích hợp, để lại các khoảng trống, tạo thành hệ thống mao quản cho nước đi qua trong quá trình tách nước ngọt từ nước biển.

Để tăng cường tốc độ của quá trình tách chất, áp lực đặt vào phía dung dịch muối phải lớn hơn nhiều so với áp suất thẩm thấu của dung dịch nước biển.

Nhờ kích thước ngang của mao quản nhỏ nên loại màng thẩm thấu ngược cũng có thể cản được vi trùng, virus. Do đó, loại màng này cũng được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác.

5.3.2. Este hỗn tạp của xenluloza

Tổng hợp este hỗn tạp, trong đó nhóm thế bao gồm nhiều loại gốc axit, là một trong những phương pháp hoá học nhằm biến đổi tính chất của este xenluloza.

Các este hỗn hợp được sản xuất nhiều hơn cả là este chứa nhóm axetyl và một loại nhóm thế khác, như este axetobutyrat, axetopropionat, axetostearat, axetophtalat, axetovalerat và một số dẫn xuất khác.

Khi đưa thêm vào xenluloza khoảng 5 ÷ 15% tổng số nhóm thế loại gốc axit thứ hai, tính chất của xenluloza axetat thay đổi một cách đáng kể.

Như đã trình bày ở các phần trên, xenluloza triaxetat là loại este được sử dụng nhiều trong thực tế. Tuy nhiên, loại polyme này có một số nhược điểm, như khả năng hoà trộn với hoá dẻo kém, bám dính kém lên các vật liệu khác, độ đàn hồi thấp...

Các vật liệu trên cơ sở xenluloza triaxetat thường giòn, vì phân tử xenluloza triaxetat có mức độ điều hoà không gian cao. Để giảm bớt độ giòn của vật liệu, cần phá vỡ tính điều hoà không gian cao của xenluloza triaxetat.

Khi một phần nhóm thế axetyl bị phân huỷ, giải phóng trở lại nhóm hydroxyl, độ đàn hồi của vật liệu axetat tăng lên.

Một biện pháp nữa để phá vỡ cấu trúc điều hoà không gian là thay thế một phần nhóm axetyl bằng gốc của axit khác, có độ dài mạch lớn hơn.

Ngoài khả năng phá vỡ tính điều hoà không gian, các nhóm thế với độ dài mạch lớn hơn axetyl còn có tác dụng như chất hoá dẻo. Đó chính là quá trình nội hoá dẻo.

Sự có mặt của loại nhóm thế thứ hai đem lại cho xenluloza axetat những tính chất mới. Tính chất của vật liệu mới phụ thuộc vào mức độ thế chung, bản chất của nhóm thế thứ hai và tỷ lệ về lượng giữa các loại nhóm thế trong sản phẩm este hỗn tạp.

5.3.2.1. Axetobutyrat và axetopropionat

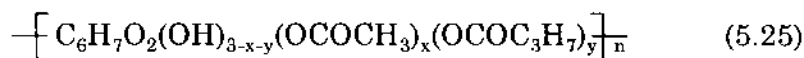
Xenluloza axetobutyrat (CAB) là este của xenluloza với axit axetic và axit butyric.

Xenluloza axetopropionat là este của xenluloza với axit axetic và axit propionic.

Phương pháp sản xuất hai loại este hỗn hợp này tương tự phương pháp sản xuất xenluloza axetat. Hai tác nhân este hoá trên có khả năng gần như nhau về este hóa nhóm hydroxyl và depolyme hoá mạch xenluloza.

Dưới đây là phương pháp sản xuất CAB.

Xenluloza axetobutyrat có công thức như sau:



Tính chất của sản phẩm phụ thuộc vào tỷ lệ về lượng của hai loại nhóm thế.

Hàm lượng nhóm thế butyrat càng cao, tính chất của CAB càng khác nhiều so với xenluloza axetat.

Chỉ cần đưa vào 5% nhóm butyrat, không cần hoá dẻo, CAB đã tạo màng có độ đàn hồi tương đương triaxetat thuỷ phân một phần axetyl.

Ở đây, nhóm butyrat đóng vai trò nội hoá dẻo.

CAB hoà tan trong metylenclorua và cũng hoà tan tốt trong axeton.

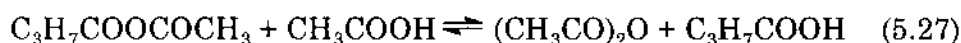
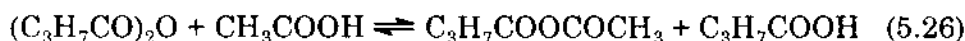
CAB dùng để sản xuất chất dẻo, phim, sơn...

Cũng như xenluloza axetat, CAB có thể được tổng hợp theo phương pháp gián đoạn hoặc liên tục, đồng thể hay dị thể. Dưới đây trình bày phương pháp đồng thể.

Quá trình đồng thể được tiến hành trong dung môi metylenclorua.

Xúc tác thường dùng là axit percloric, axit sulfuric hoặc cả hai loại xúc tác.

Tác nhân este hoá là anhydrit axetic và anhydrit butyric. Thực tế, khi dùng đơn thuần anhydrit butyric, anhydrit axetic cũng được tạo ra theo phản ứng sau:



Tốc độ phản ứng este hoá của xenluloza với anhydrit axetic mạnh hơn nhiều so với anhydrit butyric.

Quá trình hoạt hoá xenluloza bằng axit axetic được tiến hành như trong quá trình sản xuất xenluloza axetat.

Xenluloza sau hoạt hoá được đưa vào thiết bị este hoá. Thiết bị phản ứng gồm ba khu vực, có các thông số công nghệ khác nhau. Để thu CAB dùng cho sản xuất chất dẻo, quá trình phản ứng được thực hiện như sau:

Ở khu vực đầu tiên, xenluloza sau hoạt hoá được xử lý bằng hỗn hợp chứa anhydrit axetic, anhydrit butyric, dung môi metylenclorua và xúc tác axit sulfuric, với số lượng bằng 0,5% so với xenluloza.

Nhiệt độ đầu là $20 \div 22^{\circ}\text{C}$, tăng dần lên 28°C , sau đó giảm xuống $22 \div 24^{\circ}\text{C}$. Thời gian phản ứng trong khu vực này là 2,5 h.

Ở khu vực thứ hai, hỗn hợp chứa cấu tử tương tự như ở khu vực đầu tiên, nhưng xúc tác dùng cho khu vực này là axit percloric.

Nhiệt độ đầu là $22 \div 24^{\circ}\text{C}$; ở cuối khu vực, nhiệt độ giảm xuống 20°C .

Sau một giờ phản ứng, quá trình este hoá xảy ra hầu như hoàn toàn, sản phẩm hoà tan trong dung môi tạo thành sirô.

Ở khu vực thứ ba, hỗn hợp este hoá giống như ở giai đoạn hai. Tổng tiêu hao axit percloric ở giai đoạn hai và ba là 0,2% so với xenluloza.

Nhiệt độ tăng dần lên 25°C và nhiệt độ này được duy trì đến khi kết thúc phản ứng.

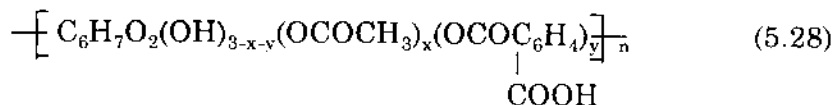
Trong giai đoạn này, các nhà sản xuất chủ động giảm độ trùng hợp của CAB để đạt yêu cầu về độ nhớt.

Để thu CAB cho sản xuất sơn, trong giai đoạn hai và ba không dùng anhydrit axetic. Nhiệt độ ở khu vực đầu và thứ hai được nâng lên 87°C , ở khu vực ba là 35°C .

Sau khi kết thúc phản ứng, hỗn hợp đi qua các khâu gia công như trong quá trình sản xuất xenluloza axetat, phương pháp đồng thể.

5.3.2.2. Axetophthalat

Xenluloza axetophthalat (CAP) có công thức tổng quát như sau:



Dẫn xuất chứa $18 \div 23\%$ axit axetic liên kết, $30 \div 38\%$ axit phthalic liên kết thường được sử dụng trong thực tế.

CAP hoà tan trong dung môi hữu cơ như axit axetic, metyletyl-xeton, dioxan, pyridin, hỗn hợp axeton - rượu... CAP hoà tan trong dung dịch kiềm, nhưng không tan trong dung dịch axit yếu.

Este hỗn tạp này được dùng trong công nghệ dược, công nghệ in và một số mục đích đặc biệt khác.

Theo phương pháp este hoá xenluloza bằng anhydrit và xúc tác axit vô cơ, ta không thu được sản phẩm chứa nhóm phthalat, vì trong điều kiện phản ứng như vậy, este phthalat bị phân huỷ.

Do đó, trong thực tế, quá trình sản xuất CAP được tiến hành với xúc tác natri axetat. Nguyên liệu đầu là xenluloza axetat, hàm lượng nhóm axetyl khoảng $43 \div 45\%$, độ trùng hợp $\text{DP} = 220 \div 390$.

Xenluloza axetat và axit axetic bằng được nạp vào thiết bị phản ứng, khuấy mạnh để tạo thành dung dịch chứa $12 \div 13\%$ xenluloza axetat trong axit axetic.

Sau đó, anhydrit phthalic được đưa vào thiết bị, với số lượng gấp 2,5 lần so với xenluloza axetat.

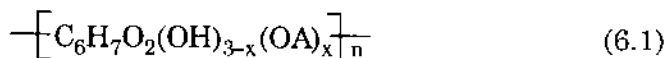
Xúc tác natri axetat được sử dụng với số lượng bằng $50 \div 60\%$ so với xenluloza axetat. Phản ứng diễn ra ở $80 \div 90^\circ\text{C}$, $2 \div 3$ h. Sau đó, sản phẩm được kết tủa, rửa sạch và sấy ở $70 \div 80^\circ\text{C}$ trong chân không.

CAP có độ dẻo khá cao, trong đó các nhóm thế phthalat đóng vai trò nội hoá dẻo. CAP được sử dụng làm nguyên liệu tạo màng và phim.

Chương 6

ETE XENLULOZA

Dẫn xuất ete của xenluloza được biểu diễn dưới dạng công thức tổng quát ở đồ sau:



trong đó: x là chỉ số biểu diễn mức độ thế DS;

A là gốc của tác nhân tham gia phản ứng tạo ete với xenluloza.

A có thể là alkyl, dẫn xuất vòng của alkyl hoặc dẫn xuất alkyl mang các nhóm chức khác nhau như OH, COOH, CN, halogen, liên kết C=C, C≡C...

Tuỳ thuộc bản chất của nhóm thế đưa vào xenluloza, tuỳ thuộc mức độ thế DS cũng như độ trùng hợp DP, các sản phẩm có thể có các tính chất khác nhau, đáp ứng yêu cầu sử dụng, như khả năng hoà tan trong nước, khả năng chống thấm nước, khả năng hoà tan trong dung môi hữu cơ, khả năng cách điện, khả năng trao đổi ion...

Cũng như các hợp chất cao phân tử khác, ete xenluloza không đồng đều về khối lượng phân tử. Hơn nữa, các phản ứng ete hóa thường tiến hành trong điều kiện dị thể nên sản phẩm không đồng nhất về hoá học.

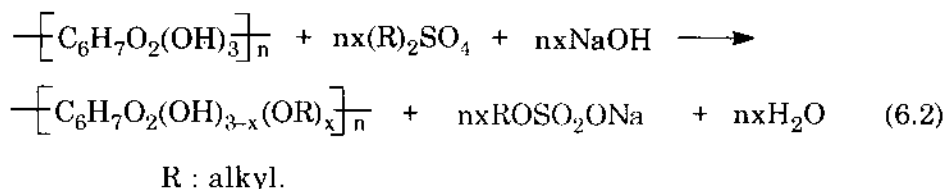
Do đó, tuỳ yêu cầu về chất lượng sản phẩm, các nhà sản xuất cần chọn phương án công nghệ thích hợp để đạt được mục đích đề ra về kinh tế và chất lượng sản phẩm.

6.1. CÁC PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP ETE XENLULOZA

Dẫn xuất ete của xenluloza rất phong phú và đa dạng. Tuỳ thuộc vào bản chất của nhóm thế định đưa vào xenluloza, ta có thể lựa chọn phương pháp ete hoá thích hợp để đạt hiệu quả mong muốn.

6.1.1. Ete hoá xenluloza bằng alkylsulfat và alkylhalogenua

Phản ứng O-alkyl hoá (hay ete hoá) bằng alkylsulfat xảy ra theo sơ đồ 6.2:

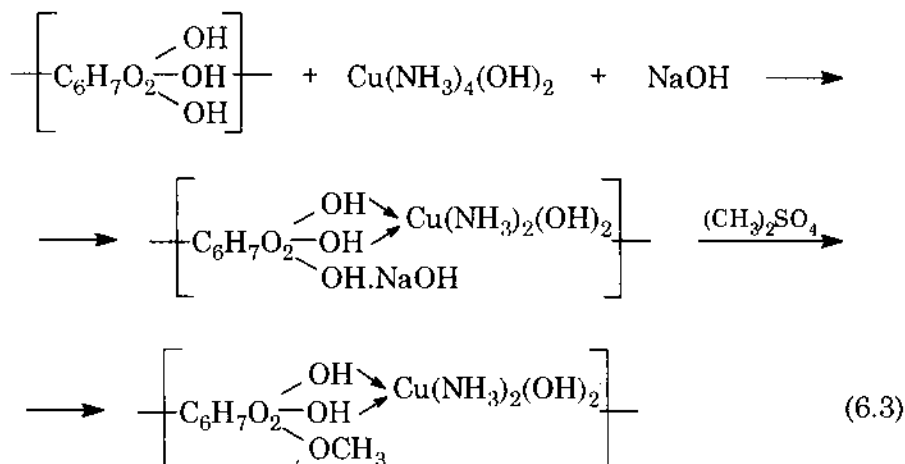


Phụ thuộc điều kiện phản ứng, ta có thể thu được các sản phẩm với mức độ thế khác nhau.

Alkylsulfat có thể sử dụng để tổng hợp metyl- và etylxenluloza. Đối với các alkyl khác có mạch lớn hơn, phương pháp này không thích hợp vì hoạt tính của alkylsulfat giảm nhanh khi độ dài mạch alkyl tăng.

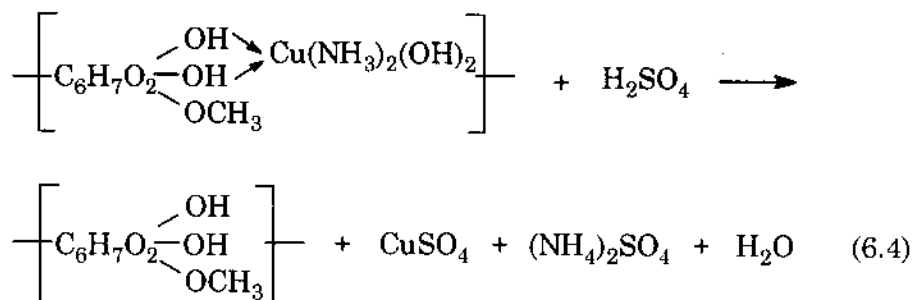
Quá trình tổng hợp metyl hoặc etylxenluloza theo phương pháp dùng alkylsulfat thường tiến hành trong môi trường đồng thể, như trong dung dịch phức đồng - amoniac hoặc trong bazơ amin bậc bốn.

Quá trình O-metyl hoá bằng dimetylsulfat trong dung dịch đồng - amoniac diễn ra theo sơ đồ 6.3 biểu diễn cho một đơn vị mắt xích:



Kết quả phân tích cho thấy, trong điều kiện dư kiềm, hai nhóm rượu bậc hai của đơn vị mắt xích xenluloza tham gia tạo phức cùng với ion đồng và amoniac, còn lại nhóm OH rượu bậc một tham gia tạo hợp chất phân tử với NaOH.

Sau khi tác dụng với dimetylsulfat, ete xenluloza hình thành nhưng vẫn tồn tại trong dung dịch dưới dạng phức đồng - amoniac. Cho dung dịch trên tác dụng với H_2SO_4 loãng, phức chất bị phá huỷ, ta thu được metylxenluloza theo sơ đồ 6.4.



Ete metylxenluloza

Cần lưu ý rằng trong dung dịch phức đồng - amoniac, xenluloza có thể bị oxy hoá đứt mạch, giảm độ trùng hợp.

Tuy quá trình alkyl hoá tiến hành thuận lợi, nhưng phương pháp này hạn chế sử dụng vì tính độc hại của dimetylsulfat. Trong công nghiệp, các nhà sản xuất thường dùng alkylhalogenua để tiến hành O-alkyl hoá.

Phương pháp alkylhalogenua rất thích hợp để tổng hợp metyl- và etylxenluloza. Đối với các dẫn xuất alkyl lớn hơn, phương pháp này vẫn có thể sử dụng, nhưng mức độ hạn chế hơn và điều kiện phản ứng khắc khe hơn, như nhiệt độ cao hơn, thời gian phản ứng dài hơn.

Các halogenua có khả năng phản ứng khác nhau và tăng theo trật tự sau:



Tuy dẫn xuất clo có hoạt tính kém hơn dẫn xuất brom hay iod, nhưng hợp chất clo rẻ tiền hơn nên thường được sử dụng trong thực tế.

Về khả năng phản ứng của alkylhalogenua, các nhà nghiên cứu nhận thấy, khi tăng độ lớn của mạch alkyl, hoạt tính ete hoá của alkyl-halogenua giảm.

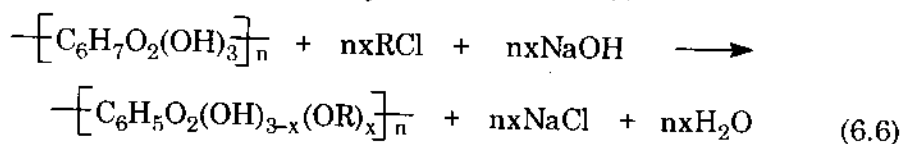
Ngoài ra, alkyl mạch thẳng cho sản phẩm ete có mức độ thể cao hơn so với mạch iso.

Quá trình O-alkyl hoá xenluloza bằng tác nhân alkylclorua có thể thực hiện trong điều kiện đồng thể hoặc dị thể.

Để tiến hành O-alkyl hoá đồng thể, xenluloza được hoà tan trong bazơ amin bậc bốn. Phản ứng ete hoá xảy ra với tốc độ cao, sản phẩm đồng đều hơn so với quá trình dị thể. Ứng với một giá trị DS trung bình như nhau, sản phẩm theo phương pháp đồng thể dễ hoà tan hơn so với phương pháp dị thể.

Tuy vậy, trong thực tế sản xuất, quá trình dị thể thường được áp dụng nhiều hơn.

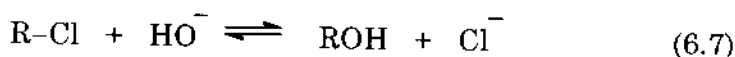
Phản ứng O-alkyl hoá xảy ra theo sơ đồ sau:



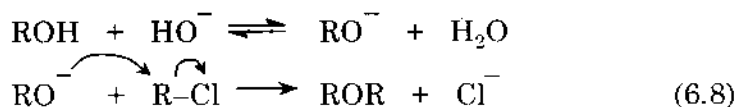
R: gốc alkyl như CH_3 , C_2H_5 .

Trong quá trình O-alkyl hoá, nồng độ NaOH trong hệ lỏng có ảnh hưởng rất lớn đến mức độ trương của xenluloza, nên ảnh hưởng đến khả năng khuếch tán tác nhân phản ứng vào lòng xơ sợi, quyết định mức độ thể của sản phẩm.

Ngoài hướng chính tạo alkylxenluloza, dưới tác dụng của môi trường kiềm, alkylsulfat hoặc alkylhalogenua còn bị thủy phân. Ví dụ, trong phản ứng O-alkyl hoá bằng alkylclorua, tác nhân phản ứng tiêu hao cho phản ứng phụ theo sơ đồ sau:



Rượu ROH tạo thành do phản ứng trên có thể tiếp tục tác dụng với RCl, tạo ra ete dialkyl theo sơ đồ 6.8.



Quá trình thủy phân (hay xà phòng hoá) alkylhalogenua cũng như alkylsulfat phụ thuộc vào nhiệt độ và nồng độ NaOH.

Khác với este hoá xenluloza, phản ứng tạo ra ete xenluloza không thuận nghịch.

Trong quá trình tạo este, mức độ thể được điều chỉnh bằng cách thay đổi thành phần hỗn hợp este hoá (khi nitrat hoá) hoặc thay đổi thành phần dung dịch thủy phân để tách bớt nhóm thế (khi axetyl hoá và xanthogenat hoá).

Trái lại, trong quá trình O-alkyl hoá, mức độ thể không thể điều chỉnh theo phương pháp trên.

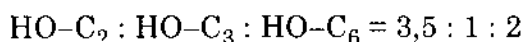
Do đó, để đạt mức độ thể cần thiết, cần tính đến những yếu tố sau:

- Tỷ lệ giữa tác nhân và xenluloza, tính theo số mol trên đơn vị mắt xích xenluloza.
- Tiêu hao tác nhân cho phản ứng chính và phản ứng phụ.
- Khả năng tiếp cận của tác nhân O-alkyl hoá tới các đại phân tử và đơn vị mắt xích, thể hiện qua mức độ trương của xơ xenluloza.

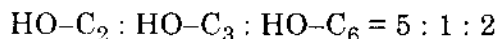
Khi các yếu tố trên được lựa chọn một cách hợp lý, dẫn xuất có thể đạt mức độ thể cao, $DS = 2,9 \div 2,95$.

Trong quá trình ete hoá bằng tác nhân alkylsulfat hoặc alkylhalogenua, khả năng phản ứng của các nhóm hydroxyl thường khác nhau, trong đó hoạt tính cao nhất là nhóm hydroxyl ở C₂.

Khi O-metyl hoá xenluloza bằng dimetylsulfat, hoạt tính của các nhóm hydroxyl tuân theo tỷ lệ sau:

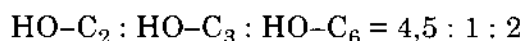


Khi metylclorua tác dụng với xenluloza, tỷ lệ khả năng phản ứng của các nhóm hydroxyl là:



Khả năng phản ứng theo trật tự trên đều nhận thấy trong cả quá trình đồng thể và dị thể.

Trong trường hợp O-etyl hoá xenluloza bằng etylclorua, ta cũng nhận thấy HO-C₂ có hoạt tính cao hơn:



Ngoài metyl- và etylxenluloza, các dẫn xuất clo khác cũng được dùng làm tác nhân trong quá trình tổng hợp các dẫn xuất ete xenluloza.

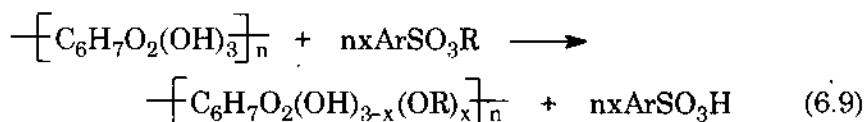
Một số ví dụ được nêu ra ở bảng 6.1.

Bảng 6.1. Một số dẫn xuất ete xenluloza đi từ hợp chất halogenua

Tác nhân	Dẫn xuất ete xenluloza
Metylclorua CH ₃ Cl	Metylxenluloza
Etylclorua C ₂ H ₅ Cl	Etylxenluloza
Benzylclorua C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	Benzylxenluloza
Cloaxetic ClCH ₂ COOH	Cacboxymetylxenluloza (CMC)
α-monoclohydrin của glyxerin	Ete của xenluloza với glyxerin
Epyclohydrin	Phát triển thành nhiều dẫn xuất ete khác nhau

6.1.2. O-alkyl hoá bằng este của axit thơm chứa gốc alkyl

Xenluloza có thể tác dụng với este của axit thơm, ví dụ, este của axit sulfonic, tạo thành ete của xenluloza theo sơ đồ sau:



Trong phản ứng này, tác nhân O-alkyl hoá là este của axit thơm phân huỷ thành axit sulfonic, đồng thời gốc alkyl được đưa vào xenluloza để tạo thành hợp chất ete.

Ar có thể là gốc của benzen, toluen, naphtalen.

Phản ứng có thể đồng thể hoặc dị thể. Tốc độ O-alkyl hoá lớn nhất khi tiến hành phản ứng trong bazơ hữu cơ.

Độ lớn của gốc R trong este của axit sulfonic cũng có ảnh hưởng tới tốc độ ete hoá. Gốc R càng lớn, tốc độ phản ứng càng chậm.

Tuy vậy, nhiều dẫn xuất ete với nhóm thế alkyl tương đối lớn có thể thu được nhờ phương pháp trên, ví dụ, các ete của xenluloza, với $DS = 1,5 \div 2,0$ mang các nhóm thế hexyl, heptyl, octyl, nonyl, decyl.

Ngoài ra, theo phương pháp này ta cũng tổng hợp được các ete xenluloza có nhóm thế là mạch iso, như isopropyl, isobutyl, khó thu được bằng phương pháp dùng alkylhalogenua.

Ưu điểm của phương pháp này là mạch xenluloza bị phân huỷ ít hơn so với phương pháp dùng alkylhalogenua hoặc alkylsulfat.

Một điểm đáng lưu ý là, khi nồng độ NaOH cao, ta không thu được sản phẩm ete xenluloza, nếu dùng tác nhân là este của axit benzen- hoặc *p*-toluensulfonic.

Tuy vậy, với nồng độ NaOH = 8 + 10%, phản ứng lại xảy ra, sản phẩm tạo thành là ete alkylxenluloza.

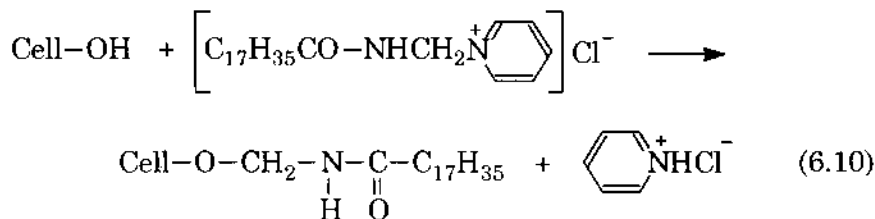
Có lẽ trong môi trường kiềm xảy ra hai quá trình phản ứng cạnh tranh nhau: phản ứng ete hoá xenluloza và phản ứng phân huỷ tác nhân este của axit sulfonic.

Khi nồng độ NaOH cao, tác nhân O-alkyl hoá khó khuếch tán vào xơ sợi nên phản ứng thuỷ phân chiếm ưu thế. Kết quả là tác nhân phản ứng bị phân huỷ.

6.1.3. Ete hoá nhờ muối oni

Oni là dạng muối, trong đó N^+ kết hợp với anion.

Nhóm hydroxyl của xenluloza là tác nhân nucleophil, phản ứng với muối oni diễn ra theo sơ đồ sau:



Dẫn xuất ete xenluloza, với nhóm thế mạch cacbon dài, có tính kỵ nước cao. Bằng phương pháp này, các nhà sản xuất có thể tạo ra vải không thấm nước.

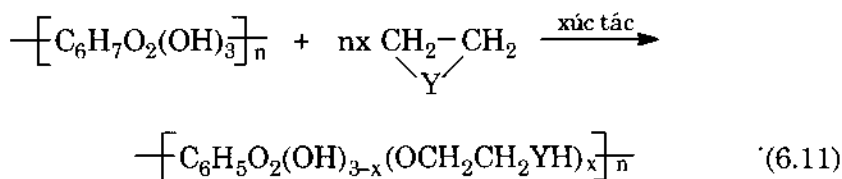
6.1.4. Ete hoá bằng hợp chất dị vòng

Xenluloza có thể tạo thành dẫn xuất ete khi tác dụng với hợp chất dị vòng.

Các vòng ba hoặc bốn cạnh chứa O, S, N, có sức căng vòng lớn, có thể mở vòng và kết hợp khi tác dụng với các hợp chất chứa nguyên tử hydro linh động, như rượu, amin, axit...

Xenluloza là polyhydroxy, có thể tác dụng với hợp chất vòng ba hoặc bốn cạnh để tạo thành dẫn xuất ete.

Phản ứng ete hoá với vòng ba cạnh tiến hành theo sơ đồ sau:



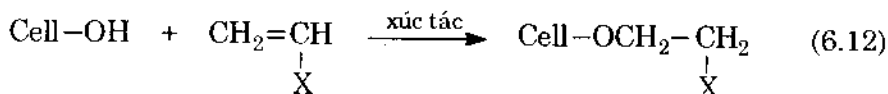
Quá trình ete hoá có thể tiến hành với xúc tác bazơ hoặc xúc tác axit.

Thông thường sản phẩm cuối cùng thu được có chứa một phần copolyme, trong đó các vòng có thể tham gia phản ứng cộng hợp với nhau, tạo thành các mạch nhánh.

6.1.5. Ete hoá bằng hợp chất vinyl

Xenluloza có thể tạo dẫn xuất ete, khi tác dụng với hợp chất vinyl.

Một số hợp chất không no, đặc biệt là hợp chất vinyl, có thể tác dụng với xenluloza, tạo thành ete theo sơ đồ 6.12.



Do ảnh hưởng của nhóm thế trong hợp chất vinyl, đặc biệt là nhóm thế hút điện tử, hiệu ứng điện tử xảy ra, xuất hiện điện tích dương phần trên phân tử vinyl.

Nguyên tử C mang điện tích dương phần sẽ phản ứng với nguyên tử mang điện tích âm trên xenluloza, tạo thành liên kết ete.

Các hợp chất vinyl có thể tạo thành ete với xenluloza là acrylonitril, acrylamit, vinylsulfonic...

Trong số các dẫn xuất ete tổng hợp theo phương pháp này, ete xyanoethylxenluloza là một trong những hợp chất quan trọng nhất. Dẫn xuất này được tạo ra khi acrylonitril phản ứng với xenluloza, dưới tác dụng của xúc tác.

Đối với các hợp chất vinyl, khả năng phản ứng của các nhóm hydroxyl đã được nghiên cứu.

Với tác nhân ete hoá là acrylonitril, nhóm hydroxyl rượu bậc một và bậc hai có khả năng phản ứng tương tự nhau.

Trường hợp acrylamit, nhóm hydroxyl rượu bậc một có khả năng phản ứng cao hơn hydroxyl rượu bậc hai, với tỷ lệ:

$$\text{HO-C}_2 : \text{HO-C}_3 : \text{HO-C}_6 = 0,47 : 0,05 : 1,0.$$

Với metylvinylsulfon, tương tự như đối với acrylamit, nhóm hydroxyl bậc một có khả năng phản ứng cao hơn hydroxyl bậc hai, với tỷ lệ:

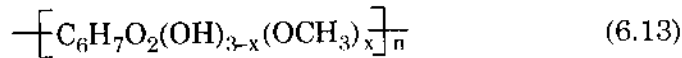
$$\text{HO-C}_2 : \text{HO-C}_3 : \text{HO-C}_6 = 0,20 : 0,03 : 1,0.$$

6.2. MỘT SỐ DẪN XUẤT ETE XENLULOZA

6.2.1. Metylxenluloza

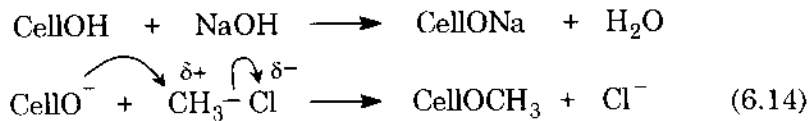
Metylxenluloza là ete của xenluloza với rượu metylic.

Công thức tổng quát của metylxenluloza được biểu diễn ở sơ đồ sau:



Metylxenluloza có thể tổng hợp theo phương pháp O-alkyl hoá bằng diazometan, dimetylsulfat hoặc metylclorua. Trong công nghiệp, các nhà sản xuất thường dùng tác nhân metylclorua.

Cơ chế phản ứng dưới dạng alcolat rút gọn thể hiện ở sơ đồ sau:



6.2.1.1. Phương pháp tổng hợp metylxenluloza

Nguyên liệu thường dùng là bông xơ ngắn hoặc xenluloza gỗ, thu được theo phương pháp sulfit hoặc sulfat.

Để thu được metylxenluloza có độ nhớt cao, nguyên liệu thường dùng là bông xơ ngắn; để thu sản phẩm có độ nhớt thấp hoặc trung bình, các nhà sản xuất thường dùng xenluloza gỗ.

Một số trường hợp đặc biệt, nguyên liệu bông thuỷ phân ($\text{DP} = 200 + 250$) được dùng để sản xuất loại metylxenluloza có khả năng hoà tan tốt và độ nhớt thấp.

Quá trình tổng hợp được tiến hành như sau:

Cho nguyên liệu xenluloza vào dung dịch NaOH nồng độ 40% để tạo alcalixenluloza. Sau đó, ép khối bột đến tỷ lệ $\text{L/R} = 1,6 + 2$.

Nếu dùng nguyên liệu xơ dài, tỷ lệ L/R là $2,8 + 3$.

Tiếp theo, alcalixenluloza được nghiền trong thiết bị liên tục hoặc gián đoạn. Trong công đoạn này, mạch xenluloza bị cắt ngắn dưới tác dụng cơ học và oxy hoá đứt mạch.

Quá trình kiểm hoá và nghiền tiến hành đến khi đạt được độ trùng hợp theo yêu cầu đối với từng loại sản phẩm.

O-metyl hoá được tiến hành trong thiết bị phản ứng có khuấy và có vỏ áo để thực hiện trao đổi nhiệt. Sau khi nạp alcalixenluloza, thiết bị được sục khí nitơ.

Metylclorua từ thùng chứa được nạp vào thiết bị phản ứng. Để đạt $DS = 1,6 \div 1,8$, lượng metylclorua không được ít hơn 8 mol trên 1 mol xenluloza (theo đơn vị mắt xích). Sau đó, thiết bị được đóng kín và khuấy trộn liên tục.

Sau $1 \div 2$ h, khối phản ứng được nâng lên 60°C . Phản ứng toả nhiệt, nhiệt độ tiếp tục tăng lên 65°C . Thời gian phản ứng là $6 \div 7$ h.

Để đạt mức độ thế cao, thực hiện phản ứng ở 80°C , 2 h, sau đó giảm nhiệt độ xuống 60°C và giữ ở nhiệt độ này đến cuối phản ứng.

Khi phản ứng kết thúc, các chất dễ bay hơi được tách ra, đi vào thiết bị ngưng tụ để thu hồi.

Nhờ sục khí nitơ, metylclorua, metanol, dimetyl ete được đuổi ra khỏi thiết bị phản ứng.

Thành phần hỗn hợp khí tách ra phụ thuộc vào hàm lượng nước có trong alcalixenluloza.

Khối phản ứng, sau khi tách chất dễ bay hơi, còn lại metylxenluloza, muối và natri hydroxit.

Trước khi rửa, kiểm cần được trung hoà, nếu không, một phần sản phẩm sẽ mất mát do hoà tan trong dung dịch kiềm.

Để trung hoà, ta nạp nhanh vào thiết bị một lượng dung dịch H_3PO_4 nồng độ 5%, ở 90°C .

Sau công đoạn trung hoà, metylxenluloza được rửa trên phin rửa hoặc trong thiết bị ly tâm. Nhiệt độ nước rửa không được thấp hơn 90°C vì metylxenluloza tan tốt trong nước lạnh.

Sau khi rửa sạch, metylxenluloza được sấy trong chân không ở 90°C , 6 h, đến độ ẩm thấp hơn 5%.

Các sản phẩm phụ được đưa đi hydroclo hoá. Dimetyl ete có nhiệt độ sôi gần với metylclorua, do đó hai chất khó tách khỏi nhau. Trong thực tế, hỗn hợp chứa dimetyl ete và metanol đều được hydroclo hoá thành metylclorua.

Để tăng hiệu quả quá trình O-metyl hoá, ta có thể áp dụng công nghệ tiên tiến hơn, với hệ thống tuần hoàn metylclorua. Phản ứng được thực hiện trong thiết bị chịu áp lực, có vỏ áo để thực hiện trao đổi nhiệt. Hệ thống khuấy cấu tạo đặc biệt, có đường dẫn để tuần hoàn metylclorua. Alcalixenluloza được nạp vào thiết bị phản ứng, sau đó là metylclorua.

Bột xenluloza được liên tục khuấy đảo, phản ứng ete hoá xảy ra ở 60°C.

Metylclorua chưa phản ứng cùng với sản phẩm phụ bốc hơi qua van điều chỉnh của thiết bị, đi vào hệ thống ngưng tụ. Tại đây, metanol tách ra, còn lại metylclorua, qua máy nén được đưa vào thiết bị bốc hơi gia nhiệt, rồi đi vào trục của máy khuấy, sục vào phần sát đáy của thiết bị phản ứng.

Metylclorua tiếp xúc với alcalixenluloza, phản ứng ete hoá xảy ra. Phần metylclorua chưa phản ứng lại được tách ra, và chu trình lặp lại như đã trình bày ở trên.

Theo phương pháp đã mô tả ở trên, metylclorua dư bốc hơi, mang theo metanol tạo ra trong phản ứng. Do đó, ngăn ngừa được phản ứng phụ tạo thành dimetyl ete theo sơ đồ 6.8.

Nhờ đó, tại thiết bị ngưng tụ, metylclorua dễ dàng tách khỏi sản phẩm phụ duy nhất là metanol.

Sau 5 ÷ 6 h phản ứng, khối phản ứng được trung hoà, rửa và sấy theo phương pháp đã trình bày ở phần trên.

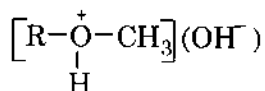
6.2.1.2. Tính chất của metylxenluloza và ứng dụng

Metylxenluloza thường được dùng dưới dạng dung dịch. Do đó, cần xác định độ không đồng nhất về hoá học, độ trùng hợp và độ đa phân tán của metylxenluloza.

Metylxenluloza với $DS = 1,4 \div 2,0$ hoà tan trong nước lạnh. Với $DS = 2,4 \div 2,8$, metylxenluloza chỉ hoà tan trong dung môi hữu cơ. Tùy mục đích sử dụng, thông số công nghệ cần thay đổi để đạt giá trị DS thích hợp.

Metylxenluloza hoà tan tốt trong nước lạnh, nhưng không tan trong nước nóng.

Có thể, trong nước lạnh, metylxenluloza liên kết với nước thành hydroxoni



Nhờ đó metylxenluloza dễ hoà tan. Ở nhiệt độ cao, hợp chất này bị phân huỷ. Do đó, metylxenluloza không tan trong nước nóng.

Độ hoà tan của metylxenluloza phụ thuộc vào sự phân bố nhóm thế trong phân tử xenluloza, mức độ thế và độ trùng hợp. Đặc biệt, độ trùng hợp ảnh hưởng rất lớn tới nhiệt độ gelatin hóa của dung dịch metylxenluloza trong nước.

Khi tăng nhiệt độ, độ nhớt của dung dịch metylxenluloza giảm. Nhưng khi đạt tới một nhiệt độ nào đó, độ nhớt của dung dịch đột ngột tăng lên và sau đó xảy ra quá trình gelatin hoá.

Nhiệt độ tại đó bắt đầu xảy ra gelatin hoá phụ thuộc vào sự phân bố nhóm thế, độ trùng hợp và nồng độ dung dịch.

Cùng độ trùng hợp trung bình, nồng độ metylxenluloza càng cao, nhiệt độ gelatin hoá càng giảm.

Có thể tăng nhiệt độ gelatin hoá bằng cách đưa thêm vào xenluloza nhóm thế hydroxyetyl hoặc hydroxypropyl.

Metylxenluloza được sử dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau.

Trong công nghiệp thực phẩm, metylxenluloza được dùng làm chất ổn định và chất làm đặc.

Trong công nghiệp gốm sứ, metylxenluloza được sử dụng để tăng độ nhớt và chống co ngót.

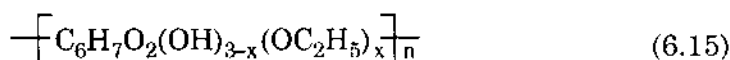
Metylxenluloza có tác dụng bảo vệ hệ huyền phù, nhũ tương, nên được dùng trong công nghệ các hợp chất cao phân tử.

Trong ngành dược, dẫn xuất này cũng được dùng để làm chất kết dính cho thuốc viên, dùng làm chất bảo vệ cho hệ thuốc huyền phù, nhũ tương.

Metylxenluloza được dùng nhiều trong công nghiệp sợi dệt để hồ sợi, vải và cũng được dùng trong công nghiệp giấy.

6.2.2. Etylxenluloza

Etylxenluloza là ete của xenluloza, có công thức tổng quát như sau:

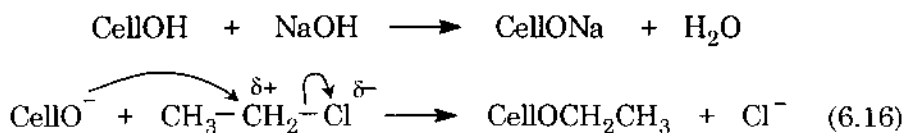


Etylxenluloza là một trong số các dẫn xuất ete của xenluloza được sử dụng rộng rãi nhất. Nhờ có độ bền cơ học cao, tương đối bền nhiệt, tương đối bền về hoá học, nên dẫn xuất này được sử dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau.

6.2.2.1. Phương pháp tổng hợp etylxenluloza

Etylxenluloza có thể được tổng hợp theo phương pháp dùng diethylsulfat, trong môi trường bazơ amin bậc bốn. Tuy nhiên do độc hại nên phương pháp này ít được áp dụng ở quy mô công nghiệp.

Tác nhân alkyl hoá thường dùng là etylclorua. Cơ chế phản ứng dưới dạng alcolat rút gọn được biểu diễn ở sơ đồ 6.16:



Trong quá trình ete hoá, mức độ thế được điều chỉnh bằng cách thay đổi số lượng etylclorua đưa vào phản ứng. Khi tăng lượng etylclorua, mức độ thế tăng.

Nhiệt độ cũng ảnh hưởng nhiều tới phản ứng. Để đạt DS = 2,5, nếu tăng nhiệt độ phản ứng từ 80°C lên 120°C, thời gian phản ứng có thể

giảm từ 45 h xuống còn 5 h.

Trong quá trình O-etyl hoá bằng etylclorua, etylclorua không những tiêu hao cho phản ứng chính tạo etylxenluloza, mà còn tổn thất do các phản ứng phụ tạo etanol, dietyl ete.

Mức độ tiêu hao etylclorua phụ thuộc vào nồng độ kiềm trong hệ phản ứng, lượng dư etylclorua, nhiệt độ, thời gian phản ứng và phương pháp tiến hành O-etyl hoá.

Nguyên liệu dùng để sản xuất etylxenluloza có thể là bông xơ ngắn, bông thuỷ phân, xenluloza gỗ sản xuất theo phương pháp sulfit hoặc sulfat.

Nguyên liệu xenluloza loại có hàm lượng tro thấp hơn 0,05% + 0,1%, trong đó các nguyên tố Si, Fe, Ca ở mức tối thiểu.

Phản ứng O-etyl hoá có thể tiến hành trong điều kiện đồng thể hoặc dị thể.

Tính chất của etylxenluloza phụ thuộc rất nhiều vào mức độ thể. Tuỳ thuộc vào mục đích sử dụng, ta có thể điều chỉnh các thông số công nghệ để thu được sản phẩm mong muốn.

a) Quá trình đồng thể

Etylxenluloza có thể hoà tan trong benzen cũng như trong hỗn hợp phản ứng gồm etylclorua và các sản phẩm phụ là etanol, dietyl ete.

Do đó, quá trình đồng thể có thể diễn ra trong dung môi benzen hoặc trong chính hỗn hợp phản ứng, với tỷ lệ các cấu tử thích hợp.

Quá trình O-etyl hoá đồng thể trong dung môi benzen được tiến hành như sau:

Alcalixenluloza có thể được chuẩn bị trong thiết bị gián đoạn hoặc liên tục.

Trong thiết bị gián đoạn, alcalixenluloza hình thành nhờ gia công xenluloza với dung dịch NaOH nồng độ 47,5 ÷ 49,5%.

Sau khi kiềm hoá xenluloza, alcalixenluloza chứa 25% xenluloza, 36,37% NaOH, còn lại là nước.

Để thu được etylxenluloza với $DS = 2,5 \div 2,6$, nồng độ kiềm cần lớn hơn 60%. Để có sản phẩm với $DS = 2,65 \div 2,75$, nồng độ kiềm cần lớn hơn 66%. Nồng độ kiềm cao như vậy có thể đạt được bằng cách bổ sung xút rắn vào thiết bị phản ứng.

Trường hợp kiềm hoá xenluloza trong thiết bị liên tục, nồng độ kiềm thường dùng là $60 \div 62\%$. Nhiệt độ xử lý kiềm là 60°C .

Trong quá trình kiềm hoá, độ trùng hợp của xenluloza cũng được điều chỉnh theo yêu cầu, nhờ lựa chọn chế độ công nghệ thích hợp.

O-etyl hoá tiến hành trong thiết bị đứng, hoạt động gián đoạn.

Nạp vào thiết bị alcalixenluloza, xút rắn và hỗn hợp etyl hoá gồm benzen và etylclorua.

Hỗn hợp etyl hoá thường chứa một lượng nhỏ dietyl ete và etanol.

Muốn thu được etylxenluloza chất lượng cao, hàm lượng etylclorua trong hỗn hợp cần duy trì ở mức $50 \div 56\%$, tổng tạp chất thấp hơn 8%.

Để thu được sản phẩm với $DS = 2,5 \div 2,6$ ta cần dùng 10 mol etylclorua trên 1 mol xenluloza (tính theo đơn vị mất xích); để đạt $DS = 2,65 \div 2,75$, cần 12 mol etylclorua trên 1 mol xenluloza.

Sau khi nạp liệu, đóng kín thiết bị, cho máy khuấy hoạt động và nâng nhiệt độ lên $80 \div 85^\circ\text{C}$.

Phản ứng toả nhiệt, đưa nhiệt độ lên $105 \div 110^\circ\text{C}$. Khi nhiệt độ đạt $130 \div 140^\circ\text{C}$, áp suất trong thiết bị có thể lên tới $2 \cdot 10^6 \text{ Nm}^{-2}$.

Sau khi kết thúc phản ứng, khối phản ứng được làm lạnh xuống 70°C , ứng với áp lực $6 \cdot 10^5 \div 7 \cdot 10^5 \text{ Nm}^{-2}$.

Tiếp tục giảm áp suất rồi đưa sản phẩm sang công đoạn kết tủa.

Dung dịch etylxenluloza được tháo ra từ thiết bị phản ứng, sang thiết bị kết tủa có chứa nước nóng 92°C .

Nhiệt độ trong thiết bị kết tủa tăng lên $99 \div 100^\circ\text{C}$. Quá trình tiếp tục cho đến khi tách hết các chất bay hơi như etylclorua, dietyl ete, etanol và benzen.

Sau khi tách hết các chất dễ bay hơi, dung dịch nước còn chứa

NaOH. Huyền phù etylxenluloza được axit hoá bằng dung dịch axit clohydric 0,2% ở $80 + 90^{\circ}\text{C}$.

Tiếp đó, etylxenluloza được tẩy trắng bằng dung dịch kali permanganat 0,5% (hoặc dung dịch natri hypoclorit).

Etylxenluloza được xử lý bằng dung dịch HCl 1% ở 80°C , rồi được rửa bằng nước ở 80°C . Để loại bỏ HCl trong kết tủa etylxenluloza, quá trình ổn định được thực hiện bằng dung dịch NaOH, nồng độ 0,2% ở 50°C .

Sau khi ổn định, bột etylxenluloza đi vào khâu rửa.

Quá trình rửa rất quan trọng, đặc biệt khi dùng etylxenluloza làm vật liệu điện.

Để thuận lợi cho quá trình rửa, các thông số của quá trình kết tủa phải được lựa chọn sao cho hạt đủ mịn, xốp và dễ rửa.

Etylxenluloza kém bền nhiệt. Do đó, sản phẩm này thường được sấy trong thiết bị chân không, ở 80°C , đến độ ẩm nhỏ hơn 2%.

Quá trình sấy cũng có thể thực hiện trong thiết bị tầng sôi.

Khi tiến hành quá trình đồng thể với dung môi là benzen, thiết bị và hệ thống khuấy đơn giản hơn phương pháp dị thể.

Tuy vậy, phương pháp dùng benzen cũng có một số nhược điểm như tăng thời gian phản ứng, công đoạn hoàn nguyên phức tạp...

Để khắc phục các nhược điểm trên, ta có thể tiến hành quá trình đồng thể trong hỗn hợp etylclorua, ete etylic, rượu etylic, trong đó etylclorua được dùng dư nhiều so với phương pháp benzen.

Quá trình phản ứng tương tự như phương pháp dùng benzen.

Alcalixenluloza được nạp vào thiết bị phản ứng.

Lượng etylclorua dùng theo tỷ lệ $19,5 \div 20,5$ mol trên 1 mol xenluloza (theo đơn vị mất xích). Etylclorua có thể chứa 10% dietyl ete và 3% etanol.

Mức độ thể của sản phẩm phụ thuộc nồng độ kiềm trong thiết bị phản ứng.

Khi phản ứng xảy ra, nhiệt độ tăng từ 80°C lên $115 \div 118^{\circ}\text{C}$ sau 9 h.

Khi phản ứng kết thúc, etylxenluloza được kết tủa trong nước lạnh.

Từ thiết bị kết tủa, chất dễ bay hơi cũng được tách ra như trong phương pháp dùng dung môi benzen.

Như đã đề cập ở trên, các sản phẩm phụ của quá trình O-etyl hoá là dietyl ete và etanol cũng đóng vai trò dung môi cho etylxenluloza. Các chất này lại được dùng làm nguyên liệu sản xuất etylelorua. Hơi etanol hoặc hơi ete etylic cùng với hơi HCl qua lớp xúc tác Al_2O_3 , CuCl hoặc xúc tác NaAlCl_4 , quá trình hoá học xảy ra, tạo thành etylelorua. Hỗn hợp sau phản ứng, chủ yếu là etylelorua, một phần nhỏ etylic và dietyl ete, được đưa trở lại chu trình O-etyl hoá.

b) Quá trình dị thể

Quá trình dị thể được tiến hành theo một số phương án công nghệ. Một trong các phương án đó là O-etyl hoá có tuần hoàn etylelorua.

Thiết bị phản ứng chịu được áp lực $2 \cdot 10^6 \text{ Nm}^{-2}$, có vỏ áo để thực hiện trao đổi nhiệt. Hệ thống khuấy có cấu tạo đặc biệt, trục khuấy rộng để tuần hoàn etylelorua.

Alcalixenluloza chứa 37,5% NaOH, 38% nước. Nồng độ kiềm trong thiết bị là $45 \div 48\%$.

Sau khi nạp alcalixenluloza, thiết bị được đóng kín và tiến hành hút chân không $10 \div 15$ phút. Tiếp đó, cho máy khuấy hoạt động và đưa hỗn hợp xenluloza lên $50 \div 70^{\circ}\text{C}$.

Etylorua lỏng, với số lượng 5 lít cho 1 kg alcalixenluloza, đi vào thiết bị bốc hơi. Etylorua dạng khí, ở $120 \div 140^{\circ}\text{C}$, được sục vào phần dưới của thiết bị, qua các lỗ ở máy khuấy.

Sau 1 h, nhiệt độ trong thiết bị tăng từ 70°C lên $120 \div 130^{\circ}\text{C}$. Giữ khối phản ứng ở nhiệt độ 135°C trong 4 h, sau đó tăng áp lực từ $3 \cdot 10^5$ lên $7 \cdot 10^5 \text{ Nm}^{-2}$.

Etylclorua không phản ứng, cùng với etanol và hơi nước ra khỏi thiết bị phản ứng, đi vào thiết bị ngưng tụ. Etylclorua được tách ra, đi sang bộ phận gia nhiệt, sau đó qua các lỗ ở máy khuấy, trở lại khối phản ứng.

Phần etylclorua đã tiêu hao được bổ sung bằng lượng mới.

Các bước gia công tiếp theo có thể thực hiện theo phương pháp đã trình bày ở phần trên.

6.2.2.2. Tính chất của etylxenluloza và ứng dụng

Tính chất của etylxenluloza phụ thuộc độ trùng hợp và mức độ thế. Etylxenluloza với mức độ thế thấp hoà tan trong dung dịch kiềm hoặc trong nước. Với mức độ thế cao, etylxenluloza hoà tan trong dung môi hữu cơ như metylclorua, hỗn hợp metylenclorua - rượu, metylenclorua - axeton, DMF, pyridin, dicloetan...

Etylxenluloza tương hợp tốt với các chất hoá dẻo thông thường, như dibutylphthalat, dioctylphthalat, triphenylphosphat, tricresylphosphat...

Để tăng độ ổn định của etylxenluloza, ta thường dùng chất chống oxy hoá, như 2,6-ditert-butyl-*p*-cresol, muối đồng, muối niken.

Để tăng độ chống chịu tia tử ngoại, ta dùng phenylsalixylat, tertbutyl salomol, dibromresorcinol...

Khi cho thêm chất ổn định và chống oxy hoá, vật liệu từ etylxenluloza chịu được khí hậu khắc nghiệt ở vùng lạnh hoặc vùng nóng, kể cả môi trường biển.

Etylxenluloza là vật liệu nhẹ nhất trong số các dẫn xuất của xenluloza ($1,09 + 1,12 \text{ g/cm}^3$).

Etylxenluloza được dùng trong lĩnh vực sơn, chất dẻo, như các vật dụng văn phòng, telefon, chi tiết ô tô, gọng kính...

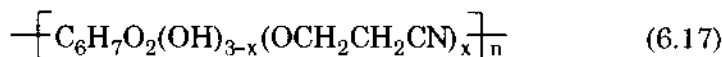
6.2.3. Xyanoetylxenluloza

6.2.3.1. Xyanoetyl hoá

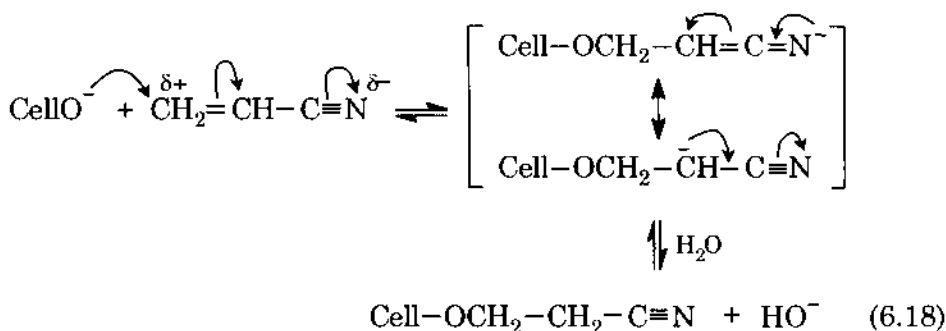
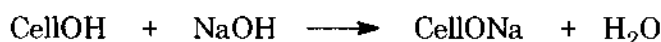
Như đã đề cập ở 6.1, xenluloza có thể tác dụng với hợp chất vinyl

chứa nhóm thế hút điện tử mạnh, tạo thành ete xenluloza. Hợp chất phổ biến thuộc loại này là xyanoethylxenluloza, sản phẩm phản ứng giữa xenluloza và acrylonitril.

Xyanoethylxenluloza có công thức biểu diễn ở sơ đồ sau:

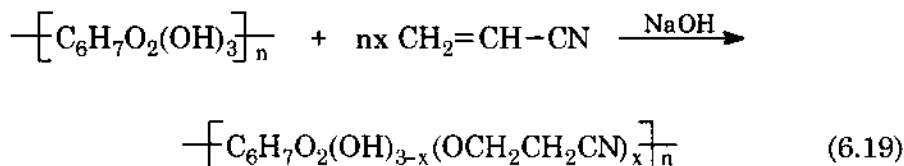


Quá trình xyanoethyl hoá xenluloza xảy ra theo cơ chế viết dưới dạng alcolat rút gọn ở sơ đồ 6.18.

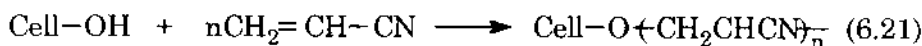
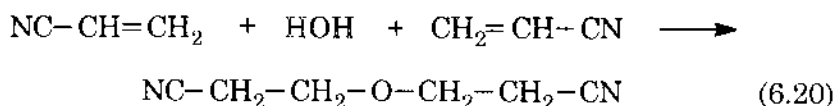


(Cơ chế phản ứng có thể được trình bày tỉ mỉ hơn, với các trạng thái trung gian giải toả điện tích).

Phản ứng được trình bày dưới dạng tổng quát ở sơ đồ 6.19.

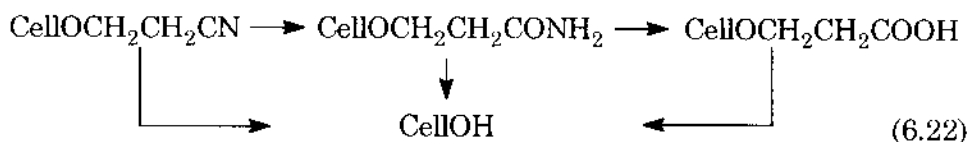


Bên cạnh phản ứng chính, acrylonitril cũng bị tiêu hao cho phản ứng phụ, tạo thành dinitril (sơ đồ 6.20), hoặc thành copolyme ghép, với mạch nhánh đi từ monome acrylonitril (sơ đồ 6.21).



Các yếu tố ảnh hưởng tới mức độ thế là loại nguyên liệu xơ, nhiệt độ phản ứng, loại xúc tác, nồng độ xúc tác, nồng độ acrylonitril...

Khi tăng nồng độ kiềm, tốc độ ete hoá tăng, đồng thời cũng làm tăng tốc độ phân huỷ nhóm nitril trong dẫn xuất ete xenluloza theo sơ đồ 6.22.



Nồng độ NaOH tối ưu để đạt mức thế cao là 10 ÷ 15%.

Mức độ thế cũng phụ thuộc vào loại bazơ sử dụng làm xúc tác. Khi các điều kiện khác như nhau, DS tăng theo trật tự:



Trật tự này phù hợp với khả năng hoà tan của AN trong các dung dịch bazơ kể trên. Do đó, khả năng hoà tan của AN đóng vai trò quyết định sự khác nhau về DS khi phản ứng tiến hành trong các dung dịch đã cho.

Khi thêm vào dung dịch kiềm các muối như kali iodua, natri iodua, natri perclorat, thioxyanat, ta nhận thấy DS cũng tăng. Hiện tượng này có thể liên quan tới mức độ trương của xơ sợi cũng như độ hoà tan của AN.

Nhiệt độ cũng ảnh hưởng tới DS. Nhiệt độ tối ưu để đạt mức độ thế cao là 15 ÷ 20°C.

Khi tiếp tục tăng nhiệt độ, DS giảm, do tốc độ hydrat hoá AN và tốc độ thuỷ phân phân huỷ nhóm thế trong dẫn xuất xenluloza tăng

nhánh hơn quá trình xyanoalkyl hoá.

Khả năng hoà tan của ete xenluloza phụ thuộc vào mức độ thế. Ete xenluloza với $DS = 0,2 \div 0,3$ hoà tan được trong kiềm, với $DS = 0,4 \div 1,0$, hoà tan trong nước. Khi DS lớn hơn 2,5, xyanoethylxenluloza tan được trong dung môi hữu cơ phân cực mạnh.

6.2.3.2. Phương pháp tổng hợp xyanoethylxenluloza

Nguyên liệu xơ thường dùng là xenluloza sulfit hoặc sulfat.

Để sản xuất sơn, dùng xenluloza thuỷ phân, có độ trùng hợp nhỏ hơn 400.

Quá trình depolyme hoá xenluloza để đạt giá trị DP như trên có thể thực hiện bằng cách gia công kiềm. Tuy nhiên, khi depolyme hoá bằng cách oxy hoá trong môi trường kiềm, ít nhiều xuất hiện nhóm cacbonyl hoặc cacboxyl, tạo điều kiện cho trùng hợp ghép và giảm chất lượng sản phẩm.

Do đó, các nhà công nghệ thường áp dụng phương pháp thuỷ phân để giảm độ trùng hợp của xenluloza.

Quá trình ete hóa được tiến hành như sau:

Cho xenluloza vào thiết bị phản ứng có khuấy. Nạp tiếp dung dịch $NaOH$ nồng độ 10% với số lượng gấp đôi xenluloza. Dung dịch kiềm có chứa 15% $NaSCN$ và 1% chất hoạt động bề mặt.

Nạp acrylonitril, với số lượng gấp 10 lần xenluloza (để bảo đảm gấp 2 ÷ 5 lần so với lý thuyết).

Hỗn hợp phản ứng ở $15 \div 20^{\circ}C$ được khuấy trộn trong 1 h. Tiếp đó, tăng nhiệt độ lên $35^{\circ}C$. Quá trình tiếp tục xảy ra ở nhiệt độ này trong 4 h nữa.

Sản phẩm phản ứng hoà tan dần dần vào pha lỏng (nhờ dùng dư acrylonitril).

Phản ứng được kết thúc bằng cách thêm vào khối phản ứng dung

dịch axit axetic nồng độ 5% để trung hoà NaOH. Quá trình trung hoà phải được tiến hành chính xác đến môi trường trung tính, nếu không, một phần sản phẩm có thể bị phân huỷ trong quá trình gia công tiếp theo. Khi trung hoà, nhiệt độ giảm xuống $20 \div 25^{\circ}\text{C}$.

Sau khi trung hoà, sản phẩm được tách ra nhờ kết tủa trong nước sôi. Thiết bị kết tủa có dung tích lớn gấp $2 \div 3$ lần thiết bị phản ứng. Quá trình kết tủa diễn ra trong $2 \div 3$ h.

Tiếp đó, xyanoethylxenluloza được rửa bằng nước ở nhiệt độ $40 \div 50^{\circ}\text{C}$.

Sản phẩm được sấy trong thiết bị chân không ở 80°C , $2 \div 3$ h.

Acrylonitril dư được tách ra khỏi khối kết tủa, trong khi thực hiện quá trình kết tủa ở nhiệt độ sôi.

Trên đây là phương pháp sản xuất xyanoethylxenluloza có mức độ thể cao. Để thu các sản phẩm có mức độ thể thấp, quá trình có thể được tiến hành như sau:

Giấy hoặc vải, từ lô cuộn, liên tục đi qua bể chứa dung dịch NaOH nồng độ 10%. Nguyên liệu xơ được tẩm tới hàm lượng kiềm bằng $60 \div 100\%$ so với xơ xenluloza.

Vải sau khi tẩm NaOH đi qua bồn chứa acrylonitril, rồi vào buồng sấy. Hơi acrylonitril tuần hoàn ở nhiệt độ $71 \div 73^{\circ}\text{C}$. Thời gian lưu trong thiết bị ete hóa là $3 \div 4$ phút.

Sau khi ete hoá, vải được đưa vào bể trung hoà, chứa axit axetic. Tiếp đó, vải được chuyển qua buồng sấy bằng hơi nước để tách acrylonitril dư. Sản phẩm được rửa sạch muối và các tạp chất, rồi sấy khô.

Theo quy trình đã mô tả ở trên, xyanoethylxenluloza có $\text{DS} = 0,5$.

6.2.3.3. Tính chất và ứng dụng xyanoethylxenluloza

Qua quá trình xyanoethyl hoá, vật liệu xenluloza được cải thiện về một số tính chất sử dụng, như độ bền nhiệt, khả năng chống chịu tác dụng của vi sinh vật, tăng độ cách điện, tăng khả năng nhuộm màu...

Xyanoetylxenluloza với $DS = 0,35 \div 0,4$, có thể chống chịu tác dụng phá huỷ của vi sinh vật. Khi xyanoalkyl hoá bằng AN nguyên chất, xenluloza ít bị trương, phản ứng xảy ra trong vùng vô định hình hoặc trên bề mặt xơ sợi. Do đó, dù DS thấp, nhưng AN vẫn có tác dụng bảo vệ xơ sợi.

Tính bền nhiệt của vật liệu có thể được tăng cường khi xyanoalkyl hoá tới $DS = 0,75 \div 1,0$. Nếu tăng thêm mức độ thế, tính bền nhiệt lại giảm.

Độ bền chống lão hoá cũng được tăng lên khi đưa vào xơ xenluloza một lượng nhóm thế xyanoetyl, với $DS = 0,4$.

Trong công nghiệp dệt, quá trình xyanoetyl hoá được áp dụng nhằm tăng khả năng sử dụng các loại thuốc nhuộm khác nhau để vải xenluloza (từ xơ bông và xơ nhân tạo) có màu sắc phong phú hơn.

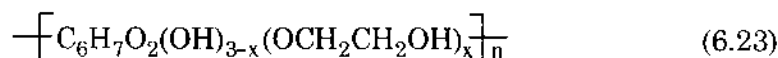
Quá trình xyanoetyl hoá có thể thực hiện đối với xơ sợi, vải hoặc bột xenluloza.

Bột xenluloza kraft, xyanoetyl hoá với $DS = 0,2$, được dùng để sản xuất giấy cách điện dùng cho biến thế.

Giấy từ bột xenluloza chứa một phần nhóm thế xyanoetyl cũng có tính bền nhiệt khá cao và ổn định về kích thước.

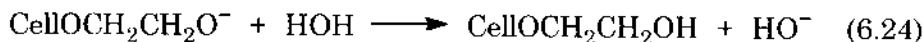
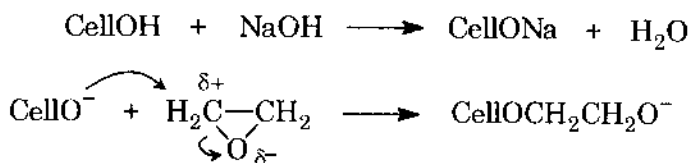
6.2.4. Hydroxyetylxenluloza

Hydroxyetylxenluloza là đại diện quan trọng của nhóm dẫn xuất hydroxyalkylxenluloza. Đó là ete của xenluloza, trong đó nhóm thế có chứa hydroxyl. Hydroxyetylxenluloza (hoặc oxyetyl-xenluloza) có công thức chung được biểu diễn ở sơ đồ sau:



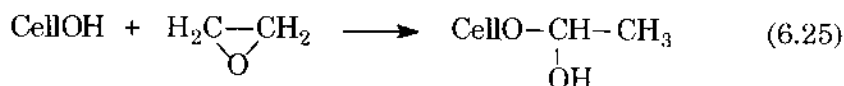
6.2.4.1. Hydroxyetyl hoá

Hydroxyetylxenluloza tạo thành khi alcalixenluloza tác dụng với tylenclhydrin hoặc etylenoxit. Quá trình phản ứng xảy ra theo sơ đồ 6.24.



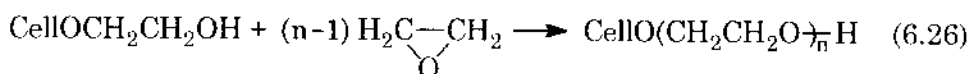
Như đã trình bày ở mục 6.1., vòng ba cạnh kém bền về nhiệt động, dễ dàng bị mở vòng khi tác dụng với dạng alcolat của xenluloza. Phản ứng xảy ra theo cơ chế $\text{S}_{\text{N}}2$.

Về nguyên tắc, phản ứng có thể xảy ra theo sơ đồ 6.25, tạo thành ete có nhóm thế mang chức rượu bậc hai:



Tuy nhiên, về phương diện nhiệt động học, sự tạo thành sản phẩm với nhóm thế chứa hydroxyl rượu bậc hai ít thuận lợi hơn so với nhóm hydroxyl rượu bậc một. Do đó, phản ứng chủ yếu xảy ra theo sơ đồ 6.24.

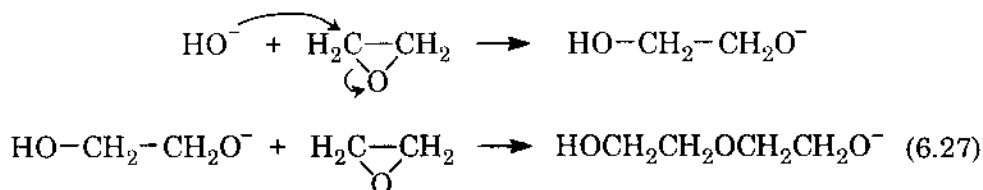
Phản ứng của etylenoxit với xenluloza cũng có thể phát triển theo một hướng khác. Theo sơ đồ 6.24, dẫn xuất ete tạo thành chứa nhóm hydroxyl, có nguyên tử hydro linh động. Do đó, hydroxyl của nhóm thế có thể tấn công vào vòng etylenoxit và phản ứng xảy ra, kết hợp thêm một phân tử etylenoxit vào nhóm thế cũ. Quá trình tương tự có thể tiếp tục, kết quả là mạch nhánh được nối dài. Hợp chất thu được là copolyme ghép (sơ đồ 6.26).



Tuy vậy, với nồng độ etylenoxit thường dùng cho phản ứng hydroxy-alkyl hoá là 1,5 mol trên một mol đơn vị mắt xích xenluloza ($M = 162$),

độ dài mạch ghép sẽ không lớn lắm ($DP = 2 + 3$). Các mạch nhánh này nằm lại trong sản phẩm và ít nhiều ảnh hưởng đến tính chất của sản phẩm.

Ngoài các phản ứng như đã kể trên, etylenoxit còn bị tiêu hao theo phản ứng phụ, ví dụ, phản ứng tạo thành homopolyme theo sơ đồ 6.27.



Quá trình cứ tiếp diễn, tạo thành oligome hoặc homopolyme, không liên kết với xenluloza.

Vì phản ứng xảy ra theo nhiều hướng, nên lượng etylenoxit tiêu hao cho phản ứng tạo thành hydroxyetylxenluloza thường không vượt quá $30 + 35\%$ tổng lượng etylenoxit.

Do có hiện tượng đồng trùng hợp ghép (tức là quá trình kéo dài nhóm thế), để đặc trưng cho phản ứng giữa xenluloza và hợp chất dị vòng, ngoài khái niệm mức độ thế DS , các nhà chuyên môn còn đặt thêm khái niệm mới, đó là mức độ thế được tính theo số mol tác nhân liên kết với xenluloza, bao gồm nhóm thế hydroxyalkyl và cả mạch nhánh được kéo dài, gọi là thông số MS .

Tỷ số MS/DS đánh giá độ dài của mạch nhánh. Tỷ số này càng lớn, mạch nhánh càng dài.

Quá trình tổng hợp ete hydroxyetylxenluloza cũng có thể diễn ra dưới tác dụng của xúc tác axit.

Tuy nhiên, trong thực tế, quá trình thường được tiến hành trong môi trường kiềm. Kiềm vừa là xúc tác, vừa là chất gây trương nở xenluloza. Các hydroxit kim loại kiềm có hoạt tính cao là CsOH , NaOH , KOH . Mức độ thế phụ thuộc vào nồng độ hydroxit. Mức độ thế cực đại có thể đạt được khi nồng độ dung dịch NaOH là $16 + 20\%$.

Khả năng phản ứng ở các nhóm hydroxyl của đơn vị mắt xích xenluloza khác nhau khá rõ rệt. Trong phản ứng giữa xenluloza và etylenoxit, dung dịch NaOH 18%, khả năng phản ứng của các nhóm hydroxyl tuân theo tỷ lệ sau:

$$\text{HO-C}_2 : \text{HO-C}_3 : \text{HO-C}_6 = 3 : 1 : 10$$

Như vậy, khả năng phản ứng của rượu bậc một là lớn nhất.

6.2.4.2. Phương pháp tổng hợp hydroxyetyl xenluloza

Nguyên liệu thường dùng là xenluloza sulfit và sulfat.

Xenluloza được ngâm trong dung dịch NaOH nồng độ 18% để tạo alcalixenluloza. Sau đó, xơ được ép bớt dịch, tới tỷ lệ L/R = 1,5 ÷ 1,7. Mức độ trùng hợp của alcalixenluloza được điều chỉnh bằng cách thêm xúc tác oxy hoá, như ion Co^{2+} , vào dung dịch kiềm, hoặc tiến hành ủ chín để thực hiện quá trình oxy hoá - depolyme hoá xenluloza trong môi trường kiềm. Alcalixenluloza thu được chứa 34 ÷ 40% xenluloza, 14 ÷ 16% NaOH, 50 ÷ 54% nước.

Thiết bị ete hoá là thiết bị đứng, có hai hệ thống trục vít thẳng đứng để khuấy đảo và vận chuyển chất từ phía trên xuống phía dưới.

Trước hết, thiết bị được hút chân không, rồi sục khí nitơ. Sau đó, etylenoxit được nạp vào phần trên của thiết bị. Ở phần trên cùng của thiết bị, duy trì nhiệt độ ở 20 ÷ 22°C. Bột đi xuống, khi đạt được 70% quãng đường đi, nhiệt độ khối phản ứng tăng lên 35 ÷ 37°C. Hỗn hợp đi xuống vùng dưới, nhiệt độ tăng lên 38 ÷ 40°C. Phản ứng xong, hỗn hợp được chuyển tải ra ngoài và được làm lạnh xuống 20°C.

Phía dưới của thiết bị có đường ống nối với thiết bị hút chân không, đảm bảo cho etylenoxit liên tục đi vào thiết bị từ phía trên.

Lượng etylenoxit thường dùng là 1,5 ÷ 2 mol trên một mol xenluloza (theo đơn vị mắt xích).

Theo chế độ nhiệt độ đã nói ở trên, thời gian phản ứng là 4,5 ÷ 5 h. Nếu tăng nhiệt độ, thời gian phản ứng giảm, nhưng lượng sản phẩm

phụ lại tăng, làm tăng tiêu hao etylenoxit.

Trung bình, có 450 kg polyglycol (chủ yếu là di- và trietylenglycol) được tạo ra, khi thu 1 tấn hydroxyetylxenluloza. Để giảm bớt sản phẩm phụ, khi tạo alcalixenluloza, ta cần cho thêm chất hoạt động bề mặt không ion, với số lượng $0,2 \div 0,3\%$ so với xenluloza.

Sau khi ra khỏi thiết bị phản ứng, hỗn hợp được đưa đi trung hoà bằng dung dịch 20% axetic trong axeton. Quá trình được tiến hành đến $pH = 6 \div 7$.

Tiếp đó, hỗn hợp bột được đưa đến thiết bị trích ly. Ở đây, bột được ép tách chất lỏng, rồi khuấy trộn với chất trích ly (hỗn hợp metanol : axeton = 1 : 1). Quá trình ép và trích ly được lặp lại đến khi tách hết natri axetat và các tạp chất khác khỏi hydroxyetylxenluloza.

Sản phẩm được sấy trong thiết bị chân không ở 60°C , 4 h.

6.2.4.3. Tính chất của hydroxyetylxenluloza và ứng dụng

Hydroxyalkyl hóa bằng etylenoxit và dẫn xuất của etylenoxit là biện pháp có hiệu quả để làm tăng khả năng phản ứng của xenluloza trong quá trình ete hoá hoặc este hoá tiếp theo.

Xenluloza có chứa một lượng nhỏ nhóm hydroxyetyl được dùng làm nguyên liệu axetyl hoá. Xenluloza axetat với mức độ thế cao thu được trong điều kiện phản ứng êm đềm hơn so với quá trình axetyl hoá thông thường.

Cũng tương tự, khi ete hoá xenluloza đã được đưa trước vào phân tử một lượng nhỏ nhóm hydroxyetyl, phản ứng xảy ra nhanh và thu được dẫn xuất ete có mức độ thế cao hơn phương pháp O-alkyl hoá thông thường. Theo phương pháp này, ta có thể tổng hợp được một số ete hỗn hợp như metylhydroxyetyl-, etylhydroxyetyl-, butylhydroxyetylxenluloza.

Khi đưa một lượng dù nhỏ nhóm hydroxyetyl vào mạch, tính chất của dẫn xuất ete hay este ít nhiều có sự thay đổi. Do đó, phương pháp trên chỉ được áp dụng khi không có tác động xấu đến tính chất sử dụng

của dẫn xuất xenluloza.

Độ hoà tan của hydroxyetylxenluloza phụ thuộc vào mức độ thế theo mol MS.

Khi $MS = 0,15 \div 0,25$, dẫn xuất ete có thể tan trong dung dịch $NaOH$ $5 \div 8\%$. Với $MS \geq 0,5$, dẫn xuất ete có thể tan trong nước.

Độ hoà tan của hydroxyetylxenluloza cũng phụ thuộc vào sự phân bố của nhóm thế và mức độ phân nhánh do đồng trùng hợp ghép.

Vì vậy, nếu dùng các dung dịch $NaOH$ có nồng độ khác nhau để gây trương nở xenluloza cho phản ứng ete hoá, sản phẩm ete xenluloza sẽ có khả năng hoà tan khác nhau, dù các dẫn xuất có cùng MS.

Trong thực tế, ta thường sử dụng loại hydroxyetylxenluloza tan được trong nước, với $MS = 1,5 \div 2,5$.

Dẫn xuất ete này được dùng trong sản xuất sơn latex hoặc bảo vệ hệ nhũ tương trong trùng hợp nhũ tương polyvinylaxetat.

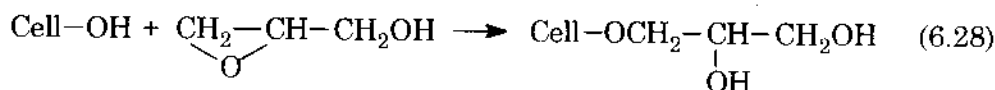
Hydroxyetylxenluloza làm tăng độ bền của băng giấy ướt trong quá trình sản xuất giấy.

Dẫn xuất này cũng được dùng trong công nghiệp gốm sứ.

Hydroxypropylxenluloza được sử dụng tương tự như hydroxyetylxenluloza nhưng ở mức độ hạn chế hơn.

6.2.5. Ete của xenluloza với glyxerin và dẫn xuất

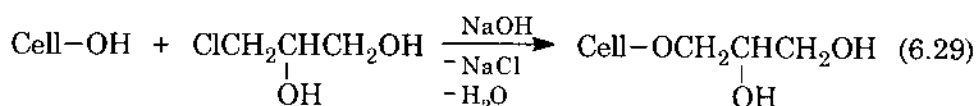
Ete của xenluloza với glyxerin có thể tạo thành khi xenluloza tác dụng với glyxit (2,3-epoxypropanol). Phản ứng xảy ra theo sơ đồ 6.28.



Sản phẩm phản ứng ete hoá là 1,2-dihydroxypropylxenluloza, trong đó một nhóm hydroxyl là rượu bậc một, nhóm hydroxyl khác là rượu bậc hai.

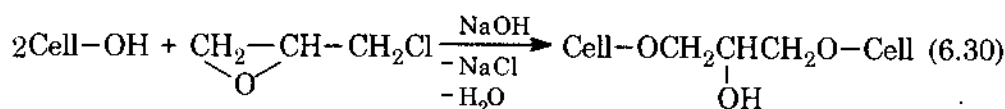
Nếu glyxit phản ứng tiếp với nhóm thế vừa được đưa vào xenluloza, bằng cách tấn công nhóm hydroxyl rượu bậc một của nhóm thế, thì sẽ tạo ra nhánh ghép có mạch cacbon thẳng, kết quả của quá trình đồng trùng hợp ghép. Nếu glyxit tấn công hydroxyl rượu bậc hai của nhóm thế, nhánh thu được do đồng trùng hợp ghép sẽ là mạch phân nhánh.

Ete của xenluloza với glyxin cũng hình thành khi xenluloza tác dụng với dẫn xuất clo của glyxin, như α -monoclohydrin của glyxin, phản ứng theo sơ đồ 6.29.



Khi xenluloza tác dụng với dẫn xuất có hai chức tác dụng được với nhóm hydroxyl, quá trình tạo mạng giữa các mạch đại phân tử sẽ diễn ra.

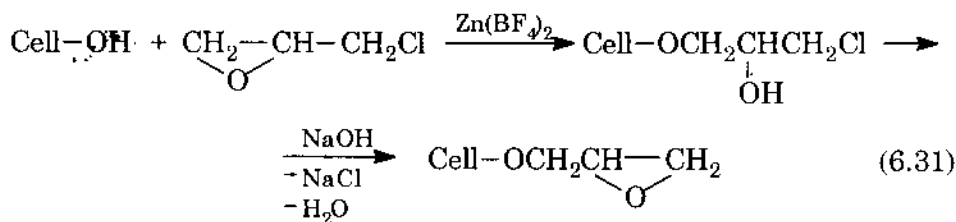
Xenluloza tác dụng với diclohydrin hoặc epyclohydrin trong môi trường kiềm theo sơ đồ 6.30.



Trường hợp xenluloza tác dụng với epyclohydrin trong môi trường kiềm, mức độ phản ứng thế cũng phụ thuộc vào nồng độ NaOH dùng để gia công xenluloza trước khi ete hoá. Nồng độ kiềm thích hợp nhất là 16 ÷ 18%.

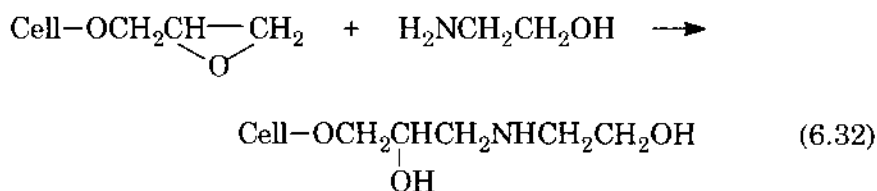
Khi dùng xúc tác axit, như $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$, 100°C, xenluloza lại phản ứng với epyclohydrin như với một hợp chất đơn chức, tạo thành ete 2-hydroxy-3-clopropylxenluloza.

Tiếp đó, dẫn xuất clo này tác dụng với kiềm, sản phẩm thu được chứa vòng oxiran (epoxit) (sơ đồ 6.31).

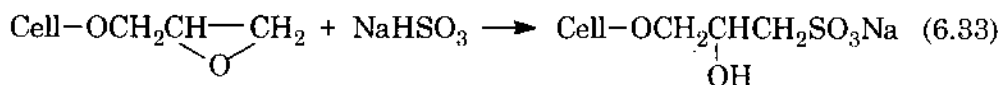


Từ dẫn xuất chứa vòng oxiran này, ta có thể thu được các hợp chất mang nhiều loại nhóm chức khác nhau.

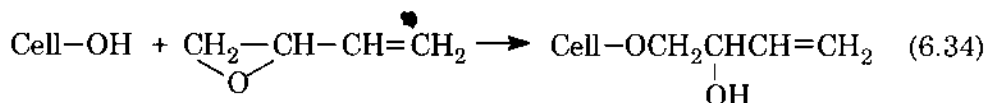
Khi ete chứa vòng oxiran tác dụng với etanolamin, phản ứng cộng hợp mở vòng xảy ra, tạo thành dẫn xuất ete xenluloza chứa nhóm amin (sơ đồ 6.32).



Khi cho dẫn xuất vòng tác dụng với bisulfit, ta thu được dẫn xuất ete chứa nhóm sulfo, có thể sử dụng làm cationit axit mạnh (sơ đồ 6.33).

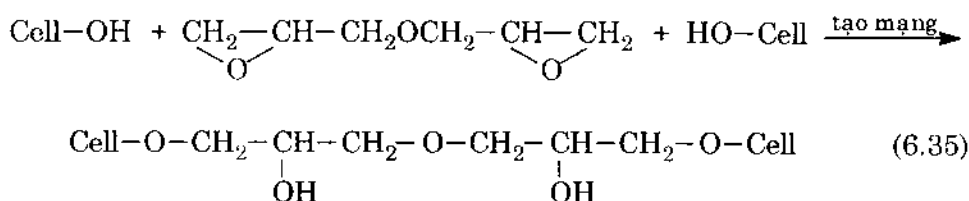


Xenluloza cũng có thể phản ứng với dẫn xuất của etylenoxit mang nối đôi, như epoxybutadien, trong môi trường kiềm, tạo thành ete xenluloza chứa nối đôi (sơ đồ 6.34).



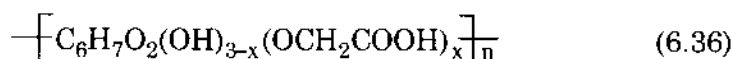
Từ đó, thông qua nối đôi, có thể đưa vào xenluloza các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử cần thiết, như Hg, P, -SCN...

Xenluloza cũng tác dụng với hợp chất diepoxit, ví dụ, diglyxidil ete hoặc 1,4-butylendiglyxidil ete. Các hợp chất diepoxit trên có thể phản ứng theo nhiều hướng, trong đó có một hướng tạo cầu nối giữa hai mạch phân tử xenluloza. Phản ứng tiến hành theo sơ đồ 6.35.



6.2.6. Cacboxymetylxenluloza

Cacboxymetylxenluloza (CMC) có công thức tổng quát thể hiện ở sơ đồ sau:

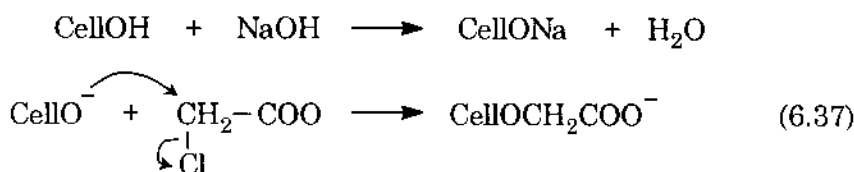


Nhóm thế trong CMC có thể ở dạng axit (H-CMC) hoặc dạng muối (Na-CMC).

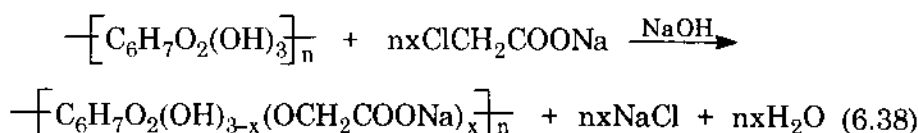
6.2.6.1. Cacboxymetyl hóa

CMC thu được khi cho alcalixenluloza tác dụng với axit cloaxetic hoặc muối natri cloaxetat.

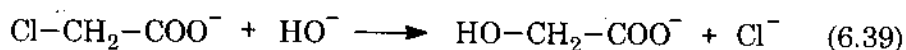
Phản ứng xảy ra theo sơ đồ 6.37.



Quá trình có thể được diễn tả theo sơ đồ tổng quát sau:



Một vấn đề cần được quan tâm, đó là phản ứng phụ, trong đó Cl^- bị tách ra do phản ứng phân huỷ natri cloaxetat. Phản ứng phân huỷ cloaxetat xảy ra theo sơ đồ 6.39.



Do có phản ứng phụ, hiệu quả sử dụng natri cloaxetat thường không vượt quá 50%.

Tùy mục đích sử dụng, CMC được sản xuất với nhiều chủng loại khác nhau, có độ trùng hợp khác nhau, mức độ thể khác nhau, độ tinh khiết khác nhau.

CMC có độ trùng hợp trong khoảng $200 \div 1000$ hoặc lớn hơn.

Mức độ thể của các CMC cũng thay đổi trong phạm vi rộng, nhưng thông thường CMC có mức độ thể trong khoảng $0,4 \div 1,4$. Một số loại CMC có DS lớn hơn cũng được dùng trong thực tế.

Nguyên liệu sơ dùng để sản xuất CMC là các loại xenluloza dùng cho chế biến hoá học.

Quá trình kiềm hoá để tạo alcalixenluloza có ý nghĩa rất quan trọng trong sản xuất CMC.

Tùy phương án công nghệ và yêu cầu về chất lượng sản phẩm, nồng độ NaOH có thể thay đổi trong phạm vi khá rộng. Để thu loại CMC có DS trung bình, nồng độ NaOH thường là $220 \div 250 \text{ g/l}$.

Nồng độ NaOH cũng như mức độ ép tách kiềm dư sau khi kiềm hoá quyết định hàm lượng nước có trong khối phản ứng ete hoá.

Nước trong khối phản ứng tạo điều kiện để phân tán natri cloaxetat vào xơ.

Tuy nhiên, nếu hàm lượng nước quá lớn, phản ứng thuỷ phân natri cloaxetat xảy ra mạnh, làm giảm hiệu quả sử dụng cloaxetat cho phản ứng chính cũng như giảm mức độ thể của CMC.

Để đạt CMC có mức độ thể trung bình, hàm lượng nước cần để lại khoảng $12 \div 15 \text{ mol}$ trên 1 mol xenluloza (theo đơn vị mất xích).

Một thông số kỹ thuật nữa của quá trình kiềm hoá là nhiệt độ. Nhiệt độ của quá trình kiềm hoá tạo alcalixenluloza cũng biến đổi trong khoảng rộng, tùy thuộc vào yêu cầu về độ trùng hợp của CMC.

Thông thường, nhiệt độ được giữ trong khoảng $20 \div 40^{\circ}\text{C}$.

Một số trường hợp cần thu CMC độ nhớt thấp, nhiệt độ cuối quá trình kiềm hoá còn được nâng cao hơn nữa.

Nếu kiềm hoá ở nhiệt độ thấp, alcalixenluloza cần được ủ chín sơ bộ để thực hiện quá trình oxy hoá - depolyme hoá, giảm độ nhớt của dung dịch CMC.

Sau khi kiềm hoá, alcalixenluloza được khuấy trộn với natri cloaxetat. Phản ứng ete hoá xảy ra, toả nhiều nhiệt, làm nhiệt độ khối phản ứng tăng từ 20°C lên $35 \div 40^{\circ}\text{C}$. Nếu không làm lạnh, nhiệt độ khối phản ứng có thể tăng tiếp tục.

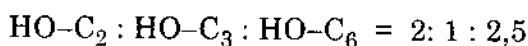
Một thông số quan trọng khác của quá trình cacboxymetyl hoá là tỷ lệ về lượng giữa natri cloaxetat và xenluloza.

Khi thay đổi tỷ lệ này, ta có thể thu được CMC với mức độ thế khác nhau.

Tỷ lệ natri cloaxetat : xenluloza có thể thay đổi trong khoảng rộng.

Ví dụ, khi sử dụng hỗn hợp chứa 1 mol xenluloza (theo đơn vị mất xích), 2 mol NaOH, 12 mol H_2O , để có CMC với DS = 0,25, ta cần dùng 0,5 mol natri cloaxetat, để có CMC với DS = 1,02, cần dùng 3 mol natri cloaxetat.

Đối với tác nhân cacboxymetyl hoá, khả năng phản ứng của các nhóm hydroxyl trong đơn vị mất xích xenluloza khác nhau không nhiều, ứng với tỷ lệ:



Khi DS < 0,15, chủ yếu là rượu bậc một tham gia phản ứng ete hoá.

6.2.6.2. Phương pháp tổng hợp cacboxymethylxenluloza

Tác nhân cacboxymetyl hoá là axit monocloaxetic hoặc muối natri cloaxetat.

Axit cloaxetic được sản xuất theo phương pháp clo hoá trực tiếp axit axetic hoặc thủy phân tricloetylen.

Yêu cầu về chất lượng của cloaxetic là không chứa dẫn xuất diclo-. Nếu có diclo- trong hỗn hợp phản ứng, có thể hình thành một phần CMC không hoà tan, do phản ứng tạo mạng giữa các mạch xenluloza.

Tác nhân ete hoá là cloaxetic hoặc muối natri cloaxetat. Dạng muối được tạo thành nhờ trung hoà axit cloaxetic bằng natri cacbonat.

Quá trình cacboxymetyl hoá có thể tiến hành trong thiết bị gián đoạn hoặc liên tục.

Nạp xenluloza vào thiết bị phản ứng. Thiết bị có hai hệ thống khuấy đảo và có vỏ áo để thực hiện trao đổi nhiệt.

Sau khi nạp xenluloza, dung dịch NaOH nồng độ $18 \div 20\%$, ở $30 \div 60^\circ\text{C}$ được đưa vào thiết bị. Hỗn hợp được khuấy đảo $4 \div 5$ h, ở nhiệt độ $15 \div 55^\circ\text{C}$, tạo thành alcalixenluloza.

Nhiệt độ hỗn hợp được khống chế tùy theo yêu cầu về độ trùng hợp của CMC.

Để thu được CMC có độ nhớt thấp, các nhà công nghệ thực hiện quá trình ở nhiệt độ cao. Ngược lại, để thu CMC có độ trùng hợp cao, cần làm lạnh hỗn hợp để duy trì nhiệt độ ở mức thấp.

Tiếp đó nạp natri cloaxetat vào thiết bị, với số lượng tùy thuộc yêu cầu về mức độ thế của CMC.

Để thu CMC với DS trung bình, ta dùng 2 mol natri cloaxetat cho 1 mol xenluloza (theo đơn vị mắt xích).

Sau 1,5 - 2 h khuấy trộn ở $17 - 25^\circ\text{C}$, hỗn hợp phản ứng được tháo khỏi thiết bị, được vớt tải chuyển vào băng tải có các ngăn chứa để hoàn tất phản ứng trong lớp tĩnh (không khuấy trộn).

Sau khi kết thúc phản ứng, CMC kỹ thuật dạng Na cùng các tạp chất được sấy trong dòng khí nóng.

CMC cũng có thể được tổng hợp trên dây chuyền nửa liên tục và liên tục.

Xenluloza và dung dịch NaOH được nạp vào thiết bị kiểm hoá để tạo ra alcalixenluloza.

Để thu Na-CMC có DP = 500, với DS = 0,85, quá trình kiểm hoá được tiến hành bằng dung dịch NaOH nồng độ 230 g/l. Nhiệt độ quá trình là 35°C.

Sau khi alcalixenluloza được tách kiềm dư, đạt khối lượng gấp 2,7 - 2,8 lần xenluloza ban đầu, hỗn hợp được chuyển vào thiết bị khuấy trộn. Đây là thiết bị nằm ngang, có hai hệ thống khuấy trộn quay ngược chiều nhau. Bột được làm lạnh xuống 25°C và được đánh toi.

Sau đó, hỗn hợp được đưa tiếp sang thiết bị phản ứng ete hoá, cùng với natri cloaxetat. Thiết bị phản ứng có hai trục khuấy.

Để đạt được mức độ thể cao trong khoảng thời gian lưu 20 ÷ 60 phút, tốc độ khuấy cần phải đủ lớn hoặc thiết bị có tạo chấn động.

Tiếp đó, hỗn hợp được đưa vào băng tải có các ngăn chứa để thực hiện phản ứng trong điều kiện không khuấy trộn.

Sau khi kết thúc phản ứng, sản phẩm được sấy khô trong dòng khí nóng.

* Các biện pháp tăng hiệu quả sử dụng natri cloaxetat:

Trong các quá trình gián đoạn hay liên tục đã mô tả ở trên, hiệu quả sử dụng natri cloaxetat cho phản ứng chính không cao (40 ÷ 50%), vì có phản ứng thuỷ phân cloaxetat tạo thành glycolat. Do đó, cần tìm biện pháp để khắc phục nhược điểm trên.

Một trong số các biện pháp để nâng cao hiệu quả sử dụng natri cloaxetat là dùng nguyên liệu xenluloza dưới dạng bột mịn, kích thước hạt khoảng 100 µm.

Xenluloza dạng bột mịn có khả năng phản ứng khá cao.

Về phương diện kỹ thuật, phương pháp đơn giản để nâng cao hiệu quả sử dụng natri cloaxetat là phối hợp quá trình ete hoá với quá trình sấy khô để tách bớt nước.

Hỗn hợp phản ứng lúc đầu chứa một ít nước để bảo đảm điều kiện thuận lợi khuếch tán natri cloaxetat vào xơ xenluloza.

Tiếp đó tiến hành sấy để tách nước hỗn hợp, ngăn ngừa phản ứng phân hủy natri cloaxetat. Nhờ đó, mức độ thể của CMC tăng lên.

Khi kết hợp ete hoá với sấy khô, nồng độ đầu của NaOH dùng trong quá trình tạo alcalixenluloza có thể thấp hơn bình thường (135 - 145 g/l).

Na-CMC thu được đồng đều hơn, dễ hoà tan hơn so với sản phẩm thu được theo phương pháp thông thường.

Hiệu quả sử dụng natri cloaxetat cũng tăng lên khi tiến hành ete hoá dưới dạng huyền phù của xenluloza trong hỗn hợp rượu - benzen.

* Làm sạch cacboxymetylxenluloza:

Na-CMC kỹ thuật chứa nhiều natri cloaxetat, natri glycolat, ngoài ra còn chứa NaOH và cacbonat.

Để thu được CMC tinh khiết dùng cho một số mục đích thực tế, ta cần làm sạch CMC khỏi các tạp chất trên. Dưới đây là hai phương pháp làm sạch CMC.

Cho Na-CMC tác dụng với dung dịch H_2SO_4 nồng độ 20%, để chuyển từ dạng Na thành dạng H. Tiếp đó H-CMC được rửa bằng nước (khi $DS > 0,5$, dạng H-CMC không tan trong nước). Tiến hành trung hoà H-CMC bằng dung dịch NaOH trong rượu để chuyển sản phẩm trở lại dạng Na. Sau đó sản phẩm được sấy khô và nghiền nhỏ.

Na-CMC cũng có thể được làm sạch tạp chất nhờ trích ly bằng hỗn hợp rượu - nước.

Thiết bị trích ly hình trụ đứng, có khuấy và có đáy lưới.

Hỗn hợp sau phản ứng gồm CMC và các tạp chất được nạp vào thiết bị trích ly cùng với dung dịch 50% etanol trong nước. Tỷ lệ

$L/R = 6$. Sau khi khuấy trộn $10 \div 15$ phút, chất lỏng được tách ra qua đáy lưới.

Lập lại quá trình trích ly cho đến khi đạt được yêu cầu về chất lượng (tạp chất còn lại $1 - 0,01$ g NaCl/lít).

Nếu chất trích ly có kiềm tính, hỗn hợp được trung hoà bằng axit axetic đến $pH = 7$.

Sau khi đạt yêu cầu về độ sạch, Na-CMC được tách khỏi chất lỏng, đánh tơi và sấy bằng khí nóng ở $65 - 70^{\circ}C$.

6.2.6.3. Tính chất của CMC và ứng dụng

CMC có thể được sử dụng ở dạng H hoặc dạng Na.

Dạng H có thể nhận được bằng cách kết tủa từ dung dịch dạng Na-CMC, dưới tác dụng của dung dịch axit vô cơ.

H-CMC không tan trong nước, rượu, xeton. Nhưng H-CMC tan được trong dung dịch kiềm cũng như trong các hệ dung môi dùng để hoà tan xenluloza.

Cacboxymetylxenluloza dạng muối của kim loại kiềm hoặc amoni có khả năng hoà tan khác nhau, phụ thuộc vào mức độ thế.

Na-CMC với $DS > 0,2$ có thể tan trong môi trường kiềm. Na-CMC với $DS > 0,4$ có thể hoà tan trong nước.

Cũng như đối với các chất điện ly khác, độ nhớt của dung dịch CMC phụ thuộc vào pH của môi trường. Khi thay đổi pH, chẳng hạn tăng pH, CMC trong dung dịch có thể chuyển từ dạng H sang dạng Na.

Điều đó có thể dẫn tới sự thay đổi hình dạng của mạch đại phân tử CMC trong dung dịch, do sự đẩy nhau của các nhóm thế có cùng điện tích, kết quả của quá trình ion hóa nhóm thế. Ngoài ra, tương tác vỏ solvat cũng thay đổi. Kết quả là độ nhớt của dung dịch thay đổi và đạt cực đại ở $pH = 6 \div 8$.

Ở pH cao hơn hoặc thấp hơn giá trị trên, phân tử CMC ở dạng búi, cuộn chặt hơn, nên độ nhớt thấp. Ngược lại, ở $pH = 6 \div 8$, mạch đại phân tử giãn rộng ra, làm độ nhớt tăng.

Quan hệ (η_{sp}/C) – C chỉ tuyến tính khi dung dịch có thêm chất điện ly phân tử thấp, như dung dịch 2% NaCl (xem 3.3).

CMC có nhiều ứng dụng thực tế.

Trong công nghiệp chất tẩy rửa, CMC được dùng làm phụ gia. Khi giặt, CMC hấp phụ chọn lọc lên vải, sau đó ion hoá, làm cho vải có điện tích âm, ngăn cản các chất bẩn bám trở lại lên vải.

CMC có khả năng ổn định hệ huyền phù, nên được sử dụng để bảo vệ hệ bùn dùng trong khoan mỏ dầu khí. Trong khai thác khoáng sản, CMC được dùng để làm giàu quặng.

Trong công nghệ gốm sứ, CMC làm tăng độ dẻo của nguyên liệu đất sét, tăng độ bền của sản phẩm.

CMC tinh khiết được dùng trong hóa dược, hóa mỹ phẩm.

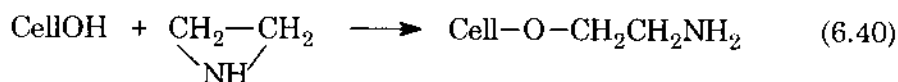
Trong công nghệ dệt, CMC được dùng để hồ vải, hoặc có trong thành phần bột màu in hoa.

CMC cũng được sử dụng trong công nghệ xenluloza giấy.

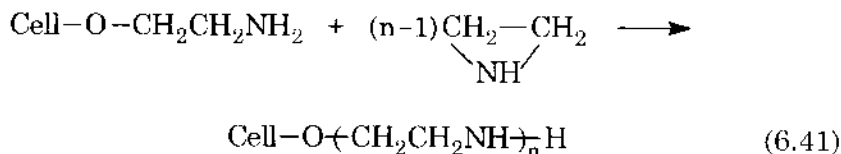
Cacboxymetylxenluloza với mức độ thế thấp có thể sử dụng làm chất trao đổi ion, với dung tích trao đổi cation là $0,4 \div 0,7$ mdl/g. Các sản phẩm với mức độ thế cao bị trương mạnh trong nước, cần được tạo mạng không gian, nếu muốn sử dụng vào mục đích trao đổi ion.

6.2.7. Ete xenluloza chứa nhóm amino

Aminoetylxenluloza tạo thành khi xenluloza tác dụng với etylenimin, có mặt xúc tác bazơ hoặc xúc tác axit. Phản ứng xảy ra theo sơ đồ 6.40.



Cũng như trường hợp xenluloza tác dụng với etylenoxit, khi xenluloza tác dụng với etylenimin, mạch nhánh có thể hình thành do đồng trùng hợp ghép (sơ đồ 6.41).



Trong quá trình phản ứng, etylenimin cũng tiêu hao theo phản ứng hydrat hóa tạo thành etanolamin hoặc trùng hợp tạo ra oligome, homopolyme. Khi xenluloza tác dụng với etylenimin theo tỷ lệ 2,5 mol etylenimin trên một mol đơn vị mắt xích *D*-glucopyranoza ($M = 162$), ở 140°C , $4 \div 5$ h, sản phẩm thu được là ete aminoethylxenluloza với $MS = 0,5 \div 0,9$.

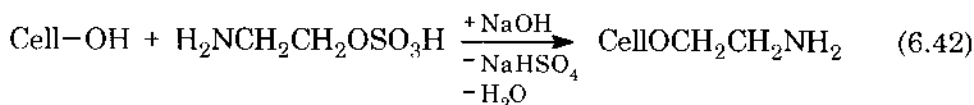
Khả năng xảy ra phản ứng theo hướng đồng trùng hợp ghép tùy thuộc vào điều kiện phản ứng, song độ trùng hợp của mạch ghép nói chung không lớn lắm.

Về phương diện động học, axit axetic bằng là xúc tác làm tăng tốc độ phản ứng một cách đáng kể.

Tuy vậy, axit axetic cũng là xúc tác tốt cho quá trình hình thành polyme từ etylenimin. Do đó, sản phẩm ete xenluloza thu được phần lớn là copolyme ghép.

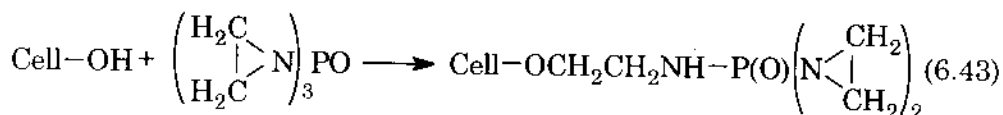
Ete aminoethylxenluloza chứa nhóm amin bậc một, có thể sử dụng làm anionit bazơ yếu (AE - cellulose).

Thực tế, chất trao đổi ion AE - cellulose được tổng hợp theo sơ đồ 6.42.



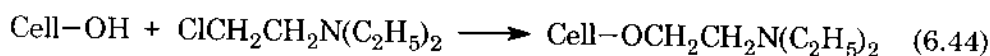
Ete aminoethylxenluloza có mức độ thế thấp thu được nhờ phản ứng của xenluloza với axit β -aminoethylsulfít trong dung dịch NaOH.

Xenluloza cũng tác dụng với dẫn xuất của etylenimin, như trietylenimidophosphat, tạo thành ete xenluloza với nhóm thế là amin đa chức. Phản ứng tiến hành theo sơ đồ 6.43.



Phản ứng này được áp dụng để sản xuất vải xenluloza không cháy. Nếu hai hoặc cả ba nhóm imin đều tham gia phản ứng với các nhóm hydroxyl của các mạch xenluloza, quá trình tạo mạng giữa các đại phân tử sẽ xảy ra. Sản phẩm thu được vừa khó cháy vừa không co ngót.

Xenluloza cũng có thể tác dụng với diethylaminoethylclorua, tạo thành diethylaminoethylxenluloza DEAEC theo sơ đồ 6.44.



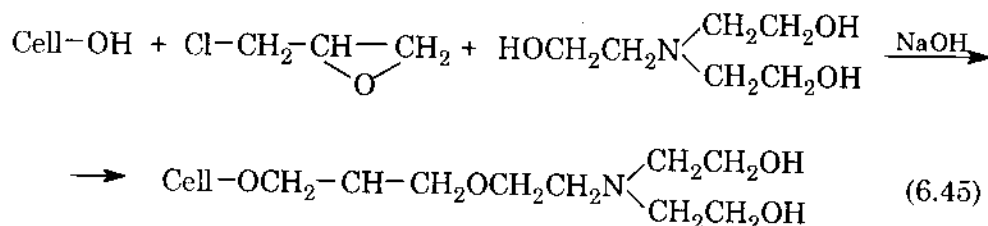
Trong phản ứng này, các nhóm hydroxyl có khả năng phản ứng khác nhau, nhưng chênh lệch không lớn lắm. Tỷ lệ tốc độ phản ứng

$$\text{HO-C}_2 : \text{HO-C}_3 : \text{HO-C}_6 = 1,27 : 0,35 : 1,0$$

DEAEC được dùng làm anionit bazơ yếu, có khả năng tách các chất hoạt động sinh học.

Alkyl hoá DEAE - cellulose bằng alkyl iodua, ta thu được dẫn xuất xenluloza chứa nhóm thế ở dạng muối bazơ amin bậc bốn, một anionit mạnh.

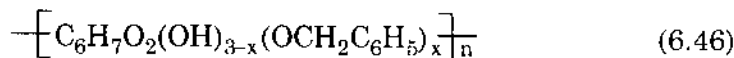
Một số ete xenluloza có khả năng trao đổi anion cũng được tổng hợp trên cơ sở phản ứng của alcalixenluloza với epyclohydrin và alkanolamin, như trietanolamin. Sản phẩm thu được là anionit có tên gọi ECTOLA - cellulose (sơ đồ 6.45).



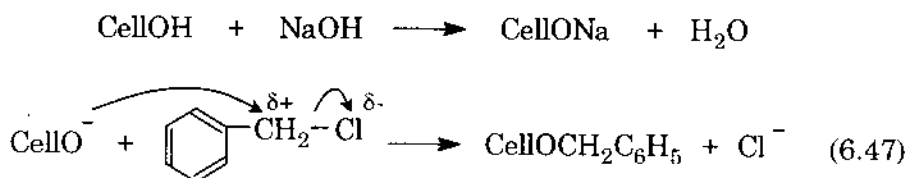
6.2.8. Ete của xenluloza với rượu thơm

Trong số các ete của xenluloza với rượu thơm, quan trọng nhất là benzylxenluloza.

Công thức tổng quát của benzylxenluloza được biểu diễn ở sơ đồ sau:



Tương tự như quá trình tạo thành metyl- hoặc etylxenluloza, benzylclorua tác dụng với xenluloza trong môi trường kiềm đậm đặc, tạo thành benzylxenluloza theo sơ đồ:



Do có các phản ứng phụ tiêu hao benzylclorua, lượng benzylclorua phải dùng dư nhiều so với lý thuyết.

Quá trình O-benzyl hóa cũng tương tự O-alkyl hoá bằng alkylclorua. Nhưng benzylclorua không tan trong nước, nên tác nhân này khó khuếch tán vào bên trong xơ sợi.

Quá trình khuếch tán thuận lợi hơn khi dùng chất nhũ hoá, ví dụ, dẫn xuất sulfo của antraxen.

Rượu benzylic và dibenzyl ete (tạo thành do phản ứng phụ) có nhiệt độ sôi cao, làm phức tạp thêm quá trình phân riêng sản phẩm và thu hồi hoá chất.

Benzylclorua có nhiệt độ sôi 179°C , trong khi nhiệt độ phản ứng chỉ cần $100 - 130^\circ\text{C}$, do đó, có thể tiến hành phản ứng ở áp suất thường.

Mức độ thế của ete benzylxenluloza được xác định theo phương pháp phân tích nguyên tố.

Benzylxenluloza với $\text{DS} = 2,25 \div 2,50$ hoà tan trong nhiều dung

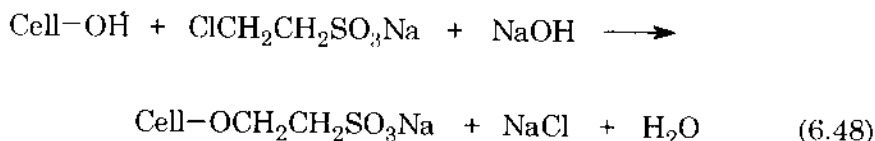
môi hữu cơ thông thường, như hỗn hợp rượu - benzen, rượu - toluen, dicloetan, etylaxetat, axeton...

Benzylxenluloza được dùng làm vật liệu cách điện, như sơn cách điện, tấm cách điện, vỏ bọc dây điện...

Nhược điểm của benzylxenluloza là nhiệt độ mềm tương đối thấp, độ bền ánh sáng không cao.

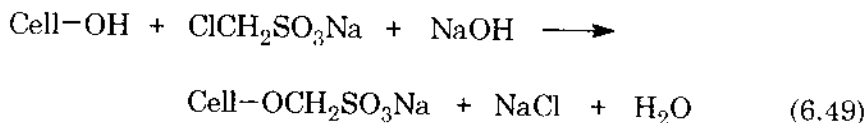
6.2.9. Ete xenluloza với nhóm thế alkyl chứa S, P

Sulfoetylxenluloza được tổng hợp bằng cách cho xenluloza tác dụng với dung dịch kiềm của natri cloetylsulfonat. Phản ứng xảy ra theo sơ đồ 6.48.

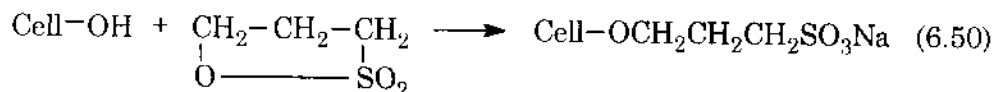


Dẫn xuất này có khả năng trao đổi ion. Chất trao đổi cation loại này có tên là SE - cellulose.

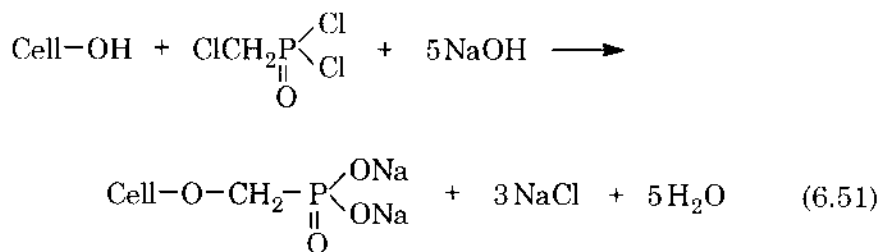
Theo phương pháp tương tự, có thể tổng hợp được sulfometyl-xenluloza từ natri α -clometylsulfonat. Phản ứng theo sơ đồ 6.49.



Dẫn xuất có nhóm alkyl lớn hơn, ví dụ, sulfopropylxenluloza, được tổng hợp bằng cách gia công xenluloza với hợp chất vòng chứa nhóm sulfon, trong dung môi hữu cơ, như axeton, dioxan, rượu, có mặt NaOH, ở 20 - 40°C. Phản ứng xảy ra theo sơ đồ 6.50.



Ete xenluloza với nhóm thế chứa phospho có thể thu được khi gia công alcalixenluloza bằng mono hoặc dicloanhydrit của axit clometylphosphinic. Phản ứng xảy ra theo sơ đồ 6.51.



Dẫn xuất xenluloza chứa phospho trên đây cũng có khả năng trao đổi cation.

MỤC LỤC

LỜI NÓI ĐẦU	3
-------------	---

Chương 1

CẤU TẠO - THÀNH PHẦN HOÁ HỌC VÀ TÍNH CHẤT CỦA GỖ	5
---	----------

1.1. CẤU TẠO VĨ MÔ CỦA GỖ	5
1.1.1. Các bộ phận của cây	5
1.1.2. Cấu tạo mặt cắt của cây	5
1.1.3. Các loại tế bào	8
1.1.3.1. Tế bào gỗ lá kim	9
1.1.3.2. Tế bào gỗ lá rộng	10
1.1.4. Sự sinh trưởng của cây và sự phát triển của tế bào	12
1.2. CẤU TẠO VI MÔ CỦA GỖ	13
1.2.1. Nền tảng cơ bản của thành tế bào	13
1.2.2. Cấu tạo thành tế bào	14
1.3. THÀNH PHẦN HOÁ HỌC CỦA GỖ	18
1.3.1. Các loại hợp chất của gỗ	18
1.3.2. Phân riêng các thành phần của gỗ	20
1.4. TÍNH CHẤT VẬT LÝ CỦA GỖ	23
1.4.1. Khối lượng riêng biểu kiến	23
1.4.2. Hàm lượng ẩm	24
1.5. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC CỦA NGUYÊN LIỆU GỖ	25
1.6. NGUYÊN LIỆU THỰC VẬT THƯỜNG DÙNG TRONG CÔNG NGHỆ HỮU CƠ - XENLULOZA - GIẤY	25
1.6.1. Gỗ lá kim	25

1.6.2. Gỗ lá rộng	26
1.6.3. Tre nứa	28
1.6.4. Bã mía	29
1.6.5. Rơm rạ	30
1.6.6. Các nguyên liệu thực vật khác	31

Chương 2

KHÁI NIỆM CƠ BẢN VỀ CACBOHYDRAT 33

2.1. MONOSACCARIT	34
2.1.1. Đồng phân lập thể	36
2.1.2. Dạng vòng của monosaccarit	39
2.1.3. Chuyển hoá tương hỗ	43
2.1.4. Cấu hình của monosaccarit	44
2.1.5. Phản ứng hoá học của monosaccarit	47
2.1.5.1. Hợp chất glycozit	47
2.1.5.2. Chuyển hoá Lobry de Bruyn Alberda van Ekenstein	48
2.1.5.3. Oxy hoá	50
2.1.5.4. Phản ứng khử	52
2.1.5.5. Phản ứng cộng hợp cacbonyl	53
2.1.5.6. Hợp chất axetal	55
2.1.5.7. Ete hoá	56
2.1.5.8. Este hoá	57
2.2. OLIGOSACCARIT VÀ POLYSACCARIT	58
2.2.1. Oligosaccarit	58
2.2.2. Polysaccarit	60
2.2.2.1. Thành phần hoá học và cấu tạo polysaccarit	60
2.2.2.2. Phản ứng đặc trưng của polysaccarit	62

Chương 3

CẤU TẠO PHÂN TỬ, HÌNH THÁI CẤU TRÚC VÀ DUNG DỊCH XENLULOZA

69

3.1. CẤU TẠO PHÂN TỬ VÀ HÌNH THÁI CẤU TRÚC CỦA XENLULOZA	69
3.1.1. Cấu tạo phân tử xenluloza	70
3.1.2. Hình thái cấu trúc xenluloza	73
3.2. DUNG DỊCH XENLULOZA	82
3.2.1. Giới thiệu chung về khả năng hoà tan của polyme	82
3.2.2. Quá trình trương và hoà tan xenluloza	84
3.2.2.1. Hoá lý quá trình trương và hoà tan xenluloza	84
3.2.2.2. Áp dụng quá trình hoà tan trong sản xuất sợi và màng	90
3.3. KHỐI LƯỢNG PHÂN TỬ VÀ ĐỘ ĐA PHÂN TÁN CỦA XENLULOZA	91
3.3.1. Khối lượng phân tử	91
3.3.1.1. Giới thiệu chung về phương pháp xác định khối lượng phân tử	91
3.3.1.2. Khối lượng phân tử trung bình số	93
3.3.1.3. Khối lượng phân tử trung bình khối	96
3.3.1.4. Xác định khối lượng phân tử theo phương pháp siêu ly tâm	101
3.3.1.5. Khối lượng phân tử trung bình theo độ nhớt dung dịch	106
3.3.2. Độ đa phân tán	115
3.3.2.1. Phân đoạn theo phương pháp kết tủa	117
3.3.2.2. Phân đoạn theo phương pháp hoà tan	119
3.3.2.3. Xác định phân bố khối lượng phân tử bằng sắc ký qua gel	121

Chương 4

PHẢN ỨNG BIẾN ĐỔI MẠCH XENLULOZA 127

4.1. PHẢN ỨNG HOÁ HỌC - KHẢ NĂNG TIẾP CẬN VÀ KHẢ NĂNG PHẢN ỨNG CỦA XENLULOZA	127
4.1.1. Khái quát về các hướng phản ứng của xenluloza	127
4.1.2. Khả năng tiếp cận và khả năng phản ứng của xenluloza	129
4.2. CÁC PHẢN ỨNG BIẾN ĐỔI MẠCH XENLULOZA	132
4.2.1. Phân huỷ mạch xenluloza	132
4.2.1.1. Thuỷ phân xenluloza	132
4.2.1.2. Nhiệt phân xenluloza	138
4.2.1.3. Phân huỷ mạch do oxy hoá	141
4.2.2. Tạo nhánh trên phân tử xenluloza	142
4.2.2.1. Đồng trùng hợp ghép	144
4.2.2.2. Tạo nhánh ghép theo phương pháp trùng ngưng và cộng hợp mở vòng	157
4.2.2.3. Đặc trưng của copolyme ghép	163
4.2.2.4. Tính chất và ứng dụng copolyme ghép	166
4.2.3. Tạo mạng liên kết giữa các phân tử xenluloza	170

Chương 5

ESTE CỦA XENLULOZA 175

5.1. GIỚI THIỆU CHUNG	175
5.2. ESTE CỦA XENLULOZA VỚI AXIT VÔ CƠ	181
5.2.1. Xenluloza nitrat	181
5.2.1.1. Nitrat hoá xenluloza	182
5.2.1.2. Phương pháp tổng hợp xenluloza nitrat	187
5.2.1.3. Tính chất và ứng dụng xenluloza nitrat	189

5.2.2. Xenluloza xanthat	190
5.2.2.1. <i>Xanthogenat hoá</i>	190
5.2.2.2. <i>Tính chất của dung dịch xenluloza xanthogenat</i>	193
5.2.2.3. <i>Phương pháp sản xuất sợi viscoza</i>	196
5.3. ESTE CỦA XENLULOZA VỚI AXIT HỮU CƠ	203
5.3.1. Xenluloza axetat	203
5.3.1.1. <i>Phương pháp axetyl hóa</i>	203
5.3.1.2. <i>Axetat sơ cấp và axetat thứ cấp</i>	210
5.3.1.3. <i>Phương pháp tổng hợp xenluloza axetat</i>	215
5.3.1.4. <i>Ứng dụng đặc biệt của axetat thứ cấp</i>	227
5.3.2. Este hỗn tạp của xenluloza	229
5.3.2.1. <i>Axetobutyrat và axetopropionat</i>	230
5.3.2.2. <i>Axetophthalat</i>	233

Chương 6

ETE XENLULOZA 234

6.1. CÁC PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP ETE XENLULOZA	234
6.1.1. Ete hoá xenluloza bằng alkylsulfat và alkylhalogenua	235
6.1.2. O-alkyl hoá bằng este của axit thơm chứa gốc alkyl	239
6.1.3. Ete hoá nhờ muối oni	240
6.1.4. Ete hoá bằng hợp chất dị vòng	241
6.1.5. Ete hoá bằng hợp chất vinyl	242
6.2. MỘT SỐ SẢN PHẨM ETE XENLULOZA	243
6.2.1. Metylxenluloza	243
6.2.1.1. <i>Phương pháp tổng hợp metylxenluloza</i>	243
6.2.1.2. <i>Tính chất của metylxenluloza và ứng dụng</i>	245
6.2.2. Etylxenluloza	247
6.2.2.1. <i>Phương pháp tổng hợp etylxenluloza</i>	247

6.2.2.2. <i>Tính chất của etylxenluloza và ứng dụng</i>	252
6.2.3. Xyanoethylxenluloza	252
6.2.3.1. <i>Xyanoetyl hoá</i>	252
6.2.3.2. <i>Phương pháp tổng hợp xyanoethylxenluloza</i>	255
6.2.3.3. <i>Tính chất và ứng dụng xyanoethylxenluloza</i>	256
6.2.4. Hydroxyethylxenluloza	257
6.2.4.1. <i>Hydroxyetyl hoá</i>	257
6.2.4.2. <i>Phương pháp tổng hợp hydroxyethylxenluloza</i>	260
6.2.4.3. <i>Tính chất của hydroxyethylxenluloza và ứng dụng</i>	261
6.2.5. Ete của xenluloza với glyxerin và dẫn xuất	262
6.2.6. Cacboxymethylxenluloza	265
6.2.6.1. <i>Cacboxymetyl hóa</i>	265
6.2.6.2. <i>Phương pháp tổng hợp cacboxymethylxenluloza</i>	268
6.2.6.3. <i>Tính chất của CMC và ứng dụng</i>	271
6.2.7. Ete xenluloza chứa nhóm amino	272
6.2.8. Ete của xenluloza với rượu thơm	275
6.2.9. Ete xenluloza với nhóm thế alkyl chứa S, P	276

CƠ SỞ
HOÁ HỌC GỖ VÀ XENLULOZA
TẬP 1

Tác giả: T S. HỒ SĨ TRÁNG

Chịu trách nhiệm xuất bản:	PGS. TS. TÔ ĐĂNG HẢI
Biên tập:	ThS. NGUYỄN HUY TIẾN
Sửa bài:	NGỌC LINH
Vẽ bìa:	HƯƠNG LAN

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
70 Trần Hưng Đạo – Hà Nội

In 800 cuốn, khổ 16 × 24 cm, tại Nhà in KH & CN
Giấy phép xuất bản số 787-12.1, cấp ngày 17/7/2003.
In xong và nộp lưu chiểu tháng 8/2003.

203156



Giá : 35.000^d