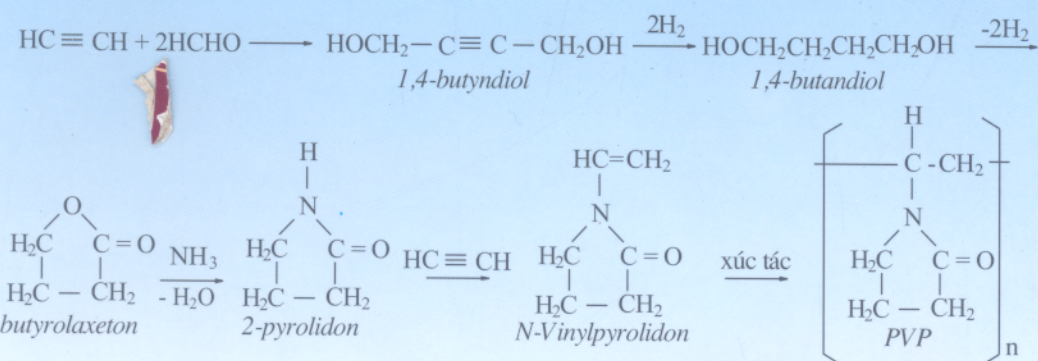


NGUYỄN VĂN KHÔI

POLYME ƯA NƯỚC HÓA HỌC VÀ ỨNG DỤNG



NGUYỄN VĂN KHÔI

POLIME ƯA NƯỚC

HÓA HỌC VÀ ỨNG DỤNG

HÀ NỘI - 2007

MỤC LỤC

	Trang
Chương 1. POLY(ACRYLIC AXIT) VÀ DẪN XUẤT	1
1.1. Giới thiệu	1
1.2. Tính chất vật lý	2
1.2.1. Tính chất nhiệt.....	2
1.2.2. Độ tan	3
1.2.3. Nhiệt độ kết tủa	4
1.2.4. Khối lượng phân tử.....	5
1.2.5. Độ nhớt của dung dịch loãng.....	6
1.2.6. Độ nhớt trong dung dịch đặc	8
1.2.7. Các tính chất khác	8
1.3. Tính chất hóa học.....	9
1.3.1. Chuẩn độ và lực axit.....	9
1.3.2. Khả năng liên kết cation.....	11
1.3.3. Lực axit của copolyme	11
1.3.4. Este hóa	12
1.3.5. Tạo phức.....	13
1.3.6. Biến tính các polyme acrylic	14
1.4. Sản xuất và gia công.....	14
1.4.1. Trùng hợp dung dịch	15
1.4.2. Trùng hợp trong môi trường không nước.....	15
1.4.3. Đồng trùng hợp.....	15
1.4.4. Trùng hợp acryloyl và metacryloyl clorua	17
1.4.5. Trùng hợp các anhydrit acrylic và metacrylic	17
1.5. Ứng dụng	18
1.5.1. Chất làm đặc.....	19
1.5.2. Điều hòa đất và cây trồng.....	20
1.5.3. Tác nhân phân tán.....	23
1.5.4. Chất keo tụ	25
1.5.5. Chất kết dính	26
1.5.6. Lớp phủ	26
1.5.7. Hồ da	27
1.5.8. Nhựa trao đổi ion.....	27
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	28

Chương 2. POLYACRYLAMIT	31
2.1. Tính chất vật lý của polyme acrylamit.....	31
2.1.1. Polyme rắn.....	31
2.1.2. Polyme trong dung dịch	32
2.1.3. Tính chất chảy nhớt.....	33
2.1.4. Độ tan, độ nhớt dung dịch	34
2.2. Tính chất hóa học.....	37
2.2.1. Thủy phân.....	40
2.2.2. Phản ứng Mannich.....	41
2.2.3. Sunfometyl hóa.....	41
2.2.4. Hình thành nhóm metylol.....	42
2.2.5. Phản ứng với các andehit.....	42
2.2.6. Chuyển hóa amin.....	43
2.2.7. Thoái biến Hoffman	43
2.2.8. Phản ứng với clo.....	43
2.3. Sản xuất và gia công	43
2.3.1. Quá trình trùng hợp dung dịch	45
2.3.2. Quá trình trùng hợp trên dây truyền động.....	46
2.3.3. Quy trình sấy hạt	46
2.3.4. Trùng hợp nhũ tương ngược.....	47
2.3.5. Trùng hợp vi nhũ.....	48
2.4. Ứng dụng	48
2.4.1. Ứng dụng trong công nghiệp mỏ.....	48
2.4.2. Công nghiệp giấy.....	52
2.4.3. Ứng dụng trong cải tạo đất.....	53
2.4.4. Các ứng dụng khác của polyacrylamit	54
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	56
 Chương 3. POLYETYLEN OXIT	 59
3.1. Tính chất vật lý	60
3.1.1. Độ tan	61
3.1.2. KLPT và phân bố KLPT	67
3.1.3. Tính chất dung dịch.....	69
3.1.4. Độ nhớt của dung dịch loãng.....	70

3.1.5. Độ nhớt của các dung dịch có nồng độ cao hơn.....	70
3.1.6. Các tính chất nhựa.....	72
3.1.7. Tính kết tinh.....	73
3.1.8. Tỷ trọng nhựa.....	74
3.1.9. Tính dẻo nhiệt.....	74
3.1.10. Sự hút ẩm.....	77
3.1.11. Tính chất kéo.....	78
3.2. Tính chất hóa học.....	82
3.2.1. Khả năng trùng hợp.....	82
3.2.2. Phản ứng ở nhóm chức.....	85
3.2.3. Liên kết các phức.....	86
3.2.4. Quá trình tự oxi hóa.....	87
3.3. Ứng dụng.....	87
3.3.1. Polyme KLPT thấp.....	87
3.3.1.1. Dược phẩm.....	87
3.3.1.2. Mỹ phẩm.....	90
3.3.1.3. Cao su.....	91
3.3.1.4. Dệt.....	91
3.3.1.5. Các ứng dụng tổng hợp.....	92
3.3.2. Các polyme KLPT cao.....	92
3.3.2.1. Hồ sợi.....	92
3.3.2.2. Màng bao gói tan trong nước.....	93
3.3.2.3. Chất đông tụ và keo tụ.....	95
3.3.2.4. Keo dán.....	96
3.3.2.5. Chất ổn định bột bìa.....	96
3.3.2.6. Giảm sự lôi kéo của thủy động lực.....	96
3.3.2.7. Latex và sơn latex.....	97
3.3.2.8. Gốm và thủy tinh.....	99
3.3.3. Các ứng dụng khác.....	99
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	104
Chương 4. POLYVINYL ANCOL.....	107
4.1. Tính chất vật lý của polyvinyl ancol.....	108
4.1.1. Khả năng tan trong nước.....	109
4.1.2. Tạo màng.....	112
4.1.3. Khả năng chịu dầu và dung môi.....	114

4.1.4. Tính chất dính keo dán	115
4.1.5. Khả năng chống thấm khí.....	115
4.2. Tính chất hóa học	116
4.2.1. Phản ứng este hóa.....	116
4.2.2. Phản ứng ete hóa.....	118
4.2.4. Các phản ứng hỗn tạp.....	119
4.2.5. Sự phân hủy.....	121
4.2.6. Sự tạo thành liên kết ngang	121
4.2.7. Ảnh hưởng của chiếu xạ.....	121
4.3. Sản xuất và gia công	122
4.4. Trộn hợp và biến tính polyvinyl ancol.....	124
4.4.1. Chất dẻo hóa.....	125
4.4.2. Chất độn	125
4.4.3. Tác nhân làm tăng khả năng chịu nước.....	126
4.4.4. Tác nhân kết tủa và tạo gel.....	127
4.4.5. Tác nhân tạo màu và thuốc nhuộm.....	127
4.4.6. Tác nhân làm ướt.....	128
4.4.7. Tác nhân khử bọt.....	128
4.5. Ứng dụng của polyvinyl ancol.....	128
4.5.1. Keo dán	128
4.5.2. Chất kết dính	129
4.5.3. Hồ và phủ giấy	130
4.5.4. Hồ sợi và hoàn thiện.....	131
4.5.5. Tác nhân tạo nhũ	132
4.5.6. Màng polyvinyl ancol.....	133
4.5.7. Gốm.....	133
4.5.8. Các sản phẩm đúc.....	134
4.5.9. Lớp phủ bảo vệ.....	134
4.5.10. Mỹ phẩm	134
4.5.11. Các màn giấy nền	135
4.5.12. Hóa chất trung gian	135
4.5.13. Tỏi thép	135
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	136

Chương 5. POLYVINYLPIRROLIDON	139
5.1. Tính chất vật lý của PVP.....	139
5.1.1. Tính chất màng.....	140
5.1.2. Dung dịch nước	141
5.1.3. Độ tan	143
5.1.4. Tính tương hợp.....	144
5.1.5. Tính chấp nhận sinh lý	145
5.2. Tính chất hoá học.....	146
5.2.1. Ảnh hưởng của nhiệt	146
5.2.2. Khả năng tạo phức.....	146
5.2.2.1. Đẳng nhiệt hấp phụ.....	146
5.2.2.2. Các phức chứa iot.....	147
5.2.2.3. Các phenolic	148
5.2.2.4. Thuốc nhuộm.....	148
5.2.2.5. Chất hoạt động bề mặt anionic	149
5.2.2.6. Các phức polyme/ polyme.....	149
5.2.3. Hydrogel PVP	150
5.2.4. Dung dịch nước của PVP	152
5.3. Sản xuất PVP	152
5.4. Ứng dụng	153
5.4.1. Dược phẩm	153
5.4.2. Mỹ phẩm	155
5.4.3. Dệt may	157
5.4.4. Đồ uống.....	158
5.4.5. Chất tẩy rửa - xà phòng	160
5.4.6. Giấy	162
5.4.7. Chụp ảnh - bản in đá.....	162
5.4.8. Chất màu và chất phân tán màu.....	163
5.4.9. Các ứng dụng khác	163
5.5. Các phương pháp phân tích và thử.....	164
5.6. Các yếu tố bảo vệ và sức khoẻ.....	164
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	166

Chương 6. TINH BỘT BIẾN TÍNH	167
6.1. Cấu trúc và tính chất của tinh bột	167
6.1.1. Thành phần hóa học	168
6.1.2. Cấu trúc phân tử	169
6.1.3. Túi hạt	171
6.1.4. Các đặc trưng khi hồ hóa	172
6.2. Biến tính tinh bột	173
6.2.1. Biến tính qua việc nhân giống	173
6.2.2. Biến tính bằng tách phân đoạn	174
6.2.3. Biến tính nhờ khâu mạch	176
6.3. Các loại tinh bột biến tính	177
6.3.1. Tinh bột sôi loãng	179
6.3.2. Tinh bột oxy hóa	180
6.3.3. Dextrin hóa	180
6.4. Dẫn xuất tinh bột	182
6.4.1. Quá trình tạo dẫn xuất	183
6.4.2. Biến tính nhờ quá trình làm bền	184
6.4.3. Các nhóm chức	184
6.4.4. Tinh bột photphat hóa	185
6.4.5. Tinh bột nitrat	188
6.4.6. Tinh bột sunfat	190
6.4.7. Tinh bột xanthat hóa	191
6.4.8. Tinh bột ghép	192
6.4.9. Dẫn xuất tinh bột cationic	192
6.4.10. Hydroxylankyl tinh bột ete	193
6.4.11. Các dẫn xuất khác	194
6.5. Ứng dụng	197
6.5.1. Thực phẩm	197
6.5.2. Công nghiệp giấy	197
6.5.3. Công nghiệp dệt may	198
6.5.4. Ứng dụng khác	200
TÀI LIỆU THAM KHẢO	201

Chương 7. DẪN XUẤT TAN CỦA XENLULOZƠ	205
7.1. Tính chất vật lý	206
7.1.1. Dẫn xuất ankyl và hydroxyankyl xenlulo.....	206
7.1.2. Cacboxymethylxenlulozơ (CMC)	211
7.1.3. Metylxenlulozơ (MC).....	214
7.1.4. Gôm xenlulozơ	215
7.2. Tính chất hóa học	215
7.2.1. Oxy hóa	215
7.2.2. Khử trùng hợp	215
7.2.3. Chuyển vị hydro của nhóm hydroxyl	216
7.2.4. Khử nhóm cuối mạch	216
7.2.5. Phản ứng ghép với các trung tâm gốc tự do	217
7.2.6. Phản ứng trao đổi	217
7.3. Màng xenlulozơ	217
7.4. Ứng dụng	219
7.4.1. Alkyl và hydroxylankyl xenlulozơ	219
7.4.1.1. Gôm	220
7.4.1.2. Công nghiệp giấy.....	220
7.4.1.3. Da	221
7.4.1.4. Sơn.....	221
7.4.1.5. Chất loại bỏ sơn không bắt lửa	222
7.4.1.6. Sản phẩm dược	223
7.4.1.7. Mỹ phẩm.....	223
7.4.1.8. Các ứng dụng nông nghiệp.....	224
7.4.1.9. Ứng dụng thực phẩm	224
7.4.2. Cacboxymethylxenlulozơ.....	225
7.4.2.1. Chất tẩy rửa và xà phòng.....	226
7.4.2.2. Hồ vải	227
7.4.2.3. Sản xuất sợi	228
7.4.2.4. Giấy và các sản phẩm giấy	230
7.4.2.5. Keo dán.....	231
7.4.2.6. Nhũ tương, latex và dung dịch phân tán.....	231
7.4.2.7. Dung dịch khoan.....	232
7.4.2.8. Các ứng dụng khác của CMC trong công nghiệp.....	232
7.4.3. Gôm xenlulozơ	233

7.4.3.1. Thực phẩm.....	233
7.4.3.2. Dược phẩm.....	234
7.4.3.3. Mỹ phẩm.....	234
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	236

Chương 8. PECTIN..... 241

8.1. Nguồn gốc, cấu trúc phân tử.....	241
8.2. Khả năng tạo gel của pectin.....	242
8.3. Araban và galactan.....	245
8.4. Thu pectin.....	245
8.5. Tổng hợp gel chứa pectin - đường - axit.....	246
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	248

Chương 9. GÔM, CHẤT NHẦY VÀ CÁC POLYSACCARIT TAN TỬ RONG BIỂN..... 249

9.1. Aga.....	249
9.1.1. Cấu trúc của aga.....	249
9.1.2. Tính chất hóa lý và chất lượng của aga.....	253
9.1.3. Ảnh hưởng của nhóm chức đến tính chất hóa lý của aga..	254
9.1.3.1. Ảnh hưởng của nhóm sunfat.....	254
9.1.3.2. Ảnh hưởng của nhóm metoxy.....	255
9.1.3.3. Axit pyruvic.....	255
9.1.4. Cơ chế tạo gel của aga.....	255
9.1.5. Trọng lượng phân tử aga.....	258
9.1.6. Phân loại aga.....	258
9.1.7. Quy trình sản xuất aga tại Việt Nam.....	259
9.2. Alginat.....	260
9.2.1. Giới thiệu.....	260
9.2.2. Tính chất hóa lý.....	261
9.2.3. Các phương pháp tách chiết alginat.....	262
9.2.3.1. Phương pháp điện phân.....	262
9.2.3.2. Phương pháp hóa học.....	262
9.2.4. Ứng dụng.....	264
9.3. Gôm.....	265
9.3.1. Gôm arabic.....	265

9.3.2. Gôm Ghatti.....	267
9.3.3. Gôm karaya	267
9.3.4. Gôm me	268
9.3.5. Tragacanth.....	268
9.3.6. Gôm guar và gôm Locust	268
9.3.7. Ứng dụng.....	270
9.4. Chất nhầy	270
9.5. Carageenan.....	272
9.6. Dextran.....	274
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	276

Chương 10. MỘT SỐ LOẠI POLYSACCARIT TAN NGUỒN GỐC ĐỘNG VẬT..... 281

10.1. Gelatin.....	281
10.1.1. Sản xuất.....	281
10.1.1.1. Chuẩn bị nguyên liệu thô.....	281
10.1.1.2. Đóng rắn	283
10.1.1.3. Rửa	285
10.1.1.4. Chiết	285
10.1.1.5. Chế biến chất lỏng nhẹ	286
10.1.1.6. Bay hơi hay cô đặc	287
10.1.1.7. Làm khô và phân loại	288
10.1.2. Tính chất vật lý.....	288
10.1.3. Tính chất hóa học	291
10.1.4. Ứng dụng.....	295
10.2. Casein	297
10.2.1. Tách casein.....	298
10.2.2. Thành phần casein thương mại	298
10.2.3. Tính chất vật lý.....	299
10.2.4. Dung dịch casein axit.....	300
10.2.5. Độ nhớt của các dung dịch kiềm của casein axit.....	301
10.2.6. Casein polyme.....	304
10.2.7. Gia công	306
10.2.8. Ứng dụng.....	306
10.2.8.1. Hồ dán	306
10.2.8.2. Kéo sợi.....	308

10.2.8.3. In litô	309
10.2.8.4. Chất kết dính bột màu.....	309
10.2.8.5. Sơn nhũ.....	310
10.2.8.6. Chất dẻo và sợi	311
10.2.9. Phương pháp phân tích và thử.....	312
10.3. Chitin.....	312
10.3.1. Giới thiệu.....	312
10.3.2. Một số phản ứng biến tính chitin.....	313
10.3.2.1. Phản ứng deacetyl hóa chitin thành chitin tan trong nước.....	313
10.3.2.2. Phản ứng axetyl hóa	314
10.3.2.3. Axyl hóa	315
10.3.2.4. Phản ứng tosyl hóa	315
10.3.2.5. Phản ứng ankyl hóa	317
10.3.2.6. Phản ứng O-cacboxyankyl hóa.....	317
10.3.2.7. Phản ứng N-cacboxyankyl hóa.....	318
10.3.2.8. Phản ứng silyl hóa	319
10.3.2.9. Phản ứng photphoryl hóa.....	320
10.4. Chondroitin Sunfat.....	320
10.5. Heparin.....	323
10.6. Các polysaccarit nhóm máu	325
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	327

GIỚI THIỆU

Khó có thể kể tên một ngành công nghiệp nào mà không sử dụng các polyme ưa nước. Tuy nhiên cho tới nay người ta vẫn chưa chú ý nhiều tới giá trị tương đối hay tác dụng của các vật liệu polyme ưa nước như là một nhóm thống nhất. Trước đây, chúng được phân loại thành các phần riêng biệt, thường là dựa trên tính chất hóa học, nguồn gốc hoặc ứng dụng.

Chúng tôi biên tập cuốn sách “polyme ưa nước” để cung cấp những thông tin ngắn gọn nhưng có căn cứ chính xác về các loại polyme ưa nước tự nhiên và tổng hợp được biến tính cũng như các loại gồm có trên thị trường. Nội dung cuốn sách nhấn mạnh vào ứng dụng, nó không giới hạn ở các thuộc tính vật lý và tổng hợp. Nó là cuốn sách cho bất cứ ai muốn làm đặc một dung dịch nước, ứng dụng màng tan trong nước, các hạt huyền phù hoặc giữ ẩm. Cuốn sách được thiết kế để cung cấp cho những ai quan tâm thông tin đầy đủ để đánh giá các thuộc tính của các loại polyme ưa nước khác nhau theo nhu cầu của riêng họ, và giúp họ thảo luận các vấn đề với người cung cấp về thuộc tính của các vật liệu này.

Dưới đây liệt kê một số ứng dụng của polyme ưa nước quyết định công nghệ và biến ý tưởng thành hiện thực.

Keo dán: hợp chất dính có thể hoạt hoá ẩm, chất làm đặc dung dịch.

Sản xuất rượu bia: chất làm trong.

Gốm: vật liệu gắn kết sét, công thức men.

Mỹ phẩm: keo sệt tóc, dưỡng da, công thức thuốc mỡ.

Chất tẩy rửa: tác nhân chống lắng cặn, chất cấu tạo.

Thuốc nổ: chất gắn kết.

Phân bón: chất gắn kết, tác nhân tạo hạt.

Thực phẩm: chất làm đặc, chất ổn định, chất giữ ẩm, tác nhân tạo nhũ.

Thủy tinh: chất gắn kết cho sợi thủy tinh.

Lớp phủ latex: chất làm đặc, tác nhân phân tán màu.

Da: keo dán, làm khô da.

Luyện kim: chất gắn kết để xử lý magie oxit cho thép điện.

Chế biến quặng: chất keo tụ để sa lắng quặng.

Giấy: chất liên kết lớp phủ, chất keo tụ sét, vật liệu hồ bề mặt.

Khai thác dầu: tác nhân mất nước, phụ gia dịch khoan.

Dược phẩm: Chất làm đặc, tác nhân phân tán.

Chất dẻo: vật liệu keo bảo vệ cho quá trình trùng hợp nhũ tương.

Cao su: tác nhân nhả cho các sản phẩm cao su.

Dệt: tác nhân hồ sợi.

Nông nghiệp: cải tạo đất, hấp thu và nhả chậm dinh dưỡng, tăng kết cấu đất.

Ngoài ra, polyme ưa nước còn được sử dụng trong các hoá chất nông nghiệp, vật liệu xây dựng, xi măng, nhựa đường, chất tạo nhũ, in lito, chất bôi trơn, bao gói, sơn, phun ảnh, vệ sinh và nhiều hoá chất đặc biệt khác.

Phần I

CÁC POLYME ƯA NƯỚC TỔNG HỢP

Chương 1

POLY(ACRYLIC AXIT) VÀ DẪN XUẤT

1.1. Giới thiệu

Polyacrylic và dẫn xuất có nhiều tính chất vật lý và hóa học làm cho chúng có nhiều ứng dụng. Sự khác nhau về tính ưa nước, độ cứng, độ bền, độ bám dính và khả năng tạo phức là cơ sở cho những ứng dụng rộng rãi. Chương này giới thiệu polyacrylic, polymetacrylic, muối của chúng và các copolyme của acrylic và metacrylic axit với các comonome kỵ nước hay ưa nước.

Các copolyme này, sau phản ứng trung hòa hay các phản ứng khác, là các vật liệu cơ bản cho hóa học và nhiều ứng dụng bổ sung. Ngoài copolyme này là các copolyme ưa dung môi mà các tính chất của nó được biến đổi một cách có mục đích nhờ bổ sung các monome acrylic tan trong nước. Trong trường hợp đó, sự thay đổi tính chất thu được là cần thiết và có ích nhưng tính tan trong nước không đạt được, cho dù những thay đổi về tính nhạy nước là có thể.

Đi từ etylen, thành etylen oxit sau đó cộng hợp HCN thành etylen xyanohydrin, thủy phân và đề hydrat hóa thu được axit acrylic. Đồng thời, hydroxynua có thể cộng hợp với axetylen để tạo thành acrylonitrin, sau đó thủy phân thành axit acrylic.

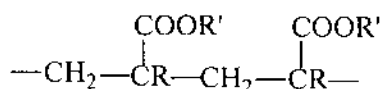
Axit metacrylic có thể được tổng hợp từ propylen, thành isopropyl ancol và axeton. Cộng hợp HCN thành axeton xyanohydrin, sau đó thủy phân và đề hydrat hóa thu được axit metacrylic.

Muối có thể được tổng hợp từ các homopolyme tan trong nước của axit acrylic hay metacrylic bằng cách trung hòa trực tiếp với một bazơ phù hợp như natri hay amoni hydroxit. Muối của axit polyacrylic cũng được tổng hợp nhờ thủy phân kiềm polyme của este acrylic hay acrylonitrin, tuy nhiên muối của polymetacrylic axit không thể tổng hợp theo cách này, do polyme metacrylic không bị xà phòng hóa.

Polyacrylic và polymetacrylic axit cũng như muối của chúng có đặc tính ion và điều này làm giảm độ tan khi có mặt chất điện ly hòa tan.

1.2. Tính chất vật lý

Các polyme rắn thu được từ axit acrylic và metacrylic và các muối của chúng là các vật liệu cứng, giòn với độ trong tuyệt vời. Độ cứng Tukon 40-50 thường thấy đối với màng của các polyme đó so với 22 của Plexiglas. Các tính chất của polyme rắn có thể dễ dàng biến đổi nhờ bổ sung các monome khác làm giảm độ cứng Tukon tới giá trị nhỏ hơn 5. Các monome biến đổi đó có thể bao gồm: metyl acrylat, etyl acrylat, metyl metacrylat, các este acrylat cao hơn, styren, vinyl axetat và metyl vinyl ete. Đặc trưng cấu trúc của polyme acrylic được chỉ ra ở đây.



Trong đó R- là H hoặc -CH₃ và R' là H, -CH₃, -C₂H₅, Na, K, NH₄. Các polyme đó có mức độ hút ẩm khác nhau và nhiều loại là nhựa lỏng, phụ thuộc tỷ lệ các nhóm ưa nước có mặt trong phân tử.

Trong phần thảo luận sau đây, các tính chất dung dịch của poly(acrylic axit) và poly(metacrylic axit) sẽ được xem xét. Với các copolyme chứa thành phần axit, cần nhớ rằng những thay đổi tính chất được quyết định bởi bản chất ionic của các chất đa điện ly. Thường thì tính chất của dung dịch bị làm phức tạp hơn do đưa vào nửa kỵ nước trong phân tử polyme.

Polyme của acrylic axit (CH₂ = CHOOH) và methacrylic axit [CH₂ = C (CH₃COOH)] tan trong các dung môi phân cực như metanol, etanol, dioxan, etylen glycol, β-methoxyetanol và dimetyl focmandehyt nhưng không tan trong các dung môi như hydrocacbon no (hexan, decan), hydrocacbon thơm (benzen; toluen) và các dung môi không cực khác. Kim loại hóa trị I và muối amoni của các polyme này thường tan trong nước.

Các số liệu thí nghiệm được giải thích thoả đáng nếu giả thiết rằng dung dịch nước của polyaxit chứa polyme có mức độ ion hóa rất cao, hình dạng cuộn chặt với độ nhớt dung dịch thấp. Cuộn polyme có thể tăng và quá trình ion hóa giảm nếu polyme ở trong dung dịch axit clohydric loãng. Tăng mức độ ion hóa của polyme nhờ trung hòa bằng một bazơ như NaOH sẽ làm tăng dần độ nhớt.

1.2.1. Tính chất nhiệt

Khi poly(metacrylic axit) được gia nhiệt đến 200⁰C trong chân không, có 2 phản ứng riêng rẽ diễn ra. Một phản ứng là khử trùng hợp, giải

phóng lượng nhỏ nước để tạo thành anhydropoly(axit metacrylic). Anhydropoly(axit metacrylic) bao gồm chủ yếu là vòng 6 như vòng được tạo thành trong quá trình trùng hợp anhydrit metacrylic. Tuy nhiên, polyme được tạo thành khi gia nhiệt poly(metacrylic axit) không giống như polyme được tạo thành nhờ trùng hợp anhydrit, chứa đủ số liên kết ngang để không bị hòa tan. Liên kết ngang được tạo thành khi gia nhiệt không bị bẻ gãy khi xử lý kéo dài trong nước nhưng bị phá hủy bởi kiềm. Gia nhiệt poly(metacrylic axit) khoảng 350°C làm phân hủy nhanh thành cacbonic và các hydrocacbon bay hơi. Sự phân hủy của poly(acrylic axit) khi gia nhiệt tương tự như sự phân hủy của poly(metacrylic axit) chỉ khác là không tạo thành monome. Khi poly(acrylic axit) được gia nhiệt trong khí quyển nitơ với tốc độ $10^{\circ}\text{C}/\text{phút}$, quá trình tạo anhydrit bắt đầu ở $250\text{-}260^{\circ}\text{C}$ và polyme trở nên không tan. Tiếp tục gia nhiệt thì anhydrit sẽ phân hủy. ở khoảng 400°C , quá trình phân hủy này diễn ra nhanh.

Ảnh hưởng chủ yếu của bức xạ năng lượng cao (tia X và tia γ) tới dung dịch loãng của axit acrylic và metacrylic cũng như dung dịch đặc chứa muối của chúng là cắt mạch.

Poly(acrylic axit) và poly(metacrylic axit) là chất rắn giòn trong suốt không đục được. Poly(metacrylic axit) tan trong monome, tạo thành các tấm cán trong suốt nếu nhiệt toả ra trong quá trình trùng hợp được kiểm soát nhưng poly(acrylic axit) không tan trong monome thì không tạo tấm cán. Nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh đối với poly(acrylic axit) là 106°C dựa trên phép đo đại lượng trễ và nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh của poly(metacrylic axit) là khoảng 130°C trên cơ sở phổ cộng hưởng từ hạt nhân.

1.2.2. Độ tan

Khi poly(acrylic axit) và poly(metacrylic axit) được làm khô trong điều kiện đủ êm dịu để tránh tạo lưới (như làm khô bằng đông đặc) các polyme này tan nhiều trong nước thậm chí khi khối lượng phân tử của chúng tới 1 triệu hoặc lớn hơn. Tuy nhiên, nếu polyme khô cứng, đặc biệt là ở nhiệt độ cao, độ tan của chúng giảm mạnh.

Khi tiếp xúc với không khí ẩm, poly(acrylic axit) và poly(metacrylic axit) hấp thụ ẩm nhanh chóng. Mẫu poly(metacrylic axit) hấp thụ tới 8% nước khi tiếp xúc với khí quyển trong 10 phút.

Bảng 1.1 trình bày kết quả kiểm tra độ tan của polyacrylic và polymetacrylic axit trong một số dung môi. Trong các thí nghiệm này polyme được coi là tan nếu 0,1-0,2g hòa tan trong 10ml dung môi ở 25°C .

Bảng 1.1. Độ tan của poly(acrylic axit) và poly(metacrylic axit) ở 25°C

Dung môi	Độ tan	
	Acrylic axit	Metacrylic axit
Nước	Tan	Tan
Dioxan	Tan	Tan
Dimetylfocmandehyt	Tan	Tan
Etanol	Tan	Tan
Metanol	Tan	Tan
2-propanol	Tan	Không tan
Axeton	Không tan	Không tan
Propylen cacbonat	Không tan	Không tan
Etylen cacbonat	Không tan	Không tan
Etyl ete	Không tan	Không tan
Benzen	Không tan	Không tan
Xyclohexan	Không tan	Không tan

1.2.3. Nhiệt độ kết tủa

Độ tan của các polyme axit acrylic và axit metacrylic thay đổi rất phức tạp tùy thuộc vào nhiệt độ, nồng độ và mức độ trung hòa. Những ảnh hưởng này có thể coi như thông số nhiệt độ dung dịch tới hạn hay nhiệt độ kết tủa T_p , có nghĩa là nhiệt độ mà tại đó dung dịch polyme trở nên đục hay mất độ đục khi nhiệt độ tăng hoặc giảm. Độ tan của poly(acrylic axit) giảm khi nhiệt độ giảm, nhưng quá trình kết tủa thường không xảy ra khi làm lạnh dung dịch trừ khi nồng độ và khối lượng phân tử rất cao hay có mặt muối và axit vô cơ. Mặt khác, poly(metacrylic axit) sẽ ít tan hơn khi nhiệt độ tăng. Dung dịch nước của poly(metacrylic axit) chứa 3-6% polyaxit sẽ vẫn đục khi nhiệt độ tăng và dung dịch chứa 7% poly(metacrylic axit) hay lớn hơn với khối lượng phân tử tối thiểu là 600.000 là gel trong suốt ở nhiệt độ phòng nhưng sẽ vẫn đục ở nhiệt độ cao hơn.

Trong dioxan, độ tan của cả poly(acrylic axit) và poly(metacrylic axit) đều giảm khi tăng nhiệt độ. Sự giảm này không đáng kể ở các hợp chất tạo liên kết hydro.

Các phụ gia làm giảm độ tan (như axit clohydric trong dung dịch polyacrylic axit) làm tăng nhiệt độ hòa tan tới hạn trên và làm giảm nhiệt độ tới hạn dưới. Ngược lại, các phụ gia làm tăng độ tan thì cũng làm tăng nhiệt độ hòa tan tới hạn dưới và giảm nhiệt độ tới hạn trên.

Độ tan của poly(acrylic axit) và poly(metacrylic axit) phụ thuộc mức độ trung hòa và thay đổi rất nhiều theo mức độ trung hòa đối với cả hai polyaxit. Dung dịch poly(acrylic axit) trong HCl 0,01N chứa khoảng 0,5-1% polyme bị vẩn đục trong NaCl 0,4N nếu polyme được trung hòa 20%, NaCl 0,9N là cần thiết để tạo kết tủa với mức độ trung hòa 40%, NaCl 1,55N là cần thiết để tạo kết tủa poly(acrylic axit). Mặt khác, độ tan của poly(metacrylic axit) giảm theo mức độ trung hòa cho đến khi polyaxit được trung hòa khoảng 59% và sau đó lại tăng khi mức độ trung hòa cao hơn. Khi poly(acrylic axit) và poly(metacrylic axit) không được trung hòa, độ tan của chúng trong nước giảm.

Bản chất của cấu trúc polyme ảnh hưởng tới độ tan của polyme. Tăng mức độ đồng đều lập thể làm giảm độ tan của polyacrylic và polymetacrylic axit và tăng khối lượng phân tử làm tăng nhiệt độ kết tủa trên và giảm nhiệt độ kết tủa dưới. Dung dịch của poly(acrylic axit) khi được trung hòa 1/3 và hòa tan (1,5%) trong dung dịch NaCl 1,245N sẽ có nhiệt độ dung dịch tới hạn là 31°C khi khối lượng phân tử là 800.000 và là 26°C khi khối lượng phân tử là 134.000.

1.2.4. Khối lượng phân tử

Giá trị của các tính chất cơ lý của polyme tăng khi tăng khối lượng phân tử. Tuy nhiên có một số khối lượng phân tử tới hạn, thường từ 100.000 đến 200.000 cho các polyme vô định hình, tăng giá trị rất nhỏ theo đường tiệm cận. Ví dụ như nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh của polyme thường có mối quan hệ sau:

$$T_g = T_{gi} - k / M_n \quad (1)$$

Trong đó T_g là nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh ở khối lượng phân tử tới hạn và M_n là khối lượng phân tử trung bình. Giá trị k của polyme acrylic khoảng 2×10^5 .

Rõ ràng là việc xác định các tính chất như tính không đẳng điện, lưỡng chiết dòng chảy và khối lượng phân tử bị ảnh hưởng bởi môi trường ion bao quanh trong đó các tính toán được đưa ra. Khối lượng phân tử được xác định bằng kỹ thuật tán xạ ánh sáng trong dung dịch axit clohydric và sự phù hợp giữa các giá trị thu được bằng phép đo độ nhớt.

Các tác giả khác đã rút ra các phương trình khối lượng phân tử của polyaxit nhờ phân tích độ nhớt trong môi trường dung môi khác nhau tạo ra để loại bỏ ảnh hưởng của quá trình ion hóa các chất đa điện ly. Bảng 1.2 liệt kê các polyme, dung môi, giá trị k và α dùng để tính khối lượng phân tử theo công thức: độ nhớt thực = $k \cdot M^\alpha$, trong đó M là khối lượng phân tử và độ nhớt thực có đơn vị là dexilit/g.

Bảng 1.2. Dữ liệu để xác định khối lượng phân tử

Polyme	Dung môi	k	α	Nhiệt độ (°C)
Polyacrylic axit	Dioxan	$85 \cdot 10^{-5}$	0,5	30
Polymetacrylic axit	dung dịch NaNO_3 2M	$49,4 \cdot 10^{-5}$	0,65	25
Polymetacrylic axit	dung dịch HCl 0,002M	$66 \cdot 10^{-4}$	0,5	30
Polymetacrylic axit	metanol	$2,42 \cdot 10^{-3}$	0,51	26

Tg là nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh ở khối lượng phân tử không xác định và M_n là khối lượng phân tử trung bình. Giá trị k đối với poly(metyl metacrylic) là khoảng 2×10^5 .

1.2.5. Độ nhớt của dung dịch loãng

Khi poly(acrylic axit) hay poly(metacrylic axit) được hòa tan trong dioxan, môi trường mà axit không bị ion hóa, độ nhớt đặc trưng giảm tuyến tính theo nồng độ và trong khoảng nồng độ từ 0 đến 0,5% (tùy thuộc khối lượng phân tử), theo phương trình Huggin:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k'c[\eta]^2 \quad (2)$$

trong đó $[\eta]$ là độ nhớt thực, C là nồng độ tính bằng gam trên một đơn vị thể tích dung dịch và k' là hằng số Huggin. Ở 30°C, k' của poly(acrylic axit) trong dioxan là 0,25-0,30.

Giá trị k' của poly(metacrylic axit) trong dioxan thường không có sẵn, k' của poly(metacrylic axit) trong metanol ở 26°C là 0,37-0,45. Các giá trị k' này thường nằm trong khoảng của các polyme vinyl mềm dẻo. Độ nhớt thực $[\eta]$ là phép đo thể tích bị chiếm bởi một phân tử polyme được tách ra trong một dung môi nhất định. Độ nhớt thực của các chất đa điện ly trong môi trường không ion hóa có thể tỷ lệ với khối lượng phân tử theo phương trình tỷ lệ giữa độ nhớt thực của polyme trung tính với khối lượng phân tử của chúng:

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (3)$$

trong đó k và α là hằng số phụ thuộc polyme, dung môi, nhiệt độ và M là khối lượng phân tử. Nếu polyme không phải đơn phân tán thì M là khối lượng phân tử trung bình nhớt, khá gần với khối lượng phân tử của polyme và các hợp phần mà phân bố khối lượng phân tử của chúng hợp một cách hợp lý. Đối với poly(acrylic axit) trong dioxan ở 30°C, k là $8,5 \cdot 10^{-4}$ và α là 0,50 khi độ nhớt thực biểu diễn theo dl/g.

Nếu độ nhớt được đo trong nước, tức là một dung môi ion hóa thay cho dioxan, thì sự giảm độ nhớt đặc trưng của polyacrylic axit tăng theo độ pha loãng thay vì giảm, và đôi khi phụ thuộc vào khối lượng phân tử và các yếu tố khác, đi qua một cực đại và giảm ở nồng độ rất thấp. Sự giảm độ nhớt đặc trưng tăng theo độ pha loãng, tức là hiệu ứng đa điện ly, có thể giải thích như sau: Trong dung dịch có nồng độ trung bình (khoảng 1% tùy thuộc khối lượng phân tử), mỗi phân tử polyme được bao quanh bởi các phân tử polyme khác và môi trường (bao gồm các mảnh polyme, dung môi và ion hydro) ở cùng phía bên trong và bên ngoài phân tử. Tuy nhiên, khi dung dịch bị pha loãng, các phân tử trở nên bị chia tách nhau bởi sự mở rộng của nước. Do lực tĩnh điện giữ các ion hydro gần chuỗi polyme, nồng độ ion hydro trong phân tử vẫn cao thậm chí nồng độ của chúng bằng 0 trong nước. Do đó, nước đi vào phân tử và chúng mở rộng đến khi lực thẩm thấu cân bằng với lực co đàn hồi của phân tử. Sự mở rộng phân tử này được phản ánh bởi sự tăng tỷ số η_{sp}/C theo độ pha loãng. Sự mở rộng này có thể loại bỏ nhờ bổ sung các muối trung tính hay axit vô cơ có xu hướng cân bằng môi trường thẩm thấu bên trong và bên ngoài phân tử polyme.

Khi dung dịch polyaxit được trung hòa, các phân tử mở rộng. Nhờ đó, dung dịch muối natri và kali có độ nhớt cao hơn nhiều so với dung dịch axit không trung hòa. Trong quá trình trung hòa, sự giảm độ nhớt đặc trưng tăng nhanh trong khoảng trung hòa 20 và 50%, đạt giá trị cực đại ở khoảng 70% và sau khoảng 80% bắt đầu giảm chậm do tăng hàm lượng chất điện ly trong dung dịch. Khi hiệu ứng đa điện ly được loại bỏ nhờ bổ sung các chất điện ly khối lượng phân tử thấp, đồ thị biểu diễn η_{sp}/C theo C tuyến tính từ nồng độ thấp tới khoảng 0,5% và có thể được sử dụng để ngoại suy η_{sp}/C tới độ pha loãng không xác định. Giá trị k' bằng 0,35-0,40 đã được xác định đối với poly(acrylic axit) không trung hòa trong dung dịch chứa NaCl 0,5N và giá trị này là 0,4 với poly(acrylic axit) được trung hòa 85% hòa tan trong NaNO₃ 2N. Khi nồng độ muối bổ sung tăng, các phân tử co lại và độ nhớt thực giảm. Sự giảm này rõ rệt nhất ở nồng độ muối thấp.

Mối quan hệ giữa độ nhớt thực và khối lượng phân tử trung bình khối được thiết lập đối với poly(metaacrylic axit). Hai phương trình đã được sử dụng với mức độ giới hạn. Phương trình thứ nhất là:

$$[\eta] = 6,6 \times 10^{-5} M^{1/2} \quad (4)$$

trong đó $[\eta]$ tính theo dl/g được xác định trong axit clohydric 0,002N ở 30°C. Phương trình này dựa trên khối lượng phân tử của este metyl được tổng hợp từ polyaxit nhờ phản ứng với diazometan. Phương trình thứ hai là:

$$[\eta] = 8,1 \times 10^{-5} M^{0,76} \quad (5)$$

Độ nhớt được sử dụng trong phương trình 5 được xác định với polyaxit được trung hòa hoàn toàn hòa tan trong dung dịch NaNO_3 2N ở 25°C . Phương trình (5) dựa trên giả thiết mối liên hệ giữa độ nhớt của polyaxit trong NaNO_3 2N và độ nhớt của poly(este metyl) tương ứng trong benzen. Khối lượng phân tử tính toán theo phương trình (5) phù hợp với khối lượng phân tử trung bình khối đo được bằng tán xạ ánh sáng với hai mẫu poly(metacrylic axit), một mẫu có khối lượng phân tử 90.000 và một mẫu là 43.000.

Độ nhớt của dung dịch poly(acrylic axit) và poly(metacrylic axit) phụ thuộc quá trình trượt. Sự phụ thuộc trượt này thậm chí rõ ràng trong các dung dịch loãng khi khối lượng phân tử cao và khi polyme trung hòa một phần hay toàn bộ.

1.2.6. Độ nhớt trong dung dịch đặc

Độ nhớt dung dịch đặc của poly(acrylic axit) (3% hoặc lớn hơn) tăng nhanh khi tăng nồng độ. Khi được đo ở tốc độ trượt thấp, độ nhớt tăng logarit theo nồng độ và logarit theo tỷ lệ nghịch của nhiệt độ tuyệt đối như thường thấy với các polyme trung tính. Độ nhớt dung dịch đặc của poly(acrylic axit) cũng tăng theo mức độ trung hòa nhưng sự tăng này ít hơn.

Dung dịch poly(acrylic axit) là sol gel thuận nghịch, có nghĩa là độ nhớt giảm khi trượt liên tục. Tính chất sol gel thuận nghịch này đặc biệt rõ khi polyme được trung hòa một phần. Mặt khác, dung dịch poly(metacrylic axit) đóng vai trò sol gel thuận nghịch âm, một hiện tượng hiếm thấy trong các polyme. Ví dụ, độ nhớt của dung dịch poly(metacrylic axit) 5% (khối lượng phân tử 860.000) tăng từ 5 tới 1750 poise khi dung dịch polyme trượt với tốc độ 110/giây trong 1 phút.

1.2.7. Các tính chất khác

Poly(acrylic axit) và poly(metacrylic axit) được sử dụng rộng rãi trong nghiên cứu khoa học tính chất đa điện ly. Trong quá trình nghiên cứu, các tính chất sau đây phải được xác định: áp suất thẩm thấu, tán xạ ánh sáng, độ dẫn điện trong trường cao và trường bình thường, dưới áp suất cao, sa lắng, độ linh động và sự di chuyển, khả năng khuếch tán, hoạt tính bề mặt, tính chất của màng bề mặt, lưỡng chiết dòng, khuếch tán nhiệt và hằng số điện môi tần số cao.

1.3. Tính chất hóa học

So sánh độ mạnh axit của poly(acrylic axit) với các copolyme khác nhau của acrylic axit và acrylamit thấy rằng độ mạnh axit của copolyme khối giống như độ mạnh của các homopolyme mạch thẳng của axit acrylic. Ngược lại, copolyme ngẫu nhiên cho độ mạnh axit lớn hơn và các copolyme ghép, nhánh cho độ mạnh nhỏ hơn homopolyme mạch thẳng.

1.3.1. Chuẩn độ và lực axit

Các polyme acrylic và metacrylic là các axit yếu so với các monome của chúng và đường cong chuẩn độ tăng chậm hơn khi tăng mức độ trung hòa. Hình dạng đường cong chuẩn độ có 2 kết quả trung gian. Thứ nhất, các polyaxit này là các đệm trong khoảng pH 4-6,4 và thứ hai là các polyaxit này rất khó chuẩn độ chính xác khi chỉ hòa tan trong nước. Tuy nhiên, nếu tiến hành chuẩn độ trong dung dịch muối trung tính 0,01-1N thì điểm cuối rất rõ và chuẩn được chính xác.

Trong quá trình chuẩn độ poly(acrylic axit) pH gần thời điểm trung hòa 50% không đạt tới giá trị cân bằng ngay lập tức mà cần có thời gian - thường là khoảng 1 giờ nếu khối lượng phân tử cao- để không đổi. Sự trễ này không xảy ra khi mức độ trung hòa cao và do đó không ảnh hưởng tới điểm cuối chuẩn độ nhưng có thể gây sai số khi pH tại điểm trung hòa một nửa được sử dụng để xác định pK.

Khi pK biểu kiến của polyaxit được tính toán từ phương trình thường được sử dụng để tính pK biểu kiến của monoaxit

$$\text{pH} = \text{pK}_0' - \log[(1-\alpha)/\alpha] \quad (6)$$

trong đó pK' là pK biểu kiến và α là phần axit được trung hòa, giá trị pK' tăng theo mức độ trung hòa. Sự giảm lực axit khi tăng mức độ trung hòa xảy ra do mỗi nhóm cacboxyl ion hóa làm giảm xu hướng ion hóa của các nhóm bên cạnh. Thực nghiệm chỉ ra rằng chuẩn độ các polyaxit có thể được mô tả trong khoảng trung hòa 30 đến 70% và đôi khi trong khoảng rộng hơn bởi phương trình biến đổi:

$$\text{pH} = \text{pK}_0' - n \log[(1-\alpha)/\alpha] \quad (7)$$

trong đó pK₀' và n là hằng số thực nghiệm. pK₀' có thể xem như là pK' trung bình của nhóm cacboxyl trong polyme và n là thông số tỷ lệ với mức độ mở rộng của mạch polyme. Đối với các monoaxit n bằng đơn vị, đối với poly(acrylic axit) và poly(metacrylic axit) được chuẩn độ bằng NaOH trong nước, n gần bằng 2. Trong môi trường ion hóa không

mạnh so với nước, n nhỏ hơn 2. Giá trị các hằng số trong phương trình (7) mô tả tính chất của poly(acrylic axit) được chuẩn bằng nước tinh khiết được đưa ra trong phương trình (8a), trong nước chứa 30% dioxan trong phương trình (8b) và trong nước chứa 60% dioxan trong phương trình (8c).

$$\text{pH} = 6,35 - 2\log[(1-\alpha)/\alpha] \quad (8a)$$

$$\text{pH} = 6,88 - 1,62\log[(1-\alpha)/\alpha] \quad (8b)$$

$$\text{pH} = 7,35 - 0,73\log[(1-\alpha)/\alpha] \quad (8c)$$

Giá trị pK_0' và n không phụ thuộc khối lượng phân tử mà thay đổi theo nồng độ polyme, muối được bổ sung và bản chất của cation trong bazơ chuẩn. Do có rất nhiều yếu tố ảnh hưởng tới pK_0' và do các nhà nghiên cứu đã hồi qui phương trình (7) theo các khoảng giá trị α khác nhau nên giá trị pK_0' và n được công bố trong các điều kiện đồng nhất thường không phù hợp. Một trong những nguyên nhân chủ yếu gây nên sự không phù hợp về mặt dữ liệu là việc sử dụng polyaxit có nồng độ khác nhau. Chuẩn độ poly(metacrylic axit) với ba nồng độ khác nhau có thể được mô tả bởi phương trình (9a) đối với 0,02N, phương trình (9b) đối với 0,04N và phương trình (9c) đối với 0,10N.

$$\text{pH} = 6,98 - 1,93\log[(1-\alpha)/\alpha] \quad (9a)$$

$$\text{pH} = 6,74 - 1,87\log[(1-\alpha)/\alpha] \quad (9b)$$

$$\text{pH} = 6,35 - 1,85\log[(1-\alpha)/\alpha] \quad (9c)$$

Thêm muối trung hòa cũng làm thay đổi quá trình chuẩn độ poly(acrylic axit) và poly(metacrylic axit). Các muối trung hòa làm tăng lực axit do làm giảm chiều dày của lớp điện kép ion xung quanh nhóm cacboxyl ion hóa và do đó giảm ảnh hưởng của chúng tới quá trình ion hóa các nhóm cacboxyl lân cận. Ảnh hưởng của muối trung hòa tới pK_0' và n phụ thuộc chủ yếu vào nồng độ của chúng và kích thước cation, nhưng ít có ảnh hưởng bởi đặc tính của anion. Các giá trị pK_0' và n đối với poly(acrylic axit) được chuẩn độ có mặt và không có mặt muối được cho trong bảng 1.3. Thậm chí khi không bổ sung muối, kích thước anion trong bazơ chuẩn độ cũng ảnh hưởng tới lực biểu kiến của polyaxit. Khi kích thước của cation tăng, polyaxit trở nên yếu hơn. Tính chất này được giải thích nhờ lưu ý rằng các cation càng nhỏ thì tiếp cận với mạch polyme càng gần và có thể chắn các nhóm cacboxyl một cách hiệu quả. Ảnh hưởng này không nhỏ, nó có thể làm cho pK' thay đổi 10% và n thay đổi với hệ số 1,85.

Bảng 1.3. Sự thay đổi pK_0' và n của poly(acrylic axit) với các muối trung hòa

Muối	Nồng độ muối (M)	pK_0'	n
Không	0	6,17	2,0
KCl	0,1	5,11	1,68
KCl	1	4,7	1,54
KCl	2	4,55	1,44
KCl	3	4,6	1,44
NaNO ₃	0,2	4,91	1,69
NaNO ₃	1	4,48	
NaNO ₃	2	4,30	1,39
NaNO ₃	3	4,23	
KNO ₃	1	4,67	
KNO ₃	2	4,61	
KNO ₃	3	4,57	

1.3.2. Khả năng liên kết cation

Muối kim loại kiềm của poly(acrylic axit) và poly(metacrylic axit) không dễ chuyển hóa thành axit tự do bằng quá trình thẩm tách thông thường, chúng cần phải điện thẩm tách hoặc xử lý bằng nhựa trao đổi ion để giải phóng axit tự do. Nghiên cứu các tính chất thẩm thấu và vận chuyển của natri và các polyacrylat khác thấy rằng các cation nhỏ sẽ hoạt động khi chúng được liên kết chủ yếu với các anion polyme. Nhiều nhà nghiên cứu không đồng tình với bản chất chính xác của liên kết này. Một số nói rằng liên kết đặc trưng tại các tâm và biểu diễn dữ liệu của họ theo phần cation được liên kết. Một số khác lại sử dụng hệ số hoạt độ của các cation để mô tả sự giảm hoạt tính.

Khả năng liên kết ion tăng theo mức độ ion hóa, theo độ tăng hóa trị của cation và giảm kích thước cation và theo độ tăng lực axit của nhóm ion hóa trên mạch polyme. Mức độ liên kết ion cũng thay đổi theo phương pháp xác định.

1.3.3. Lực axit của copolyme

Axit acrylic và metacrylic đồng trùng hợp dễ dàng với các vinyl monome và các copolyme nhiều thành phần đã được tổng hợp. Các copolyme quan trọng và thú vị được chế tạo nhờ sử dụng divinylbenzen

hay các tác nhân tạo lưới khác. Copolymer chỉ có một số liên kết ngang được gọi là gel và trương mạnh trong nước, thậm chí mạnh hơn trong bazơ. Lượng lớn liên kết ngang làm giảm độ trương và làm cho polymer trở nên giòn, có tác dụng làm nhựa trao đổi ion. Liên kết ngang làm giảm lực axit biểu kiến của polyaxit do tránh được sự mở rộng của các phân tử, đôi khi làm tăng sự tách biệt giữa các nhóm cacboxyl.

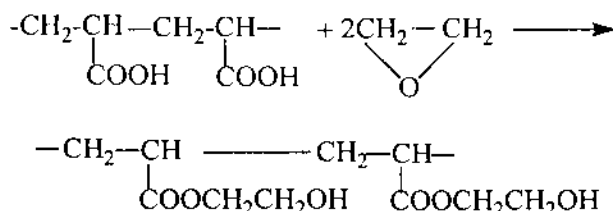
Khi lượng chất tạo lưới vượt quá vài phần trăm, nó được xem như một comonomer với các đơn vị, khi không bị ion hóa, sẽ hoạt động như các không gian trơ giữa các nhóm cacboxyl. Các không gian trơ đó làm tăng lực axit biểu kiến của nhóm cacboxyl. ảnh hưởng của không gian trơ rõ ràng nhận thấy ở copolymer mạch thẳng ngẫu nhiên của acrylamit và axit acrylic. Copolymer thẳng ngẫu nhiên của acrylamit và axit acrylic chứa 41% mol acrylamit có pK_0' là 4,93 trong dung dịch NaCl 0,1N và copolymer mạch thẳng ngẫu nhiên chứa 73,5% mol acrylamit có pK' 4,58 trong cùng điều kiện. Copolymer khối có pK_0' như homopolymer mạch thẳng nhưng cấu trúc phân nhánh làm cho copolymer ghép và homopolymer nhánh có pK' cao hơn. Một nhánh dài trên 1000 đơn vị monomer trong poly(acrylic axit) làm tăng pK' 0,2-0,3 đơn vị.

1.3.4. Este hóa

Quá trình este hóa các axit polymer đã được tiến hành bằng cách tổng hợp muối bạc và sau đó là phản ứng với alkyl halogenua tương ứng. Một phương pháp điều chế thuận tiện hơn là sử dụng diazometan hay diazoetan. Huyền phù polyaxit trong dung dịch benzen của hợp chất diazo làm thoát khí nitơ và dung dịch este polymeric trong dung môi từ đó nó có thể được loại khỏi bằng kỹ thuật truyền thống.

Quá trình este hóa cũng được tiến hành nhờ xử lý polyaxit với ancol ở nhiệt độ cao. Quá trình này sử dụng glycol và glyxerin để khâu mạch và làm không tan màng poly(acrylic axit), đặc biệt hình thành vật liệu hồ vải.

Phản ứng tạo este khác sử dụng alkylene oxit. Axit polymer và muối của chúng được xử lý với alkylene oxit để tạo este polymer theo phản ứng sau:



Với các xúc tác như pyperidin hay NaOH, phản ứng diễn ra trôi chảy và este β -hydroxyetyl có các vị trí để các nhóm alkylen oxit tiếp tục phản ứng tạo ra mạch nhánh polyoxyetylen ghép lên mạch chính poly(acrylic axit). Khâu mạch và làm thành dạng không tan bằng tương tác giữa các nhóm hydroxyl cuối mạch và phần axit của các mạch polyme khác tạo ra cơ hội để kiểm soát quá trình không tan của màng.

Các điều kiện đã được ghi lại để điều chỉnh quá trình tổng hợp sản phẩm cộng alkylen oxit để tránh quá trình làm thành dạng không tan quá sớm bằng phản ứng trong mạch. Quá trình này liên quan đến sự điều chỉnh liên tục pH của môi trường phản ứng và quy định cẩn thận về tỉ lệ của alkylen oxit với poly(acrylic axit). Phản ứng cần tiến hành ở nhiệt độ khoảng 100°C .

1.3.5. Tạo phức

Sự tách polyme và tách khỏi ion đối dư cho phép muối tạo thành hòa tan trở lại trong nước sạch. Trong một số trường hợp khác, như với ion đồng, sự tạo phức diễn ra, muối polyme kết tủa không thể hòa tan trở lại. Sự tạo phức này nhanh đến mức mà các sợi của muối đồng của poly(acrylic axit) có thể được tạo ra bằng cách đưa sợi mỏng dung dịch muối natri của polyme vào dung dịch đồng clorua. Như đã nói ở trên, các liên kết của đối ion diễn ra với mức độ khác nhau với các ion khác nhau được sử dụng cho quá trình trung hòa.

Mở rộng ý tưởng này là sự hình thành muối kẽm - amoni hay muối zirconi - amoni của acrylic polyaxit. Muối kiểu này tan trong nước. Khi làm khô, màng hình thành từ dung dịch của polyme này, amoniac mất đi cùng với nước bay hơi và muối kim loại đa hóa trị dư của polyaxit chịu nước rất tốt. Phức của crom với poly(acrylic axit) cũng có thể được sử dụng để tạo ra các gốc không tan.

Sự tạo phức của poly(acrylic axit) với một polyete như polyoxyetylen glycol, đã được công bố. Hợp chất này hình thành một cách dễ dàng ở nhiệt độ thường và có thể có liên quan đến sự hình thành liên kết hydro mạnh. Sản phẩm thu được dai, cứng và không tan trong nước. Các phức tương tự của poly(acrylic axit) với poly(N-vinyl-pyrrolidon) cũng được tạo ra.

Một phức khác giữa poly(acrylic axit) và các loại khoáng sét cũng được công bố. Không nghi ngờ gì rằng các đoàn lạp bền có thể hình thành bằng cách trộn lẫn polyaxit kiểu này với đất. Cơ chế làm bền đoàn lạp có thể liên quan đến sự hình thành của các phức bền ở các vị trí khác nhau của hạt đất tại các điểm khác nhau trên mạch polyme mở rộng nhờ đó các hạt riêng lẻ được giữ lại thành nhóm với nhau một cách hiệu quả.

Phản ứng tạo phức cũng có thể xảy ra giữa nylon và poly(acrylic axit). Khi poly(acrylic axit) được sử dụng làm tác nhân hồ cho nylon và khối nylon được hòa tan khỏi sợi hồ, còn lại mạng lưới nylon với poly(acrylic axit) tạo thành vết.

1.3.6. Biến tính các polyme acrylic

Quá trình trung hòa các axit polyme có thể thực hiện với các bazơ khác nhau. Các bazơ vô cơ hóa trị 1 và đa hóa trị được sử dụng. Trong trường hợp muối polyme với các ion đối cả hóa trị 1 và đa hóa trị đều gây nên một số ảnh hưởng. Khi ion đối dư về tỷ lượng, nó kìm hãm quá trình ion hóa hiệu dụng, làm giảm độ nhớt và tách muối polyme.

Sự hình thành muối kép nhờ trung hòa bằng hỗn hợp bazơ đã được đề cập từ trước. Tương tự, muối không tan hình thành tại chỗ có thể được sử dụng trong trường hợp cần đưa vào dạng tan của polyme để thẩm thấu da nhưng không làm tan để đạt được mức độ chống thấm mong muốn. Một ví dụ là đưa dung dịch canxi clorua vào công thức thẩm trong đó chất thẩm là poly(acrylic axit).

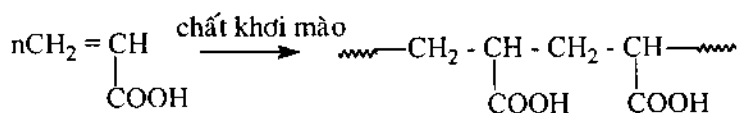
Bazơ hữu cơ cũng có thể được sử dụng trong giai đoạn trung hòa, đặc biệt trong trường hợp muốn thay đổi tính chất của màng và độ tan của polyme. Các bazơ hữu cơ trung hòa điển hình là trietylamin, tri(hydroxyetyl) amin, tetrametyl amoni hydroxit, mepholin và cholin. Amin đa chức cũng có thể được sử dụng.

Trong các amin đa chức, bazơ polyme được sử dụng để tạo ra màng không tan.

Các polyme điển hình là các polyme thu được từ axit acrylic và dimethylaminoethyl metacrylat. Đảo chiều trung hòa cũng thường mong muốn. Với mục đích này, quá trình thẩm tách cũng được sử dụng nhưng bằng phương pháp này, việc loại bỏ hoàn toàn các cation rất khó. Một cách khác, nhựa trao đổi ion cũng được sử dụng, đặc biệt trong các dây chuyền qui mô nhỏ. Đối với một loại nhựa trao đổi cation nhất định, kỹ thuật cột được sử dụng để tổng hợp poly(acrylic axit) từ muối tan của nó.

1.4. Sản xuất và gia công

Polyme mạch thẳng của axit acrylic và metacrylic có thể được tổng hợp bằng các phương pháp thông thường như các vinyl monome khác như sau:



Quá trình trùng hợp trong dung dịch với nồng độ 25% hay nhỏ hơn là phù hợp. Không nên trùng hợp trong dung dịch đặc hay với monome không pha loãng vì nhiệt sinh ra trong quá trình trùng hợp sẽ làm cho quá trình trở nên khó kiểm soát và tạo thành polyme không tan. Trùng hợp với monome không pha loãng rất nguy hiểm.

1.4.1. Trùng hợp dung dịch

Dung dịch axit acrylic và metacrylic có thể được trùng hợp với chất khơi mào peoxit ở 90-100°C. Có thể sử dụng 10 phần axit metacrylic với 90 phần nước và 0,2 phần amoni persulfat. Nếu sử dụng axit metacrylic thì polyaxit kết tủa ở nhiệt độ trùng hợp nhưng tan trở lại dung dịch ở nhiệt độ thấp. Quá trình trùng hợp axit acrylic là đồng thể.

Cũng có thể tiến hành quá trình trùng hợp ở nhiệt độ thấp nhờ các chất khơi mào oxy hóa khử, thậm chí trong khoảng 0-10°C. Việc sử dụng các chất khơi mào oxy hóa khử, đặc biệt là ở nhiệt độ thấp, đòi hỏi phải có đủ dung môi và thiết bị cùng với nitơ hay các khí trơ để loại bỏ oxy phân tử khử hoạt tính của chất khơi mào.

Polyme có thể được sử dụng dưới dạng dung dịch hoặc sấy khô thành dạng vảy trắng. Hàm lượng ẩm cho phép còn lại trong polyme khô tối thiểu là 5% để thuận lợi cho quá trình hòa tan trở lại.

Muối của axit acrylic và metacrylic cũng được trùng hợp trong dung dịch. Quá trình trùng hợp đạt hiệu quả cao nhất nếu dung dịch được axit hóa. Tuy nhiên natri và kali metacrylat cũng có thể được trùng hợp ở pH 13. Muối của axit acrylic cũng được trùng hợp mà không cần giai đoạn làm khô nếu hỗn hợp monome, nước và chất khơi mào được phun vào không khí nóng trong khoảng 150-580°C.

1.4.2. Trùng hợp trong môi trường không nước

Axit acrylic có thể được trùng hợp trong môi trường không nước như benzen là dung môi cho monome nhưng không hòa tan polyme. Quá trình khơi mào có thể sử dụng các chất khơi mào tan trong môi trường như benzoyl peoxit hay azobisisobutyronitrin hay dưới tác dụng của ánh sáng.

Axit acrylic và metacrylic dễ dàng trùng hợp khi tiếp xúc với bức xạ từ ngoại hay khả kiến. Quá trình trùng hợp axit metacrylic nhờ bức xạ ion hóa cũng đã được tiến hành.

1.4.3. Đồng trùng hợp

Axit acrylic và metacrylat dễ dàng đồng trùng hợp với nhiều monome khác. Điều này là do khả năng phản ứng cao của nối đôi cũng như khả

năng dễ trộn lẫn của các monome trong cả pha nước và pha dầu. Tỷ số khả năng phản ứng tương đối r_1 và r_2 thu được từ quá trình đồng trùng hợp một số monome được trình bày trong bảng 1.4.

Bảng 1.4. Tỷ số khả năng phản ứng, r_1 và r_2 cho acrylic axit và metacrylic axit

Monome, M_1	Comonome, M_2	Dung môi	r_1	r_2
Acrylic axit	Acrylonitrin	Nước	1,15	0,35
Natri acrylat	Acrylonitrin	nước	0,77	0,21
Metacrylic axit	metacrylonitrin	khối	1,63	0,59
Acrylic axit	Acrylamit	nước	1,43	0,6
Natri acrylat	Acrylamit	nước	0,35	1,1
Acrylic axit	Acrylamit	Axeton	0,36	1,38
Metacrylic axit	Metacrylamit	nước	2	0,33
Acrylic axit	Natri styrensunfonat	nước	0,1	1
Natri acrylat	Natri styrensunfonat	nước	0,34	2,3
Acrylic axit	Styren	khối	0,35	0,21
Metacrylic axit	Styren	khối	0,70	0,15
Acrylic axit	n-butyl acrylat	Etanol	0,58	1,07
Acrylic axit	n-butyl metacrylat	Etanol	0,29	3,67
Acrylic axit	N,N-dimetylacrylamit	Dioxan	0,40	0,5
Metacrylic axit	n-butyl acrylat	Etanol	1,31	0,35
Metacrylic axit	n-butyl metacrylat	Etanol	0,75	1,2
Metacrylic axit	Dimetylaminooetyl metacrylat	nước	0,98	0,9
Natri metacrylat	Dimetylaminooetyl metacrylat	nước	0,08	0,65

Trong môi trường ion hóa, khả năng phản ứng tương đối phụ thuộc mức độ ion hóa. Do đó, hoạt động của axit acrylic và metacrylic trong quá trình trùng hợp không chỉ được đặc trưng bởi một bộ thông số Q và e duy nhất thu được từ các giá trị r_1 và r_2 . Quá trình trung hòa làm thay đổi cả Q và e , nhưng ảnh hưởng mạnh hơn tới e do e đi từ dương đến âm trong quá trình trùng hợp. Do e có thể được coi như thước đo để đánh giá khả năng cho electron của nối đôi nên đôi đầu là có lý do bởi ion cacboxyl cho electron và nhóm cacboxylat hút electron.

Các phản ứng hóa học trên polyme cung cấp một phương pháp thích hợp để tổng hợp copolyme của axit acrylic và metacrylic. Ví dụ, thủy phân một phần polyacrylonitrin hay polyacrylamit tạo copolyme của poly(acrylic axit) và polyacrylamit. Copolyme cũng có thể được tổng

hợp nhờ qui trình ngược, có nghĩa là este hóa một phần polyaxit hay bằng các phản ứng khác trên poly(axit clorua) hay polyanhydrit của các axit này.

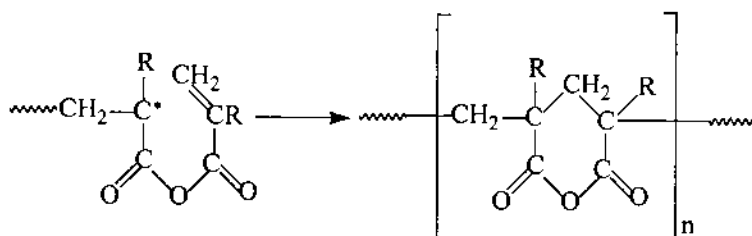
1.4.4. Trùng hợp acryloyl và metacryloyl clorua

Acryloyl và metacryloyl clorua được trùng hợp dễ dàng thành polyme mạch thẳng nếu chúng được bảo vệ tránh oxy và nước trước và sau khi trùng hợp. Để trùng hợp thành công, monome phải được cất lại dưới áp suất giảm và quá trình trùng hợp phải được tiến hành trong ống gần kín hay trong bình được bảo vệ tránh ô nhiễm (nếu monome bị nhiễm bẩn, polyme thu được sẽ thấp). Trùng hợp acryloyl clorua dễ dàng đạt được trong khối ở nhiệt độ phòng nhờ tiếp xúc với bức xạ tử ngoại trong ống thạch anh có hoặc không có chất nhạy quang azo. Quá trình trùng hợp cũng có thể được tiến hành trong dioxan khan (trong đó polyme tan) ở 50°C với khoảng 0,2% chất khơi mào azobisisobutyronitrin.

Metacryloyl clorua cũng được trùng hợp theo cách tương tự như acryloyl clorua. Khi tiến hành trùng hợp trong dioxan hay cacbon tetrachlorua, trong đó poly(metacryloyl clorua) tan, hiệu suất thu được khoảng 20% trong 12 giờ ở 60°C (có mặt 0,2% azo) và mức độ trùng hợp gần 1500. Có thể thu được polyme với khối lượng phân tử cao nếu tiến hành quá trình trùng hợp trong các môi trường không dung môi như n-hexan, cyclohexan hay hỗn hợp xyclohexan và benzen. Trong các môi trường này hiệu suất trùng hợp 40-50% với độ trùng hợp 8800 có thể đạt được trong 12 giờ ở 60°C. Acryloyl và metacryloyl clorua đồng trùng hợp dễ dàng với các monome như etyl và metyl acrylat và metacrylat, styren.

1.4.5. Trùng hợp các anhydrit acrylic và metacrylic

Anhydrit của acrylic và metacrylic có thể trùng hợp bằng các phương pháp tương tự như trùng hợp các clorua axit. Các anhydrit này trùng hợp theo cơ chế luân phiên nội phân tử- giữa các phân tử để tạo thành polyme mạch thẳng chứa vòng như phương trình dưới:



trong đó R là metyl hay hydro và tùy thuộc nồng độ nối đôi hướng ra ngoài. Trùng hợp theo cơ chế trong phương trình trên, tức là trùng hợp vòng, tạo thành polyme tan hơn là gel liên kết ngang thường thu được khi trùng hợp monome lưỡng chức. Anhydrit acrylic cũng được trùng hợp khối với benzoyl peoxit hay azobisisobutyronitrin và trong dung dịch chứa benzen và dimetylformamit. Poly(anhydrit acrylic) là một chất rắn trắng chảy mềm ở 235°C , tan trong dimetylformamit và dimetylsunfoxit. Các polyme có khối lượng phân tử thấp (< 5000) cũng tan trong axeton, dioxan và etylaxetat. Poly(anhydrit acrylic) hấp thụ ẩm khi tiếp xúc với không khí và thường thủy phân thành poly(acrylic axit). Quá trình thủy phân có thể được tăng tốc khi đun hồi lưu trong nước hay xử lý với dung dịch natri hydroxit.

Anhydrit metacrylic được trùng hợp theo cơ chế giống như anhydrit acrylic. Nhiệt độ thích hợp cho quá trình trùng hợp là $40-60^{\circ}\text{C}$ nhưng polyme thường được chế tạo trong khoảng nhiệt độ $1-80^{\circ}\text{C}$. Động học của quá trình trùng hợp anhydrit metacrylic cũng giống như các vinyl monome khác. Năng lượng hoạt hóa tổng cộng của quá trình trùng hợp anhydrit metacrylic là 23kcal/mol gần giống với năng lượng hoạt hóa của quá trình trùng hợp axit metacrylic là $24,8\text{kcal/mol}$.

Poly(anhydrit metacrylic) được cán thành tấm có tỷ trọng nhất định, chiết suất 1,256 và chỉ số khúc xạ 1,52. Poly(anhydrit metacrylic) chảy mềm ở 159°C và bắt đầu phân hủy ở $172-175^{\circ}\text{C}$. Sự hấp thụ nước của tấm cán tương đối thấp 2,16% sau khi tiếp xúc với khí quyển một tuần.

Anhydrit acrylic và metacrylic đồng trùng hợp dễ dàng với các vinyl monome thông thường như styren, metyl acrylat và metyl metacrylat. Các copolyme đều không tan trừ khi các comonome tương đối không hoạt động và độ chuyển hóa cũng như nồng độ monome thấp.

1.5. Ứng dụng

Poly(acrylic axit) và các polyme acrylic tan trong nước khác có thể được sử dụng trong vô số các lĩnh vực nhờ các tính chất vật lý khác nhau và nhiều phản ứng polyme như ở trên. Nhiều ứng dụng dựa trên khả năng tạo phức của các polyme này và khả năng liên kết với các chất nền mở ra các lĩnh vực ứng dụng mới.

Độ trong, dai và bền của polyme cũng dẫn tới nhiều ứng dụng khác. Nhiều tính chất hoặc phản ứng của polyme cũng được có thể liên quan để ứng dụng thành công.

1.5.1. Chất làm đặc

Chất làm đặc latex. Rất nhiều ứng dụng cần đến quá trình làm đặc các hệ latex polyme. Cơ chế làm đặc chưa được rõ ràng mặc dù một số cơ chế được dự đoán là kết quả của việc sử dụng latex polyme và polyme tan trong nước. Người ta cho rằng hiện tượng phức tạp này liên quan tới khả năng làm đặc pha nước polyme latex của polyme tan trong nước, khả năng tương tác với polyme tạo ra quần tập giả của các hạt polyme và tương tác với chất tạo nhũ và các thành phần khác của latex.

Polyme acrylic tan trong nước là chất làm đặc latex hiệu quả. Với bất kỳ polyme tan trong nước nào, quá trình làm đặc latex tăng lên khi tăng khối lượng phân tử của chất làm đặc chứng tỏ rằng sự cần thiết làm đặc pha nước. Tuy nhiên, các polyme khối lượng phân tử rất thấp có hiệu quả làm đặc trong nước tương đối nhỏ, có thể làm đặc một số loại latex nào đó vô cùng hiệu quả.

Khả năng thay đổi hoạt động làm đặc là điển hình và có thể là do thành phần latex khác nhau đặc biệt là bản chất của chất nhũ hóa. Hiện tượng này thậm chí còn phức tạp hơn trong các công thức latex hỗn hợp, trong đó chất làm đặc cũng có thể phản ứng với sét, chất màu, và chất độn đưa vào trong hệ.

Khi xử lý một số latex cao su, đặc biệt là cao su tự nhiên một thao tác có lợi là làm nổi váng latex để làm đặc cao su. Việc bổ sung tác nhân tạo váng như muối natri khối lượng phân tử thấp của poly(acrylic axit) vào latex cao su tự nhiên 40% sẽ tách ra thành lớp serum sạch và lớp latex đặc hơn khoảng 60%.

Trong các ứng dụng cho ngành dệt, làm đặc latex là cần thiết để lót cho các lớp phủ sản phẩm dệt, cao su hóa, không trơn. Nó cũng được sử dụng để lót vải nệm bọc. Latex làm đặc cũng cần thiết cho các qui trình nhúng trong đó có thể được nhúng trong latex cao su đặc và dạng lớp phủ được đóng rắn để chế tạo các sản phẩm như găng tay.

Sơn latex là một lĩnh vực phát triển nhanh. Việc điều chỉnh loại sơn này để thu được độ nhớt mong muốn là cần thiết cho ứng dụng phun, lăn và quét. Có thể điều chỉnh độ nhớt bằng các acrylic tan trong nước. Ngoài ra, công thức cuối phải bền. Cả công thức độ bền và giảm sai lệch độ nhớt của sơn đặc có thể đạt được nhờ các chất làm đặc acrylic được lựa chọn. Chúng cũng được dùng như môi trường nghiền để tổng hợp hồ sơn.

Chất lỏng làm mát chống cháy. Nghiên cứu về dung dịch không cháy dùng trong truyền năng lượng và bộ phận khởi động. Chất lỏng làm mát được sử dụng trong ngành chế tạo máy bay và công nghiệp đúc.

Trong các trường hợp này, vì chất lỏng dưới điều kiện áp suất, một vết nứt trong ống là do tạo thành một lớp sương mù vật liệu dễ cháy, nếu cơ sở của chất lỏng là chất bôi trơn dầu mỡ hoặc nguyên liệu dễ cháy khác.

Một phương pháp làm giảm nguy cơ cháy là sử dụng hỗn hợp nước với etylen glycol. Để cải thiện khả năng bôi trơn của hệ và điều chỉnh độ nhớt với mức độ mong muốn, polyme acrylic tan trong nước được sử dụng. Biến tính polyme hoặc đưa vào tác nhân chống dính là cần thiết để ngăn chặn sự hình thành màng cứng ở van, ví dụ như được tạo thành bởi poly(natri acrylat).

Thu hồi dầu: Trong quá trình thu hồi dầu thứ cấp trong các mỏ dưới lòng đất, người ta thường dùng kỹ thuật quét ngập. Trong kỹ thuật này, giếng phun nước khoan ở vị trí trung tâm được bao quanh bởi các giếng khai thác. Sau đó bơm nước xuống lòng đất để đẩy dầu ra về phía các giếng khai thác vì thế tăng khả năng thu hồi dầu.

Bổ sung chất hoạt động bề mặt vào nước thu được nhiều thành công. Tuy nhiên, trong một số trường hợp dầu thô nhớt hơn, nước quét ngập không thể đẩy vật liệu nặng hơn và dầu lắng được đưa vào rãnh. Nhiều bằng chứng chứng tỏ rằng việc sử dụng các polyme tan trong nước để làm đặc nước quét ngập có thể khắc phục khó khăn này. Các nghiên cứu quét ngập nhớt bao gồm cả polyme acrylic tan trong nước.

Yêu cầu của các loại polyme này là làm đặc hiệu quả ở nồng độ polyme rất thấp và ít bị ảnh hưởng bởi muối tan và nước đọng. Vì vậy cần biến tính poly(acrylic axit) để khắc phục khả năng dễ bị làm không tan bằng ion kim loại đa hóa trị.

Ngoài ra, trong các dây chuyền vải sợi, làm đặc hồ in thường được thực hiện cùng với các polyme acrylic tan trong nước để sử dụng làm thành phần chấp vá. Nước men bóng cho gốm cũng được làm đặc, sau đó chất làm đặc bị cháy hết. Kem đánh răng hay bột cạo râu được làm đặc bằng các polyme này. Kem được làm bền bằng kim loại kiềm và muối natri của poly(acrylic axit).

1.5.2. Điều hòa đất và cây trồng

Nhiều tài liệu xuất bản giá trị viết về chất điều hòa đất tổng hợp, các vật liệu được thiết kế để làm bền các đoàn lạp trong đất, cải thiện khả năng canh tác của đất và sự nảy mầm của hạt làm giảm sự mất nước từ đất cũng như rửa trôi lớp đất mặt khi có mưa lớn. Các polyme này không có khả năng cạnh tranh với các phương pháp xử lý đất khác nhưng cũng không làm thay đổi thực tế rằng chúng thực sự hoạt động rất hiệu quả trong việc làm bền đoàn lạp đất. Bảng 1.5 trình bày số liệu chứng minh thực tế này.

Bảng 1.5. Độ bền đoàn lap với polyacrylonitrin thủy phân

Loại đất	% khối lượng đất mịn hơn 0,006 mm		
	0g polyme/ 100g đất	0,05g polyme/ 100g đất	0,1g polyme/ 100g đất
Đất cát pha sét Virginia	15,5	0	0
Phù sa New Hampshire	65,0	0	0
Cát kiềm Texas	37,4	6,1	9,4

Mặc dù nhiều thử nghiệm thành công trên đồng ruộng chứng tỏ rằng hiệu quả của đất ở các thửa xử lý tăng so với đối chứng, hiệu quả làm bền được ghi lại một cách dễ dàng nhờ quá trình tạo đoàn lap đất trong phòng thí nghiệm, xử lý chúng với dung dịch polyme và sau đó đặt đoàn lap lên sàng đầu tiên của bộ sàng có kích thước mắt sàng giảm dần và đập lên xuống nhiều lần trong nước. Sau một thời gian nhất định, sự giảm độ bền hạt được quan sát bằng việc ghi lại lượng đất còn lại trên mỗi sàng so với tổng khối lượng.

Điều này chứng minh hiệu quả làm ổn định đoàn lap và cũng được ứng dụng chống xói mòn lề đường, đường đất và các công trình xây dựng tạm thời.

Trái với ảnh hưởng kiểu này, quá trình làm bền đất có nghĩa là làm cứng và ngăn thấm kéo dài cấu trúc đất như tường và mương để có thể đạt được nhờ các dẫn xuất acrylic tan trùng hợp in situ, như hỗn hợp canxi acrylat và metylen bis-acrylamit.

▪ **Khả năng cải thiện các tính chất đất của poly(acrylic axit)**

Các poly(acrylic axit) có thể biến đổi các đặc tính của đất bởi vì chúng thường hấp thụ một lượng lớn nước, đặc biệt đối với những vùng đất khô hạn nơi mà khả năng giữ được một lượng lớn nước trong đất là cần thiết. Các poly(acrylic axit) ảnh hưởng đến tốc độ thấm, tỉ trọng, cấu trúc đất, độ chặt và tốc độ bay hơi. Tính chất đất thay đổi có thể là tạm thời hay vĩnh viễn, tùy thuộc vào từng trường hợp ứng dụng của chúng mà chúng có thể: thay đổi tính chất đất và môi trường nền; phản ứng với muối và phân bón trong đất; hấp thụ và nhả chất dinh dưỡng.

▪ **Các ảnh hưởng của poly(acrylic axit) đối với khả năng nảy mầm**

Tốc độ nảy mầm đôi khi được tăng cường khi sử dụng các poly(acrylic axit) bởi vì có lượng nước dự trữ dồi dào, đặc biệt trong môi trường khô hạn và bán khô hạn. Qua các thử nghiệm với đậu xanh, đậu Hà Lan và đậu tằm, người ta đã nhận thấy rằng hàm lượng nước sẵn có trên bề mặt tiếp xúc đất-hạt là rất cần thiết cho sự nảy mầm của cây.

Người ta đã chỉ ra rằng sự nảy mầm của hạt giảm nếu như lượng nước ở bề mặt tiếp xúc đất-hạt giảm do các điều kiện khô hạn và bán khô hạn. Người ta đã nhận thấy rằng việc kết hợp các poly(acrylic axit) vào cấu trúc đất tăng cường sự nảy mầm của lúa mì, cỏ clover trắng và cây rau diếp nhưng họ cũng nhận thấy rằng hàm lượng poly(acrylic axit) cao (0,5%) cũng sẽ làm giảm tốc độ nảy mầm của rau diếp. Nhiều nhà khoa học đã nhận thấy rằng việc kết hợp các poly(acrylic axit) vào đất làm giảm khả năng đất bị phù, tăng khả năng thấm nước, do đó tăng khả năng nảy mầm đối với yến mạch. Trong nghiên cứu khác, việc đưa thêm poly(acrylic axit) vào hạt củ cải đường làm tăng cường sự nảy mầm và phát triển của rễ trong môi trường cát. Các nhà khoa học đã thấy rằng việc thấm trước hạt ngô nếp vào poly(acrylic axit) thì rút ngắn thời gian nảy mầm hơn so với thấm nước không. Việc giảm thời gian nảy mầm sẽ thúc đẩy sự tăng trưởng của cây ngô trong vùng đất lạnh bởi vì tốc độ nảy mầm của cây ngô non là chậm ở các vùng đất lạnh (dưới 10°C). Người ta thấy việc kết hợp poly(acrylic axit) polyacrylamit có lợi cho sự sống sót của cây ươm. Cây cà chua có tốc độ nảy mầm nhanh hơn khi poly(acrylic axit) được kết hợp vào dung dịch đất. Việc kết hợp các poly(acrylic axit) vào đất không làm tăng tốc độ nảy mầm của cây trồng ở Sudan nhưng nó làm tăng tỉ lệ sống của cây tới 40%. Việc đưa các chất dinh dưỡng vào poly(acrylic axit) trước khi hạt nảy mầm cũng cho các kết quả tích cực. Trạng thái của poly(acrylic axit) cũng rất quan trọng đối với sự nảy mầm của cỏ linh lăng bởi vì poly(acrylic axit) dạng hạt không làm tăng tốc độ nảy mầm, nhưng poly(acrylic axit) dạng bột thì có.

- ***Ảnh hưởng của poly(acrylic axit) lên khả năng sống của cây non và cây chuyển chỗ***

Poly(acrylic axit) đã được dùng trong các dự án trồng và tái tạo rừng cây cũng như dùng trong sản xuất mùa vụ hàng năm. Các cây trồng trong môi trường với poly(acrylic axit) có những ảnh hưởng khác nhau. Ví dụ, các cây trồng cần nhiều độ ẩm thì phát triển thuận lợi khi đưa poly(acrylic axit) vào, nhưng với những cây trồng có khả năng lấy ẩm tự nhiên thì có thể bị ảnh hưởng ngược. Các cây trồng cũng có những ảnh hưởng khác nhau với từng giai đoạn phát triển khác nhau, do đó lượng poly(acrylic axit) cần đến là khác nhau cho mỗi giai đoạn.

- ***Ảnh hưởng lên sự thoát hơi và hô hấp của cây***

Việc sử dụng các poly(acrylic axit) có thể ảnh hưởng đến sự thoát hơi của cây bởi vì các poly(acrylic axit) làm tăng lượng nước dự trữ trong đất. Người ta đã quan sát thấy khi poly(acrylic axit) được đưa vào đất thì tổng lượng nước nhận vào tăng và tăng hoạt động hô hấp của cây gỗ thích Queensland, cây đậu đỏ, cây gỗ tếch úc, bạch đàn và sồi mềm. Ở

cây gỗ thích Queensland và cây đậu đỏ cho thấy sự tăng trưởng của cây gắn liền với sự tăng mức độ thoát hơi và lượng CO_2 nhận vào còn với gỗ tếch úc và sồi mềm (loài chịu hạn) thì không thấy có sự tăng đáng kể. Tốc độ thoát hơi tăng ở các loại cây chịu hạn khi các poly(acrylic axit) được kết hợp vào môi trường trồng, nhưng sự tăng trưởng của cây thì không khác nhiều so với môi trường đối chứng không có poly(acrylic axit).

▪ ***Phản ứng của vi khuẩn đối với các poly(acrylic axit) trong đất***

Cùng với các cây và nấm, vi khuẩn cũng có thể bị ảnh hưởng bởi việc bổ sung poly(acrylic axit) vào đất. Trong các tài liệu, phần lớn vi khuẩn phản ứng với các poly(acrylic axit) đều có liên quan đến hoạt động làm sạch dầu, như phản ứng của các vi khuẩn trong đất. Trong các thử nghiệm trong phòng thí nghiệm với các poly(acrylic axit), sự phát triển của vi khuẩn *pseudomonas sp.* đã được tăng cường phần nào. Sự tăng cường phát triển này là do hàm lượng nitơ được bổ sung do sự đứt gãy của nhóm amit trong mạch cacbon của polyacrylamit. Người ta đã nhận thấy rằng phản ứng của vi khuẩn trong đất có thể không giống nhau bởi vì họ sử dụng nồng độ polyacrylamit trong phòng thí nghiệm cao hơn so với thực tế sử dụng. Nếu tăng lượng vi khuẩn có thể làm thay đổi pH trong đất mặc dù tăng mức độ các phản ứng oxy hóa khử mà các vi khuẩn tạo ra.

▪ ***Poly(acrylic axit) trong trồng vườn***

Các poly(acrylic axit) được sử dụng rộng rãi trong trồng cây trong nhà kính và trồng cây trong chậu vì mục đích đơn giản là giảm lượng nước sử dụng. Qua các nghiên cứu cho thấy các poly(acrylic axit) có khả năng giữ được nhiều nước khi dùng trong môi trường với nồng độ chất hữu cơ thấp. Các poly(acrylic axit) cũng được sử dụng trong các trường hợp thủy canh.

1.5.3. Tác nhân phân tán

Khai thác dầu: Một phương pháp khoan dầu liên quan đến việc sử dụng dịch bùn khoan. Giếng được khoan bằng mũi khoan, trục của nó tăng dần theo chiều dài, khi lỗ được khoan sâu, bằng cách bổ sung đoạn trục. Khi mỗi đoạn trục được thêm, một phần ống cũng được đẩy vào vị trí xung quanh trục sao cho dịch khoan có thể bơm xuống xung quanh trục để bôi trơn và làm sạch mũi khoan. Khi trở lại bề mặt qua vành dịch khoan cũng mang theo mảnh vụn lên bề mặt.

Để tổng hợp dịch khoan bùn, các công thức sét khác nhau cũng được sử dụng. Có thể nâng cấp bùn nhờ sử dụng poly(acrylic axit) hay các đồng đẳng của nó. Nâng cấp sẽ thu được nhiều bùn hơn từ lượng nguyên liệu đã cho.

Hai ứng dụng khoan khác được đề cập ở đây, mặc dù hoạt động của các phụ gia như poly(acrylic axit) hoặc các polyme acrylic tan trong nước khác phức tạp hơn hoạt động của tác nhân phân tán.

Nếu bùn khoan đi qua một cấu trúc xếp hình thành trong lòng đất khi nó trở lại bề mặt thì sẽ làm mất một lượng nước đáng kể. Điều này dẫn tới hỏng cấu trúc và mất nguyên liệu thô. Phụ gia mất chất lỏng được sử dụng để gắn các cấu trúc xếp này và vì vậy ngăn chặn sự mất nguyên liệu thô.

Tinh bột và cacboxylmetylxelulozơ được sử dụng cho mục đích này với số lượng lớn. Khi khoan càng ngày càng sâu, sự phân hủy do nhiệt và vi khuẩn đã chứng tỏ ít có khả năng sử dụng phụ gia mất chất lỏng. Polyacrylonitrin thủy phân được dùng và có khả năng chịu được cả điều kiện vi khuẩn và nhiệt. Tuy nhiên, khả năng dễ bị làm không tan do ion kim loại đa hóa trị đã hạn chế hiệu quả của chúng trong ứng dụng này.

Một vấn đề liên quan là ngăn nước thấm vào khi lõi đi qua cát chịu nước dưới lòng đất. Lớp ngăn nước này có thể bị ảnh hưởng bởi quá trình làm không tan polyme hay trùng hợp *insitu*.

Chế biến kim loại. Để điều chế các tấm đồng, poly(acrylic axit) có thể được dùng làm chất phân tán và tác nhân hoạt hóa cho quá trình khử đồng. Ngoài ra, kích thước hạt của tấm đồng được điều chỉnh bằng phụ gia tương tự.

Poly(acrylic axit) cũng được dùng trong quá trình mạ niken, có thể là nhờ hoạt động phân tán.

Chất phân tán. Poly(acrylic axit) và một số dẫn xuất của nó hoạt động như chất phân tán hiệu quả, chủ yếu đối với chất màu hữu cơ. Polyme khối lượng phân tử thấp được lựa chọn cho mục đích này. Lĩnh vực ứng dụng của chúng bao gồm sơn trong đó có thể nâng cao tính đồng nhất và độ bền của công thức, có thể là nhờ tương tác của polyme với các vị trí trên chất màu hay chất độn phân tán. Sử dụng trong các công thức keo dán, đánh bóng ô tô và chất tẩy rửa theo cách tương tự. Chất màu hữu cơ phân tán không hiệu quả. Tuy nhiên thiếu bột trong công thức phân tán trong nhiều trường hợp cũng hạn chế hoạt động này.

Quá trình chuẩn độ dung dịch để được phân tán các định hoạt tính phân tán đã được ghi lại. Quá trình này bao gồm việc chuẩn huyền phù chất độn và chất màu được phân tán với một lượng nhỏ dung dịch chất phân tán 10% và ghi lại điểm cuối dung dịch mà tại đó chất màu được coi là phân tán. Bảng 1.6 mô tả các lượng poly natriacrylat khối lượng phân tử thấp cần để phân tán các chất màu nhất định.

Poly(acrylic axit) và một số dẫn xuất còn được sử dụng làm phụ gia cho nước nổi hơi. Trong trường hợp này, chúng hoạt động như tác nhân phân tán cặn nổi hơi, cho phép thời gian vận hành lâu hơn giữa những ngừng lại để làm sạch và hiệu quả truyền nhiệt lớn hơn.

Trong nhiều quá trình trùng hợp, tác nhân phân tán là cần thiết để duy trì điện tích monome ban đầu và các hạt polyme cuối ở dạng latex tương đối ổn định. Với mục đích này, các dẫn xuất như muối amoni của poly(metacrylic axit) có hiệu quả.

Bảng 1.6. Chuẩn độ chất lỏng để xác định hoạt tính phân tán

Chất màu	Phần trăm khối lượng chất phân tán so với chất màu	Nồng độ chất màu (% khối lượng)
BaSO ₄	0,086-0,11	77
ZnO	0,11-0,14	69
Fe ₂ O ₃	0,14-0,17	58
Kaolin	0,086-0,11	70
CaCO ₃	0,04-0,06	71
Than đen	8+	21 max

1.5.4. Chất keo tụ

Rất nhiều polyme tan trong nước hoạt động như chất keo tụ cho nhiều loại vật liệu phân tán. Polyme được dùng cho ứng dụng này bao gồm các phân tử cationic, anionic, trung tính tương ứng thu được từ các monome như dimethylaminoethyl metacrylat, acrylic axit và acrylamit. Do các loại polyme hiệu quả và vật liệu bazơ phân ly nên hoạt động này không thể giải thích bằng cơ chế đơn giản. Điều này chứng tỏ rằng kết quả tốt nhất thu được khi sử dụng polyme mạch thẳng tương đối dài. Nó bao quanh một số hạt vật liệu phân tán mịn riêng lẻ, tự gắn chúng với các hạt ở các vị trí khác nhau bằng liên kết hóa học, lực hút tĩnh điện hoặc các lực hấp dẫn khác. Vì vậy các đoàn lạp tương đối bền được tạo ra.

Xử lý nước. Các chất keo tụ được sử dụng để làm trong nhiều loại chất lỏng có các hạt mịn phân tán làm bẩn chúng. Các vật liệu quần tập kiểu này có thể loại bỏ bằng phương pháp lọc, sa lắng hoặc các phương pháp phù hợp khác. Theo báo cáo, các polyme acrylic như poly(natri acrylat) có ích trong quá trình làm trong nước và xử lý dung dịch đường. Lĩnh vực ứng dụng bao gồm xử lý nước trắng trong sản xuất giấy và vẩn đục xử lý nước thải.

Luyện kim. Các polyme acrylic tan trong nước được dùng để thu hồi quặng từ phân tán trong nước. Ngoài việc làm sạch nước, một mục đích nữa trong quá trình luyện kim là thu hồi các hạt quặng kết tập. Tăng tốc độ sa lắng và tốc độ lọc quyết định thành công của các polyme này trong ứng dụng kiểu này.

Kiểu kết tập nhằm tăng tốc độ sa lắng và tốc độ lọc này đã được phát triển ra các lĩnh vực khác ngoài luyện kim. Ví dụ, đối với quá trình lọc

các kết tủa như canxi sunfat, có thể tăng tốc độ thấm bằng quá trình keo tụ trước với các polyme như acrylic.

1.5.5. Chất kết dính

Trong một số ứng dụng, cần phải tạo ra độ bền màu cho các đồ vật đúc sao cho chúng vẫn giữ được độ bền kích thước sau khi tạo hình trong điều kiện ướt tới khi chúng được nung hay đóng rắn tới hình dạng cuối cùng. Để thuận tiện, chất kết dính tạm thời được sử dụng cho mục đích này phải cháy hết trong quá trình nung. Các công nghệ cần tới chất kết dính tạm thời kiểu này bao gồm sản xuất gốm, tổng hợp tấm amiăng, tạo bánh nghiền thủy tinh. Một ứng dụng cụ thể là tạo viên niken trong đó poly(acrylic axit) đặc biệt hiệu quả.

1.5.6. Lớp phủ

Hồ vôi sợi. Trong quá trình đan dệt vải sợi, thường phải hồ sợi hay chỉ. Quá trình này được thực hiện nhằm làm giảm số lần ngừng máy do tắc nghẽn con thoi và các bộ phận làm việc khác bởi các bụi sợi hình thành do lông đầu hay xơ hóa sợi. Hồ sợi được thực hiện bằng cách cho sợi đi qua bể dung dịch chứa tác nhân phủ nhờ đó phủ một lớp bên ngoài sợi.

Sau khi làm khô, sợi được dệt hoặc đan và hồ sau đó có thể được giặt sạch hay được lưu lại trên vải làm chất hồ tạm thời. Tinh bột được sử dụng rộng rãi để hồ sợi bông. Hỗn hợp muối poly(acrylic axit) với tinh bột có thể ứng dụng trong lĩnh vực này và hồ bằng khả năng dẻo hóa của tinh bột.

Đối với nylon và các loại sợi tổng hợp khác như Dacron, dùng poly(acrylic axit) hoặc các polyme acrylic tan trong nước phù hợp khác thu được hiệu quả cao nhất. Poly(acrylic axit), như đã chỉ ra ở trên bám lên nylon vì vậy hoạt động như một tác nhân hồ hiệu quả và có thể dễ dàng loại bỏ bằng kỹ thuật giặt. Thay vào đó, có thể hồ bằng cách đóng rắn nhiệt polyaxit có hoặc không bổ sung glyxerin hay hợp chất polyhydroxy trước khi nó được loại bỏ.

Đánh bóng da: Trong quá trình đánh bóng da, nền và lớp phủ được áp dụng cải thiện hình thức, cảm giác, độ bền và nói chung là hiệu quả của vật dụng bằng da polyme acrylic tan trong nước đã được dùng làm chất kết dính màu và làm sạch lớp phủ sạch trong công thức đánh bóng.

Sơn: Ngoài ứng dụng làm chất liên kết và chất kết dính và phân tán trong các công thức sơn, một số polyme acrylic có thể làm chất mang sơn. Đây là các muối kẽm – amoni và ziriconi - amoni của polyme axit

acrylic hoạt động nhờ sự mất amoniac khi nước bay hơi và làm khô màng. Các bazơ trung hòa bay hơi khác như morpholine cũng có thể được sử dụng.

Giấy: Việc sử dụng poly(acrylic axit) và một số dẫn xuất của nó làm phụ gia bôi trơn và nghiền đã được thực hiện nhằm phân tán trong nguyên liệu hay tính chất hiệu quả như độ bền khô của giấy tạo thành.

Các khuôn in litho được chuẩn bị bằng amoni nhôm của poly(acrylic axit) được dùng làm lớp phủ giấy. Sau khi xử lý thích hợp, khuôn in vẫn giữ được sự kết hợp hợp lý giữa mực in và tính chất làm ẩm trở lại để hoạt động tốt trong ứng dụng này.

Mỹ phẩm. Polyme acrylic tan trong nước được quan tâm trong công thức làm bóng tóc, nó phủ lên tóc và cho phép tạo kiểu tóc.

Tạo màng. Việc sử dụng của polyacrylic axit làm chất tạo màng đã được định hướng trong nhiều lĩnh vực. Tiêu biểu là sử dụng muối natri của polyacrylic axit làm thành phần chính của lớp phủ không chói cho đèn chiếu.

1.5.7. Hồ da

Sau khi được làm sạch lông, thuốc và rửa, da động vật được sấy khô bằng cách đặt chúng lên các tấm theo chiều dọc sau đó di chuyển động chậm qua hầm sấy. Quá trình này diễn ra trong vài giờ. Da có thể bị dính ở rìa các tấm dán, nhưng quá trình sấy làm co da nhờ đó có thể kéo khỏi chỗ dính và làm nứt các cạnh.

Yêu cầu bây giờ là hồ da trên tấm sấy. Quá trình này yêu cầu hồ có độ bám dính ướt tốt để da không bị rơi vào hầm sấy. Hồ cũng phải có độ bám dính khô tương đối thấp để da có thể dễ dàng lấy ra khỏi tấm sấy mà không làm hỏng phía cắt của da và nó cũng cần dễ dàng loại bỏ khỏi da đã sấy bằng cách chải hoặc cạo. Polyme acrylic tan trong nước được sử dụng riêng trong ứng dụng hồ này hoặc kết hợp với tinh bột hoặc cacboxyl metylxenlulozơ.

1.5.8. Nhựa trao đổi ion

Có thể làm giảm độ tan trong nước của poly(acrylic axit) nhờ giảm hàm lượng axit của copolyme bằng một copolyme kỵ nước hoặc khâu mạch polyme axit. Trong trường hợp khâu mạch polyme axit, có thể đạt được khả năng không tan hoàn toàn trong nước. Các polyaxit không tan này tạo thành một nhóm chính trong các loại nhựa trao đổi ion.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Yan Wu, Jia Guo, Wuli Yang, Changchun Wang and Shoukuan Fu, Preparation and characterization of chitosan-poly(acrylic acid) polymer magnetic microspheres, *Polymer*, In Press, Corrected Proof, Available online 12 June 2006.
2. J. S. Glasby, *Encyclopedia of the Alkaloids*, Vols. 1 and 2, Plenum Press, New York, 1975.
3. S. W. Pelletier, *Alkaloids. Chemical and Biological Perspectives*, Vol. 1, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1983, pp. 25-27.
4. I. W. Southon and J. Buckingham, eds., *Dictionary of Alkaloids*, Chapman and Hall, New York, 1989.
5. J. Meinwald, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 471, 197 (1986).
6. T. Eisner, M. Goetz, D. Aneshansley, G. Ferstandig-Arnold, and J. Meinwald, *Experientia* 42, 204 (1986).
7. J. J. Tufariello, H. Meckler, and K. P. A. Senaratne, *J. Am. Chem. Soc.* 106, 7979 (1984).
8. G. J. Cardinale and co-workers, *Life Sci.* 40, 301 (1987).
9. G. A. Cordell, *Introduction to Alkaloids: A Biogenetic Approach*, Wiley-Interscience, New York, 1981.
10. R. W. Herbert in S. W. Pelletier, ed., *Alkaloids, Chemical and Physiological Perspectives*, Vol. 3, Wiley-Interscience, New York, 1985.
11. E. Leete and S. H. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* 110, 2976 (1988).
12. G. Grue-Sorensen and I. D. Spenser, *J. Am. Chem. Soc.* 105, 7401 (1983).
13. E. Leistner and I. D. Spenser, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 4715 (1973); T. Hemscheidt and I. D. Spenser, *J. Am. Chem. Soc.* 112, 6360 (1990).
14. W. M. Golebiewski and I. D. Spenser, *J. Am. Chem. Soc.* 106, 7925 (1984).
15. S. D. Copley and J. R. Knowles, *J. Am. Chem. Soc.* 109, 5008 (1987); W. J. Guilford, S. D. Copley, and J. R. Knowles, *J. Am. Chem. Soc.* 109, 5013 (1987).
16. E. K. Rowinsky, L. A. Cazenave, and R. C. Donehower, *J. Nat. Cancer Inst.* 82, 1247 (1990) (deals with antimicrotubule agents, albeit with a nonalkaloidal agent).

17. J. P. Kutney and co-workers, J. Am. Chem. Soc. 97, 5013 (1975); M. E. Kuehne and T. C. Zebovitz, J. Org. Chem. 52, 4331 (1987); M. E. Kuehne, T. C. Zebovitz, W. G. Bornmann, and I. Marko, J. Org. Chem. 52, 4340 (1987).
18. S. W. Pelletier, N. V. Mody, and H. K. Desai, J. Org. Chem. 46, 1840 (1981).
19. International Narcotics Control Board^{3/4}Vienna, Narcotic Drugs, Estimated World Requirements for 1990, Statistics for 1988, United Nations Publ. E/F/S.89.XI.3, New York, 1989, pp. 33ff.
20. USDA, Foreign Agricultural Service Circular Series No. FCOF 3-88, Foreign Agricultural Service, U.S. Department of Agriculture, 1988.
21. Tobacco, Supply, Demand and Trade Projections, 1995 and 2000, FAO Economic and Social Development Paper 1990, No. 86, FAO.

Chương 2

POLYACRYLAMIT

Năm 1955, monome acrylamit thực tế đã được thương mại hóa. Hợp chất này từ lâu đã được biết đến trong việc sản xuất ra các polyme tan trong nước, nhờ quá trình đồng trùng hợp với các monome khác hoặc tự trùng hợp. Sự sẵn có của acrylamit đã đem lại cho ngành công nghiệp một phương tiện hiệu quả để sản xuất các polyme hoạt động – anionic, cationic, hoặc không thuộc ion – nhằm đáp ứng các yêu cầu của công nghệ hiện đại.

Các polyme này đã đáp ứng đầy đủ các nhu cầu quan trọng của các ngành chế xuất qua khả năng phản ứng hóa học của các polyme hoặc qua các polyme với thành phần, khối lượng phân tử hoặc mức độ tạo lưới cần thiết trong các ứng dụng đặc biệt.

Acrylamit được tổng hợp nhờ thủy phân axit acrylonitrin qua acrylamit sunfat. Cả polyacrylamit và polymetylolacrylamit đều là các polyme tan trong nước cạnh tranh với các vật liệu như CMC hay PVA.

Copolyme của acrylamit và dimetylaminopropyl acrylamit đã được tổng hợp để sử dụng làm chất đông tụ và làm đặc. Nó hoạt động như một tác nhân keo tụ khoáng sét và tuyển quặng, có khả năng ứng dụng trong xử lý nước thải. Đó là các vật liệu cationic, khác với các loại polyacrylat anionic và polyetylen oxit không ion.

Các polyme và copolyme này hiện đang được sản xuất với số lượng lớn và có tính chất đồng đều cao hơn nhiều so với các loại gồm tự nhiên tan trong nước khác. Ví dụ, polyacrylamit hiện nay được sử dụng rộng rãi trong ngành công nghiệp uranium nhằm loại bỏ các chất rắn đã bị chia nhỏ từ dung dịch nước của muối urani, và độ bền, khô của giấy cũng được cải thiện nhờ thêm vào bột giấy một chất copolyme acrylamit – axit acrylic anionic.

2.1. Tính chất vật lý của polyacrylamit

2.1.1. Polyme rắn

Polyacrylamit hoàn toàn khô là một chất rắn trắng giòn. Các bột polyacrylamit khô thương mại là loại làm khô dưới điều kiện nhẹ nhàng và thường chứa 5-15% nước. Bột này hút ẩm và nhìn chung độ

hút ẩm tăng khi tính chất ion của polyme tăng. Các cation polyme là loại hút ẩm.

Các tính chất vật lí của nonion polyacrylamit được liệt kê trong bảng 2.1. Nhiều giá trị của nhiệt độ hóa thủy tinh (T_g) được ghi. Giá trị do thì nhạy cao với nước, và cũng phụ thuộc vào sự có mặt của chức dọc theo khung. Tính lập thể và tuyến tính của polyme được cho là phụ thuộc vào nhiệt độ trùng hợp. Dạng syndiotactic là chủ yếu ở nhiệt độ thấp. Polyme mạch thẳng thu được ở dưới 50°C nhưng sự phân nhánh bắt đầu xuất hiện ở cùng nhiệt độ và tăng trên mức độ này. Khối lượng mất khi gia nhiệt trong heli hoặc nitơ xuất hiện với sự mất nước trên 250°C . Trên nhiệt độ này, khối lượng mất xuất hiện đầu tiên với sự tăng khí amoniac.

Bảng 2.1. Tính chất vật lí của polyacrylamit rắn

Tính chất	Giá trị
Tỷ trọng, g/cm^3	1,302
Nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh, $^{\circ}\text{C}$	188
Sức căng bề mặt tới hạn, mN (dyn/cm)	35-40
Tính thể	vô định hình
Các dung môi	nước, etylen glycol, formamit
Phi dung môi	xeton, hydrocacbon, ete, ancol
Cất phân đoạn dung môi	nước-metanol
Các khí kết hợp trong không khí	H_2 , CO, CO_2 , NH_3 , NO, NO_2

Polyacrylamit khô thương mại là bột không bụi và các hạt hình cầu. Các sản phẩm có thể chứa một lượng nhỏ chất thêm vào để giúp cho cả độ bền và khả năng hoà tan của polyme trong nước. Hầu hết các bột polyacrylamit sẽ phát triển độ nhớt đầy đủ trong nước với sự kích động nhẹ. Độ dài thời gian là phụ thuộc vào trọng lượng phân tử và độ cứng của nước. Độ nhạy biến dạng cao của dung dịch polyme trọng lượng phân tử cao có thể dẫn đến sự phân hủy polyme.

2.1.2. Polyme trong dung dịch

Polyacrylamit tan được trong nước ở tất cả các nồng độ, nhiệt độ và giá trị pH. Nhiệt độ theta ngoại suy trong nước là khoảng -40°C . Các phần gel không tan đôi khi thu được do tạo thành liên kết ngang giữa các mạch hoặc tạo thành các nhóm imit dọc theo mạch. Trong

dung dịch rất loãng, polyacrylamit tồn tại như keo không liên kết có thể có cấu trúc elipxoit hoặc hạt đậu. Các đoàn lạp lớn của các mạch polyme đã được quan sát trong polyacrylamit thủy phân và trong copolyme chứa một lượng nhỏ các nhóm kỵ nước.

Nhìn chung nonion polyacrylamit không hoạt động mạnh với các muối vô cơ trung hoà. Một số muối nhất định có thể, biến đổi liên kết hidro giữa các nhóm amit đầu và nước trong các mạch riêng. Ví dụ, KI là nguyên nhân một sự tăng nhẹ độ nhớt dung dịch, cho thấy sự mở rộng keo và sự tăng thể tích thủy động học. Anion polyacrylamit chứa các nhóm cacboxyl có liên kết phức với nhiều cation hóa trị hai, như Ca^{2+} và Mg^{2+} tìm thấy trong nước cứng và trong nước phun sử dụng trong nâng cao dầu phục hồi. Liên kết với ion hóa trị ba như Al^{3+} hoặc Cr^{3+} là rất mạnh và có thể là nguyên nhân anion polyacrylamit tạo gel. Thường tăng độ cứng nước làm giảm độ nhớt quan sát của một anion polyacrylamit tại một nồng độ polyme cho trước.

2.1.3. Tính chất chảy nhớt

Trong nước, polyacrylamit trọng lượng phân tử cao tạo thành dung dịch đơn độ nhớt cao. Độ nhớt đo được tăng chậm với sự tăng nồng độ polyme và sau đó tăng rất nhanh sau khi đạt được nồng độ tới hạn, tại điểm các mạch polyme bắt đầu đề lên nhau và xâm nhập vào nhau. Nồng độ tới hạn giảm với sự tăng tốc độ trượt bởi vì các phân tử mạch thẳng bị tác dụng trực tiếp của áp lực trượt. Áp lực thông thường, vuông góc trực tiếp với dòng, được quan sát cho dung dịch polyacrylamit trọng lượng phân tử cao. Những áp lực thông thường này được thông báo nhiều hơn cho các polyme với độ phân bố trọng lượng phân tử rộng. Độ nhớt và hoạt động mềm cao giảm khi tăng nhiệt độ. Trong một vài trường hợp độ nhớt giảm rõ rệt theo thời gian được quan sát trong dung dịch bảo quản tại nhiệt độ không đổi và tốc độ trượt bằng 0. Sự giảm có thể để thay đổi trong cấu tạo polyme. Hoạt động lưu biến của polyacrylamit tinh khiết trên một dải nồng độ rộng được xem xét.

Tại các nồng độ tốt dưới nồng độ tới hạn cho sự chống chéo mạch, polyacrylamit mạch thẳng trọng lượng phân tử cao có thể giảm sự cản trở dòng. Đưa các nhóm ion vào mạch polyme làm tăng độ dài hiệu quả mạch polyme và tăng hiệu suất giảm phân mảnh mạch. Phần trọng lượng phân tử cao của sự phân bố trọng lượng phân tử là hiệu quả nhất trong sự giảm ma sát. Hiệu quả giảm phân mảnh không ảnh hưởng bởi các muối nếu nonion polyacrylamit được sử dụng. Nếu polyme có chứa các nhóm cacboxyl, hiệu quả giảm cùng với sự tăng nồng độ

muối. Một bài báo gần đây miêu tả các tính chất dòng nâng cao như mong muốn của polyacrylamit và các polyme khác.

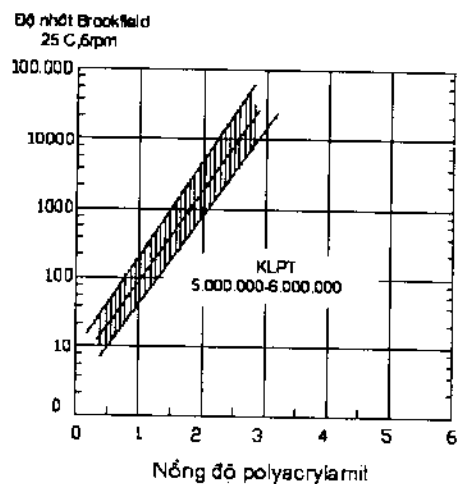
Trong một gói các lớp có chứa các mao quản nhỏ, dung dịch nước loãng của polyacrylamit thủy phân sẽ biểu lộ hoạt động tương thay vì hoạt động trượt mỏng thông thường nhìn thấy trong sự trượt đơn giản. Trong dòng dẫn dài, như dòng qua các mao quản sa thạch, độ cản dòng có thể tăng với tốc độ trượt do tăng độ nhớt thêm và sự khác nhau của các áp lực thông thường. Sự tăng về độ khác nhau của các áp lực thông thường với tốc độ trượt là đặc trưng của các dung dịch polyme đẳng hướng. Sự khác nhau của các áp lực thông thường của các polyme không đẳng hướng, như xanthan trong nước, là độc lập với tốc độ trượt.

Điểm đáng chú ý trong polyacrylamit hoạt động biểu lộ khi kết hợp làm đặc tăng nhẹ và phát triển các tính chất dòng mong muốn. Sản lượng polyacrylamit biến tính kỵ nước tăng ít trong các giọt áp suất cùng với sự tăng tốc độ trượt trong dòng qua ống dẫn hẹp. Các polyme này thường có trọng lượng phân tử thấp và chứa 1% mol hoặc thấp hơn các nhóm kỵ nước dọc theo khung polyme. Sự phân hủy trượt thường cực tiểu vì trọng lượng phân tử thấp. Các nhóm kỵ nước phân li ở tốc độ trượt cao và sau đó liên kết lại ở tốc độ trượt thấp.

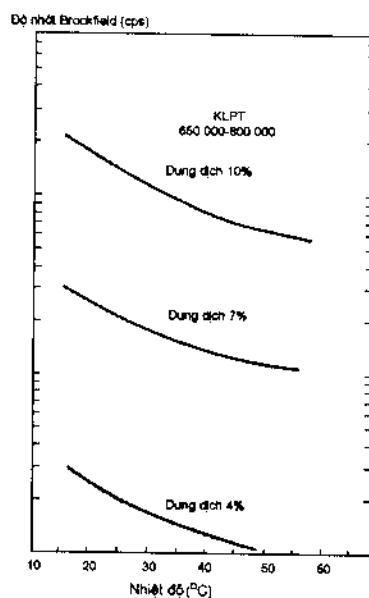
2.1.4. Độ tan, độ nhớt dung dịch

Polyacrylamit dễ dàng tan trong nước lạnh, nếu đun nóng dung dịch thì không có lợi lắm. Cần phải cẩn thận khi thêm một phần nhỏ polyme vào dòng chảy rối của chất lỏng ở một mức độ mà có sự phân tán ngay lập tức các chất rắn. Nhằm đảm bảo cho sự phân tán tốt thì tốc độ thêm polyme phải giảm khi độ nhớt của dung dịch tăng lên. Một số các nhà sản xuất polyme acrylic khuyên nên sử dụng một thiết bị phân tán đơn giản.

Là một trong những phương tiện để thu được sự phân tán tốt, một số polyacrylamit sẵn có trên thị trường ở dạng vảy hoặc dạng hạt. Trong các ứng dụng mà một số lượng nhỏ rượu có thể chấp nhận được, polyacrylamit có thể được phân tán trong ancol tan trong nước và hỗn hợp được thêm vào nước và khuấy đều. Độ tan trong các hợp chất hữu cơ của polyacrylamit thường bị hạn chế. Một số hợp chất có đủ hiệu ứng dung môi và hoạt động như một chất dẻo hóa; ví dụ như etylen glycol, glyxerin, dioxolan, glycolonitrin khan, lactonitrin, morpholin, propylen glycol, sản phẩm cộng etylen oxit ancol.



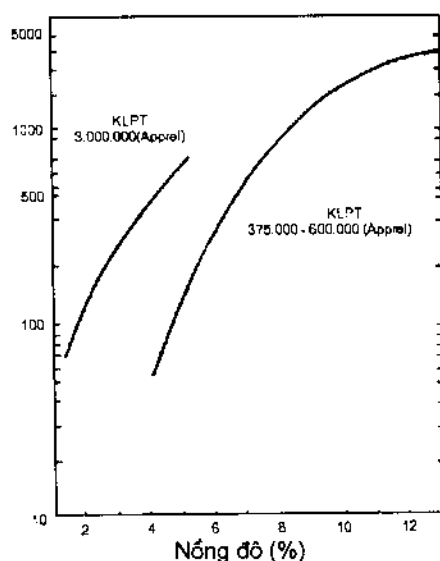
Hình 2.1. Mối liên hệ giữa độ nhớt (Brookfield)- nồng độ trong dung dịch polyacrylamit



Hình 2.2. Sự thay đổi độ nhớt theo nhiệt độ trong dung dịch nước polyacrylamit

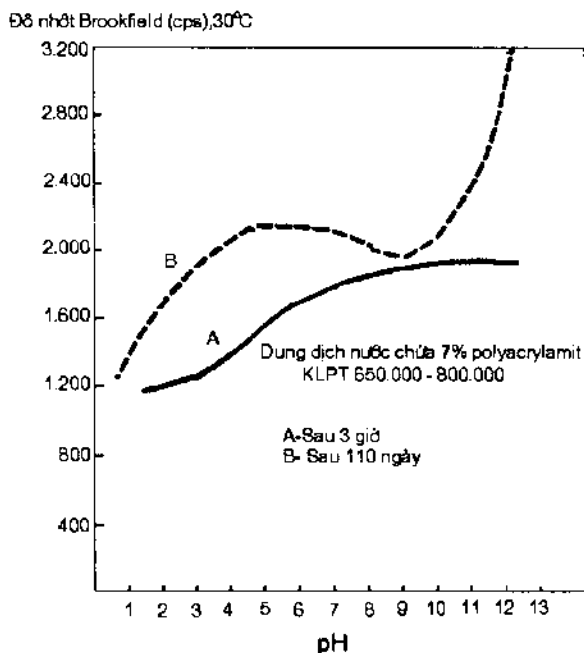
Độ nhớt của một dung dịch nước có chứa một lượng nhất định polyacrylamit là một hàm của khối lượng phân tử polyme. Đối với đa số các sản phẩm, khối lượng phân tử của polyacrylamit thương mại là trong khoảng 30.000-6.000.000. Mối quan hệ nồng độ – độ nhớt Brookfield của dung dịch polyacrylamit có khối lượng phân tử 5.000.000-6.000.000 (polyacrylamit Cyanamer P250) được chỉ rõ trong hình 2.1. Sự thay đổi độ nhớt Brookfield theo nhiệt độ đối với dung dịch nước của một polyacrylamit bình thường được chỉ rõ trong hình 2.2.

Dung dịch nước của polyacrylamit là chất lỏng phi Newton có tính chất dòng chảy nhựa giả trong điều kiện trượt. Điều này đã được chỉ rõ trong hình 2.3, và cũng cho ta thấy mối quan hệ của độ nhớt và nồng độ của hai loại polyacrylamit đặc trưng.



Hình 2.3. Độ nhớt của dung dịch polyacrylamit giả nhựa ở 30°C sử dụng nhớt kế Green

Do bản chất không ion của polyacrylamit, nên sự thay đổi độ nhớt của dung dịch khi thay đổi pH là không lớn trong khoảng pH = 1-10. Tuy nhiên khi bảo quản ở pH trên 10, polyme sẽ có thể bị thủy phân và độ nhớt sẽ tăng lên rất nhanh. Hình 2.4 cho ta thấy ảnh hưởng chung của sự thay đổi pH lên độ nhớt của dung dịch polyacrylamit bị lão hóa trong những khoảng thời gian khác nhau.



Hình 2.4. Mối liên hệ độ nhớt – pH trong dung dịch polyacrylamit

Dung dịch polyacrylamit có khả năng hoà tan cao đối với các chất điện ly như: amoni clorua, canxi sunfat, đồng sunfat, kali hydroxit, natri cacbonat, natri borat, natri nitrat, natri photphat (mono, di- và tribazo), natri sunfat, kẽm clorua, axit boric, axit photphoric và axit sulfuric. Các tác nhân hoạt động bề mặt cũng tương hợp với dung dịch polyacrylamit cũng như styren butadien, polyvinyl axetat, latex polyacrylat và ankyl nhũ hóa.

Dung dịch polyacrylamit trong nước thường không bị các vi sinh vật tấn công nhưng nó lại là nhân tố góp phần vào sự phát triển của các loại nấm mốc. Vì vậy, khi bảo quản dung dịch polyacrylamit cần phải thêm vào 100 đến 1000ppm muối kiềm, diclorophen, natri pentaclorophenat, Dovicide** G (G₄) hoặc các loại thuốc diệt nấm thích hợp khác.

2.2. Tính chất hóa học

Khả năng phản ứng của nhóm amit trong polyacrylamit đã đem lại rất nhiều ứng dụng. Trong nhiều trường hợp, polyme phản ứng in situ với những thành phần khác của công thức. Mặt khác, dẫn xuất ion của polyacrylamit cũng có thể được tổng hợp. Người ta đã tổng hợp một

nhóm polyme tương tự như vậy và kiểm tra chúng trong xử lý giấy, điều hòa đất, dịch khoan và sa lắng nước thải.

Polyacrylamit cũng có thể được chuyển hóa thành một polyme có chứa nhóm cacboxylat thông qua quá trình thủy phân nhóm amit. Phản ứng này xảy ra trong môi trường kiềm. Quá trình thủy phân có thể kiểm soát được dễ dàng để thu được một polyme có hàm lượng natri cacboxylat cần thiết cho ứng dụng nhất định.

Khi hàm lượng cacboxyl cần thiết (cụ thể là axit acrylic) nhỏ hơn 20% thì quá trình đồng trùng hợp giữa acrylamit và axit acrylic là cách được chọn. Polyacrylamit thủy phân và copolyme axit acrylic - acrylamit dễ dàng làm cho không tan bằng cách thêm vào một ít phenol hoặc các muối hóa trị ba khác.

Polyacrylamit phản ứng với formaldehyt tạo ra polyacrylamit metylol hóa mà có thể làm cho không tan bằng cách thêm một axit hoặc đun nóng ở nhiệt độ 100°C . Các chất xúc tác peroxit sẽ khâu mạch các polyacrylamit metylol hóa thành một polyme không tan trong nước theo cơ chế gốc tự do. Phản ứng với formaldehyt được tiến hành trong môi trường kiềm ở nhiệt độ phòng. Do đây là một phản ứng cân bằng thì vẫn còn dư một ít formaldehyt. Sản phẩm sau phản ứng này phải được bảo quản ở pH từ 7–10 để tránh tạo gel.

Đặc tính không ion của polyacrylamit có thể thay đổi nhờ các phản ứng liên quan đến nhóm amit. Dẫn xuất anionic thu được từ quá trình sulfometyl hóa của polyme với formaldehyt và natri bisulfat ở pH 10–12. Sản phẩm này tương đương với một số sản phẩm thương mại được sử dụng trong dịch khoan và điều hòa đất.

Polyacrylamit cationic, hiệu quả trong việc tăng thêm độ bền ướt cho giấy khi đưa vào nguyên liệu kiềm, là một sản phẩm được tạo ra từ phản ứng của polyacrylamit với hydroclorit kiềm. Một dẫn xuất cationic khác được tổng hợp từ phản ứng của polyacrylamit phản ứng với một amin và formaldehyt, làm tăng mức độ xử lý nước thải lên bốn lần.

Trong rất nhiều ứng dụng, việc tạo ra một polyme tan trong nước có khả năng tan trong ancol là vô cùng cần thiết. Loại polyme này thu được khi cho etylen oxit phản ứng với polyacrylamit theo tỷ lệ mol ít nhất là 14÷1.

Quá trình điều chế polyacrylamit và các phản ứng trùng hợp tiếp theo trên polyacrylamit thường được điều khiển trong nước. Các phản ứng của nhóm amit của polyacrylamit thường phức tạp hơn so với các phản ứng của amit đơn giản bởi vì do hiệu ứng của các nhóm cạnh nhau. Tốc độ phản ứng, có thể khác nhau đáng kể.

Các phản ứng tiếp theo của polyacrylamit để đưa các nhóm anion, cation hoặc các nhóm chức khác thường được hút từ một điểm cho. Phương pháp này có thể trải qua, dĩ nhiên, từ các phản ứng bên dẫn tới sự tạo liên kết ngang hoặc sự đưa vào những nhóm chức không mong muốn, như nhóm cacboxyl từ các hợp chất thủy phân. Thêm vào đó, các phản ứng tiếp theo trên polyacrylamit trọng lượng phân tử cao có thể khó khăn bởi vì độ nhớt cao của dung dịch nước polyacrylamit khá loãng.

Khả năng phản ứng của polyacrylamit đem lại một số cách để làm cho polyme không tan. Hầu hết các phương pháp dưới đây đều tạo ra polyme không tan trong nước nếu polyacrylamit có khối lượng phân tử cao. Polyme không tan này có thể trương khi tiếp xúc với môi trường có độ ẩm cao.

1. Thêm 0,1–0,6% tác nhân liên kết Accobond* 3900 (trên cơ sở polyacrylamit trong công thức) và một muối axit như: amoni axetat, amoni hydro photphat, canxi clorua, hoặc magie clorua ở pH = 4 – 6 và làm khô ở nhiệt độ phòng. Polyacrylamit dạng này vẫn không tan ở pH = 7.
2. Đun nóng polyacrylamit với natri hydroxit ở nhiệt độ 90°C trong 2 giờ và bổ sung muối hóa trị ba.
3. Cho polyacrylamit phản ứng với glyoxan trong môi trường kiềm.
4. Cho polyacrylamit phản ứng với formaldehyt ở pH 10 – 10.5 và xử lý bằng một axit hoặc một gốc tự do hay đun nóng sản phẩm phản ứng (chỉnh về pH 7-8) tới 100°C.
5. Đun sôi polyacrylamit với anhydrit axetic trong 10 – 15 phút và làm khô ở 150°C trong 10 – 15 phút.
6. Khi một dung dịch, chứa 3% polyacrylamit và có khối lượng phân tử khoảng 6.000.000, được cho phản ứng với 0,4% $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và được axit hóa và sấy khô, thì màng thu được sẽ không tan trong nước 99%. Công thức bắt đầu là ổn định trong vòng ít nhất là 3 tháng.

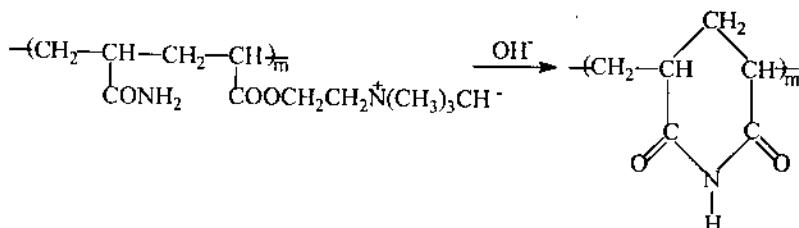
Polyacrylamit, dù dưới dạng tan hoặc không tan đều tạo thành các màng cứng và giòn. Trong một số trường hợp, cần phải bổ sung khoảng 5% chất làm dẻo vào công thức có chứa polyacrylamit nhằm nâng cao tính đàn hồi, mềm dẻo. Các chất dẻo hóa như vậy bao gồm: Polyglycol P400 (polypropylen glycol), Renex 30 (sản phẩm cộng tridecyl ancol - etylen oxit) và Tween 80 (sản phẩm cộng sorbitan monooleat - etylen oxit).

2.2.1. Thủy phân

Polyacrylamit thủy phân nhanh dưới điều kiện kiềm tại nhiệt độ thấp. Nhìn chung, nhiệt độ cao hơn là điều kiện để thủy phân polyacrylamit dưới điều kiện trung tính hoặc axit. Cấu tạo của polyacrylamit thủy phân có thể khác nhau đáng kể và phụ thuộc vào điều kiện sử dụng. Các nghiên cứu ^{13}C -NMR đã cho thấy rằng chuỗi phân bố của các nhóm cacboxyl và amit phụ thuộc vào cả pH của phản ứng thủy phân và nồng độ chất điện li. Những nghiên cứu NMR gần đây hơn này đã chứng thực cho các nghiên cứu trước, cho thấy rằng thủy phân ở pH thấp dẫn đến việc khóa các nhóm cacboxyl, trong khi thủy phân ở pH cao dẫn đến sự phân bố ngẫu nhiên hơn của nhóm cacboxyl. Dưới điều kiện trung tính, thu được hỗn hợp hai sự phân bố.

Thủy phân kiềm của polyacrylamit có thể trình bày qua thuật ngữ của ba hằng số tốc độ, k_0 , k_1 và k_2 , trong đó số chỉ cho biết số nhóm cacboxyl xung quanh bên cạnh nhóm amit trải qua thủy phân. Hằng số tốc độ k_0 lớn hơn k_1 , và lớn hơn nhiều so với k_2 . Một nhóm cacboxyl điện tích âm tạo ra một hiệu ứng trễ của quá trình thủy phân nhóm amit liền kề. Hai nhóm cacboxyl điện tích âm liền kề làm chậm mạnh quá trình thủy phân một nhóm amit. Vì vậy, thủy phân khoảng 70% có thể thu được trong sự có mặt của lượng dư hydroxit, tách khỏi các amit còn lại xung quanh bởi hai nhóm cacboxyl. Mức độ thấp hơn của các nhóm cacboxyl thường nhiều ứng dụng thương mại. Một cách thông thường để điều chế polyacrylamit với khoảng 30% mol thủy phân là gia nhiệt một dung dịch nước polyacrylamit chứa lượng dư natri cacbonat.

Quá trình thủy phân của cation polyacrylamit điều chế từ quá trình copolyme hóa của acrylamit và monome cation este có thể xảy ra dưới điều kiện rất êm dịu. Sự mất mát đáng kể của tính cation có thể là nguyên nhân dẫn tới ứng dụng khác nhau. Copolyme acrylamit và acryloxyetylammmonium clorit, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NO}_2(\text{Cl})$, ví dụ, giảm tính cation nhanh tại pH kiềm.

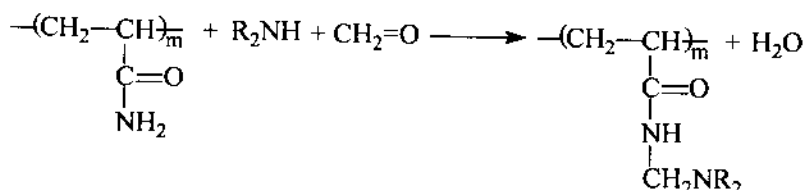


Tốc độ phản ứng tăng theo pH. Phổ ^{13}C -NMR cho thấy sự có mặt của cấu trúc imit trong sản phẩm phân hủy. Độ giảm cation phụ thuộc

vào số đơn vị cation có trong các nhóm amit liên kế dọc theo mạch polyme. Phần trăm este tách ra tăng tương tự số este tương ứng các nhóm amit liên kế. Các este không có các nhóm amit liên kế, như các este tìm thấy trong homopolyme của acryloxyetylammonium clorit, thì khó khăn để thủy phân.

2.2.2. Phản ứng Mannich

Quá trình aminometyl hóa của polyacrylamit với formaldehyt và amin bậc 2 để tạo một polyacrylamit Mannich đã được nghiên cứu mở rộng.



Hiệu suất của phản ứng đạt khoảng 40-80%. Nghiên cứu $^{13}\text{C-NMR}$ cho thấy rằng phản ứng là quá trình thứ hai giữa polyacrylamit và dimetylaminometanol, là một trong các sản phẩm cân bằng tạo thành trong phản ứng giữa formaldehyt và dimetylamin, $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$. Phản ứng Mannich là thuận nghịch. Các phân tích thường nhật mở rộng của polyacrylamit Mannich loại bỏ tất cả dimetylaminometyl thay thế.

Polyacrylamit Mannich trọng lượng phân tử cao được bán dưới dạng dung dịch nước, chứa khoảng 7% polyme hoặc thấp hơn, bởi vì độ nhớt cao của các dung dịch nước này và chúng có xu hướng tạo liên kết ngang. Phản ứng khâu mạch có thể kiểm soát bằng cách thêm cận formaldehyt, chẳng hạn guanidin nitrat, và ure.

Các polyacrylamit Mannich có thể phản ứng với các alkylat như methyl clorit CH_3Cl , methyl bromit CH_3Br , và dimetyl sunfat $\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}_4$ để tạo bazơ amoni bậc 4, duy trì điện tích cation ở pH kiềm.

2.2.3. Sunfometyl hóa

Phản ứng giữa formaldehyt và natri bisunfit với polyacrylamit dưới điều kiện kiềm để tạo sunfometyl polyacrylamit đã được biết đến từ lâu. Một cuốn sách gần đây đã chỉ ra rằng, quá trình thế sunfometyl không thực hiện được dưới điều kiện kiềm mạnh hơn ở pH 10-12. Các nghiên cứu $^{13}\text{C-NMR}$ này cho thấy rằng quá trình thủy phân của polyacrylamit xảy ra và kết quả là ammoniac phản ứng với natri bisunfit và formaldehyt. Một patent gần đây chứng minh một áp lực

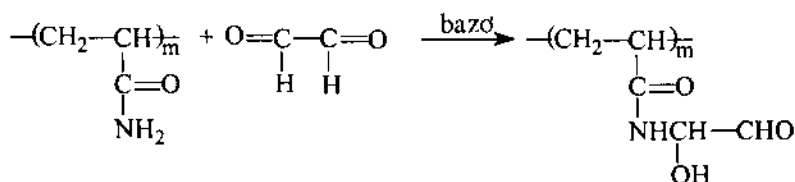
cao mới, xử lí nhiệt độ cao tại pH axit để điều chế sunfometylat polyacrylamit.

2.2.4. Hình thành nhóm metylol

Polyacrylamit phản ứng với formaldehyt tạo một dẫn xuất N-metylol. Phản ứng diễn ra ở pH 7-8,8 để ngăn ngừa sự khâu mạch sẽ xảy ra ở pH thấp hơn. Copolyme có thể cũng được điều chế bằng phản ứng copolyme hóa giữa acrylamit với N-metylolacrylamit thương mại, $C_4H_7NO_2$. Những dẫn xuất này được sử dụng trong một vài ứng dụng ở mô. Chúng cũng có thể sử dụng như một vừa hóa học.

2.2.5. Phản ứng với các andehyt

Polyacrylamit phản ứng với glyoxan $C_2H_2O_2$, dưới điều kiện kiềm nhẹ để tạo một polyme có chức andehyt.

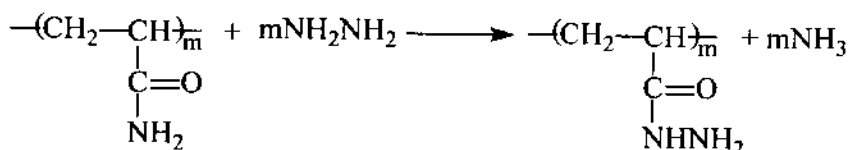


Phản ứng này có thể điều chỉnh bằng cách thay đổi pH và nhiệt độ phản ứng. Khâu mạch là phản ứng cạnh tranh. Trong điều chế đặc biệt một dung dịch nước 10% một polyacrylamit trọng lượng phân tử thấp phản ứng với glyoxan ở pH 8-9 tại nhiệt độ phòng. Trong phản ứng, độ nhớt của dung dịch tăng chậm và sau đó nhanh hơn theo cấp độ của các nhóm chức và phản ứng khâu mạch tăng. khi độ mở rộng phản ứng mong muốn đã nhận được, phản ứng bị axit hóa đến pH dưới 6 để phản ứng giảm tới tốc độ không đáng kể. Các glyoxalat polyacrylamit này được sử dụng như một phụ gia giấy để tăng độ bền ẩm.

Một phản ứng tương tự xảy ra khi polyacrylamit được trộn với glyoxilic axit $C_2H_2O_3$ tại pH khoảng 8. Phản ứng này tạo thành một polyme với nhóm chức $\text{CONHCH}(\text{OH})\text{COOH}$, được ứng dụng trong gia công quặng photphat.

2.2.6. Chuyển hóa amin

Polyacrylamit phản ứng với amin bậc 1 như hydrazin (N_2H_4) và hydroxylamin (NH_2OH) để tạo thành các amit thế và loại bỏ ammoniac.



Phản ứng này diễn ra trong dung dịch kiềm, cũng tạo thành nhóm cacboxyl bằng cách thủy phân amit. Những công việc gần đây về phản ứng giữa polyacrylamit với hydroxylamin cho thấy rằng độ chuyển hóa cực đại thành chức hydroxamat (---CONHOH) tại một $\text{pH} > 12$. Hình như phản ứng này của hydroxylamin tại pH cao, ở đó nó là một bazơ tự do, thì nhanh hơn so với phản ứng thủy phân của amit bằng ion hydroxit. Các nghiên cứu trước về phản ứng của hydroxylamin với amit trọng lượng phân tử thấp cho thấy rằng pH khoảng 6,5 là tối ưu.

2.2.7. Thoái biến Hoffman

Polyacrylamit phản ứng với kiềm natrihypoclorit (NaOCl) hoặc canxihypoclorit $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ để tạo thành một polyme với các nhóm amit bậc 1. Điều kiện tối ưu cho phản ứng bao gồm một lượng dư ít phân tử NaOCl , một lượng dư lớn NaOH và nhiệt độ thấp. Phản ứng khâu mạch thỉnh thoảng xảy ra nếu nồng độ polyme cao. Nhiệt độ cao có thể dẫn đến phân cắt mạch.

2.2.8. Phản ứng với clo

Polyacrylamit phản ứng với clorin trong môi trường axit để tạo thành các N-cloroamit bền vừa phải. Các polyme này có thể tan trong nước và có thể cung cấp độ bền ẩm và độ bền cuộn ẩm tốt cho giấy.

2.3. Sản xuất và gia công

Acrylamit tinh chế là một chất rắn kết tinh màu trắng có khối lượng phân tử là 71,08 và điểm chảy là từ $84\text{--}85^\circ\text{C}$. Nó tan trong nước, butyl xenlosolve, dioxan, etyl ancol, metyl ancol và etyl axetat nhưng chỉ tan ít trong các dung môi hydrocacbon.

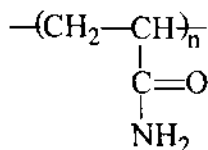
Acrylamit có thể được trùng hợp hoặc đồng trùng hợp bằng nhiều phương pháp khác nhau như trùng hợp dung dịch và bị ảnh hưởng bởi các chất xúc tác, các thuốc nhuộm nhạy quang, hay sóng siêu âm. Acrylamit tinh thể sẽ trùng hợp khi được chiếu xạ tia γ vào. Polyme khối và polyme ghép của acrylamit cũng có thể được tổng hợp.

Acrylamit được đồng trùng hợp với rất nhiều monome khác. Nhìn chung, mức độ tan trong nước của copolyme là một hàm của hàm

lượng acrylamit trong copolyme. Một số ít monome được đồng trùng hợp với acrylamit là: acrolein, acrylat, axit acrylic, acrylonitrin, butadien, butyl metacrylat, diallyl xyanamit, glycidyl acrylat, styren, anhydrit maleic, methacrylamit, axit methacrylic, metyl acrylat, các gelatin acyl không no, alkyl không no, vinyl axetat, vinyl clorua, vinyl ete và xeton, vinyl pyridin và N-vinylpyrrolidon.

Các quá trình thương mại để tổng hợp polyacrylamit đã được phát triển để kiểm soát chi tiết các tính chất, của polyme. Trong nhiều trường hợp các thiết bị công nghệ giống nhau đã được sử dụng để sản xuất một lượng lớn polyme và copolyme.

Các polyacrylamit được sản xuất theo phương pháp trùng hợp gốc tự do acrylamit để tạo thành các mạch có cấu trúc được cho dưới đây, trong đó n có thể từ một vài đến trên 400.000.



Chất khởi đầu thích hợp bao gồm các hợp chất azo, peroxit hữu cơ, hệ oxi hóa - khử, ánh sáng và chất nhạy quang, tia X hoặc tia γ , persulfat và khơi mào điện tích. Nhiệt phát ra trong quá trình trùng hợp là 82,8 kJ/mol (19,8kcal/mol). Tốc độ trùng hợp tỉ lệ bậc 2 với nồng độ chất khởi đầu. Tốc độ trùng hợp tỉ lệ với nồng độ monome theo lũy thừa 1,2-1,5. Hằng số tốc độ ở 25°C và pH = 1 cho quá trình phát triển mạch k_p là $(1,7 \pm 0,3) \times 10^4$ l/(mol.s). Tỉ lệ $k_p/k_t^{1/2}$ hầu như luôn độc lập với pH và bằng $4,2 \pm 0,2$. Con số này là rất cao và giải thích tại sao có thể thu được polyme trọng lượng phân tử rất cao.

Ngắt mạch thường bởi quá trình phân đoạn bất đối xứng. Các phụ gia như muối vô cơ, chất tẩy, tác nhân tạo phức và các dung môi hữu cơ có thể làm tăng hoặc giảm tốc độ trùng hợp và thay đổi động học quá trình trùng hợp. Khối lượng phân tử 4×10^7 có thể thu được nếu quá trình trùng hợp diễn ra ở nhiệt độ thấp và nồng độ khơi mào rất thấp. Đối với hầu hết các ứng dụng trong công nghiệp, ở một mức độ nào đó khối lượng phân tử thấp hơn là đủ. Tác nhân chuyển mạch có thể được đưa vào để điều chỉnh khối lượng phân tử và chống khâu mạch. Bảng 2.2 liệt kê các hằng số chuyển mạch cho quá trình trùng hợp acrylamit trong nước. 2-propanol thường dùng để điều chỉnh khối lượng phân tử.

Bảng 2.2. Hằng số chuyển mạch trong quá trình polyme hóa của acrylamit trong nước

Dạng chuyển mạch	Nhiệt độ, °C	Hằng số chuyển mạch $\times 10^4$
Monome	25	$0,0786 \pm 0,0107$
Monome	40	$0,120 \pm 0,0388$
Monome	60	0,6
Polyme	< 50	~ 0
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	50	19
HSO_3^-	75	1700
H_2O_2	25	5
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	40	$26,3 \pm 7,08$
Muối sắt (III)	25	rất cao
Muối đồng (II)	25	rất cao
H_2O	25	~ 0

Acrylamit có thể đồng trùng hợp dễ dàng với nhiều vinyl comonome. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến các tỷ lệ phản ứng là nhỏ. Các dung môi có thể tạo ra sự khác nhau về tỷ lệ phản ứng thực của quá trình đồng trùng hợp acrylamit với các monome phân cực. Các copolyme thu được từ các axit yếu như axit acrylic và acrylamit có các thành phần nhạy cảm với pH của quá trình trùng hợp.

Các copolyme của acrylamit và acryloyloxyetyl trimethylamonoclorua trở nên thích hợp hơn nhờ các tỷ lệ phản ứng phù hợp giữa các monome này, tạo ra các copolyme với thành phần đồng nhất.

2.3.1. Quá trình trùng hợp dung dịch

Các quá trình trùng hợp trong nước qui mô thực vật được tiến hành cả đoạn nhiệt hay đẳng nhiệt. Điều chỉnh khối lượng phân tử, điều chỉnh toả nhiệt và sự giảm monome dư là các yếu tố hạn chế loại chất khơi mào được chọn sử dụng. Dung dịch acrylamit thương mại khối lượng phân tử cao thường được sản xuất và bán ở hàm lượng rắn 5% để độ nhớt cho phép sản phẩm cuối cùng được bơm dễ dàng.

Trong quá trình trùng hợp đoạn nhiệt thông thường, acrylamit dung dịch xấp xỉ 20% khối lượng được đưa vào lò phản ứng bằng thép không rỉ có lắp thiết bị khuấy, làm đặc tấm hay cuộn làm mát. Để khơi mào quá trình trùng hợp, dung dịch nước natri bisulfit được đưa vào sau đó khuấy dung dịch amoni persulfat ($\text{N}_2\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_8$). Khi diễn ra trùng

hợp, nhiệt độ tăng tới khoảng 90°C và sau đó bắt đầu giảm ở cuối quá trình trùng hợp. Khối lượng phân tử thu được phụ thuộc nhiều vào nồng độ chất khơi mào sử dụng.

Quá trình trùng hợp đẳng nhiệt được tiến hành trong màng mỏng để loại bỏ nhiệt hiệu quả. Trong một quá trình trùng hợp đẳng nhiệt thông thường, acrylamit được vảy nitơ trong 1 giờ ở 25°C và EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$) sau đó đưa chất khơi mào đồng vào hỗn hợp. Quá trình trùng hợp có thể sau đó được khơi mào như trên với cặp oxi hóa khử persulfat-natri bisulfite. Nhiệt độ cho phép tăng chậm đến 40°C sau đó được làm mát để duy trì ở nhiệt độ 40°C . Quá trình trùng hợp hoàn thành sau vài giờ, khi đó natri bisulfite được đưa vào để giảm acrylamit dư.

Dung dịch acrylamit có thể cũng được chuẩn bị ở polyme hàm lượng rắn cao bằng xử lý bức xạ. Polyacrylamit với khối lượng phân tử tới 20 triệu có thể được tạo thành bằng chiếu xạ acrylamit và comonome trong túi polyetylen với bức xạ γ ^{60}Co ở tỷ lệ liều lượng 120 – 200 J/kg.h. Lượng bức xạ được điều chỉnh để tránh khâu mạch.

2.3.2. Quá trình trùng hợp trên dây truyền động

Polyacrylamit khô đôi khi được chọn, đặc biệt là khi khoảng cách di chuyển dài, khi sấy cần quan tâm để tránh tạo ra polyme không tan và tránh giảm khối lượng phân tử. Quá trình liên tục được nghiên cứu để chuẩn bị polyacrylamit khô acrylamit dung dịch nước trùng hợp trên dây chuyền động và sấy khô polyme thu được. Trong quy trình này dung dịch nước acrylamit và azobisisobutyronitrile được bơm vào lòng chảo, dây chuyền chuyển động cùng với dung dịch nước chứa hệ khơi mào oxi hóa khử

2.3.3. Quy trình sấy hạt

Polyacrylamit cũng có thể được chuẩn bị ở dạng hạt khô với cỡ hạt từ 100 đến $2000\mu\text{m}$. các hạt chảy tự do này được tạo ra nhờ chưng cất nước từ polyacrylamit huyền phù ngược, thu hạt bằng quá trình lọc và tiếp tục sấy hạt trong thiết bị sấy có đệm trong các khoảng thời gian ngắn. Hạt thu được có thể hoà tan dễ dàng trong nước với phương pháp tương tự các polyme khô khác. Kích cỡ và hình dạng của hạt chuẩn bị trong quy trình trùng hợp huyền phù là một hàm của các dạng và hàm lượng chất hoạt động bề mặt và phụ gia sử dụng. Thông thường từ 0,03 đến 0,2% khối lượng (cơ sở polyme dư nước) chất hoạt động bề mặt dạng polyme tan trong dầu được sử dụng để thu được cỡ

hạt mong muốn. Chất hoạt động bề mặt với số lượng lớn hơn cho các hạt nhỏ hơn, hữu ích hơn khi ở dạng huyền phù ngược so với dạng khô do khả năng dạng bột khô cỡ hạt nhỏ gặp vấn đề về gây bụi. Hợp chất hữu cơ ionic tan trong nước có thể hiệu quả trong việc làm tăng tính ổn định của các hạt và cung cấp sự phân bố cỡ hạt nhỏ hơn khi sử dụng kết hợp với các chất ổn định polyme. Khi không có chất ổn định thì các hạt thu được có thể có hình dạng bất thường và không ổn định. Việc lựa chọn các chất ổn định phụ thuộc vào điện tích của polyacrylamit đang sản xuất.

2.3.4. Trùng hợp nhũ tương ngược

Một phương pháp tránh độ nhớt cao của các dung dịch polyme tan trong nước đó là việc nhũ hóa dung dịch monome trong dầu chứa chất hoạt động bề mặt, đồng nhất hỗn hợp để tạo ra nhũ tương nước trong dầu và sau đó trùng hợp sản phẩm polyme rắn khô. Các nhà sản xuất quan tâm đến các quy trình mà ở đó sự trùng hợp nhũ tương ngược tạo ra các hạt nhỏ mịn đủ để không lắng và có thể bán ở ngay dạng đó. Khối lượng phân tử có thể lớn hơn 2×10^6 và thường cao tới 20×10^6 . Quy trình sản xuất polyacrylamit thông thường như sau. Đưa vào bình đã khuấy, làm mát, 50% acrylamit dung dịch nước, axit acrylic, nước để ion để tạo ra nồng độ monome 40% theo khối lượng. NH_3 được đưa vào hỗn hợp monome trong khi nhiệt độ vẫn giữ ở 25°C . Khi pH đạt tới 6, hỗn hợp này được bơm vào một bình khác chứa dầu và chất hoạt động bề mặt sorbitan oleat. Hỗn hợp thu được là đồng nhất, loại oxi bằng cách vẩy nitơ, quá trình trùng hợp được khơi mào bằng chất khơi mào oxi hóa khử, nhiệt độ phản ứng điều chỉnh bằng cách làm mát và tốc độ đưa chất khơi mào. Ở cuối quá trình trùng hợp, chất hoạt động bề mặt bổ sung được đưa vào cho phép nhũ tương chuyển nhanh vào trong nước.

Các xuất bản và patent gần đây miêu tả các tiến bộ của quy trình. Các độ chuyển hóa tiếp tục với sắc ký lỏng hiệu năng cao. Enzym amidaza có thể được sử dụng để làm giảm monome dư. Quá trình hydro hóa để khử acrylamit trong các nhũ tương chứa lớn hơn 5% monome dư đã được phát minh. Dầu phân hủy sinh học cũng đã được nghiên cứu.

2.3.5. Trùng hợp vi nhũ

Các vi nhũ polyacrylamit là nhũ tương nước trong dầu có độ nhớt thấp, không lắng, trong, bền nhiệt động với cỡ hạt nhỏ hơn 100nm

(98– 100). Chúng được nghiên cứu trong nỗ lực khắc phục vấn đề lắng cõ hữu của hạt kích cỡ lớn, polyacrylamit nhũ tương ngược truyền thống. Các vi nhũ acrylamit được tạo ra đồng thời khi kết hợp chính xác vào các loại dầu, chất hoạt động bề mặt và các dung dịch monome được kết hợp. Vì vậy, không cần tới quá trình đồng nhất. Sự trùng hợp vi nhũ acrylamit được tiến hành giống với nhũ tương ngược acrylamit truyền thống. Đến nay, vi nhũ acrylamit không có mặt trên thị trường, mặc dù các nghiên cứu vẫn tiếp tục nhằm khám phá các đặc tính riêng của công nghệ này.

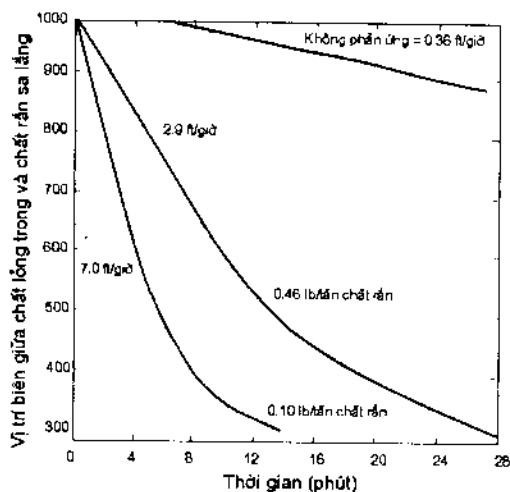
2.4. Ứng dụng

2.4.1. Ứng dụng trong công nghiệp mỏ

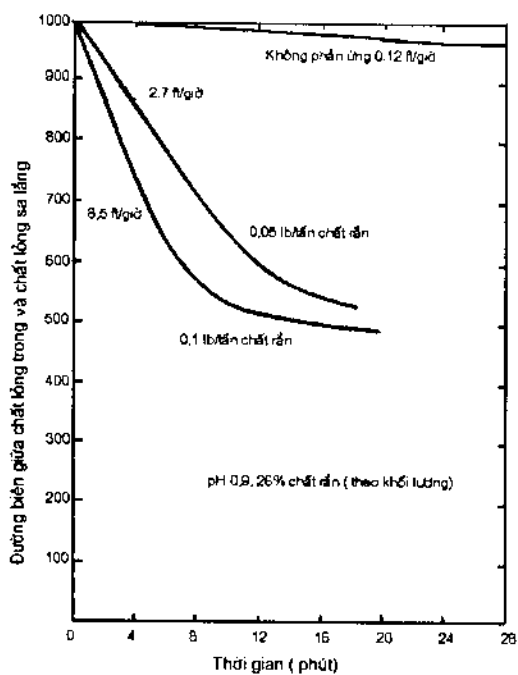
Trong công nghiệp mỏ, điều quan trọng là các chất rắn vô cơ cần phải được tách nước hoặc dung dịch theo một phương pháp hiệu quả. Trong nhiều quá trình sàng đãi khoáng chất, nếu không có chất keo tụ thì chỉ có các khoáng chất rắn nặng hơn là đọng lại dưới đáy buồng sa lắng theo thời gian, còn các rắn mịn vẫn còn tồn tại trong chất lỏng nổi trên bề mặt. Các hạt mịn này vẫn sẽ lơ lửng vài ngày nếu như dung dịch không được xử lý. Tính hiệu quả của quá trình lọc và làm đặc sẽ bị giảm mạnh nếu như có mặt thậm chí một lượng rất nhỏ các hạt mịn trong quá trình rửa quặng.

Các chất rắn chia nhỏ này có thể được sa lắng nhanh chóng nhờ sử dụng các polyme tan trong nước. Chất keo tụ Superfloc *** 16; Aerofloc *** 3171 và 3000, các chất keo tụ Separan * NP 10, NP 20 và AP 30 được sử dụng rộng rãi trong ngành công nghiệp mỏ cho mục đích này.

Quá trình keo tụ cũng bị ảnh hưởng bởi cơ chế sau. Khi polyacrylamit có khối lượng phân tử cao được thêm vào phân tán nước của các hạt rắn mịn, các hạt keo trong phân tán keo sẽ liên kết với nhau tạo thành các khối kết tụ nặng còn gọi là “khối keo”. Các khối keo này hình thành ngẫu nhiên và nhanh chóng lắng xuống khỏi dung dịch cùng với phần chất rắn phân tán nặng hơn, để lại chất lỏng nổi không chứa các hạt rắn. Lượng polyacrylamit cần thiết rất thấp, chỉ từ 4,54-45,4g/ 1 tấn quặng trong phân tán.

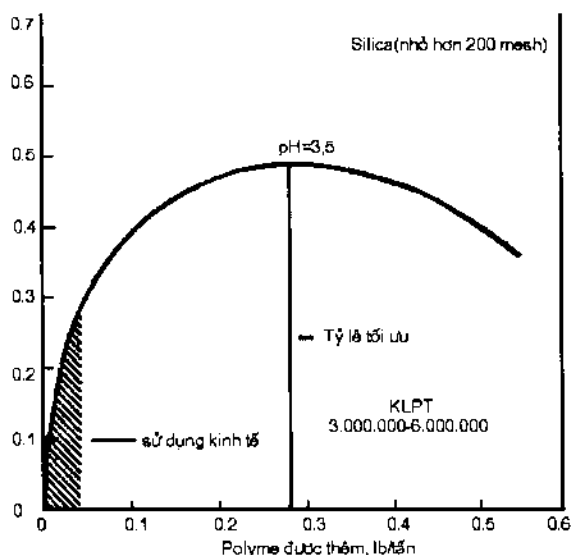


Hình 2.5. Ảnh hưởng của polyacrylamit khối lượng phân tử cao tới bùn than sa lắng



Hình 2.6. Ảnh hưởng của polyacrylamit khối lượng phân tử cao tới quặng urani ngâm chiết bằng axit

Hình 2.5 và 2.6 cho thấy hiệu quả của một trong những chất keo tụ này trong quá trình sa lắng than bùn và quặng urani được ngâm chiết axit. Đường như đây là nồng độ chất keo tụ tối ưu. Dù ở nồng độ nào thì sự phân hủy các khối keo sẽ xảy ra khi bị khuấy quá nhiều. Điều này được coi là phá vỡ mối liên kết giữa các hạt, làm lộ ra bề mặt các hạt để có thêm nhiều polyme gắn vào. Vượt quá nồng độ tối ưu, thì rất khó để hình thành một khối keo mới bởi vì hầu hết bề mặt của các hạt riêng lẻ được bao bọc bởi polyme và có rất ít vị trí để liên kết mới giữa các hạt có thể hình thành. Kết quả là tốc độ sa lắng sẽ chậm hơn. Đường cong trong hình 2.7 chỉ ra vùng sử dụng hiệu quả và tỷ lệ polyme tối ưu đối với hạt silic qua cỡ sàng 200 mesh.



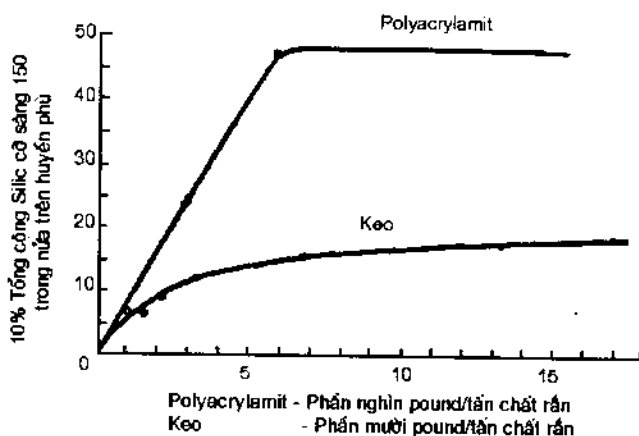
Hình 2.7. Ảnh hưởng của polyacrylamit khối lượng phân tử cao của hạt silic qua cỡ sàng 200mesh

Một vấn đề quan trọng khác trong công nghiệp mỏ chính là quá trình sa lắng các hạt rắn trong bể ngâm chiết. Các bể này được khuấy đều, nhưng nếu máy khuấy dừng lại thậm chí trong một khoảng thời gian rất ngắn thì các hạt quặng thô sẽ rơi xuống đáy bể và bít các đường ống. Trong một số trường hợp, các hạt quặng thô lắng xung quanh cánh khuấy chặt đến nỗi mà khi máy khuấy được khởi động thì cánh khuấy trộn sẽ bị giật mạnh ra khỏi trục quay.

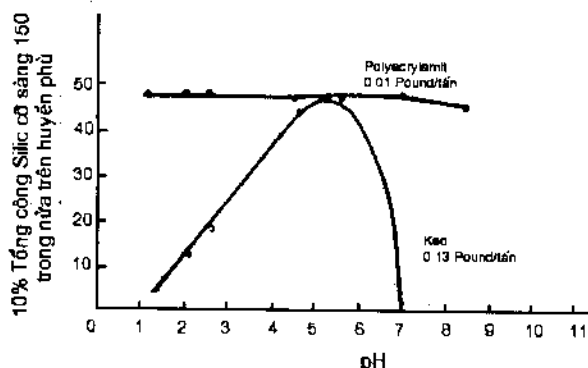
Một cách truyền thống là dùng keo để giúp phân tán các hạt quặng này nhưng keo lại không hiệu quả trong nhiều môi trường pH cần thiết trong quá trình này. Bằng cách thêm một lượng nhỏ polyacrylamit, các

hạt nhỏ có xu hướng lắng xuống cùng với các hạt thô trong phân tán, như vậy sẽ làm lắng đọng một khối tương đối mềm, xốp dưới tầng đáy của bể. Sau đó các máy khuấy có thể dễ dàng hoạt động, khả năng bơm được cải thiện và các đường ống dễ dàng được làm sạch.

Polyacrylamit cũng có thể giúp việc thực hiện quá trình ngâm chiết với hàm lượng rắn cao. Hình 2.8 và 2.9 dựa trên các thí nghiệm trong phòng thí nghiệm với silica và minh họa tính ưu việt của polyacrylamit đối với keo trong ứng dụng này. Lưu ý rằng keo có thể đạt được đến hiệu quả như polyacrylamit chỉ tại một vị trí trong khoảng pH nghiên cứu.



Hình 2.8. So sánh hiệu quả của polyacrylamit và hồ trong huyền phù silica



Hình 2.9. Ảnh hưởng của pH tới hiệu quả của polyacrylamit và hồ trong huyền phù silica

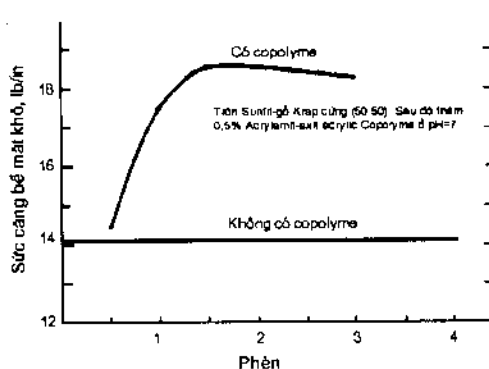
2.4.2. Công nghiệp giấy

Ngành công nghiệp giấy cũng có rất nhiều vấn đề liên quan đến quá trình keo tụ. Separan NP10, được sử dụng với lượng 4,54-45,4g/tấn, đã cải thiện khả năng giữ chất độn và loại nước tốt hơn của nguyên liệu, làm giảm đáng kể việc sử dụng đất sét và thuốc nhuộm. Polyacrylamit cũng được sử dụng trong quá trình làm sạch nước tẩy trắng.

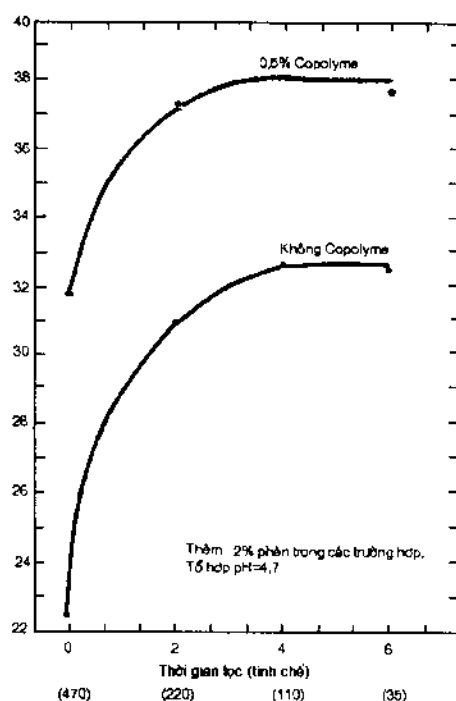
Ngành công nghiệp giấy cũng liên tục phải đối mặt với vấn đề sản xuất giấy có độ bền khô cao hơn. Độ bền khô có thể được tạo ra cho giấy cùng với làm tăng rất ít, độ bền ướt nhờ sử dụng một copolyme acrylamit – axit acrylic được bán trên thị trường như Accostrength® Resin 2386. Sản phẩm này được sử dụng với phen dưới các điều kiện pH được kiểm soát và chứng minh việc sử dụng copolyme hoạt động của acrylamit trong một ứng dụng công nghiệp quan trọng.

Hình 2.10 cho thấy mối quan hệ giữa độ bền kéo khô theo nồng độ phen trong hỗn hợp bột kraft từ gỗ cứng được tẩy trắng bằng sunfit với chất copolyme này, và ngược lại không có copolyme. Bột giấy được tinh chế cao sẽ cho một tấm giấy có độ bền khô cao hơn khi copolyme được sử dụng trong quá trình tinh chế, như được chỉ rõ trong hình 2.11.

Các polyme và copolyme của acrylamit cũng đồng thời cải thiện khả năng lưu giữ chất độn cải thiện quá trình hồ từ hồ nhựa thông, thoát nước nhanh hơn, độ bền màng ướt và tiêu thụ ít hơi trong máy sấy.



Hình 2.10. Ảnh hưởng của các thay đổi của nồng độ phen tới sức căng của lõi copolyme có chứa acrylamit-acrylic axit



Hình 2.11. Ảnh hưởng của copolyme acrylamit - acrylic axit tới độ bền kéo khô của quá trình tinh chế

Một ứng dụng thú vị khác của khả năng phản ứng hóa học của polyme acrylamit chính là keo dán phủ bên ngoài tờ giấy trong đó polyacrylamit khôi phục lại khả năng không tan qua phản ứng với glyoxal.

2.4.3. Ứng dụng trong cải tạo đất

Polyacrylamit có thể làm giảm xói mòn đất theo hai cơ chế khác nhau: cải thiện độ bền đoàn lạp đất và keo tụ các chất rắn lơ lửng, giúp chúng kết tủa trong rãnh.

Hiệu quả của polyacrylamit như một chất keo tụ và phụ gia nước tưới chống xói mòn là do ái lực của nó đối với các hạt đất qua lực hút Coulomb và Van Der Waal. Các lực hút bề mặt này làm tăng cường sự cố kết các hạt, làm bền cấu trúc đất chống lại sự phá vỡ do trượt và vận chuyển trong dòng chảy mặt. Nếu sự phá vỡ diễn ra, polyacrylamit dễ dàng keo tụ và làm lắng các hạt từ dòng vận chuyển. Do đất tích điện âm, lực hút với polyacrylamit tích điện âm cần một

lượng vừa đủ các cation hóa trị 2 trong nước tưới cho đất hay trong nước vận chuyển polyacrylamit để nén lớp điện kép và làm cầu nối bề mặt sét tích điện âm và các trung tâm tích điện của polyacrylamit gây nên quá trình keo tụ. Quá trình keo tụ sẽ làm giảm mạnh sự di chuyển đất. Sự hình thành các khối keo tách ra trong rãnh cũng sẽ làm giảm dòng chảy mặt trên mặt đất do các khối keo có thể ảnh hưởng tới khả năng thấm của nước vào đất.

Cơ chế cải thiện độ bền đoàn lạp đường như là cơ chế được ưa dùng trong cả lý thuyết và thực hành. Người ta đã chứng tỏ rằng polyacrylamit chủ yếu bị hấp phụ bất thuận nghịch lên bề mặt các đoàn lạp đất ướt làm cho chúng có độ bền cơ học lớn hơn. Độ bền đoàn lạp đất có thể được cải thiện nhờ polyacrylamit có trọng lượng phân tử khác nhau từ thấp ($<10^5$ g/mol) tới cao ($>10^7$ g/mol). Một số sản phẩm có trọng lượng phân tử thấp đến trung bình có chiều dài mạch gần bằng kích thước của các lỗ xốp nhỏ trong đất. Do đó, khả năng thấm của đoàn lạp có thể tăng.

Tuy nhiên, trên phạm vi đồng ruộng, phạm vi mà mỗi cơ chế đóng góp vào quá trình làm bền đất có thể thay đổi. Nó có thể bị ảnh hưởng bởi kiểu đất, thực tế trồng trọt, cấu trúc polyme, nồng độ polyme, và vận tốc nước chảy. Đất có kết cấu tốt phía cuối cánh đồng có thể được làm bền nhờ tạo đoàn lạp trong khi quá trình keo tụ đường như là cơ chế chủ yếu đối với đất có cấu trúc nghèo ở phía trên cánh đồng.

2.4.4. Các ứng dụng khác của polyacrylamit

Có vô số các công thức có chứa polyacrylamit được đề cập đến trong các tài liệu. Dưới đây là một nhóm tiêu biểu chỉ ra được nhiều ứng dụng có sự góp mặt của polyacrylamit.

Trong quá trình trùng hợp nhũ tương, polyacrylamit đóng vai trò như một chất keo bảo vệ để làm tăng độ bền lạnh đông – tan giá cho latex. Công thức dưới đây cho thấy ứng dụng của polyacrylamit như một chất keo bảo vệ:

Vinyl axetat 220

Amoni persulfat (trong 50 phần nước) 1,46

Kali metasufit (trong 50 phần trong nước) 0,72

Chất hoạt động bề mặt Aerosol *OT (25%) 5

Natri bicarbonat (6,6% trong nước) 15

Polyacrylamit (10% trong nước) 135

Sợi xenlulo tái sinh được tạo độ bền kích thước bằng cách thêm

khoảng 3% polyacrylamit vào hỗn hợp phụ gia trước khi nó được bơm qua các bộ phận tạo ra sợi tơ. Sau khi các sợi tơ nhân tạo - polyacrylamit đã được xử lý, nó sẽ được làm khô tan qua phản ứng với formaldehyt. Đây chính là một ví dụ khác về việc sử dụng bản chất hoạt động của polyacrylamit để thu được các thành phần có các tính chất đặc biệt.

Nhũ tương thuốc trừ sâu dễ chảy lỏng là một minh chứng khác cho việc sử dụng thành công polyacrylamit. Dưới đây là một công thức đặc trưng:

Thiophos * Parathion (98.5%)	45,55 (% khối lượng)
Atlas G 122, 1256, hoặc 1266	3 – 10
Polyacrylamit 75 polyacrylamit	0,1 – 0,5
Nước	để tạo thành 100%

Trong thiết kế và công nghiệp xây dựng sản phẩm loại polyacrylamit sẽ làm giảm lượng nước bị mất trong vữa xi măng. Khi thêm vào 0,7 – 1,5 % lượng phụ gia xi măng Cemad-1 * sẽ làm giảm một cách hữu hiệu lượng nước bị mất trong vữa xi măng Pooclang.

Polyacrylamit trong quá trình tinh chế điện cũng là chủ đề nghiên cứu của một sáng chế, trong đó hiệu quả dòng lớn hơn và một lớp kim loại lắng đồng bộ nhất, dày và nhẵn đã được xác nhận.

Một nghiên cứu thú vị khác trong lĩnh vực tráng men đồ gốm sứ cũng chính là một loạt các copolyme của acrylamit và các vinyl monome khác.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. American Cyanamid Company, Petrochemicals Department, *Chemistry of Acrylamide* (1957)
2. American Cyanamid Company, Market Development Department, Cyanamer P26 Acrylamide Copolymer-Cyanamer P250 Polyacrylamide (1959).
3. J. Brandrup and E. H. Immergut, eds., *Polymer Handbook*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1975, p. III-222.
4. J. E. Lancaster and M. N. O'Connor, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 20, 547 (1982).
5. S.W. M. Kulicke, R. Kniewske, and J. Klein, *Prog. Polym. Sci.* 8, 376 (1982).
6. S. Sawant and H. Morawetz, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 20, 385-388 (1982).
7. S. Sawant and H. Morawetz, *Macromolecules* 17, 2427-2431 (1984).
8. S. J. Guerrero, P. Boldarino, and J. A. Zurimendi, *J. Appl. Polym. Sci.* 30, 962 (1985).
9. MAGNIFLOC 905N Flocculant, Material Safety Data, American Cyanamid Company, Wayne, N.J., 1989.
10. J. J. Kozakiewicz, American Cyanamid Company, Stamford, Conn., unpublished results, 1987.
11. W. M. Kulicke, M. Koetter, and H. Graeger, *Advances in Polymer Science* 89, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1989, p. 32.
12. U.S. Pat. 4,861,499 (Aug. 29, 1989), R. G. Ryles and R. E. Neff (to American Cyanamid Company).
13. M. Leca, *Polym. Bull.* 16, 537-543 (1986).
14. F. Schwartz and J. Francois, *Makromol. Chem.* 182, 2775 (1981).
15. W. M. Kulicke, *Polymer Preprints* 30, 379 (1989).
16. W. M. Kulicke, N. Boese, and M. Bouldin in D. N. Schulz and

- G. A. Stahl, eds., *Water-Soluble Polymers for Petroleum Recovery*, Plenum Publishing Corp., New York, 1988, pp. 1-18.
17. U.S. Pat. 4,730,028 (Mar. 8, 1988), J. Bock and P. L. Valint (to Exxon Research and Engineering Co.).
18. J. K. Borchardt in J. K. Borchardt and T. F. Yen, eds., *Enhanced Oil Recovery and Production Simulation* (ACS Symposium Ser. Vol. 396), American Chemical Society, Washington, D.C., 1989.
19. S. Evani and G. D. Rose, *Polym. Mater. Sci. Eng.* 57, 477-481 (1987).
20. F. Halverson, J. E. Lancaster, and M. N. O'Connor, *Macromolecules* 18, 1139 (1985).
21. N. D. Truong, J. C. Galin, J. Francois, and Q. T. Pham, *Polymer* 27, 459 (1986).
22. K. Ysuda, K. Okajima, and K. Kamide, *Polymer Journal* 20, 1101 (1988).
23. H. Kheradmand, J. Francois, and V. Plazanet, *Polymer* 29, 860 (1988).
24. R. Aksberg and L. Wagberg, *J. Appl. Polym. Sci.* 38, 297 (1989).
25. F. Lafuma and G. Durand, *Polym. Bull.* 21, 315 (1989).
26. D. R. Draney, S. Y. Huang, J. J. Kozakiewicz, and D. W. Lipp, *American Chemical Society Polymer Preprints* 31, 500 (1990).
27. M. Tramonti, L. Angolini, and N. Ghedini, *Polymer* 29, 775 (1980).
28. R. H. Pelton, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 22, 3955 (1984).
29. D. P. Bakalik and D. J. Kowalski, *Polym. Mater. Sci. Eng.* 57, 845 (1987).
30. U.S. Pat. 4,762,894 (Aug. 9, 1988), D. W. Fong and D. J. Kowalski (to Nalco Chemical Company).
31. U.S. Pat. 4,282,087 (Aug. 4, 1989), R. M. Goodman and H. P. Panzer (to American Cyanamid Company).
32. U.S. Pat. 4,360,425 (Nov. 23, 1982), S. K. Lim and R. M. Goodman (to American Cyanamid Company).
33. U.S. Pat. 4,605,702 (Aug. 12, 1986), G. J. Guerro, R. J. Proverb, and R. F. Tarvin (to American Cyanamid Company).

34. U.S. Pat. 4,603,176 (July 29, 1986), D. W. Bjorkquist and W. M. Schmitt (to The Proctor and Gamble Company).
35. Eur. Pat. Appl. 289,823 (May 5, 1987), Y. L. Fu, S. Y. Huang, and R. W. Dexter (to American Cyanamid Company).
36. V. F. Kurenkov and V. A. Myagchenkov, Eur. Polym. J. 16, 1229 (1980).
37. W. Baade, D. Hunkler, and A. E. Hamielec, J. Appl. Polym. Sci. 38, 185 (1989).
38. U.S. Pat. 4,857,610 (Aug. 15, 1989), M. Chemlir and J. Pauen (to Chemische Fabrik Stockhausen GmbH).
39. 39.F. Candau, in M. A. El-Nokaly, ed., Polymer Association Structures: Microemulsions and Liquid Crystals (ACS Symposium Ser. 384), American Chemical Society, Washington, D.C., 1989, pp. 47-61.
40. 40. Mining Chemicals Handbook, Rev. ed., American Cyanamid Company, Wayne, N.J., 1986.
41. 41. U.S. Pat. 4,866,150 (Sept. 12, 1989), D. W. Lipp and D. R. Nagaraj (to American Cyanamid Company).
42. 42. U.S. Pat. 4,801,635 (Jan. 31, 1989), J. K. Zinkan and L. U. Koenig, Jr. (to Zinkan Enterprises).

Chương 3

POLYETYLEN OXIT

Các polyetylen oxit hay còn gọi là polyetylen glycol có khối lượng phân tử cao là một trong những loại nhựa tổng hợp tan trong nước mới nhất sẵn có trên thị trường thường gọi là Polyox. Lần đầu tiên nó xuất hiện tại Hội nghị, Hội hóa học của Mỹ vào mùa thu năm 1957. Tháng 12/1958, một đơn vị thương mại đầu tiên để sản xuất nhựa Polyox đã được hoàn thành. Chính khoảng thời gian rất ngắn từ khi giới thiệu thử nghiệm cho đến khi thương mại hóa một mô hình sản xuất có qui mô 454 tấn là một tiền đề cho thấy sự phát triển nhanh chóng trong việc ứng dụng loại nhựa mới này.

Etylen oxit từ lâu đã được trùng hợp thành polyetylen glycol có trên thị trường với khối lượng phân tử thấp. Tuy nhiên, việc tổng hợp loại nhựa này không khả thi - mặc dù đầu những năm 1930, người ta cho rằng polyme này có thể tạo thành với tốc độ rất chậm khi có mặt xúc tác sắt từ oxit- cho đến khi các hệ xúc tác rẻ tiền và các công nghệ mới được phát triển.

Gần giống như PVP, nhựa Polyox có khoảng độ tan tương đối rộng trong các dung môi khác ngoài nước. Các dung môi cho loại nhựa này bao gồm hydrocacbon clo hóa, hỗn hợp ancol- nước và axetonitrin. Độ tan của các loại nhựa này trong este, ete và hydrocacbon thơm bị hạn chế.

Nhựa Polyox có khả năng làm đặc, hay khả năng tăng độ nhớt, trong nước rất tốt. Hơn nữa, các dung dịch nước này đều là các chất dẻo giả- có nghĩa là độ nhớt của chúng thay đổi tỷ lệ nghịch với các lực trượt áp vào dung dịch.

Một số đặc tính cơ bản của nhựa Polyox là: khả năng tan hoàn toàn trong nước, khả năng làm đặc tăng lên theo nồng độ, khả năng hút ẩm ở dạng hạt trong không khí thấp, khả năng tương hợp tốt với các loại polyme khác, khả năng chống lại tấn công sinh học cao - dễ cán tráng, đúc, ép đùn, hoặc rót, có khả năng hàn gắn nhiệt, độ mềm dẻo vốn có, độ dai và chịu dầu mỡ.

Nhờ có các đặc tính này mà nhựa Polyox trở nên rất hữu dụng để làm hồ vải sợi, phủ giấy, chất tẩy rửa, keo xịt tóc, kem đánh răng, màng bao gói tan trong nước và keo dán. Các ứng dụng này cũng như các ứng dụng khác còn đang trong quá trình nghiên cứu, cùng với các đặc tính hóa lý sẽ được trình bày kỹ sau đây.

Trong nhiều năm, Carbide, và gần đây nhất là các nhà sản xuất hóa chất, đã đưa ra các polyetylen oxit. Các sản phẩm này, thường được gọi là polyetylen glycol, có khối lượng phân tử từ 200-20.000. Các chất có khối lượng phân tử thấp hơn thường là chất lỏng trong khi các chất có khối lượng phân tử từ 4000 trở lên lại rất giòn và dễ bị vỡ vụn, các chất rắn sáp thường được biết tới với tên thương mại là – Carbowax.

3.1. Tính chất vật lý

Polyetylen oxit có khối lượng phân tử cao, hay còn gọi là nhựa Polyox, là một loại nhựa nhiệt dẻo rất dai, chắc, có thể kéo dài ra, có khả năng kết tinh cao, dạng nhựa. Về hình dạng, nó không giống với các loại nhựa polyetylen tỷ trọng thấp. Tính chất bất thường của chúng là khả năng tan trong nước.

3.1.1. Độ tan

Polyetylen oxit là chất có thể tan trong nước và một vài dung môi hữu cơ. Một báo cáo tổng quát về các dung môi này cho trong bảng 3.1. Trong nước, nó cho thấy là một chất thay đổi đột ngột ngược với quan hệ giữa tính tan và nhiệt độ. Các hydrocacbon thơm, ngược lại, trở nên tan tốt khi ở nhiệt độ cao. Người ta đã nghiên cứu và báo cáo về tính tan, tốc độ tan, biểu hiện dung dịch, và nhiệt độ kết tủa của polyetylen oxit trong một số dung môi.

Bảng 3.1. Tính tan của PEO trong một số dung môi

Dung môi		Nhiệt độ tại đó nhựa hoà tan khi đun nóng trên 25°C (°C)	Nhiệt độ tại đó nhựa kết tủa khi làm lạnh (°C)
Nước	Duy trì trong dung dịch ở nhiệt		<0
Axetonitrin			<0
Etylen diclorua			<0

Cacbon tetracloerua	nhiệt độ phòng		<0
Tricloetyl			<0
Metyl diclorua			<0
Benzen			2
2-propanol, 91%			2
Dimetylformamit			14
Tetrahydrofuran			18
Etylen cacbonat			20
Metanol			20
Metyletyl xeton			20
Toluen	Phải hoà tan bằng nhiệt	30	20
Xylen		30	20
Axeton		35	20
Cellosolve axetat		35	26
Anisole		40	0
1,4-dioxan		40	4
Etylaxetat		40	25
Etylendiamin		40	26
Dimetyl Cellosolve		40	27
Dung môi Cellosolve		45	28
Ethanol (khô)		45	31
Carbitol dung môi		50	32
n-butanol		50	33
Butyl Cellosolve		50	33
n-butyl axetat		50	34
2-propanol (khô)		50	36
Dietyl isobutyl xeton		50	40
Metyl Cellosolve		50	46

Ở nhiệt độ phòng, polyetylen oxit được trộn lẫn với nước ở tất cả các tỉ lệ. Các dung dịch của các phân có KLPT cao có thể trở nên lớn hơn ở nồng độ thấp hơn 1%. Ở dải nồng độ trên 20% các dung dịch trở nên không dính, gel dẻo. Sau cấp nồng độ này, dung dịch cho thấy như là các polyme cứng, dai, dẻo nước.

Mặc dù các polyetylen oxit tan tốt trong nước, nó lại có họ rất gần với các polyme không tan trong nước. Họ này, các phân không tan trong nước, bao gồm các polyme của formandehyt và axetandehyt, trimetylenoxit, tetrametylen oxit, và propylen oxit. Hơn nữa, sự kết hợp các phân này với nhau tạo comonome làm giảm tính tan trong nước.

Ảnh hưởng của nhiệt độ. Gần điểm sôi của nước, quan hệ độ tan - nhiệt độ của polyetylen oxit trải qua một giai đoạn giảm đột ngột. Qua một dải rất hẹp nhiệt độ cao, dung dịch trở nên lạnh và polyme tan kết tủa ra. Nhiệt độ cao hơn gần nhiệt độ sôi của nước, mối quan hệ giữa độ bền và nhiệt độ đường cong bị giảm đột ngột. Và trong khoảng hẹp nhiệt độ nâng lên, dung dịch có dạng mờ và polyme bị kết tủa. Nhiệt độ cao hơn giới hạn độ bền của polyme là một hàm của khối lượng phân tử và nồng độ. Giới hạn trên hoặc điểm mờ được cho là một hàm của nồng độ polyme với khối lượng phân tử khoảng 2.10^6 . Quan hệ điểm mờ và khối lượng phân tử phụ thuộc vào giá trị của M_w . Ở nhiệt độ trên 5.10^4 điểm mờ trở nên không nhạy khi tiếp tục tăng khối lượng phân tử.

Mối quan hệ nghịch đảo của các dung môi polyme khác do cả đặc tính cấu trúc của polyme và chất pha loãng. Cả hiệu ứng ưa dung môi hay kỵ dung môi đều ảnh hưởng đến nhiệt hoà tan, entropy hoà tan và các thông số tương tác polyme – dung môi. Nhiệt độ ảnh hưởng đến mức mà tại nhiệt độ tới hạn chất pha loãng có thể trở thành không hoà tan. Trong trường hợp của polyetylen oxyt, ete oxy và các đơn vị etylen xen kẽ trong mạch, cho các đặc trưng ưa nước và kỵ nước. Hơn nữa, cần thiết phải định hướng tối ưu cho các nhóm oxy ưa nước có mặt trong trường hợp của polyetylen ưa nước. Người ta đã đưa ra các số liệu độ nhớt trong trường hợp liên kết hai phân tử nước trên ete oxy. Một số nghiên cứu đề nghị không gian của ete oxy của polyetylen oxit trùng với không gian phân tách của liên kết hydro liên kề, làm cho mạch solvat hóa nhanh chóng.

Trong mối quan hệ nghịch đảo của độ bền với nhiệt độ cần xét tới cân bằng của các lực ưa nước và kỵ nước, sau đó bất cứ tăng đặc tính

ky nước của polyme cũng dẫn tới kết quả là không bền ở nhiệt độ thấp. Các ảnh hưởng này cũng giống với kết quả của của nhiều nhà khoa học. Ở nồng độ đưa ra của chất tan polyme, nhiệt độ giới hạn trên của độ bền giảm theo đường thẳng với tăng hàm lượng comonome propylen.

Bảng 3.2. Hiệu quả tách mỗi tương đối của các ion dựa trên cơ sở lực ion

Đối với PEO	Hiệu quả giảm	Đối với các nguyên tử trung hoà nhỏ
Anion		
OH ⁻		OH ⁻
F ⁻		
CO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻		CO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻
C ₂ H ₃ O ²⁻		
Cl ⁻		Cl ⁻ , C ₂ H ₃ O ²⁻ , ClO ₃ ⁻
PO ₄ ³⁻		
Cation		
Br ⁻ , ClO ₃ ⁻		Br ⁻ , I ⁻
K ⁺ , Na ⁺		K ⁺ , Na ⁺
Li ⁺		
Ca ²⁺ , Mg ²⁺		Li ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Zn ²⁺
Zn ²⁺		
H ⁺		H ⁺

Ảnh hưởng của các muối. Kết tủa của polyetylen oxit từ dung dịch lỏng khi nâng nhiệt độ có thể được xem như do tăng hoạt động của polyme. Ở trong môi trường nước, muối trung hoà tăng hoạt động của phân tử trung hoà. Có thể coi là ảnh hưởng của muối lên polyetylen oxit. Ở nhiệt độ giới hạn trên của polyetylen trong nước có thể nhỏ đi khi thêm vào một lượng ion. Kích thước của ion cũng rất quan trọng;

Các ion hydrat nhỏ ảnh hưởng nhiều đến việc kết tủa polyetylen oxit bằng muối.

Ảnh hưởng của nồng độ muối lên nhiệt độ kết tủa của một số muối. Giảm nhiệt độ hoà tan tới hạn gần như hàm đường thẳng với nồng độ muối. Tuy nhiên cần chú ý rằng ảnh hưởng kết tủa bằng muối không phải lúc nào cũng liên quan đến độ bền của các ion. Do K_2SO_4 và $MgSO_4$ có khả năng sử dụng để kết tủa như nhau, và do khả năng dùng để kết tủa của kali halogenua là rất khác nhau, nên việc sử dụng các ion khác nhau có thể điều khiển được giới hạn bền trên. Trong bảng 3.2, mối quan hệ giữa hiệu lực muối của một số anion và cation được so sánh. Thứ tự tăng hiệu lực gần song song với seri Hofmeister truyền thống cho các protein.

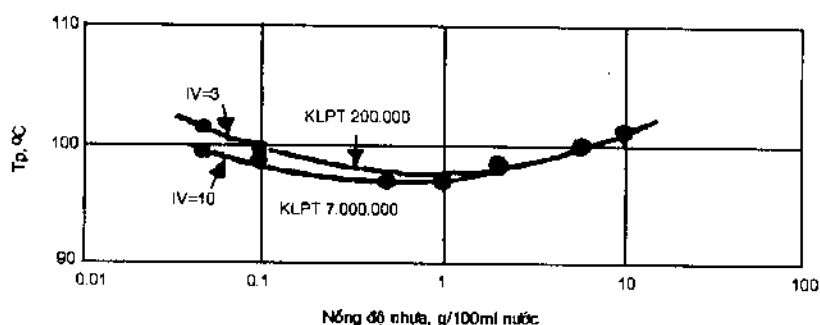
Ảnh hưởng của pH. Giới hạn trên của nhiệt độ của khả năng tan trong nước của polyetylen oxit cũng bị ảnh hưởng bởi pH. Ảnh hưởng này cho thay đổi pH từ 2 đến 10 có ảnh hưởng rất nhỏ. Dưới pH 2 giới hạn nhiệt độ trên tăng; trên pH 10 nó thấp hơn. Vì vậy hiệu ứng độ bền liên kết hidro chịu tác động của muối.

Polyetylen oxit có độ nhớt thực là lớn hơn 1 đến 10 và có thể hơn nữa. Khả năng tan của chúng đã được nghiên cứu trong 35 dung môi thường gặp. Chỉ duy nhất một số dung môi mà nó không thể hoà tan được là hydrocarbon béo, một số glycol và glyxerin. Một lượng nước nhỏ có trong các dung môi này sẽ làm tăng rõ rệt hiệu quả của dung môi với nhựa.

Các dung môi khác có đặc tính tốt đối với polyetylen oxit là axetonitrin, etylen diclorua, cacbon tetraclorea, tricloetylen và metylen diclorua. Trong hầu hết các trường hợp mà nhựa cần được ghép vào một dung môi thể hoà tan được thì dưới 10% khối lượng (của toàn bộ dung môi) các dung môi này có thể được sử dụng như các chất kết nối. Việc đun nóng để đảm bảo thu được dung dịch luôn rất cần thiết.

Một lợi ích lớn khác nữa của loại nhựa này là có thể hoà tan trong nước với bất cứ tỷ lệ nào ở nhiệt độ phòng. Dung dịch polyme nồng độ 20% có độ nhớt thực trong nước lớn hơn 8 là các gel thuận nghịch mềm dẻo không dính. Các dung dịch có nồng độ cao hơn cứng và bền, nước trong đó dẻo hóa nhựa.

Mặc dù polyetylen oxit tan hoàn toàn trong nước ở nhiệt độ phòng, nhưng chúng cũng cho giới hạn nhiệt độ tan cao hơn. Trong hình 3.1, nhiệt độ dung dịch cao hơn là một hàm của nồng độ polyme đối với các polyetylen oxit có độ nhớt thực từ 3-10.



Hình 3.1. Giới hạn nhiệt độ của polyetylen oxit hoà tan nước (IV= Độ nhớt thực)

Nhiệt độ kết tủa phụ thuộc vào khối lượng phân tử của polyme cũng như vào nồng độ dung dịch. Đối với một polyme có khối lượng phân tử thấp và có độ nhớt thực khoảng 3 thì nhiệt độ dung dịch cao hơn đối với dung dịch 0,1% là khoảng 100°C. Nhiệt độ kết tủa, thường được quan sát dưới dạng điểm sương, là rất dễ nhận ra và xuất hiện khi nhiệt độ tăng lên khoảng 0,1°C. Polyme kết tủa từ dung dịch chứa khoảng 0,2% hoặc ít hơn nhựa tổng hợp như một khối keo dạng hạt. Tuy nhiên, từ dung dịch có nồng độ đặc hơn một chút (0,5%), polyme sẽ tách ra khỏi dung dịch dưới dạng gel mà ban đầu nó choán hết thể tích dung dịch cũ và sau đó có chậm dần, rồi tiếp tục giữ nguyên hình dạng như một cái que nhỏ, khi giữ ở nhiệt độ kết tủa.

Polyetylen oxit có thể tách muối ra khỏi dung dịch nước với một chất điện ly đơn giản như kali clorua. Một số lượng nhỏ KCl có thể làm giảm đáng kể độ nhớt của dung dịch nước. Ở nhiệt độ phòng, polyme không tan trong dung dịch KCl. Một muối như là KCl sẽ có thể làm giảm nhiệt độ dung dịch trên của các polyme trong nước.

Bảng 3.3. Độ nhớt ở tốc độ cắt bằng không

Polyetylen oxit	460 (poise)
Natri alginat (loại có KLPT cao nhất)	20
Hydroxyetylxenlulozơ	4
Cacboxymetylxenlulozơ (loại có KLPT cao nhất)	12

Bảng 3.3 cho thấy khả năng tan của nhựa Polyox trong các dung môi khác nhau. Một yếu tố nữa cần được xem xét kỹ là nhựa Polyox có thể hoà tan trong một dung môi lại thường không hoà tan được chúng nếu thêm vào một chất kết nối như metanol.

Nhựa Polyox thường được dùng để nhũ hóa hoặc kết nối vào dung dịch sáp parafin theo tỷ lệ 4/1, tạo thành nên các chất làm chậm tốc độ bay hơi đối với hệ loại bỏ sơn metylen diclorua.

Một điều có thể nhận biết là nhựa Polyox không tan trong benzen lạnh, nhưng chúng lại bị hoà tan lạnh bằng cách kết nối với khoảng dưới 5% metanol trong dung dịch. Dung dịch thu được trong hệ hai dung môi này rất nhớt và giống với dung dịch nhựa Polyox trong nước và metylen diclorua. Nhựa Polyox, với một số lượng nhỏ sáp parafin làm chậm tốc độ bay hơi trong hệ benzen – metanol. Metanol cũng đồng thời là một chất kết nối cho các dung môi khác như toluen, cacbon tetraclorea và etylen carbonat.

Nhựa Polyox cũng không tan trong axeton lạnh, butyl Cellosolve, cacbon tetraclorea, dimetyl formamit hoặc dioxan. Tuy nhiên, nếu nhựa này được hòa tan trước trong etylen diclorua, ít nhất 80% các chất không dung môi này có thể được thêm vào mà không làm kết tủa. Dung dịch thu được là đặc và quánh mà không có đặc tính của bùn. Thậm chí khi sự kết tủa diễn ra qua việc thêm vào một tỷ lệ lớn hơn của một chất không dung môi thì kết tủa sẽ làm giảm độ nhớt của hỗn hợp đến mức chỉ như một chất lỏng bình thường mà không phải trải qua giai đoạn như tuyết tan. Khi sử dụng etylen diclorua như một chất kết nối thì dibutyl phthalat, isopropanol và isopropyl ete có thể được thêm vào đến khoảng 67% thành phần trước khi sự kết tủa diễn ra ở nhiệt độ phòng. Heptan có thể thêm vào đến khoảng 45%. Như vậy, bằng cách hòa tan nhựa Polyox trong etylen diclorua có thể thu được độ nhớt rất cao trong nhiều hệ hữu cơ thông thường.

Để thu được một thành phần có thể quét lên bề mặt, nhũ tương có thể được tổng hợp với nhựa Polyox làm tác nhân làm đặc dung môi và Tergitol* không ionic XD làm chất nhũ hóa. Sử dụng 0,5% khối lượng nhựa Polyox WSR – 301 trong dung dịch nước có chứa 1,0% Tergitol* không ionic XD, xylen được thêm vào từ từ và khuấy mạnh. Nhũ tương có dạng dầu trong nước được hình thành, có khả năng phủ rộng hơn cả hệ dung môi - nhựa Polyox.

Hàm lượng rắn trong dung môi nhựa Polyox và hệ thống không dung môi tăng lên nhờ quá trình nhũ hóa. Ví dụ, các polyme như polyvinyletyl ete hoặc polyisobutylen có thể hoà tan trong toluen với hàm lượng rắn 20% hoặc cao hơn. Sau đó, dung dịch nước có nhựa Polyox có thể được trộn lẫn với hỗn hợp này trong sự có mặt một lượng nhỏ Tergitol không ion XD hoặc Tergitol anionic 4 hoặc 7 để thu được một hệ chảy lỏng.

3.1.2. KLPT và phân bố KLPT

Polyetylen oxit thương mại là một dải rộng KLPT. Ở KLPT thấp cuối là polyetylen glycol, loại có thể là lỏng, sáp rắn hoặc dạng chất rắn bột, phụ thuộc vào KLPT, dài từ 200 đến khoảng 10000. Ở điểm KLPT cao cuối của tỉ lệ, tồn tại các polyme với KLPT khoảng vài triệu. KLPT xấp xỉ của các sản phẩm polyetylen oxit thương mại khác nhau được cho trong bảng 3.4. KLPT dưới 12000, phân tích nhóm hydroxyl cuối là một phương pháp thông thường để xác định KLPT. Trên giới hạn này, nhiều phương pháp khác được yêu cầu.

Bảng 3.4. Giới hạn KLPT của một số sản phẩm PEO thương mại

Các sản phẩm thương mại	KLPT mol trung bình
Carbowax polyetylen glycol	
200	190-210
300	285-315
400	380-420
600	570-630
1000	950-1050
1500	500-600
1540	1300-1600
4000	3000-3700
6000	6000-7500
Polyox	
WSR-N-10	90.000
WSR-N-80	200.000
WSR-N-750	300.000
WSR-N-3000	600.000
Polyox	
WSR-35	250.000-350.000
WSR-205	450.000-700.000
WSR-301	$2,9 \cdot 10^6$ - $3,8 \cdot 10^6$
Phân đoạn làm đặc	$3,8 \cdot 10^6$ hoặc cao hơn

Mối quan hệ KLPT (M) - độ nhớt nội $[\eta]$ của polyetylen oxit được xác định qua dải 10^4 đến 10^7 bằng cách tán xạ ánh sáng và siêu li tâm. Hệ số lắng, s , trong nước ở 30°C quan hệ với KLPT trung bình $\bar{M}_w$ theo công thức:

$$s = 1,26 \times 10^{-15} \overline{M}_w^{0,41}$$

Chứng minh của nhiều nhà khoa học được sử dụng để tính toán KLPT từ tốc độ lắng. Giá trị $\overline{M}_w$ được xác định bằng tán xạ ánh sáng được chấp nhận gần đúng với kết quả từ số liệu lắng. $[\eta]$ trong nước ở 30°C quan hệ với $\overline{M}_w$ theo công thức:

$$[\eta] = 1,25 \times 10^{-4} \overline{M}_w^{0,78}$$

Các nghiên cứu khác tìm thấy mối quan hệ $[\eta]$ -KLPT với KLPT dưới 10^4 . Các hệ số góc của 2 công thức, $a_s = 0,41$ và $a_v = 0,78$, phù hợp với quan hệ lí thuyết, cho trong công thức:

$$a_s = (2 - a_v) / 3$$

Phần lớn các thuyết về các tính chất của polyme cao thừa nhận sự phân tán đơn; tuy nhiên, chỉ quan niệm về các phân tử đồng nhất là thịnh hành được tìm thấy trong các polyme thương mại.

Các nghiên cứu cắt phân đoạn đang thành công với các mẫu thương mại của các nguyên liệu KLPT rất thấp, ví dụ polyoxietylen glycol. Sử dụng sắc kí khí, người ta đã nghiên cứu phân bố KLPT của polyetylen glycol 200, 300, và 400, và tính toán riêng $\overline{M}_w$ là 209, 291 và 366. Trong dấu hiệu này, phân bố KLPT của 200 nguyên liệu được tìm thấy bằng thực nghiệm của sự phân bố dựa trên các giả thiết kèm theo về phụ gia quá trình trùng hợp như sau:

1. Các mạch polyme được xây dựng bởi một sự liên tục về sự thêm etylen oxit có động học giống nhau.
2. Tổng các phân tử etylen oxit không phản ứng kết hợp lại bên trong polyme còn lại không đổi qua quá trình phản ứng.
3. Quá trình trùng hợp chỉ bởi sự thêm monome vào mạch polyme, các phản ứng giữa polyme với polyme không xuất hiện.
4. Sự phân bố của các polyme với kích cỡ khác nhau có thể miêu tả bởi phân bố Poisson.

Ở độ trùng hợp thấp các giả thiết này dường như được tuân theo. Với sự tăng KLPT, các phần KLPT thấp (đuôi "tail") được quan sát thực nghiệm và kết quả phân bố trở nên rộng hơn so với dự báo. Nhiều nghiên cứu thành công trong phần polyetylen oxit có KLPT cao khoảng 5000, sử dụng nguyên lý giọt tụ. Trên KLPT này, các phần cắt phân đoạn trở nên rất khó khăn. Sự kết tụ từng phần không thành công với độ kết tinh tự nhiên cao của chất kết tụ.

Một dấu hiệu về sự phân bố KLPT của polyetylen oxit KLPT cao trong nước thu được bởi nhiều nghiên cứu. $\overline{M}_w$ và $\overline{M}_n$ được nghiên cứu riêng theo các con đường siêu li tâm và thẩm thấu. Tỷ lệ $\overline{M}_w/\overline{M}_n$, thường là giá trị cho thấy độ đồng nhất KLPT, được quan sát trong khoảng 15-20, cho thấy một sự phân bố rất rộng KLPT. Sử dụng tán xạ ánh sáng và thẩm thấu, người ta thu được kết quả phù hợp tốt với những tìm kiếm này. Trong những nghiên cứu không công bố gần đây, các nhà nghiên cứu quan sát được sự sonvat hóa rất quan trọng trong kiểm soát KLPT và phân bố KLPT của các polyetylen oxit.

3.1.3. Tính chất dung dịch

Các polyetylen oxit có khối lượng phân tử cao về cơ bản là tiêu biểu cho một loại nhựa tổng hợp mới. Các polyme mạch thẳng này có cấu trúc đơn giản nhất so với các polyme tan trong nước khác, vì vậy dung dịch nước của chúng cũng cho độ nhớt cấu trúc không bình thường. Các polyme này là nhựa nhiệt dẻo và có thể hoặc đúc hoặc kéo lạnh, không giống như các polyolefin oxit thông thường có khối lượng phân tử thấp là các loại dầu và sáp giòn. Khả năng hoà tan ở nhiệt độ phòng của các polyetylen oxit với nước ở mọi tỷ lệ lại một lần nữa giúp ta có thể phân biệt nó với các polyme khác của olefin oxit và với các loại nhựa polyformaldehyt.

Trong dung dịch nước, nhựa Polyox cho khả năng làm đặc đáng kể hay khả năng làm tăng độ nhớt. Dung dịch nước của loại nhựa này là giả nhựa, nghĩa là độ nhớt của nó thay đổi với lực trượt áp dụng vào dung dịch. Chúng cũng đặc quánh và dai, một đặc tính được các nhà nghiên cứu gọi là khả năng tiết ra chất nhầy. Mạng có thể được chuyển xuống từ dung dịch nước của các nhựa này. Loại có khối lượng phân tử cao nhất của nhựa Polyox có khả năng bất thường để làm đông tụ hoặc keo tụ các chất rắn vô cơ phân tán mịn trong hệ nước.

3.1.4. Độ nhớt của dung dịch loãng

Các dung dịch loãng của polyetylen oxit có khối lượng phân tử cao chứng tỏ tương tác phân tử và cấu trúc, độ nhớt phụ thuộc nhiều vào tốc độ trượt, thậm chí trong dung dịch chứa rất ít phần trăm polyme. Đặc tính phi Newton của dung dịch có độ loãng cao đã khiến nó trở nên cần thiết để đo sự giảm độ nhớt như một hàm của cả nồng độ và tốc độ trượt.

Tuy nhiên, xác định độ nhớt thực đã trở nên phức tạp hơn do sự phụ thuộc của độ nhớt của dung dịch vào cách chuẩn bị dung dịch. Các polyetylen oxit có khối lượng phân tử cao này trương lên và hoà tan khi tiếp xúc với nước. Tỷ lệ dung dịch tăng lên do khuấy nhẹ và tăng nhanh nếu kích thước các hạt nhựa nhỏ hơn 100 mesh; nhưng do độ trùng hợp cao, polyme sẽ dễ bị phân huỷ do hoạt động trượt ở tốc độ khuấy trộn cao.

3.1.5. Độ nhớt của các dung dịch có nồng độ cao hơn

Ở nồng độ cao hơn, dung dịch nước của polyetylen oxit có độ nhớt thực bằng 9 cho trạng thái quánh giống như chất nhầy và khi được quan sát trong một máy đo độ nhớt có tốc độ trượt thay đổi ta có thể phân loại chúng theo lưu biến như là chất giả nhựa. Các dung dịch có nồng độ trên 5% có độ đàn hồi cao, là gel thật sự, và cho thấy một điểm đàn hồi trong một nhớt kế tốc độ trượt thấp. Khảo sát các đường cong biểu diễn dòng chảy của dung dịch 1, 2 và 3% nhấn mạnh tính giả nhựa và sự phụ thuộc nhiều của độ nhớt các dung dịch này vào tốc độ trượt.

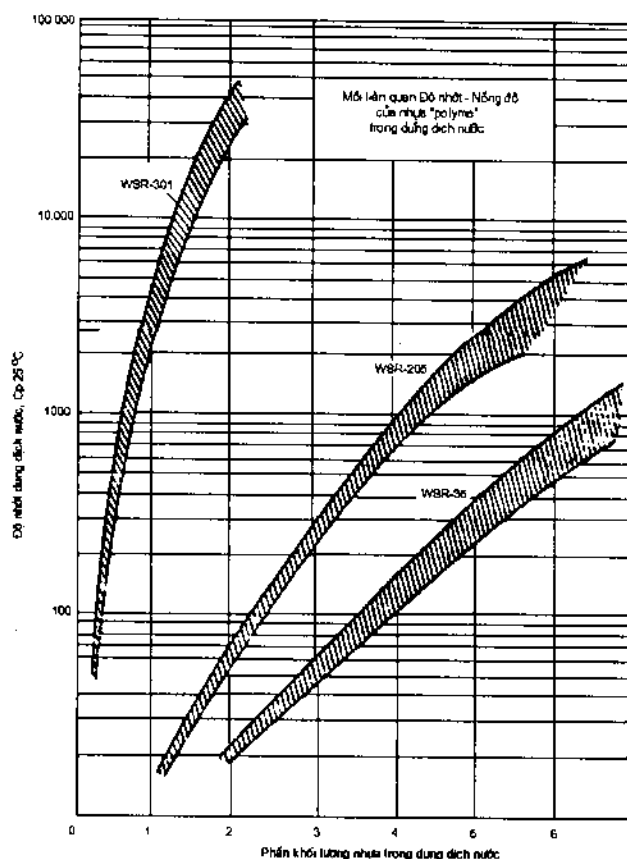
Tác dụng làm đặc lớn thực sự của các polyetylen oxit có khối lượng phân tử cao trong nước có thể được chứng minh bằng cách so sánh độ nhớt ở tốc độ trượt bằng 0 của dung dịch nhựa Polyox 1% với dung dịch một số loại nhựa tan trong nước 1% ở 25°C, như được trình bày trong bảng 3.5. Các mối quan hệ độ nhớt - nồng độ của nhựa Polyox đã được trình bày trong hình 3.2.

Bảng 3.5. Độ nhớt ở tốc độ trượt bằng không

Polyetylen oxit	460 (poise)
Natri alginat (loại khối lượng phân tử cao nhất)	20
Hydroxyl etyl xentulozơ	4
Cacboxymetyl xentulozơ (loại khối lượng phân tử cao nhất)	12

Có thể điều chỉnh độ nhớt bằng cách thêm vào các muối trung tính. Những tổn thất thường xuyên cũng có thể thu được bằng cách thêm vào các vật liệu như ure oxalat hoặc canxi hypoclorit vào dung dịch nhựa.

Giá trị độ nhớt cũng bị ảnh hưởng bởi kỹ thuật chuẩn bị dung dịch nhựa. Sự giảm độ nhớt khi tốc độ trượt tăng lên là thuận nghịch trừ khi lực trượt cao thực sự phá vỡ các phân tử dài nhất. Vì vậy, nếu muốn thu được độ nhớt tối đa thì nhất thiết phải tránh gây ra sự khuấy động tốc độ cao, mạnh trong quá trình hòa tan.



Hình 3.2. Mối liên quan giữa độ nhớt - nồng độ đối với nhựa Polyox hoà tan nước trong dung dịch nước

Độ nhớt của dung dịch ít bị ảnh hưởng bởi sự thay đổi pH trong khoảng gần hoặc do sự có mặt của một lượng nhỏ muối trung tính hòa tan. Độ nhớt giảm đi khi nhiệt độ tăng lên, nhưng mức độ thay đổi này nhỏ hơn so với độ nhớt của các dung dịch của hầu hết nhựa tan trong nước khác.

Khi lão hóa, sự mất dần độ nhớt vĩnh cửu có thể diễn ra trong các dung dịch nhựa Polyox. Trong dung dịch có pH bằng 5 (hoặc dung dịch axit hơn) sự thay đổi độ nhớt này là rõ rệt hơn. Tuy nhiên nếu thêm isopropanol có cùng nồng độ như nhựa Polyox sẽ có thể ngăn chặn bất cứ sự giảm độ nhớt nào một cách đáng kể trong khoảng 2 tháng. Vì lý do này, sự ổn định về độ nhớt cần phải được kiểm tra trong những công thức cụ thể.

3.1.6. Các tính chất nhựa

Hiện tại hầu như không có bất cứ một polyme tự nhiên hoặc tổng hợp nào có thể kết hợp được cả độ tan trong nước và tính chất nhiệt dẻo thực sự trong cùng một loại nhựa; ngoại trừ các polyme của etylen oxit có khối lượng phân tử cao. Các tính chất dẻo khác của loại nhựa này như độ mềm dẻo vốn có tính định hướng làm cho nó trở thành một vật liệu hữu dụng và hấp dẫn.

Các thuộc tính nhựa của polyetylen oxit có thể được sử dụng hiệu quả hơn nếu chúng ta xem xét kỹ ba đặc tính cơ bản của chúng: (1) khối lượng phân tử cao một cách khác thường, (2) mức độ kết tinh cao dưới mọi điều kiện, (3) bản chất linh động, cao của mạch etylen oxit.

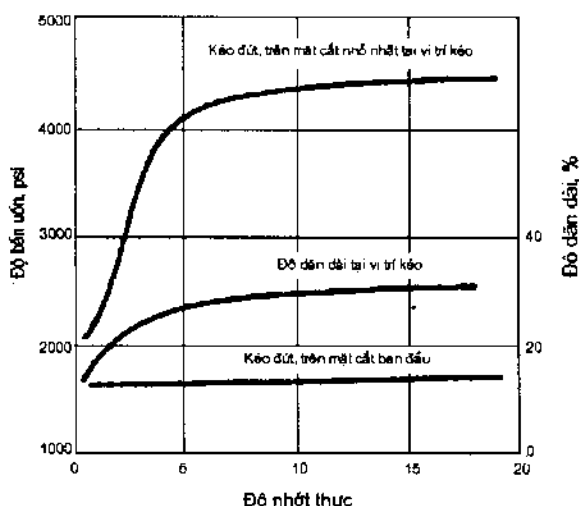
Các polyme của keo thương mại có KLPT trong khoảng 10^2 đến 8.10^6 . Giới hạn độ nhớt hẹp trong khoảng 0,3-0,6, có một sự chuyển đột ngột thành polyme dai, dễ kéo dãn, mềm, dễ uốn. Tính chất quan trọng trong sự chuyển tiếp này là sự mềm dẻo tăng đột ngột hơn trong độ nhớt khoảng 5 đến 7 dl/g. Sự mở rộng tính mềm dẻo có thể thấy được bằng cách so sánh mối quan hệ độ bền uốn - KLPT. KLPT có ít ảnh hưởng khi sự so sánh được tạo thành trên phần lựa chọn cắt ngang ban đầu. Trên nền tảng của phần lựa chọn cắt ngang ban đầu nhỏ nhất tại điểm uốn, độ bền uốn phụ thuộc cao vào KLPT. Hiệu ứng đi xuống không phụ thuộc hoàn toàn vào độ dãn dài dư. Sau khoảng độ nhớt khoảng 2,5, độ dãn dài tại điểm uốn trở nên không đổi khi hiệu ứng đi xuống tiếp tục tăng.

3.1.7. Tính kết tinh

Mặc dù có chiều dài mạch phân tử tương đối dài, khác thường và rõ ràng, nhưng các polyme này lại có một cấu trúc trật tự rất cao. Giá trị kết tinh tới 95% được ước tính theo mô hình cộng hưởng từ hạt nhân, và được minh chứng rõ ràng hơn bởi giản đồ nhiễu xạ qua tia X, trừ điểm tan khá rõ, và vì cấu trúc của các tinh thể nhựa hình cầu.

Chất polyme này cho thấy một cấu trúc tinh thể đơn tà rõ ràng; các tế bào đơn vị gồm có hai mạch polyetylen oxit, có thể ở dạng hai chuỗi xoắn song song.

Cũng có các bằng chứng khác về cấu trúc trật tự cao của loại nhựa này. Polyme có điểm chảy rõ ràng đối với vật liệu dạng nhựa, như đã được trình bày qua đường cong thể hiện mối tương quan giữa nhiệt độ và độ cứng (trong hình 3.3). Ngoài ra, nhiệt độ làm rắn nhựa cũng được chỉ rõ ràng trên đường cong làm nguội đơn giản, nhất là đối với các hợp chất và kim loại đơn giản.



Hình 3.3. Tính chất rắn nhiệt của polyetylen oxit tôi và nhúng

Khi một mẫu nhựa được đúc, làm lạnh ở -80°C , sau đó lại từ từ làm ấm lên đến khi đạt được độ cứng nhất định, một sự chuyển tiếp bậc 2 là có thể nhận thấy rõ ở khoảng -50°C . Dưới điều kiện nhất định nhựa này là mềm dẻo hơn ở nhiệt độ phòng. Polyme được định hướng dễ dàng do biến dạng, ngay ở tại hoặc dưới điểm làm mềm nhựa, để thu được một vật liệu không trong suốt màu trắng với độ bền kéo gấp từ 5-10 lần so với nhựa không được định hướng.

3.1.8. Tỷ trọng nhựa

Kích thước của tế bào đơn vị nhựa thu được từ giản đồ nhiễu xạ qua tia X cho thấy mật độ lý thuyết là 1,33 đối với polyetylen oxit. Theo ước tính về mật độ phá vỡ định hình từ các kết quả của phép ngoại suy dữ liệu tỷ trọng nóng chảy là 1,13. Dù cho sự kết tinh cao của loại nhựa này đã được chứng minh, nhưng tỷ trọng đo được thực sự cho đến nay dao động trong khoảng 1,15-1,26. Các giá trị thấp này có thể là do một số khoảng trống được hình thành thậm chí ngay cả khi kết tinh cẩn thận loại nhựa này.

Tỷ trọng đo được của polyetylen oxit là tương đối độc lập so với độ nhớt thực, ít nhất là trong số các vật liệu đã được nghiên cứu. Tương tự như vậy, sự đối lập về tỷ trọng giữa các mẫu được làm nguội từ từ và mẫu được làm nguội nhanh là tương đối nhỏ. Tuy nhiên, tỷ trọng lại có mối tương quan phù hợp với độ tan của dung dịch nhựa, với độ nhớt dung dịch có nồng độ cao. Ở một độ nhớt thực và nồng độ nhất định; và trong một số giới hạn độ bền kéo.

3.1.9. Tính dẻo nhiệt

Tính chất nhiệt dẻo. Trên điểm chảy của chúng khoảng 65°C , các polyme cao của etylen oxit là các nguyên liệu cao su có một sự ngăn ngừa cao đối với dòng chảy dẻo. Ở dải nhiệt độ từ 100 đến 150°C trên điểm chảy tinh thể, độ nhớt chảy 10^5 cp và cao hơn là bình thường.

Mối quan hệ độ nhớt chảy - KLPT của polyetylen oxit đã được phát hiện độc lập, các kết quả là phù hợp với nhau. Trong khoảng KLPT thấp, độ nhớt chảy tiếp nhận 0.88 power phụ thuộc mỗi tương quan với KLPT; nội lực phụ thuộc trọng lượng giới hạn trên là 3,4. Mặc dù đã quan sát nội lực phụ thuộc, cả giới hạn trên và dưới của KLPT, phù hợp khá tốt với các số liệu đã được báo cáo, sự quan sát giới hạn độ dài mạch tương ứng với sự bắt đầu rối mạch xuất hiện thì không thường xuyên thấp. Trong khi đó sự đứt gãy trong quan hệ giữa độ nhớt chảy lõi - KLPT lõi thường thấy xảy ra tại độ dài mạch khoảng 500 (hoặc trong trường hợp này KLPT 22000), các quan sát thực tế giới hạn KLPT được tìm thấy nằm trong khoảng 4000.

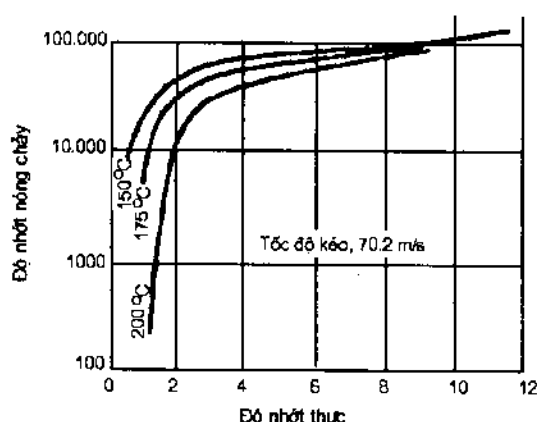
Như mong đợi về các nguyên liệu có KLPT cao, polyetylen oxit chảy nhớt là chất dẻo giả cực độ. Độ nhớt chảy phụ thuộc cao vào tốc độ trượt tại điểm đo. Thông thường với các polyme cao, các polyme của polyetylen oxit trải qua sự mất mát độ nhớt thâm thấu quan trọng mỗi khi nó là đối tượng ở nhiệt độ cao và tốc độ trượt cao. Sự phân huỷ mạch này có thể giảm với việc sử dụng phenolthiazin và các chất ổn định khác.

Những xử lý thông thường như đúc, cán, đùn và hàn nhiệt có thể nhanh chóng cung cấp cho các polyme một độ nhớt nội khoảng 2,5. KLPT này đưa ra một cấp độ độ nhớt chảy tối ưu, có thể nhanh chóng thay đổi bằng cách thay đổi nhiệt độ và một độ bền uốn kéo thì gần tới cực đại tìm thấy trong nhựa rắn.

Điểm chảy của nhựa Polyox có thể thay đổi nhưng sẽ thay đổi rất ít trong toàn bộ độ nhớt thực khoảng từ 2-16. So với đồng đẳng dạng sáp có khối lượng phân tử thấp hơn là Carbowax* polyetylen glycol 6,000, nhựa Polyox có điểm chảy cao hơn đến 6°C .

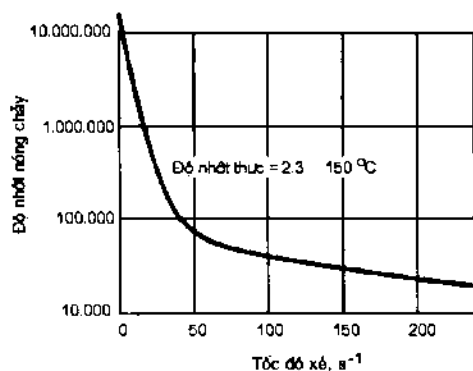
Mặc dù đặc tính kết tinh bị mất đi rõ ràng tại điểm chảy của polyme, nhưng độ bền chảy dẻo vẫn rất cao. Điều này được thể hiện rõ trên đường cong trong hình 3.3, cho ta thấy độ cứng có thể đo được tại các nhiệt độ lớn hơn điểm chảy. Điều này có thể là do kích thước phân tử vô cùng lớn của nhựa, cấu trúc nhớt của nó ở trạng thái bị nóng chảy, và các hệ số nhiệt độ tương đối thấp đối với hầu hết các vật liệu ankylen oxit. Như vậy, độ nhớt nóng chảy của nhựa là rất cao trong hầu như toàn bộ khoảng khối lượng phân tử, ngay cả khi nhiệt

độ được tăng lên 90-140°C, trên điểm nóng chảy hình 3.4. Độ nhớt nóng chảy ít bị ảnh hưởng bởi sự thay đổi nhiệt độ, và trở nên ít nhạy nhiệt độ khi khối lượng phân tử tăng. Sự tăng rõ rệt độ nhớt nóng chảy theo khối lượng phân tử trong khoảng độ nhớt thực từ 0,5 đến 3, sau đó độ nhớt nóng chảy tăng vừa phải trong vùng khối lượng phân tử cao hơn tương tự như mối quan hệ giữa độ bền kéo đứt và khối lượng phân tử.

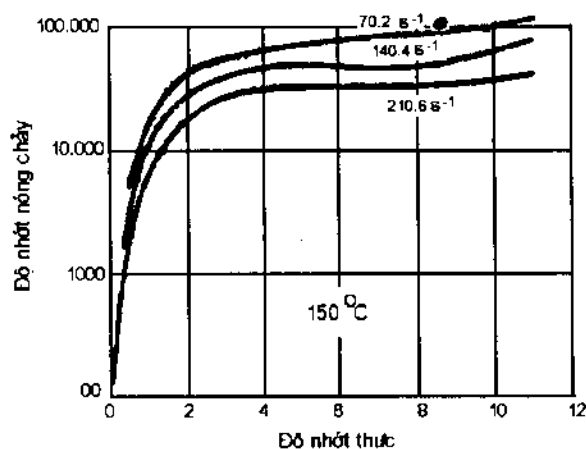


Hình 3.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới độ nhớt nóng chảy của polyetylen oxit

Tương tự như vậy, độ nhớt nóng chảy thay đổi rất nhanh theo tốc độ trượt (hình 3.5). Các giá trị được xác định ở tốc độ trượt rất thấp là khoảng 1000 lần so với ở tốc độ trượt cao hơn. Sự phụ thuộc của độ nhớt nóng chảy vào tốc độ trượt tăng nhẹ khi khối lượng phân tử tăng lên (hình 3.6). Do độ nhớt rất cao ở tốc độ trượt thấp nên hầu hết các nghiên cứu đều phải tiến hành trong khoảng nhiệt độ trượt cao. Cùng với hầu hết các polyme cao etylen oxit cũng trải qua quá trình giảm độ nhớt đáng kể, ngược lại với tính chất chảy giả nhựa khi nó là đối tượng nghiên cứu ở nhiệt độ cao và tốc độ cao. Để tách các sự mất mát về độ nhớt trong dòng giả nhựa thì giá trị độ nhớt thực phải được xác định sau khi mẫu đã qua quá trình kiểm tra độ nhớt nóng chảy.



Hình 3.5. Sự thay đổi độ nhớt nóng chảy với tốc độ xé của polyetylen oxit



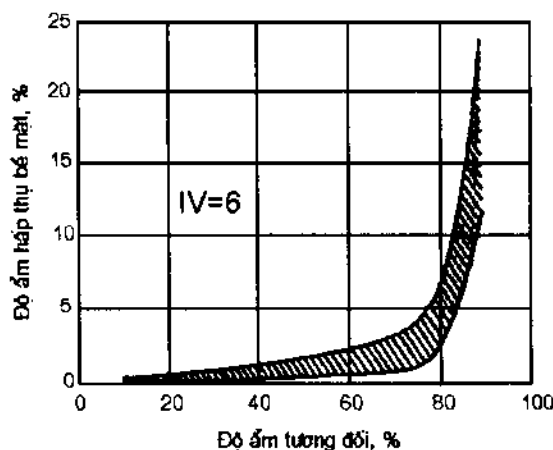
Hình 3.6. Ảnh hưởng của tốc độ xé tới độ nhớt nóng chảy của polyetylen oxit

Sử dụng nhựa có khoảng khối lượng phân tử tương đối hẹp trong vùng độ nhớt thực 2,5, polyetylen oxit có thể được gia công một cách dễ dàng bằng các phương pháp nhiệt độ thông thường - cán, đúc, ép đùn hay hàn gắn nhiệt. Khoảng này cho thấy có sự xảy ra đồng thời của ba điều kiện thuận lợi cho quá trình gia công nhiệt dẻo: độ nhớt nóng chảy đạt độ tối ưu; có sự thay đổi tương đối lớn của độ nhớt nóng chảy theo nhiệt độ so với các mức khối lượng phân tử khác trong cùng một loại nhựa; và gần với độ bền kéo đứt cực đại trong nhựa rắn. Kết quả là, polyetylen oxit có khối lượng phân tử thích hợp có thể được gia công dễ dàng ở nhiệt độ 90-130°C.

3.1.10. Sự hút ẩm

Độ hút ẩm. Phần trăm khối lượng nước bị hút như là một hàm quan hệ với độ ẩm. Mặc dù có thể tan trong nước ngay khi chỉ ẩm, polyme chống hút ẩm cao trong tất cả các trường hợp nhưng quan hệ rất lớn đến độ ẩm. Thường độ tinh thể và tính đặc thù cao của các polyetylen oxit, chuyển cực tiểu vào bên trong mẫu, và sự hút ẩm bề mặt hầu như chiếm ưu thế.

Các polyetylen oxit cho thấy sự dị thường của một polyme cao tan trong nước hoàn toàn, có khả năng không hấp thụ ẩm trong không khí ngoại trừ độ ẩm tương đối cao nhất (hình 3.7). Giá trị hấp thụ ẩm đối với các polyme không có khả năng tan trong nước và thực sự kỵ nước thấp hơn đáng kể so với giá trị hấp thụ ẩm trong các polyetylen oxit. Tuy nhiên, so với các giá trị được thông báo đối với hầu hết các loại nhựa và gồm tan trong nước khác thì sự hấp thụ ẩm trong hầu hết các loại thấp hơn vài lần. Chính độ kết tinh cao của polyme trong trạng thái khô là nguyên nhân của hiện tượng này.



Hình 3.7. Sự hấp thụ độ ẩm của polyetylen oxit (IV = độ nhớt thực)

3.1.11. Tính chất kéo

Tính chất kéo. Các tính chất kéo của PEO trong dạng rắn khá giống với các tính chất của MDLPE. Độ bền uốn và độ bền phá hủy được tính toán trên cơ sở phân lựa chọn cắt ngang nhỏ nhất gần độ bền uốn và độ bền phá hủy cho trên. Cùng với sự tăng tốc độ nạp, có một sự tăng quét tổng quát về độ bền uốn, độ bền kéo và tính chất dẫn.

Dưới 70% độ ẩm quan hệ, các tính chất kéo bị ảnh hưởng không rõ rệt bởi sự thay đổi độ ẩm. Dĩ nhiên một sự tăng trong độ ẩm quan hệ

đến 90% dẫn tới một sự giảm trông thấy về độ bền uốn và độ bền kéo. Dĩ nhiên, xu hướng chung là tương tự với các phân có KLPT vừa và cao. Sự hấp thụ ẩm tương đối thấp của polyetylen oxit dẫn tới sự ngăn ngừa sự thay đổi tính chất kéo dưới hầu hết các điều kiện độ ẩm. Dĩ nhiên, sự ngậm polyme trong nước dẫn tới một sự xuống dốc hầu như tức thời của độ bền.

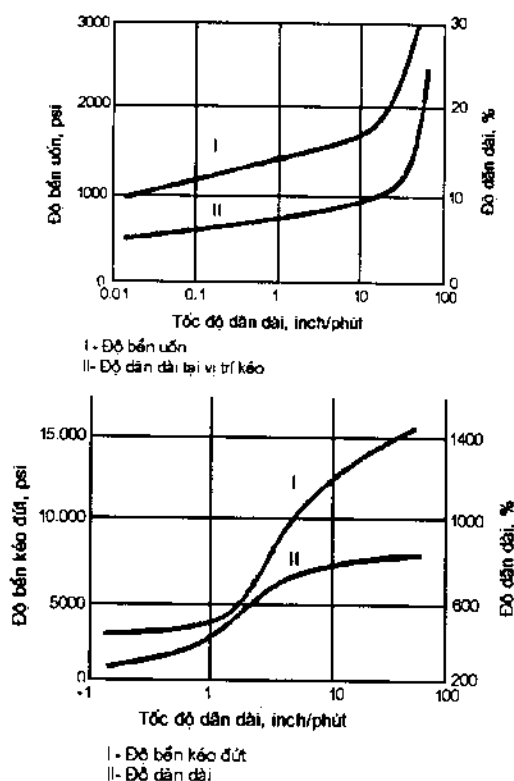
Tính chất kéo, tính chất đặc trưng nhất cho polyetylen oxit rắn là tính giãn nở cao, độ mềm dẻo vốn có và xu hướng định hướng dưới ứng suất. Ngoài sự khác biệt rõ ràng về khả năng tan trong nước và điểm chảy, các đặc tính của nó ở dạng rắn tương đối giống các đặc tính của polyetylen mạch thẳng tỷ trọng trung bình. Các đặc tính độ bền cụ thể của polyme có khối lượng phân tử trung bình được chỉ rõ trong bảng 3.6.

Bảng 3.6. Các tính chất đặc trưng của polyetylen oxit có khối lượng phân tử trung bình cao

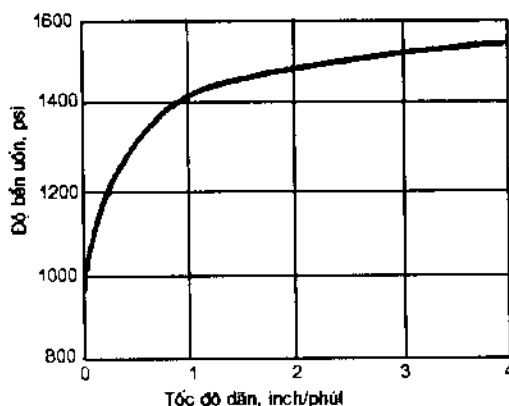
Độ bền kéo, psi	1800-2400
Độ bền uốn, psi	1000-1500
Độ dẫn dài cơ bản, %	700-1200
Độ dẫn dài khi đứt, %	5-30
Modun kéo, độ cứng, psi	30.000-70.000
Độ bền va chạm,	mẫu cong không gãy
Độ cứng Shore A	99
Điểm chảy, °C	66
Điểm in, °C	-53-55
Nhiệt độ gãy, °C	-50

Tính chất cơ bản dưới áp lực được chỉ ra trong biểu đồ của hình 3.8. Độ bền uốn cong và độ bền phá vỡ ở đây được tính trên cơ sở diện tích giao nhỏ nhất gần tải trọng độ bền uốn cong và độ bền phá vỡ, tương ứng. Độ bền uốn cong, độ bền căng và khả năng giãn khi tăng tỷ lệ tải, đặc biệt là dưới các điều kiện độ ẩm thấp và trung bình. Quan hệ phụ thuộc ứng suất - sức căng, thuộc tính dòng chảy như vậy được thấy trong polyme ở trạng thái dung

dịch và nấu chảy, biểu hiện rõ ràng khi độ bền uốn căng ở mức độ tải trọng thấp được vẽ lại trên thang thẳng (hình 3.9). Lực phá vỡ căng phụ thuộc rất nhiều vào mức tải còn được thấy rõ ràng hơn. Loại dòng chảy dưới áp lực ở trạng thái rắn giống với trạng thái dung dịch và nóng chảy là không thể xảy ra, nhưng sự phụ thuộc vào mức áp lực thì giống nhau. Đặc tính tinh thể của polyme dạng rắn đóng góp vào sự phụ thuộc áp lực của dòng chảy kéo sợi không được trình bày, nhưng rõ ràng là dòng chảy phụ thuộc áp lực vốn không phụ thuộc vào sự có mặt của cấu trúc tinh thể, như dòng giả nhựa ở trạng thái nóng chảy và dung dịch đã chỉ ra.

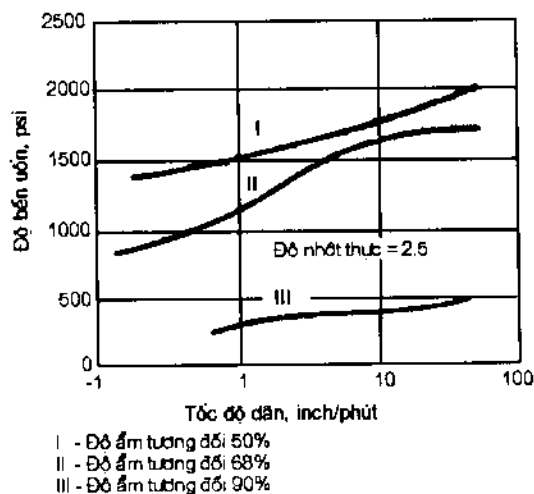


Hình 3.8. Độ bền kéo của polyetylen oxit (độ nhớt thực = 2,5)



Hình 3.9. Ảnh hưởng của tốc độ kéo tới độ bền uốn của polyetylen oxit (IV = độ nhớt thực)

Các thuộc tính căng của nhựa không ảnh hưởng ở quy mô lớn nhờ tiếp xúc với điều kiện độ ẩm tương đối dưới 70%. Ở độ ẩm tương đối 90%, độ bền căng và độ bền uốn giảm đáng kể (hình 3.10) mặc dù các thuộc tính trượt bề mặt không thay đổi qua các lần đo. Dưới điều kiện độ ẩm 90%, modun căng (độ cứng) giảm từ khoảng 3,447 MPa xuống còn 0,069-0,345 MPa. Độ giãn của polyme ở điểm uốn giảm nhẹ ở độ ẩm cao.



Hình 3.10. Ảnh hưởng của tốc độ trượt tới độ nhớt nóng chảy của polyetylen oxit

Nhìn chung hoạt động căng của polyetylen oxit dưới các điều kiện khác nhau theo cơ chế hút ẩm của vật liệu. Sự hút ẩm tương đối thấp giúp chống lại các thay đổi về tính chất dưới hầu hết các điều kiện độ ẩm. Khi tiếp xúc với độ ẩm pha lỏng, tuy nhiên, độ bền giảm gần như tức thời, tiếp theo là quá trình solvat nhựa.

3.1.12. Khả năng tương hợp

Polyetylen oxit cho thấy khả năng tương hợp với các vật liệu khác, cả nhựa nhiệt dẻo và các loại nhựa khác.

Bảng 3.7. Tính tương hợp của nhựa Polyox với các hợp chất khác

Hợp chất	Loại	Tính tương hợp màng khô
Dipropylen glycol	-	không tương hợp
Polyetylen glycol 400	-	không tương hợp
Polypropylen glycol 2025	-	không tương hợp
Polypropylen glycol 150 + xấp xỉ 10% nước	-	tương hợp
Sorbitol	-	không tương hợp
Diisopropyl sebacat	-	tương hợp một phần
Axetyl trietyl citrat	-	không tương hợp
Propylen glycol linoleat	-	không tương hợp
Santicizer B-16	Butyl phthalyl butyl glycolat	tương hợp một phần
Santicizer M-17	Metyl phthalyl etyl glycolat	tương hợp
Dimetyl hydrantoin/ formaldehyt	-	tương hợp
Carbowax 1500	Polyetylen glycol	tương hợp
Glyxerol monoaxetat	-	tương hợp
Glyxerol diaxetat	-	tương hợp
Glyxerol triaxetat	-	tương hợp

Nhựa Polyox vốn đã mềm dẻo; và có khả năng kéo dãn cao dù ở bất cứ khối lượng phân tử hoặc độ ẩm nào. Tuy nhiên, sau khi để ở độ ẩm 80% trong khoảng 1 tuần thì kể cả các loại nhựa không biến tính cũng bắt đầu mất độ bền do sự nhạy nước. Nếu muốn có một hợp phần

có tính đàn hồi thì các chất dẻo hóa, như đã được liệt kê trong bảng 3.7, cần phải được sử dụng.

Một lượng nhỏ các chất độn, như silic hoặc đất có nhiều tảo cát phải được thêm vào nhựa Polyox, thường tỏ ra hiệu quả trong gia công các polyme và làm tăng khả năng chịu độ ẩm không khí cao trong khoảng thời gian khá dài. Nhựa Polyox cũng tỏ ra hiệu quả trong các hỗn hợp với các nhựa tự nhiên và tổng hợp khác. Tổng kết về khả năng tương hợp với các vật liệu nhựa khác được trình bày trong bảng 3.8.

Bảng 3.8. Tính tương hợp của nhựa Polyox với các vật liệu nhựa

Nhựa	Khả năng tương hợp của màng 10% nhựa Polyox và 50% chất dẻo
Polyetylen (tỷ trọng thấp) (tỷ trọng cao)	Rất tốt yếu
Polypropylen	yếu
Polymetyl metacrylat	trung bình
Polyvinyl butyral	trung bình
Xenlulo axetat – butyrat	trung bình
Cao su butadien – acrylonitrin	yếu
Polycloropren	yếu
Cao su GR-S	Không
Polystyren	trung bình
Copolyme styren-acrylonitrin	trung bình
Polyme butadien-styren-acrylonitrin	trung bình
Polyme butadien- styren biến tính	Không
Dẫn xuất dầu mỏ	Không
Dextran	yếu
Tinh bột	trung bình
Polyvinyl clorua/ polyvinyl axetat (VYHH)	tốt

3.2. Tính chất hóa học

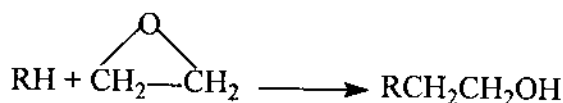
3.2.1. Khả năng trùng hợp

Quá trình trùng hợp có thể tiến hành theo hai quá trình riêng biệt khác nhau. Quá trình thứ nhất dựa trên xu hướng của etylen oxit phản

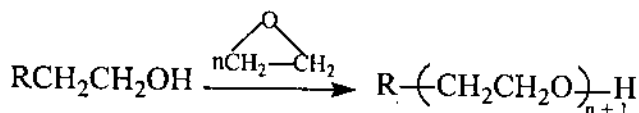
ứng với vị trí hydro linh động của oxyalkalat trong sự có mặt của axit Lewis hoặc bazơ Lewis như là chất xúc tác. Quá trình thứ hai bao gồm sự trùng hợp nhanh của etylen oxit tạo polyme KLPT cao với chất xúc tác bề mặt trong hệ phản ứng dị thể.

*** Oxyalkyl hóa**

Sự hydro etyl hóa của các hợp chất có hydro linh động với etylen oxit dẫn đến sự tăng một phân tử với một nhóm hydroxyl ban đầu:

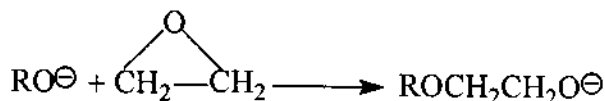


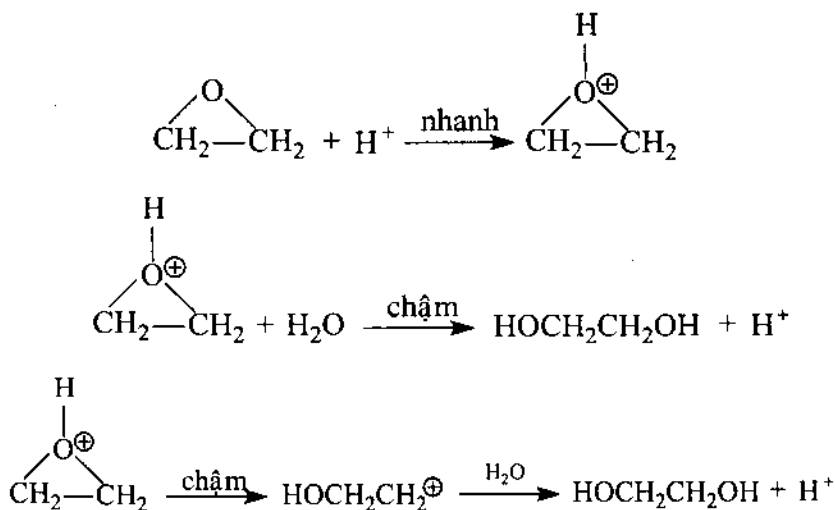
Rượu được sinh ra chứa đủ hydro linh động cho các phản ứng sâu hơn, có thể thêm số phân tử etylen oxit để sinh ra polyme phân hủy hydroxyl để tăng KLPT. Bởi vì cấu trúc của sản phẩm là polyete, quá trình này gọi là oxyalkyl hóa.



Lượng hợp chất chứa hydro linh động có thể hoạt động như chất khởi đầu là rượu, amin, cacboxylic axit, nước, v.v. Nếu etylen glycol hoặc nước được sử dụng như chất khởi đầu, một polyme đồng nhất (homopolyme) của etylen oxit, ví dụ, một polyete mạch thẳng phá hủy ở cùng điểm cuối với các nhóm hydroxyl, được sinh ra. Sản phẩm polyme hóa sinh ra bằng con đường oxyalkyl hóa là các chất lỏng nhớt hoặc chất rắn sáp giới hạn KLPT, KLPT thực tế lớn nhất sinh ra bởi kỹ thuật này khoảng 10.000.

Phản ứng oxyalkyl hóa có thể xúc tác bởi cả axit và bazơ. Phản ứng xúc tác bazơ nhìn chung thường cho một tác nhân nucleophin tấn công bởi một ion alkoxit hoặc các anion khác trên vòng ba cạnh. Dĩ nhiên, phản ứng xúc tác axit thường được cho rằng bao gồm sự hoán chuyển của etylen oxit với ion oxonium tương ứng theo cơ chế S_N2 tấn công bởi nước vào axit liên hợp của epoxy hoặc sự tự hình thành các ion cacbon từ axit liên hợp đó theo cách kết hợp với nước.





Các xúc tác thường sử dụng trong phản ứng oxyalkyl hóa với etylen oxit là các oxit kiềm, kiềm thổ, hydroxit và alkoxit, amin bậc 3, natri amit, kẽm oxit, thiếc clorit, BF_3 , vv. Các phản ứng này thường tiến hành dưới áp suất (10 đến 200psi) để rút ngắn thời gian phản ứng, mặc dù phản ứng có thể diễn ra ở áp suất khí quyển, thuận tiện cho việc nghiên cứu trong phòng thí nghiệm. Nhiệt độ sử dụng trong khoảng 120-200°C khi sử dụng xúc tác bazơ và 50-70 với xúc tác axit Lewis.

Phản ứng trùng hợp sử dụng một vài loại xúc tác thường gặp để tăng KLPT polyme lên quá 100.000, trong mọi trường hợp, một hệ phản ứng dị thể với sự phát triển mạch xảy ra trên bề mặt xúc tác. Người ta sử dụng P_2O_5 với etylen oxit, và các hợp chất kiềm thổ, như stronti cacbonat với etylen oxit, cho rằng chuỗi phản ứng trùng hợp (qv) xảy ra trên bề mặt xúc tác. Kết luận này dựa trên thực tế là không như phản ứng trùng hợp trong phản ứng oxyalkyl hóa, phản ứng trùng hợp điều khiển với các xúc tác mới hơn này không dẫn tới một sự tăng dần dần KLPT của polyme cùng sự tăng sự chuyển hóa monome.

Các xúc tác có thể ảnh hưởng đến trùng hợp của etylen oxit để có polyme KLPT cao có thể tạo thành từ một lượng lớn các hợp chất kim loại. Số lượng này được báo cáo trong các bài báo là các oxit và cacbonat kiềm thổ, hợp chất alkyl kẽm, hợp chất nhôm và alkoxit, và hidrat của clorit, bromit và axetat sắt. Các xúc tác khác được báo cáo bao gồm các alkyl và alkoxit khác nhau của nhôm, kẽm, magie và canxi và hỗn hợp các nguyên liệu này với các muối vô cơ khác.

Các kĩ thuật trong phòng thí nghiệm cho quá trình điều chế và tận dụng xúc tác. KLPT của polyme sản phẩm sinh ra được điều khiển bởi

hệ xúc tác sử dụng như là điều kiện trùng hợp. Sự điều khiển cứng của xúc tác ban đầu và chất lượng nguyên liệu thô có mặt là bắt buộc để điều chế thành công trong phòng thí nghiệm polyetylen oxit KLPT cao. Điều chế trực tiếp trong phòng thí nghiệm sử dụng stronti cacbonat làm xúc tác và để điều chế polypropylen oxit sử dụng xúc tác sắt clorit.

Không chi tiết như các sản xuất thương mại thực tế của các polyetylen oxit KLPT cao được đưa ra. Các nhựa thương mại với dung dịch khối nhớt của chúng được cho trong bảng 3.9.

Bảng 3.9. Tính nhớt của các khối dung dịch của các Polyox khác nhau

Nhựa Polyox	Độ nhớt, cP	Phần khối lượng (%)
WSR-N-10	10-20	5
WSR-N-80	55-95	5
WSR-N-750	55-900	5
WSR-N-3000	2250-3350	5
WSR-35	520-900	5
WSR-205	4100-8000	5
WSR-301	1500-3500	1
WSR- loại chất đồng tụ	>4000	1

3.2.2. Phản ứng ở nhóm chức

Các sản phẩm polyoxyetylen glycol sản xuất bằng loại phản ứng oxyalkyl hóa của quá trình được biết như là sự phân hủy hydroxyl rộng. Từ khi nồng độ của nhóm cuối cùng có ý nghĩa, các phần riêng KLPT thấp nhất, các nguyên liệu này trải qua các phản ứng thông thường của rượu. Một trong các phản ứng quan trọng, từ quan điểm thương mại, là khả năng tạo este của chúng với các cacboxylic axit. Nhiều ứng dụng được biết tới của các este mặc dù chúng thường là hơn quá trình sản xuất liên tục bằng sự ngưng etylen oxit với cacboxylic axit so với bằng cách chuyển este hóa của polyoxyetylen glycol. Các dẫn xuất quan trọng của polyoxyetylenglycol, thường điều chế bằng phản ứng của một chất khởi đầu thích hợp với etylen oxit, là (a) các dẫn xuất rượu được sử dụng như một dung môi không ion hoạt động bề mặt và các đồng chức năng; (b) các dẫn xuất alkylphenol sử

dùng như chất hoạt động bề mặt không ion; (c) dẫn xuất xenlulo sử dụng như chất pha loãng (xenlulo ete); (d) dẫn xuất axit béo sử dụng như chất nhũ hóa và chất hoạt động bề mặt không ion; và (e) dẫn xuất mecarptan và amit sử dụng như chất hoạt động bề mặt không ion. Các nguyên liệu sản xuất bằng xúc tác dị thể không cho bằng chứng về chức năng nhóm hydroxyl hoặc các nhóm cuối khác, cho KLPT rất cao và cho thấy chỉ giới hạn phản ứng của một polyete.

3.2.3. Liên kết các phức

Nhiều nghiên cứu cho thấy liên kết các phức của polyetylen oxit. Đôi điện tử của oxy ete, tạo liên kết hidro của polyme, cũng phản ứng với một chất nhận điện tử monome hoặc polyme. Nó bao gồm polyacrylic axit, tannic axit, các hợp chất naphtholic và phenolic, như ure và thioure.

Khi dung dịch nước của polyetylen oxit và polyacrylic axit được trộn trong một tỉ lệ cân bằng tương ứng, một chất có thể kết tủa lại được tạo thành ngay lập tức. Chất kết tủa này xuất hiện là một sản phẩm liên hợp của hai polyme. Phản ứng liên hợp này bị ảnh hưởng bởi nồng độ H^+ . Dưới pH khoảng 4, phức kết tủa từ dung dịch. Ở pH trên 12, sự kết tủa xuất hiện, nhưng để tin rằng chỉ có polyetylen oxit kết tủa trong trường hợp này. Sử dụng dung dịch nhớt như một chất chỉ thị của độ liên hợp, nó cho thấy rằng sự liên hợp trở nên rõ ràng hơn cùng với pH giảm tới giới hạn thấp hơn 4.

Các phản ứng liên hợp này có một vài sự tương đồng với hóa học. Trong trường hợp phức polyetylen oxit-polyacrylic axit, độ căng cao nhất của phức không tan thường kéo theo một tỉ lệ khối lượng của các nhóm ete và cacboxyl. Những nghiên cứu về phức polyetylen oxit-polyacrylic axit cho thấy một tỷ lệ đương lượng của 3 đơn vị monome của etylenoxit cho mỗi đơn vị metacrylic axit. Hóa học lượng pháp cũng ảnh hưởng bằng các cấu trúc không gian của các electron của polyme nhận. Mặc dù tỉ lệ 3:1 được quan sát với atactic polymetacrylic axit, phức của isotactic polymetacrylic axit theo ở một tỉ lệ khác.

Các phản ứng liên hợp này dẫn tới sự tạo thành của các phức không tan có thể kiểm soát. Axeton hay axetonylaxeton (2,5-hexanedion) thêm vào dung dịch của polyme nhận điện tử ngăn cản sự không tan được thay thế. Sự không tan ngay lập tức được thay thế khi loại bỏ xeton. Một phương pháp thứ 2 để điều khiển sự không tan gồm có việc khóa các nhóm cacboxyl với một ion dương hữu cơ (cacbocation), ví dụ, sự tạo thành muối natri hoặc amoni của

polyacrylic axit. Hỗn hợp của dung dịch polyetylen oxit và các dung dịch của muối trên có thể kết tủa bằng cách axit hoá.

Polyetylen oxit được tìm thấy liên hợp trong dung dịch với một chất điện ly cho trước. Các phần KLPT cao của polyetylen oxit được hoà tan thật sự trong metanol có chứa 0,5% KI. Metanol loại nước là một chất không hoà tan ở nhiệt độ phòng. Hiệu ứng không tan được cho là do ion liên kết ngăn cản sự đông đặc trong chất không hòa tan.

3.2.4. Quá trình tự oxi hóa

Như phần lớn các ete khác, các polyme của etylenoxit là đối tượng của sự autoxi hóa. Sự autoxi hóa rất mạnh trong dung dịch nước.

Các chất ổn định khác nhau được sử dụng để là giảm vấn đề tính ổn định với các polyetylen oxit. Chúng bao gồm các chất chống oxi hóa thông thường, như là phenothiazin, nguyên liệu phenolic, lưu huỳnh, thioure,... ở nồng độ từ 0,01 đến 0,1%.

3.3. Ứng dụng

3.3.1. Polyme KLPT thấp

Các ứng dụng khác nhau của polyme KLPT thấp được thảo luận dưới đây.

3.3.1.1. Dược phẩm

Polyetylen glycol có thể sử dụng với lượng lớn để tạo thành các loại thuốc mỡ tan trong nước khác nhau với độ đặc thay đổi từ cứng cho đến bán rắn. Polyetylen glycol là không ion, yêu cầu không có chất nhũ hóa và do đó chấp nhận công thức của các thuốc mỡ chất điện li tự do. Các thuốc mỡ này, bao gồm thuốc mỡ USP XV Polyetylen glycol, có các tính chất sau: (a) dễ dàng làm sạch da; (b) có thể ứng dụng như chất giữ ẩm và làm sạch bề mặt cho da khô; (c) dễ dàng giải phóng dược phẩm và có hiệu lực khi cần; và (d) không cần các thành phần chất điện li có thể giảm sự tương hợp.

Các polyetylen glycol làm vỏ thuốc đạn rất tốt. Các bộ phận riêng cao thể trộn lẫn để cho một thuốc đạn với hầu hết độ ổn định, tính tan và điểm chảy mong muốn. Polyetylen glycol 1000 thường sử dụng trong điểm khởi đầu bởi vì điểm chảy và độ vững chắc của nó. Hỗn hợp của nó với

polyetylen glycol 4000 cho một sản phẩm có điểm chảy cao ngược lại hỗn hợp với polyetylen glycol lỏng giảm điểm chảy.

Thêm nữa, polyetylen glycol còn ứng dụng trong điều chế được phẩm như chất gắn cho gạc viên và dung môi cho dung dịch ngoài ruột.

Là chất tạo màng có độ mềm dẻo và độ bền cao, độc tính thấp, nhựa Polyox rất lý tưởng trong những ứng dụng cho được phẩm.

Lớp phủ ngoài viên thuốc: Việc phủ một lớp vỏ ngoài viên thuốc có tầm quan trọng mang tính thương mại nhằm tạo mùi vị, làm đẹp và bảo vệ viên thuốc khỏi bị ẩm, tạo sự bằng nhẵn, viên tròn cho viên thuốc dễ thuận tiện hơn khi uống thuốc, ngăn chặn sự kích thích của màng nhầy, bảo vệ viên thuốc khỏi các tác động vật lý trong quá trình vận chuyển và sản xuất.

Tuy nhiên, trước khi mỗi vật liệu được sử dụng để bọc ngoài viên thuốc, nó phải đáp ứng được một số yêu cầu nhất định. Nó phải tương đối không độc hại, có màu trắng hoặc không màu để thuận tiện cho việc sử dụng thuốc nhuộm, rắn và có thể chống lại các tác hại của ánh sáng, nhiệt, không khí và độ ẩm; không phản ứng hóa học, tan nhanh trong dịch dạ dày; tan trong các dung môi dễ bay hơi, khô nhanh như ancol, dễ đẩy nhanh quá trình phủ và bảo vệ các thành phần tan trong nước của viên thuốc; không mùi, không vị, chi phí thấp, và dễ dàng áp dụng với các loại thuốc viên. Nhựa Polyox có thể đáp ứng được tất cả các yêu cầu này.

Rất nhiều vật liệu đã được sử dụng hoặc kiểm tra như một lớp màng của viên thuốc, nhưng cái được gọi là lớp màng phủ đường như có nhiều ưu điểm hơn so với các lớp phủ đường thông thường. Gần đây có một sự dự đoán rằng lớp màng phủ sẽ loại bỏ phần lớn lớp phủ đường được sử dụng hiện nay.

Trong số các lợi ích của nhựa Polyox đối với việc tạo lớp màng phủ ngoài viên thuốc, nó còn đem lại tính thẩm mỹ cho viên thuốc chứ không chỉ đơn thuần là lớp màng bao ngoài. Thêm vào đó, quá trình phủ màng rất nhanh; không cần qui trình tạo màu đặc biệt nào khác; không cần lớp màng phụ cũng như lớp màng bảo vệ chống lại độ ẩm thường; kích thước, hình dạng và khối lượng ban đầu của viên thuốc vẫn được giữ nguyên, các hình dập nổi hoặc chìm trên viên thuốc là rất dễ nhận biết; và kỹ thuật phủ ngoài rất là đơn giản, dễ hiểu và có độ lặp lại.

Công thức màng phủ ngoài viên thuốc sử dụng nhựa Polyox gần đây là:

Nhựa Polyox WRS-301

0,2g

Polyox. Dầu gội đầu chứa 20% Ultrawet 60L và 2 – 3% nhựa Polyox thường được sử dụng. Bọt dạng kem sinh ra dễ dàng được rửa sạch làm tóc suôn và có thể điều chỉnh.

Kem đánh răng: Nhựa Polyox thường tương hợp hơn với nhiều thành phần kem đánh răng so với các loại gôm tổng hợp khác. Nó cho chất lượng bôi trơn cao làm cho miệng có cảm giác dễ chịu hơn so với các loại gôm khác. Nhựa Polyox có thể được sử dụng cùng với nhiều loại vật liệu mài mòn khác. Chất làm ẩm, như glycerin, propylen glycol và sorbitol thường được đưa vào để chống đông cứng hồ tương hợp với nhựa Polyox nếu chỉ sử dụng lượng nhỏ nhựa hoặc chất làm ẩm. Nếu muốn có thể đưa vào tác nhân chống chất mang.

Nhựa Polyox nên được trộn với tất cả các nguyên liệu khô trước tiên và sau đó nguyên liệu khô được trộn vào chất không dung môi đối với nhựa. Trong khi khuấy nhanh, nước được thêm chậm vào hỗn hợp. Khi nhựa tan hỗn hợp sẽ trở nên đồng nhất. Sau khi nhựa tan hoàn toàn thu được hồ mịn, ổn định, tỷ trọng nhẹ. Nó có chất lượng tạo bọt tốt và tạo cảm giác dễ chịu cho miệng.

3.3.1.2. Mỹ phẩm

Các polyetylen glycol tổ hợp một số tính đơn nhất và có giá trị để phổ biến các đặc trưng ưa thích để điều chế mỹ phẩm. Chúng tan trong nước, không bay hơi và nhờn. Như một nhóm chúng thay đổi tính chất từ chất lỏng hút ẩm đến không hút ẩm, chất rắn sáp. Chúng có thể tạo thành các nguyên liệu tương tự mỡ, trắng có các tính chất đặc biệt của chất tan trong nước. Các tính chất của chúng có thể tạo ứng dụng tốt trong hầu hết các loại mỹ phẩm như kem, nước xức, thỏi, bánh, và bột. Như hiệu quả của chất ổn định, chúng có thể tăng sự hấp phụ bởi da và vì thế tạo hoạt tính của các hợp phần đặc biệt.

Vì các tính chất đó, các polyetylen glycol có ứng dụng trong các kem và thuốc xức tay và mặt, trong chất làm tóc, trong các thỏi chất khử mùi và nước hoa, trong son môi, trong kem bôi móng, và trong các ứng dụng sản phẩm mỹ phẩm khác.

Khả năng tạo màng tuyệt vời và khả năng phân tán đã cho thấy công dụng của nhựa Polyox trong công thức keo xịt tóc. 0,5 – 1,5% nhựa Polyox WSR – 35 hoặc 205 được sử dụng như một chất tạo màng không dính, cùng với các chất đẩy fluorocarbon và hydrocarbon nhờ sử dụng metylen diclorua hoặc nước hay hỗn hợp của cả hai công thức khởi đầu như sau.

Chất đẩy hydrocacbon:

Khối lượng/ thể tích

Nhựa Polyox WSR-205	1,0 g
Metylen diclorua	20,0 ml
Santicizer M-17	2,0 g
Isopropyl myristate	2,0 ml
Etanol	5,0 ml
Hương liệu	0,1 ml
Metyl clorua	70,0 ml

Nhựa Polyox được phân tán trong ancól. Phân tán thu được được hoà tan trong metylen clorua sử dụng phương pháp hoà tan trượt cao. Nếu cần, huyền phù được làm ấm để giúp tạo dung dịch. Tiếp đó Santicizer M-17 được thêm vào cùng với isopropyl myristate và nước hoa. Chất metyl clorua cũng có thể thêm vào bằng cách tăng áp suất hoặc làm lạnh. Trước đó nhựa này cũng được phân tán trong không dung môi trước cả khi làm tan. Phương pháp 4 trượt cao được sử dụng để tạo ra dung dịch cuối cùng.

Nhiên liệu phun khí flocacbon:

Khối lượng/ thể tích

Nhựa Polyox WSR-35 hay 205	1,5 g
Metylen diclorua	12,5 ml
Etanol	14,3 ml
Isopropyl myristate	1,0 ml
Nước	0,7 ml
Ucon Flocacbon 12	70,0 ml

Một ứng dụng nữa của nhựa Polyox là kiểm soát độ nhớt trong kem chống mồ hôi và mỹ phẩm. Khả năng tương hợp của nhựa Polyox với muối nhôm cũng rất có ích trong ứng dụng này.

Trong các dung dịch nước hoa, nước thơm, các đặc tính tạo thành màng và khả năng tương hợp tốt của nhựa Polyox đã cho thấy ứng dụng của nó. Nhựa Polyox hoạt động như một chất làm cô đặc cho các loại nước hoa sánh lạnh và như một chất kết nối cho phấn thoa mặt và nước hoa sắc tố. Tăng cường thêm độ nhớt và làm giảm lượng xà phòng trong các sản phẩm chứa xà phòng và nước tạo ra sản phẩm nhựa polyox dùng trong sản xuất nước hoa và các sản phẩm chống chảy nhiều mồ hôi, cake mascara và pan – cake.

3.3.1.3. Cao su

Các polyetylen glycol rắn được sử dụng như chất bôi trơn hoặc tác nhân chống dính khi áp dụng trong đúc trong đó các phần cao su được tạo thành. Chúng tác động với cao su tự nhiên và cao su tổng hợp và bột cao su. Chúng cũng hành động như chất phân tán cho kẽm oxit trong thuốc nhuộm cho nguyên liệu trắng tạo thành từ cao su tự nhiên hay cao su GR-S.

3.3.1.4. Dệt

Các polyetylen glycol ứng dụng trong công nghiệp dệt như chất hỗ trợ đánh sợi tơ nhân tạo, công thức chất kéo sợi theo cỡ và chất phân tán của dung môi trong quá trình nhuộm.

3.3.1.5. Các ứng dụng tổng hợp

Các polyetylen glycol có được rất nhiều các ứng dụng tổng hợp. Một số ứng dụng quan trọng hơn là: (a) chất phụ gia cho lớp bọc kim loại của chậu tắm; (b) chất bôi trơn cho các thiết bị điện; chất hóa dẻo; (d) chất giữ ẩm; (e) chất hóa dẻo cho keo tinh bột và xenlulozơ; (f) chất phủ làm trơn giấy; (g) tác nhân phủ trong phun tưới nông nghiệp; (h) tác nhân giảm tĩnh điện; và (i) chất bảo quản và tác nhân ổn định kích thước gỗ.

3.3.2. Các polyme KLPT cao

Các polyetylen oxit KLPT cao hơn là một họ sản phẩm mới, đã được thương mại hóa chỉ khoảng năm 1960. Dĩ nhiên chúng đã được sử dụng trong các ứng dụng khác nhau và mỗi ngày một nhiều hơn theo từng năm.

3.3.2.1. Hồ sợi

Polyetylen oxit là một hồ kéo sợi cho một vài loại sợi. Một chỉ số kích thích ứng dụng của polyetylen oxit là chỉ số BOD rất thấp. Do đó sự ô nhiễm dòng giảm thấp hơn so với tinh bột và các dẫn xuất. Ưu điểm thứ hai là duy trì tính tan trong điều kiện khô. Từ đây hồ có thể loại bỏ trong chậu tắm sạch tiêu chuẩn và loại hồ bằng enzym.

Các tính chất vật lý của màng polyetylen oxit khô là lý tưởng để ứng dụng về hồ. Tính dai mang lại cho nguyên liệu sự ngăn ngừa bảo mòn trong quá trình dệt. Tính mềm dẻo dẫn đến sự ngăn ngừa đứt và rút sợi. Sự ăn mòn giữa các sợi gần nhau không cùng loại được giảm xuống.

Hồ vải sợi chính là một trong những lĩnh vực ứng dụng có nhiều tiềm năng nhất đối với các loại nhựa và gồm tan trong nước. Các yêu cầu về kinh tế và kỹ thuật cần phải được đáp ứng bởi các vật liệu hồ sợi là rất nhiều và khó xác định. Tuy nhiên, các đặc tính của nhựa Polyox cho thấy rất nhiều hứa hẹn khi những thử nghiệm và đánh giá đã được tiến hành để áp dụng các đặc tính của nó vào trong các hoạt động hồ sợi.

Từ kết quả của chương trình nghiên cứu này kéo dài trong vòng hai năm, người ta đã chứng minh được rằng nhựa Polyox sẽ là tác nhân hiệu quả cho nhiều loại sợi. Ví dụ, các loại chỉ axetat dạng sợi đơn, các hỗn hợp Dacron - Cotton và sợi len có khối lượng nhẹ có thể được đan với hiệu quả cao hơn và sử dụng lượng nhựa Polyox ít hơn nhiều so với yêu cầu thông thường trong các công thức hồ sợi. Nhựa Polyox cũng có thể là một chất hồ tuyệt vời đối với bông. Một yếu tố minh chứng thêm cho việc sử dụng nhựa Polyox để hồ sợi là nhựa này không có nhu cầu oxy sinh học, có nghĩa là khả năng gây ô nhiễm nguồn nước khi sử dụng trong các nhà máy nghiền sợi là vô cùng thấp. Mặt khác, tinh bột và các vật liệu hồ khác cũng góp phần vào tình trạng ô nhiễm tạo ra trong các nhà máy nghiền sợi. Do áp lực phải giảm ô nhiễm ngày càng tăng nên rất nhiều nhà máy dặt đánh giá nhựa Polyox như một giải pháp khả thi đối với các vấn đề về dòng thải quá trình nghiền sợi.

Polyox cũng giữ được khả năng tan trong nước khi sấy khô. Vì vậy, chúng dễ dàng được loại ra khỏi các sợi đan trong các bể giặt mà không phải thêm vào bất cứ tác nhân khử hồ enzym nào.

Các màng nhựa polyox rất dẻo và dễ uốn. Chính nhờ đặc tính dẻo này mà các màng có thể chống lại sự mài mòn trong suốt quá trình đan và sự mềm dẻo này cũng làm cho nhựa Polyox có thể kháng lại sự nứt và tuột. Các sợi chỉ bông khi được hồ bằng nhựa Polyox không dễ bị mài mòn so với các loại chỉ tơ nhân tạo khác trong ngành dệt và vì vậy, tính trơn của chỉ tạo ra nhanh hơn trong tơ hỗn hợp và trong các sợi nhân tạo khi hồ cứng hơn. Lớp màng phủ đều lên chỉ. Cả độ bám dính và hiệu suất dệt đều tốt.

Tính dẻo vốn có của nhựa này cho phép có thể dệt được ngay cả trong điều kiện thời tiết có độ ẩm và nhiệt độ cao. Độ ẩm tương đối cao vừa không cần thiết lại vừa không mong đợi trong trường hợp có hồ vải với tinh bột hoạt động như một chất làm dẻo. Cũng do đặc tính dẻo vốn có mà nhựa polyox được coi là thành tố thêm duy nhất vào trong bể nước nhuộm. Các chất phụ gia khác như sáp nền hoặc các chất làm mềm là không cần thiết.

3.3.2.2. Màng bao gói tan trong nước

Màng polyetylen oxit là nguyên liệu giấy bao tan trong nước lý tưởng cho các sản phẩm gia đình, công nghiệp và nông nghiệp mà ưu tiên sử dụng bao bì tan trong nước. Các giấy bao này (a) cung cấp cho người tiêu dùng với chuẩn mực về chất liệu, (b) bảo vệ người dùng khỏi chất độc và sản phẩm khỏi sự ô nhiễm, và (c) đưa ra các màng “có khả năng thờ” đặc biệt phù hợp để gói các sản phẩm nước hoa. Các ưu điểm này vẫn giữ được đến khi các hợp phần tan trong nước. Các màng này có khả năng giữ nhiệt cùng sự kín rất tốt tạo thành ở 57 đến 74°C. Các màng polyetylen oxit có thể chạy trong hầu hết các thiết bị thu hồi polyetylen.

Sự phân chia hóa học của các công ty liên hợp cacbua đề nghị một seri màng các polyetylen oxit tan trong nước dưới nhãn hiệu Radel. Các màng Radel là đặc trưng bởi tính tan rất nhanh và hoàn toàn của chúng, tính bền ở nhiệt độ thấp và khả năng gắn kết nhiệt. Các tính chất vật lý đặc trưng của màng Radel được tổng hợp trong bảng 3.10.

Bảng 3.10. Các tính chất vật lý đặc trưng của màng PEO

Tính chất	Giá trị
Hiệu suất tương đối (màng dày 1-mil) in ² /lb	22.600
Độ bền kéo	
Điều khiển cơ học, psi	8000-10.000
Điều khiển ngang, psi	2.000-2.500
Độ dẫn dài	
Điều khiển cơ học, psi	150
Điều khiển ngang, psi	160
Modul kéo, psi	40.000
Độ bền xé ban đầu	
Điều khiển cơ học, psi	10-20
Điều khiển ngang, psi	Không xé
Độ bền va đập (hỏng 50%), g	50-60
Độ bền gãy 5 mẫu lạnh, -70°C	Không hỏng
Tốc độ hoà tan	
Độ giảm thành phần (20°C), giây	14
Hoàn thành dung dịch (20°C), giây	120
Độ giảm thành phần (40°C), giây	7
Hoàn thành dung dịch (40°C), giây	60

Do nhựa Polyox thực sự là nhựa nhiệt dẻo, việc sử dụng trong quá trình sản xuất màng tan trong nước bằng cách ép đùn hoặc cán láng là đặc biệt tốt. Các loại nhựa tan trong nước có sẵn từ trước có thể được cán thành màng thoải mái. Tuy nhiên, có một số khó khăn trong việc chế tạo các vật liệu này, như là xenlulozơ và polyvinyl ancol, màng tan trong nước.

Nhựa Polyox có thể được nghiền, cán, ép đùn hay dót có hoặc không cần chất hóa dẻo. Tính mềm dẻo, trượt bề mặt và độ bền của màng trên cơ sở các loại nhựa này là chỉ thay đổi nhẹ khi độ ẩm thay đổi tới 90%.

Màng nhựa Polyox có rất nhiều đặc tính thú vị khác. Nó tan hoàn toàn trong nước nhưng vẫn khô thậm chí ở điều kiện độ ẩm tương đối cao. Nhựa không biến tính có tính chất truyền hơi ẩm cao. Nó có khả năng hàn gắn nhiệt, cứng và đàn hồi, độ bền vi khuẩn cao.

Loại nhựa mới này là tiền đề cho vật liệu bao gói nơi mà các sản phẩm được đóng gói có thể bị hoà tan hoặc phân tán trong nước. Đóng gói có thể thực hiện bằng cách gói một vật trong màng nhựa Polyox và hàn gắn nhiệt hoặc bằng cách nhúng vật cần gói vào trong một dung dịch để tạo lớp phủ. Các sản phẩm được đóng gói bằng màng Polyox bao gồm: tinh bột, gói hạt, các hợp chất tự bức xạ, keo dán, chất tẩy trắng, thuốc nhuộm, hợp chất làm sạch công nghiệp, hóa chất xử lý nước, mực, sơn, bột giặt, chất màu cho sơn latex, dầu, mỡ, thuốc diệt cỏ, hóa chất thủy canh, thuốc trừ nấm, hóa chất cứu hoả, thuốc diệt côn trùng, hóa chất chụp ảnh, thực phẩm thực vật, chất tẩy sạch đường ống.

3.3.2.3. Chất đông tụ và keo tụ

Loại có khối lượng phân tử cao hơn của nhựa etylen oxit có khả năng keo tụ hoặc đông tụ các chất rắn phân tán mịn trong hệ nước. Một nghiên cứu quy mô thương mại với một trong những loại nhựa này cho thấy nó có hiệu quả cao đối với quá trình keo tụ các chất rắn vô cơ như than, mùn urani, đất sét, và photphat. Các sản phẩm này cũng đồng thời là các chất đông tụ hiệu quả đối với các hệ latex nhựa tự nhiên và bán tự nhiên. Việc phát triển các chất keo tụ tổng hợp này hiện vẫn còn là một lĩnh vực tương đối mới, nhưng lợi ích của các vật liệu đó đã chỉ ra rằng nó xứng đáng để phát triển trong những năm tới.

Phân đoạn KLPT cao hơn của polyetylen oxit, trong trường hợp đặc biệt gọi là “phân đoạn đông đặc”, rất có khả năng để keo tụ tốt các chất rắn phân tán từ hệ nước. Hiệu quả sa lắng xuất hiện tại nồng độ rất thấp các chất đông đặc và vượt qua một dải rộng pH. Ứng dụng

của tác nhân đông đặc polyetylen oxit dẫn tới sự cải thiện rõ rệt tốc độ lắng và lọc và truyền sự dai đến kết quả keo tụ.

Nồng độ của tác nhân đông đặc polyetylen oxit yêu cầu tối ưu hiện tượng lắng dựa trên nguyên liệu huyền phù như là trên tổng hàm lượng phần rắn. nhìn chung, dải nồng độ tác nhân đông đặc hiệu quả từ 100 đến 500 phần trên 1 triệu dựa trên tổng khối lượng huyền phù. Tác nhân đông đặc bị hoà tan để tạo thành một dung dịch khoảng 25% và dung dịch này sau đó được thêm vào huyền phù.

Lượng lớn các huyền phù khác nhau có thể xử lý ảnh hưởng với tác nhân đông đặc polyetylen oxit. Kaolanh, MMT, illite, halloysite, serit, attapulgit, hectorite, cũng như canxi và natri bentonite là một số trong rất nhiều nguyên liệu có thể xử lý với polyetylen oxit. Huyền phù mỏ than và các huyền phù cacbonat khác lắng rất nhanh dưới ảnh hưởng của tác nhân đông đặc. Các hệ khác có thể đông đặc cả đá vôi uranium, huyền phù silica, photphat slime thô và một lượng lớn các polyme hữu cơ khác nhau cao gồm cả các huyền phù latex tổng hợp và tự nhiên.

Vì độ phủ lớn của các sản phẩm thương mại, một dải độ nhớt dung dịch từ một vài cP đến vài ngàn cP. Có thể thu được ở cấp độ nồng độ đặc cố định. Từ đây, riêng công thức độ đặc mong muốn nhận được sử dụng polyetylen oxit đặc. Chất không ion tự nhiên của nó được sử dụng trong làm đặc khi có mặt chất điện li. Axit, bazơ, và một vài chất hữu cơ làm đặc thành công với polyetylen oxit. Với khả năng tạo phức, polyetylen oxit là chất chống keo tụ tốt và được sử dụng rộng rãi trong điều chế huyền phù tổng hợp.

Polyetylen oxit cũng sử dụng rất thành công trong các sản phẩm tổng hợp khác nhau bao gồm các sản phẩm dược phẩm và mỹ phẩm, keo, chất tách khuôn đúc, chất làm sạch, dòng thủy lực, chất bồi đắp, thuốc tẩy sơn móng tay, và nhiều chất tổng hợp khác.

Các thông tin chi tiết hơn về các ứng dụng khác có thể thu được từ các cơ sở sản xuất.

3.3.2.4. Keo dán

Trong công thức keo dán nhựa Polyox có thể trộn với polyvinylaxetat, copolyme của vinyl axetat, như tương acrylic và axit polyacrylic để thu được một thành phần chảy lỏng, bền độ nhớt.

Ứng dụng của polyetylen oxit như một chất gắn được sử dụng đặc biệt rộng rãi trong các nhà máy sản xuất gạch ngói cách âm và các sản phẩm ceramic khi chống cháy là quan trọng. Trong cả hai ứng dụng này độ bền và hình dáng ban đầu và kết cấu của sản phẩm cuối được cải thiện.

3.3.2.5. Chất ổn định bọt bia

Ở cấp độ nồng độ khoảng vài phần trên 1 triệu, các loại polyetylen oxit KLPT trung gian có hiệu quả rất tốt trong ổn định bọt bia. Ứng dụng này nâng cao sự đẹp mắt và mùi vị của đồ uống.

3.3.2.6. Giảm sự lôi kéo của thủy động lực

Sự thêm các loại polyetylen oxit KLPT cao ở nồng độ khoảng 5 đến 100 phần trên 1 triệu dẫn tới sự giảm có ý nghĩa phân mảnh thủy động lực. Ứng dụng của nó là thường rất thú vị khi bơm từ các ống bị ma sát có thể giảm rất mạnh; do đó tốc độ bơm tương tự có thể nhận được với mã lực thấp hơn, để bơm qua một khoảng cách dài, một chất ổn định được yêu cầu để giảm thiểu sự phân huỷ polyetylen oxit. Tương tự, đối tượng hoặc thùng lọc bị đầy hoặc dẹt theo qua một dung dịch rất loãng polyetylen oxit theo kinh nghiệm rất ít chong lại và để chống lại sự phân mảnh.

3.3.2.7. Latex và sơn latex

Việc ứng dụng keo và gồm tổng hợp như một chất làm đặc trong nhũ tương sơn latex đã được chấp nhận trong hầu hết toàn ngành công nghiệp sơn. Các loại gồm như casein và guar, được sử dụng thường xuyên trong các hệ thống, đã được thay thế bởi hỗn hợp gồm tự nhiên và một trong số các dẫn xenlulozơ hoặc chỉ một loại dẫn xuất xenlulozơ. Kết quả là, lượng chất làm đặc cần sử dụng ít hơn nhiều so với trước. Ngoài việc sử dụng nhựa tổng hợp tạo ra các sản phẩm chắc chắn hơn do các tiêu chuẩn độ cứng có thể được đáp ứng.

Khả năng làm đặc của nhựa Polyox trong khoảng pH thường không cao lắm. Trong nhiều ứng dụng làm đặc nơi mà nhựa Polyox được đánh giá, các hỗn hợp với dẫn xuất xenlulozơ tỏ ra rất hiệu quả. Đặc biệt trong sơn latex giá thành, hàm lượng rắn thấp, nhựa etylen oxit có thể được sử dụng một cách thuận lợi, hoặc ở dạng đơn lẻ hay kết hợp với các vật liệu khác, dưới dạng chất làm đặc sau trùng hợp để cải thiện đặc tính quét của công thức. Ảnh hưởng này là do đặc tính tiết ra chất nhầy của dung dịch nhựa. Trong các hệ có hàm lượng rắn cao hơn mà đặc tính này hoặc là cần thiết hoặc là mong muốn thì hỗn hợp 50/50 của một trong những loại nhựa Polyox có khối lượng phân tử cao hơn và hydroxy etyl xenlulozơ có khối lượng phân tử cao nhất đã giảm lượng chất làm đặc tổng hợp cần thiết do khả năng làm đặc cao của nhựa Polyox. Nhựa Polyox WSR-301 được đề nghị sử dụng trong sơn latex có độ bóng cao và vừa do khả năng làm đặc và hiệu quả tuyệt vời của nó.

Nhựa Polyox được đưa vào dung dịch dễ dàng, nếu kích thước hạt nhựa là nhỏ (dưới 40 mesh) và các hạt nhựa được phân tán tốt trong dung môi. Khối lượng phân tử của nhựa này lớn đến nỗi mà nếu bất cứ sự kết tụ nào diễn ra thì cần nhiều thời gian để hoà tan và phân tán lại các khối kết tụ này.

Có bốn phương pháp cơ bản để hoà tan nhựa. Hai phương pháp đầu tiên không sử dụng bất cứ sự trượt hay khuấy cao tốc nào, giữ nguyên tất cả độ nhớt (khối lượng phân tử) và tất cả tính dẻo của dung dịch nhựa. Phương pháp thứ ba thích nghi với bất cứ hình thức khuấy nào, tùy thuộc vào các tính chất mong muốn trong dung dịch cuối. Phương pháp thứ tư là một kỹ thuật tạo ra dung dịch không quánh, đồng thời là một dung dịch có độ nhớt thấp hơn. Cả bốn phương pháp này đều rất thành công, mang tính thực tiễn và thực hiện tốt việc phân tán hoàn toàn tất cả các hạt nhựa.

Tất cả các dung dịch nước của nhựa Polyox đều là chất lỏng phi Newton. Chúng là chất giả nhựa nhưng không có tính chất sol gel thuận nghịch.

- Phương pháp 1: Thêm nhựa vào nước đang sôi. Nhựa Polyox không tan trong nước ở điểm sôi bởi vậy sẽ có sự kết tủa hoàn toàn nhựa tại nhiệt độ này và không có bất cứ sự tạo gel nào. Giữ cho dung dịch sôi và khuấy khoảng 5-10 phút, loại bỏ tất cả các cục vón. Việc khuấy và đảo cần phải được thay đổi và đảo chiều thường xuyên, ngược lại với sự trượt tốc độ cao. Loại bỏ nguồn nhiệt khi các cục vón biến mất và khuấy đều cho đến khi nhựa được hoà tan hoàn toàn.
- Phương pháp 2: Sử dụng bất cứ kiểu dẫn truyền bằng ống veturi nào theo một đường thẳng, đưa nhựa Polyox vào dung môi qua ống venturi đến một khoang dùng để trộn. Trong ống veturi đổ vào một lượng nhựa khô cần thiết. Trộn đều trong bể trộn, tất cả các vật liệu đều được tuôn ra từ ống veturi. Khoảng 95% các hạt nhựa đi qua sàng 40mesh sẽ được hoà tan hoàn toàn hầu như ngay lập tức. Tiếp tục khuấy các hạt 20-30mesh chưa hoà tan sẽ tiếp tục được hoà tan trong khoảng 30 phút.
- Phương pháp 3: Phân tán nhựa Polyox (hoặc hỗn hợp nhựa Polyox và các vật liệu phân tán mịn khác) trong một số lượng nhỏ không dung môi, 5% hoặc ít hơn khối lượng tổng của dung môi ancol, xeton, etc... đều là các chất không dung môi đối với nhựa và chúng chỉ có tác dụng giữ mát. Thêm dung môi đối với nhựa Polyox vào phân tán này trong khi vẫn khuấy đều. Nếu khuấy hoặc đảo chậm thì dung môi cho nhựa phải được nhanh chóng thêm vào để tránh sự kết tụ cục bộ. Nếu sử dụng máy khuấy tốc độ

trung bình hay cao thì dung môi phải được thêm vào ở bất cứ mức độ bình thường nào. Trên 95% hạt nhựa đi qua sàng 40mesh sẽ được hoà tan gần như ngay lập tức. Tiếp tục khuấy thì các hạt 20-30mesh chưa hoà tan sẽ tiếp tục được hoà tan trong khoảng 30 phút.

- Phương pháp 4: Phương pháp này được sử dụng để thu được dung dịch không quánh. Kỹ thuật trượt cao này sẽ làm giảm độ nhớt (khối lượng phân tử) một cách thường xuyên nhờ gỡ rối các mạch thẳng. Để tạo ra dung dịch 4% khối lượng nhựa Polyox WSR-301, đổ 96 phần khối lượng của nước vào một bình chứa và khuấy với tốc độ chậm bằng một máy trộn có độ trượt cao. Thêm từ từ 4 phần nhựa Polyox vào nước, chắc chắn là việc thêm này đủ chậm nhờ đó mà dung dịch nhựa quánh không bị tràn ra khỏi khoang khuấy. Trượt 1-2 phút sau mỗi lần thêm nhựa sẽ tránh được hiện tượng này. Tốc độ khuấy càng cao, xu hướng dung dịch nhựa trào ra càng lớn nhưng đồng thời xu hướng trào ra này sẽ nhanh chóng bị loại bỏ nhờ độ quánh.
- Sau khi tất cả các nhựa Polyox đã được thêm vào, tăng tốc độ khuấy nếu quá trình này chưa được thực hiện. Tiếp tục khuấy cho đến khi nhựa Polyox được solvat hóa hoàn toàn. 20-30phút ở 4500vòng/ phút đã là đủ đối với một máy hòa tan trong phòng thí nghiệm khi sử dụng nhựa WSR-301 ở mức 4% khối lượng. Cần phải tiến hành cẩn thận để đảm bảo rằng không còn polyme ở trên thành các bình chứa và làm bẩn dung dịch.

3.3.2.8. Gốm và thủy tinh

Trong quá trình làm gốm, nhựa Polyox được xem như một chất kết dính bền màu cho đất sét với các thành phần khác của các đồ dệt. Nhờ cải thiện độ bền màu nó sẽ giúp giảm thiểu các nứt vỡ trong quá trình gia công. Đặc tính mềm dẻo vốn có của nhựa Polyox giúp giữ nguyên kiểu dáng đồ gốm. Trong sản xuất đồ sứ mỹ nghệ, nhựa Polyox hiệu quả hơn tinh bột hay dẫn xuất trong việc ngăn chặn sự ô nhiễm do đặc tính cháy sạch của nó.

Là một chất kết dính, chất phân tán và chất ổn định dung dịch màu, nhựa Polyox được bổ sung vào huyền phù bột thủy tinh và chất màu. Nó được dùng để phân tán và ổn định hỗn hợp, và khi huyền phù chất màu được phun hoặc quét lên bề mặt của đồ dệt, nhựa Polyox sẽ liên kết huyền phù với đồ dệt và tạo khuôn rõ ràng. Chất lượng của sản phẩm cũng vì thế mà tăng lên và rất ít các mảnh bị loại bỏ nhựa cháy sạch. Ngoài ứng dụng trong sản xuất gốm, nhựa Polyox còn được sử dụng như một tác nhân hồ sợi thủy tinh và chống dính khuôn.

3.3.3. Các ứng dụng khác

Nhờ sự kết hợp độc đáo các tính chất, nhựa Polyox tan trong nước đã thu hút được mối quan tâm thương mại từ khi được giới thiệu vào tháng 11/1957. Như đã được đề cập ở trên, các tính chất này bao gồm: khả năng tan hoàn toàn trong nước với độ đặc tăng dần, hiệu quả làm đặc cao; hút ẩm khí quyển ít ở dạng khô; chống chịu tấn công sinh học tốt, có thể cán, đúc ép đùn hay rót, có khả năng hàn gắn nhiệt dễ dàng; độ mềm dẻo vốn có, dai và chịu hầu hết các loại dầu mỡ.

Các tính chất này hữu ích trong hồ sợi dệt, phủ giấy, chất tẩy rửa, keo xịt tóc, kem đánh răng, màng bao gói tan trong nước và keo dán. Phụ gia có thể được trộn với nhựa Polyox để thay đổi các tính chất này nhằm tạo ra mức độ chịu nước khác nhau và các tính chất khác thậm chí hữu ích hơn cho các ứng dụng này như keo dán, hồ vải, phủ giấy và nhựa hồ vải.

Một tính chất khác đáng được quan tâm là sự kết hợp nhựa Polyox tan trong nước với axit polycarboxylic để tạo ra các sản phẩm tan trong nước. Khi các polyme chứa nhiều nhóm ete, như nhựa Polyox tan trong nước, được trộn với một polyme khác chứa một số nhóm axit carboxylic tạo ra các phức mạnh. Các phức này thể hiện các thuộc tính khác với từng thành phần. Ví dụ nhựa Polyox và polyacrylic kết hợp rất nhanh ở nhiệt độ phòng để tạo ra phức bán tinh thể tan ngay trong nước. Cấu trúc tinh thể, độ bền nhiệt và tính chất đàn hồi phức này hoàn toàn khác so với tính chất của polyme thành phần. Nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh và độ cứng ở nhiệt độ phòng thay đổi nhiều theo tỉ lệ chất phản ứng và phạm vi giá trị vượt xa các tính chất tương ứng của từng loại nhựa tan riêng.

Hợp chất loại thông thường này có thể dễ dàng được tạo ra trong phân tán và dung dịch nhựa hoặc hỗn hợp bột có thể được trộn lẫn trong thiết bị nhiệt dẻo thông thường. Quá trình hình thành hỗn hợp có thể được điều chỉnh bằng việc thay đổi pH, nhiệt độ, khối lượng phân tử hoặc sử dụng chất ức chế hữu cơ.

Hỗn hợp này không giới hạn ở các chất phản ứng kể trên mà bao gồm polyvinyl ete, các ete xenlulozơ axit các vật liệu hydroxyetyl hóa cũng như các polyme maleic axit và dẫn xuất cacboxyl của xenlulozơ và silicon.

Quá trình hoàn thiện được phát triển cho các viên thuốc bọc nhựa Polyox ở Bang Iowa (trên cơ sở mẻ 500 viên) là:

- Đưa thuốc viên được bọc vào bể được lót vải bạt.
- Thêm 9ml dung dịch sáp ẩm vào bể.

- Quay bể trong 30 phút.
- Rắc một lượng nhỏ bột talc loại mỹ phẩm lên các viên thuốc và tiếp tục quay 15 phút nữa.
- Bổ sung thêm 6ml dung dịch sáp vào bể và tiếp tục khuấy 1 giờ nữa.

Quá trình hoàn thiện này cho các viên thuốc có độ bóng cao.

Một công thức khác khai thác những ưu điểm của nhựa tan trong nước Polyox trong lớp phủ thuốc viên là:

Nhựa Polyox WSR	2g
Nước	200ml
Ancol	lành thành 1000ml

Nhựa được phân tán trong ancol. Nước được thêm chậm nhờ sử dụng dòng ròi cao và trượt thấp. Thuốc viên được bọc bằng công thức này được tổng hợp trên máy quay nhờ sử dụng đột có đường kính 7/16inch. Mỗi viên nặng 0,5g và sức căng gây trung bình 3,5kg khi dùng thiết bị kiểm tra Monsanto. Nếu sử dụng lượng nhựa Polyox quá lớn trong công thức trên, lớp phủ sẽ không đều. Tốt hơn là nên sử dụng dung dịch nhựa loãng và áp dụng thêm các lớp phủ hơn là sử dụng dung dịch có độ đặc cao. Thời gian phân rã của viên thuốc trong nước là từ 20 phút đối với thuốc không bọc tới 22 phút đối với thuốc được áp dụng 25 lớp phủ.

Chất kết dính thuốc viên sử dụng nhựa Polyox WSR-301 và gồm Acacia làm tác nhân kết dính, một số công thức tỏ ra rất hiệu quả khi được thử nghiệm độ phân rã, độ cứng và độ bền. 0,5% nhựa WSR-301 và 0,5% gồm acacia trong nước được sử dụng hiệu quả để liên kết các loại thuốc viên khác nhau. Tới 10% tinh bột cũng được sử dụng trong mọi trường hợp như một chất độn và tác nhân tạo hạt.

Tất cả các viên được bảo chế chứa các loại thuốc như phenolbarbitol và solfathiazol đều cho thử nghiệm thoả mãn đối với độ cứng trên thiết bị kiểm tra độ cứng. Các viên nén có bề ngoài bóng và cấu trúc phẳng. Thời gian phân rã có thể thay đổi nhờ điều chỉnh tỷ lệ nhựa Polyox so với tinh bột trong công thức đặc biệt. Đưa nhựa Polyox vào làm cho quá trình tạo hạt dễ dàng. Việc sử dụng riêng nhựa Polyox như một chất kết dính tạo ra tính dẻo cho viên nén, do đó tính bột và gồm cần thiết như các phụ gia giúp cho viên nén vượt qua được thử nghiệm độ cứng USP_{XXN}. Dễ dàng của công thức là ở chỗ nhựa Polyox hoà tan trong nước sau khi nhiều loại phụ gia khác được đưa vào.

Các hợp chất ancol xoa bóp: ancol, hợp chất được sử dụng khắp nơi ngoại trừ trong xử lý massage, có một số nhược điểm. Nó gây kích ứng da do bay hơi nhanh ở nhiệt độ phòng và do đó không đủ thời gian để xoa bóp thích hợp. Hầu hết các công thức ancol cũng thiếu khả năng bôi trơn. Công thức sau đây được lựa chọn để cung cấp một hợp chất ancol xoa bóp cao cấp:

Nhựa Polyox WSR-301	1g
Nước	262ml
Ancol	1000ml

Nhựa Polyox được phân tán trong ancol, sau đó hoà tan bằng Phương pháp số 4, trượt cao. Nhựa Polyox cung cấp một lượng nhỏ độ nhớt và khả năng bôi trơn cần thiết. Dung dịch không gây kích ứng da và khô tương đối chậm.

Keo dán răng: Dưới đây là công thức keo dán răng thường được sử dụng

Tinh bột	400g
Nhựa Polyox WSR-301	1-2g
Glyxerin	7g
Nước	52ml

Sử dụng dòng rỏi cao và trượt thấp, nhựa Polyox được thêm vào hỗn hợp cuối, tạo hồ phẳng. Hồ này bền ở nhiệt độ phòng và nhiệt độ cơ thể. Nó là một keo dán cao cấp và giữ răng tại chỗ trong khoảng thời gian dài.

Mỹ phẩm Calamine: Sử dụng 0,5-1% nhựa Polyox WSR-301 trong mỹ phẩm calamine gồm 5-10% kẽm oxit. 5-10% calmine và còn lại là nước, cung cấp một loại mỹ phẩm có tính chất tạo màng tuyệt vời, độ bám dính tốt với da và độ bền tốt.

Mỹ phẩm bảo vệ da tay: phẩm chất mong muốn của mỹ phẩm bảo vệ da tay là tạo màng liên tục trên bề mặt da tay là: tạo màng liên tục trên bề mặt da, không gây kích ứng da, đàn hồi, trong suốt, dễ loại bỏ và tránh được bẩn, bụi mực.

Công thức sau đây thường được sử dụng:

Nhựa Polyox WSR-301	0,5-1,5%
Ancol	50%
Nước	49%
Nước hoa	nếu cần

Nhựa Polyox trước tiên được phân tán trong ancol, sau đó hoà tan theo phương pháp số 4, trượt cao. Sản phẩm không có tính chất đẩy nước nhưng phù hợp với tất cả phẩm chất mong muốn của một mỹ phẩm bảo. Nếu một lượng nhỏ silicol được thêm vào thì có thể đạt được khả năng đẩy nước tốt.

Băng nhựa được áp dụng bằng sol khí: một lượng nhỏ nhựa Polyox cùng với các chất tẩy nhờ sử dụng nước, metylen clorua hay cả hai, tạo ra một phương pháp áp dụng băng nhựa bảo vệ. Ứng dụng dựa trên các tính chất của nhựa Polyox như một chất mềm dẻo có độ mềm dẻo tuyệt vời và bám dính tốt vào da.

Trong bất kỳ công thức được phẩm nào kể trên, nếu cần sử dụng nhựa Polyox hàm lượng rắn cao hơn làm chất tạo màng, có thể thay thế loại WSR – 301 bằng loại WSR-205 ở nồng độ cao mà không mấy khó khăn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. F. E. Bailey and J. V. Koleske, Poly(Etylen Oxide), Academic Press, Inc., New York, 1976.
2. Americans Recycling Glass Containers at a Faster Rate Than Ever Before, Glass Packaging Institute (GPI), Washington, D.C., Apr. 17, 1995.
3. C. P. Ross, Glass Researcher, 3(2), 10-11 (1994).
4. Glass Containers: Current Industrial Reports, M32G(91)-13, U.S. Department of Commerce, Bureau of the Census, Washington, D.C., May 1992.
5. Solid Waste Management Policy, Glass Packaging Institute, Feb. 24, 1994.
6. L.L. Gaines and M. M. Mintz, Energy Implications of Glass-Container Recycling, Argonne National Laboratory, Argonne, Ill., Mar. 1994.
7. Thesaurus on Resource Recovery Terminology, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pa., 1981.
8. E. Babcock and co-workers, The Glass Industry: An Energy Perspective, Energetics, Inc., Columbia, Md., prepared for Pacific Northwest Laboratory, Richland, Wash., Sept. 1988.
9. Technical data, C. Busey, Allwaste Recycling, Inc., Houston, Tex., Apr. 1995.
10. Angel Leiva, Marcela Urzúa, Ligia Gargallo and Deodato Radić, Poly(etylen oxide)s hydrophobically modified. Adsorption and spreading at the air-water interface, Journal of Colloid and Interface Science, Volume 299, Issue 1, 1 July 2006, Pages 70-75.
11. K.Y. Mya, K.P. Pramoda and C.B. He, Crystallization behavior of star-shaped poly(etylen oxide) with cubic silsesquioxane (CSSQ) core, Polymer, Volume 47, Issue 14, 28 June 2006, Pages 5035-5043.
12. Yan Zhao, Ruoyuan Tao and Tatsuo Fujinami, Enhancement of

- ionic conductivity of PEO-LiTFSI electrolyte upon incorporation of plasticizing lithium borate, *Electrochimica Acta*, In Press, Corrected Proof, Available online 16 June 2006.
13. Jingyu Xi and Xiaozhen Tang, Investigations on the enhancement mechanism of inorganic filler on ionic conductivity of PEO-based composite polymer electrolyte: The case of molecular sieves, *Electrochimica Acta*, Volume 51, Issue 22, 5 June 2006, Pages 4765-4770.
14. Halina Kaczmarek and Aleksandra Szalla, Photochemical transformation in poly(acrylic acid)/poly(etylen oxide) complexes, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 180, Issues 1-2, 15 May 2006, Pages 46-53.
15. Dino Zanette, Arlindo C. Felipe, Bianca Schweitzer, Alexandre Dal Bó and Antonio Lopes, The absence of cooperative binding in mixtures of sodium cholate and poly(etylen oxide) as indicated by surface tension, steady-state fluorescence and electrical conductivity measurements, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 279, Issues 1-3, 15 May 2006, Pages 87-95.
16. P. Huang, Y. Guo, R.P. Quirk, J. Ruan, B. Lotz, E.L. Thomas, B.S. Hsiao, C.A. Avila-Orta, Igors Sics and Stephen Z.D. Cheng, Comparison of poly(etylen oxide) crystal orientations and crystallization behaviors in nano-confined cylinders constructed by a poly(etylen oxide)-*b*-polystyrene diblock copolymer and a blend of poly(etylen oxide)-*b*-polystyrene and polystyrene, *Polymer*, In Press, Corrected Proof, Available online 8 May 2006.
17. Chen-Lung Lin, Wan-Chun Chen, Shiao-Wei Kuo and Feng-Chih Chang, Sequence distribution affect the phase behavior and hydrogen bonding strength in blends of poly(vinylphenol-co-metyl methacrylate) with poly(etylen oxide), *Polymer*, Volume 47, Issue 10, 3 May 2006, Pages 3436-3447.
18. Katanchalee Mai-ngam, Comblike poly(etylen oxide)/hydrophobic C₆ branched chitosan surfactant polymers as anti-infection surface modifying agents, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Volume 49, Issue 2, 1 May 2006, Pages 117-125.
19. Sarvesh K. Agrawal, Naomi Sanabria-DeLong, Jeannine M. Coburn, Gregory N. Tew and Surita R. Bhatia, Novel drug

- release profiles from micellar solutions of PLA-PEO-PLA triblock copolymers, *Journal of Controlled Release*, Volume 112, Issue 1, 1 May 2006, Pages 64-71.
20. H. Lin, E.V. Wagner, J.S. Swinnea, B.D. Freeman, S.J. Pas, Anita J. Hill, S. Kalakkunnath and D.S. Kalika, Transport and structural characteristics of crosslinked poly(etylen oxide) rubbers, *Journal of Membrane Science*, Volume 276, Issues 1-2, 1 May 2006, Pages 145-161.

Chương 4

POLYVINYLANCOL

Polyvinyl ancol (PVA), được tổng hợp đầu tiên ở Đức năm 1925, được đưa ra thị trường ở Mỹ năm 1939 bởi công ty Du Pont. Sự kết hợp các thuộc tính chỉ có ở PVA khiến chúng trở thành một trong những loại nhựa tan trong nước đa dạng nhất sẵn có cho công nghiệp.

Về mặt hóa học PVP có thể được phân thành nhiều loại là rượu polyhydric với nhóm hydroxyl bậc hai trên các nguyên tử cacbon luân phiên. Vì điều này đúng với hầu hết vật liệu polyme, những thay đổi trong cấu trúc hay thành phần có thể ảnh hưởng sâu sắc tới đặc tính sử dụng, nhờ đó polyme thích hợp nhiều ứng dụng khác nhau.

Polyme này không thể tổng hợp trực tiếp từ monome vì vinyl ancol không bền và không thể phân lập. Vì vậy, nó được tạo ra từ quá trình thủy phân polyvinyl axetat. Cũng giống như dẫn xuất xenlulozơ được đặc trưng bởi DS và DP khác nhau, một loạt các hợp chất PVA có thành phần khác nhau có thể được tổng hợp nhờ thay đổi mức độ thủy phân (mức độ thể, DS) và khối lượng phân tử (độ trùng hợp, DP) của vật liệu polyvinyl axetat ban đầu.

Ngoài các ứng dụng trong cùng một lĩnh vực cạnh tranh như các polyme tan trong nước khác, PVA được sử dụng như một hóa chất trung gian với khối lượng đáng kể. Các dẫn xuất quan trọng nhất của PVA là polyvinyl butyral (được sử dụng như là vật liệu giữa các lớp thủy tinh bảo vệ) là một axetal được tạo ra từ phản ứng của butyraldehyt với PVA. Tương tự, polyvinyl formal được tạo ra từ phản ứng của formaldehyt với PVA, được dùng để bọc dây điện hoặc các lớp lót kim loại. Polyvinyl formal cũng có các ứng dụng như làm sợi giá rẻ.

4.1. Tính chất vật lý của PVA

Tất cả các PVA được ancol phân một phần và hoàn toàn đều có nhiều tính chất thông dụng, làm cho polyme có giá trị cho nhiều ngành

công nghiệp. Các tính chất quan trọng nhất là khả năng tan trong nước, dễ tạo màng, chịu dầu mỡ và dung môi, độ bền kéo cao, chất lượng kết dính tuyệt vời và khả năng hoạt động như một tác nhân phân tán- ổn định. Tóm tắt các tính chất của PVA (đặc trưng bởi loại Elvanol) được trình bày trong bảng 4.1.

Bảng 4.1. Tính chất của PVA

Dạng	Bột
Màu sắc	Trắng tới kem
Tỉ trọng riêng	1,27-1,31
Thể tích riêng, in ³ /lb	22,9-21,1
Chỉ số khúc xạ, nD ²⁵	1,49-1,53
Độ dẫn dài, màng đã dẻo hóa, %	Dưới 600
Độ bền kéo, khô, chưa dẻo hóa, psi	Dưới 22.000
Độ cứng, đã dẻo hóa, Shore	10-100
Nhiệt độ hàn gắn nhiệt, khô, chưa dẻo hóa, °C	165-210
Nhiệt độ đúc ép, đã dẻo hóa, °C	100-150
Độ bền nhiệt, trên 100°C trên 150°C trên 200°C	Làm thẫm màu chậm Làm thẫm màu nhanh Phân hủy
Độ bền bảo quản (một vài năm)	Không gây hỏng
Hệ số dẫn nở nhiệt, 0-45°C	$7 \times 10^{-5} - 12 \times 10^{-5}$
Nhiệt dung riêng, cal/g°C	0,4
Tính bất cháy	cháy với tốc độ của giấy
Ảnh hưởng của ánh sáng	Không ảnh hưởng
Ảnh hưởng của axit mạnh	Hòa tan hoặc phân hủy
Ảnh hưởng của kiềm mạnh	Chảy mềm hoặc hòa tan
Ảnh hưởng của axit yếu	Chảy mềm hoặc hòa tan
Ảnh hưởng của kiềm yếu	Chảy mềm hoặc hòa tan
Ảnh hưởng của dung môi hữu cơ	Không ảnh hưởng

4.1.1. Khả năng tan trong nước

Với hầu hết các polyme, khả năng tan trong nước cần phải thảo luận thêm. Tuy nhiên trong trường hợp PVA khả năng tan trong nước có thể thay đổi trong khoảng rộng và theo những ứng dụng đa dạng.

Ví dụ khả năng tan trong nước của màng và lớp phủ có thể thay đổi từ tan hoàn toàn trong vài giây tới gần như không tan trong thời gian kéo dài. Những khác biệt này phụ thuộc vào loại PVA sử dụng. Loại ancol phân hoàn toàn được coi là tan trong nước nóng và không tan trong nước lạnh; loại ancol phân một phần tan cả trong nước nóng và nước lạnh. Vì vậy trong các công thức keo dán mà khả năng chịu nước là yêu cầu quan trọng đầu tiên, PVA loại ancol phân hoàn toàn là có lợi nhất. Ngược lại, trong keo dán hoạt hóa ẩm, khả năng tan trở lại là quan trọng, PVA loại ancol phân một phần lại được sử dụng. Khả năng tan trong nước cũng là một hàm của khối lượng phân tử – khối lượng phân tử càng thấp thì polyme càng dễ tan.

Dung dịch nước của PVA chịu được lượng đáng kể các rượu đơn chức như metanol, etanol và isopropanol, tỉ lệ tăng khi phần trăm thủy phân của PVA giảm. Ví dụ, lượng izopropanol tối đa có thể đưa vào ở nhiệt độ phòng mà không làm kết tủa phần PVA, thay đổi từ khoảng 40% đối với Elvanol 72 – 60 tới khoảng 60% đối với Evanol 50 – 42.

Chỉ một vài loại hợp chất hữu cơ có thể là dung môi đối với các loại PVA thủy phân hoàn toàn. Ví dụ về các hợp chất này là các hợp chất chứa nhiều nhóm hydroxy như glyxerin, etylen glycol và một số loại glycol polyetylen thấp hơn; các amin như etanolamin, muối etanolamin và các amit như formamit, etanol formamit và etanol axetamit.

Hoạt động dung môi lên PVA dường như được hỗ trợ bởi các nhóm hydroxyl, amino và amit. Hầu hết các dung môi kể trên đều cần nhiệt để hòa tan thậm chí một lượng nhỏ PVA. Ví dụ PVA có thể được hòa tan trong glyxerin nếu gia nhiệt tới 120-150°C, nhưng hỗn hợp tạo gel khi làm nguội tới nhiệt độ phòng. Dietylentriamin và trietylentetramin thuộc số ít dung môi hữu cơ hòa tan PVA ở nhiệt độ phòng.

Chuẩn bị dung dịch PVA là một quá trình khá đơn giản. Kỹ thuật thường được sử dụng là phân tán bột PVA vào trong nước ở nhiệt độ phòng và khuấy đều. Dung dịch thu được sau đó được gia nhiệt tới 88°C hoặc cao hơn, cho tới khi thu được dung dịch, thường là trong 30-60 phút. Quá trình khuấy tiếp tục trong chu kỳ gia nhiệt. Nhiệt được đưa vào bằng cách bơm hơi nước trực tiếp vào bình hoặc bằng lớp vỏ hơi nước hoặc ống ruột gà. Nồng độ dung dịch tối đa có thể chuẩn bị bằng các thiết bị khuấy trộn thông thường thay đổi theo độ nhớt hay khối lượng phân tử của nhựa PVA. Dung dịch PVA độ nhớt cao có thể chuẩn bị dễ dàng ở 10-15% rắn so với 15-20% rắn đối với nhựa có độ nhớt trung bình và 20-30% rắn đối với PVA độ nhớt thấp.

Độ hòa tan của PVA trong nước phụ thuộc vào độ thủy phân và khối lượng phân tử. PVA thủy phân hoàn toàn chỉ hòa tan trong nước sôi, trong khi PVA thủy phân một phần (88%) hòa tan ở nhiệt độ phòng. PVA với mức độ thủy phân 80% chỉ hòa tan ở nước có nhiệt độ khoảng 10-40°C. Trên 40°C dung dịch trở nên mờ (vì vậy gọi là điểm mờ) và sau đó PVA kết tủa.

Có nhiều nhóm hydroxyl của PVA tạo thành liên kết hydro nội và ngoại phân tử, điều này ảnh hưởng nhiều đến tính hòa tan của nó trong nước. Các nhóm axetat còn lại trong phần PVA thủy phân làm yếu liên kết hydro này vì thế PVA thủy phân một phần rất dễ tan. Do không ưa nước nên nhóm axetat có nhiệt hòa tan âm. Khi tăng số nhóm axetat, độ hòa tan trong nước của PVA thủy phân một phần giảm. PVA với 30% nhóm axetat (50% khối lượng) chỉ hòa tan trong hỗn hợp nước ancol.

Xử lý nhiệt của PVA làm tăng độ tinh thể hóa và giảm độ hòa tan. Tất nhiên xử lý nhiệt ít ảnh hưởng tới mức độ thủy phân một phần của PVA. Chỉ có 2% số mol nhóm axetat tham gia vào quá trình tinh thể hóa trong khi gia nhiệt. Các ứng dụng quan trọng như trong kích thước sợi khi polyme cần phải được loại bỏ sau chu trình làm khô.

Dung dịch lỏng của PVA với độ thủy phân cao và khối lượng phân tử lớn làm tăng độ nhớt, và có thể là cả gel. Sự tăng độ nhớt này phụ thuộc vào nhiệt độ, và nhiệt độ thấp có thể làm tăng nhanh hơn. Tất nhiên còn có sự phụ thuộc vào nồng độ. PVA thủy phân hoàn toàn có độ nhớt bền. Các muối hữu cơ, ure, hoặc các ancol béo được thêm vào dung dịch PVA thủy phân hoàn toàn, đóng vai trò như chất ổn định độ nhớt.

Dung dịch PVA là dung dịch phi Newton, hiệu quả trượt tăng khi tăng khối lượng phân tử. Ảnh hưởng này nhỏ nhất với PVA thủy phân một phần.

Hầu hết các muối vô cơ, đặc biệt là sulfat và photphat đóng vai trò như chất tạo kết tủa khi thêm vào dung dịch PVA. Bảng 4.2 cho tạo nồng độ muối nhỏ nhất tạo thành dung dịch 5% của môi trường nhớt, PVA thủy phân hoàn toàn có thể kết tủa. Các muối kim loại ảnh hưởng rõ ràng tới PVA không hòa tan bằng cách tăng hoặc giảm liên kết hydro nội và ngoại phân tử giữa các nhóm hydroxyl. Điều này được xác nhận trong trường hợp muối đồng sulfat, là trường hợp mà phức giữa ion đồng và PVA được tạo thành. Người ta đã đưa ra từ rất sớm là PVA hình thành hợp chất với NaOH. Một số chất tẩy rửa đáng kể nhất là các ion âm, hình thành phức với PVA trong dung dịch, và cũng giống với đa điện phân. Axit boric và borat làm đặc do tạo phức.

Bảng 4.2. Nồng độ muối nhỏ nhất tạo thành dung dịch 5% PVA (Poval PVA 117) tới kết tủa (15)

Muối	Nồng độ muối tách nhỏ nhất		Ảnh hưởng của nồng độ muối tách, 1/N
	N	g/lit	
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1,7	66	1,00
Na_2SO_4	0,7	50	1,43
K_2SO_4	0,7	61	1,43
ZnSO_4	1,4	113	0,71
CuSO_4	1,4	112	0,71
FeSO_4	1,4	105	0,71
MgSO_4	1,0	60	1,00
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	1,0	57	1,00
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$	0,9	58	1,11
H_2SO_4			0
NH_4NO_3	6,1	490	0,16
NaNO_3	3,6	324	0,28
KNO_3	2,6	264	0,38
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	3,6	255	0,28
HNO_3			0
NH_4Cl			0
NaCl	3,1	210	0,32
KCl	2,6	194	0,38
MgCl_2			0
CaCl_2			0
HCl			0
Na_3PO_4	1,4	77	0,71
K_2CrO_4	1,4	136	0,71
Kali citrat	0,8	38	1,25
H_3BO_3	0,8	165	1,25

Sức căng bề mặt của dung dịch PVA lỏng khác nhau phụ thuộc vào nồng độ, nhiệt độ, và quan trọng là độ thủy phân và loại thủy phân.

Ví dụ đã thấy rằng cấu trúc nhóm axetyl dọc theo mạch polyme ảnh hưởng đến sức căng bề mặt của dung dịch polyme. Phân bố chặt chẽ theo quy luật của các nhóm axetyl trong polyme cho kết quả sức căng bề mặt dung dịch polyme cao hơn là các polyme khâu mạch khi có mặt nhóm axetyl.

Mối quan hệ của sức căng bề mặt và nồng độ với các PVA ở cùng một nồng độ, nhưng khác nhau về độ thủy phân ở 20°C. Tăng nhiệt độ lên đến 40°C làm giảm sức căng bề mặt xuống khoảng 5 dyne/cm. Dung dịch PVA khối lượng phân tử thấp có sức căng bề mặt nhỏ hơn khối lượng phân tử cao, ở các điều kiện như nhau. Sức căng bề mặt ở 25°C của dung dịch PVA thủy phân một phần giảm đến giá trị cân bằng là khoảng 50 MPa sau 3 h.

Sức căng bề mặt của dung dịch PVA cũng bị ảnh hưởng do độ tinh thể hóa. Điều này dẫn tới giả thiết các bọt khí nhỏ cả PVA tạo thành các phần nhỏ với độ tinh thể hóa khác nhau.

Tính khúc xạ của dung dịch PVA phụ thuộc nhiều vào nồng độ và nhiệt độ. Ở nồng độ PVA thấp giá trị của độ khúc xạ lại phụ thuộc vào độ trùng hợp. Khối lượng phân tử lớn phụ thuộc nồng độ của PVA thủy phân hoàn toàn ở 20°C. Phụ thuộc nồng độ của tỷ trọng riêng cho cùng một polyme. Tỷ trọng của dung dịch PVA thủy phân hoàn toàn có liên quan cả tới khối lượng phân tử và tới nồng độ.

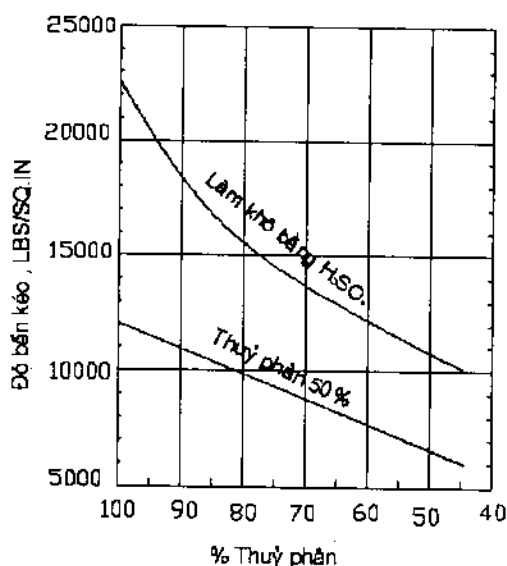
Dung dịch pha loãng. Mặc dù PVA là polyglycol, nước vẫn là dung môi cần thiết nhất và tốt nhất cho polyme này, do một lượng nhỏ axeton hoặc n-propanol hòa tan nước lớn. Một dung dịch nước phenol hoặc dimetyl sulfoxit cũng là dung môi tốt cho poly(vinyl ancol), như là diethylentriamin. Poly(vinyl ancol) trong các dung dịch loãng có xu hướng tạo thành khối kết tập mà có thể bị gãy ra khi thêm ure.

Đo nhiệt của PVA dạng dung dịch nước pha loãng thì thấy nhỏ hơn khi kết hợp tất cả các nhóm hydroxyl của polyme solvat hóa.

4.1.2. Tạo màng

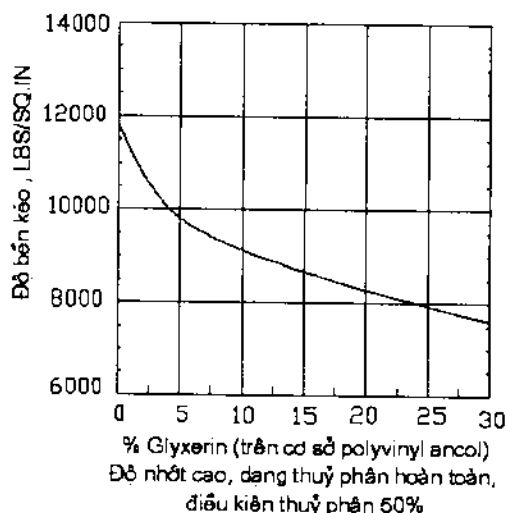
Vì PVA thường được hòa tan trong nước trước khi sử dụng nên khả năng tạo màng của chúng rất quan trọng trong hầu hết các ứng dụng. Màng và lớp phủ PVA không cần chu kỳ đóng rắn, sự tạo màng dễ dàng xảy ra bằng cách cho nước bay hơi khỏi dung dịch.

So với các loại nhựa, độ bền kéo của PVA cao và so với các vật liệu tan trong nước khác thì nó khá nổi bật. Độ bền kéo của PVA thay đổi theo một số yếu tố như phần trăm thủy phân (xem hình 4.1), độ trùng hợp, hàm lượng chất dẻo hóa và độ ẩm.

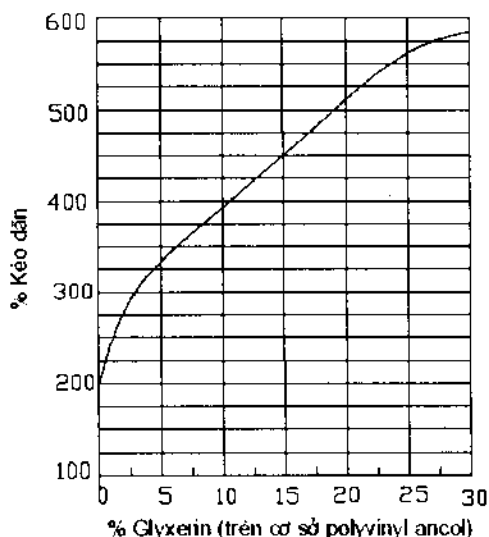


Hình 4.1. Mối quan hệ giữa độ bền kéo và % thủy phân đối với màng PVA không dẻo hóa

Khi các yếu tố khác không đổi, độ bền kéo tăng theo độ trùng hợp. Ví dụ, màng cán từ PVA không dẻo hóa có độ nhớt cao, trung bình và thấp và trong điều kiện ở độ ẩm tương đối 35% có độ bền kéo trung bình tương ứng là 18.000, 17.000 và 9000psi.



Hình 4.2. Mối liên quan giữa độ bền kéo và phần dẻo hóa của màng PVA



Hình 4.3. Mối liên quan giữa độ dãn dài và phần dẻo hóa của màng PVA (độ nhớt cao, dạng thủy phân hoàn toàn; ở điều kiện 50 phần RH)

Giá trị độ bền kéo giảm khi mức độ ancol phân giảm. Ví dụ, với độ ẩm tương đối 50%, màng cán từ PVA được ancol phân hoàn toàn, độ nhớt cao thì có độ bền kéo cao hơn khoảng 20% so với màng cán từ PVA độ nhớt cao chỉ được ancol phân 88%.

Bổ sung chất dẻo hóa như glycerin vào PVA làm giảm độ bền kéo của màng (xem hình 4.2), mặc dù việc bổ sung chất dẻo hóa làm tăng các đặc tính dãn dài của màng. Độ dãn dài thay đổi từ dưới 10% tới hơn 600% là kết quả trực tiếp của việc bổ sung chất dẻo hóa (xem hình 4.3).

4.1.3. Khả năng chịu dầu và dung môi

PVA không bị ảnh hưởng bởi dầu thực vật và động vật, mỡ và hydrocarbon dầu mỡ. Khả năng chịu dung môi tăng theo mức độ thủy phân. Không có sự khác nhau đáng kể trong khả năng chịu dung môi giữa các loại có độ nhớt thấp, trung bình và cao trong khoảng thủy phân cụ thể.

Các loại thủy phân một phần hầu hết không bị ảnh hưởng bởi các este, ete, xeton, hydrocarbon béo, thơm và các loại rượu cao hơn. Rượu đơn chức thấp hơn có thể hòa tan hoặc làm trương các loại thủy phân một phần nhưng ảnh hưởng của các dung môi này lên các loại thủy phân hoàn toàn thì không đáng kể.

4.1.4. Tính chất dính keo dán

Một trong các thuộc tính quan trọng hơn của PVA là keo dán của nó hay độ bền kết dính. Điều này có thể là do khả năng dễ tạo màng của nó và thu được độ bền kéo cao hơn. Như vậy, PVA là một trong những loại nhựa giá trị nhất để sản xuất keo dán và cùng với nhũ tương polyvinyl axetat tạo nên ngành công nghiệp keo dán nhựa tổng hợp.

Tương tự với các thuộc tính keo dán của PVA là các tính chất kết dính của nó. Trong các ứng dụng keo dán, PVA được sử dụng để liên kết hoặc cán mỏng hai bề mặt, trong các ứng dụng làm chất kết dính, nó được dùng để liên kết một số loại hạt, sợi hay các vật liệu khác.

4.1.5. Khả năng chống thấm khí

Một trong những thuộc tính đặc biệt nhất của PVA là khả năng chống thấm khí của nó. Như trình bày trong bảng 4.3 và 4.4, màng PVA hầu như không thấm tất cả các loại khí, trừ hơi ẩm và NH_3 . Các nghiên cứu đối với màng PVA thủy phân hoàn toàn, loại độ nhớt thấp ở 25°C , độ ẩm tương đối 0% không thể hiện sự truyền oxi và nitơ. Dưới các điều kiện tương tự, tốc độ truyền khí cacbonic chỉ là $0,02\text{g/m}^2$ trong 1 giờ. Độ chống thấm khí cao có giá trị đối với vật liệu thớ được bao gói như xà phòng và các lớp phủ bảo vệ.

Bảng 4.3. Tốc độ thấm khí của PVA

Khí	Độ thấm ($\text{g/m}^2/\text{giờ}$)		
	Màng A	Màng B	Màng C
Oxi	0	0	0
Cacbon dioxit	0,02	0	0
Nitơ	0	0	0
Hidro	0	0	0
Heli	0,02	0,02	0

Bảng 4.4. Khả năng thấm hơi ẩm của màng PVA (loại thủy phân hoàn toàn, độ nhớt trung bình)

	Độ dày (mm)	g/m ² /24 giờ	g/100in ² /24 giờ	g/100in ² /24 giờ/mm chiều dày
Mẫu 1	3	7,0	0,45	1,4
Mẫu 2	3	147	9,5	29

4.2. Tính chất hóa học

Giống như polyglycol PVA có phản ứng hóa học ở nhóm hydroxyl bậc 2.

4.2.1. Phản ứng este hóa

Axit boric hình thành este vòng (1) với PVA hòa tan trong metanol. Trong môi trường kiềm, hình thành este kết quả là dung dịch có độ nhớt cao hoặc gel không hòa tan (2). Nó có thể dẫn tới đa điện phân hoặc PVA liên kết ngang. Sự có mặt của nhóm borat kết quả tạo thành dẫn xuất PVA không tinh thể trong suốt. Thay thế axit boric bằng alkyl có thể hình thành PVA rất dễ dàng. Tương tự phức cũng hình thành khi PVA được xử lý với Titan lactat, titanyl sulfat, hoặc hợp chất của Vanadi.

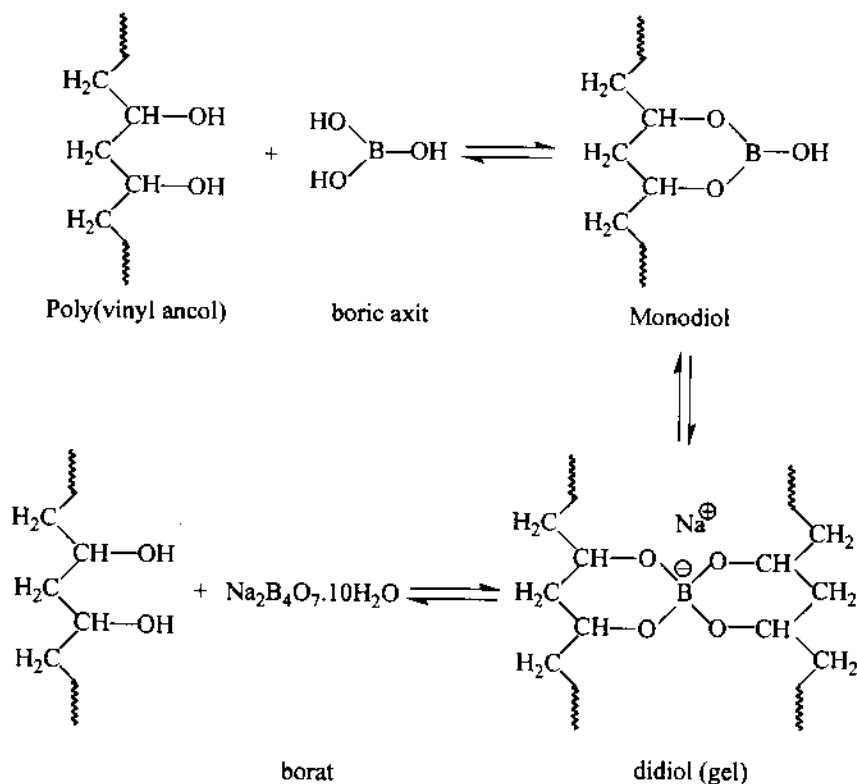
Polyvinyl nitrat được chuẩn bị và nghiên cứu cho các ứng dụng trong thuốc nổ và nhiên liệu tên lửa. PVA và sulfua trioxit phản ứng để tạo thành natri polyvinyl sulfate sau khi trung hòa.

Polyvinyl sulfat được chuẩn bị bằng phản ứng của PVA và một ankan sunfonyl clorua trong pyridin.

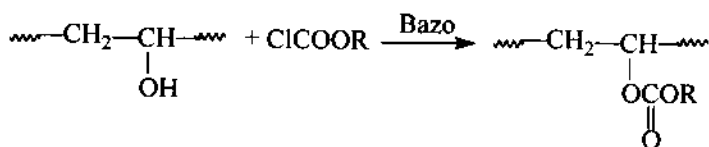
Polyvinyl photphat được tạo thành từ phản ứng của PVA với photpho pentaoxit, hoặc axit photphoric trong sự có mặt của ure. Polyvinyl asenat được tạo thành tương tự.

Một lượng lớn các este hữu cơ có thể được chuẩn bị từ PVA. Chỉ có một vài ví dụ được đưa ra ở đây.

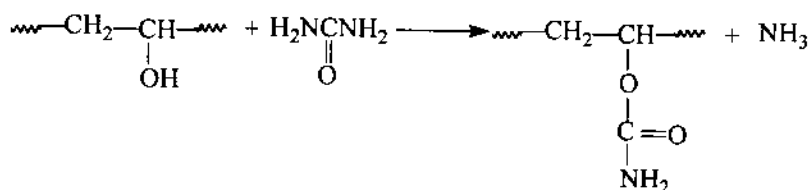
Thông thường axit anhydrit, axit HCl, và đôi khi là axit cacboxylic phản ứng với PVA để tạo ra este tương ứng. Dixeten cộng với PVA và hình thành este axetoaxetat. Polyvinylaxetoaxetat cũng được tạo thành bằng phản ứng chuyển hóa este giữa PVA và etyl axetoaxetat.



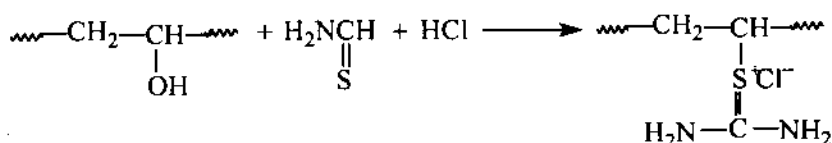
Polyvinyl xinamat được tạo thành bằng phản ứng Shotten – Baumann với xinamyl clorua. Phản ứng của este clofoamat với PVA dẫn đến polyvinyl cacbonat.



Polyme của dầu khô được tạo thành từ phản ứng của PVA và dầu lanh. Polyacrylic axit phản ứng với PVA để hình thành gel không hòa tan. Ure và PVA phản ứng để tạo thành cao phân tử cacbamat este.



Thioure và PVA phản ứng trong môi trường axit clohydric để tạo thành muối isothiuronium. Sau đó thủy phân nhanh chóng để cho polyvinyl mercaptan, mà sẽ liên kết ngang với polyme nếu để trong không khí.

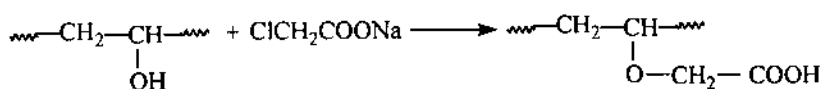


4.2.2. Phản ứng ete hóa

PVA có thể hình thành ete rất dễ dàng. Nó hình thành ete nội phân tử bằng cách loại nước. Thường trong phản ứng này xúc tác là axit hoặc kiềm mạnh, dẫn tới sản phẩm không hòa tan.

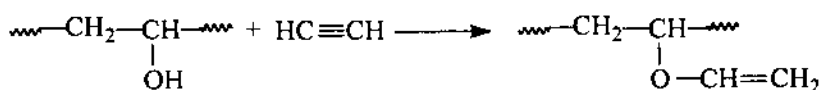
Ete quan trọng nhất trong thương mại được hình thành từ phản ứng của alkylen oxyt với PVA. Ví dụ như etylen oxyt cộng với PVA trong điều kiện ethoxyl thông thường. Sản phẩm hình thành có ứng dụng quan trọng khi hòa tan với nước lạnh. PVA tham gia phản ứng cộng Maicon với hợp chất có nối đôi linh động. Các monome có thể cộng dễ dàng với acrylonitril, acrolein, metyl vinyl xeton và acryl amit. Cyano etylat PVA là sản phẩm thương mại hay được sử dụng trong công nghiệp điện tử. Divinyl sunfo được sử dụng để liên kết ngang PVA.

PVA phản ứng với natri monocloaxetat để tạo thành ete glyconic axit.



Các alkyl và aryl clorua và bromit như triphenyl cacbinyl clorua, benzyl clorua và allyl bromit hình thành ete với PVA.

Một vinyl ete hay được sử dụng là sản của phản ứng PVA được tạo thành bằng phản ứng của axetylen và PVA.



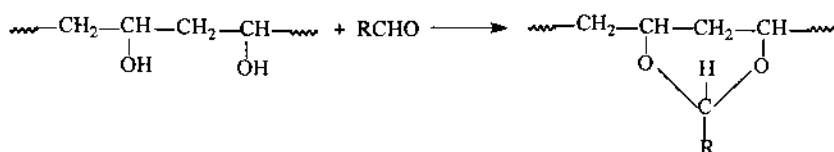
4.2.3. Phản ứng với aldehyt và xeton

Trong công nghiệp, sản phẩm phản ứng của PVA với aldehyt rất quan trọng. Polyvinyl butyral và polyvinyl formal là sản phẩm chủ

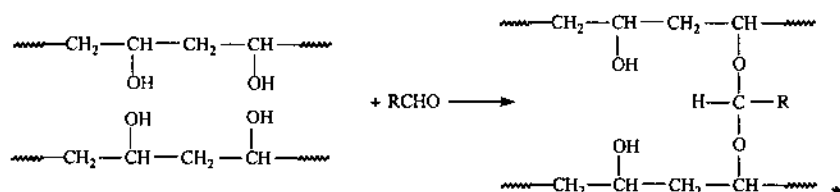
yếu, sản phẩm đầu sử dụng trong màng trong bảo vệ thủy tinh và chất tạo màng sơn, sản phẩm sau dùng trong sợi tổng hợp. Cũng có thể đưa thêm các nhóm chức khác vào trong phân tử PVA bằng phản ứng với aldehyt có nhóm chức đó.

Các phản ứng sau diễn ra giữa PVA và một aldehyt

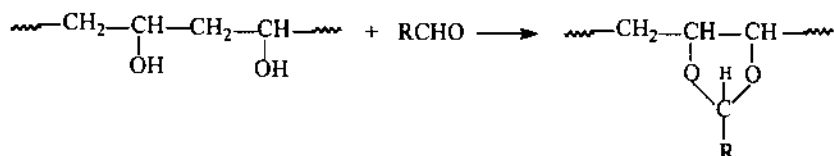
* *Axetal hóa nội phân tử của nhóm 1,3-glycol*



* *Axetal hóa nội phân tử*



Axetal hóa nội phân tử của nhóm 1,2-glycol

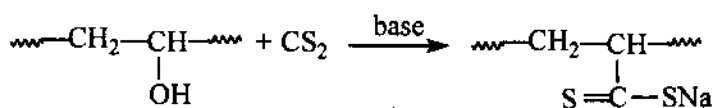


PVA có thể liên kết ngang bằng phản ứng với polyacrolein và với dialdehyt có khối lượng phân tử thấp như glutaraldehyt hoặc glyoxal.

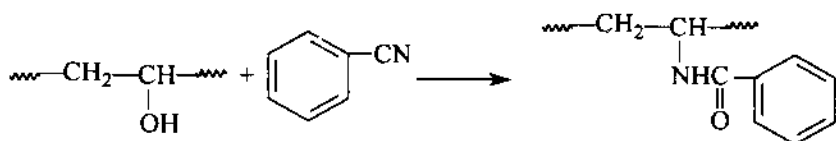
Phản ứng của xeton với PVA chậm hơn nhiều so với aldehyt. Tuy nhiên vận tốc phản ứng của xyclohexanon cũng bằng với vận tốc phản ứng của aldehyt.

4.2.4. Các phản ứng hỗn tạp

PVA được clo hóa để tạo thành copolyme của vinylclorua và PVA. Polyvinyl xanthat có thể chuẩn bị tương tự với xenlulo xanthat.

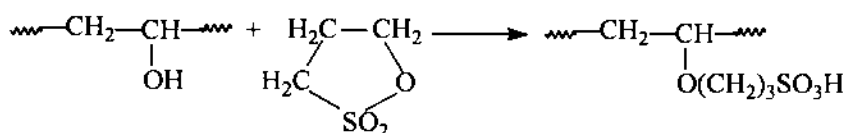


Polyvinyl alcol phản ứng với benzonitril để tạo thành polyvinyl amit thế.

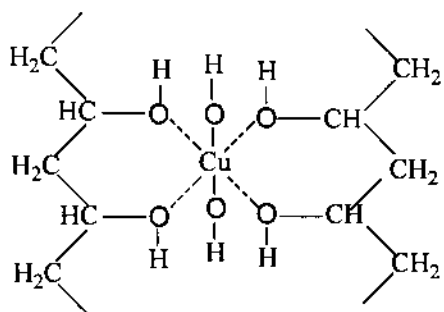


Phenyl isocyanat và PVA tạo thành phenyl urethan của PVA.

PVA hình thành liên kết ngang disunfit với S_2Cl_2 .



PVA hình thành phức với đồng trong môi trường trung tính hoặc bazơ yếu. Phức này không hòa tan ở pH đó nhưng có thể hòa tan trong amoniac.



PVA cũng hình thành hợp chất với NaOH. Iot phản ứng với PVA để cho phức có màu xanh đặc trưng giống như màu của phức giữa iot và amylozo. Khi có mặt axit boric có cấu trúc xoắn ốc tồn tại trong dung dịch. Iot cho phức màu đỏ với PVA thủy phân một phần. Tuy nhiên đã chứng minh được rằng phức hình thành với PVA thủy phân một phần là thủy phân trong môi trường kiềm. Không có phức màu đỏ nào hình thành khi sử dụng PVA axetal lại. Điều này được cho là chỉ có các nhóm axetyl khóa mới có thể hình thành phức với Iot và tách ra nhóm axetyl vì thế khi có mặt PVA axetal lại không hình thành phức. Cường độ màu xanh của phức PVA – iot có quan hệ với cấu trúc lập thể của PVA. Ví dụ như khi cộng thêm 2% công gô đơ (theo khối lượng của PVA) với 5% dung dịch PVA sẽ hình thành gel đỏ có nhiệt độ nóng chảy khoảng 40°C . Các phẩm nhuộm và hợp chất hữu cơ khác cũng hình thành phức nghịch đảo nhiệt độ gồm có: thuốc nhuộm azo, resorcinol, catechol và axit gallic.

4.2.5. Sự phân hủy

Khi PVA được gia nhiệt lên trên 250°C trong chân không, nước bị loại ra ở nhiệt độ trong khoảng 100 đến 250°C và bột có gì màu nâu hình thành. Phân tích nhiệt trọng lượng và các phương pháp phân tích nhiệt khác cho thấy vận tốc bay hơi nước cao nhất ở 160°C . Axetaldehyt, croton aldehyt, benzaldehyt và axetophenol có thể phân tách ra các sản phẩm. Ở nhiệt độ rất cao ($500-800^{\circ}\text{C}$) CO và hydro cacbon thơm cũng hình thành.

Khi PVA được gia nhiệt lên trên 250°C trong có mặt của oxy, có thể phân tách bằng quá trình tự cháy. Cũng quan sát được liên kết ngang hình thành trong trường hợp này.

PVA oxy hóa được nghiên cứu rất rộng amonium bicromat oxy hóa PVA khi có mặt tia cực tím. Phụ thuộc vào độ oxy hóa, liên kết ngang hoặc thoái hóa diễn ra. PVA được oxy hóa chọn lọc bằng axit periotic. Ion ceric cũng có thể oxy hóa PVA; trong quá trình này gốc tự do hình thành và có thể dẫn tới copolyme ghép. Trong điều kiện axit hydroperoxit oxy hóa thoái hóa PVA. Oxy hóa và thoái hóa của PVA do không khí (trong môi trường kiềm), t-butyl hypoclorit, uranyl axetat và axit cromic.

4.2.6. Sự tạo thành liên kết ngang

Liên kết ngang không hòa tan, tăng cường khả năng chịu nước và tính chất cơ học cho PVA. Như một quy luật, hợp chất hai chức phản ứng với nhóm hydroxyl tạo thành nó. Các hợp chất có thể coi như tác nhân liên kết ngang cho PVA gồm có: dimetylol ure, trimetylol melamin, glyoxal, glutaraldehyt, axit oxalic, diepoxit, polyacrolein, tinh bột dialdehyt, divinyl sunfon, diisocyanat, dihydroxyl diphenyl sunfon và các hợp chất cơ kim của Ti, Zn.

PVA không thể liên kết ngang bằng cách chiếu tia β . Tuy nhiên liên kết ngang của PVA có thể tạo thành bằng cách liên kết ngang bằng tia polyvinyl axetat ban đầu rồi sau đó mới thủy phân. sơn lót gồm có PVA làm nền không hòa tan do năng lượng trao đổi điện tích rất thấp. Sau khi cộng với các chất làm nhạy như hợp chất diazoni hoặc natri benzoat, PVA có thể liên kết ngang bằng tia cực tử ngoại.

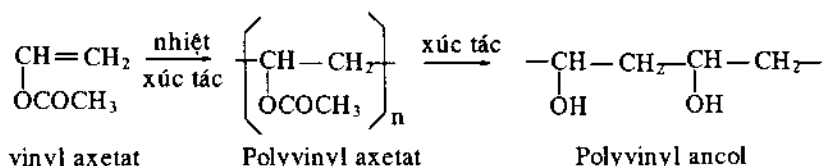
4.2.7. Ảnh hưởng của chiếu xạ

Ảnh hưởng của chiếu xạ lên PVA phụ thuộc vào điều kiện thực nghiệm cụ thể. Cắt mạch có thể quan sát thấy được dưới tác dụng của chiếu xạ với polyme rắn cả trong không khí lẫn trong chân không.

Xử lý nhiệt giúp cho tạo gel PVA. Màng PVA trương trong nước cho thấy một số liên kết ngang sau khi chiếu xạ bằng tia γ , ngược lại màng khô lại cho thấy sự thoái biến. Nếu PVA được chiếu xạ khi có mặt allyl metacrylat, xảy ra quá trình liên kết ngang cho sản phẩm không hòa tan.

4.3. Sản xuất và gia công

Khi sản xuất nhựa PVA phải sử dụng phương pháp nhiều bước vì monome vinyl ancol là một thực thể không tồn tại, bản thân nó tự sắp xếp lại thành axetaldehyd. Vì vậy, trước tiên cần phải tạo ra nhựa polyvinyl axetat từ monome vinyl axetat sau đó ancol phân polyvinyl axetat thành PVA. Các phản ứng này được minh họa như sau:



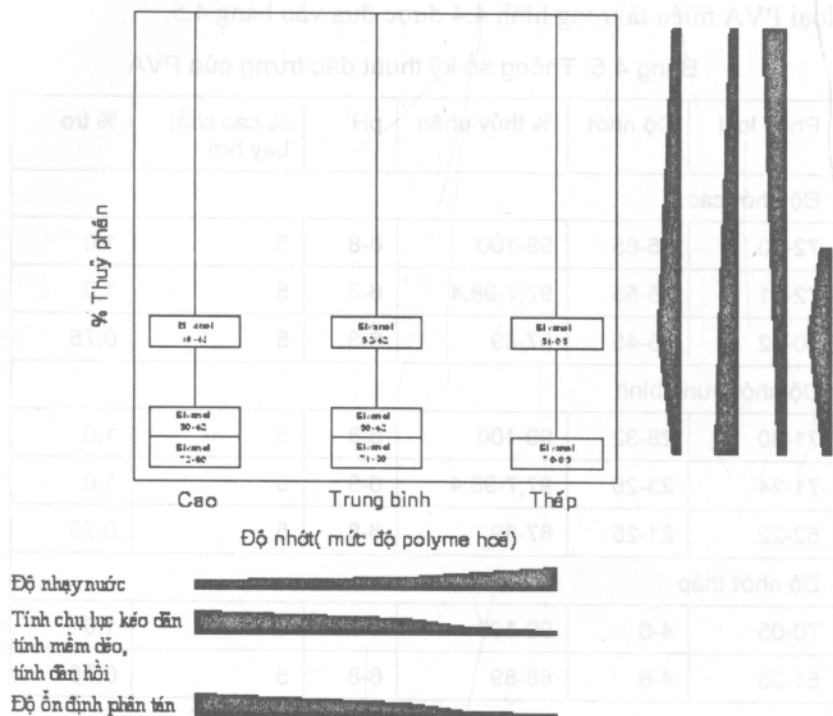
Trùng hợp nhựa vinylaxetat được tiến hành bằng các kỹ thuật truyền thống, dùng cả trùng hợp khối hoặc hạt. Nhựa polyvinyl axetat thu được sau đó được hòa tan trong dung môi, thường là metanol và được ancol hóa bằng cách sử dụng xúc tác kiềm hoặc axit. PVA không tan trong metanol và sản phẩm phụ metyl axetat được kết tủa và sau đó được lọc, rửa, sấy khô và đóng gói. PVA được đặc trưng bởi độ nhớt hoặc độ trùng hợp và phần trăm ancol phân hay mức độ xà phòng hóa.

Cả độ nhớt và quá trình ancol phân đều được kiểm soát trong quá trình chế tạo và rất quan trọng trong việc xác định các thuộc tính của sản phẩm và lợi ích ứng dụng. Khối lượng phân tử hay phương pháp đo độ nhớt polyme là một hàm trực tiếp của khối lượng phân tử của nhựa polyvinyl axetat trước khi đưa vào phản ứng ancol phân. Quá trình này thường được điều chỉnh bằng các chất "cắt mạch" khi trùng hợp polyvinyl axetat.

Nói chung, PVA thường sẵn có ở ba khoảng khối lượng phân tử. Để dễ dàng thảo luận về khối lượng phân tử hoặc độ trùng hợp, ba loại này được gọi là PVA độ nhớt cao, trung bình và thấp. Khối lượng phân tử trung bình của ba loại là: độ nhớt cao, 170.000-220.000; độ nhớt trung bình, 120.000-135.000 và thấp 30.000-35.000.

Khi khối lượng phân tử của PVA giảm, độ nhạy nước hay khả năng dễ tan trong nước tăng. Khi tăng khối lượng phân tử thì thu được độ bền kéo, độ bền xé, độ đàn hồi và độ mềm dẻo cao hơn.

Phần trăm ancol phân được điều chỉnh bằng cách cho phép phản ứng ancol phân diễn ra hoàn toàn hoặc dừng lại ở mức độ mong muốn. Về thương mại, các loại PVA ở hai mức ancol phân được xem là quan trọng. Đây là loại thủy phân một phần, đặc trưng cho các sản phẩm được ancol phân 87-89% và loại thủy phân hoàn toàn được ancol phân 99-100%.



Hình 4.4. Ảnh hưởng của mức độ thủy phân và độ nhớt tới tính chất của PVA

Những thay đổi trong phần trăm ancol phân cũng ảnh hưởng tới tính chất sản phẩm. Khi phần trăm ancol phân tăng, độ bền kéo, độ bền xé và độ giãn dài tăng. Độ nhạy bất thường với nước trong đó độ nhạy tối đa xuất hiện ở khoảng 88% ancol phân. Người ta mong muốn độ nhạy nước tiếp tục tăng khi quá trình ancol phân hoàn toàn. Tuy nhiên vì có nhiều nhóm hydroxyl hơn thay thế cho nhóm axetyl từ polyvinyl axetat, liên kết hydro bắt đầu và phân tử nước khó bao bọc mạch polyme hơn và ảnh hưởng tới độ tan. Vì vậy cần đến nhiệt để hòa tan PVA loại được ancol phân hoàn toàn. Sử dụng nhiệt cũng làm tăng độ tan của các loại được ancol phân một phần.

Nhờ kết hợp các giá trị ancol phân và độ nhớt khác nhau, có thể tạo ra nhiều loại PVA. Ví dụ, Du Pont sản xuất ra tám loại PVA có ứng dụng thương mại với khối lượng lớn. Các yêu cầu về sản phẩm quyết định sự lựa chọn loại được sử dụng trong bất kỳ ứng dụng cụ thể nào.

Ảnh hưởng của độ nhớt và mức độ ancol phân lên thuộc tính của PVA được tóm tắt bằng đồ thị trong hình 4.4. Chỉ tiêu kỹ thuật của các loại PVA miêu tả trong hình 4.4 được đưa vào bảng 4.5.

Bảng 4.5. Thông số kỹ thuật đặc trưng của PVA

Phân loại	Độ nhớt	% thủy phân	pH	% các chất bay hơi	% tro
Độ nhớt cao					
72-60	55-65	99-100	6-8	5	1,0
72-51	45-55	97,7-98,4	6-8	5	1,0
50-42	35-45	87-89	6-8	5	0,75
Độ nhớt trung bình					
71-30	28-32	99-100	6-8	5	1,0
71-24	23-28	97,7-98,4	6-8	5	1,0
52-22	21-25	87-89	6-8	5	0,75
Độ nhớt thấp					
70-05	4-6	99-100	6-8	5	1,0
51-05	4-6	88-89	6-8	5	0,75

4.4. Trộn hợp và biến tính PVA

Dung dịch PVA thường được biến tính khi sử dụng để thay đổi hay điều chỉnh các đặc trưng của sản phẩm cuối. Những biến tính điển hình bao gồm: thêm chất dẻo hóa, chất không tan, chất độn, chất khử bọt.

4.4.1. Chất dẻo hóa

Chất dẻo hóa hiệu quả nhất trong việc tạo ra độ mềm và tính mềm dẻo cho PVA là một số hợp chất hữu cơ tan trong nước có điểm sôi cao chứa các nhóm hydroxyl, amit hay amino. Các chất dẻo hóa kiểu este không tan trong nước thường được sử dụng với nhựa thì không tương hợp với PVA.

Hiện nay chất dẻo hóa được sử dụng rộng rãi nhất cho PVA là glycerin. Nó tương hợp theo nhiều tỷ lệ với cả loại thủy phân một phần và toàn phần, có độ bền tốt, không bị chiết bởi dung môi hữu cơ và hiệu ứng làm mềm cao.

Etylenglycol và một số polyetylenglycol thấp hơn cũng hoạt động như chất dẻo hóa PVA. Trietylenglycol đặc biệt nên sử dụng với loại thủy phân một phần khi tạo thành các thành phần rất mềm, đàn hồi.

Tetraetylen, hexaetylen và nonaetylen glycol cũng là những chất dẻo hóa có ích. Chúng có áp suất hơi thấp hơn trietylen glycol những tính tương hợp với PVA giảm khi khối lượng phân tử của glycol tăng. Nói chung, polyetylen glycol ít tương hợp hơn glycerin với PVA loại thủy phân hoàn toàn.

Etanol axetamit và etanol formamit cũng những là chất dẻo hóa hiệu quả cho PVA đặc biệt là loại thủy phân một phần. Formamit tương hợp theo nhiều tỷ lệ và có hiệu ứng làm mềm cao, nhưng hoạt động dẻo hóa chỉ tạm thời do áp suất hơi cao. Muối etanolamin như axetat và hydroclorua của trietanolamin có thể được sử dụng để dẻo hóa cả loại thủy phân một phần và hoàn toàn. Chờ trong điều kiện rất khô, natri và amoni thioxyanat cũng được sử dụng làm chất dẻo hóa. Do các chất dẻo hóa hút ẩm và do nước rất hiệu quả trong nước tạo ra độ mềm và đàn hồi của PVA, tính dẻo thay đổi tới một mức độ nhất định theo độ ẩm. Tính mềm dẻo giảm và độ cứng tăng ở nhiệt độ và độ ẩm thấp.

4.4.2. Chất độn

Thêm các vật liệu như tinh bột, dextrin, gelatin, casein và ure vào thành phần PVA để giảm giá thành là ưu điểm trong một số trường hợp.

Tính tương hợp với tinh bột thay đổi theo loại tinh bột và kiểu PVA. Nói chung, tính tương hợp tăng theo % thủy phân và độ nhớt của PVA. Một số loại tinh bột oxy hóa độ nhớt thấp rất thích hợp sử dụng với PVA để hồ giấy. Tinh bột cũng được sử dụng kết hợp với PVA để hồ phủ.

Chỉ một tỷ lệ nhỏ của hầu hết các loại dextrin là đủ tương hợp với PVA. Tính tương hợp dung dịch thuận lợi hơn khi tổng rắn thấp. Dextrin tương hợp nhất với PVA là loại tan trong nước lạnh 100% của dextrin vàng từ khoai tây. Loại dextrin này thường được trộn với mọi tỷ lệ, cung cấp tổng rắn nhỏ hơn 15%.

Hỗn hợp dung dịch bền của một số loại gelatin quang học và được phẩm với PVA có thể được tổng hợp nhưng hầu hết các loại gelatin và keo chất lượng thấp đều không tương hợp.

Khi được sử dụng như một chất độn, casein có thể được hòa tan trong một vật liệu kiềm như amoniac mà không kết tủa PVA. Dung dịch PVA cũng có thể được tổng hợp trong kiềm trước khi thêm vào dung dịch casein. Borax và natri cacbonat không được sử dụng để hòa tan casein do chỉ cần một lượng rất nhỏ các muối này sẽ gel hay kết tủa PVA.

Ngoài việc được sử dụng như một chất độn, ure có hiệu ứng dẻo hóa nhẹ đối với PVA. Nhựa ure formaldehyt và nhựa phenol formaldehyt tan trong nước có thể được sử dụng để giảm giá thành và tăng khả năng chịu nước của các hợp chất PVA. Thích hợp nhất là sử dụng 10-30% các nhựa này, trên cơ sở khối lượng PVA. Chất màu giá thành thấp như đất sét và chất làm trắng cũng là những chất độn hữu ích.

Người ta thường sử dụng một tác nhân hoạt động bề mặt để làm thuận lợi quá trình phân tán chất độn và cũng làm giảm độ nhớt. Tetranatri pyrophosphat với nồng độ 0,3% dựa trên khối lượng chất màu, thường được sử dụng cho mục đích này.

Các sản phẩm lỏng sunfit thái giá thành thấp có thể được sử dụng làm chất độn. Tuy nhiên, các vật liệu này làm tăng độ nhớt gây màu đáng kể cho dung dịch do chúng có tính chất màu cao.

4.4.3. Tác nhân làm tăng khả năng chịu nước

Vẫn có một số phương pháp thực tế để tăng khả năng chịu nước của PVA. Tuy nhiên, do sau khi xử lý, các sản phẩm có xu hướng mềm, trương và mất độ bền khi tiếp xúc với nước nên PVA thường không được sử dụng khi cần tính chống ẩm hay mức độ chịu nước cao.

Với khả năng chịu nước tối đa, PVA loại thủy phân hoàn toàn được lựa chọn. Các phương pháp làm tăng khả năng chịu nước của PVA là xử lý nhiệt và thêm các axit vô cơ, các axit hữu cơ lưỡng chức, các muối kim loại khác nhau, cơ titan, và các aldehyt hay dẫn xuất formaldehyt tan trong nước. Màng không tan của PVA có thể bị hòa tan trong dung dịch H_2O_2 3% nóng.

4.4.4. Tác nhân kết tủa và tạo gel

Một số hợp chất vô cơ và hữu cơ kết tủa PVA từ dung dịch nước hay gây ra sự tạo gel. Các tác nhân đó đôi khi có ích với những ứng dụng ưu tiên kiểm soát sự thấm của dung dịch PVA vào các bề mặt xốp.

Chỉ cần lượng nhỏ một số muối để kết tủa PVA từ dung dịch nước, trong khi đó các muối khác được hòa tan với tỷ lệ lớn. Các muối thuộc loại hòa tan này là kali iotua, natri nitrat, kẽm clorua, kali thioxyanat và canxi clorua. Các muối điển hình cho loại kết tủa là Na_2CO_3 , K_2SO_4 và Na_2SO_4 . Các muối này sẽ làm cho PVA kết tủa từ dung dịch nếu hàm lượng muối trong dung dịch vượt quá 4%.

Một trong những tác nhân tạo gel hiệu quả nhất đối với PVA là borax. Chỉ cần 0,1% borax, trên cơ sở khối lượng dung dịch, làm cho dung dịch 5% của PVA loại thủy phân hoàn toàn tạo gel. PVA loại thủy phân một phần hòa tan lượng borax lớn hơn.

NH_4OH và một số axit như gồm HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , HCOOH và H_3PO_4 được hòa tan với tỷ lệ lớn bởi dung dịch PVA. Phần trăm nhỏ hơn nhiều của NaOH và axit boric sẽ kết tủa dung dịch PVA.

Một số thuốc nhuộm và các hợp chất hữu cơ khác khi được thêm vào dung dịch PVA loại thủy phân hoàn toàn, sẽ tạo gel thuận nghịch nhiệt. Dung dịch chứa tác nhân tạo gel, là gel ở nhiệt độ phòng và chảy khi nóng, rất có ích trong một số quá trình nhúng và phủ để ngăn sự trôi. Công gô đơ là một trong những tác nhân tạo gel hiệu quả nhất cho PVA; 3% công gô đơ, trên cơ sở khối lượng khô của PVA, được thêm vào dung dịch 10% của PVA loại thủy phân hoàn toàn, tạo ra một hợp chất chảy và dễ dàng áp dụng ở nhiệt độ trên 50°C và là một gel cứng ở nhiệt độ phòng. Hầu hết tác nhân tạo gel đều không hiệu quả với PVA loại thủy phân một phần.

4.4.5. Tác nhân tạo màu và thuốc nhuộm

Cần cẩn thận khi lựa chọn chất màu và thuốc nhuộm do một số loại làm tạo gel hay làm đặc của dung dịch PVA. Điều này có thể là do sự có mặt một lượng lớn các muối tan hay hoạt động của bản thân tác nhân tạo màu. Chỉ phần trăm nhỏ các muối tan là có thể cho phép các chất màu và thuốc nhuộm được sử dụng với PVA.

4.4.6. Tác nhân làm ướt

Thực tế bất cứ tác nhân làm ướt nào cũng có thể được sử dụng với dung dịch PVA. Lượng cần thiết thay đổi theo điều kiện nhưng thường là 0,05-0,2% trên cơ sở khối lượng dung dịch.

4.4.7. Tác nhân khử bọt

Bọt của dung dịch PVA có thể giảm khi tăng nhiệt độ, giảm khuấy và thêm chất khử bọt. Ancol béo kỹ thuật Lorol 20, Bubble Breaker

259 và hợp chất silicon Antifoam A là những chất khử bọt đặc biệt thích hợp sử dụng với PVA. Nếu cần chất khử bọt, khoảng 0,1% trên cơ sở khối lượng dung dịch, được thêm vào khi chuẩn bị dung dịch. Nếu bọt xuất hiện sau, chất khử bọt bổ sung phải được thêm vào khi cần. Lanolubric 2 với nồng độ 1-2%, trên cơ sở khối lượng PVA khô, là một chất khử bọt vĩnh cửu.

4.5. Ứng dụng của PVA

Ứng dụng công nghiệp của PVA phụ thuộc một hoặc nhiều tính chất của nhựa đã thảo luận là keo dán, chất kết dính, phủ và hồ giấy, hồ vải sợi, nhũ hóa, phân tán, hóa chất trung gian và màng không chất mang.

4.5.1. Keo dán

Độ bền kéo cao và đặc tính keo dán của PVA khiến chúng có ứng dụng rộng rãi trong sản xuất keo dán với các thể loại đa dạng từ keo dán ướt cho giấy tới keo dán hoạt hóa ẩm.

PVA, dùng riêng hoặc kết hợp với chất độn, chất màu và chất chống tan được sử dụng rộng rãi làm keo dán ướt cho giấy. Kết hợp PVA với tinh bột hay sét đem lại hiệu quả đặc biệt và tiết kiệm. Một tỉ lệ nhỏ PVA làm tăng độ bền và khả năng chịu nước của keo dán tinh bột và dextrin. Khi cần khả năng chịu nước tối đa thì nên sử dụng PVA loại ancol phân hoàn toàn.

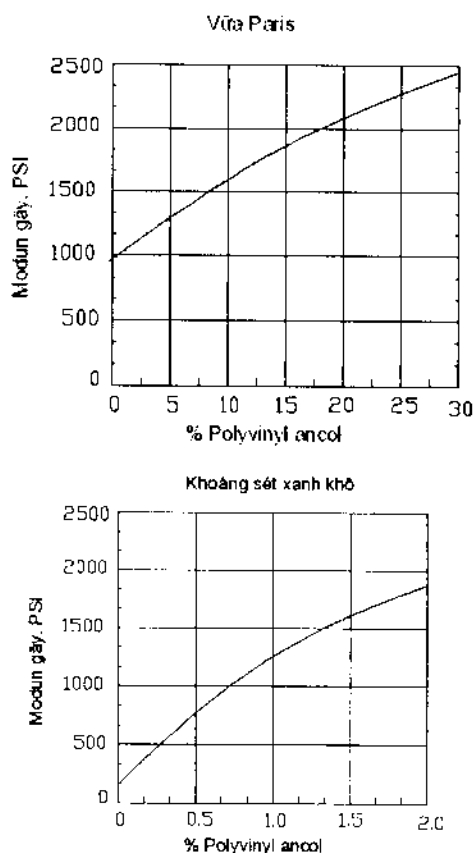
Loại keo dán như mô tả trong U.S Patent 2.413.570 và 2.487.488 của Công ty Du Pont có khả năng chịu nước vượt trội. Các loại keo dán này, đặc biệt là hỗn hợp của PVA và tinh bột độn với sét loại axit có ưu thế về khả năng gia công trên máy tốt hơn nhựa ure-formaldehyt. Ứng dụng của keo dán chịu nước trên cơ sở PVA là trong bìa giấy, giấy dán tường và túi giấy.

Các loại PVA thủy phân một phần thường được lựa chọn dùng cho keo dán hoạt hóa ẩm do chúng nhạy nước lạnh hơn loại thủy phân hoàn toàn. Khi PVA được sử dụng làm keo dán hoạt hóa ẩm, xu hướng quần lai sẽ giảm bớt và ít bị vón cục ở nhiệt độ cao.

4.5.2. Chất kết dính

PVA là chất kết dính hiệu quả cao đối với nhiều loại vật liệu khác nhau trong đó có sợi vải. Nó cũng được sử dụng để kết dính các hạt xúc tác, nút chai, vữa và sản phẩm phế thải. Với vai trò là chất kết

dính trong gốm, PVA tạo ra các tính chất ép đùn và độ bền màu cao vì vậy giảm nứt vỡ. Hiệu quả của việc bổ sung PVA thủy phân một phần, độ nhớt thấp vào sét và vữa Paris được chỉ ra trong hình 4.5.



Hình 4.5. Ảnh hưởng của việc thêm PVA (độ nhớt thấp, dạng thủy phân 1 phần) vào vữa và sét

PVA được sử dụng làm chất kết dính cho vải và ruy băng không dệt, thể hiện khả năng bám dính tuyệt vời với cả sợi bông và sợi tơ tằm. Trong hầu hết các ứng dụng ở đó PVA hoạt động như chất kết dính, có thể thu được các kết quả tuyệt vời nhờ sử dụng chỉ 3-5% PVA rắn.

4.5.3. Hồ và phủ giấy

PVA cung cấp cho các nhà sản xuất giấy một loại nhựa tan trong nước làm tăng độ bền, độ trong, chịu dầu mỡ, không thấm khí và nhờ

đó nâng cao chất lượng in của các sản phẩm giấy. Thiết bị phủ và hồ truyền thống có thể được sử dụng để áp dụng dung dịch nước vào giấy.

Đối với hầu hết các ứng dụng hồ giấy, PVA loại thủy phân hoàn toàn được sử dụng để thu được khả năng chịu nước và độ bền tối đa. Các loại này ít có xu hướng dính vào trục cán và lô sấy hơn so với loại thủy phân một phần. Dung dịch PVA có thể được áp dụng thuận tiện vào giấy ở máy cán trục hoặc cán ép.

Khi hồ ở máy cán trục, dung dịch PVA được lấy từ hộp nước trên các trục không gia nhiệt và phải bổ sung sáp paraffin để chống dính trục. Nếu cần phải sử dụng sáp paraffin thì nên sử dụng 25-50% (trên cơ sở khối lượng khô của nhựa) như tương như dung dịch hồ 215°C Alwax hay như tương sáp phân tán nước 600 Paracol.

Nồng độ dung dịch thay đổi theo độ hấp thụ của giấy và độ nhớt của PVA. Dung dịch 3% của nhựa có độ nhớt cao thường được áp dụng ở trục cán cho dù dung dịch nồng độ cao hơn của loại có độ nhớt thấp hơn cũng có thể được sử dụng mà không gặp khó khăn gì.

Giấy chịu dầu mỡ có thể được tạo ra bằng cách hồ bề mặt bằng PVA. Nếu cần khả năng bền dầu mỡ tuyệt đối thì một lớp phủ liên tục có thể được áp dụng. Diện tích in trên giấy được hồ bằng PVA cho độ bóng cao hơn là do giảm khả năng thấm của mực in cũng như độ phẳng mịn hơn do mực phân tán đều hơn. Đôi khi nó được ứng dụng trong hộp giấy thông thường.

Đáng ngạc nhiên là chỉ cần một lượng nhỏ PVA là có thể tăng độ bền và độ mềm dẻo của liên kết, kẻ ngang, chỉ số, bản in phôi và nhiều loại giấy chất lượng cao khác. Ví dụ dung dịch PVA 2,5%, độ nhớt cao loại thủy phân hoàn toàn được áp dụng bằng phương pháp hồ ép cho nguyên liệu giấy vụn 24 pound, 100%, tăng độ bền cháy Munllen 52% và giá trị thử nghiệm gấp Schopper tăng 78% theo hướng máy và 126% theo hướng chéo.

Giấy Glassine được hồ bằng PVA cải thiện độ bền, độ trong, độ bóng, khả năng chịu dầu và độ bền kích thước. Nó ít bị ảnh hưởng bởi độ ẩm và lão hóa vì PVA hút ẩm ít hơn một số tác nhân làm trong và không bay hơi.

Nếu PVA được áp dụng thích hợp lên bề mặt giấy để tạo ra một màng liên tục không bị lỗ hoặc vỡ thì giấy chịu dầu tuyệt đối và có khả năng thấm oxy và khí cao. Các loại giấy đó rất có ích để sản xuất bao chứa dầu, mỡ và hóa chất. Do PVA không bám dính tốt với nhiều vật liệu như asphan và nhựa, nó có thể được sử dụng để phủ lên giấy dùng để bao gói các vật liệu này.

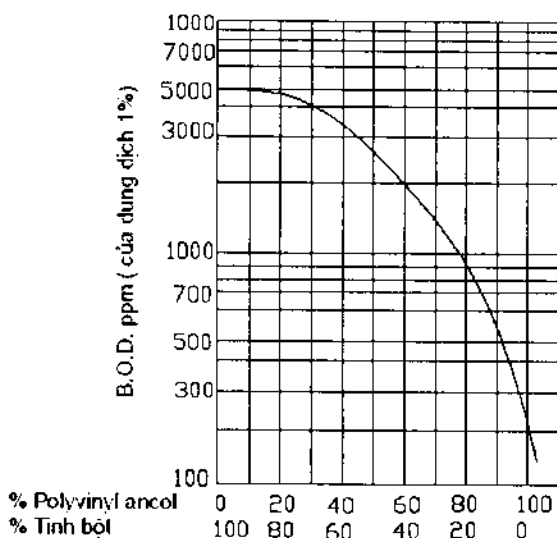
PVA đặc biệt thích hợp như một chất kết dính trong các lớp phủ được nhuộm màu cho giấy. Tỷ lệ chất kết dính so với chất màu thường thấp và phân tán nước chảy lặn tạo lớp phủ cứng hơn, trắng hơn với chất lượng in được cải thiện. Các kết quả tốt cũng thu được với khoảng 2-4 phần PVA trong một phần đất sét.

Loại độ nhớt trung bình và độ nhớt cao thường được sử dụng làm chất kết dính cho lớp phủ nhuộm màu. Khi đòi hỏi hạn chế về kinh tế, kết hợp tinh bột và PVA có thể đáp ứng được yêu cầu. Với những thử nghiệm ban đầu, một phần PVA với chín phần tinh bột oxi hóa độ nhớt thấp nên sử dụng. Thậm chí với tỷ lệ nhỏ hơn, PVA trộn với tinh bột cũng cải thiện đáng kể so với chỉ có tinh bột. Khả năng chịu nước của lớp phủ nhuộm màu trong chỉ có PVA hay kết hợp với tinh bột được sử dụng làm chất kết dính có thể tăng nhờ sử dụng các chất không tan như dimethylolure hay trimetylol melamin.

Lớp phủ nhuộm màu chứa PVA có thể áp dụng với các kiểu thiết bị phủ khác nhau cho các ứng dụng chung.

4.5.4. Hồ sợi và hoàn thiện

Độ bền kéo cao, độ mềm dẻo, độ bền mài mòn tốt, và độ bám dính cùng với độ tan trong nước chứng tỏ tính có ích của PVA như một tác nhân hồ sợi. Quá trình hồ có thể được áp dụng bằng các phương pháp hồ sợi thông thường, cuộn chỉ đối với sợi dọc và sợi đan.



Hình 4.6. Giá trị BOD₅ của PVA

Các kết quả tốt cũng thu được với tất cả các loại sợi nhỏ và sợi xe bao gồm cả sợi tổng hợp từ cứng đến hồ. Dễ tan trong nước, PVA có thể dễ dàng loại bỏ khỏi các đồ vật màu xám. Trong một số trường hợp nó có thể được loại bỏ trong bể nhuộm mà không khử hồ.

Một trong những ưu điểm quan trọng nhất của việc sử dụng PVA như một hồ phủ là như cầu oxi sinh hóa thấp (BOD). Các kết quả kiểm tra trong hình 4.6 cho thấy rằng PVA có BOD₅ chỉ là 200ppm so với BOD₅ của tinh bột là 5000.

PVA cũng được sử dụng rộng rãi như một chất hoàn thiện vải, đặc biệt khi kết hợp với nhựa nhiệt rắn.

4.5.5. Tác nhân tạo nhũ

Một tính chất quan trọng của PVA là khả năng hoạt động như một tác nhân tạo nhũ không ion. Như thế, nó có một số ưu điểm so với nhiều chất tạo nhũ khác. Nó hoạt động chủ yếu như một keo bảo vệ và dung hòa dần nồng độ các chất điện ly, đặc biệt là axit. Hơn nữa, nó tạo thành hỗn hợp chất nhũ hóa hỗ trợ với một số tác nhân hoạt động bề mặt. Hoạt động tạo nhũ tăng cường và sự kết hợp đó cũng thường ít làm đặc hơn.

PVA có thể sử dụng để tạo nhũ hay phân tán một số lượng lớn các vật liệu như dầu thực vật, dầu khoáng, dung môi, chất dẻo hóa, sáp và nhựa. Cho dù nó hoạt động vừa như tác nhân hoạt động bề mặt vừa như keo bảo vệ và là tác nhân tạo nhũ tốt khi sử dụng riêng thì các kết quả đôi khi cũng được cải thiện nhờ thêm một lượng nhỏ sản phẩm như tác nhân hoạt động bề mặt khô dạng bột Duponol. ME, đặc biệt hiệu quả trong việc làm giảm sức căng bề mặt. Nhũ tương bền có thể được tạo ra từ PVA trong cả môi trường axit và kiềm. Trong một số ứng dụng nó được dùng như một chất kết dính và chất làm đặc cũng như tác nhân tạo nhũ.

Nói chung, loại PVA thủy phân một phần là tác nhân tạo nhũ hiệu quả hơn so với loại thủy phân hoàn toàn, loại độ nhớt cao hiệu quả hơn loại độ nhớt thấp.

Thường thì 2-5% PVA, trên tổng khối lượng nhũ tương, có thể được sử dụng cho nhũ tương kiểu dầu trong nước chứa 30-50% pha phân tán. Với những thử nghiệm ban đầu, chỉ 3% PVA hay 2,5% PVA và 0,5% tác nhân hoạt động bề mặt là đủ.

4.5.6. Màng PVA

Nhiều ứng dụng trong sản xuất bao gói gồm túi và ống giấy chứa dầu, mỡ, sơn và hóa chất nên sử dụng màng PVA. Bao gói một lượng

đơn vị các vật liệu như xà phòng, chất tẩy trắng khô, hồ lơ, thuốc trừ sâu và chất khử trùng trong các túi chứa nhựa tan trong nước tạo thuận lợi cho việc ứng dụng chúng.

Lượng cân trước có thể thêm vào nước mà không làm vỡ bao gói hay loại bỏ giấy gói, nhờ đó tiết kiệm thời gian và giảm vật liệu mất mát. Các túi hàn gắn làm từ màng này có thể được sử dụng để bao gói chân không hay khí các vật liệu cần tránh oxi để bảo quản các tính chất của nó.

Màng PVA đã được sử dụng để làm các liều oxi, trong đúc chân không hay đúc túi, như một lớp phủ cho kim loại đánh bóng cần bảo vệ tránh khí như oxi và hydro sunfua; Khi được định hướng bằng cách kéo căng, màng phản cực ánh sáng. Tính chất ưu việt này là ưu điểm khi sản xuất kính mắt, đèn bàn, và một số kỹ thuật chụp ảnh. Do mức độ bám dính thấp với một số vật liệu nhựa khác, màng PVA ngăn chặn sự bám nắm mốc.

Khi cần độ bền màng và khả năng chịu đựng môi tối đa, loại thủy phân hoàn toàn có độ nhớt cao hay trung bình nên được sử dụng. Với màng tan trong nước lạnh, nên sử dụng loại thủy phân một phần.

4.5.7. Gốm

Một số ứng dụng trong gốm đã sử dụng PVA. Một trong những ứng dụng đó là sản xuất bộ đồ ăn. Chỉ 0,1% PVA, trên cơ sở khối lượng khô của đất sét, khi thêm vào nước áo đổ khuôn có thể cải thiện các đặc tính làm việc.

Một ứng dụng khác của gốm là chất kết dính tạm thời. Ví dụ 2-3% PVA trên cơ sở khối lượng khô của gốm cho kết quả tốt trong sản xuất các ống Steatite. Độ tan trong nước đảm bảo sự phân bố đồng nhất của chất kết dính. Sử dụng PVA làm chất kết dính cần ít áp lực hơn để đun Steatite và tạo thành ống có thành nhẵn hơn. Độ bền siêu cao từ chất kết dính làm giảm sự mất mát do gia công và vận hành máy móc.

Các công bố chỉ ra rằng một lượng nhỏ PVA được thêm vào Steatite tạo ra các hạt mềm để gia công trong các máy tự động để đúc khô và thường cho các đặc tính đúc tốt. PVA cũng cho các kết quả tốt khi làm chất kết dính cho thành phần men bóng. Trong ứng dụng này, 1% PVA (trên cơ sở khối lượng khô của thành phần men bóng) là đủ.

4.5.8. Các sản phẩm đúc

PVA được dẻo hóa có thể được đúc thành các chi tiết dạng cao su có độ cứng từ 10-100. Độ bền cao, độ mềm dẻo và chịu dầu mỡ, dung

môi hữu cơ, không thấm khí, độ bền lão hóa tốt đặc trưng cho các chi tiết này. Chúng không thích hợp cho những ứng dụng đòi hỏi mức độ chịu nước cao. PVA sẵn có ở dạng ống, que, tấm và các chi tiết đúc khác nhau.

4.5.9. Lớp phủ bảo vệ

PVA được sử dụng như một lớp phủ bảo vệ tạm thời chống xước cho các kim loại có độ bóng cao và các vật liệu nhựa trong quá trình sản xuất và vận chuyển. Có độ bám dính rất thấp với các vật liệu này và tan trong nước, lớp phủ có thể bóc hay rửa dễ dàng bằng nước mà không mất nhiều thời gian. PVA cũng có ích để bảo vệ kim loại khỏi những ảnh hưởng làm mờ của khí. Các lớp phủ trên cơ sở PVA được sử dụng để bảo vệ các dải vách tường màu trắng khỏi bị bẩn và tạo màng xỉ khi vận chuyển. Lớp phủ được loại bỏ nhờ bóc hay rửa.

4.5.10. Mỹ phẩm

Các tính chất tạo nhũ, kết dính, tạo màng và làm đặc của PVA đều được ứng dụng trong sản xuất mỹ phẩm. Nhũ tương có độ bền cao của chất béo và dầu tự nhiên có thể được tổng hợp từ PVA loại thủy phân một phần. Kem lạnh, kem làm sạch, mặt nạ dưỡng da trên cơ sở PVA đã được chế tạo. Cục Thuốc và Thực phẩm Mỹ khuyến cáo rằng đối với mỹ phẩm bôi ngoài, không nên sử dụng PVA với nồng độ trên 7,5%.

4.5.11. Các màn giấy nền

PVA được áp dụng từ dung dịch nước chứa muối dicromat như amoni dicromat sẽ không tan trong nước khi tiếp xúc với ánh sáng từ ngoài. Tính chất này được sử dụng trong việc tổng hợp các màn giấy nền và bản in quang học.

Màn giấy nền được tổng hợp từ PVA được sử dụng rộng rãi để trang trí các sản phẩm gốm. Như một lớp phủ nhạy sáng cho màn giấy nền, PVA có một số ưu điểm như tính đồng nhất, dễ áp dụng, độ bền kích thước tốt và thời gian sử dụng lâu.

4.5.12. Hóa chất trung gian

Một trong những ứng dụng tiêu thụ nhiều PVA nhất là hóa chất trung gian. Polyvinylbutyrat, một lớp phân cách cho thủy tinh an toàn, thường là một axetal thu được khi cho PVA phản ứng với aldehyt. Các công trình được công bố đã đưa ra nhiều ví dụ về các sản phẩm phản ứng khác nhau của PVA cho nhiều tính chất thú vị.

Phản ứng của PVA với acrylonitrin thu được một sản phẩm dạng gồm được ứng dụng làm keo dán nhạy áp. Việc sử dụng PVA như một polyol để sản xuất các este của axit béo có tính chất khô nhanh, tính chất mài mòn bất thường đã được thực hiện từ năm 1952.

Một ứng dụng khác sử dụng khả năng phản ứng hóa học của PVA là sản xuất sợi vải. Trong quá trình này, sợi PVA được làm không tan bằng cách cho phản ứng với formaldehyt và định hướng sau khi xe. Vải từ loại sợi này có thể giặt và có khả năng hấp thụ giống như bông.

4.5.13. Tỏi thép

Dung dịch loãng của PVA loại thủy phân một phần có độ nhớt cao cho tốc độ làm mát trung bình giữa dầu và nước. Khi được trộn tới nồng độ 0,05-0,3% khối lượng, dung dịch tỏi PVA loại bỏ sự nứt gãy diễn ra do nước và cũng thu được đáp ứng làm cứng hiệu quả còn thiếu khi sử dụng dầu. Cả quá trình tỏi phun và tỏi trong bể đều thỏa mãn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. R. K. Tubbs, H. K. Inskip, and P. M. Subramanian, in C. A. Finch, ed., *Properties and Applications of Polyvinyl Alcohol*, SCI Monograph No. 30, Society of Chemical Industry, London, 1968, p. 88.
2. K. Noro, in C. A. Finch, ed., *Polyvinyl: Properties and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, U.K., 1973, Chapt. 3 and 4.
3. J. G. Pritchard, *Poly(Vinyl Alcohol): Basic Properties and Uses*, Polymer Monographs, Vol. 4, Gordon & Breach, New York, 1970.
4. C. A. Finch, ed., *Polyvinyl Alcohol: Properties and Application*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, U.K., 1973, Chapt. 9.
5. Noriko Ishizuka, Yuichi Hashimoto, Yasutaka Matsuo and Kuniharu Ijiro, Highly expansive DNA hydrogel films prepared with photocrosslinkable poly(vinyl alcohol), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volumes 284-285, 15 August 2006, Pages 440-44.
6. A. Biswas, J.L. Willet, S.H. Gordon, V.L. Finkenstadt and H.N. Cheng, Complexation and blending of starch, poly(acrylic acid), and poly(*N*-vinyl pyrrolidone), *Carbohydrate Polymers*, In Press, Corrected Proof, Available online 30 March 2006.
7. Noriko Ishizuka, Yuichi Hashimoto, Yasutaka Matsuo and Kuniharu Ijiro, Highly expansive DNA hydrogel films prepared with photocrosslinkable poly(vinyl alcohol), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volumes 284-285, 15 August 2006, Pages 440-443.
8. Shu-Juan Zhang, Han-Qing Yu and Hui-Min Feng, PVA-based activated carbon fibers with lotus root-like axially porous structure, *Carbon*, Volume 44, Issue 10, August 2006, Pages 2059-2068.
9. J.A. Giroto, R. Guardani, A.C.S.C. Teixeira and C.A.O. Nascimento, Study on the photo-Fenton degradation of

- polyvinyl alcohol in aqueous solution, *Chemical Engineering and Processing*, Volume 45, Issue 7, July 2006, Pages 523-532.
10. A. Svang-Ariyaskul, R.Y.M. Huang, P.L. Douglas, R. Pal, X. Feng, P. Chen and L. Liu, Blended chitosan and polyvinyl alcohol membranes for the pervaporation dehydration of isopropanol, *Journal of Membrane Science*, In Press, Corrected Proof, Available online 27 June 2006.
11. Y. Zhang, H. Li, H. Li, R. Li and C. Xiao, Preparation and characterization of modified polyvinyl alcohol ultrafiltration membranes, *Desalination*, Volume 192, Issues 1-3, 10 May 2006, Pages 214-223.
12. Wen-Bing Chu, Jia-Wei Yang, Yu-Chin Wang, Ta-Jo Liu, Carlos Tiu and Jian Guo, The effect of inorganic particles on slot die coating of poly(vinyl alcohol) solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 297, Issue 1, 1 May 2006, Pages 215-225.
13. Sarmishtha Majumdar and Basudam Adhikari, Polyvinyl alcohol: A taste sensing material, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 114, Issue 2, 26 April 2006, Pages 747-755.
14. M. Ahlmann, O. Walter, M. Frank and W. Habicht, Phosphino-functionalised acetals of polyvinyl alcohol as the matrix for the immobilisation of Rh-based pre-catalysts for interfacial catalysis, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Volume 249, Issues 1-2, 18 April 2006, Pages 80-92.

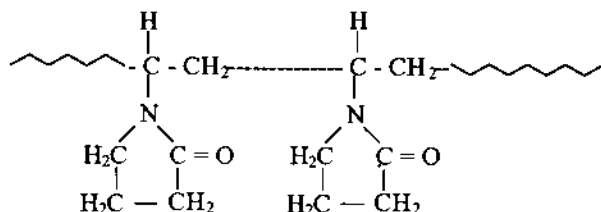
Chương 5

POLYVINYLPIRROLIDON

Polyvinylpyrrolidon (PVP) tương đối mới trong số các polyme tan trong nước thương mại được sản xuất ở Mỹ. PVP được tổng hợp nhờ sử dụng axetylen, formaldehyt, hydro và amoniac làm nguyên liệu thô. Được sản xuất đầu tiên ở Đức làm chất độn cho huyết thanh tổng hợp, PVP hiện nay được sản xuất thương mại ở Mỹ cho nhiều ứng dụng khác nhau. Trên thị trường xuất hiện bốn loại PVP với khối lượng phân tử trung bình trong khoảng: 10.000, 40.000, 160.000 và 360.000.

Là một polyme tan trong nước, các đặc tính nổi trội của PVP là: khoảng độ tan và độ tương hợp rộng, khả năng chấp nhận về sinh lý, chức năng keo bảo vệ, khả năng tạo màng và chất lượng keo dán. So với các loại polyme tan trong nước khác, khả năng tan của PVP trong dung môi hữu cơ đặc biệt ở chỗ nó tan trong các ancol thấp, glycol, nitroparafin, amin, metylen diclorua và axit hữu cơ. Khi tuyệt đối khan, khả năng tan này còn mở rộng thậm chí với xeton, este và hydrocacbon thơm. PVP tương hợp với các vật liệu khác nhau như natri alginat, CMC, xenlulozơ axetat, các copolyme vinyl clorua - vinyl axetat và polyacrylonitrin.

Về hoá học, PVP là homopolyme của N-vinylpyrrolidon:



5.1. Tính chất vật lý của PVP

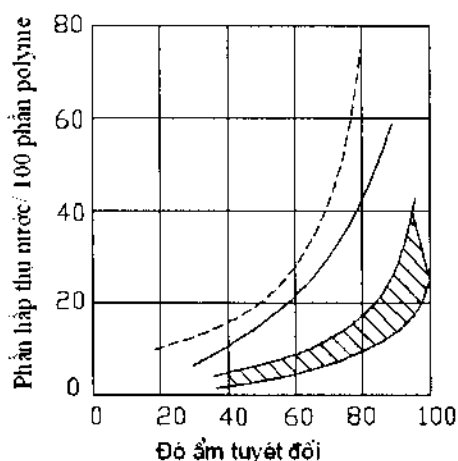
Tính đa dạng của PVP thương mại là do các tính chất vốn có sau: khoảng độ tan và tương hợp rộng, khả năng tạo phức và giải độc, tính chấp nhận lý học, hoạt tính keo bảo vệ, khả năng tạo màng và tính chất keo dán.

Polyme đồng thể của N-vinyl-2 pyrrolidon nhanh chóng hòa tan trong nước và trong nhiều dung môi hữu cơ. Có phát hiện thấy rằng khoảng 0,5 mol nước liên kết với một đơn vị monome của polyme giống với hydrat hoá của các loại protein. Polyvinylpyrrolidon hút ẩm, nồng độ nước cân bằng xấp xỉ bằng một phần ba độ ẩm tương đối.

Polyvinylpyrrolidon bột bền tương đối khi lưu giữ trong điều kiện cụ thể. PVP lỏng khi được bảo vệ khỏi nấm mốc bên trong một thời gian dài. Bảo vệ chống nấm có thể bởi axit benzoic, diclophen, hexaclophen, axit sorbic và các este của *p*-hydroxybenzoic cũng như sử dụng dòng khử trùng (áp suất 15 lb trong 15 phút)

5.1.1. Tính chất màng

PVP có thể cán từ nhiều dung môi khác nhau để tạo màng trong suốt, bóng và cứng khi độ ẩm thấp. Chúng cho độ bám dính tốt với nhiều loại bề mặt như thủy tinh, kim loại và nhựa. Màng PVP không biến tính thì hút ẩm. Mức độ hấp thụ nước là một hàm của độ ẩm tương đối (hình 5.1), CMC và polyvinyl ancol cũng được so sánh.



Hình 5.1. Độ ẩm tương đối của PVP

Màng khô có tỷ trọng (d_4^{25}) 1,25 và chỉ số khúc xạ (n_D^{25}) 1,53. Độ dính khi độ ẩm cao hơn có thể giảm thiểu nhờ bổ sung các chất biến tính tương hợp, không nhạy nước như 10% nhựa arylsulfonamit-formaldehyt.

5.1.2. Dung dịch nước

PVP hòa tan nhiều trong nước, hạn chế là thực nghiệm là độ nhớt của dung dịch sau cùng ở nồng độ cao. Không có sự thay đổi độ nhớt khi trong thang pH từ 1-10 mặc dù tăng nồng độ của nồng độ H^+ . Các hằng số trong phương trình Mark- Hawink liên hệ với khối lượng phân tử, độ nhớt trong nước và các dung môi khác được cho trong bảng 5.1.

Bảng 5.1. Mối liên quan giữa KLPT - độ nhớt thực, $[\eta] = KM^a$

Dung môi	Nhiệt độ, °C	K	a	Xác định bằng tán xạ ánh sáng
H ₂ O	25	$6,76 \times 10^{-2}$	0,55	Phân đoạn
H ₂ O	25	$5,65 \times 10^{-2}$	0,55	Không phân đoạn
CH ₃ OH	30	$2,32 \times 10^{-2}$	0,65	Phân đoạn
CCl ₄	25	$1,94 \times 10^{-2}$	0,64	Phân đoạn

PVP có thể khác nhau với các dung môi như metanol, nước hoặc butyrolactone để cho màng có màu trong, cứng và bóng. Hiện tượng này liên quan đến kích thước chuỗi, như polyvinylcaprolactam kết tủa ở 35°C trong khi đó polyvinylpiperidon kết tủa ở 64-65°C và polyvinylpyrrolidon không kết tủa ở trên 100°C. Người ta cũng thấy rằng độ hòa tan trong nước của polyvinyl caprolactam tăng theo khối lượng phân tử. Hiện tượng điểm mờ của polyme quan sát được phụ thuộc vào nồng độ trong khoảng từ 0,05-5% trong nước.

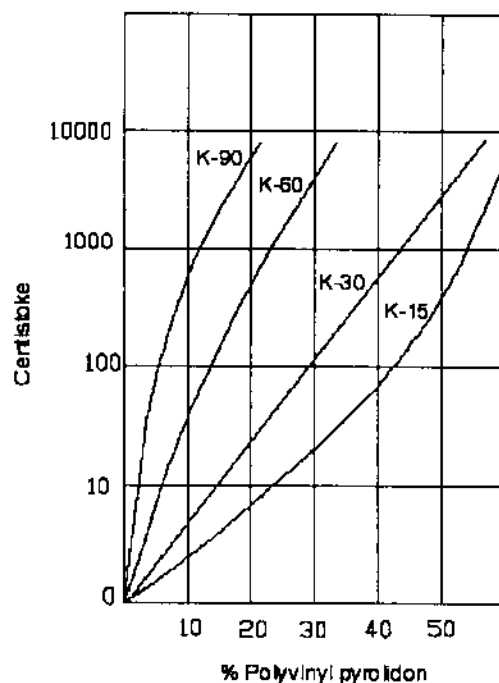
Polyvinylcaprolactam hòa tan tốt trong các hydrocacbon thơm, ancol, xeton, dioxan và clorinat thơm và hydrocacbon aliphatic.

Polyme N-vinyl amit mở vòng hòa tan trong nước và trong các dung môi hữu cơ như ancol và clo hydrocacbon. Màng cứng không màu tạo thành từ các dung dịch này.

Bột PVP dễ dàng hòa tan khi thêm lượng lớn vào nước và khuấy nhanh. Nhiệt sẽ tăng tốc quá trình hòa tan. Ảnh hưởng của nồng độ tới độ nhớt dung dịch của các loại PVP thương mại khác nhau được minh họa trên hình 5.2.

Độ nhớt thường không phụ thuộc pH trong khoảng từ 0-10. Trong HCl đặc, độ nhớt tăng, trong kiềm mạnh PVP kết tủa.

Dung dịch nước của PVP có khả năng hòa tan cao nhiều muối vô cơ (bảng 5.2). Giảm khối lượng phân tử làm tăng khả năng hòa tan muối.



Hình 5.2. Độ nhớt của dung dịch nước PVP

Bảng 5.2. Ảnh hưởng của các muối vô cơ tới dung dịch PVP ở 25°C

Muối		PVP K-30		PVP K-60	
		Bổ sung muối, %	Dạng dung dịch	Bổ sung muối, %	Dạng dung dịch
Nhôm sulfat	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	1000	Không đổi	1000	Không đổi
Nhôm clorua	NH_4Cl	1000	Không đổi	1000	Không đổi
Nhôm sulfat	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1000	Không đổi	1000	Không đổi
Bari clorua	$\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1000	Không đổi	1000	Không đổi
Canxi clorua	CaCl_2	1000	Không đổi	1000	Không đổi
Crom sulfat	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1000	Không đổi	1000	Không đổi
Đồng sulfat	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1000	Không đổi	1000	Không đổi
Sắt clorua	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1000	Không đổi	1000	Không đổi

Magie clorua	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	1000	Không đổi	1000	Không đổi
Thủy ngân axetat	$Hg(C_2H_3O_2)_2$	1000	Không đổi	1000	Không đổi
Niken nitrat	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	1000	Không đổi	1000	Không đổi
Chì axetat	$Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$	1000	Không đổi	1000	Không đổi
Kali clorua	KCl	1000	Không đổi	1000	Không đổi
Kali sulfat	K_2SO_4	1000	Không đổi	1000	Không đổi
Kali dicromat	$K_2Cr_2O_7$	1000	Không đổi	1000	Không đổi
Natri cacbonat	Na_2CO_3	185	Huyền phù keo	170	Huyền phù keo
Natriclorua	NaCl	1000	Không đổi	1000	Không đổi
Natri nitrat	$NaNO_3$	1000	Không đổi	1000	Không đổi
Natri photphat (gốc)	$NaH_2PO_4 \cdot H_2O$	1000	Không đổi	1000	Không đổi
Natri photphat (axit dibazo)	$Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$	370	Huyền phù keo	210	Huyền phù keo
Natri photphat (axit tribazo)	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	128	Huyền phù keo	90	Huyền phù keo
Natri pyrophotphat	$Na_4P_2O_7$	1000	Không đổi	1000	Không đổi
Natri metasilicat	$Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$	300	Huyền phù keo	170	Huyền phù keo
Natri sulfat	Na_2SO_4	1000	Không đổi	470	Huyền phù keo
Natri sulfit	$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$	1000	Không đổi	1000	Không đổi
Bạc nitrat	$AgNO_3$	1000	Không đổi	1000	Không đổi
Kẽm sulfat	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	1000	Không đổi	1000	Không đổi

Dung dịch PVP bền khi bảo quản lâu nếu được bảo vệ tránh sự phát triển của nấm mốc. Với mục đích này, các phụ gia như axit sorbic và clophenol rất hiệu quả với hàm lượng 0,1-0,2% so với PVP.

5.1.3. Độ tan

So với các polyme tan trong nước khác có trên thị trường, khoảng độ tan rộng của PVP trong các dung môi hữu cơ là không tốt. Tuy nhiên, phải phân biệt bột PVP thương mại chứa 5% ẩm và dạng khan.

Như chỉ ra trong bảng 5.3, vật liệu khan thậm chí có khoảng dung môi rộng hơn.

Bảng 5.3. Độ tan của PVP trong các dung môi hữu cơ

Các dung môi cho cả PVP thương mại (dưới 5% H₂O) và PVP khan

Axit: formic, axetic, propionic

Ancol: metanol, etanol, butanol, 2-ethylhexanol, phenol

Amit: dimetylformamit, N-metylpyrrolidon, 2-pyrrolidon

Amin: anilin, morpholin, piridin, etanolamin, butylamin

Các hợp chất polyhydroxy: etylenglycol, glyxerin, polyetyenglycol

Các hợp chất halogen: metylen diclorua, cloroform

Nitroparafin: nitrometan, nitroetan.

Các dung môi chỉ cho PVP khan

Các ete: tetrahydrofuran, dioxan

Este: etyl axetat, butyl axetat

Xeton: axeton, metyl etyl xeton, xyclohexanon

Các hợp chất halogen: tricloflometan, diclodiflometan

Không dung môi đối với PVP (khan hoặc thương mại)

Hydrocacbon béo: hexan, xyclohexan, dầu khoáng, dầu thông

Ete: dietyl ete.

5.1.4. Tính tương hợp

PVP tương hợp với nhiều loại nhựa và chất biến tính bao gồm cả hai loại ưa nước và kỵ nước. Bảng 5.4 liệt kê các ví dụ đại diện. Bảng 5.5 minh họa ảnh hưởng của các chất biến tính ưa nước và kỵ nước tới màng PVP.

Bảng 5.4. Tính tương hợp của PVP trong màng

	Tan trong nước	Không hoà tan nước
Các nhựa tương hợp	Dextrin ngô	Xenulozylaxetat
	Carbowax 1500	Xenulozyl triaxetat
	CMC-70	Etyl xenulozơ
	Gôm arabic	Polyacrylonitrin
	Metyl xenulozơ	Polyvinyl clorua
	Polyvinyl ancol	Polyvinyl butyral

Chất nhựa hoá và biến tính	Natri alginat	Polyvinyl focmal
		Senlac (tinh chế)
	Dietylen glycol	Dimetyl phtalat
	Glyxerin	N-etyltoluensulfoamit
	Sorbitol	Oleyl ancol
		Nonylphenol

Bảng 5.5. Ảnh hưởng của các màng PVP biến tính

Chất biến tính sử dụng	% chất biến tính	% nước hấp thụ ở độ ẩm tương đối 50%	Độ dính màng	
			50% độ ẩm tương đối	70% độ ẩm tương đối
Không	0	18	Không dính	Hơi dính
Glyxerol	25	17	Rất dính	Rất dính
Dietylen glycol	25	17	Rất dính	Rất dính
Sorbitol	25	15	Hơi dính	Rất dính
Santicizer E-15	10	11	Không dính	Hơi dính
Dimetyl phthalat	25	9	Không dính	Không dính
Cacboxymetyl Xenlulozơ	50	13	Không dính	Không dính
Xenlulozơ axetat	25	-	Không dính	Không dính

5.1.5. Tính chấp nhận sinh lý

Nghiên cứu lâm sàng cho thấy PVP là một vật liệu gần như trơ sinh lý.

Độc qua miệng: $LD_0 = 100\text{g/kg}$ trọng lượng cơ thể. Liều cao hơn không được sử dụng cho các động vật kiểm tra vì sự nguy hiểm của tổn thương cơ học tới hệ tiêu hoá.

Độc tĩnh mạch: $LD_{50} = 12\text{-}15\text{g/kg}$ trọng lượng cơ thể.

Áp dụng cục bộ: PVP được thử nghiệm trên người và thấy rằng không kích thích da cũng như không nhạy cảm.

Kích ứng mắt: Khi nhỏ giọt lặp lại vào mắt thỏ, không quan sát được tín hiệu kích thích gây ra bởi PVP.

Độc qua miệng mãn tính: Chuột và chó ăn được tiêm 1-10% PVP K-30 theo khối lượng của khẩu phần trong 24 tháng. Không quan sát thấy ảnh hưởng gây độc hay bệnh lý gây ra do PVP.

5.2. Tính chất hoá học

5.2.1. Ảnh hưởng của nhiệt

Gia nhiệt không khí lên 150°C hoặc trong kiềm mạnh ở 100°C có thể cố định tính không hòa tan của polyme. Amoni peroxydisulfat có thể gel hoá với PVP trong 30 phút ở khoảng 90°C. Dưới tác dụng của ánh sáng polyme có thể liên kết ngang bằng hợp chất diazo hoặc tác nhân oxy hoá như dicromat.

Khi màng PVP được gia nhiệt đến 130°C trong không khí một vài giờ, sẽ chuyển sang màu vàng mà không hòa tan. Gia nhiệt kéo dài trong không khí ở 150°C sẽ gây ra sự tạo lưới. Tuy nhiên, trong khí quyển trơ PVP có thể chịu được nhiệt độ 250°C một vài phút mà không bị phân huỷ.

Dung dịch PVP có thể tạo gel và thường không tan khi đun nóng với kiềm. Ví dụ, dung dịch nước 30% của PVP K30 được điều chỉnh tới pH = 12 sẽ tạo gel trong 4 giờ ở 100°C.

5.2.2. Khả năng tạo phức

Sự kết hợp tương tác tĩnh điện (gây ra tương tác lưỡng cực- lưỡng cực) với sự tăng entropy do giải phóng nước liên kết là yếu tố cơ bản để PVP tạo phức với các anion lớn.

Các yếu tố khác có thể làm bền phức tạo thành là tạo liên kết kỵ nước theo các cơ chế khác nhau (Van Der Waals, Debye, ion- lưỡng cực, chuyển điện tích...). Các lực đó bổ sung cho liên kết hydro và tương tác tĩnh điện mạnh hơn.

5.2.2.1. Đẳng nhiệt hấp phụ

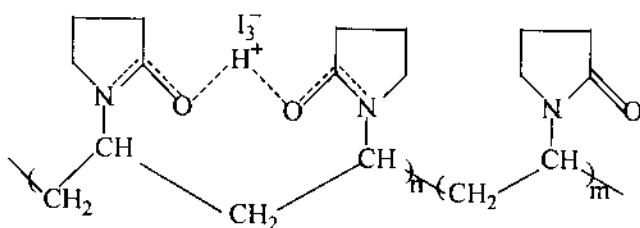
Nghiên cứu cân bằng thẩm tách cho thấy cần khoảng 10 đơn vị VP (trên cơ sở mol) để tạo phức thuận lợi. Cấu hình này có thể tăng tới vài trăm đối với metyl da cam và các anion khác tùy thuộc cấu trúc.

Mặc dù liên kết kỵ nước cũng được hình thành trong quá trình làm bền lực như tạo phức, một số nghiên cứu chứng tỏ rằng điều tổng quát đó không áp dụng cho mọi trường hợp. Tuy nhiên, nghiên cứu các phức của PVP với porphyrin tetraanionic chỉ ra rằng phản ứng của porphyrin với ion đồng bị làm chậm khi có mặt PVP. Điều này minh họa sự tồn tại của các túi kỵ nước ngăn chặn phản ứng được tạo thuận lợi nếu cả hai chất có mặt trong môi trường. Liên kết kỵ nước đã được

minh hoạ nhờ so sánh liên kết cạnh tranh của butyl da cam (BO) với 1-amino-4-metylamin anthraquinon-2-sunfonat (AQ). Dữ liệu nhiệt động học của BO cho thấy rằng quá trình liên kết là không hấp thụ nhiệt và hoàn toàn được làm bền nhờ số hạng entropy. Mặt khác, AQ cho giá trị entanpy lớn hơn và entropy nhỏ hơn, quá trình tạo liên kết của nó dựa trên tương tác năng lượng mạnh hơn gây ra do liên kết hydro (nhóm NH của AQ) và tương tác kỵ nước của AQ vòng thơm đa nhân; cả hai đặc điểm đều thiếu ở BO.

5.2.2.2. Các phức chứa iot

Phức phân tử nhỏ/PVP giữa iot và PVP có thể là ví dụ điển hình và được biểu diễn như sau:



Nó được sử dụng rộng rãi như một chất tẩy uế trong y dược do tính êm dịu, độ độc thấp và độ tan trong nước của nó. Nói chung, phức đều trên cơ sở HI_3 do HI được tạo thành in situ từ iot trong quá trình sản xuất. Polydone - iot là một loại bột màu nâu, chảy tự do chứa khoảng 9- 12% iot sẵn có. Nó tan trong nước và các ancol thấp. Khi được hòa tan trong nước, hàm lượng iot tự do không tạo phức rất thấp, tuy nhiên, iot tạo phức hoạt động như một chất dự trữ nhờ cân bằng giữa lượng iot tự do bổ sung và lượng cân bằng. Điều này ngăn cho iot tự do không bị khử hoạt hoá do dạng tự do sẵn có liên tục với hàm lượng hiệu quả từ nguồn dự trữ lớn này. Cấu trúc của phức đã được nghiên cứu và về bản chất tương tự với biểu diễn ở trên. PVP sẽ tương tác với các anion nhỏ khác tương tự như serum albumin và các protein khác. Nó có thể bị muối hoá với các anion như $NaSCN$ hay tách muối với Na_2SO_4 giống như các protein tan trong nước.

5.2.2.3. Các phenolic

PVP dễ dàng tạo phức phenolic tất cả các loại với bất kỳ mức độ nào tùy thuộc đặc điểm cấu trúc như số lượng và định hướng nhóm

hydroxyl cũng như mật độ electron của hệ thơm liên hợp. Quá trình tạo phức với các phenolic có thể làm giảm độ nhớt của PVP và thậm chí kết tủa polyme- phức.

Một kết quả thực tế của tương tác mạnh này là việc sử dụng PVP để loại bỏ các phenolic không mong muốn như tanin đắng từ bia và rượu. Quá trình này được tiến hành dễ dàng hơn với crospovidone, có thể được tái sinh để tái sử dụng với bazơ loãng. PVP tan đã được sử dụng để ngăn chặn sự ố vàng do ánh sáng của giấy nhờ tạo phức nhóm hydroxyl phenolic tự do trong lignin.

PVP tạo phức với các hợp chất phenol. Những nghiên cứu gần đây chỉ ra rằng tính chất sát trùng của phenol vẫn được duy trì trong khi các ảnh hưởng kích thích và kích ứng da được giảm thiểu. Bảng 5.7 minh họa ảnh hưởng này.

Bảng 5.7. Ảnh hưởng của PVP trong việc giảm kích ứng da của tác nhân làm sạch và khử trùng phenolic
(Số đối tượng cho thấy sự kích ứng da)

% PVP trong công thức	Ứng dụng cơ bản			Áp dụng kích thích		
	Số phản ứng	Phản ứng 1+	Phản ứng 2+	Số phản ứng	Phản ứng 1+	Phản ứng 2+
0	43	6	1	39	9	2
0,05	47	3	0	43	6	1
0,25	50	0	0	46	3	1
5,0	50	0	0	50	0	0
Công thức cơ bản: 5% o-Benzyl-p-clophenol 30% Natri dodecylbenzen sulfonat (12% hoạt tính) 15% isopropyl ancól 0,72% NaOH Cân bằng nước						

5.2.3.4. Thuốc nhuộm

PVP thường được sử dụng trong nhiều loại chất tẩy rửa chống thuốc nhuộm bám trở lại do tương tác mạnh với thuốc nhuộm anionic chống phai. Tương tác này phụ thuộc vào cấu trúc của thuốc nhuộm. Các thuốc nhuộm cationic chỉ tạo phức nếu chúng cũng chứa các chức liên kết hydro. Các thuốc nhuộm anionic tạo phức dễ dàng hơn tùy thuộc vào số nhóm anionic, kích thước của nhân thơm và số cũng như định hướng của nhóm hydroxyl phenolic.

PVP hòa tan và giải độc nhiều thuốc nhuộm, vật liệu lý học và hoá chất độc. Trường hợp iot là điển hình. Iot chỉ tan khoảng 0,034% trong nước ở 25°C trong khi đó nó tan tới 0,58% trong dung dịch PVP 1%, tăng 17 lần. Phức PVP iot duy trì các tính chất sát trùng của iot trong khi độ độc qua miệng đối với động vật có vú giảm mạnh, như minh họa trong bảng 5.6.

Bảng 5.6. So sánh độc tính qua miệng của PVP-iot 10 và dung dịch Lagol

	PVP-iodin cả 10mg iot/kg trắng l-ìng c-à thỐ	Dung dĐch Lugol's mg cả sè mg iot/ kg trắng l-ìng c-à thỐ
LD ₀	1000	100
LD ₅₀	1400	400
LD ₁₀₀	1700	700

5.2.2.5. Chất hoạt động bề mặt anionic

PVP cũng tương tác với các chất tẩy rửa anionic, một nhóm anion lớn khác. Tương tác này do bổ sung PVP làm hình thành các mixen ở nồng độ thấp hơn so với nồng độ tới hạn tạo mixen (CMC) của chất hoạt động bề mặt tự do. Cơ chế được mô tả là sự tạo chuỗi của các hemimixen dọc theo mạch polyme, các hemimixen được bao quanh bởi PVP. Sự giảm hiệu quả CMC làm tăng hoạt tính thực của chất hoạt động bề mặt trên bề mặt phân cách. Vì lý do này, PVP sẽ tăng sự tạo bọt của chất hoạt động bề mặt anionic.

Do tương tác này, PVP có nhiều ứng dụng trong các công thức chất hoạt động bề mặt trong đó nó hoạt động như một chất làm bền lập thể, ví dụ để tạo nhũ tương polystyren kích thước hạt đồng nhất. Trong các công thức khác nhau, khả năng tạo nhũ của chất hoạt động bề mặt tăng theo khả năng làm bền lập thể keo và kiểm soát tính lưu biến của PVP.

5.2.2.6. Các phức polyme/ polyme

PVP có thể tạo phức với các polyme khác có khả năng tương tác bởi liên kết hydro, ion- lưỡng cực hay lực phân tán. Ví dụ trộn lẫn PVP với poly(acrylic axit) (PAA) trong dung dịch nước làm kết tủa ngay lập tức thành một phức không tan. Bổ sung một bazơ làm bề gãy liên kết hydro và phân ly. Phức với các polyaxit và polyphenol khác nhau đã được công bố. Mối quan tâm về tính tương hợp ở cấp độ phân tử, một hiện tượng thú vị hiếm khi tồn tại giữa các polyme không tương đồng, trở nên thuận lợi bởi khả năng tạo phức polyme- polyme của PVP.

Các ứng dụng thực tế của PVP/ xenlulozơ và PVP/ polysunfon đã được công bố trong công nghệ tách chất bằng màng, như trong sản xuất màng thẩm tách. Polyme dẫn điện của polyanilin làm cho chúng tan nhiều hơn và do đó dễ dàng gia công nhờ tạo phức với PVP. Bổ sung những lượng nhỏ PVP vào nylon 66 và 610 làm thay đổi đáng kể hình thái học, ít hơn nhưng có dạng hình cầu đặc trưng.

5.2.3. Hydrogel PVP

Các polyme tan trong nước được tạo lưới tương trong môi trường nước được gọi chung là hydrogel và có ứng dụng thương mại ngày càng nhiều như thấu kính tiếp xúc mềm thấm oxy và công cụ chuyên thuốc nhả có kiểm soát. PVP tạo lưới và các copolyme được lựa chọn cho mục đích này phù hợp với định nghĩa này và được quan tâm bởi các đặc trưng cấu trúc và hiệu quả sau:

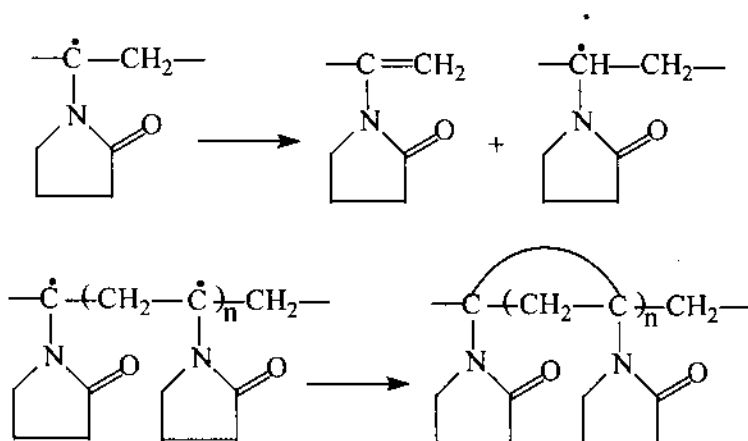
Bảng 5.8. Một số đặc trưng và hiệu quả của PVP

Cấu trúc	Hiệu quả	Lợi ích
Không ion	Tương hợp với các thành phần khác	công thức ổn định
Pyrrolidinon	Độc tính thấp	không gây kích ứng/ không gây ngẽn mạch
	Tạo phức-hoạt động/ O ₂	nhả chậm- vận chuyển
	T _g cao	ổn định cơ học
	Tính ổn định thủy phân	
Khung etylen	Không thoái biến, ổn định thủy phân	kháng ô nhiễm sinh học, bền khi bảo quản
Tạo liên kết ngang	thể tích trương/ độ nhớt	Bền cơ học/ điều khiển khuếch tán

PVP tạo lưới có thể được chế tạo theo nhiều cách khác nhau ngoài quá trình trùng hợp này mầm PVP. Mặc dù là hydrogel nhưng thể tích trương của polyme loại này không kiểm soát được sự tăng mạch do các hạt không thể tạo thành dạng tập hợp lớn hơn, đồng nhất. Những hạn chế này có thể khắc phục bằng cách trùng hợp vinylpyrrolidon có mặt một vài phần trăm một chất tạo lưới phù hợp sử dụng quá trình khơi mào gốc tự do tiêu chuẩn, ví dụ AIBN hay chiếu xạ quang hoá (tia γ). Quá trình này làm cho PVP được tạo lưới nhẹ. Nếu quá trình trùng hợp diễn ra không hoàn toàn thì một lượng đáng kể polyme tan không được tạo lưới có mặt phải được loại bỏ trước khi thực hiện phép phân tích vật lý có ý nghĩa như tỷ lệ trương. Giải pháp cho vấn đề này là cân bằng tỷ lệ khả năng phản ứng của chất tạo lưới và các

comonome khác với tỷ lệ khả năng phản ứng của vinylpyrrolidon để thu được quá trình đồng trùng hợp và tạo lưới đồng nhất. Giải pháp này không chỉ làm giảm hàm lượng polyme không tạo lưới tan mà còn tạo ra các hydrogel trong suốt dạng tinh thể có ứng dụng quan trọng làm kính áp tròng. Các loại đường thế allyl được sử dụng để tạo ra các gel polyacrylic axit, cacbome tạo lưới sử dụng như chất làm đặc trong các công thức được phẩm cũng tốt như vinylpyrrolidon.

PVP tạo lưới cũng có thể thu được bằng cách tạo lưới polyme được hình thành trước (với pesunfat, hydrazin hay peoxit) hay chiếu xạ quang hoá. Phương pháp này đòi hỏi nguồn gốc tự do có khả năng tách hydro từ một hay một hydro không bền gắn ở vị trí α so với nhóm cacbonyl của pyrrolidon hay nitơ của lactam. Gốc PVP được tạo thành sau đó có thể kết hợp với một gốc khác để tạo liên kết ngang hay tham gia phản ứng phụ như cắt mạch hoặc vòng hoá:

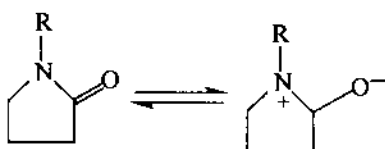


Nếu homopolyme PVP ban đầu có khối lượng phân tử quá thấp hay quá loãng thì quá trình vòng hoá hay cắt mạch được ưu tiên. Tuy nhiên, do PVP có T_g cao nên bộ khung đủ cứng để có thể tránh được sự định hướng lại trong quá trình phân tách đồng ly liên kết sao cho liên kết tương tự cũng có cơ hội được hình thành lại, do vậy, PVP thu được cấu trúc tạo lưới hơn là cắt mạch và các hydrogel PVP bởi chùm electron ngày càng trở nên quan trọng để sử dụng làm điện cực dẫn điện cho những ứng dụng y tế.

5.2.4. Dung dịch nước của PVP

Mặc dù tan trong nước và nhiều dung môi phân cực, PVP thường thu hút được mối quan tâm lớn bởi độ tan trong nước của nó. Nước có

thể dễ dàng tạo liên kết hydro với oxy ở nhóm cacbonyl trong pyrrolidon tích điện âm phân cực do pyrrolidon là một lactam phẳng vòng 5 có xen phủ orbital π - π cực đại. Dạng cộng hưởng theo qui tắc làm nổi bật điện tích âm riêng phần hình thành trên oxy:

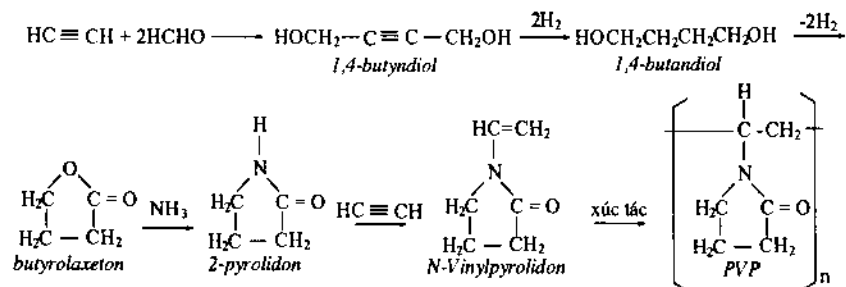


Điện tích riêng phần trên nitơ bị chắn về mặt không gian bởi bộ khung polyme và các nhóm metylen của pyrrolidon xung quanh. Do có momen lưỡng cực và độ phân cực cao, PVP có ảnh hưởng đáng kể tới cấu trúc nước và các phương pháp khác nhau đã được đề xuất nhằm xác định nước liên kết. Thậm chí đã có phương pháp minh họa những dạng nước khác nhau được sinh ra khi làm đông đặc dung dịch nước PVP. Kết quả cho thấy PVP bị hydrat hoá với nước liên kết không đông đặc (dung dịch đặc >57% sẽ không đông đặc). Nhờ đó, PVP được sử dụng để kiểm soát tác dụng của nhiệt độ thấp tới các hệ sinh học.

Lượng và cấu trúc thực của nước liên kết là chủ đề tranh luận nhưng yếu tố chìa khoá là trong nước, PVP và các polyme liên quan là các đơn vị tổ chức cấu trúc nước, ở trạng thái entropy thấp hơn. Do đó, nước đóng vai trò quan trọng trong quá trình tự trùng hợp của VP do polyme và khả năng hoạt động của chúng được qui định chặt chẽ trong dung môi này và hằng số ngắt mạch kt giảm.

5.3. Sản xuất PVP

Qui trình tổng hợp sáu giai đoạn được chỉ ra dưới đây. Vật liệu thô cơ bản được sử dụng là axetylen, formaldehyt, NH_3 và H_2 .



Bốn loại độ nhớt thường sử dụng trong công nghiệp được cho trong bảng 5.9. PVP K-15, PVP K-30 và PVP K-90 đều ở dạng bột. Dung dịch nước của PVP K-60 và K-90 thường sẵn có.

Bảng 5.9. Các loại PVP công nghiệp

Loại	K-15	K-30	K-60	K-90
Dạng	Trắng, bột chảy tự do	Trắng, bột chảy tự do	Dung dịch nước	Dung dịch nước (hoặc hạt)
Hàm lượng thành phần hoạt tính nhỏ nhất, %	95	95	45	20 (95)
Tỉ trọng khối, lb/ft ³	25-26	25-26	-	-
Độ ẩm, max, %	5	5	55	80
Hàm lượng tro, max, %	0,02	0,02	0,02	0,02
Monome chưa bão hòa, max, %	1,0	1,0	1,0	1,0
Khối lượng phân tử gần đúng, đo bằng nhớt kế	10.000	40.000	160.000	360.000

5.4. Ứng dụng

5.4.1. Dược phẩm

Polyvinylpyrrolidon được nghiên cứu nhiều như tác nhân mở rộng thể tích cho huyết tương cho sử dụng khẩn cấp khi bị sốc do mất máu, bỏng lớn, mất nước hoặc tai nạn. Thuốc plasdone được bán trong thương mại với mục đích này. Plasdone K cũng được bán trong công nghiệp dược phẩm sử dụng để sản xuất viên, để phân tán và ổn định lượng tạo thành và chuẩn bị tạo màng cục bộ. Khả năng tạo phức của PVP được sử dụng làm tăng tính thoát của thuốc và để chuẩn bị làm thuốc gây mê.

Việc sử dụng PVP làm chất thay thế plasma máu hay thiết bị nong thể tích máu đã được phát triển ở Đức bởi Công ty Bayer. Sản phẩm được sử dụng rộng rãi trong quân đội Đức và đã cứu sống hàng nghìn người. Sự phát triển này thực hiện được là do tính tương hợp của PVP với dịch thể và độ bền của nó khi bảo quản. Nó không phải là kháng nguyên và nó loại bỏ nguy cơ lây bệnh viêm gan đi kèm với plasma người. Tuy nhiên do nó không được đồng hoá bởi cơ thể nên chỉ sử

dụng giới hạn qua đường tĩnh mạch. Nó cũng được sử dụng rộng rãi ở Châu Âu.

Plasdone C, một PVP loại plasma có độ tinh khiết và khối lượng phân tử đặc biệt và được dự trữ để sử dụng khẩn cấp ở Mỹ được bán bởi General Aniline. Quá trình sau đây được sử dụng để tổng hợp dung dịch PVP ứng dụng lâm sàng:

Bột Plasdone C được thêm vào dung dịch salin thông thường tổng hợp từ nước không chứa chất sinh nhiệt sao cho nồng độ PVP là 3,5% trên cơ sở khối lượng khan. Khi thu được dung dịch, pH được điều chỉnh tới khoảng 5-7 bằng natri bicarbonat. Sau khi lọc, dung dịch được đóng chai, gán xi và hấp khoảng 30 phút ở 121°C.

Khả năng tạo phức và hoạt tính keo bảo vệ của PVP dẫn tới ứng dụng rộng rãi của nó như một phương tiện làm chậm và tác nhân phân tán thuốc. Như một phương tiện làm chậm, PVP kéo dài hoạt động chữa bệnh của thuốc và trong một số trường hợp, tăng hiệu quả. Ví dụ, PVP tăng thời gian penixilin duy trì trong máu, nhờ đó giảm số lần tiêm cần thiết.

Nghiên cứu chỉ ra rằng PVP tạo phức với các dược phẩm như cloromycetin, axit benzoic, axit mandelic, para-amino benzoic axit, phenobarbitol, axit salixylic, sulfathiazon và natri para-aminosalixylat. Hoạt động kéo dài cũng được ghi nhận với insulin, ACTH và một số hoocmôn. Tuy nhiên, ảnh hưởng này của PVP không đặc trưng cho tất cả các loại thuốc và phải nghiên cứu từng trường hợp cụ thể.

Hoạt động giải độc của PVP trong cơ thể sống chống lại một số chất độc đã được minh họa trong một số nghiên cứu lâm sàng. Trong một số trường hợp nó gây ra sự thải loại qua thận. Khả năng tạo phức của PVP đã được sử dụng để phát triển dạng an toàn của iốt. PVP-iốt 10, một phức chất được tạo ra dưới dạng bột, chứa 10% iốt sẵn có và bền khi bảo quản đo áp suất hơi thu được của iốt thường bằng 0. Các sản phẩm thương mại như nước súc miệng, thuốc sát trùng, thuốc mỡ... cũng chứa biocide trong khoảng này.

Rõ ràng là ở các mức nên sử dụng độ độc của iốt sẵn có giảm đáng kể, loại bỏ tính cần thiết của việc dán nhãn "chất độc".

Tính dính và không độc của PVP dẫn tới ứng dụng của nó trong dược phẩm dạng viên như một tác nhân tạo hạt hay lớp phủ. PVP K-30 loại Plasdone được sử dụng cho mục đích này. Các chất kết dính truyền thống như tinh bột hay gelatin được sử dụng trong hệ nước. Tuy nhiên, khi các thành phần không bền trong nước, PVP tan trong ancol cho phép tạo hạt.

Ví dụ patent sau đây của C.J. Endicott minh họa việc sử dụng PVP:

Nhôm aspirin:	14,64 pound
Axetophenetidin:	7,64
Caffein ancol:	1,53
Methapyrilen HCl:	1,72
Bột tan:	0,25
Ancol 3A:	6,50
Polyvinylpyrrolidon:	0,32

Các thành phần được nghiền nếu cần và sau đó cafein, methapyrilen và bột tan được trộn lẫn sau đó đưa vào máy trộn khối cùng với nhôm aspirin và axetophenetidin. Hỗn hợp khô được làm ướt bằng dung dịch Polyvinylpyrrolidon trong ancol và sau đó trộn đều rồi tạo hạt qua sàng 1/4 inch. Chúng được làm khô ở 120°C nghiền kích thước hạt nhỏ phù hợp để đưa vào các viên nang.

5.4.2. Mỹ phẩm

Tính chất của Polyvinylpyrrolidon, ví dụ như tính hòa tan trong nước, hoạt động bề mặt, khả năng tạo phức sử dụng làm các tác nhân cô đặc, ổn định nhũ tương, chất giảm cảm quang (ví dụ như tẩy rửa hoặc sản phẩm thuốc) và làm bền phẩm nhuộm. Các tính chất này được sử dụng trong dầu gội đầu, thuốc nhuộm, kem cạo râu, thuốc làm mềm. PVP có ái lực mạnh với tóc và màng trước vì thế có thể sử dụng nó trong bình xịt tóc. Nó cũng cho thấy tính chất chống bụi bằng lắng lại và liên kết với chất bẩn làm tăng khối lượng. Nó cũng làm mất màu của chất chống muối và làm giảm ăn da của chất tẩy rửa.

PVP ngày nay là thành phần của nhiều loại mỹ phẩm. Sự chấp nhận bởi các nhà hoá mỹ phẩm là do một số tính chất sau: bám dính với tóc và da, khả năng tạo màng bóng, độ tan trong các dung môi hữu cơ cũng như nước, đặc tính không dị ứng và hoạt tính keo bảo vệ.

US Pat 2,871,161 mô tả việc sử dụng PVP trong gồm xịt tóc Freon. Trong khi các công thức phun tóc là bí mật thì các công thức cơ bản tương đối đơn giản và có thể được điều chỉnh theo các điều kiện khí hậu khác nhau. Ở khí hậu khô, chất làm ẩm thường được sử dụng, trong khi ở khí hậu ẩm, chất dẻo hoá dưới nước được sử dụng. Phun tóc sol khí ở Mỹ chứa 1,25-2% PVP, ở Châu Âu là 6%. Trong ứng dụng này, kiểu tóc quyết định lượng được áp dụng, tóc tơ mịn cần ít PVP hơn tóc thô, cứng. Một công thức đặc trưng như sau:

PVP K30	% khối lượng
Lanolin (tas trong ancol)	1,5

Hương thơm	0,2
Etanol khan (SDA-40)	0,2
Trộn riêng: Freon hay Genetron 11	45,0
Freon hay Genetron 12	25,0

Trong khi thị trường gồm xịt tóc sol khí chủ yếu dành cho phái nữ, nhiều nỗ lực đã được tập trung đối với các sản phẩm cho nam giới. PVP đã được sử dụng để làm tóc cho nam giới. Nhiều loại nhũ tương dầu trong nước chứa PVP trong pha nước. Nó dùng một hiệu ứng làm bền, tạo sự rục rờ cho tóc và cung cấp đặc tính làm ướt lại - chải lại mong muốn.

PVP được sử dụng trong dầu gội đầu để cải thiện độ bền bọt và tạo độ bóng cho tóc. Thậm chí sau khi dầu gội đầu được rửa sạch, PVP được hấp phụ đủ lên tóc để cho sự rục rờ và khả năng sử dụng. Sử dụng nó trong dầu gội khử trùng rất hứa hẹn trên quan điểm tính hiệu quả của nó trong việc làm giảm kích thích của các chất diệt khuẩn kiểu clophenol.

Khả năng tạo phức với thuốc nhuộm của PVP dẫn đến ứng dụng của nó trong việc nhuộm tóc hay rửa màu. Nhờ điều chỉnh tỷ lệ PVP so với thuốc nhuộm, màu sắc có thể được làm vĩnh cửu hay tạm thời, nồng độ PVP cao hơn thuận lợi cho quá trình sau.

PVP tạo độ mềm và giảm kích ứng da, được bổ sung vào nước thơm cao râu: 0,5-0,75% thường là lượng được sử dụng. Các tính chất này cũng như khả năng phân tán tốt của PVP có thể được sử dụng để tổng hợp kem dưỡng da tay và được gọi là sữa rửa tay không nước để loại bỏ thuốc nhuộm và muội dầu.

Trong lĩnh vực kem đánh răng, khả năng tạo phức của PVP có thể được sử dụng làm tăng khả năng loại bỏ vết ố của kem đánh răng.

Igepal CO-630	4,0 (phần khối lượng)
PVP K-30 (dung dịch nước 5%)	42,5
Dầu khoáng	35,0
Axit oleic	10,0
Monoetanol amin	1,0
Trietanol amin	3,0
Propylen glycol	4,5

Dầu khoáng và axit oleic được trộn và khuấy nhanh ở nhiệt độ phòng. Trong một thùng chứa riêng, dung dịch PVP K-30, các amin,

Igepal CO-630 và propylen glycol được trộn lẫn. Pha nước được thêm chậm vào pha dầu đồng thời khuấy mạnh.

5.4.3. Dệt may

Polyvinylpyrrolidon hình thành phức với nhiều loại thuốc nhuộm và các tính chất bề mặt làm nó thích hợp sử dụng cho nhuộm sợi và phân tán bột màu. Nó cũng được sử dụng để tăng tính hấp thụ của sợi kỵ nước như polyacrylonitril hoặc polypropylen. Nhiều phẩm nhuộm sẽ hòa tan trong nước nếu có mặt PVP; tính chất tương tự giúp nó tiện ích trong nhuộm viền của áo và giấy. Một sản phẩm của GAF sử dụng PVP, Peregal ST, được bán trên thị trường dệt để nhuộm viền và các sử dụng liên quan. PVP là tác nhân huyền phù cho titan dioxit và bột màu hữu cơ. Nó làm tăng độ bóng do khả năng hình thành màng mỏng và sử dụng trong mực và nước bóng.

Ứng dụng của PVP trong công nghiệp dệt có thể liên quan đến khả năng tạo phức và hoạt tính keo bảo vệ. PVP là chất trợ bốc hiệu quả cao để loại màu từ sợi xenlulo, đặc biệt là lưu huỳnh và thuốc nhuộm trực tiếp. Hoạt động này là do với bản chất cationic yếu của PVP và khả năng tạo phức cation-anion của nó với các nhóm phenonat và sulfonat. Nó thường được bán dưới dạng dung dịch nước dưới tên thương mại là Peregal ST và Albigen A. Các sản phẩm này bền với nước cứng và điều kiện pH thường gặp trong công nghiệp dệt.

Công thức sử dụng Peregal ST, kẽm formaldehyt sulfoxylat và axit formic được dùng để tách trực tiếp và phát triển màu. Có thể chỉ ra rằng PVP cũng được sử dụng như một tác nhân làm chậm quá trình nhuộm khi nhuộm màu xanh.

Một ứng dụng quan trọng của quá trình tạo phức này là việc phát triển các màu chống phai sử dụng PVP. Trong công nghiệp dệt, phổ biến nhất là sử dụng các màu trên vật liệu dệt để giúp nhận dạng khi vận hành. Các màu này tất nhiên phải được loại bỏ hoàn toàn và dễ dàng khi tẩy sạch. Nói chung các kết quả thu được thường tốt khi sử dụng PVP với thuốc nhuộm theo tỷ lệ 6/1 (dựa trên khối lượng khô).

Tính chất tạo phức với thuốc nhuộm có thể được sử dụng ngược lại nhờ bổ sung PVP vào sợi tổng hợp mà PVP có khả năng tương hợp. Bổ sung 5-10% vào sợi kỵ nước làm tăng ái lực với nước cũng như khả năng nhận thuốc nhuộm. Để cải thiện khả năng nhuộm màu của sợi acrylic, PVP có thể thêm vào dung dịch xe sợi. Các ảnh hưởng tương tự cũng được lưu ý đối với xenlulozotriaxetat. Màng mỏng có thành phần 90% xenlulozotriaxetat- 10% PVP được cán rớt từ metylen diclorua. Đun sôi trong nước 30 phút và trong dung dịch khử hồ (8

axơ Igepon T trong 100 gallon nước) 20 phút sẽ phá huỷ lượng PVP có khả năng chiết được. Ảnh hưởng của khả năng bắt thuốc nhuộm được chỉ ra trong bảng 5.10.

Bảng 5.10. Ảnh hưởng của PVP tới khả năng bắt thuốc nhuộm trên màng xenlulozơ triaxetat

Được làm khô với	Điều chỉnh cường độ màu tăng	
	10% PVP K-30	10% PVP K-90
Celliton* Vàng GGLL	100%	109%
Celliton* Hồng RF	82%	51%
Celliton* Xanh FFRS	47%	72%

Hoạt tính phân tán của PVP được sử dụng để tẩy sạch nylon, loại bỏ chất bôi trơn graphit; 0,5% là hiệu quả. Trong quá trình làm mờ nylon 6 bằng TiO_2 , thêm 0,25% PVP K-30 là hiệu quả để ngăn chặn sự keo tụ chất màu. Sử dụng PVP trong quá trình hồ và tác nhân hoàn thiện cho sợi thủy tinh và vải đã được nghiên cứu. Độ bám dính tuyệt vời của PVP với thủy tinh có thể được khai thác nhờ lập công thức với chất dẻo hoá và chất bôi trơn thích hợp.

5.4.4. Đồ uống

Như đã biết, PVP hình thành phức với rất nhiều phenol và axit đa chức gồm có một số Tannin để cho sản phẩm không hòa tan. Trong nhiều trường hợp các phenol và Tannin này là nguyên nhân của sự mất độ trong và tính bền kém trong nước hoa quả, bia, rượu và các thực phẩm khác. Vì vậy PVP được sử dụng để tăng độ trong và khả năng chịu lạnh của đồ uống ancol và không ancol. Nó xuất hiện trong thương mại được sử dụng để hòa tan và không hòa tan và được sử dụng để làm tăng độ trong của các nước uống như bia, rượu, whisky, giấm, trà và các loại nước hoa quả. Trong quá trình loại hợp chất phenolic nhờ tạo phức, PVP đóng vai trò như chất thu hút và ổn định vòng thơm, điều này rất quan trọng trong việc ngay lập tức tập hợp lại.

Một tiến bộ trong công nghệ nấu bia là đưa PVP vào như một tác nhân làm bền và làm đẹp cho bia. Ưu điểm của PVP trong nấu bia là: cải thiện mùi và độ bền mùi, cải thiện sự giữ bọt, độ bền làm lạnh - phủ sương tốt hơn; dễ lọc hơn; làm sạch hơn từ thùng lạnh; bia giữ mùi tốt hơn, sạch hơn; thời gian bảo quản ngắn hơn; tiết kiệm hoa bia; giảm enzym chịu lạnh cần thiết.

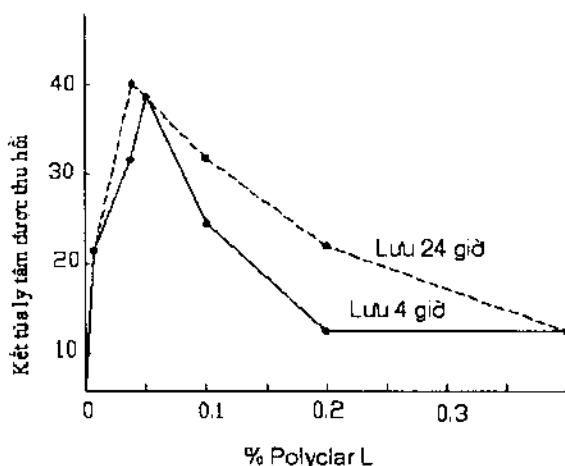
Lượng PVP tối ưu được sử dụng thường trong khoảng 120 – 200 phần triệu hay 1,362-2,27 kg PVP rắn cho 100 thùng bia và có thể

được xác định bằng thực nghiệm cho một đồ uống nhất định. Trong thực tế nấu bia, men, ngũ cốc và hèm được đun với nước trong một thời gian nhất định. Chất lỏng nóng, thường không chứa hèm được gọi là “hèm nóng”. Thường thì kết quả tốt nhất thu được khi thêm PVP một vài phút trước khi kết thúc giai đoạn nấu trong nồi hay trong hèm nóng nhận được.

Có thể thấy hàm lượng PVP trong bia thành phẩm thường không phát hiện được. Thêm tiếp 100 phần triệu PVP vào bia bảo quản có thể cải thiện tiếp độ bền.

Tương tự, PVP K-30 loại cho đồ uống được bán bởi công ty General Aniline dưới tên thương mại là Polyclar L để tinh chế rượu vang, whisky, dấm...v.v. Trong rượu vang, khả năng tạo phức của PVP càng trở nên quan trọng khi loại bỏ các vật liệu dạng tannin được đưa vào quá trình ép nho và lên men bởi người bán rượu vang. Trong trường hợp này PVP hoạt động như thế nào thì cần nghiên cứu tiếp. Có thể PVP hoạt động vừa như tác nhân tạo phức vừa như tác nhân keo tụ đối với các chất tạo sương mù trong rượu vang.

Ngoài cải thiện độ trong, sử dụng PVP dường như còn làm giảm dư vị chất của một số loại rượu vang. Dù PVP có thể được thêm vào những giai đoạn khác nhau của quá trình thì thêm sau khi lên men rượu là tốt hơn cả, không cần thay đổi thiết bị hay công nghệ cơ bản.



Hình 5.3. Sự hình thành kết tủa cho rượu đóng chai được xử lý với "Polyclar" L

Lượng PVP tối ưu có thể được xác định bằng thực nghiệm và thay đổi tùy theo loại rượu. Martinelli chỉ ra rằng khi rượu được xử lý với lượng Polyclar L (PVP K30), lượng kết tủa thu được đạt cực đại ở một giá trị tới hạn. Các kết quả đối với rượu chuẩn bị đóng chai minh họa điều này (Hình 5.3).

Khi lượng PVP vượt quá lượng tối ưu, quá trình hòa tan diễn ra, thu được ít kết tủa hơn. Từ quan sát về mùi và độ bền được tổng kết có thể thấy rằng PVP được thêm với lượng tối ưu nhưng không vượt quá. Đối với rượu trước khi đóng chai, lượng này có thể là 1,816 kg/1000 thùng.

Các cải tiến tương tự cũng quan sát được khi nấu rượu xâm banh, dấm và một số loại nước hoa quả khác. Nghiên cứu với rượu wihskey thuần túy chỉ ra rằng 40 ppm Polyclar 1 có thể cải thiện sự làm lạnh - phủ sương.

5.4.5. Chất tẩy rửa - xà phòng

Hay gặp nhất trong công nghiệp chất tẩy rửa là việc bổ sung CMC vào công thức chất tẩy rửa tổng hợp để hoạt động như một tác nhân kết tủa lại chống bẩn. Cho dù CMC cho những kết quả thoả mãn đối với bông, kết quả với các sợi khác thường không thoả mãn. Hoạt tính keo bảo vệ của PVP đã được so sánh với CMC sử dụng chất tẩy rửa alkyl aryl sulfonat đặc trưng. Một loạt vải được làm bẩn bằng than đen và đưa vào giặt theo tiêu chuẩn. Sự mất phản xạ của vải khô được đo bằng phương pháp quang học và cho trong bảng 5.11. Sự mất phản xạ càng nhỏ thì tác nhân chống lắng bẩn trở lại càng hiệu quả.

Bảng 5.11. So sánh PVP và CMC như các chất chống kết tủa lại trong chất tẩy rửa ankyl aryl sulfonat

	PVP K-15	PVP K- 30	Natri cacboxyl metyl/xenlulo	Chỉ số chất tẩy rửa
Cotton	22,4	29,7	33,0	43,8
Sợi tổng hợp	4,8	6,7	39,5	33,8
Nylon	26,1	31,0	62,8	63,0
Ooclông	10,3	13,3	41,6	41,1
Dynel	37,0	38,8	52,5	50,6
Axetat	9,2	9,7	38,5	41,8
Sợi tơ	31,6	36,6	51,0	59,3
Sợi len	5,6	6,0	15,0	15,1

Công thức chất tẩy rửa:

25% Sorapon SF (85% alkyl aryl sulfonat hoạt động)

40% natri tripolypnotphat

28% natri sulfat

6% natri metasilicat

1% chất chống kết tủa lại

Trong khi PVP thể hiện các cải tiến có thể đo đếm được, nghĩa là mất phân xạ thấp hơn so với CMC trong vải bông thì hiệu quả rõ hơn nhiều đối với sợi tổng hợp. Nó có ý nghĩa rất lớn đối với các khó khăn trong khi giặt vải tổng hợp. Giảm giá trị K từ 30 xuống 15 cũng cho những cải tiến có thể đo đếm được. Tỷ lệ về giá thành hiện tại của PVP so với CMC đã hạn chế việc sử dụng PVP trong lĩnh vực vải sợi.

Tuy nhiên, hỗn hợp sợi cotton tổng hợp ngày càng được sử dụng nhiều thì nhu cầu về các tác nhân chống kết tủa trở lại hiệu quả hơn ngày càng trở nên quan trọng. Hỗn hợp PVP và CMC rất có giá trị nghiên cứu. Một tác dụng nữa của PVP trong lĩnh vực này là chất tẩy màu tạp để tránh loang màu sang nhau khi giặt. PVP có thể sử dụng an toàn trong sự có mặt của tác nhân làm sáng quang học.

Ở Đức bổ sung PVP vào xà phòng và bột giặt thu được kết quả rất tốt, tạo ra hiệu quả liên kết tốt hơn, và tăng độ bền bọt. Việc bổ sung 1-3% PVP trên cơ sở toàn bộ sản phẩm đã được chỉ ra. (Patent Đức 850, 328). Sau đây là ví dụ điển hình.

2 phần PVP K90 (dưới dạng dung dịch nước 20%) cộng 0,2 phần TiO_2 được đưa vào 100 phần xà phòng khô trong máy trộn hợp, đi qua máy ép khuôn và xử lý theo phương thức thông thường.

Xà phòng ở dạng màng hoặc miếng khá thuận tiện theo khía cạnh vệ sinh và khả năng xử lý. Một số tác giả đề cập tới thành công khi dùng hỗn hợp PVP – PVA làm chất kết dính bánh xà phòng.

Đối với xà phòng tẩy sạch sát trùng và công thức chất tẩy vệ sinh, PVP có thể được sử dụng để làm giảm dị ứng da và các ảnh hưởng nhạy cảm của chất sát trùng loại bisphenol và phenol clo hoá.

5.4.6. Giấy

Trong sản xuất giấy loại mịn thì nguyên liệu phải không màu. Đối với giấy trắng yêu cầu này rất nghiêm ngặt. PVP có thể được sử dụng để đạt được mức độ khử màu bằng cách bổ sung vào công thức cơ bản. Sau đây là thành phần cơ bản:

Tính cho 454 kg vải lau.

2,724 kg PVP K-30

9,08 kg xô đa kiềm.

18,16 kg natri formaldehyt sulfoxylat

3,632 kg lignin sulfonat

Thêm nước để đạt được tỷ lệ lỏng 1 – 5

Sử dụng PVP giấy mỏng được chuẩn bị từ các vật liệu như sợi thủy tinh hay tấm mica dùng để lọc và cách điện. Tấm được chuẩn bị bằng cách bổ sung liên tiếp những lượng nhỏ dung dịch nước PVP và PVM/MA (heteropolyme của metylvinylete và anhydrit maleic) vào dung dịch huyền phù 1% đã khuấy (pH = 3) của sợi vô cơ. Tỷ lệ PVP với PVM/MA sử dụng là 2: 1. Lọc qua tấm đục tiêu chuẩn và làm khô tấm ướt.

Khác với các loại nhựa đã nghiên cứu PVP có thể phân tán nghĩa là mở nguyên liệu. Ở pH thấp PVM/MA tạo phức với PVP và được dùng để gắn nó vào bề mặt vô cơ. Đường như axit polyacrylic có thể được sử dụng thay thế PVM/MA.

5.4.7. Chụp ảnh - bản in đá

Ở Mỹ PVP đang được nghiên cứu rộng rãi trong các lĩnh vực này. Patent Đức gồm các tài liệu liên quan tới ứng dụng của PVP kết hợp với hợp chất diazo nhạy quang để sản xuất bản in khắc sâu. Các ưu điểm là độ nhót đồng đều và độ bền bảo quản. PVP cũng có thể khâu mạch bằng ánh sáng sử dụng nhiều dicromat amoni hơn.

Bản in đá thường được bảo quản dưới một lớp phủ asphan mỏng. PVP là một lớp chất phủ trung gian giữa bản đá và asphalt cho phép dễ dàng rửa khi chuẩn bị bản in.

Trong tổng hợp nhũ tương chụp ảnh, hoạt động keo bảo vệ của PVP có thể sử dụng như một chất thay thế gelatin. Trong US Pat 2,495,918 đã miêu tả phương pháp tổng hợp phân tán của các hạt bạc halogenua nhạy quang sử dụng PVP.

5.4.8. Chất màu và chất phân tán màu

Hoạt tính keo bảo vệ, hòa tan và phân tán của PVP có thể được sử dụng trong nhiều lĩnh vực như mực, giấy, sơn cũng như sản xuất bột màu.

PVP hiệu quả như một tác nhân trợ nghiền và phân tán cho các chất màu vô cơ và hữu cơ khác nhau. Công dụng của nó thay đổi tùy

theo chất màu và cần được xác định bằng thực nghiệm khi sử dụng với lượng 1-15% trên cơ sở chất màu.

PVP K-90 (tới 5% trên cơ sở chất màu) hiệu quả như một tác nhân phân tán cho TiO_2 trong hệ latex; nó có thể được nghiền với TiO_2 trước khi thêm vào latex. PVP K-15 làm tăng độ bền nhuộm của phân tán than đen ở 0,5% trên cơ sở than đen.

Với mực tan trên cơ sở thuốc nhuộm, PVP có thể cải thiện độ bền, ngăn sự tạo gel và cho giá trị màu cao hơn trên 0,454 kg thuốc nhuộm. ứng dụng của nó trong mực bút bi là rõ ràng nhất. Công thức mực bút bi cơ bản bao gồm:

3% PVP K-30, 32% Victoria Blue BA Base, 65% dung môi glycol.

Tương tự, PVP được sử dụng trong công thức mực lót tem, đặc biệt khi khả năng dễ rửa là quan trọng.

5.4.9. Các ứng dụng khác

Một số lĩnh vực khác trong đó PVP được sử dụng chỉ ra dưới đây:

Keo dán: PVP cho độ bám dính tuyệt vời với thủy tinh và nhiều bề mặt kim loại và nhựa. Thực tế này đi kèm với tính tương hợp và độ tan lớn chỉ ra công dụng của nó trong các keo dán đặc biệt. Như một loại keo dán tan trong nước nên PVP có độ nhớt khác nhau được bán ở Châu Âu dưới tên thương mại Igecoll.

Sơn bóng: Trong sáp và các công thức sơn bóng, PVP có thể đóng vai trò như một keo bảo vệ hay tạo màng. Nó có thể dễ dàng kết hợp với nhiều loại hồ, lỏng hay nhũ tương để cải thiện khả năng nhũ hoá, hoạt tính làm sạch và bóng.

Sản xuất polyme: Trong quá trình trùng hợp các vinyl monome dạng hạt hay huyền phù, PVP có thể đóng vai trò keo bảo vệ ở nồng độ 0,5% và cao hơn trên cơ sở monome. Nó có ưu điểm nữa là tương hợp với hầu hết polyme nên các hạt polyme thu được rất sạch.

5.5. Các phương pháp phân tích và thử.

Giá trị K là giá trị của khối lượng phân tử trên cơ sở độ nhớt. Giá trị K của polyvinylpyrrolidon nhận được từ độ nhớt tương đối của dung dịch lỏng 1% bằng phương trình (*), trong đó c là nồng độ g/100ml dung dịch, η_{rel} là tỷ lệ của độ nhớt dung dịch trên độ nhớt dung môi và giá trị K là 1000 k.

$$\log \frac{\eta_{rel}}{c} = \frac{75k^2}{1 + 1,5kc} + k \quad (*)$$

Hàm lượng nitơ được xác định cả bằng phương pháp Kueldahl hoặc Dumas; asenic theo phương pháp tiêu chuẩn USP; và axetaldehyt, theo phương pháp hydroxyl amin. Độ ẩm được xác định bằng thuốc thử Karl Fischer cho sản phẩm rắn, và độ ẩm Cenco cân bằng cho dung dịch lỏng. Monome còn sót lại N-vinyl-2-pyrrodione được xác định bằng chuẩn độ iod. Độ tro được xác định bằng đốt cháy và kim loại nặng bằng quang phổ phát xạ nguyên tử.

5.6. Các yếu tố bảo vệ và sức khỏe

Do polyvinylpyrrolidon được sử dụng trong dược phẩm như để mở rộng nhũ tương máu, polyme được nghiên cứu tổng quát về độc tính. Polyme cho thấy rất trơ. Tính độc của nó là rất nhỏ và không thấy quá trình suy yếu trong thời gian dài. Polyvinylpyrrolidon cho thấy không độc khi ăn, khi hít hoặc phun. Nó không gây kích thích, gây mệt hay làm nhạy.

Các nghiên cứu về độc tính cho thấy giá trị LD là 12-15 g/kg. Nghiên cứu trong thời gian dài gồm có các nghiên cứu phóng xạ trong chuột và chó được tiến hành trong các phòng thí nghiệm độc lập đã chứng minh được có hơn 99% PVP bị đào thải ra ngoài. Thức ăn động vật có chứa 10% PVP K-30 trong hơn 2 năm cho thấy không có sự xáo trộn hữu cơ cũng như ảnh hưởng độc hại. Các nghiên cứu về bản PVP lên người không thấy tác hại. Các nghiên cứu về những người sử dụng PVP dung dịch làm chất mở rộng nhũ tương máu không cho thấy bằng chứng không cho thấy tác hại với gan và thận.

Trong các nghiên cứu sử dụng thỏ, sau 36 ngày phủ lên màng mắt bằng dung dịch PVP, không kích thích hoặc liên kết màng được quan sát thấy. Các công nhân làm việc với bụi PVP cũng không thấy ảnh hưởng đến sức khỏe.

PVP hình thành phức với nhiều hợp chất và hầu hết đều là tác nhân chống độc. Iod nhanh chóng hình thành phức và giữ lại các tính chất sát trùng nhưng lại độc đối với động vật có vú. Các nghiên cứu về tính chống độc của PVP.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. E. Karavas, G. Ktistis, A. Xenakis and E. Georgarakis, Effect of hydrogen bonding interactions on the release mechanism of felodipine from nanodispersions with Polyvinylpyrrolidon, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, Volume 63, Issue 2, June 2006, Pages 103-114.
2. Wei-Dong He, Cheng Zheng, Fang-Mao Ye, Yan-Mei Wang, Wei-Jun Liu, Interfacially initiated microemulsion copolymerization: One-stage preparation of poly(*n*-butyl methacrylate)-poly(*N*-vinyl pyrrolidon) core-shell nanoparticles (p 3751-3757) Published Online: 27 Jun 2006.
3. V. Kudela, in J.I. Kroschwitz, ed., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 7, pp. 783-807, 1989.
4. M.F. ReFogo, in J.I. Kroschwitz, ed., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 6, pp. 720-742, 1989.
5. B.I. Da Silveira, *Eur. Polym. J.*, **29**(8), 1095 (1993).
6. J. Shih, J.C. Chuang and R.B. Login, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **72**, 374, 1995.

Phần II

POLYME ƯA NƯỚC TỰ NHIÊN VÀ BIẾN TÍNH

Chương 6

TINH BỘT BIẾN TÍNH

Chương này đề cập đến tinh bột biến tính và ảnh hưởng của quá trình biến tính lên các thuộc tính cơ bản của tinh bột tự nhiên. Tinh bột được sử dụng chủ yếu bởi vì nó có các thuộc tính làm đặc, tạo gel, dính và tạo màng. Sự kết hợp linh động các tính chất cộng với số lượng lớn sẵn có, chất lượng có thể kiểm soát và giá thành thấp khiến tinh bột được sử dụng rộng rãi.

Các polyme tan tổng hợp đã được nghiên cứu với các thuộc tính vật lý có thể được điều chỉnh trong quá trình sản xuất. Cả các polyme ưa nước tổng hợp và tự nhiên thường cạnh tranh nhau trong cùng phạm vi ứng dụng, việc biến tính tinh bột nhằm đáp ứng những yêu cầu nghiêm ngặt về hiệu quả ngày càng trở nên quan trọng.

Biến tính tinh bột được thực hiện để kết hợp các thuộc tính phù hợp cho các ứng dụng cụ thể. Tinh bột được xử lý để tạo ra thuộc tính mới, để cải thiện các thuộc tính nội tại hoặc hạn chế các thuộc tính khác. Các quá trình xử lý này có thể sử dụng nhiệt, axit, kiềm, tác nhân oxy hóa hoặc các tác nhân hóa học mới hay những thay đổi trong kích thước hình dạng và tổ chức của các phân tử tinh bột.

6.1. Cấu trúc và tính chất của tinh bột

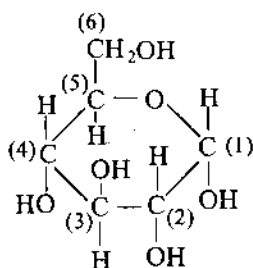
Sử dụng tinh bột chủ yếu dựa trên các tính chất vật lý của dung dịch nước và màng được tạo nên từ chúng. Các tính chất này phản ánh thành phần hóa học, cấu trúc phân tử và tổ chức phân tử. Vì thế tính chất của tinh bột tự nhiên có thể được hiểu theo cấu trúc và tổ chức hóa học.

Tinh bột là một hợp chất có thành phần hóa học xác định, tồn tại chủ yếu dưới dạng thực phẩm dự trữ của thực vật. Vì các loại cây này dự trữ tinh bột ở rất nhiều dạng khác nhau nên tinh bột từ các loại cây khác nhau sẽ khác nhau về tính chất vật lý. Vì vậy tồn tại nhiều loại tinh bột tự nhiên khác nhau, mỗi loại được xác định bởi nguồn gốc thực vật (ví dụ, tinh bột ngô, bột gạo, tinh bột sắn).

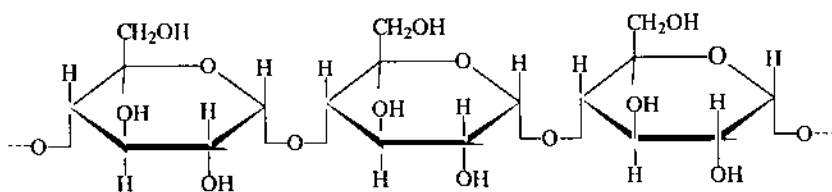
6.1.1. Thành phần hóa học

Tinh bột thuộc nhóm hợp chất hữu cơ gọi là cacbohydrat và bao gồm cacbon, hydro và oxy với tỉ lệ C:H:O là 6:10:5 ($C_6H_{10}O_5$). Các nguyên tử này được tổ chức thành một nguyên tử đường đơn giản, D-glucosơ hoặc dextrosơ (hình 6.1a). Sau đó các phân tử glucosơ kết hợp tạo nên các phân tử tinh bột lớn hơn. Vì vậy tinh bột là một polyme được tạo nên từ một số lượng lớn các đơn vị glucosơ hay các monome.

Các đơn vị glucosơ này liên kết với nhau qua một nguyên tử oxy nối nguyên tử cacbon số một của một đơn vị glucosơ với cacbon số 4 của đơn vị glucosơ tiếp theo, tạo thành mạch dài như trong hình 6.1b. Hóa học polyme coi tinh bột là polyme ngưng tụ của glucosơ được tạo ra khi loại nước giữa các đơn vị glucosơ. Vì vậy, các đơn vị glucosơ trong mạch tinh bột là các đơn vị anhydro glucosơ thực sự vì mỗi đơn vị bị mất một phân tử nước. Tinh bột thương mại chứa một lượng rất nhỏ protein, chất béo và photphat, phụ thuộc vào các loại khác nhau.



(a) Chỉ số các nguyên tử cacbon trong nguyên tử dextrosơ



(b) Cấu trúc mạch phân tử tinh bột

Hình 6.1. Cấu trúc hóa học của tinh bột

Từ cấu trúc của tinh bột rõ ràng là quá trình biến tính polyme này có thể diễn ra qua phản ứng trên nhóm hydroxyl hoặc cắt mạch (khử trùng hợp) tại liên kết giữa các đơn vị glucosơ. Khi phản ứng khử trùng hợp này được tiến hành suốt quá trình sẽ thu được đường ngô hay dextrosơ.

6.1.2. Cấu trúc phân tử

Vì các phân tử có cấu trúc ba chiều, hình chiếu trên hình 6.1 cho thấy các nhóm hydroxyl và nguyên tử hydro có thể nằm trong không gian phía trên hoặc dưới vòng 6 cạnh tạo nên từ các nguyên tử cacbon số 1→5 và nguyên tử oxy trong vòng. Trong hình này, nếu vòng được quan sát khi chiếu lên giấy, với các đường kẻ đậm ở phía dưới gần nhất với người đọc và đỉnh của vòng 6 cạnh đầy qua trang sang mặt bên kia, thì các nhóm hydroxyl và các nguyên tử hydro phía trên đường vòng sẽ nằm phía trên vòng trong không gian và các nhóm hydroxy và nguyên tử hydro ở dưới đường vòng thì sẽ nằm phía dưới vòng trong không gian.

Sự sắp xếp tương đối trong không gian của nhóm hydroxyl trên nguyên tử cacbon số 2 và nguyên tử oxy nối nguyên tử cacbon số 1 với đơn vị glucosơ tiếp theo là sự khác biệt chủ yếu về cấu trúc giữa tinh bột và xenlulozơ, mặc dù cả hai đều tạo thành từ các đơn vị D-glucosơ. Trong tinh bột, từ hình 6.1b ta thấy nguyên tử oxy này nằm cùng phía với vòng 6 (phía dưới) như là nhóm hydroxyl C-2 (cis). Sự sắp xếp không gian này được gọi là liên kết α .

Trong xenlulozơ liên kết oxy giữa các đơn vị glucosơ đối diện với vòng (phía trên) từ nhóm hydroxyl C-2 (trans) và quan hệ này được gọi là “liên kết β ”. Sự khác nhau tương tự như nhô này trong sắp xếp không gian của các nguyên tử trong phân tử là một yếu tố chủ yếu tạo nên sự khác biệt trong tính chất của tinh bột và xenlulozơ. Tinh bột có thể tiêu hóa được bởi con người trong khi xenlulo thì không.

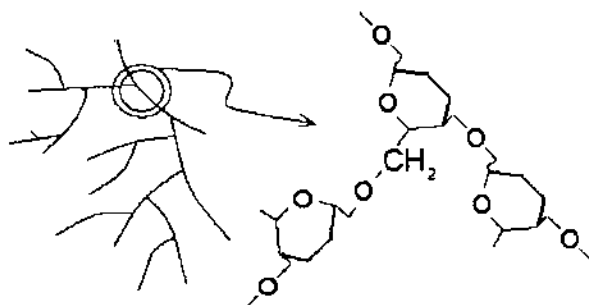
Phân tử xenlulozơ có xu hướng cứng hơn tinh bột và vì vậy các mạch xenlulozơ mở rộng hơn hay thẳng hơn mạch tinh bột. Kết quả là xenlulozơ không tan trong nước và thường khó phản ứng hóa học hơn tinh bột vì bản thân các mạch xenlulozơ liên kết với nhau chặt hơn so với tinh bột. Điều này xảy ra qua liên kết hydro giữa các phân tử. Nói cách khác, xenlulozơ “kết tinh” hơn tinh bột.

Tinh bột có hai dạng cấu trúc: một polyme mạch thẳng gọi là amylozơ và một polyme phân nhánh cao hình cây gọi là amylopectin. Amylozơ và xenlulozơ giống nhau về tính chất hóa học và cấu trúc, như đã đề cập ở trên cả hai đều được tạo thành từ glucosơ và cả hai đều là các phân tử mạch thẳng. Tuy nhiên, amylozơ có liên kết α trong khi xenlulozơ có liên kết β .

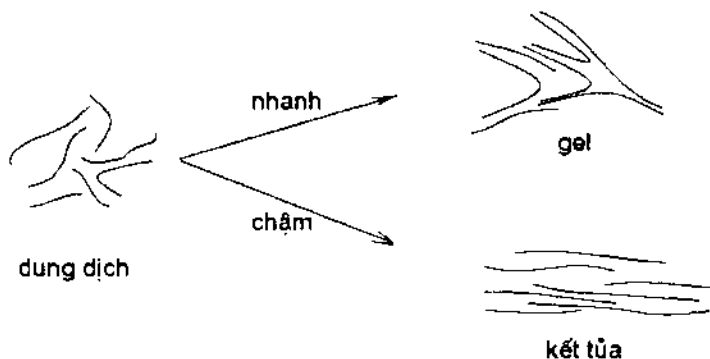
Tuỳ thuộc nguồn gốc và phương pháp phân lập và đo đạc, amylozơ có khối lượng phân tử trong khoảng 40.000 đến 340.000 tương ứng với mạch chứa 250-2000 đơn vị monome glucosơ (độ trùng hợp từ

250-2000). Nó có xu hướng tạo phức không tan với iot và nhiều tác nhân phân cực như n-butanol, axit béo và nitroparafin.

Amylopectin phân nhánh cao là phân tử rất lớn với khối lượng phân tử ước tính cao tới 80 triệu và thường không phù hợp với kích thước của phân tử. Amylopectin được xem là được tạo thành từ các mạch glucosơ giống với amylozơ nhưng có nhiều điểm nhánh. Các mạch nhánh liên kết với nhau bằng liên kết oxy giữa nguyên tử cacbon số 1 của một đơn vị glucosơ với nguyên tử cacbon số 6 của một đơn vị glucosơ trong mạch là điểm phân nhánh chính. Các điểm nhánh này xuất hiện với tần suất 20-25 đơn vị glucosơ. Cấu trúc này được chỉ ra trong hình 6.2. Ở nguyên tử cacbon số 3 dường như số lượng liên kết nhánh ít hơn.



Hình 6.2. Cấu trúc sự phân nhánh của tinh bột (phía trái) với cấu hình hóa học của một vòng phân nhánh (bên phải)



Hình 6.3. Cơ chế thoái hóa của tinh bột

Nhiều tính chất của tinh bột có thể được hiểu nhờ ái lực của các nhóm hydroxyl trong phân tử này với các nhóm hydroxyl trong phân tử khác. Trong các polyme mạch thẳng như xenlulozơ và amylozơ mạch thẳng có thể định hướng song song sao cho một số lượng lớn các nhóm hydroxyl dọc theo một mạch tiếp cận gần với các nhóm hydrogel trên mạch liền kề. Khi điều này xảy ra, các nhóm hydroxyl

tạo thành tập hợp qua liên kết hydro và các mạch liên kết với nhau tạo thành quần tập không tan trong nước. Trong dung dịch rất loãng, các mạch tạo quần tập của amylozo sẽ kết tủa, trong dung dịch đặc hơn thì sẽ tạo gel (hình 6.3).

Quá trình duỗi thẳng, tập hợp và kết tủa hay tạo gel được gọi là sự thoái biến. Sự thoái biến chủ yếu là quá trình kết tinh và là yếu tố rất quan trọng trong việc biến tính và sử dụng tinh bột. Do tính tuyến tính của amylozo và xu hướng tạo kết tập của nó, vật liệu này không tan trong nước và tạo màng chắc, mềm dẻo.

Mặt khác, các mạch phân nhánh cao của phân tử amylopectin không thể duỗi thẳng và tập hợp dễ dàng như vậy. Kết quả là amylopectin có xu hướng tan, cho dung dịch không tạo gel ở điều kiện thường. Ở điều kiện lão hóa kéo dài hoặc các điều kiện đặc biệt (ví dụ làm đông lạnh) có thể quan sát được ảnh hưởng của quá trình thoái biến trong các dung dịch phân tán chứa amylopectin. Lưu ý rằng các nhóm hydroxyl cũng có xu hướng thu hút và giữ các phân tử nước qua các lực tập hợp tương tự.

6.1.3. Túi hạt

Tinh bột thu được trong một túi tự nhiên và được tách khỏi cây sinh ra nó. Các phân tử amylozo và amylopectin được tổ chức và bao gói trong các hạt nhỏ có kích thước và hình dạng khác nhau tùy thuộc vào loại cây trồng. Tỷ lệ tương đối của amylozo và amylopectin trong hạt cũng thay đổi theo loại cây tinh bột củ và hạt thường thấy chứa 17-28% amylozo (bảng 6.1).

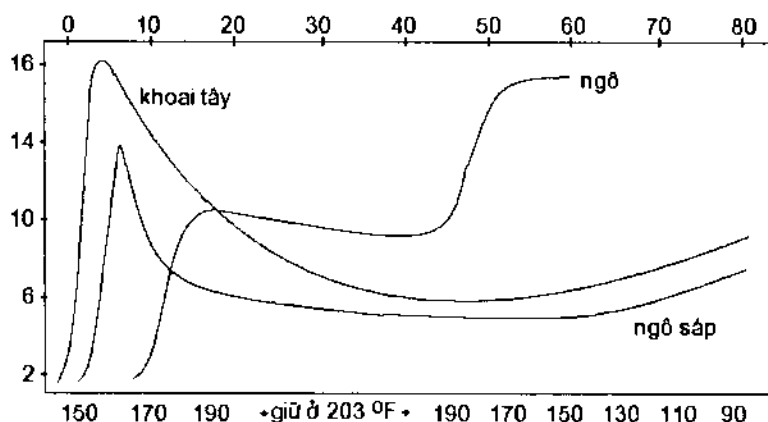
Bảng 6.1. Đặc trưng hạt tinh bột

Tinh bột	Kích thước hạt (μm)	Hình dạng hạt	Amylozo (%)	Nhiệt độ hồ hóa °	
				Dung dịch 5% (°C)	Dung dịch 33,3% (°C)
Tinh bột ngô	4-26	Tròn, đa giác	28	80	69
Sắn ngô	5-25	Tròn, đa giác	0-6	74	72
Khoai tây	15-100	Hình bầu dục	23	64	61
Sắn	5-36	Cát vát, tròn, bầu dục	18	63	58
Cọ	15-65	Bầu dục, cát vát	27	74	71
Bột mì	2-38	Bầu dục, tròn	25	77	60
Bột gạo	3-9	Đa giác	17	81	75

Túi hạt này chứa một polyme tan trong nước ở dạng không tan là nhân tố chủ yếu tạo nên hiệu quả kinh tế của tinh bột. Tinh bột có thể được chiết từ thực vật, tinh chế và biến tính trong phân tán nước và sau đó thu hồi bằng cách lọc và sấy. Nó có thể được xử lý dưới dạng phân tán nước hàm lượng rắn cao, có thể bơm được tới khi đạt được các tính chất làm đặc, keo dán hay tạo màng. Sau khi đun nóng tới nhiệt độ $60-82^{\circ}\text{C}$, hạt tinh bột trương lên và vỡ tạo thành dung dịch phân tán dạng keo nhớt đồng thời giải phóng các phân tử tinh bột vào trong dung dịch. Tinh bột có thể phân tán ở nhiệt độ phòng sử dụng một số kiềm (như: natri hydroxyt, etyl amin), các muối (như: natri iotua, canxi clorua, natri salixylat), các chất tạo peptit hữu cơ (ure, dixyan diamit).

6.1.4. Các đặc trưng khi hồ hóa

Quá trình biến tính tinh bột tự nhiên được tiến hành để biến các đặc tính cơ bản của chúng phù hợp với các yêu cầu sử dụng. Những đặc tính được quan tâm là hồ hóa, độ nhớt, xu hướng phân tán tạo gel và tính chất keo của dung dịch phân tán. Một bức tranh tổng quát về các thuộc tính này có thể thu được từ các đường cong nấu chín và làm nguội, ở đó biểu diễn những thay đổi độ nhớt ở các nhiệt độ khác nhau.



Hình 6.4. Đường cong nấu và làm nguội của các loại khoai tây, ngô và ngô sếp được gia nhiệt ở 95°C rồi làm lạnh. Nồng độ tinh bột ngô 35g/ 450ml nước, các tinh bột khoai tây và ngô sếp nồng độ 25g/ 450 ml nước.

Đường cong trong hình 6.4 chỉ ra những thay đổi diễn ra đối với tinh bột ngô, khoai tây và ngô sếp khi đun nóng và làm lạnh. Khi

huyền phù tinh bột trong nước được đun nóng, độ nhớt không bị ảnh hưởng nhiều cho tới khi đạt tới nhiệt độ hồ hóa. Đây là nhiệt độ hạt bắt đầu trương, hydrat hóa nhanh và chiếm nhiều khoảng trống hơn trong dung dịch huyền phù. Điều này làm độ nhớt của hỗn hợp tăng lên đáng kể khi quá trình trương của hạt tiếp diễn (hồ hóa).

Tinh bột ngô loãng ra khi nấu liên tục ở nhiệt độ cao. Khi nguội dung dịch phân tán keo nóng tăng độ nhớt đáng kể và thường tạo gel. Xu hướng tăng độ nhớt và tạo gel này là do sự thoái biến của amylozo đã khuếch tán vào dung dịch. Dung dịch phân tán tinh bột tạo thành một khối chắc, nửa rắn giống như thạch (gel) thì không bền, khi còn ở dạng sol lỏng thì bền.

Rõ ràng là tinh bột khoai tây và tinh bột ngô sếp có nhiệt độ hồ hóa thấp hơn tinh bột ngô, đạt tới pic độ nhớt cao hơn và dễ vỡ hơn so với tinh bột ngô khi tiếp tục đun nóng và khuấy liên tục. Độ nhớt ban đầu của hồ tinh bột là do các hạt trương lên. Khi tiếp tục đun và khuấy, các khối hạt trương và dễ vỡ này có xu hướng vỡ ra giải phóng các phân tử tinh bột vào trong dung dịch. Dung dịch phân tán dạng keo thu được là một hỗn hợp phức tạp của các khối hạt trương, các hạt đã vỡ, các kết tập phân tử hydrat hóa và phân tử hoà tan.

Các hạt tinh bột ngô sếp và khoai tây có vẻ yếu hơn hay dễ vỡ hơn so với tinh bột ngô, nên bị phá vỡ nhanh hơn từ pic độ nhớt đầu tiên. Cả hồ ngô sếp và tinh bột khoai tây làm đặc (đông đặc trở lại) kém hơn hồ tinh bột ngô. Đối với ngô sếp, amylozo rất ít hay không bị thoái biến. Việc tăng độ bền của tinh bột khoai tây là do sự có mặt của sự phân nhánh trong amylozo và do kích thước phân tử lớn hơn của nó. Tinh bột sắn cũng có tính chất tương tự.

Các đặc tính nấu chín và làm nguội của các loại tinh bột không biến tính khác nhau bị ảnh hưởng bởi nồng độ, nhiệt độ nấu, kiểu và tốc độ khuấy, pH và sự có mặt của các phụ gia như đường và muối. Các đặc tính này rất quan trọng trong việc xác định loại tinh bột tự nhiên nào phù hợp với ứng dụng cụ thể và trong những điều kiện gì. Trong các ứng dụng mà tinh bột thô không phù hợp thì tinh bột biến tính có thể được nghiên cứu để đáp ứng nhu cầu.

6.2. Biến tính tinh bột

6.2.1. Biến tính qua việc nhân giống

Cấu trúc của polyme tổng hợp có thể được điều chỉnh và định hướng bằng cách chọn lựa các điều kiện, xúc tác và chất phản ứng trong quá trình trùng hợp. Kết quả là tạo cho polyme các tính chất đặc

biệt. Để thực hiện điều này với polyme tự nhiên như tinh bột thì cần phải điều chỉnh quá trình sinh học tạo ra tinh bột hay phát triển các loại cây tổng hợp ra polyme mong muốn cụ thể. Liệu pháp gel đang được khám phá để thu được tinh bột lai chỉ chứa một dạng amylozo mạch thẳng hoặc amylopectin phân nhánh.

Các loại sấp của ngô và hoàng tinh có thể thu được tinh bột chứa gần như toàn bộ amylopectin. Các giống lai phù hợp cho canh tác thương mại và nghiên cứu đã được nghiên cứu và tinh bột nhiều sấp sẵn có trên thị trường. Như đã đề cập trong phần trước, amylopectin ít có xu hướng thoái biến và nói chung phân tán trong nước có xu hướng ổn định và không tạo gel, và màng khô thường tan trong nước. Các thuộc tính này của tinh bột nhiều sấp khiến chúng hữu ích trong chế biến thực phẩm, dệt, sản xuất giấy và các sản phẩm giấy. Các đặc tính bền hồ của tinh bột thô nhiều sấp vẫn được mang theo trong các biến tính của nó.

Tại thời điểm này các trường đại học, chính phủ và phòng thí nghiệm công nghiệp đang nỗ lực nghiên cứu giống ngô lai chứa tinh bột gồm toàn là amylozo. Tinh bột loại này có xu hướng định hướng và tập hợp (sự thoái biến) rõ ràng và vì vậy tạo màng mềm dẻo và chắc hữu ích trong đóng gói, phủ và hồ. Tinh bột lai chứa tới 80% amylozo đã được phát triển trong nghiên cứu nhân giống thực nghiệm.

Tinh bột ngô amylozo cao cần nhiệt độ tạo gel cao hơn tinh bột ngô thông thường và vì thế huyền phù nước sẽ không cho độ nhớt hồ cao như tinh bột ngô thông thường với cùng khối lượng khi cả hai đều được nấu ở 93°C. Dưới các điều kiện nấu chín này, hạt tinh bột ngô hàm lượng amylozo cao sẽ trương và đôi khi hydrat hóa. Các phân tán hoàn toàn của tinh bột hàm lượng cao amylozo cao (55%) thu được bằng cách ủ theo mẻ ở 155-160°C khoảng 15 phút hoặc peptit hóa với kiềm ăn da. Các bếp nấu thương mại nhiệt độ cao liên tục như Votator hoặc Farley Jet Cooker rất lý tưởng để tổng hợp dung dịch phân tán tinh bột hàm lượng amylozo cao dưới các điều kiện thương mại. Hàm lượng amylozo cao của tinh bột loại này tạo hồ có độ bền gel cao cũng như tính chất màng tốt.

6.2.2. Biến tính bằng tách phân đoạn

Phương pháp thương mại để tách phân đoạn tinh bột khoai tây thành amylozo và amylopectin được miêu tả trong các sáng chế. Phương pháp dựa trên sự phân tán của tinh bột khoai tây trong dung dịch magie sulfat (10-15%) bằng cách ủ ở 16°C trong khoảng 30 phút. Khi làm nguội xuống 7°C amylozo kết tủa trước và có thể được tách ra

và sấy khô. Amylopectin kết tủa khi làm nguội tới nhiệt độ phòng và sau đó được thu hồi.

Amylozor khoai tây được nhập khẩu từ Hà Lan và được bán ở Mỹ và Canada dưới tên thương mại Superlose. Amylopectin khoai tây được chiết trong khi gia công, cũng được bán dưới tên thương mại "Ramalin".

Các loại tinh bột này không ở dạng hạt và vì vậy Ramalin tan trong nước lạnh, tạo thành dung dịch phân tán nhớt, ổn định. Mặt khác, Superlose không tan do amylozor ở dạng bị thoái biến. Nó có thể được phân tán bằng cách gia nhiệt huyền phù tinh bột tới khoảng 160°C trong nồi hoặc nồi hấp ở nhiệt độ cao liên tục. Khoảng 5 phút ở nhiệt độ này sẽ tạo ra dung dịch phân tán hoàn toàn; thời gian lâu hơn sẽ làm thoái biến với độ nhớt và độ bền màng giảm. Các dung dịch này tạo gel nhanh khi làm nguội xuống dưới nhiệt độ tới hạn tùy thuộc vào nồng độ (khoảng 60°C ở nồng độ 10%, nhiệt độ cao hơn ở nồng độ cao hơn).

Sự thoái biến xảy ra chậm hơn khi dung dịch có nồng độ nhất định được giữ ở nhiệt độ cao hơn. Dung dịch amylozor vẫn còn chảy lỏng trong thời gian dài nhờ đưa thêm formaldehyt, tạo hemiacetal với amylozor. Đây là một cân bằng có thể chuyển dịch thành amylozor không bền ban đầu bằng cách giảm nồng độ hiệu dụng của formaldehyt hiệu dụng, ví dụ bằng phản ứng với bisulfit. Glyoxal cũng hoạt động như chất ổn định trong những khoảng thời gian ngắn. Amylozor cũng có thể hoà tan trong dung dịch kiềm mạnh.

Màng không màu, mềm dẻo, trong suốt và bền có thể được cán từ dung dịch amylozor. Màng được cán từ dung dịch không bền thì không được làm bền thì không tan trong nước mặc dù chúng trương và mất độ bền. Màng được cán từ dung dịch được làm bền bằng formaldehyt thì nhạy nước nhưng có thể không tan bằng cách xử lý để loại formaldehyt (natri bisulfit, amoniac,...). Các màng này có thể được tiếp tục xử lý với tác nhân khâu mạch như glyoxal, ure-formaldehyt,... để thu được tinh không nhạy nước. Các amylozor este và dẫn xuất ete cũng có thể được tạo ra.

Amylozor hoặc amylozor axetat tạo màng ăn được dùng để làm bao gói thực phẩm, vỏ xúc xích. Chất dẻo hóa cho màng amylozor thuộc nhóm sorbitol và glyxerol. Màng tan trong nước của dẫn xuất amylozor có thể hữu ích làm bao gói cho các chất tẩy rửa, thành phần thực phẩm, chất tẩy trắng... trong đó một đơn vị bao gói chứa một lượng chính xác được đưa trực tiếp vào chậu giặt hoặc cốc mà không cần bổ sung gì thêm. Lĩnh vực ứng dụng của amylozor mới chỉ bắt đầu được khám phá và nhiều công nghệ cần được phát minh.

6.2.3. Biến tính nhờ khâu mạch

Tính đa phân tán và các tính chất keo của tinh bột cần được biến đổi bằng quá trình xử lý hóa học tương đối nhẹ. Nghiên cứu về các tính chất của hạt tinh bột chỉ ra rằng nhiệt độ hồ hóa, độ nhớt ban đầu của hồ và sự suy giảm độ nhớt khi tiếp xúc lâu với quá trình nấu, trượt cơ học hay pH thấp chủ yếu là do tính chất của hạt. Bằng cách gia cường liên kết giữ các hạt với nhau, xuất hiện những thay đổi đáng kể trong khả năng trương nở của hạt tinh bột.

Sự làm rắn hạt hay ức chế này đạt được bằng phản ứng khâu mạch với các tác nhân lưỡng chức (ví dụ: epichlorhydrin, anhydrit axit và dicarboxylic mạch thẳng, muối dihalogenua hữu cơ, divinylsulfon, formaldehyt, photpho oxycolorua, muối metaphotphat tan,...) tạo liên kết gia cường giữa các phân tử trong hạt. Các phản ứng khâu mạch này diễn ra trên hoặc gần bề mặt hạt và mặc dù độ khâu mạch rất thấp (khoảng 200-1000 đơn vị glucosơ), ảnh hưởng lên tính chất phân tán của tinh bột xử lý khá rõ rệt.

Tinh bột được khâu mạch ở mức độ thấp, thường có độ nhớt cao hơn, đối với các nồng độ nhất định so với tinh bột chưa xử lý. Điều này có giá trị khi cần tính chất làm đặc (keo dán để sản xuất giấy bìa gợn sóng, in vải, thực phẩm, dược phẩm). Tinh bột tạo lưới nhẹ có tốc độ hồ hóa chậm hơn làm độ nhớt tăng tới cực đại chậm hơn, qui mô của sự thay đổi này liên quan đến mức độ xử lý. Tính chất này rất có ích trong việc làm chậm quá trình làm đặc khi gia nhiệt.

Khâu mạch cũng làm tăng độ bền của hồ tinh bột đối với hiệu ứng làm loãng khi kéo dài quá trình khuấy, đun nóng, tiếp xúc với axit hoặc kiềm. Vì vậy độ nhớt tăng tới cực đại sau đó giảm nhanh ở một số loại tinh bột (ví dụ, khoai tây, sắn, sắn ngô) có thể được loại bỏ nhờ khâu mạch. Tính chất này rất có lợi đối với các chất làm đặc cho thực phẩm đóng hộp khi mất độ nhớt trong bảo quản là không mong muốn. Nó cũng quan trọng khi tinh bột nấu chín được đưa vào các dây chuyền bơm và đun nóng trong thời gian dài trong khi vẫn giữ được độ nhớt đồng nhất.

Mức độ tạo lưới thấp cũng đặc biệt có giá trị trong việc giảm tính cao su và tính dính của hồ tinh bột sắn, khoai tây và ngô sắn ở dạng hồ sữa thành cấu trúc kem, mịn. Các sản phẩm này được chuẩn bị với các tác nhân khâu mạch được chấp nhận trong thực phẩm, được dùng để làm nhân bánh, sốt salad và bánh pudding. Tinh bột sắn loại này ở dạng nấu chín có thể chịu được quá trình bảo quản ở nhiệt độ thấp tốt hơn bất kỳ loại tinh bột nào khác đã được nghiên cứu cho tới nay và vì thế là vật liệu được lựa chọn dùng cho thực phẩm đông lạnh.

Phản ứng khâu mạch có thể được tiếp tục tiến hành. Khi mức độ tạo lưới của các hạt tinh bột chưa hồ hóa tăng, chúng chống chịu tốt hơn đối với quá trình tạo gel. Điều này có thể tiến hành tới một điểm (khoảng một liên kết ngang/ 20 đơn vị glucosơ) ở đó hạt tinh bột chống lại hoàn toàn nhiệt độ nấu bình thường và thậm chí được khử trùng bằng cách hấp mà không tạo gel. Sản phẩm loại này có ích để làm bột thuốc phòng bệnh trong phẫu thuật, đặc biệt do vật liệu bám lại trong vết mổ được hấp thụ.

6.3. Các loại tinh bột biến tính

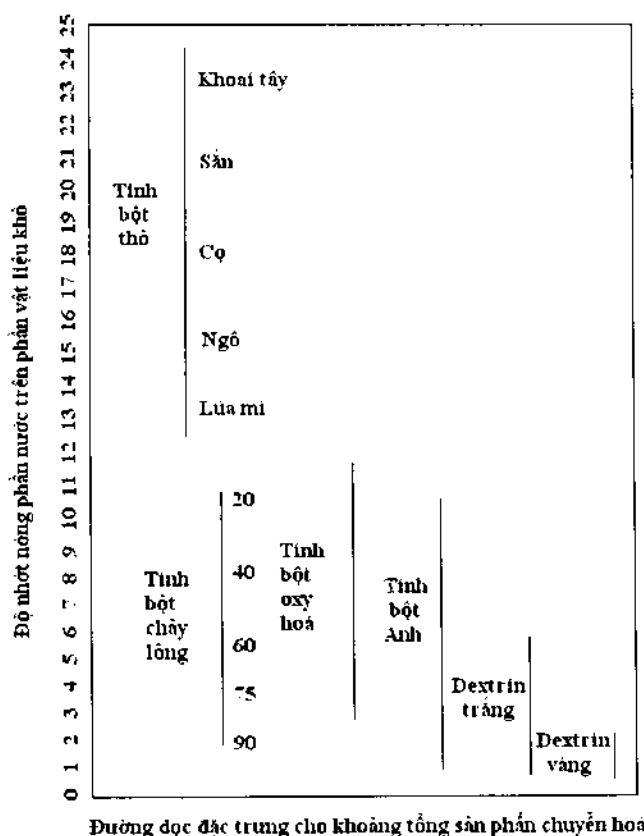
Tinh bột sồi loãng và dextrin thương mại được gọi là tinh bột biến tính. Chúng được tổng hợp bằng quá trình thoái biến các phân tử tinh bột, sản phẩm thu được có thể có độ nhớt phân tán thấp hơn so với tinh bột thô ban đầu. Các sản phẩm này chiếm khoảng 75% tổng doanh số tinh bột ngô biến tính năm 1959 và 1960.

Tinh bột ngô biến tính giá thành thấp và cơ cấu giá ổn định. Giá của sản phẩm tinh bột sắn và khoai tây tương ứng thường cao hơn và biến động hơn.

Các loại tinh bột biến tính này cung cấp khoảng rộng các tính chất tạo màng, và keo rất có ích cho các sản phẩm và dây chuyền sản xuất giấy, vải, keo dán và thực phẩm. Tùy thuộc vào loại sản phẩm biến tính, các sản phẩm có độ tan, độ bền hồ, xu hướng tạo gel và độ nhớt khác nhau thường sẵn có. Độ nhớt là một trong những nhân tố quan trọng nhất ảnh hưởng tới việc sử dụng các vật liệu tan trong nước hay phân tán này và các loại tinh bột này cần sẵn có với nhiều loại độ nhớt để đáp ứng các yêu cầu ứng dụng khác nhau.

Các phương pháp biến tính được áp dụng chủ yếu để giảm độ nhớt của tinh bột thô. Sản phẩm độ nhớt thấp đặc biệt có lợi đối với các ứng dụng cần màng khô. Tinh bột với độ nhớt cao, nồng độ thấp cần có một độ nhớt để có thể làm việc và áp dụng bằng máy đặc biệt.

Các phân tán hàm lượng rắn thấp này cần loại bỏ lượng lớn nước để thu được màng khô (làm khô chậm hơn) nhờ đó làm giảm tốc độ máy và lắng đọng lớp màng rất mỏng. Sử dụng tinh bột biến tính, các dung dịch phân tán ở nồng độ cao hơn có thể được chuẩn bị mà vẫn giữ được giới hạn độ nhớt làm việc của một dây chuyền máy móc đặc biệt và màng sẽ khô nhanh hơn và dày hơn vì có ít nước so với hạt rắn tinh bột trong phân tán. Khoảng vi độ nhớt đặc trưng của tinh bột thô và biến tính được chỉ ra trong hình 6.5.



Đường dọc đặc trưng cho khoảng tổng sản phẩm chuyển hóa

Hình 6.5. Độ nhớt giới hạn cho sự chuyển hóa tinh bột

Biến tính tinh bột bằng các quá trình chuyển hóa liên quan đến việc phá vỡ, sắp xếp lại, hoặc kết hợp lại các mạch tinh bột. Trong một vài trường hợp, các nhóm có mặt trong phân tử tinh bột thường bị chuyển thành các loại khác, ví dụ nhóm hydroxyl có thể bị oxy hóa thành nhóm axit cacboxylic, xeton hay aldehyt.

Quá trình chuyển hóa có thể bị ảnh hưởng do hoạt động của enzym, kiềm, axit, tác nhân oxy hóa hoặc nhiệt. Ba nhân tố cuối là các tác nhân thường sử dụng trong quá trình sản xuất tinh bột biến tính để bán. Hầu hết các sản phẩm thương mại này được tổng hợp bằng cách xử lý các hạt tinh bột cả ở dạng khô và ở dạng huyền phù đặc. Biến đổi có thể thực hiện trên tinh bột phân tán, ví dụ như được thu từ quá trình nấu trong nước, nhưng những biến đổi này được thực hiện cho những lý do đặc biệt. Kiểu chuyển hóa này có thể được thực hiện tại thời điểm ứng dụng như trong quá trình chuẩn bị keo dán phủ giấy độ nhớt phù hợp nhờ xử lý enzyme.

Ngoài ra các biến đổi đối với tinh bột phân tán cũng được sử dụng trong sản xuất keo dán lòng được bán ở dạng lỏng hoặc sấy tang trống để thu được sản phẩm tan trong nước lạnh. Khi tiến hành biến tính trên tinh bột sang dạng hạt, cấu trúc hạt bị làm yếu, nên hạt có xu hướng tách ra từng phần tới một phạm vi được xác định bằng loại và mức độ xử lý. Điều này khiến độ nhớt hồ nóng thấp hơn và độ nhớt hồ lạnh thấp hơn trong các sản phẩm không thoái biến khi làm nguội (như các tinh bột sếp).

6.3.1. Tinh bột sôi loãng

Thủy phân axit có kiểm soát thu được tinh bột chảy lỏng hoặc sôi loãng trong một khoảng độ nhớt rộng thấp hơn so với tinh bột ban đầu. Chúng được tổng hợp bằng cách đun nóng dung dịch huyền phù đặc chứa ít nhất 35% tinh bột và một lượng nhỏ axit mạnh (0,2-2%) ở dưới nhiệt độ hồ hóa cho tới khi thu được độ chuyển hóa mong muốn. Tại điểm này, phản ứng được dừng lại nhờ quá trình trung hoà và sản phẩm thu được bằng quá trình lọc và sấy.

Các sản phẩm này có các thuộc tính tạo màng và độ bền gel cao rất có ích trong các dây chuyền, tinh bột giặt khô hồ vải sợi và kẹo gôm. Khi dung dịch huyền phù đặc được hồ hóa nhờ đun nóng, các hạt tinh bột biến tính axit không trương tới một thể tích lớn như tinh bột không xử lý nhưng có xu hướng tách rời sau khi trương tới hạn. Điều này có nghĩa là thu được pic độ nhớt thấp hơn trong chu trình nấu ban đầu và tinh bột chảy lỏng sẽ phân tán nhanh hơn thành sol lỏng trong. Tuy nhiên, khi nguội các dung dịch phân tán này bị thoái biến nhanh, tạo gel cứng. Điều này đặc biệt đáng chú ý trong sản phẩm biến tính trung bình và thấp.

Tinh bột sếp biến tính bằng axit phản ánh độ bền kết dính nội của sol tinh bột thô, bền hơn với quá trình tạo gel. Tuy nhiên ở các nồng độ cao (45-50%), tinh bột sếp biến tính axit cũng có xu hướng tạo gel. Các loại tinh bột sếp chảy lỏng này rất có ích khi cần dung dịch phân tán hàm lượng rắn cao, độ nhớt thấp và ổn định ví dụ như trong ứng dụng keo dán, hồ vải sợi và hồ bề mặt giấy.

Thang đo độ chảy lỏng được dùng để mô tả mức độ xử lý của các sản phẩm thương mại này. Độ chảy lỏng càng cao thì tinh bột càng bị thoái biến vì vậy độ nhớt trong dung dịch phân tán có nồng độ nhất định càng thấp. Tinh bột thường có độ chảy lỏng trong khoảng 20-90.

6.3.2. Tinh bột oxy hóa

Oxy hóa thương mại để điều chế tinh bột biến tính sôi loãng thường sử dụng hypoclorit natri kiềm, vì vậy thuật ngữ “tinh bột clo hóa” thậm chí không có nhóm clo cũng được giới thiệu. Hydroperoxyt cũng được sử dụng như một tác nhân oxy hóa. Các loại tinh bột oxy hóa này cũng có sẵn với khoảng độ chảy loãng như tinh bột biến tính bằng axit nhưng cho các dung dịch phân tán trong hơn và ít đông đặc lại hơn. Cũng như với các biến đổi bằng axit, quá trình oxy hóa cũng được thực hiện trên dung dịch huyền phù đặc của tinh bột, dùng phản ứng ở độ chuyển hóa mong muốn bằng cách phân hủy tác nhân oxy hóa, axit hóa và thu hồi sản phẩm dạng hạt bằng cách lọc.

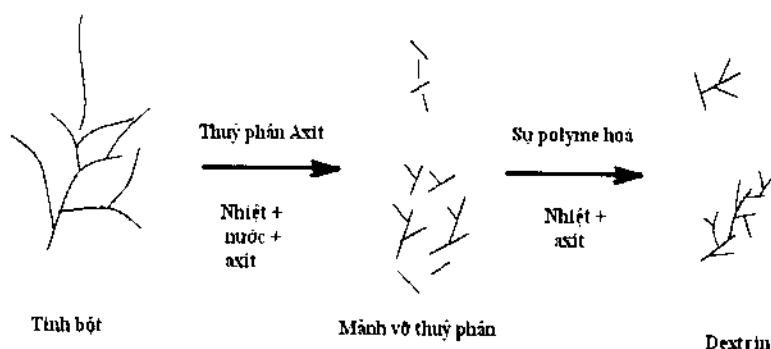
Ngoài việc cắt giảm chiều dài mạch, xử lý bằng hypoclorit cũng làm oxy hóa các nhóm hydroxyl thành cacboxyl và cacboxyl. Sự có mặt của các nhóm công kênh này trên các đoạn mạch thẳng của tinh bột sẽ gây tính thẳng của mạch phân tử sao cho chúng không thể tập hợp dễ dàng. Kết quả là sự thoái biến bị hạn chế và các sản phẩm này thu được dung dịch phân tán ổn định hơn so với ít có xu hướng tạo gel. Các nhóm cacboxyl này cũng có hoạt động hoà tan. Ảnh hưởng này cho thấy việc tăng độ trong và giảm độ bền gel khi mức độ oxy hóa tăng. Giống như các sản phẩm biến tính bằng axit, các loại tinh bột oxy hóa này có cấu trúc hạt bị làm yếu làm cho sản phẩm nấu chín nhanh hơn cho độ nhớt thấp hơn.

Tinh bột oxy hóa độ chảy loãng thấp được sử dụng trong hồ vải sợi. Tinh bột oxy hóa cao hơn đặc biệt có lợi đối với ngành công nghiệp giấy để hồ bề mặt và như là một chất gắn kết trong lớp phủ sét, trong đó chúng là các tác nhân phân tán tuyệt vời đối với sét và cũng thu được độ bền liên kết cao.

6.3.3. Dextrin hóa

Khi tinh bột khô được nung riêng hoặc có mặt axit thu được Gôm Anh hay dextrin nhờ một số phản ứng thoái biến kết hợp lại. Các tính chất khác nhau thu được tùy thuộc vào quá trình xử lý, sản phẩm thường có độ nhớt từ thấp tới trung bình có độ bền cao đối với sự tạo gel và tan một phần hoàn toàn trong nước lạnh. Một số tính chất kết hợp không thể thu được khi tiến hành quá trình chuyển hóa trong huyền phù tinh bột. Hơn nữa, tăng độ tan không kinh tế trong việc tổng hợp loại sản phẩm độ nhớt thấp này bằng phương pháp biến tính ướt vì mất nhiều khả năng tan trong quá trình tổng hợp. Các sản phẩm này đôi khi được biết đến và có mặt trên thị trường ở dạng keo dán và chất kết dính.

Các phản ứng biến tính khô được bắt đầu và duy trì bằng nhiệt và dùng phản ứng bằng cách làm nguội hoặc trong một số trường hợp bằng quá trình trung hoà. Kiểu và mức độ phản ứng có thể được kiểm soát nhờ sử dụng axit, muối, chất đệm và hơi ẩm được phun lên tinh bột khô hay độ ẩm thấp được sử dụng làm vật liệu đầu. Độ chuyển hóa của phản ứng được xác định bởi quan hệ nhiệt độ thời gian trong chu trình gia nhiệt. Mặc dù các thay đổi rất phức tạp nhưng chủ yếu là ba kiểu chuyển hóa hóa học được chỉ ra trong hình 6.6.



Hình 6.6. Sự thủy phân và polyme hóa lại trong khi dextrin hóa tinh bột

1. Thủy phân các liên kết giữa đơn vị glucosơ được xúc tác bởi axit và ẩm để làm giảm kích thước phân tử.
2. Sắp xếp lại phân tử bằng cách bẻ gãy liên kết glucosơ ở một điểm trong mạch và tái tạo nó tại một điểm khác để làm tăng số nhánh.
3. Trùng hợp lại các đoạn nhỏ thành các phân tử lớn hơn nhờ hoạt động xúc tác của nhiệt độ cao và axit trong điều kiện khan.

Kiểu sản phẩm thu được được xác định bởi mức độ mà phản ứng diễn ra. Ba loại chính được bán là dextrin trắng, dextrin vàng và gôm Anh.

Dextrin trắng: Do quá trình tổng hợp dextrin trắng được tiến hành ở nhiệt độ tương đối thấp (thường dưới 150°C) có hơi ẩm và axit cao (thường là axit clohydric) nên dường như quá trình cắt mạch thủy phân là phản ứng chính. Các tính chất của dextrin trắng phản ánh điều này. Tuy thuộc vào mức độ chuyển hóa, chúng có thể nằm trong khoảng từ khối lượng phân tử tương đối cao tới các sản phẩm có một độ trùng hợp (DP) 20 hoặc có ít hơn các đơn vị glucosơ liên kết trong mạch.

Chúng thường có màu sáng (trắng hoặc trắng nhạt) có độ tan trong nước lạnh thấp (cần phải đun nóng để phân tán), và tạo ra dung dịch

phân tán không bền (dung dịch làm nguội đóng rắn thành hồ mềm).

Dextrin trắng được tạo công thức trong keo dán. Hồ trong cũng được làm từ dextrin trắng như một số loại vôi hoàn thiện. Chúng cũng được sử dụng như chất kết dính và tác nhân phân tán trong lớp phủ bột màu lên giấy.

Dextrin vàng: được chế tạo nhờ đun nóng tinh bột ở nhiệt độ tương đối cao (khoảng $149 - 190^{\circ}\text{C}$) với độ axit trung bình và độ ẩm thấp (so với dextrin trắng). Khi phản ứng diễn ra, sự thủy phân ban đầu theo hướng sắp xếp lại và trùng hợp lại dẫn tới các phân tử phân nhánh cao. Như đã trình bày ở trên, các phân tử phân nhánh cao không dễ bị thoái biến và vì vậy huyền phù dextrin vàng có độ bền tuyệt vời.

Dextrin vàng là các polyme có trọng lượng phân tử tương đối thấp với độ trùng hợp trong khoảng 20-50. Chúng là loại tinh bột được và có độ chuyển hóa gần như cao nhất và thường tan hoàn toàn trong nước lạnh và có độ nhớt thấp. Điều này có nghĩa là có thể tạo ra các dung dịch đặc (50 – 60%) mà vẫn giữ được tính chảy lỏng tương đối. Dung dịch này rất dính và khô nhanh vì hàm lượng rắn cao. Các tính chất này rất có giá trị trong keo dán ứng dụng chủ yếu của dextrin vàng.

Gôm Anh: Trong quá trình biến đổi để tổng hợp Gôm Anh, tinh bột độ ẩm rất thấp và rất ít hoặc không có axit được đun nóng tới nhiệt độ cao (khoảng $149-190^{\circ}\text{C}$). Các điều kiện này tạo thuận lợi cho quá trình sắp xếp lại mặc dù sự bẻ gãy liên kết nhờ thủy phân cũng xảy ra trong giai đoạn đầu của phản ứng. Kết quả là Gôm Anh sẵn có với khoảng độ nhớt rộng, từ giá trị gần với tinh bột ban đầu tới giá trị gần với dextrin vàng.

Độ phân nhánh cao tạo ra độ bền lớn hơn trong các dung dịch phân tán và độ tan cao hơn so với dextrin trắng. Màu thay đổi từ nhạt tới nâu đậm. Dung dịch phân tán của Gôm Anh có xu hướng phân tán tốt (mỏng) và dính khiến chúng thích hợp làm keo dán.

6.4. Dẫn xuất tinh bột

Tinh bột có thể được biến tính để thay đổi một số tính chất nào đó của hạt và phân tử để đáp ứng yêu cầu của các ứng dụng cụ thể một cách dễ dàng hơn. Trong hầu hết trường hợp mối quan tâm tập trung vào các sản phẩm có khả năng phân tán trong nước. Vì tinh bột vốn có thể phân tán trong nước nên không cần phải tổng hợp các dẫn xuất thế

cao dễ hoà tan (như với xenlulozơ). Vì vậy số lượng tương đối nhỏ các nhóm thế có thể được sử dụng để thu được các tính chất mong muốn.

Mức độ thế (DS) thường không lớn hơn 1 nhóm/ 1 đơn vị glucosơ, với DS trong khoảng 1 nhóm thế/ 20-50 nhóm glucosơ đối với hầu hết các sản phẩm thương mại. Các dẫn xuất tinh bột thế cao với DS lớn hơn 1 nhóm thế/ 1 nhóm glucosơ hiện nay ít quan trọng trong thương mại mặc dù chúng được tổng hợp trong phòng thí nghiệm hoặc ở quy mô lớn hơn.

Dẫn xuất thế thấp có khả năng phân tán trong nước có mặt trên thị trường với khối lượng lớn.

Nhờ sử dụng tinh bột biến tính làm nguyên liệu để tạo dẫn xuất, nên thường có nhiều loại độ nhớt. Tương tự, nhờ sử dụng các loại tinh bột khác nhau, một loạt tính chất đặc trưng của các loại có thể thu được trong các dẫn xuất.

6.4.1. Quá trình tạo dẫn xuất

Một số phản ứng tạo dẫn xuất được tiến hành trên tinh bột khô bằng cách trộn với các chất tham gia phản ứng (thường là nhiệt hay các điều kiện, kiềm hoặc axit) và thu hồi sản phẩm trực tiếp ở dạng khô. Điều này cho phép tổng hợp hiệu quả các dẫn xuất tinh bột tan trong nước mà không cần qui trình thu hồi sản phẩm đắt tiền. Đặc biệt tất cả các sản phẩm tinh bột đều có thể được sản xuất ở dạng phân tán trong nước lạnh bằng cách nấu sẵn và làm khô trên máy sấy phun hoặc cuộn gia nhiệt. Các sản phẩm hồ hóa trước này rất hấp dẫn đối với người không thể sử dụng quy trình nấu hoặc kỹ thuật hóa học để phân tán tinh bột dạng hạt.

Dẫn xuất tinh bột dạng hạt có thể nấu thường được tổng hợp trong các phản ứng dung dịch trong đó huyền phù tinh bột hàm lượng rắn 40-45% được xử lý với các chất phản ứng, thường là trong môi trường kiềm. Vì nhiệt độ hồ hóa của tinh bột thấp do tăng số lượng các nhóm dẫn xuất đưa vào nên giới hạn độ thế có thể đạt được bằng phương pháp này.

Quá trình trương của các dẫn xuất DS cao hơn (tới khoảng 1 nhóm thế/ 10 đơn vị glucosơ) trong hỗn hợp phản ứng kiềm có thể được ép tới một mức độ nào đó bằng cách thêm muối kim loại kiềm vào. Khi quá trình trương không thể kiểm soát được thì vẫn có thể tiến hành và sản phẩm được thu hồi bằng cách sấy trên cuộn gia nhiệt.

6.4.2. Biến tính nhờ quá trình làm bền

Xu hướng phân tán tinh bột tăng độ nhớt và tạo gel khi làm nguội hoặc lão hóa là một vấn đề khi ứng dụng. Như được đề cập ở trên điều này là do xu hướng tạo quần tập và không tan của các phân tử amylozo mạch thẳng, có mặt trong hầu hết các loại tinh bột. Xu hướng tập hợp này có thể giảm hoặc được loại bỏ khi đưa vào các nhóm thế dọc theo để xen vào hướng song song của mạch thẳng. Điều này được thực hiện được bằng cách este hóa hoặc ete hóa một vài nhóm hydroxyl dọc theo mạch.

Ví dụ các dung dịch phân tán axetat tinh bột ngô chứa 1-4% khối lượng nhóm axetyl có độ bền cao hơn nhiều so với dung dịch tinh bột ngô chưa xử lý và có thể được sử dụng trong các dây chuyền vải sợi và hồ giấy. Các dẫn xuất khác như hydroxyetyl ete của tinh bột ngô cũng bền và có ích trong các ứng dụng tương tự. Như đã đề cập ở trên tinh bột từ các giống ngô sáp lại chứa ít hoặc không chứa amylozo và vì vậy thu được dung dịch phân tán ổn định. Tuy nhiên trong một số ứng dụng như tinh bột giặt tẩy dạng lỏng, tinh không bền có thể tăng lên bằng cách lặp lại quá trình lạnh đông và tan giá trong khi bảo quản và vận chuyển, độ bền của các dung dịch phân tán này có thể tăng lên nhờ sử dụng tinh bột sáp biến tính.

6.4.3. Các nhóm chức

Các dẫn xuất tinh bột ete và este chứa các nhóm ưa nước có nhiều tính chất khác biệt so với tinh bột thô. Các dẫn xuất chứa nhóm cacboxyl, sulfonat hay sulfat ở dạng muối natri hay amoni có ái lực rất cao đối với nước nên tạo dung dịch phân tán độ nhớt cao, trong và không tạo gel. Màng khô của các sản phẩm này dễ dàng tan trở lại tạo cho chúng giá trị đặc biệt trong in và hồ vải sợi ở đó khả năng dễ loại bỏ khỏi sợi là rất quan trọng.

Sự có mặt của các nhóm anionic như sulfat, sulfonat hay photphat và các nhóm cationic như amino được phản ánh trong các tính chất của dung dịch phân tán và hoạt động của chúng ở các pH khác nhau. Các nhóm thế tích điện này có ảnh hưởng đáng kể tới liên kết của tinh bột với các chất nền khác nhau và vì thế có thể làm hiệu quả hơn việc sử dụng các tính chất cơ bản của tinh bột trong các dây chuyền keo dán và hồ vải sợi. Ví dụ dẫn xuất tinh bột chứa nhóm amino bậc ba có điện tích dương mạnh được thu hút và giữ bởi các sản phẩm xenlulozo thường có điện tích âm. Vì vậy trong quá trình hồ ướt giấy ở giai đoạn cuối, tinh bột cationic thường hiệu quả hơn so với tinh bột tự nhiên vì

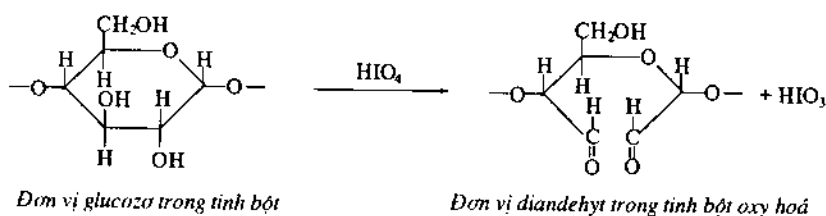
nó được lưu giữ hiệu quả hơn trong mạng giấy ướt và có tính chất cải thiện độ bền cao hơn hẳn so với tinh bột thô ban đầu.

Việc đưa vào các nhóm kỵ nước như các hydrocacbon béo mạch dài thu được tinh bột kỵ nước hơn. Loại dẫn xuất tinh bột này có thể phân tán trong nước dưới những điều kiện đặc biệt nhưng sẽ khô thành màng kỵ nước. Các dẫn xuất chứa nhóm kỵ nước mạch dài có lợi ích tiềm năng khi cần khả năng nhũ hóa và hoạt động keo.

6.4.4. Tinh bột photphat hóa

Tinh bột este photphat đang được nghiên cứu làm chất làm đặc trong thực phẩm, chất làm đầy và kết dính trong được, chất keo tụ và kết dính trong lọc dầu và làm keo dán. Các dẫn xuất thể cao hơn này khác với tinh bột dạng ức chế liên kết ngang nhờ xử lý với lượng nhỏ muối photphat vô cơ.

Sản phẩm loại tiêu chuẩn được cung cấp là các sản phẩm có độ thể cao và tan trong nước lạnh (8-10% khối lượng photphat). Các sản phẩm này được tổng hợp bằng cách gia nhiệt tinh bột khô ở nhiệt độ cao (130-171°C) sau quá trình tẩm muối photphat như. Natri dihydophotphat hay dinatri hydophotphat



Hình 6.7. Phản ứng periodat oxi hóa của tinh bột

Phản ứng photphat hóa tinh bột là một trong những phản ứng este hóa quan trọng của tinh bột được chia thành hai nhóm: este hóa trực tiếp bằng axit trong đó sự phân bố các nhóm este là một cân bằng kiểm soát và các phản ứng este hóa kiểm soát tốc độ bằng anhydrit axit hay clorua axit.

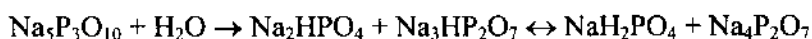
Este hóa trực tiếp tinh bột là một phản ứng cân bằng kiểm soát, xúc tác axit: Do nước là sản phẩm phản ứng và do phản ứng phải được xúc tác bởi axit nên phản ứng este hóa trực tiếp tinh bột thường dẫn tới sự phân hủy phân tử tinh bột qua quá trình thủy phân liên kết glucosit xúc tác axit. Do vậy, ngoài một số ngoại lệ, este hóa trực tiếp tinh bột là phương pháp thường không được dùng để tổng hợp các tinh bột

este. Để phù hợp với các quan sát thực nghiệm, bất kỳ cơ chế đề nghị nào cho quá trình este hóa trực tiếp xúc tác axit phải đáp ứng một số yêu cầu: tất cả các giai đoạn phải là bất thuận nghịch; trạng thái chuyển tiếp của phản ứng phải liên quan đến phân tử axit, một nhóm hydroxyl có khả năng este hóa và một proton; và sự đứt gãy phân tử axit phải diễn ra giữa cacbon carbonyl và nhóm hydroxyl (đứt gãy acyl-oxy).

Phản ứng của một ancol với anhydrit axit là ví dụ của quá trình thế nucleophile tại nguyên tử cacbon không no. Quá trình thế diễn ra chủ yếu theo cơ chế cộng - tách và thường được xúc tác bazơ. Phản ứng nucleophin các dẫn xuất axit cacboxylic gần đây đã được nghiên cứu rộng rãi, chủ yếu là nghiên cứu tốc độ thủy phân anhydrit axit trong môi trường trung tính.

Mặc dù photphopentaoxit, thường được gọi là anhydrit photphoric, phản ứng với ancol để tạo ra các este photphat nhưng nó không được ứng dụng trong quá trình photphat hóa tinh bột. Một loạt các axit photphoric ngưng tụ có tỷ lệ $H_2O : P_2O_5$ nhỏ hơn 3 giữa photphopentaoxit, P_2O_5 , và axit orthophotphoric hydrat hóa hoàn toàn, $P_2O_5 \cdot 3H_2O$. Có thể được xem là các anhydrit một phần của axit orthopolyphotphoric. Axit có tỷ lệ $H_2O : P_2O_5$ 5:3 là axit orthopolyphotphoric, $H_5P_3O_{10}$, muối natri của nó, $Na_5P_3O_{10}$, dễ dàng photphat hóa tinh bột xuống mức độ thế thấp ở nhiệt độ cao khi có mặt một lượng nhỏ nước.

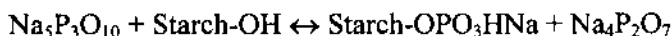
Rõ ràng là, trong dung dịch nước, quá trình thủy phân ion tripolyphotphat là phản ứng bậc 1, phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ và được xúc tác bằng ion hydro:



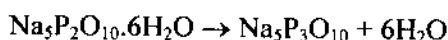
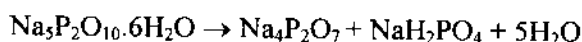
Đôi khi quá trình thủy phân này thường kèm theo sự thủy phân ion pyrophotphat với tốc độ chậm hơn:



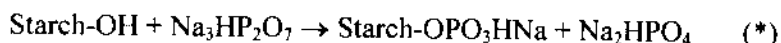
Trong quá trình photphat hóa tinh bột bằng natri tripolyphotphat ở nhiệt độ cao và độ ẩm thấp, các nhóm tinh bột-OH có thể thay thế nước tương tự như trong phương trình:



Vì natri tripolyphotphat được trộn với tinh bột khi có nước và hỗn hợp thu được được sấy khô ở nhiệt độ thấp nên muối photphat xuất hiện trước khi gia nhiệt dưới dạng hexahydrat, $Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$. Hexahydrat phân hủy dễ dàng ở nhiệt độ 110-120°C, có thể theo các phương trình:



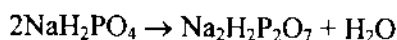
Mặc dù tốc độ gia nhiệt nhanh và khuấy được sử dụng trong quá trình photphat hóa tinh bột có thể tạo điều kiện cho sự hydrat hóa đơn giản, nhưng như vậy sẽ diễn ra sự mất tripolyphotphat không mong muốn. Vì vậy, số nhóm photphat trên tinh bột ước tính sẽ ít hơn số nhóm được tính từ lượng tripolyphotphat sử dụng. Ngược lại, nếu phân tích hỗn hợp phản ứng ngay trước và sau giai đoạn gia nhiệt thì sẽ thấy nhóm photphat tinh bột vượt quá 10-15%. Các nhóm dư này có thể sinh ra từ phản ứng của tinh bột với pyrophotphat hoặc orthophotphat, pyrophotphat có khả năng hơn:



Tinh bột cũng được photphat hóa ở 155°C bằng hỗn hợp natri mono- và dihydro orthophotphat có tỷ lệ $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ 10:7. Hiệu quả photphat hóa giảm mạnh ở pH trên 6,5, chứng tỏ sự este hóa tinh bột bằng orthophotphat.



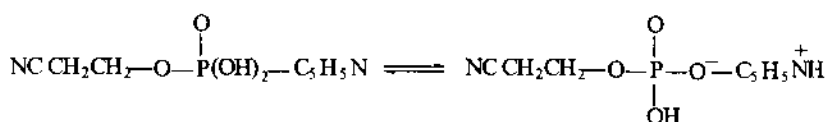
Tuy nhiên, cả hai muối orthophotphat đều trải qua quá trình dehydrat hóa nhiệt thành pyrophotphat,



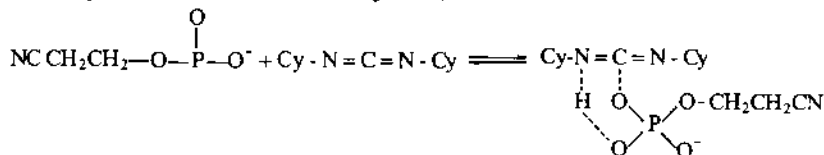
tốc độ dehydrat hóa của monohydro photphat được thúc đẩy nhờ bổ sung dihydro photphat axit. Vì vậy, quá trình photphat hóa tinh bột bằng các muối orthophotphat có thể diễn ra theo phương trình (*) hơn là phương trình (**). Các phương pháp sắc ký sẵn có để tách các hỗn hợp orthophotphat và photphat ngưng tụ sẽ giúp nghiên cứu tiếp về bản chất của các phản ứng diễn ra trong quá trình photphat hóa tinh bột ở nhiệt độ cao.

Quá trình photphat hóa rộng hơn amylozo (giả thiết là tinh bột) dưới các điều kiện êm dịu hơn nhiều có thể sử dụng β -xyanoetyl photphat trong pyridin kết hợp với dicyclohexylcarbodiimide.

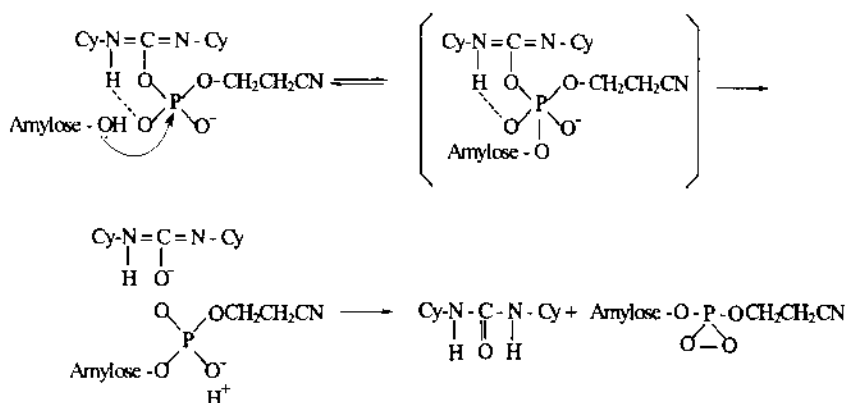
Dicyclohexylcarbodiimide dễ dàng trải qua phản ứng cộng 1,2 với anion của monoalkyl photphat; β -xyanoetyl photphat thường được chọn vì dễ dàng loại bỏ nhóm β -xyanoetyl photphat. Trong pyridin cơ chế đề xuất là (Cy = cyclohexyl):



Nguyên tử photpho của chất trung gian hoạt động rất dễ bị tấn công nucleophin, khi có mặt của amylozơ, diễn ra như sau:



Tiếp tục xử lý muối pyridin của amylozơ β -xyanoethyl photphat với bazơ có thể thu được amylozơ monophotphat.



Trong một amylozơ β -xyanoethyl photphat có mức độ thế 1,0, tất cả các nhóm photphat đều ở trên nhóm hydroxyl bậc 1 của amylozơ. Khi xử lý với natri metoxit để loại bỏ các nhóm β -xyanoethyl photphat, quá trình vòng hóa nội phân tử diễn ra liên quan đến nhóm hydroxyl C-3 trong vòng 7 dieste photphat.

Có thể việc sử dụng dung dịch kiềm để loại bỏ nhóm khóa sẽ thu được amylozơ 6-O-phosphat mong muốn.

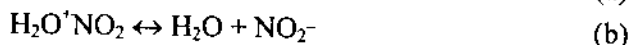
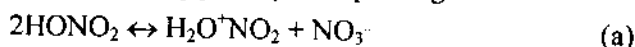
6.4.5. Tinh bột nitrat

Tinh bột có thể được nitrat hóa bằng axit nitric đặc và nhiều tấn tinh bột nitrat đã được sản xuất thương mại nhờ quá trình nitrat hóa với hỗn hợp axit sulfuric và nitric. Nếu chỉ có axit nitric, một phần dung dịch tinh bột nitrat tạo ra chất nhầy trên bề mặt các hạt cản trở phản ứng. Trong hỗn hợp nitric và sulfuric tinh bột không được nitrat

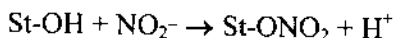
hóa hoàn toàn và bị thoái biến. Nhưng nitrat tinh bột chưa thoái biến có độ nitrat hóa bất kỳ tới 99% theo lý thuyết có thể được tổng hợp dễ dàng từ anhydrit của nitric axit, dinitơ pentaoxit, trong cloroform có mặt natri florua.

Mặc dù cơ chế nitrat hóa -C của các hợp chất thơm đã được nghiên cứu chi tiết nhưng cơ chế nitrat hóa -O của các hợp chất hydroxyl ít được chú ý. Ion nitroni (NO_2^+) là tác nhân nitrat hóa hoạt động trong axit nitric khan và trong hỗn hợp axit nitric và sulfuric. Một số tác giả cho rằng quá trình nitrat hóa diễn ra qua ion nitroni. Chấp nhận rằng ion nitroni là tác nhân nitrat hóa hiệu quả nhất đối với tinh bột, một số tác giả chỉ ra rằng quá trình nitrat hóa của tinh bột cũng diễn ra trong các hệ $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ trong đó ion nitroni không thể phát hiện được.

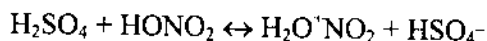
Trước khi thảo luận về cơ chế nitrat hóa với dinitơ pentaoxit, trước hết chúng ta nên xem xét cơ chế hoạt động trong axit nitric nguyên chất và trong các hệ thống axit hỗn hợp. Từ phổ Raman của axit nitric nguyên chất và từ các kết quả nghiệm lạnh, rõ ràng là chỉ có 3% anhydrit axit nitric tồn tại ở dạng phân ly theo phương trình:



Lượng nước nhỏ này được sonvat hóa bởi lượng axit nitric dư. Vì vậy nitrat hóa tinh bột trong axit nitric có bản chất là quá trình thể electrophile:



Lượng nước tích lũy làm đảo ngược phản ứng (a). Tuy nhiên, ion acidium nitric ($\text{H}_2\text{O}^+\text{NO}_2$) được coi là tác nhân chịu trách nhiệm nitrat hóa trong các hệ dung dịch trong đó ion nitroni không được phát hiện. Đưa axit sulfuric vào thúc đẩy quá trình nitrat hóa theo hai cách: tăng quá trình ion hóa axit nitric và loại bỏ nước khỏi hệ.

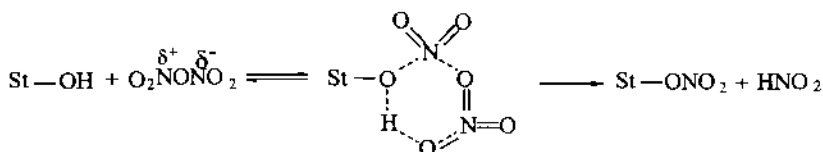


Và loại nước từ hệ:



Tuy nhiên trong axit nitric, cả có hoặc không có axit sulfuric, vẫn có đủ nước để thủy phân các phân tử tinh bột.

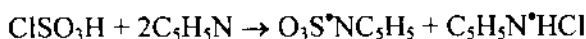
Có một nghịch lý là dinitơ pentaoxit bị phân ly hoàn toàn ở trạng thái rắn và trong dung dịch axit nitric thành các ion nitroni và nitrat ($\text{NO}_2^+\text{NO}_3^-$) đều dễ dàng phản ứng với tinh bột trong dung dịch cloroform. Cơ chế phản ứng này có thể là quá trình thể lưỡng phân tử, bao gồm trạng thái chuyển đổi vòng:



Natri fluorua được đưa vào hỗn hợp phản ứng để loại bỏ axit nitric ở dạng hỗn hợp liên kết hydro ổn định, $\text{NaF} \dots \text{HONO}_2$. Sự vắng mặt của nước từ phản ứng và tách loại axit nitric khi nó được tạo ra chứng tỏ sự thoái biến không đủ của tinh bột nitrat được tổng hợp theo phương pháp này. Không có thông tin về sự phân bố các nhóm nitrat trong tinh bột nitrat hóa một phần, tuy nhiên, từ cơ chế đã miêu tả có thể dự đoán rằng nhóm hydroxyl bậc 1 càng dễ tiếp cận thì nitrat hóa càng nhanh.

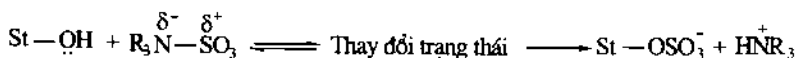
6.4.6. Tinh bột sulfat

Phương pháp đơn giản nhất để sulfat hóa tinh bột là xử lý với axit sulfuric đặc, tuy nhiên có thể diễn ra quá trình khử trung hợp. Tuy nhiên rất nhiều phức hữu cơ của lưu huỳnh trioxit có khả năng sulfat hóa nhóm hydroxyl dưới các điều kiện êm dịu. Phức chất đầu tiên thuộc loại này được sử dụng để sulfat hóa tinh bột là dung dịch clorosulfuric axit trong pyridin, trong đó phức chất pyridin lưu huỳnh trioxit là tác nhân hoạt động:



Gần đây, quá trình sulfat hóa tinh bột bằng sản phẩm cộng lưu huỳnh trioxit của poly(2-vinyl-pyridin) đã được nghiên cứu. Hệ thích hợp để sulfat hóa tinh bột hoặc các phân đoạn của nó là lưu huỳnh trioxit-trietylamin trong dimetylformamit. Ở 0°C amylozơ được sulfat hóa tới độ thế 2 và sản phẩm này tan trong hỗn hợp phản ứng; tinh bột dạng hạt sulfat hóa ít hơn, có thể là vì phản ứng diễn ra đồng đều toàn bộ. Nhìn chung, tính ổn định của phức chất bazơ lưu huỳnh trioxit-Lewis thay đổi theo độ bền của bazơ sử dụng; các phức chất trimetylamin và trietylamin đủ bền trong dung dịch kiềm để được sử dụng để tổng hợp sulfat tinh bột dạng hạt DS thấp.

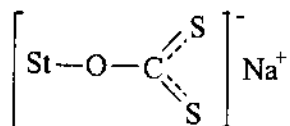
Cơ chế sulfat hóa bằng phức chất lưu huỳnh trioxit không được nghiên cứu nhiều. Tuy nhiên, các nghiên cứu động học chỉ ra rằng quá trình thủy phân sản phẩm cộng trimetyl và trietylamin diễn ra theo cách lưỡng phân tử tấn công nguyên tử lưu huỳnh. Bằng phép loại suy, quá trình sulfat hóa tinh bột có thể diễn ra như sau:



Amylozơ và amylopectin, sulfat hóa tới DS 0.9-1.1 với trioxit trietylamin - lưu huỳnh trong dimetylformamit, có khoảng một nửa nhóm sulfat trên hydroxyl bậc 1. Tuy nhiên, axit alginic, không có nhóm hydroxyl bậc 1, không sulfat hóa dưới các điều kiện tương tự; và dextran chứa 90-95% liên kết glycozit (1→6) được sulfat hóa tới DS 0,06. Các kết quả này đã trở nên phức tạp hơn khi quan tâm đến quá trình sulfat hóa dextran tới DS 0,5-0,75 bằng axit clorosulfuric trong formamit ở 0°C. Kỹ thuật này không được áp dụng cho tinh bột. Xét về khả năng hoà tan tinh bột hoàn toàn của formamit, hệ này đòi hỏi có khả năng kiểm tra tốc độ tương đối của quá trình sulfat hóa các nhóm hydroxyl tinh bột.

6.4.7. Tinh bột xanthat hóa

Xanthat là muối cơ lưu huỳnh của các O-este của axit thiolthiocarbonic ($\text{HO}^*\text{CS}^*\text{SH}$). Xanthat tinh bột natri được điều chế từ phản ứng của tinh bột với cacbon disulfua trong dung dịch natri hydroxit mạnh. Nếu carbon disulfua được cho là một anhydrit của axit thiolthiocarbonic thì quá trình xanthan hóa tinh bột là quá trình este hóa với anhydrit axit vô cơ.

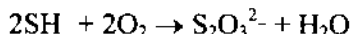
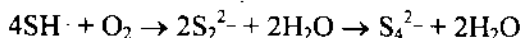


Xanthat hóa xenlulozơ là cơ sở của quá trình chế tạo sợi visco để sản xuất tơ nhân tạo, xenlophan và các sản phẩm có liên quan, vì vậy, có rất nhiều nghiên cứu về phản ứng này. Tuy nhiên chỉ đến gần đây quá trình xanthat hóa tinh bột mới nhận được sự quan tâm chú ý.

Quá trình xanthat hóa chắc chắn là phức tạp nhất trong tất cả các phản ứng este hóa tinh bột. Thường có bảy loại chất phản ứng: carbon disulfua, nước, ion hydroxyl, ba nhóm hydroxyl khác nhau của tinh bột và oxi. Bảy loại này tham gia đồng thời, nhiều phản ứng có thể nghịch đảo và xảy ra theo tốc độ riêng. Trong một hệ chỉ chứa cacbon disulfua, nước và các ion hydroxyl nồng độ cao, các phản ứng sau có thể biến đổi hoàn toàn cacbon disulfua thành cacbonat và sulfua.

Nếu oxi có mặt trong quá trình xanthat hóa, di- và polysulfua, perthiocarbonat (CS_4^{2-}) và thiosulfat được tạo ra; cacbon disulfua

được loại khỏi hệ thống nhanh hơn nhiều nhờ phản ứng của nó với ion disulfua (S_2^{2-}).



Xanthat tinh bột cũng được oxi hóa thành xanthit, St-O-CS-S-S-CS-O-St, nhưng sự hình thành của hợp chất này trong quá trình xanthat hóa không được trình bày.

Các phương trình diễn ra phù hợp với sự phân bố nhóm xanthat trong xanthat tinh bột được quan sát từ thực nghiệm. Trong dung dịch kiềm đặc (15-20%), các nhóm hydroxyl C-2 và C-6 được xanthat hóa trước tiên, nhóm thế bậc 2 diễn ra nhanh hơn. Khi phản ứng kéo dài, xanthat C-2 có DS tối đa và sau đó giảm, trong khi ở C-6 DS tiếp tục tăng cho tới khi đạt cực đại và bắt đầu giảm nhưng với tốc độ chậm hơn nhiều. Vì vậy, lúc đầu thì tỷ lệ các nhóm xanthat bậc 2 so với bậc 1 là 2:1, tuy nhiên, cuối cùng tỷ lệ có thể là 1:2. Quá trình xanthat hóa cũng diễn ra ở C-3 nhưng với tốc độ chậm hơn đáng kể so với ở C-6. Đối với natri hydroxit 1-2N, chỉ có một nhóm hydroxyl được xanthat hóa.

Chi tiết của quá trình xanthat hóa hoàn toàn không rõ ràng. Một quan sát thú vị không được giải thích bằng các phương trình là tinh bột và xenlulozơ được xanthat hóa nhanh hơn khi có mặt kalihydroxit so với natri hydroxit; rubidi hydroxit và cesi hydroxit hoạt động giống như kali hydroxit, trong khi liti hydroxit giống với natri hydroxit.

6.4.8. Tinh bột ghép

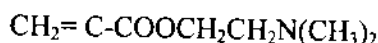
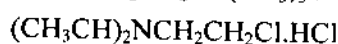
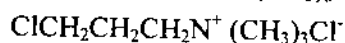
Copolymer ghép là các đại phân tử phân nhánh, các nhánh của nó bao gồm một đơn vị lặp lại khác với các nhóm polymer mạch chính. Nếu tinh bột được coi như polymer mạch chính thì có thể tổng hợp các copolymer ghép trong đó các thuộc tính vật lý và hóa học của đại phân tử tổng hợp dựa trên các thuộc tính tương ứng của polymer tự nhiên. Phương pháp ghép các vinyl monome vào polymer sẵn có thuộc ba kiểu chính: chuyển mạch, hoạt hóa vật lý và hoạt hóa hóa học. Tinh bột được ghép bởi các phương pháp đặc trưng cho mỗi kiểu.

6.4.9. Dẫn xuất tinh bột cationic

Nhóm này bao gồm chủ yếu tinh bột ete dạng hạt (có mức độ thế 0,05 hay thấp hơn) chứa amin bậc 3 hay bậc 4, hay các nhóm giả ure –

C(=NH)NH₂. Amin bậc 1, các dẫn xuất sunfoni và photphoni cũng được chế tạo nhưng không có sẵn trên thị trường.

Các tác nhân sau đây được sử dụng để tổng hợp các dẫn xuất amin của tinh bột: 2,3-epoxypropyltrimethylamonionclorua, (4-clo-2-bytenyl) trimethylamoni clorua, (cloropropyl) trimethylamoni clorua, dietyl β-cloroetyl) amoni clorua, dimethylaminoetyl metacrylat và xyanamit.



Tinh bột amin bậc 3 được phát triển đầu tiên và đã được đưa ra thị trường từ năm 1955 để sử dụng trong sản xuất giấy như một chất giúp giữ chất màu và bột mịn và làm tăng độ bền. Chúng có thể thu được nhờ xử lý phân tán tinh bột kiềm bằng amin bậc 3 có các nhóm hoạt động. Sản phẩm tinh bột được hoàn thiện ở pH axit dưới dạng muối amin bậc 3.

Do có điện tích dương, tinh bột cationic được giữ lại trên các chất nền âm điện, ví dụ với lượng hơn 4% đối với xenlulozơ. Chúng keo tụ chất màu và bột mịn, đóng góp trực tiếp vào khả năng lưu giữ trên giấy. Về gián tiếp, chúng đóng góp vào việc tăng độ bền của giấy nhận được nhờ gia cường liên kết sợi-sợi và nhờ các liên kết sợi-tinh bột. Gần đây, tinh bột được nấu chín khi có mặt các amin béo mạch dài (C₂₂ đến C₂₆) đã được đề xuất như một phụ gia làm bền trong sản xuất giấy.

Tinh bột cationic được sản xuất có nhiều độ nhớt khác nhau, chủ yếu từ tinh bột ngô và khoai tây. Một số loại cũng được sử dụng như các chất keo tụ, như trong làm sạch nước thải. Các ứng dụng khác bao gồm hồ giấy, phủ giấy, hồ phủ sợi và hoàn thiện sợi.

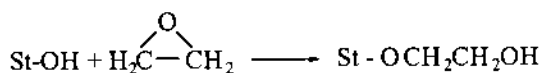
6.4.10. Hydroxylankyl tinh bột etc

Từ năm 1950, tinh bột hydroxyletyl có mức độ thế thấp (0,05-0,1) đã được tổng hợp trong thương mại.

Trong quá trình gia công ướt, phân tán tinh bột trong nước 40-45% được kiềm hóa (pH = 11-12) nhờ thêm kim loại kiềm hay hydroxit kim loại kiềm thổ; muối được thêm để ngăn chặn quá trình hồ hóa.

Sau khi thêm một lượng cần thiết etylen oxit hay propylen oxit, hỗn hợp được khuấy trong bình kín trong 24-48 giờ ở nhiệt độ dưới 50°C. Phân tán được axit hóa tới khoảng pH = 6 trước khi chất rắn được thu hồi và rửa bằng nước. Mức độ thể thực nghiệm tối đa bằng phương pháp này là khoảng 0,1 do quá trình thể lớn hơn làm cho các hạt trương tới mức chúng không thể lọc và rửa dễ dàng.

Hydroxyetyl tinh bột cũng có thể được tổng hợp bởi phản ứng của tinh bột làm khô trong không khí với khí etylen oxit có mặt xúc tác. Mặc dù sản phẩm thu được từ phản ứng của etylen oxit với tinh bột được gọi là hydroxyetyl tinh bột nhưng một số nhóm polyoxyetyl cũng được tạo thành, đặc biệt tại mức độ thể cao hơn. Sự tạo thành của chúng được chứng minh bởi phương trình sau:



Cũng giống như tinh bột axetat, hydroxyankyl tinh bột cho một số tính chất được cải thiện so với tinh bột không biến tính. Chúng có nhiệt độ hồ hóa thấp hơn và độ trương, mức độ phân tán nhanh hơn khi nấu chín trong nước. Hồ của chúng cho độ trong và tính có kết tốt hơn với xu hướng tạo gel và lão hóa thấp hơn. Ngoài các tính chất này, chúng còn bền hơn với sự bẻ gãy bởi axit và kiềm do chúng mang bản chất ete hơn là este. Vì lý do này chúng có thể được biến tính axit mà không mất đi các nhóm thể và chúng có thể được sử dụng trong môi trường kiềm.

Các hydroxyetyl tinh bột được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp giấy để phủ và hồ, chúng tạo độ bền, độ cứng và độ mịn bề mặt. Chúng được sử dụng như keo dán đối với các lớp phủ sét trên giấy, nơi mà độ bền độ nhớt tốt của hồ cho các tính chất chảy mong muốn. Kết hợp hydroxyetyl tinh bột và glyoxal cho các tính chất chịu nước tốt hơn so với lớp phủ sét trên giấy. Các dẫn xuất cũng được sử dụng như các chất hồ phủ vải. Mặc dù hydroxyetyl tinh bột không được công nhận để sử dụng trong thực phẩm nhưng nó vẫn được cho phép làm phụ gia thực phẩm. Các dẫn xuất hydroxypropyl được sử dụng để bơm nhân bánh nướng và gia vị cho salad.

6.4.11. Các dẫn xuất khác

Rất nhiều dẫn xuất của tinh bột đã được bán trên thị trường. Tinh bột allyl, một dẫn xuất thể cao khác, được cung cấp như một loại tinh bột tan trong dung môi có thể đông rắn dùng trong các ứng dụng như lớp bảo vệ cho gỗ hay thành phần mực in, hiện nay loại này không có trên thị trường.

Danh sách các dẫn xuất được tổng hợp rất dài, các loại tiêu biểu gồm alkyl, cacboxymetyl, xynoetyl, aminoetyl, amidoetyl, alkyl amoni bậc 4, acrylate, axit béo và benzoat este. Một loại dẫn xuất este kỵ nước duy nhất có tính chất chảy lỏng ở dạng bột khô được bán trên thị trường với tên thương mại là Dry – Flo dùng như bột bụi và tác nhân bôi trơn. Tinh bột cacboxymetyl là sản phẩm có thể phân tán trong nước lạnh được bán trên thị trường ở dạng muối natri. Một số dẫn xuất được bán với số lượng đáng kể. Đó là tinh bột axetat, tinh bột hydroxyetyl ete và aminoalkyl ete.

Tinh bột axetat. Đây là các este tinh bột ngô độ thế thấp chứa ít hơn 0,2 nhóm axetyl trên một đơn vị anhydroglucozo. Chúng được bán dưới tên thương mại như Kofilm, Miraloid và Mirafilm. Chúng thường sẵn có với nhiều khoảng độ nhớt và nấu thành sol không đông đặc. Các sản phẩm này có khả năng hydrat hóa, có độ bền nhớt, tạo màng và chảy tốt cho màng trong, mềm dẻo, tan trong nước và không dính. Chúng thường có nhiệt hồ hóa thấp hơn một chút so với tinh bột ngô.

Các sản phẩm này có thể được sử dụng để tạo màng chịu dầu và mỡ cho giấy. Ngoài các nhựa nhiệt rắn hay các hóa chất không tan khác sẽ giúp màng chống nước. Các loại tinh bột este này tương thích trong giới hạn nồng độ rộng với các loại sét, chất màu và các vật liệu ưa nước khác như polyvinyl ancol, dẫn xuất xenlulozo tan trong nước, algin, protein và nhiều chất tạo màng tổng hợp, tự nhiên tan trong nước.

Các sản phẩm này chủ yếu được sử dụng trong ngành giấy và vải sợi dùng để hồ và phủ. Axetat tinh bột cũng có ích để làm tinh bột giặt tẩy thương mại, tác nhân phân tán, làm đặc. Tinh bột axetat loại đặc biệt cũng được sử dụng làm chất làm đặc trong chế biến thực phẩm.

Tinh bột amin. Mặc dù một số phương pháp chế tạo tinh bột amin đã được cấp bằng sáng chế nhưng chỉ có một phương pháp đáp ứng yêu cầu thương mại với tên thương mại là Cato. Đây là một aminoalkyl bậc 3 của tinh bột ngô sẵn có với nhiều loại độ nhớt. Sản phẩm này có tính chất cationic khiến chúng có ích trong các ứng dụng giấy và vải sợi, tiếp xúc trực tiếp với vật liệu xenlulozo.

Trong lĩnh vực sợi và giấy, được nấu thành sol trong, dính, và bền có pH 3,5- 4. Như hầu hết các loại tinh bột, chúng thường có sẵn ở dạng phân tán trong nước lạnh và có thể khâu mạch với bất kỳ mức độ nào. Các dẫn xuất này đã được sử dụng làm vật liệu trao đổi anion hoặc chất nền sắc ký trong nghiên cứu phòng thí nghiệm.

Tinh bột dialdehyt. Dẫn xuất tinh bột này đang được nghiên cứu. Nó được tổng hợp nhờ xử lý tinh bột bằng axit periotic để oxy hóa có

chọn lọc các nhóm hydroxyl trên nguyên tử cacbon 2 và 3 thành các nhóm aldehyt như minh họa sơ đồ 6.1. Có thể đạt được mức độ oxy hóa, tới 100% các đơn vị glucosơ trong phân tử tinh bột. Axit periotic có thể tái sinh bằng cách điện phân từ sản phẩm phụ iotat.

Sự có mặt của các nhóm aldehyt trong tinh bột oxy periodat chứng tỏ khả năng phản ứng với nhiều tác nhân hóa học như ancol để tạo axetal, natri bisulfit để tạo các sản phẩm cộng hợp aldehyt, amoniac và amin để tạo các sản phẩm cộng chứa nitơ... Các nhóm aldehyt có thể được oxy hóa tiếp với axit chứa clo để thu được polyme polycacboxylat, được dùng làm chất làm đặc. Tinh bột dialdehyt có thể được xử lý với tác nhân khử như natri bohuydra để thu được polyancol tương ứng. Thủy phân tinh bột dialdehyt (oxy hóa 100%) bằng axit sunfuro đặc sẽ thu được glyoxal và đường, D- erythrozơ. Để hydro hóa dưới áp suất cao trong sự có mặt của xúc tác sẽ thu được erythritol, một hợp chất polyhydroxyl. Vì vậy tinh bột dialdehyt là nguồn đầy tiềm năng của các loại vật liệu polyme mới và các hóa chất hữu cơ khối lượng phân tử thấp.

Các loại tinh bột dialdehyt không tan trong nước lạnh và trương khi đun nóng tới 90-95°C. Tinh bột oxy hóa càng cao thì càng khó phân tán khi đun trong nước. Ở mức độ oxy hóa cao, hạt tinh bột trương tới một mức độ nào đó khi nấu trong nước ở 90°C và quá trình trương này gây ra sự tạo gel ở các nồng độ trong khoảng 10%. Khi đun trong nước với thời gian kéo dài, sản phẩm mất độ nhớt và có xu hướng sạm lại thành màu nâu, có thể là do thủy phân một phần polyme.

Các dung dịch nước ban đầu ở pH $\approx$ 5,5-6 sẽ trở nên axit (pH khoảng 4) khi đun nóng. Tinh bột oxy sumstar có khả năng phân tán ở nhiệt độ 90-100°C trong 10-15 phút, thường là trong sự có mặt của chất đệm. Dung dịch kiềm mạnh khiến tinh bột oxy peiotat bị phân hủy cùng với sự tạo màu và xuất hiện các nhóm axit.

Các công trình nghiên cứu chỉ ra các lĩnh vực ứng dụng tiềm năng của tinh bột dialdehyt trong công nghiệp giấy, keo dán, thuốc da. Các ứng dụng này chủ yếu dựa trên khả năng tạo liên kết ngang các polyme chứa imino, amino, hydroxy của nhóm aldehyt. Các nghiên cứu chỉ ra rằng tinh bột dialdehyt oxy hóa cao có tác dụng thuộc da may áo có màu sáng và dùng như tác nhân thuộc sơ bộ để thuộc nhanh bằng thực vật cho các loại da quý.

Tinh bột oxy periotic hóa cao hơn (90-100%) là chất hồ bề mặt tuyệt vời, tạo độ bền khô và ướt với độ nhớt phân tán thấp. Độ bền ướt tốt có thể thu được bằng cách nghiền tinh bột dialdehyt cùng với phen và tinh bột cationic. Các nghiên cứu vẫn đang được tiến hành đối với ứng dụng của nó để phủ giấy. Nói chung, tinh bột dialdehyt có ích khi

cần các tác nhân tăng cứng hay khâu mạch kiểu aldehyt, không mùi, dễ xử lý.

6.5. Ứng dụng

6.5.1. Thực phẩm

Khoảng 1/3 tinh bột ngô bán ở Mỹ là cho mục đích thực phẩm, phần nhiều trong số này được sử dụng trong các nhà máy chế biến thực phẩm. Tinh bột được dùng để sản xuất bia, bột nướng, các sản phẩm bánh vỏ nhân, hỗn hợp pudding, nước sốt salad, thực phẩm đóng hộp, thực phẩm đông lạnh, kẹo... Tinh bột biến tính có giá trị trong nhiều ứng dụng vì các đặc trưng phân tán và độ bền, khả năng làm đặc đáp ứng yêu cầu đặc biệt của các loại thực phẩm cụ thể.

6.5.2. Công nghiệp giấy

Ngành công nghiệp giấy và các sản phẩm giấy tiêu thụ các sản phẩm tinh bột nhiều nhất với lượng tinh bột ngô tiêu thụ hàng năm đạt tới 1ti pound. Khoảng 40% lượng tiêu thụ này là tinh bột biến tính và dẫn xuất tinh bột. Sản phẩm tinh bột được sử dụng làm phụ gia làm ướt cuối cùng, hồ bề mặt, chất kết dính trong lớp phủ sét và bột màu và keo dán trong sản xuất giấy.

Phụ gia làm ướt được đưa vào bột giấy trước khi chế tạo giấy để cải thiện độ bền và tính chất thấm của giấy. Một lượng đáng kể tinh bột biến tính và dẫn xuất tinh bột cũng như tinh bột khô được sử dụng. Chúng thường được sử dụng với tỉ lệ 0,5-3% khối lượng sợi. Tinh bột hydroxyetyl ete có thể thêm vào ở dạng hạt và phần này được giữ trong cấu trúc giấy ướt sẽ hồ hóa khi tấm giấy đi qua máy sấy nhờ đó tăng liên kết bên trong của sợi.

Sản phẩm này rất hiệu quả trong việc làm tăng độ bền kéo và độ bền cháy của giấy. Do tương tác của nó với các chất độn trơ như sét, cacbonat và titan dioxyt nó cũng là tác nhân trợ giữ màu hiệu quả. Điều khác thường ở chỗ nó cải thiện khả năng giữ chất màu trong khi vẫn duy trì tỷ lệ cao của độ bền thấm. Tinh bột cationic bám chặt vào giấy và không bị loại bỏ dưới các điều kiện thường trong bao gói thực phẩm.

Sau khi giấy được tạo thành nó có thể được hồ để cải thiện độ bền và các tính chất bề mặt, nhu khả năng in chịu dầu mỡ, độ bền nước, độ bóng... Ở đây, độ nhớt đã điều chỉnh và tính ổn định độ nhớt của dung

dịch hồ cũng quan trọng như là các tính chất màng. Một số loại tinh bột đặc biệt dùng để biến đổi enzym và tinh bột oxy hóa cũng như các dẫn xuất bền như axetat và hydroxyetyl ete đã được sử dụng. Lĩnh vực giấy tiêu thụ tinh bột nhiều nhất và vẫn đang phát triển.

Phủ giấy nhằm cải thiện bề mặt in, màu, khối lượng hoặc tạo thêm các tính chất đặc biệt. Đối với quá trình phủ tốc độ cao, các tính chất cần thiết đối với chất kết dính là độ bền liên kết cao và các đặc tính lưu biến phù hợp (độ nhớt được kiểm soát, chảy tốt, bền nhớt và các đặc tính giữ nước tốt để hạn chế tối đa sự thấm). Tinh bột oxy hóa dextrin, và tinh bột biến tính bằng enzym cũng như các dẫn xuất như tinh bột hydroxyetyl ete hay axetat tinh bột được sử dụng như chất kết dính trong lớp phủ màu. Lớp phủ tinh bột chịu nước được chuẩn bị bằng cách sử dụng hỗn hợp tinh bột với nhựa không tan như ure formaldehyt.

Tinh bột biến tính cũng được sử dụng trong các ứng dụng khác như tạo nếp, cán mỏng, làm bao bì. Tinh bột nhiều sấp được sử dụng trong băng dính dẻo mà trước đây keo dán từ động vật là loại keo dán duy nhất có thể hoạt hóa ẩm. Các ứng dụng này yêu cầu độ bóng, khả năng hoạt hóa ẩm và dính nhanh.

6.5.3. Công nghiệp dệt may

Công nghiệp dệt là ngành tiêu thụ tinh bột đứng thứ hai, một lượng lớn được sử dụng trong các dây chuyền hồ sợi và hoàn thiện.

Trong các dây chuyền lớn hay hồ sợi, chỉ được phủ bảo vệ để chịu mài trong quá trình dệt. Như vậy sẽ giảm thiểu được đứt và trượt sợi, nâng cao hiệu quả dệt và giảm các lỗi trong vải. Quá trình hồ yêu cầu vật liệu rẻ tiền có thể phân tán dễ dàng để tạo ra dung dịch hồ không tạo bọt, không đông lại, bền nhớt... lắng đọng một màng dai, mềm dẻo, không dính, gắn chặt lên chỉ.

Màng cần phải tương đối không nhạy khi sấy quá khô và độ ẩm cao. Màng cũng phải dễ hoà tan và loại bỏ nhờ xử lý enzym hoặc rửa khử hồ. Tinh bột chảy lỏng biến tính bằng axit được sử dụng vì chúng rẻ mặc dù chúng không có tính chất không đông đặc như mong muốn. Tinh bột oxy hóa, tinh bột hydroxyletyl ete, tinh bột axetat và các este khác được sử dụng tùy theo loại sợi (bông, len, tơ...) và các yêu cầu cụ thể của quá trình nghiền bột.

Để hồ các loại sợi tổng hợp kỵ nước như sợi Dacron xe hay sợi thủy tinh sợi liên tục, tinh bột cationic được quan tâm vì ái lực của chúng đối với sợi. Sự có mặt của các nhóm ưa nước như sulfonat,

sulfat hoặc cacboxylat có tác dụng cải thiện khả năng tan trở lại của lớp màng hồ.

Hồ vải sợi được áp dụng để tạo ra hoặc tăng cường các tính chất mong muốn của vải sợi như chịu dầu, chống co, mềm, tính chất xếp nếp... Tinh bột được sử dụng riêng hoặc kết hợp với nhựa nhiệt rắn (ví dụ, ure hay melamin-formaldehyt) để hoàn thiện. Tinh bột ban đầu được sử dụng như tác nhân làm cứng, cả tinh bột biến tính và không biến tính đều thích hợp cho mục đích này. Tuy nhiên khi cần các thuộc tính khác thì tinh bột biến tính được sử dụng vì các đặc tính không đồng đặc và tính ổn định độ nhớt của nó trong dung dịch phân tán. Ngoài ra tinh bột biến tính cung cấp độ trong của màng, độ sáng lấp lánh của vải màu và độ dẻo của màng tạo ra sự mềm mại. Tinh bột axetat, tinh bột hydroxyete cũng như tinh bột oxy hóa và dextrin được sử dụng trong các công thức hồ.

Quá trình in trên vải để tạo ra các hình mẫu có màu cần phải có chất làm đặc cho phẩm nhuộm. Chất màu dạng hồ được tổng hợp để cung cấp khả năng phân tán tốt của thuốc nhuộm đất tiền, có kiểm soát hình sang vải và chất lượng màu tốt. Tinh bột biến tính như dextrin, tinh bột cacboxymetyl và hydroxyetyl ete được sử dụng riêng hoặc kết hợp với các chất làm đặc khác cho mục đích này. Tuy nhiên cần lưu ý rằng việc sử dụng các chất kết dính như với chất màu không tan trong nước thay cho thuốc nhuộm phân tán trong nước được sử dụng rộng rãi trong các hệ in hồ sử dụng chất làm đặc là tinh bột và gồm tự nhiên. Các hệ mới này chủ yếu dựa trên nhũ tương nước trong dầu được làm đặc.

Quá trình nghiền sợi thải ra sông một lượng lớn chất thải phải tuân theo luật chống ô nhiễm của quốc gia đối với các chất thải đó. Phương pháp chủ yếu để đo ảnh hưởng của các loại chất thải hữu cơ này tới mức độ ô nhiễm của sông là BOD (nhu cầu oxy sinh hóa). BOD là một lượng oxy tách khỏi nước để phân hủy vi khuẩn chất thải hữu cơ và do đó không giúp cho sinh vật sống trong dòng sông. BOD thường được biểu diễn theo phần oxy trên 1 triệu hoặc phần trăm.

Bản về ô nhiễm dòng nước tốc độ phân hủy là một nhân tố rất quan trọng vì phân hủy chậm hơn thì không chắc đã làm cạn kiệt lượng oxy trong dòng chảy nhỏ. Dĩ nhiên cuối cùng hầu hết vật liệu hữu cơ sẽ phân hủy và cần một lượng oxy nhất định cho mỗi nguyên tử cacbon và hydro trong hợp chất để tạo ra nước và cacbon dioxyt. (BOD lý thuyết). Natri cacboxymetylxelulozơ (CMC) được chỉ ra là có BOD nhỏ hơn tinh bột trong một khoảng thời gian ngắn (5-15 ngày). Như vậy trong một số nhà máy nghiền sợi, CMC được sử dụng thay cho tinh bột.

Tuy nhiên, rõ ràng là một số dẫn xuất tinh bột có độ thể cao chống lại các tấn công sinh học và do đó có tốc độ phân hủy thấp (BOD ít hơn 5 ngày). Việc sử dụng các dẫn xuất tinh bột độ thể cao này trong các nhà máy nghiền sợi có thể là giải pháp kinh tế đối với vấn đề xử lý chất thải, đặc biệt nếu hiệu quả hồ tăng lên nhờ đó sử dụng ít tinh bột hơn. Dẫn xuất tinh bột biến tính cao hiện nay do công ty Staluy A.E cung cấp dưới tên thương mại là Oxytrol. Sản phẩm này có tiếng vì có BOD thấp hơn khoảng 70% so với tinh bột thông thường như được xác định bằng các thử nghiệm tiêu chuẩn BOD 5 ngày. Các sản phẩm tương tự đang được các công ty khác nghiên cứu. Cần lưu ý rằng nếu xử lý nước thải cần áp dụng để tách loại các vật liệu trước khi thải ra sông, việc sử dụng vật liệu oxy hóa như tinh bột hoặc dẫn xuất tinh bột DS thấp có nhiều thuận lợi.

6.5.4. Ứng dụng khác

Tinh bột biến tính có thể có tác dụng trong nhiều lĩnh vực khác. Các lĩnh vực này bao gồm dịch khoan giếng dầu, chất keo, dược phẩm (chất làm đặc, nghiền thuốc viên), keo dán đóng gói, thuốc nổ, gốm, vật liệu xây dựng (keo gắn ngói), cách âm lõi dúc... Phạm vi cuốn sách không cho phép thảo luận chi tiết về các ứng dụng này.

Nhiều loại tinh bột biến tính có thể được sản xuất nhưng không được bán vì không tìm được thị trường. Vì vậy, các nhà sản xuất tinh bột thường quan tâm tới các thị trường tiềm năng để nghiên cứu biến tính tinh bột và biến tính tinh bột theo tiêu chuẩn. Trong nhiều trường hợp có thị trường bảo đảm, biến tính cụ thể sẽ được nghiên cứu theo yêu cầu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Aggarwal P. and Dollimore D., 1998, The effect of chemical modification on starch studied using thermal analysis, *Thermochimica Acta*, **324**, 1-8.
2. Ali S. Z. and Kempf W., 1986, On the degradation of potato starch during acid modification and hypochlorite oxidation, *Starch Staerke*, **38**, 83-86.
3. Anon, 1995, Use of tapioca dextrins for dragee confectionery, *Suesswaren*, **39** (4), 20-22.
4. Awazuhara M., 2000, Distribution and Characterization of enzymes Causing Starch Degradation in Rice, *J. Agric. Food Chem.*, **48**, 245-252.
5. Buchholz K., Moll-Borchers M. and Schwengers D., 1998, Production of leucroza by dextran-sucrase, *Starch*, **50**(4), 164-172.
6. Corley R. N., Woldegehebriel A. and Murphy M.R., 1997, Evaluation of the nutritive value of kudzu as a feed for ruminants, *Animal feed Sci. Technol.*, **68**, 183-188.
7. Daniel J.R., 1999, Departement of Food and Nutrition, in: Industrial Organic Chemicals, Purdue University, *West Layayette, Indiana 47907 United State*, Vol. 7.
8. Fitt L.E. and Maywald Snyder E., 1984, Photomicrographs of starches, in *Starch: Chemistry and Technology*, Vol. 2, Eds., Academic Press, New York, Chap 23.
9. Fox J.D. and Robyt J. F., 1992, *Carbohydrate Research*, **227**, 163-170.
10. Grant L.A. and Appolo B.L., 1991, Effect of low level gamma irradiation on water-soluble non – starchy polysaccharides isolated from harred spring wheat flour and bran, *Cereal Chem.*, **68**, 651.
11. Kartha K.P.R. and Srivastava H.C., 1985, *Starch/ Starke*, **37**, 297.
12. Keyserlingk V., Swift M.A.G., Puchala R. and Shelford J.A., 1996, *Anim, Feed Sci. Technol.*, **57**, 291-311.

13. Knutson C.A., 1986, A simplified colorimetric procedure for determination of amilose in maize starches, *Cereal Chemistry*, **63**, 89-92.
14. Lawton J.W., 1996, Effect of starch type on the properties of starch-containing films, *Carbohydrate Polymers*, **29** (3), 203-208.
15. Lustinec J., Hadacova V. and Kaminek M., 1987, Quantitative determination of starch, amylose and amylopectin in plant tissues using glass fiber paper, *Analytical Biochemistry*, **132**, 265-271, 1983.
16. Ma W.P. and Robyt J.F., 1987, *Carbohydrate Research*, **166**, 283-297.
17. Macosko C.W., 1994, Rheology: principles, measurement and applications, *New York: VCH Publishers*.
18. Maheswappa H.P. and Nanjappa H.V., April 2000, Drymatter production and accumulation in arrowroot when intercropped with coconut, *Tro. Agric.*, **Vol. 77**, No. 2, 76-82.
19. Miladinov M.A., 2000, Starch esterification by reactive extrusion, *Industrial Crops and Products*, **11**, 51-57.
20. Morton W.R. and Daniel S., 1984, *Starch derivatives: production and use*, in: *Starch: Chem. Technol.*, ed. R.L. Whistler, J.N. Bemiller, E.F. Paschall, Academic Press.
21. Perkinelmer, 1996, *Analytical method*, Hanbòok.
22. Phillips D.L., Xing J., Chong C.K., Liu H. and Corke H., 2000, Determination of the Degree of Succinylation in Diverse Modified Starchs by Raman spectroscopy, *J. Agric. Food Chem.*, **48**, 5105-5108.
23. Raffi J., Michel J.P. and S. Lebe., 1980, Theoretical study of the radiopolymerization of starch, *Starch/ Staerke*, **32**, 227.
24. Rao M. A., 1995, *Engineering properties of food*, 2, 1, New York: Marcel Dekker, *Chap. 1*.
25. Robyt J.F., Choe J.Y., Richard S.H. and Fuchs E.B., 1996, *Carbohydrate Research*, **281**, 203-218.
26. Rogols S., 1986, Starch modification: A view into the future, *Cereal Foods World*, **31**, 869.
27. Rohwer R.G. and Klein R.E., 1984, *Chem. Technol. 2nd*, Academic Press, Orlando, *Chap. 17*.

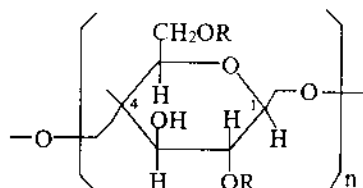
28. Roushdi M., Harras A., Meligi A., Bassim M. and Shelkh K.E., 1983, Effect of high doses of gamma rays on corn grains, *Starch/ Staerfe*, **35**, 15.
29. Sabularse V.C., Liuzzo J.A., Rao R.M. and Grodner R.M., 1991, *J. Food Sci.*, **56**, 96.
30. Singh S., 1995, *Studies on modified starchs*, Annexure III, Theses submitted to the University of Mysore, India.
31. Singh S. and Ali S.Z., 2000, *Carbohydrate polymers*, **41**, 191-195.
32. Singh S. and Ali S.Z., 1987, *Starch/ Starke*, **39**, 402-405.
33. Steffe J.F., 1996, *Rheological methods in food process engineering*, **2**, East Lansing, MI: Freeman Press.
34. Tijssen C.J. and Scherpenkate H.J., 1999, *Chemical Engin. Sci.*, **54**, 2765-2772.
35. Tsuchija Y. and Sumi K., 2003, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 36.
36. Watanabe T. and French D., 1980, *Carbohydrate Research*, **84**, 115-123.
37. Wurzburg O.B., 1984, *Modified Starches: Properties and uses*, CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida.
38. Yokoyama W. and Shoemaker C.F., 1998, *Cereal Chem.*, **75** (4), 530-535.
39. R. Bhosale and R. Singhal, Process optimization for the synthesis of octenyl succinyl derivative of waxy corn and amaranth starches, *Carbohydrate Polymers*, In Press, Corrected Proof, Available online 6 June 2006.
40. Q. Qi, Y. Wu, M. Tian, G. Liang, L. Zhang and J. Ma, Modification of starch for high performance elastomer, *Polymer*, Volume 47, Issue 11, 17 May 2006, Pages 3896-3903.
41. O.S. Kittipongpatana, J. Sirithunyalug and R. Laenger, Preparation and physicochemical properties of sodium carboxymethyl mungbean starches, *Carbohydrate Polymers*, Volume 63, Issue 1, 18 January 2006, Pages 105-112.
42. E. Marsano, E. Bianchi and L. Sciutto, Microporous thermally sensitive hydrogels based on hydroxypropyl cellulose crosslinked with poly-etyleneglicol diglycidyl ether, *Polymer*, Vol. 44 (22), October 2003, Pages 6835-6841.

Chương 7

DẪN XUẤT TAN CỦA XENLULOZO

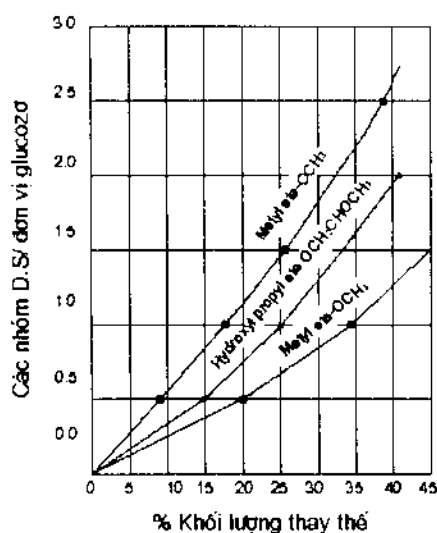
Chương này nghiên cứu một số tính chất và ứng dụng của các dẫn xuất tan của xenlulozơ. Các loại này bao gồm metylxenlulozơ, hydroxypropyl metylxenlulozơ, etyl metylxenlulozơ, hydroxyetylxenlulozơ và etyl hydroxyetylxenlulozơ. Xét về mặt hóa học các sản phẩm này đều là các ete xenlulozơ chứa các nhóm ankyl hay hydroxyalkyl được thế cho một hoặc hơn trong số ba nhóm hydroxyl nằm trong mỗi vòng anhydroglucozơ của xenlulozơ.

Cấu trúc cơ bản thường được biểu diễn như sau với R là nhóm thế alkyl hay hydroxyalkyl. Số lượng và sự phân bố các nhóm thế cần thiết để đạt được một mức độ nhất định các tính chất mong muốn sẽ khác nhau tùy theo nhóm thế được sử dụng.



Ảnh hưởng của nhóm thế là phá vỡ trật tự và mở rộng mạch xenlulozơ để nước hay các dung môi khác có thể vào solvat mạch. Có thể tạo ra rất nhiều tính chất khác nhau nhờ điều chỉnh số lượng và kiểu nhóm thế. Tỷ lệ % thế so với độ thế được biểu diễn trong hình 7.1. Đối với thế methoxyl, thay đổi hàm lượng methoxyl thu được một loạt metylxenlulozơ từ tan trong kiềm cho tới tan trong hữu cơ. Dẫn xuất thương mại tan trong nước chứa khoảng hai nhóm methoxyl trong một vòng anhydroglucozơ trong khi dẫn xuất tan trong dung môi hữu cơ chứa ba nhóm như vậy.

Dẫn xuất alkylxenlulozơ được sản xuất ở Mỹ, Đức, Anh, Thụy Điển. Một số tên thương mại là Methocel (Công ty Hóa chất Dow, metylxenlulozơ và hydroxypropyl metylxenlulozơ), Cellosize (Tập đoàn Union Carbide, hydroxyetylxenlulozơ), Modocoll (Mo Och Domsjo, etyl hydroxyetylxenlulozơ), Cellofas (Imperial Chemical Industries, etyl metylxenlulozơ) và Tylose (Kalle & Company, metylxenlulozơ).



Hình 7.1. Tỷ lệ phần trăm độ thế theo DS

7.1. Tính chất vật lý

7.1.1. Dẫn xuất ankyl và hydroxyankyl xenlulo

Các tính chất vật lý của metylxenlulozơ và hydroxyetyl xenlulozơ dạng bột được liệt kê trong bảng 7.1; bảng 7.2 tổng kết đặc tính độ tan của metylxenlulozơ và hydroxypropyl metylxenlulozơ.

Bảng 7.1. Tính chất vật lý của Methocel và Cellosize

Màu:

Methocel: trắng

Cellosize: trắng

Tỉ trọng biểu kiến, lb/cu ft

Methocel MC, 4000 cps: 18,1-25,6

Methocel MC, 400 cps: 22,4-28,7

Methocel MC, 15 cps: 26,2-31,2

Cellosize WP-4400: 12-13

Cellosize WP-300: 18-19

Cellosize WP-09: 22-23

Nhiệt độ than hóa, °C	
Methocel MC:	300-305
Methocel 65HG	295-300
Cellosize:	250
Kích thước hạt	
Methocel, % qua 40 mesh:	95
Cellosize, % qua 20 mesh:	100
Độ ẩm, trong bao gói, %	
Methocel:	lớn nhất 3
Cellosize, % qua 20 mesh:	lớn nhất 5

Bảng 7.2. Ảnh hưởng của quá trình thế hydroxypropyl tới độ tan của methyl xenlulozơ

Tên hóa học	Tên thương mại	% methoxyl	% hydroxy propoxyl	Tan trong nước	Tan trong 70:30 benzen : methanol
Metyl xenlulozơ	Methocel AS-8	4,6	-	8% kiềm	Không tan
Metyl xenlulozơ	Methocel AS-4	-	-	4% kiềm	Không tan
Metyl xenlulozơ	Methocel AS-2	14-18	-	2% kiềm	Không tan
Metyl xenlulozơ	Methocel MC	27,5-32	-	Nước	Không tan
Hydroxypropyl metyl xenlulozơ	Methocel 65HG	27-29	4-7,5	Nước hoặc metano 1 50%, nước 50%	Không tan
Hydroxypropyl metyl xenlulozơ	Methocel 60HG	28-30	7-12	Nước hoặc metano 1 80%, nước 20%	Tan

Khi độ thế của xenlulozơ ete tăng, tính tan của nó thay đổi. Độ thế thấp thu được sản phẩm chỉ tan trong dung dịch kiềm nồng độ khác nhau. Độ thế trung bình cho sản phẩm có độ tan trong nước lớn nhất trong khi độ thế cao cho sản phẩm chỉ tan trong dung môi hữu cơ.

Tính chất đặc biệt này của độ tan trong cả hệ nước và dung môi hữu cơ có thể thu được bằng cách tổng hợp hỗn hợp ete chứa cả nhóm thế methyl và hydroxypropyl.

** Quá trình hòa tan*

Alkylxenlulozơ là các polyme ưa nước và hòa tan nhờ quá trình solvat hóa và trương của các lớp cấu trúc. Cơ chế này rất khác so với quá trình hòa tan các vật liệu dạng tinh thể như muối thông thường.

Vì metylxenlulozơ không tan trong nước nóng nên việc sử dụng nước nóng trước đảm bảo làm ướt tất cả các phần của hạt trước khi đưa cho vào nước lạnh. Nếu bột được trộn vào nước lạnh trước sẽ tạo ra một màng sền sệt ở bên ngoài các hạt khiến nước khuếch tán chậm hoặc đóng cục bên trong hạt.

Đặc biệt, metylxenlulozơ dễ hòa tan nhất bằng cách trộn trước với 1/5-1/2 lượng nước yêu cầu dưới dạng nước nóng ($80-90^{\circ}\text{C}$) và để ướt một lúc, sau đó thêm vào phần nước còn lại là nước lạnh hoặc đá. Hỗn hợp được khuấy đến khi bằng phẳng.

Dung dịch hydroxyetylxenlulozơ được chuẩn bị bằng cách rắc chậm sản phẩm vào toàn bộ lượng nước, thường đã được đun nóng tới $60-65^{\circ}\text{C}$. Nước phải được khuấy mạnh khi đưa vào tới khi hòa tan hoàn toàn. Không giống các sản phẩm metylxenlulozơ, hydroxyetylxenlulozơ tan trong nước nóng.

** Độ nhớt*

Các sản phẩm metylxenlulozơ, được dự kiến theo độ nhớt của dung dịch 2% ở 20°C . Sản phẩm hydroxyetylxenlulozơ được dự kiến theo độ nhớt của dung dịch 2-5% ở 20°C , nồng độ 5% được dùng cho các sản phẩm có khoảng độ nhớt thấp hơn. Hình 7.2 biểu diễn mối quan hệ giữa độ nhớt dung dịch với nồng độ trong nước ở 20°C đối với sản phẩm metylxenlulozơ.

** Tạo gel nhiệt*

Metylxenlulozơ tan trong nước có tính tạo gel nhiệt, có nghĩa là nó tạo gel khi đun nóng trong khi gồm tự nhiên, như aga lại tạo gel khi làm lạnh. Giải thích sự tạo gel này liên quan đến bản chất của dung dịch.

Metylxenlulozơ tồn tại trong dung dịch ở dạng quần tập các phân tử dài như sợi chỉ được hydrat hóa bằng các lớp phân tử nước liên tiếp làm trương khối quần tập. Các phân tử nước này hoạt động như chất bôi trơn và cho phép các mạch dài ete xenlulozơ trượt lên nhau một cách dễ dàng, làm cho dung dịch chất lỏng nhớt, chảy đều.

Khi nhiệt độ dung dịch tăng, năng lượng liên kết lỏng lẻo giữa các phân tử nước cũng tăng và phân tử lớp ngoài bị phá vỡ. Khi đã đủ số phân tử nước đi ra khỏi mạch ete xenlulozơ, không còn hoạt động bôi trơn, các mạch khóa lại và dung dịch chuyển thành gel. Quá trình tạo gel có thể thuận nghịch khi làm nguội.

Nhiệt độ xuất hiện sự tạo gel nhiệt, có thể được điều chỉnh bằng cách thay đổi số lượng nhóm thế alkyl và hydroxyalkyl của hỗn hợp este, như chỉ ra trong bảng 7.3.

Bảng 7.3. Ảnh hưởng của các nhóm metyl và hydroxypropyl metyl tới điểm tạo gel của xenlulozơ

Tên thương mại	% OCH ₃	% OCH ₂ CHOHCH ₃	Điểm tạo gel nhiệt (°C)
Methocel MC	27,5-32	-	50-55
Methocel 60HG	28-30	7,0-12,0	55-60
Methocel 65HG	27-30	4,0-7,5	60-65
Methocel 70HG	24-27	4-8	66-72
Methocel 90HG	22-25	6-12	85

Khi hàm lượng methoxyl giảm, nhiệt độ tạo gel tăng kèm theo sự giảm độ tan trong nước. Bảng việc kết hợp nhóm thế hydroxyalkyl với nhóm thế alkyl, sự mất độ tan có thể kiểm soát được mà không làm mất đi các tính chất tạo gel mong muốn.

** Tính chất hoạt động bề mặt*

Trái với gồm xenlulozơ ionic, gồm alkylxenlulozơ không ion có các tính chất hoạt động bề mặt. Các tính chất này có thể thay đổi nhờ điều chỉnh tỉ lệ thế alkyl so với hydroxyalkyl.

Bất bất kỳ hàm lượng methoxyl nào đưa ra, việc đưa vào các nhóm hydroxy alkyl biến tính sẽ làm tăng các thuộc tính hoạt động bề mặt. Ví dụ một sản phẩm có 27-30% nhóm thế methoxyl và 4-7,5% nhóm thế hydroxypropyl sẽ có sức căng bề mặt với dầu parafin là 19-23 dyn/cm (25°C). Nếu hàm lượng hydroxypropyl tăng lên đến 7-12% thì sức căng bề mặt giảm xuống còn 18-19 dyn/cm. Bảng 7.4 tổng kết các tính chất của dung dịch hydroxyetyl xenlulozơ và metylxenlulozơ.

Bảng 7.4. Các tính chất của dung dịch nước metylxenlulozơ và hydroxyetyl xenlulozơ

Sức căng bề mặt; dyn/ cm ở 25°C	
Methocel MC	47-53
Methocel 60HG	44-50
Methocel 90HG	50-56
Cellosize WP-40	60
Cellosize WP-300	62
Sức căng bề mặt phân cách, dầu parafin, dyn/ cm ở 25°C	

Methocel MC	19-23
Methocel 60HG	18-19
Methocel 90HG	26-28
Tỉ trọng khối, cc/ gm (gal/lb)	
Methocel MC	0,725 (0,087)
Cellosize	0,791 (0,095)
pH	
Methocel	Trung hòa
Cellosize	6,0-8,0
Điểm đông đặc, °C	
Methocel, tất cả các loại	0
Cellosize, tất cả các loại	0
Tỷ trọng riêng	
1% Methocel, tất cả các loại (20/4C)	1,0012
5% Methocel, tất cả các loại	1,0117
1% Cellosize, tất cả các loại (20/20C)	1,003

* Đặc tính dòng chảy

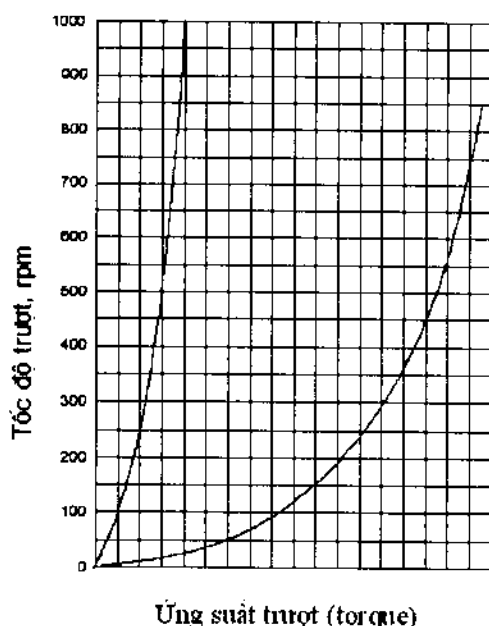
Dung dịch alkylxenlulozơ là một chất lỏng phi Newton, có nghĩa là ứng suất trượt áp dụng không tỉ lệ trực tiếp với tốc độ trượt. Dung dịch của vật liệu có độ nhớt thấp rất giống với chất lỏng Newton, trong khi dung dịch độ nhớt cao thể hiện tính dẻo già.

Nếu đồ thị biểu diễn tốc độ trượt theo ứng suất trượt sẽ thu được một đường cong lõm so với trục tốc độ trượt. Độ nhớt biểu kiến, ứng suất trượt chia cho tốc độ trượt, sẽ giảm khi tốc độ trượt tăng. Các dung dịch không có tính chất sol – gel thuận nghịch và không quan sát được các ảnh hưởng phụ thuộc vào thời gian. Hình 7.3 trình bày giản đồ lưu biến thu được từ máy đo độ nhớt Brookfield.

Đều là không ion nên metylxenlulozơ và hydroxyetylxenlulozơ không bị kết tủa từ dung dịch của chúng dưới dạng muối không tan nếu các ion kim loại đa hóa trị được đưa vào. Tuy nhiên giống như các vật liệu keo khác, các sản phẩm metylxenlulozơ có thể tạo gel và tạo muối từ dung dịch khi nồng độ chất điện ly hoặc các chất hòa tan khác vượt quá giới hạn nào đó.

Muối tan thường làm giảm nhiệt độ tạo gel của dung dịch vì chúng làm giảm quá trình hydrat hóa của ete xenlulozơ. Ảnh hưởng này tương tự ảnh hưởng của nhiệt độ ở đó vật liệu đưa vào hút nước vì vậy làm giảm quá trình hydrat hóa của mạch ete xenlulozơ. Liều lượng

cho phép của vật liệu đưa vào giảm khi tăng nồng độ hoặc tăng độ nhớt thực của metylxenlulozơ và thay đổi theo sự có mặt của các phân tử ion.



Hình 7.3. Giảm độ lưu biến của dung dịch metylxenlulozơ

* Tính chất tương hợp

Liều lượng cho phép cao hơn đối với thioxyanat và iodua nhưng thấp hơn đối với ion khác theo thứ tự dãy sau: photphat, sulfat, tartrate, axetat, clorua, nitrit, nitrat. Khả năng chịu muối của metylxenlulozơ tăng nhờ biến tính với nhóm thế alkoxyl; vì vậy khả năng chịu muối của hydroxypropyl metylxenlulozơ Methocel HG lớn hơn của metylxenlulozơ chưa biến tính. Trong khi Cellosize chỉ chứa một nhóm thế hydroxyalkyl có khả năng chịu muối rất cao.

7.1.2. Cacboxymetylxenlulozơ (CMC)

CMC thương mại là vật liệu dạng hạt rắn có thể thay đổi từ hạt thô cho tới dạng bột khá mịn tùy thuộc vào nguồn cung cấp, phẩm cấp và loại. CMC có xu hướng hấp thụ và giữ ẩm, một số lượng lớn ứng dụng phụ thuộc vào khả năng liên kết - nước này. Ví dụ một loại CMC thường thấy ở 25°C và độ ẩm tương đối 50% có hàm lượng cân bằng khoảng 18%.

Bằng cách làm bay hơi nước khỏi dung dịch CMC, các tấm hay màng sạch có thể được tạo ra, khá bền và mềm dẻo, như được minh họa bởi số liệu trong bảng 7.5.

Bảng 7.5. Các tính chất của các mẫu màng CMC chưa dẻo hóa

Các tính chất được kiểm tra	Giá trị các tính chất đặc trưng		
	CMC-7 thấp	CMC-7 trung bình	CMC-7 cao
Độ bền kéo, psi	8.300	13.000	15.000
Độ dẫn dài, % gãy	8,3	14,3	14,3
Tính đàn hồi, MIT gấp nếp	93	131	513
Độ tích tĩnh điện	âm	âm	âm
Chỉ số khúc xạ	1,515	1,515	1,515
Tỉ trọng riêng	1,59	1,59	1,59

Mặc dù CMC được thiết kế để tan trong nước và không tan trong dung môi hữu cơ, nhưng dung dịch CMC sẽ chịu được một lượng đáng kể dung môi hữu cơ có khả năng hòa tan nước như là etanol hay axeton. Khả năng dung hòa của một số dung dịch CMC đối với etanol được chỉ ra trong bảng 7.6.

Bảng 7.6. Khả năng dung hòa của dung dịch CMC đối với etanol

Kiểu CMC nhớt	Tỉ lệ thể tích của dung dịch etanol:CMC (1%)	
	Tạo mù	Tạo kết tủa
CMC-7 thấp	2,4-1	3,6-1
CMC-7 trung bình	2,1-1	2,7-1
CMC cao	1,6-1	1,6-1

(Etanol (95%) được thêm chậm, ở nhiệt độ phòng vào dung dịch CMC khuấy mạnh)

CMC tương hợp với các loại gôm và polyme tan trong nước như gôm arabic, gôm tragacanth, gôm locust bean, anginat natri, casein tinh bột, gelatin, pectin, silicat natri và nhiều loại khác. CMC cũng tương hợp với glycerin, glycol và các dẫn xuất của cả hai.

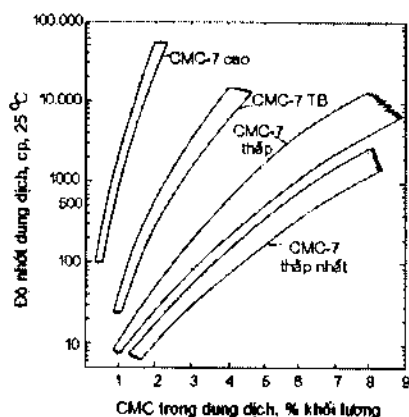
CMC tan cả trong nước nóng và nước lạnh. Dung dịch CMC được tổng hợp bằng cách khuấy vật liệu hạt khô trong nước. Tốc độ bổ sung CMC và khối lượng khuấy phải được điều chỉnh để không tạo thành các cục lớn tan một phần trong nước. Nếu các cục lớn hình thành do thêm CMC vào quá nhanh hoặc khuấy không thích hợp thì thời gian của dung dịch sẽ bị kéo dài dần dần.

CMC có thể được trộn khô với các thành phần khô khác và được đưa vào nước dần dần để tạo dung dịch hồ, bột nhão, và các thành phần khác. Để tạo dung dịch là một trong những tính chất ưu việt của CMC.

Độ nhớt dung dịch có thể biến đổi trong phạm vi rộng bằng cách lựa chọn loại và nồng độ CMC như trong hình 7.4. Để thu được dung dịch độ nhớt cao với nồng độ CMC nhỏ nhất, loại độ nhớt cao được sử dụng và ngược lại để thu được nồng độ tối đa ở độ nhớt dung dịch thấp hợp lý, loại độ nhớt thấp được sử dụng. Với loại độ nhớt cao nhất, như chỉ ra trong biểu đồ, dung dịch 2% có độ nhớt khoảng 500 poise, độ nhớt này được coi là đủ đặc để có thể dẫn lên. Ngược lại, với loại độ nhớt thấp nhất, dung dịch 2% có độ nhớt từ 10 và 20 centipoise.

Dung dịch CMC là chất lỏng phi Newton nhưng lại là nhựa giả, có nghĩa là trong việc xác định độ nhớt, tốc độ trượt không tỷ lệ trực tiếp với ứng suất trượt áp dụng, và độ nhớt biểu kiến thu được phụ thuộc vào phương pháp thử nghiệm. Các nhà sản xuất CMC sử dụng phương pháp tiêu chuẩn hóa cao để đo độ nhớt các sản phẩm của họ, nếu dùng phương pháp khác được đo, kết quả sẽ không phù hợp.

Ngoài việc là nhựa giả, dung dịch CMC có thể hoặc không thể có tính chất sol- gel thuận nghịch, tùy thuộc vào phương pháp sử dụng để sản xuất CMC. Dung dịch CMC sol- gel thuận nghịch sẽ tăng độ nhớt biểu kiến khi đứng yên, trong một số trường hợp thậm chí tăng cấu trúc gel và sau đó trở lại độ nhớt biểu kiến ban đầu của nó khi được khuấy hoặc được tạo thành dòng chảy.



Hình 7.4. Bốn dạng độ nhớt của CMC phụ thuộc theo nồng độ

7.1.3. Metylxenlulozơ (MC)

MC là một chất rắn màu trắng, không mùi, không vị, không độc. Sản phẩm thương mại được phân tán nhờ làm ướt trong nước nóng và làm lạnh xuống 5-10°C. Dung dịch thu được trong suốt, mịn và bền ở nhiệt độ phòng. Tuy nhiên, khi đun nóng tới 60-70°C, độ nhớt dung dịch tăng và quá trình tạo gel diễn ra. Nhiệt độ tạo gel giảm khi tăng nồng độ của dung dịch MC và khi tăng khối lượng phân tử trung bình của chất tan. Độ tan của MC là do quá trình hydrat hóa diễn ra ở nhiệt độ thấp. Quá trình này làm giảm lực hấp dẫn giữa các mạch polyme. Tại nhiệt độ cao hydrat bị phân hủy một phần và MC tách ra dưới dạng gel. Một lượng nhỏ muối vô cơ làm tăng độ nhớt và hạ thấp nhiệt độ tạo gel. Hiệu quả của muối trong việc hạ thấp nhiệt độ tạo gel dường như phụ thuộc bản chất của cation và tăng theo thứ tự sau: thiocyanat < iodua < nitrat < bromua < clorua < axetat < tartrat < sunfat. Do đây là thứ tự tăng quá trình hydrat hóa ion nên hiệu ứng muối củng cố lý thuyết rằng dung dịch của MC trong nước liên quan đến quá trình hydrat hóa. Hai chất đầu tiên của dãy này thường làm tăng nhiệt độ tạo gel.

Tại nhiệt độ thấp, độ nhớt dung dịch loãng của MC chỉ thay đổi rất ít khi tăng tốc độ trượt. Tuy nhiên, tại nhiệt độ cao hơn, khi quá trình tạo gel mới diễn ra, độ nhớt giảm khi tăng tốc độ trượt. Tính chất sol-gel thuận nghịch này tăng do sự có mặt của các muối như kali sunfat.

Thay đổi pH dung dịch từ 3-12 không làm kết tủa MC. Tuy nhiên, trong các dung dịch kiềm mạnh có sự tăng độ nhớt. Axit photphotungstic và axit tannic làm kết tủa MC từ dung dịch, cũng như làm cho dung môi tan trong nước (như các ancol thấp hơn) dưới một số điều kiện.

Màng trong, cứng của MC có thể được đúc từ dung dịch nước. Các màng này có thể được chế tạo mềm dẻo hơn với các chất dẻo hóa hút ẩm như glyxerin, sorbitol, đường đảo và trietanolamin. MC tương hợp với một số vật liệu tan trong nước như xà phòng, tinh bột, hồ, casein và các gôm tự nhiên. Một số tính chất của MC thương mại có DS 1,8 được cho trong bảng 7.5.

Bảng 7.5. Tính chất màng MC tan trong nước (DS 1,6-1,9)

Tỷ trọng riêng (g/cm ³)	1,29
Điểm chảy, °C	290-305
Khả năng truyền oxy, cm ³ /645cm ² /24 giờ/mm	25
Độ bền kéo, 25°C, RH 50%, 70,4g/cm ²	8500-11400
Độ giãn dài, %	10-15
MIT gấp đôi, màng 2mm, 1kg tải trọng	12000
Chỉ số khúc xạ, nD ²⁰	1,49

7.1.4. Gôm xenlulozơ

Những nghiên cứu sâu rộng về tính chất vật lý của gôm xenlulozơ đã được tiến hành bao gồm nghiên cứu trong thức ăn cho chuột, lợn, chó và người, nghiên cứu sự trao đổi chất, chương trình thử nghiệm patch và sự áp dụng cục bộ. Tất cả các nghiên cứu này đã chỉ ra rằng tiếp xúc với gôm xenlulozơ qua miệng trở về sinh lý học. Tiếp xúc với da cũng cho các kết quả tương tự.

7.2. Tính chất hóa học

Các phản ứng của xenlulozơ về cơ bản có thể được phân loại như sau:

7.2.1. Oxy hóa

Quá trình oxy hóa có thể được tiến hành dưới các điều kiện khác nhau và gần như bất kỳ tác nhân oxy hóa nào cũng đều hoạt động đối với xenlulozơ. Phản ứng thường đi kèm với quá trình khử trùng hợp tùy thuộc tác nhân phản ứng và điều kiện. Hầu hết các phản ứng đều liên quan đến quá trình oxy hóa trong điều kiện kiềm như già hóa xenlulozơ kiềm bằng oxy hay tẩy trắng bằng hypoclorit. Các tác nhân định hướng đặc trưng bao gồm natri periodat và chì tetraxetat sẽ oxy hóa nhóm 2,3-glycol thành nhóm andehyt; axit clorơ, trong một số điều kiện, sẽ oxy hóa các nhóm andehyt thành nhóm cacboxyl và khi có mặt platin, nitor dioxit và ozon, oxy thường oxy hóa nhóm hydroxyl bậc 1 thành nhóm cacboxyl trong trường hợp oxy và nitor dioxit, thành andehyt trong trường hợp ozon. Với các tác nhân oxy hóa ít đặc trưng hơn như hypoclorit, các nhóm xetandehyt thường được tạo thành trong môi trường axit và trung tính trong khi các nhóm axit được tạo thành trong môi trường kiềm. Quá trình oxy hóa làm thay đổi các tính chất của xenlulozơ ở một mức độ đáng kể. Trong một số trường hợp, sản phẩm có thể kém bền hơn đối với tấn công của tác nhân kiềm và độ bền của sợi thường giảm. Oxy hóa nhóm khử cuối mạch thành nhóm cacboxyl cũng làm tăng độ bền của polyme đối với quá trình phân hủy kiềm.

7.2.2. Khử trùng hợp

Khử trùng hợp là một giai đoạn quan trọng khi hình thành hầu hết các dẫn xuất hóa học và các sản phẩm cuối trừ giấy. Cần phải kiểm soát sự đứt mạch của xenlulozơ để làm giảm độ nhớt của các dẫn xuất tan được sử dụng tiếp trong qui trình xe sợi, cán màng, các qui trình

dúc chất dẻo và phun sơn lót. Kỹ thuật khử trùng hợp được sử dụng trong thương mại bao gồm thủy phân axit và oxy hóa kiềm. Các phương pháp khác bao gồm tiếp xúc với bức xạ năng lượng cao, ozon, thủy phân enzym và nhiệt độ cao.

Trong số các phương pháp khử trùng hợp, chiếu xạ năng lượng cao là phương pháp được quan tâm nhiều nhất trong thời gian gần đây. Trong phương pháp này, mạch có thể bị đứt gãy trong các vùng tinh thể và vô định hình theo kiểu hoàn toàn ngẫu nhiên. Một số quá trình oxy hóa cũng như phân chia các đơn vị anhydro glucosơ có thể xảy ra khi chiếu xạ năng lượng cao. Bức xạ từ ngoại có thể được coi là bức xạ năng lượng cao do các phản ứng cơ bản tỏ ra rất giống nhau: độ nhớt giảm, quá trình oxy hóa diễn ra và một số đơn vị anhydro glucosơ chuyển thành arabinosơ.

Xenlulozơ cũng bị khử trùng hợp bởi hoạt động của một số vi khuẩn, nấm và động vật nguyên sinh. Các sản phẩm trung gian có bản chất khác nhau có thể thu được (ví dụ đường, axit mạch béo và ancol) tùy thuộc loại vi sinh vật. Cacbon dioxit và nước là các sản phẩm cuối của quá trình phân hủy xenlulozơ bởi vi sinh vật. Khả năng tiêu hóa xenlulozơ của một số động vật và côn trùng là do sự có mặt các vi sinh vật và enzym phân giải xenlulozơ trong hệ tiêu hóa của chúng.

7.2.3. Chuyển vị hydro của nhóm hydroxyl

Chuyển vị nhóm hydroxyl hay hydro của nhóm ancol là đặc trưng cho các phản ứng được tiến hành với các ancol mạch béo. Các điều kiện phản ứng đặc trưng cho phản ứng dị thể và bản chất sợi của xenlulozơ phải được xem xét.

7.2.4. Khử nhóm cuối mạch

Phản ứng khử nhóm cuối mạch rất quan trọng trong việc tinh chế xenlulozơ cho các mục đích hóa học. Thông thường, có một số giai đoạn xenlulozơ được ngâm trong dung dịch kiềm ở nhiệt độ cao. Quá trình này làm sắp xếp lại các đơn vị anhydro glucosơ khử và hình thành axit isosaccarinic. Đơn vị này sau đó được loại bỏ trong phản ứng tách loại β -alkoxyl. Phản ứng tách loại này được lặp lại cho đến khi quá trình sắp xếp lại thu được axit metasaccarinic bền. Kết quả là khoảng 40-50 đơn vị anhydro glucosơ được tách loại trước khi các phân tử được làm bền. Quá trình khử bằng natri bohđrua, glycozit hóa hay oxy hóa các nhóm khử cuối mạch của xenlulozơ sẽ ngăn chặn quá trình sắp xếp lại và cung cấp độ bền kiềm cho phân tử. Một số hemixenlulozơ cũng được làm bền theo cách tương tự.

7.2.5. Phản ứng ghép với các trung tâm gốc tự do

Các trung tâm gốc tự do được sinh ra trên phân tử xenlulozơ nhờ quá trình oxy hóa ion ceri; trùng hợp các vinyl monome tại các trung tâm này tạo ra các sản phẩm xenlulozơ ghép. Ngoài ion ceri, rất nhiều chất khơi mào gốc tự do cũng được sử dụng để tạo ra loại dẫn xuất ghép mới này. Các chất khơi mào này bao gồm các kim loại chuyển tiếp, bức xạ năng lượng cao và một số phân tử thuốc nhuộm (khi có mặt bức xạ tử ngoại).

7.2.6. Phản ứng trao đổi

Vật liệu xenlulozơ giống các chất trao đổi ion ở khả năng tham gia vào phản ứng trao đổi cation của chúng trong đó các ion kim loại được trao đổi với một ion khác hay với ion hydro. Các phản ứng thuận nghịch dễ dàng mặc dù cation đa hóa trị được giữ bởi sợi xenlulozơ mạnh hơn so với các cation kim loại kiềm. Dung lượng trao đổi của sợi xenlulozơ không tinh chế thường là do tạp chất còn lại, trong khi đối với xenlulozơ tinh chế dung lượng trao đổi có thể do các nhóm axit (như cacboxyl) trong phân tử xenlulozơ. Phản ứng trao đổi cation của xenlulozơ là thực sự quan trọng trong quá trình rửa được sử dụng để sản xuất xenlulozơ hóa học. Phản ứng trao đổi ion cũng ảnh hưởng tới khả năng cách điện của giấy được làm từ xenlulozơ. Khả năng cách điện tốt hơn khi các cation hóa trị 2 được gắn vào xenlulozơ và tồi hơn với các cation hóa trị 1.

Rõ ràng là có một số chông chéo trong cách phân chia các phản ứng như trên trong đó các phản ứng thuộc loại này thường đi kèm với các phản ứng thuộc loại khác. Công nghiệp chuyển hóa xenlulozơ hóa học dựa trên kiến thức cần thiết để định hướng và kiểm soát các phản ứng này.

7.3. Màng xenlulozơ

Khi sấy, dung dịch metylxenlulozơ và hydroxyetylxenlulozơ tạo màng trong, không màu, không mùi, không vị và độ bền cao. Lớp phủ hoặc tấm bằng metylxenlulozơ và hydroxyetylxenlulozơ không bị ảnh hưởng bởi dầu động vật dầu khoáng hay thực vật và chịu được hầu hết các loại dung môi. Một số loại dầu và dung môi không ảnh hưởng đến các loại màng này là dầu thông, ete dầu hoả, dầu thầu dầu, dầu lạc, dầu khoáng, mỡ động vật, dầu máy, toluen và benzen.

Khi metylxenlulozơ được biến tính bằng anken oxit sản phẩm thu được có độ tan trong dung môi hữu cơ và tính dẻo nhiệt tăng. Tính dẻo

nhệt phụ thuộc vào bản chất, mức độ thể và chiều dài mạch xenlulozo và được đo bằng độ nhớt thực.

Hydroxypropyl metylxenlulozo với 7-12% nhóm thể hydroxypropyl có tính chất đặc biệt nhất là tan trong nước và trong nhiều loại dung môi hữu cơ nóng hoặc lạnh. Khi được lập công thức thích hợp, sản phẩm này là một nhựa nhiệt dẻo và có thể được chế tạo bằng một số kỹ thuật gồm ép đùn, đúc phun và đúc ép và nhúng nóng.

Các loại màng có thể dán bằng nhiệt, tan trong nước, chịu dầu, mỡ động vật, thực vật hoặc khoáng có thể được cán từ hệ dung môi hữu cơ, dụ như hỗn hợp 4-1 metanol – nước, 30-70 metanol – benzen. Bảng 7.7 liệt kê một số tính chất của màng metylxenlulozo và hydroxypropyl metylxenlulozo.

Bảng 7.7. Tính chất của Methocel

	Methocel MC (chưa biến tính)	Methocel 60HG dẻo hóa bằng với Hyprin GP25-30%
Tỉ trọng riêng	1,29	1,2330
Tỷ lệ diện tích, in ² /lb/mm	21.400	22.400
Điểm chảy, °C	290-305	240-260
Tốc độ truyền hơi ẩm ở 38°C và 90-100% RH, gm/100in ² /24giờ/mm	67,5	65
Tốc độ truyền oxy ở 24°C, cc/100in ² /24giờ/mm	25	70
Độ bền kéo đứt ở 24°C và 50% RH, kg/cm ²	600-800	700
Độ dẫn dài ở 24°C và 50%RH, %	10-15	45-50
Độ bền cực tím	Tốt	Tốt
Độ bền dầu và hầu hết các dung môi	Tốt	Tốt
Lực gãy, psi/ mm	23,9	17,9
Màng gấp đôi 2mm: chịu màng 2mm không tải	12.000 32.000	10.000 25.000
Độ truyền ánh sáng UV, màng 2mm:		
400 mu, %	54,6	65,7
290 mu, %	49,0	55,3
210 mu, %	25,7	24,3

Độ mềm dẻo của màng phụ thuộc vào sự dẻo hóa cả trong và ngoài và phụ thuộc vào độ nhớt. Có nhiều chất dẻo hóa thích hợp bao gồm sorbitol, glycerin, etylen glycol, propylen glycol, n – axetyl etanolamin, dietylen glycol, polypropylen glycol và Hyprin GP 25.

Màng alkylxenlulozơ và hydroxyalkylxenlulozơ có thể làm không tan bằng các phản ứng ngưng tụ liên quan tới ba nhóm hydroxyl của vòng anhydro – glucosơ. Quá trình làm không tan chỉ cần mức độ khâu mạch thấp. Có nhiều chất dùng để khâu mạch như glyoxal, ure – formaldehyt và nhựa melamin – formaldehyt, các polyaxit. Bảng 7.8 liệt kê một số chất vật liệu và ảnh hưởng không tan của chúng lên metylxenlulozơ.

Bảng 7.8. Quá trình không tan của các màng metylxenlulozơ

Tác nhân làm không tan	% trong màng	Xúc tác	Lượng xúc tác	Nhiệt độ đông rắn (°C)	Thời gian đông rắn (phút)	% không tan
Uformite 700	15	Axit citric	pH 4,5	120	20	89
Uformite 700	15	HCl	pH 4,5	120	20	88
Kymene 234	20	HCl	pH 2	120	20	96
Rhonite R-2	15	NH ₄ Cl	0,75%	120	20	95

Các dẫn xuất không ion thường bền trong khoảng pH rộng hơn gồm muối natri. Các dẫn xuất này, thường là các ete xenlulozơ, sẽ bị giảm độ nhớt trong môi trường kiềm khi có mặt của oxi. Sản phẩm có mức độ thế (DS) là 1 hoặc cao hơn không bị tấn công bởi nấm hay vi khuẩn là tinh bột, gelatin, gồm tự nhiên. Tuy nhiên nếu vi khuẩn được đưa vào dung dịch thì quá trình tấn công có thể xảy ra. Sản phẩm có DS là 2 hoặc hơn không thúc đẩy quá trình phát triển của vi khuẩn.

7.4. Ứng dụng

7.4.1. Alkyl và hydroxylalkyl xenlulozơ

Ứng dụng của gồm alkylxenlulozơ là chìa khóa dẫn tới các tính chất tạo gel nhiệt, tính trương ion và hiệu ứng hoạt động bề mặt. Ngoài các ứng dụng liên quan tới các tính chất này, gồm không ion cũng được sử dụng rộng rãi làm chất kết dính, chất tạo màng, chất làm đặc như gồm xenlulozơ ionic.

Các ứng dụng này bao gồm các sản phẩm khác nhau như dược phẩm, mỹ phẩm, hỗn hợp bánh, sơn latex, vữa chịu lửa, nước quả dạng tinh thể, lớp phủ cho đĩa thép, keo dán da, lớp phủ giấy và bao gói tan trong nước. Chương này sẽ chỉ thảo luận về một số ứng dụng chủ yếu.

7.4.1.1. Gôm

Vật liệu chịu lửa thường được sử dụng trong vữa đặc dụng thường thiếu độ bền và độ co kết. Gôm alkylxenlulozơ tạo ra các đặc tính trái mong muốn mà không mất điểm nóng chảy.

Khả năng phân tán đồng đều của metylxenlulozơ và hydroxyetylxenlulozơ cùng với khả năng kết dính của chúng trong mem gôm được thể hiện rõ trong các sản phẩm như đồ nấu ăn, vệ sinh và ngói. Các loại gôm này hiện đang được sử dụng bởi nhiều công ty lớn để sản xuất các sản phẩm trên.

Cả Methocel và Cellosize đều là chất kết dính, ngoài khả năng phân tán. Điều này có nghĩa là các hạt men không nung được gắn lại với nhau chặt hơn và bám vào bề mặt không tráng men. Kết quả là lớp men tráng được làm cứng, giảm dấu vân tay và công làm nhẵn. Chỉ với 0,25% gôm so với lượng men khô là đủ để làm cứng lớp men không nung.

Các loại có độ nhớt thấp thường được đề xuất cho các ứng dụng vào gôm sứ do chúng có các tính chất làm đặc thấp và phân tán cao. Khi bị trượt hoặc lún, có thể sử dụng các loại có độ nhớt cao hơn. Gôm có thể dễ dàng đưa vào máy nghiền bi dưới dạng bột khi được tích điện. Nghiền ướt trong vài giờ là đủ để thu được dung dịch nước hoàn toàn.

7.4.1.2. Công nghiệp giấy

Độ bền cao, mềm dẻo, trong và khả năng chịu sập và dầu của màng alkylxenlulozơ đã chứng tỏ chúng rất có ích trong công nghiệp giấy trong các ứng dụng hồ và phủ. Các sản phẩm này làm tăng khả năng in, tính đồng đều, mịn và tỷ trọng cho tất cả các loại giấy và bìa. Hồ bề mặt bằng Methocel và Cellosize làm cho bề mặt không dính vì vậy giảm thiểu sự dính trên cuộn cán.

Hồ nhẹ mặt giấy bằng các sản phẩm này đặc biệt có hiệu quả chống thấm đối với mực bóng, vecni, sơn lót và sập. Bìa được xử lý ở máy cán có bề mặt được đặc trưng bởi độ bóng cao, ít đốm đen và tồn ít mực khi in với mực độ bóng cao.

Đối với bìa sập, khả năng thấm sập giảm giúp duy trì độ sáng của dòng kẻ và giảm lượng sập sử dụng. Khi máy cán vận hành ở 145°C hoặc cao hơn, Methocel 90HG chỉ là sản phẩm Methocel được đề xuất để sử dụng trên thiết bị này.

Màng và lớp phủ liên tục của dẫn xuất alkylxenlulozơ không thấm tất cả các loại dầu, mỡ và dung môi. Số lần cần áp dụng để tạo màng liên tục

phụ thuộc vào lượng hóa chất và phương pháp ứng dụng. Hai ứng dụng thành công là tạo lớp phủ bằng dao, quét hoặc trục phủ, sử dụng 0,9 kg chất rắn trên 1000 ft² diện tích để thu được bề mặt không thấm dầu.

7.4.1.3. Da

Thuộc da vẫn giữ được cân bằng chính xác giữa thủ thuật và việc sử dụng hiệu quả công nghệ hiện đại. Ví dụ, khâu và gắn da sống rất đắt và không hiệu quả trong qui trình làm khô đã được thay thế bằng quá trình dán nhanh và tiết kiệm hơn của da lên tấm ép. Việc tăng số lượng đơn vị dán da ngày nay rõ ràng là nảy sinh nhu cầu phải cải thiện keo dán da.

Hồ chứa methylxenlulozơ tạo ra liên kết keo dán ướt tuyệt vời giữa da và tấm dán. Hồ methylxenlulozơ, trở nên chắc hơn và đạt được độ bền liên kết tối đa ở nhiệt độ lò sấy là do quá trình tạo gel diễn ra khi gia nhiệt. Hơn nữa, gel nóng này có đủ độ đàn hồi để cân bằng các ứng suất trong da và giảm thiểu sự lỏng lẻo cấu trúc.

Metyl xenlulozơ cũng ngăn chặn co mép và mất phần cuối trang. Công thức khởi điểm là:

Methocel MC Technical 4000 cps	2,4%
Cazein, dung dịch 15%	8%
N – axetyl etanolamin	0,4%
Nước	89,2%

Hàm lượng cazein trong hồ có thể giảm hoặc loại bỏ đối với các loại da nhẹ như dê và cừu. Các loại da nặng hơn cần nồng độ cazein cao hơn.

7.4.1.4. Sơn

Gôm alkylxenlulozơ không ion là thành phần quan trọng trong sơn nước cả ở dạng khô và nhũ tương. Các loại gôm này có tính ổn định độ nhớt tốt cho dù thời gian bảo quản dài, giảm các vấn đề trong điều chỉnh pH trong sơn hoàn thiện và làm tăng khả năng phân tán chất màu, các tính chất phân tán ổn định. Thông thường, 1-2% Methocel 65HG 4000 cps hoặc Cellosize WP-4400, trên cơ sở sơn rắn sẽ cho kết quả thỏa mãn.

Methylxenlulozơ là một thành phần quan trọng trong các công thức sơn hoàn thiện nhiều màu có vai trò làm chất keo bảo vệ và tác nhân ổn định, tạo ra màng bảo vệ xung quanh các hạt riêng lẻ trong vật liệu phủ khiến chúng đẩy nhau và dễ quan sát. Ngày nay, có thể đưa vào cùng một công thức ba màu hoặc các màu khác nhau, mặc dù trộn lẫn nhưng vẫn tách riêng và làm khô để thu được lớp phủ nhiều màu.

7.4.1.5. Chất loại bỏ sơn không bắt lửa

Nếu một dung môi cao loại bỏ sơn hiệu quả, nó phải dính vào bề mặt thẳng đứng và giảm thiểu sự xô dịch và lún. Nhu cầu đối với các dung môi cao sơn chuyên dụng ngày nay với một số chất phụ gia ngày càng tăng đòi hỏi một chất làm đặc tương hợp với nhiều loại vật liệu.

Hydroxypropyl methylxenululozơ là chất làm đặc hiệu quả cho dung môi bỏ sơn metylen clorua do nó có khả năng tan tốt trong dung môi hữu cơ. Nó cũng có ưu điểm nhỏ là khả năng tương hợp tốt và tính nhạy nước thấp. Hydroxypropyl methylxenululozơ có thể được sử dụng ở cả các công thức dội nước và cao bỏ. Kiểu dội nước làm màng sơn bong ra và sau đó được loại bỏ bằng cách phun nước. Công thức này chủ yếu là để loại bỏ sơn công nghiệp khỏi kim loại hoặc gỗ nếu còn lại một chút ở bản cũng không quan trọng. Loại hai là để loại bỏ màng sơn lỏng lẻo bằng cách cao. Nó được bán ở dạng túi nhỏ sử dụng cho gia đình. Dưới đây là các công thức đặc trưng.

Bảng 7.9. Các công thức loại bỏ sơn không bắt lửa

Thành phần	Mục đích	Công thức
Kiểu rửa nước		
Metylen clorua (kỹ thuật)	Dung môi	71gal
Toluen	Dung môi	3gal
Metanol	Dung môi	12gal
Di-triisopropanolamin, PRG	Chất hoạt hóa	9,5gal
H ₂ O		1,5gal
Methocel 65HG 4000cps	Chất làm đặc	13lb
Xà phòng Nopco C	Chất nhũ hóa	50lb
Parafin, 50-53°C	Chất kim hãm bay hơi	16,5lb
Triethylamoni photphat, 40% trong etyl ancol	Chất ức chế ăn mòn	0,5lb
Kiểu cao bỏ		
Metyl clorua (kỹ thuật)	Dung môi	90gal
Metanol	Dung môi	10gal
Parafin (50-53°C, ASTM)	Chất kim hãm bay hơi	16,5lb
Methocel, 65HG 4000 cps	Chất làm đặc	11,0 lb

7.4.1.6. Sản phẩm được

Các sản phẩm alkylxenululozơ được phát hiện là phụ gia có giá trị trong công nghiệp dược phẩm. Ví dụ Methocel MC (loại USP) có ứng dụng rộng rãi làm thuốc nhuận tràng nhờ đặc tính tạo gel và khả năng

tan giúp tạo khối hiệu quả trong ruột. Ngoài ra, dưới các điều kiện cân bằng ở nhiệt độ cơ thể, metylxenlulozơ thu được gel mềm trong ruột. Metylxenlulozơ không ion vì thế không nguy hiểm khi đưa các chất khoáng bổ sung vào cơ thể hoặc loại bỏ các chất khoáng chủ yếu khỏi cơ thể.

Thuốc nhuận tràng từ metylxenlulozơ được tổng hợp cả ở dạng viên và dạng lỏng. Để sản xuất viên nhuận tràng cần phải tổng hợp Methocel MC dạng đặc có độ nhớt BL.

Nhiều ứng dụng trong y học lợi dụng các tính chất phân tán và làm ướt tuyệt vời của các sản phẩm metylxenlulozơ. Việc sử dụng metylxenlulozơ để phân tán BaSO_4 trong kỹ thuật chụp ảnh tia X để thu được sự phân bố BaSO_4 đồng nhất hơn và độ rõ nét hơn trong ảnh X quang là một ví dụ. Metylxenlulozơ độ nhớt cao tỏ ra rất có giá trị làm tác nhân phân tán trong quá trình tổng hợp kiểu bismut và neocalamine.

Các tính chất ổn định nhũ tương của gồm alkylxenlulozơ không ion rất có ích trong thuốc mỡ, kem, nhũ tương và dung dịch huyền phù. Trong tất cả các ứng dụng này, gồm alkylxenlulozơ được dùng làm chất mang cho thuốc và cũng giữ chúng trên bề mặt da. Lớp kem bảo vệ khỏi dung môi hữu cơ, dị ứng và dầu thuộc các sản phẩm khác thường sử dụng loại gồm này.

7.4.1.7. Mỹ phẩm

Gồm ankylxenlulozơ không ion làm tăng độ mịn của mỹ phẩm do chúng có thuộc tính làm đặc và ổn định. Khi được dẻo hóa hợp lý, các loại vật liệu này có chức năng tạo màng và kết dính màu trong tạo nếp và làm bóng tóc.

Các mẫu mỹ phẩm khác có sử dụng các loại gồm này bao gồm kem dưỡng da tay, kem nền, dầu gội, thuốc nhuộm tóc, kem tẩy lông, bột cạo râu, sữa tắm và kem chống nắng. Vì gồm ankylxenlulozơ cung cấp một lớp chắn dầu nên chúng được dùng làm kem bảo vệ khỏi các tác nhân gây dị ứng từ hơi cay tới sơn.

7.4.1.8. Các ứng dụng nông nghiệp

Các tính chất tạo màng, dính và hoạt động bề mặt của gồm alkylxenlulozơ cung cấp cho các nhà sản xuất và người sử dụng các

mẫu thuốc trừ sâu bệnh và thuốc diệt nấm với các vật liệu rất hữu dụng. Trong các công thức phun, tỏ ra hiệu quả các sản phẩm thể hiện khả năng làm ướt lá, phun đều các hạt rắn, làm hóa chất bám vào cây và trong vai trò làm tác nhân phân tán. Ngoài ra, màng được tạo ra từ alkylxenlulozơ khi dung môi bay hơi chống lại rửa trôi hay làm chậm quá trình chuội đi theo mưa.

Như một tác nhân dính bụi, gồm ankylnlulo hấp thụ ẩm, nhờ đó hoạt động như keo dán và chất kết dính đối với loại rắn. Các chất bảo vệ đó, cả ở dạng thuốc trừ sâu hay thuốc diệt nấm, đều trở nên hiệu quả hơn khi được liên kết với bề mặt hạt. Metylxlulozơ có hiệu quả tuyệt vời như một tác nhân làm dính hạt. Trong phương pháp xử lý huyền phù, 20-25% Methocel MC, trên cơ sở khối lượng khô của chất bảo vệ là phù hợp. An toàn cho cá nhân cũng được cải thiện vì giảm nguy cơ gây bụi các chất độc hại.

7.4.1.9. Ứng dụng thực phẩm

Methocel MC (loại USP) và kiểu HG được đưa vào để kiểm tra độc học thường diễn và được chứng minh là an toàn tuyệt đối cho thực phẩm. Mức độ cao được đưa vào khẩu phần của động vật thí nghiệm trong thời gian dài mà không gây ra bệnh. Thí nghiệm sử dụng các bộ phận của con người đã chứng minh rằng các loại vật liệu này không bị hấp thụ trong đường tiêu hóa, bị loại bỏ hoàn toàn trong phân.

Họ methocel của gồm xenlulozơ, tan trong nước, có thể ăn được có nhiều tính chất đặc biệt có ích trong công nghiệp thực phẩm. Các vật liệu này không màu, không mùi, không vị, trơ hoàn toàn trong các ứng dụng thực phẩm và không thúc đẩy quá trình phát triển của vi sinh vật. Chúng cũng là chất làm đặc, chất tạo nhũ, chất ổn định, chất tạo bọt cơ học và chất giữ độ ẩm hiệu quả.

Dung dịch metylxenlulozơ tạo gel ở nhiệt độ nướng bánh chứng tỏ tính có ích của chúng trong thạch và bánh nhân quả. Metylxlulozơ thường được sử dụng để làm giảm sự vận chuyển nước từ nhân quả sang vỏ bánh khi nướng. Do chúng đặc lại sau khi nguội nên nó làm ổn định hệ khi nướng xong. Vì gồm xenlulozơ không ion không bị ảnh hưởng bởi axit hoa quả, chúng không làm thay đổi cân bằng axit hay giảm hiệu quả làm đặc trong môi trường axit này. Nhân quả được làm đặc bằng metylxenlulozơ giữ nguyên hương vị tự nhiên trong khi nướng.

Các tính chất hoạt động bề mặt của gồm không ion chứng tỏ hữu ích cho quá trình tổng hợp nhũ tương tinh dầu. Các loại gồm này có nhiều ưu điểm hơn gồm tự nhiên ở chỗ có nhiều loại với khoảng độ nhớt rộng hơn.

Metylxenlulozo gần đây được phát hiện là chất ổn định tuyệt vời cho đồ uống sữa sôcôla được sấy phun chứa sữa bột không kem. Ngoài việc được dùng như tác nhân phân tán đối với các chất rắn cacao, nó nhân đôi thể tích đồ uống làm từ sữa.

Sản phẩm thực phẩm loại nước là lĩnh vực phát triển nhanh. Bộ nông nghiệp của Mỹ đã cấp bằng sáng chế cho việc sử dụng metylxenlulozo để cải thiện tính chất phân tán lại của dịch hoa quả loại nước. Khác với nhiều loại protein, vì metylxenlulozo có điểm tạo gel thuận nghịch nên nó cải thiện tính chất tái tạo các sản phẩm loại nước.

Những người phải theo khẩu phần đặc biệt cũng gặp vấn đề về cảm nhận vị ngon của thức ăn. Nghiên cứu chủ yếu tập trung vào việc sử dụng metylxenlulozo trong các món ăn kiêng. Hàng triệu bệnh nhân tiểu đường phải đối mặt với các vấn đề về việc điều chỉnh hàm lượng đường trong khẩu phần. Thực phẩm không đường không có vị ngon khi thiếu các thuộc tính về độ nhớt của thực phẩm có đường. Metylxenlulozo được sử dụng cùng với chất làm ngọt tổng hợp cho công thức các sản phẩm kiểu xirô làm từ cây gô thích và đồ uống nhẹ cho bệnh nhân tiểu đường. Thạch và mứt cho người ăn kiêng không bị tách nước do co như đối với pectin methoxy thấp, có thể được tổng hợp từ metylxenlulozo. Metylxenlulozo không ion có thể được sử dụng với muối canxi của chất làm ngọt đường hóa học.

Thực phẩm nướng được làm từ bột, trừ bột mỳ, thường thiếu cấu trúc mong muốn và các tính chất cắt vì các loại bột này không có gluten như bột mỳ. Methocel 65 HG 4000 cps trong hỗn hợp bánh nướng có điểm tạo gel khoảng 65-70°C, cùng khoảng nhiệt độ tạo gel của tinh bột và nhiệt độ đông tụ của protein trong bột mỳ. Vì vậy nhờ sử dụng nó, có thể thu được bánh nướng cho người ăn kiêng giống với bánh bình thường về cấu trúc và tính chất cắt.

7.4.2. Cacboxymetylxenlulozo

CMC là vật liệu keo, dễ dàng tan trong nước, không tan trong dung môi hữu cơ và vì vậy chịu dầu mỡ, trở sinh lý học có đặc tính anionic và là một tác nhân kiểm soát độ nhớt hiệu quả.

Cũng giống như nhiều loại vật liệu khác, phương pháp sản xuất CMC được biết đến vài năm gần đây trước khi CMC có vị trí thương mại hay công nghiệp. CMC bắt đầu được sử dụng ở Đức trước chiến

tranh thế giới thứ II và tiếp tục phát triển cùng với sự khan hiếm vật liệu trong thời chiến. Nó được sử dụng trước chiến tranh chủ yếu là để làm keo dán thay tinh bột vì tinh bột cần được dự trữ làm lương thực. Trong thời chiến nó được dùng trong chất tẩy rửa tổng hợp để giảm nhu cầu chất béo trong sản xuất xà phòng.

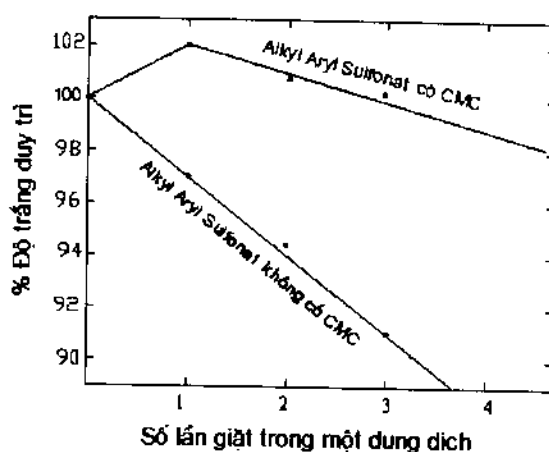
Ở Mỹ công ty Hercules Powder là công ty đầu tiên biết đến lợi ích thương mại của CMC vài năm trước chiến tranh. Chiến tranh đã ngăn cản sự phát triển, nhưng chỉ ngay sau khi chiến tranh kết thúc Hercules đã đưa nhà máy CMC vào sản xuất, sử dụng phương pháp mới thu được sản phẩm cao cấp hơn nhiều so với vật liệu của Đức. Đưa CMC vào thị trường Mỹ ở thời điểm đó là một cơ hội tốt, can thiệp vào thị trường gồm thế giới đối với thị trường gồm thế giới bị phá vỡ và việc cung cấp nguồn gom tự nhiên nhập khẩu không chắc chắn.

Hiện nay ở Mỹ CMC được sản xuất để bán bởi các Công ty E.I du Pont de Nemours, Hercules Powder, Wyandotte Chemical và tập đoàn Buckeye Xenlulozo, ở Canada là công ty Standard Chemical.

7.4.2.1. Chất tẩy rửa và xà phòng

Việc sử dụng CMC trong chất tẩy rửa, trước tiên đã dẫn tới quá trình sản xuất khối lượng lớn, tiếp tục phát triển và hiện nay công nghiệp chất tẩy rửa tiêu thụ CMC nhiều nhất trên thế giới. Chất tẩy rửa tổng hợp loại bỏ chất bẩn khỏi sợi vải nhưng không thể giữ chất bẩn đã tách ra phân tán hoàn toàn trong suốt quá trình tẩy. Vì vậy nếu chất tẩy rửa được sử dụng mà không có tác nhân phân tán chất bẩn, một số loại sẽ bám trở lại sợi vải hay các vật liệu được giặt khác. Việc thêm chỉ 0,3-1% CMC vào công thức chất tẩy rửa sẽ khắc phục được khó khăn này. Trong hình 7.6, khả năng duy trì độ trắng được biểu hiện theo số lần giặt trong cùng một dung dịch sử dụng chất tẩy rửa thông thường mà không có tác nhân phân tán, so với cùng loại chất tẩy rửa có bổ sung CMC. Rõ ràng là chất tẩy rửa kết hợp với CMC hoạt động có hiệu quả hơn.

Xà phòng có tính chất phân tán đất tốt nhưng khi khả năng giặt tẩy của xà phòng được cải thiện bằng cách bổ sung vật liệu kiềm vô cơ thì khả năng phân tán chất bẩn giảm. ở đây một lần nữa CMC lại chứng tỏ lợi ích của nó. Khi bổ sung 2-5% CMC (dựa vào khối lượng hợp phần) khả năng giặt tẩy tăng lên, tránh được chất bẩn bám trở lại.



Hình 7.6. Dung dịch giặt tẩy tổng hợp cho độ trắng tốt hơn khi có chứa CMC. Sự khác nhau rõ rệt nếu sử dụng nước giặt riêng

Để giải thích khả năng khá đặc biệt của một lượng rất nhỏ CMC ngăn chất bẩn bám trở lại, các nghiên cứu trong phòng thí nghiệm chỉ ra rằng CMC được hấp thụ chọn lọc bởi sợi bông nhờ liên kết hydro. Nhóm cacboxymetyl tích điện âm đưa vào sẽ đẩy các hạt bẩn tích điện cùng dấu, ngăn chúng bám trở lại sợi vải.

CMC loại kỹ thuật thường thích hợp đối với chất tẩy rửa, loại được tinh chế có thể sử dụng ở nơi mà sự có mặt của NaCl không mong muốn. Hầu hết CMC được sử dụng trong chất tẩy rửa và xà phòng bánh là do các nhà sản xuất bổ sung, nhưng CMC cũng được sử dụng trực tiếp trong quá trình giặt rửa thương mại và trong gia đình vừa để phân tán chất bẩn vừa có tác dụng khác như vật liệu hồ.

7.4.2.2. Hồ vải

Tính chất đẩy hạt đất của CMC, như được chứng minh bởi hiệu quả ngăn chất bẩn bám trở lại trong khi giặt, chứng tỏ khả năng vải được hồ bằng CMC sẽ chống lại chất bẩn tốt hơn vải không được hồ hoặc hồ bằng vật liệu truyền thống. Một chương trình thử nghiệm đại trà, tiến hành cách đây vài năm tại Viện Công nghệ dệt ở Charlottesville, Virginia đã chứng minh điều này. Vải sợi được xử lý bằng CMC chống lại chất bẩn và dễ dàng giặt sạch. Hơn nữa, sợi vải hồ bằng CMC khá mềm nhẵn quần và bền lâu mờ.

Các thông tin và ứng dụng thương mại đã được truyền bá. CMC được sử dụng trong giặt rửa bằng cách bổ sung vào một lượng nhỏ.

Kết quả là thu được màu trắng óng ánh chất lượng cao và các màu sắc nét. Khả năng là ủi được cải thiện cũng như khả năng chịu đất. CMC cũng được sử dụng trong sản phẩm tinh bột thông thường bằng cách thay 10% tinh bột bằng CMC để tăng khả năng là ủi và các tính chất ứng dụng của tinh bột CMC được bán như tinh bột lòng để sử dụng trong gia đình và là thành tố trong một số công thức tinh bột thông thường.

Các tính chất mềm, quần mà CMC đưa vào có thể được sử dụng trong các dây chuyền giặt khô để hồ lại vải giặt ướt trong lần xả nước cuối cùng.

7.4.2.3. Sản xuất sợi

Một kiểu hồ rất đặc biệt trong đó kết hợp với quá trình giặt là hồ vải sợi bằng máy nghiền sợi. Sử dụng CMC để hồ sợi liên quan đến một số tính chất đặc trưng của vật liệu và là một ví dụ tuyệt vời của giả thuyết trước đây, rằng ứng dụng của CMC bắt nguồn từ các tính chất sinh, hóa, lý.

Sự kết hợp các tính chất để ứng dụng CMC trong hồ sợi là dễ tan và tan nhanh trong nước, khả năng liên kết nước, màng khô sinh ra do bay hơi dung dịch có độ bền cơ học đáng kể, chống lại nhưng không hoàn toàn miễn dịch các tấn công sinh học.

Lý do khiến các tính chất này có lợi trong hồ sợi là rõ ràng. Tất nhiên là dung dịch dễ dàng tạo thành hỗn hợp hồ, nhưng lại dễ đưa vào khi loại bỏ hồ sau khi dệt. Với loại vật liệu không dễ dàng và hoàn toàn tan trong nước thì quá trình hồ rất khó. Khả năng liên kết nước của CMC tạo nên độ ẩm cao trong diện tích dệt tới hạn thấp hơn so với các dung dịch hồ khác. Độ ẩm thấp hơn không chỉ tăng sự thoải mái dễ chịu mà còn duy trì giá thành sản phẩm rẻ. Độ dai của lớp phủ lên sợi vải điều chỉnh sự tróc hồ, lớp phủ càng chắc thì cả hồ và sợi càng ít bị bóc. Chất thải từ quá trình khử hồ thường gây ra vấn đề về ô nhiễm dòng nước sẽ ít nghiêm trọng hơn nếu dung dịch hồ tương đối bền với các tấn công sinh học.

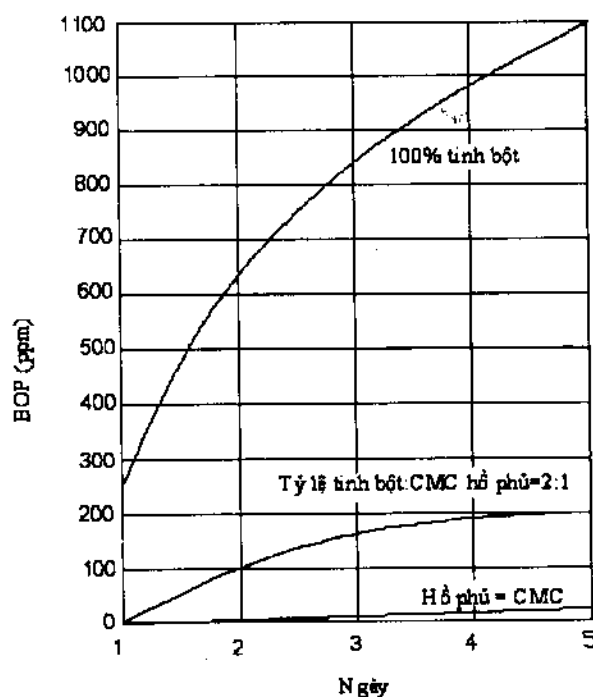
Vật liệu hữu cơ có vẻ như không gây hại có thể chống lại sự ô nhiễm dòng nước nếu trong quá trình phân hủy chúng làm cạn kiệt oxy tự do trong nước và vì thế giết chết cá. Tốc độ tiêu thụ oxy do phân hủy vật chất hữu cơ được đo bằng BOD. So với tinh bột, CMC sử dụng BOD ít hơn, như chỉ ra trong hình 7.7. Ngoài ra, BOD do hỗn hợp CMC tinh bột thấp hơn so với dự đoán từ khối lượng trung bình.

Vì các ngành công nghiệp ngày càng nhận thức rõ trách nhiệm dân sự, nhiều công ty đã nỗ lực bỏ công sức và tiền của để tránh ô nhiễm

dòng nước. Vì vậy, CMC có BOD thấp trở thành vật liệu được quan tâm hàng đầu trong bất kỳ ứng dụng nào ví dụ như hồ sợi, trong đó vật liệu trở thành rác thải sau khi sử dụng theo mục đích.

In là một bước khác trong xử lý vải sợi có sử dụng CMC. Hồ dùng để in được làm đặc bằng CMC cho các đường kẻ sắc nét, phần in khi khô thì mềm và gôm được giặt sạch một cách dễ dàng. Dung dịch được điều chế dễ dàng và không nhạy axit hay kiềm trong khoảng pH được sử dụng khi in. Một hệ thống in mới trong đó kết hợp thuốc nhuộm và hóa chất cần thiết vào trong một hệ nhũ tương chứa dung môi dầu mỡ. CMC loại sạch được sử dụng để làm ổn định nhũ tương và điều chỉnh độ nhớt.

Các ứng dụng khác trong ngành dệt của CMC là hồ mặt trái, kết dính màu, như làm chất kết dính cho sợi không dệt và làm dung dịch hồ khá bền khi được làm không tan.



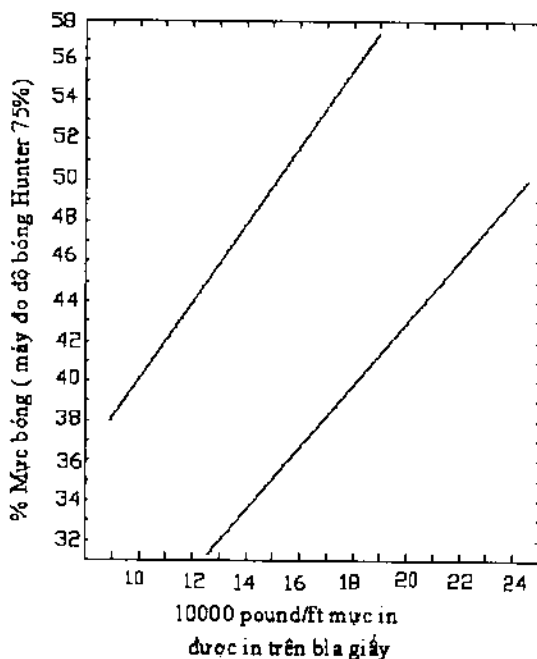
Hình 7.7. BOD được sử dụng bởi dung dịch hồ 100% tinh bột so với BOD được sử dụng bởi hồ phủ CMC và hỗn hợp hồ phủ tinh bột: CMC tỷ lệ 2:1 với mức sử dụng tương đương

7.4.2.4. Giấy và các sản phẩm giấy

Nghiên cứu CMC trong hồ vôi sợi dẫn tới những xem trong quá trình hồ giấy. Có nhiều phương pháp để sử dụng CMC trong hoặc trên nhiều loại giấy.

Một trong các ứng dụng đầu tiên của CMC là làm chất hồ giấy, và vẫn là một ứng dụng quan trọng là ứng dụng của CMC vào bìa hộp ở trục máy cán giấy. Trước đây, hộp giấy đơn thuần chỉ ghi bằng khuôn tô các thông tin cần thiết về nội dung bên trong. Ngày nay, các thùng hàng có nhiều chức năng hơn, thường mang màu sắc quảng cáo và chỉ ra nội dung bên trong, tên nhà sản xuất, thương hiệu và các thông tin khác ở dạng chữ đậm lớn. Nhiều khi gần như toàn bộ bề mặt là chữ bao phủ vì vậy một bề mặt tốt để in là rất cần thiết.

Khả năng tạo màng của CMC rất có ích trong trường hợp này. Một lượng rất nhỏ CMC được dùng làm chất hồ trục cán, tạo màng hoặc lớp phủ đủ không thấm để ngăn sự thấm mực quá mức. Kết quả là tiết kiệm mực và tạo ra sản phẩm hấp dẫn hơn. Trong hình 7.8 sự cải thiện độ bóng ở bất kỳ lượng mực nào hoặc lượng mực tiết kiệm ở bất kỳ độ bóng nào được biểu diễn bằng đồ thị.



Hình 7.8. Độ bóng của mực, được biểu diễn theo lượng mực sử dụng trên bìa lịch được hồ bằng CMC so với bìa không có CMC

Xử lý giấy hay bìa bằng sáp cũng tiết kiệm được như vậy. Một lượng rất nhỏ CMC trên bề mặt cũng giảm sự thấm sáp. CMC cũng có thể hồ trên bề mặt bằng cách hồ ép. CMC phủ bằng cách này làm giảm độ xốp của tấm giấy, tăng khả năng chịu dầu mỡ, làm tăng độ bền khô và độ mịn. Đôi khi CMC được sử dụng kết hợp với tinh bột hồ bề mặt để điều chỉnh độ thấm của tinh bột. Đối với hầu hết các dây chuyền hồ bề mặt, dù áp dụng dưới dạng hồ ép hay tại máy cán cũng nên sử dụng CMC độ tinh khiết cao.

Gần đây xuất hiện loại CMC mới (DS thấp hơn hầu hết các loại thương mại) cấu trúc như phụ gia bên trong hay hồ máy nghiền giấy. Liên kết của sợi xenulozo với sợi khác để tạo ra cấu trúc bền như trong làm giấy là một chủ đề phức tạp, nhưng nhìn chung lý thuyết về liên kết hydro là quan trọng trong qui trình. Đưa những lượng nhỏ CMC có độ được điều chỉnh vào bột giấy trong khi nghiền làm tăng liên kết sợi và tạo ra cấu trúc cứng hơn bền hơn. Ảnh chụp tia X tự động và ảnh hiển vi quang học chỉ ra sự có mặt của phụ gia bên trong dưới dạng lớp phủ đồng đều hơn hoặc kém trên bề mặt sợi, do đó làm tăng liên kết có thể giữa các sợi ở tất cả các điểm tiếp xúc.

7.4.2.5. Keo dán

Như đã trình bày ở trên, CMC được sử dụng sớm nhất với số lượng lớn là trong keo dán. Chất lượng dán, nghĩa là khả năng liên kết các vật lại với nhau là một nhân tố trong nhiều ứng dụng của CMC, nhưng ứng dụng đơn thuần làm keo dán bị hạn chế vì có các loại vật liệu tan trong nước rẻ hơn thích hợp để làm keo dán. Có thể ví dụ rõ nhất của keo dán CMC là hồ dán tường. Dung dịch CMC không có khả năng dính ướt và dính nhanh như mong muốn đối với keo dán. Trong hồ dán tường, dính không nhanh lại là một ưu điểm bởi vì cần có thời gian để chỉnh giấy và di chuyển nó vào vị trí chính xác trước khi cố định. CMC làm hồ dán tường cũng đáp ứng được mọi yêu cầu của hồ không ố màu.

7.4.2.6. Nhũ tương, latex và dung dịch phân tán

CMC có rất nhiều ứng dụng do hoặc liên quan đến đặc tính làm tăng độ đặc của hỗn hợp dung dịch nước nghĩa là khả năng điều chỉnh và kiểm soát độ nhớt. Dung dịch phân tán của các hạt rắn được phân tán mịn trong nước, mà thông thường thì sẽ lắng xuống, cũng được làm ổn định nhờ bổ sung CMC. Tương tự, nhũ tương và latex cũng được làm ổn định.

Các hỗn hợp phức như sơn nhũ tương hay latex minh họa cho ứng dụng này của CMC. Trong sơn latex, chất mang là latex làm từ quá trình trùng hợp nhũ tương styren-butadien, vinylacetat, este acrylat. Chất màu với tỉ lệ lớn được phân tán trong các chất mang này và các tác nhân biến tính khác thu được đưa vào với lượng nhỏ hơn.

Hỗn hợp phức tạp thu được phải có độ được đồng nhất và đặc tính dòng chảy; phải chịu được các thay đổi nhiệt độ cao đột ngột và sự dao động khi bảo quản và vận chuyển. Cuối cùng khi sử dụng thì sơn phải dễ quét và chảy ra dễ dàng mà không ứ đọng.

CMC được dùng như chất ổn định trong các loại sơn này, hỗ trợ rất lớn để đạt được sự cân bằng giữa các tính chất cần thiết. Ứng dụng này yêu cầu CMC khá tinh khiết vì muối hay các chất bẩn khác có thể gây hại. Ngoài ra, dung dịch CMC không sol – gel thuận nghịch và rất phẳng không hạt thì thường được lựa chọn.

7.4.2.7. Dung dịch khoan

Dịch khoan, thường được gọi là bùn, là một ví dụ khác về ứng dụng CMC để ổn định phân tán, và trong trường hợp này là dung dịch phân tán của vật liệu rắn nặng trong nước.

Khi khoan giếng dầu bằng máy khoan quay cần phải bơm dung dịch xuống ống khoan sau đó dung dịch chạy quanh mũi khoan và trở lại ống mang theo các mảnh vụn khoan. Bùn khoan có nhiều chức năng, ngoài chức năng chính là loại bỏ mảnh vụn khoan, nó làm mát và bôi trơn mũi khoan, nó phủ thành của lỗ khoan vì vậy ngăn sự mất dung dịch khi khoan, nó ngăn cản sự đi vào của chất lỏng và khí và nó hỗ trợ trong việc ngăn chặn sự hình thành các hố không chắc chắn trong lỗ.

Về cơ bản bùn khoan là dung dịch phân tán của sét hay bentonit, tác nhân làm nặng như barit. Tất nhiên chất làm đặc dạng keo phải chống lắng và CMC rất lý tưởng cho mục đích này. Một trong những tính chất có lợi của CMC trong ứng dụng này là dung dịch không bị muối tác động (nước muối thường gây cản trở trong khi khoan) và độ bền của CMC ở nhiệt độ cao thường thấy trong giếng sâu. Trong bùn khoan CMC tạo sol – gel thuận nghịch thường được lựa chọn.

7.4.2.8. Các ứng dụng khác của CMC trong công nghiệp

Tính chất liên kết và phân tán của CMC được sử dụng trong ngành gốm sứ. Nó được sử dụng như một chất gắn kết bền và cháy hoàn toàn khi nung. Trong số các ứng dụng gốm sứ hiện tại có men sứ vệ sinh,

men gạch xây dựng, vật liệu chịu lửa, chất kết dính men, tác nhân liên kết hay phân tán trong men thủy tinh.

CMC được sử dụng như một tác nhân giảm độ nhạy để chế bản in đá. Nó được dùng ở đây do lớp phủ CMC rất ưa nước và không ưa mực.

CMC được sử dụng trong các sản phẩm đúc làm chất kết dính lõi. Nó cũng được sử dụng trong các công thức thuốc trừ sâu để ổn định nhũ tương, phân tán hạt rắn và như chất dính để làm thuốc trừ sâu bám vào lá cây.

Còn rất nhiều các ứng dụng khác cần được kể tới nhưng có lẽ cuốn này không đủ để chỉ ra phạm vi rộng lớn của các ứng dụng công nghiệp.

7.4.3. Gôm xenlulozơ

Một số ứng dụng của CMC đã được thảo luận cần tới vật liệu chất lượng cao, độ tinh khiết cao, các ứng dụng khác yêu cầu ít nghiêm ngặt hơn. Ví dụ CMC dùng để ổn định hệ nhũ tương cần không chứa muối và các sản phẩm phụ khác, trong khi CMC dùng làm chất giặt tẩy trong gia đình thì không cần tinh khiết cao. Trong các ứng dụng công nghiệp này có một vài lựa chọn để tìm ra CMC có chất lượng phù hợp nhất. Ứng dụng đối với nhu cầu cá nhân như thực phẩm, dược, mỹ phẩm yêu cầu CMC loại tinh khiết đáp ứng tiêu chuẩn áp dụng.

Như đã trình bày ở trên CMC tinh khiết thích hợp dùng cho thực phẩm, dược phẩm,... phải là gôm xenlulozơ. Cần hiểu rằng mặc dù có những hạn chế về độ tinh khiết của gôm xenlulozơ, vẫn có những khác biệt chấp nhận được về độ nhớt, kích thước hạt, mật độ hạt và các tính chất dung dịch.

7.4.3.1. Thực phẩm

Các tính chất khiến gôm xenlulozơ là vật liệu hữu ích trong thực phẩm có thể được giải thích rõ ràng nhất bằng các ví dụ về các ứng dụng này. Điển hình là ví dụ về kem vì đây là một trong những ứng dụng đầu tiên của gôm xenlulozơ trong thực phẩm.

Trong kem và nước ga ngọt, gôm xenlulozơ đóng vai trò chất ổn định ngăn cản sự phát triển các tinh thể đá. Hiệu quả của chất ổn định gôm xenlulozơ sử dụng ở tỉ lệ nhỏ hơn 0,2% khối lượng hỗn hợp kem. Kết quả là kem có cấu trúc mịn, chịu nhiệt tương đối tốt và giữ được cấu trúc mong muốn khi lão hóa. Gôm xenlulozơ cũng hoạt động như

chất ổn định để ngăn cản sự hình thành tinh thể đá trong hệ đường. Đưa vào kem, lớp phủ bánh và nước men, nó được dùng để giữ độ mịn ban đầu và giữ nước.

Trong các sản phẩm chứa tinh bột, gồm xenlulozơ ngăn cản sự tách nước do co. Tính chất tạo gel của gồm thực phẩm, như pectin và gelatin có thể biến tính bằng cách đưa gồm xenlulozơ vào.

Gôm xenlulozơ hoạt động như chất ổn định nhũ tương trong nước sốt salat, nó điều chỉnh độ đặc quánh của phomat bơ, nó giúp điều chỉnh tốt hơn khả năng giữ dầu và kéo dài thời gian sử dụng các loại bánh rán. Sản phẩm sữa khô sẽ dễ dàng hydrat hóa lại nếu đưa vào một chút xenlulozơ gồm trước khi loại nước. Gôm xenlulozơ sẽ làm đặc hiệu quả thực phẩm ăn kiêng mà không cần bổ sung vào hàm lượng calo.

7.4.3.2. Dược phẩm

Gôm xenlulozơ được sử dụng trong sản xuất dược phẩm rất giống phương pháp sử dụng gồm tan trong nước nhiều năm nay nghĩa là làm chất làm đặc, tác nhân phân tán và chất tạo màng. Tính đồng nhất, trở về sinh lý học, sẵn có và giá thành ổn định của gồm xenlulozơ rất có lợi trong lĩnh vực này và nhiều lĩnh vực khác.

Xenlulozơ gồm loại có độ nhớt cao, sol – gel thuận nghịch là tác nhân phân tán tuyệt vời cho các sản phẩm như kem calamin hoặc phân tán sulfat bari sử dụng trong phép chuẩn đoán bằng tia X.

Gel gồm xenlulozơ được dùng làm chất mang cho thuốc bôi ngoài như dầu, thuốc mỡ. Dung dịch gồm xenlulozơ có thể được dùng cùng với hương liệu để thay thế xiro đường thường dùng để làm đặc thuốc. Gôm xenlulozơ cũng được dùng để làm chất dính kết trong quá trình sản xuất thuốc viên.

Ngoài các ứng dụng đã kể trên và các ứng dụng khác mà gồm xenlulozơ hỗ trợ về cơ học hay vật lý trong các ứng dụng dược, gồm xenlulozơ còn được sử dụng như thuốc nhuận tràng do khả năng giữ nước của nó. Nó đạt mức độ hydrat hóa tối đa dưới các điều kiện kiểm trong ruột. Gôm xenlulozơ có thể được đóng viên hoặc sử dụng ở dạng dung dịch như thuốc nhuận tràng dạng lỏng.

7.4.3.3. Mỹ phẩm

Những nguyên tắc tương tự dùng trong việc lập công thức điều chế dược phẩm sử dụng bên ngoài được áp dụng cho mỹ phẩm như kem

đường bôi tay trong đó gồm được dùng như chất làm mềm, chất làm đặc và ổn định nhũ tương. Tính chất phân tán đất hạt của xenlulozo gồm có thể áp dụng cho các công thức dầu gội và gồm xenlulozo cũng hoạt động như chất ổn định bọt trong công thức sữa tắm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. K. Balser, L. Hoppe, and W. Walsrode, in W. Gerhartz and Y. Yamamoto, eds., *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A5, VCH, Weinheim-New York, 1986, p. 436.
2. A. Fowler, H. Munro, and D. Clark, in J. Kennedy, G. Phillips, D. Wedlock, and P. Williams, eds., *Cellulose and Its Derivatives*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, UK, 1985, pp. 345-357.
3. Butler R.W. and Klug E.D., 1980, *Hydroxypropylcellulose, Handbook of Water-Soluble Gums and Resins*, McGraw-Hill Book Company, NY, 13, 1-17.
4. Hagenmaier R.D. and Shaw P.E., 1990, Moisture permeability of edible films made with fatty acid (hydroxypropyl) methylcellulose, *J. Agric. Food Chem.*, 38 (39), 1799-1803.
5. Ott E., Spurlin H.M. and Grafflin M.W., 1955, eds., *Cellulose and Cellulose Derivatives*, Parts 1-3, Vol. 5 of High Polymers, 2nd ed., Interscience Publishers, Inc., New York.
6. R.J. Christie, D.J. Findley, M. Dunfee, R.D. Hansen, S.C. Olsen and D.W. Grainger, Photopolymerized hydrogel carriers for live vaccine ballistic delivery, *Vaccine*, Vol. 24(9), 27 February 2006, Pages 1462-1469.
7. Z.S. Nurkeeva, I.S. Tyukova, A.I. Suvorova, G.A. Mun, A.B. Dzhusupbekova and V.V. Khutoryanskiy, Miscibility studies in poly(methyl vinyl ether)/hydroxypropylcellulose binary system in aqueous solutions and solid state, *Carbohydrat Polymers*, Vol. 62 (1), 17 October 2005, Pages 80-86.
8. J.A. Hinkley, L.D. Morgret and S.H. Gehrke, Tensile properties of two responsive hydrogels, *Polymer*, Vol. 45 (26), December 2004, Pages 8837-8843.
9. Y. Uraki, T. Imura, T. Kishimoto and M. Ubukata, Body temperature-responsive gels derived from hydroxypropylcellulose bearing lignin, *Carbohydrat Polymers*, Vol. 58 (2), 19 November 2004, Pages 123-130.

10. E. Marsano, E. Bianchi and A. Viscardi, Stimuli responsive gels based on interpenetrating network of hydroxy propylcellulose and poly(*N*-isopropylacrylamide), *Polymer*, Vol 45 (1), January 2004, Pages 157-163.
11. M.F. Francis, M. Piredda and F.M. Winnik, Solubilization of poorly water soluble drugs in micelles of hydrophobically modified hydroxypropylcellulose copolymers, *J. Contr. Release*, Vol. 93 (1), 18 November 2003, Pages 59-68.
12. Abdel- Hafiz S.A. (1995), "Potassium permanganate/thioureadioxide redox system- induced grafting of methacrylic acid onto loomstate cotton fabric", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. **53**, pp. 2005-2011.
13. Abdel Hafiz S.A., El- Rafie M.H. and Hebeish A. (1995), "Grafting of methacrylic acid to loomstate viscose fabric using $\text{KMnO}_4/\text{NaClO}_2$ system", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. **55**, pp. 997-1005.
14. Abdel- Razik E. A. (1997), "Photoinduced graft copolymerization of ethyl acrylate, metyl methacrylate and metyl acrylate onto ethyl cellulose in homogeneous media", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. **107**, N° 1-3, pp. 271-274.
15. Aguirre M.R., Lucero A.M. and Contreras E.A.Z. (2004), "Elucidating the graft copolymerization of metyl methacrylate onto wood- fiber", *Carbohydrat Polymers*, Vol. **55**, N° 2, pp. 201-210.
16. Berlin A.A. and Kislenco V.N. (1992), "Kinetics mechanisme radical graft polymerization monomers onto polysaccharides", *Prog. Polym. Sci.*, Vol. **17**, pp. 765-825.
17. Bhattacharya A., Misra B. N. (2004), "Grafting: a versatile means to modify polymers Techniques, factors and applications", *Prog. Polym. Sci.*, Vol. **29**, pp. 767-814.
18. Bianchi E., Bonazza A., Marsano E. and Russo S. (2000), "Free radical grafting onto cellulose in homogeneous conditions. 2. Modified cellulose- metyl methacrylate system", *Carbohydrat Polymers*, Vol. **41**, N° 1, pp. 47-53.
19. Crini G. (2005), "Recent development in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment", *Prog. Polym. Sci.*, Vol. **30**, pp. 38-70.
20. Eromosele I.C. (1994), "Graft copolymerization of

- acrylonitrile onto cotton cellulose by potassium permanganate-thioacetamide redox system", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. **51**, N° 10, pp. 1817-1821.
21. Eromosele I.C., Ajayi J.O., Njaprim K.G., Modibbo U. (1999), "Characterization of cellulosic fibers", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. **73**, pp. 2057-2060.
 22. Eromosele I.C., Eromosele C.O., Zanna H.K. (2002), "Graft copolymerization of acrylic acid on methylcellulose by ceric ion/ p- xylene redox pair", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. **84**, pp. 500-504.
 23. Eromosele I.C., Nwokata S. P. (2004), "Graft copolymerization of acrylic acid onto methylcellulose by potassium permanganate-p- xylene redox pair", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. **91**, pp. 278-281.
 24. Farag S. and Al- Afaleq E.I. (2002), "Preparation and characterization of saponified delignified cellulose polyacrylonitrile- graft copolymer", *Carbohydrat Polymers*, Vol. **48**, N° 1, pp. 1-5.
 25. Freddy G., Massafra M.R., Beretta S., Shibata S., Gotoh Y., Yasui H. and Tsukada M. (1996), "Structure and properties of Bombyx mori silk fibers grafted with methacrylamide (MAA) and 2- hydroxyethyl methacrylate (HEMA)", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. **60**, pp. 1867-1876.
 26. Gangopadhyay R., Ghosh P. (1999), "Uncatalyzed photografting of polyacrylamide from functionalized cellulosic and lignocellulosic materials", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. **74**, pp. 1623-1634.
 27. Ghosh P. and Ganguly P.K. (1994), "Graft copolymerization of methyl methacrylate on jute using the aqueous IO_4^- - Cu^{2+} combination as the initiator system and evaluation of the graft copolymers", *Polymer*, Vol. **35**, N° 2, pp. 383-390.
 28. Ghosh P., Das D. (1998), "Modification of jute by acrylic acid in the presence of Na_3PO_4 and $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ as catalysts under thermal treatment", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. **68**, pp. 63-74.
 29. Ghosh P. and Das D. (2000), "Modification of cotton by acrylic acid (AA) in the presence of NaH_2PO_4 and $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ as catalysts under thermal treatment", *Eur. Polym. J.*, Vol. **36**, N° 11, pp. 2505-2511.

30. Ghosh P. and Gangopadhyay R. (2000), "Photofunctionalization of cellulose and lignocellulose fibres using photoactive organic acids", *Eur. Polym. J.*, Vol. **36**, N° 3, pp. 625-634.
31. Gupta K. C., Khandekar K. (2002), "Graft copolymerization of acrylamide- methylacrylate comonomers onto cellulose using ceric ammonium nitrate", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. **86**, pp. 2631-2642.
32. Gupta K. C., Khandekar K. (2006), "Ceric (IV) ion- induced graft copolymerization of acrylamide and ethyl acrylate onto cellulose", *Polymer International*, Vol. **55**, N° 2, pp. 139-150.
33. Khan F. (2004), "UV- induced preirradiation graft copolymerization of methacrylic acid and acrylic acid onto jute fibre", *Polym. Int.*, Vol. **53**, pp. 1581-1584.
34. Kubota H. and Suzuki S. (1995), "Comparative examinations of reactivity of grafted celluloses prepared by U.V.- and ceric salt- initiated graftings", *Eur. Polym. J.*, Vol. **31**, N° 8, pp. 701-704.
35. Kubota H., Fukushima Y. and Kuwabara S.K. (1997), "Factors affecting liquid- phase photografting of acrylic acid on cellulose and its derivatives", *Eur. Polym. J.*, Vol. **33**, N° 1, pp. 67-71.
36. Liu Y., Yang L., Shi Z. and Li J. (2004), "Graft copolymerization of methyl acrylate onto cellulose initiated by potassium ditelluratoargentate (III)", *Polym. Int.*, Vol. **53**, pp. 1561-1566.
37. Lokhande H.T. and Gotmare V.D. (1999), "Utilization of textile loomwaste as a highly absorbent polymer through graft copolymerization", *Bioresource Technology*, Vol. **68**, N° 3, pp. 283-286.
38. Maji T. K., Banerjee A. N. (1999), "Photograft copolymerization of methyl methacrylate on silk fiber using titanium (III) chloride- potassium persulphate redox initiator in a limited aqueous system. I", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. **73**, pp. 2187-2193.
39. Margutti S., Vicini S., Proietti N., Capitani D., Conio G., Pedemonte E. and Segre A.L. (2002), "Physical- chemical characterisation of acrylic polymers grafted on cellulose", *Polymer*, Vol. **43**, N° 23, pp. 6183-6194.

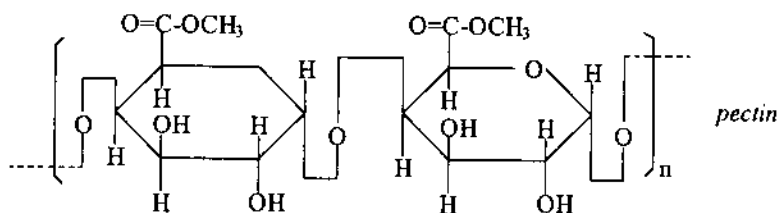
40. Matyjaszewski K and Davis T.P. (2002), "Handbook of radical polymerization", *John Wiley & Sons*, Printed in United States of America.
41. McDowall D. J., Gupta B. S. and Stannett V. T. (1984), "Grafting of vinyl monomers to cellulose by ceric ion initiation", *Prog. Polym. Sci.*, Vol. **10**, pp. 1-50.
42. Mohanty A.K., Tripathy P.C., Misra M., Parija S., Sahoo S. (2000), "Chemical modification of pineapple leaf fiber: graft copolymerization of acrylonitrile onto defatted pineapple leaf fibers", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. **77**, pp. 3035-3043.
43. Mondal M.I.H., Alam R., Sayeed M.A. (2004), "Graft copolymerization of nitrile monomers onto bleached jute fiber using potassium persulfate system and their textile characteristics", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. **92**, pp. 3622-3629.
44. Okieimen F.E. (2003), "Preparation, characterization, and properties of cellulose- polyacrylamide graft copolymers", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. **89**, pp. 913-923.
45. Princi E., Vicini S., Pedemonte E., Gentile G., Cooca M. and Martuscelli E. (2006), "Synthesis and mechanical characterisation of cellulose based textiles grafted with acrylic monomers", *Eur. Polym. J.*, Vol. **42**, N° 1, pp. 51-60.
46. Pulat M., Isakoca C. (2006), "Chemically induced graft copolymerization of vinyl monomers onto cotton fibers", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. **100**, pp. 2343-2347.
47. Shukla S.R. and Athalye A. R. (1994), "Graft-copolymerization of glycidyl methacrylate onto cotton cellulose", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. **54**(3), pp. 279-288.
48. Sreedhar M.K. and Anirudhan T. S. (2000), "Preparation of an adsorbent by graft polymerization of acrylamide onto coconut husk for mercury (II) removal from aqueous solution and chloralkali industry wastewater", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. **75**, pp. 1261-1269.

Chương 8

PECTIN

8.1. Nguồn gốc, cấu trúc phân tử

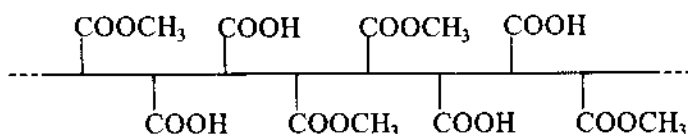
Pectin là polysaccarit có nhiều ở quả, củ hoặc thân cây. Trong thực vật, pectin tồn tại dưới hai dạng: dạng protopectin không tan tồn tại chủ yếu ở thành tế bào dưới dạng kết hợp với polysaccarit araban, dạng hòa tan của pectin tồn tại chủ yếu ở dịch tế bào. Dưới tác dụng của axit, của enzym protopectinaza hoặc khi đun sôi protopectin chuyển sang dạng pectin hòa tan. Đặc tính quan trọng của pectin là khi có mặt axit và đường, nó có khả năng tạo gel, vì vậy nó được ứng dụng phổ biến trong kỹ nghệ sản xuất mứt kẹo. Để tạo thành gel pectin có thể thêm đường sacarozơ tới tỷ lệ 65-70% (bão hòa đường) và tạo môi trường có pH khoảng 3,1-3,5 nhờ các axit hữu cơ như axit citric. Pectin lấy từ các nguồn khác nhau sẽ khác nhau về khả năng tạo gel và ít nhiều về số nhóm thế CH_3O – (metoxy) trong phân tử. Pectin hòa tan là polysaccarit cấu tạo bởi các gốc axit galacturonic trong đó có một số gốc axit có chứa nhóm thế metoxy.



Hình 8.1. Cấu trúc của pectin

Phân tử lượng của các loại pectin tách từ các nguồn quả khác nhau thay đổi trong giới hạn rộng. Ví dụ từ nguồn táo, mận đã thu được pectin có phân tử lượng từ 25.000-35.000, trong khi đó pectin lấy từ cam lại có phân tử lượng đạt tới 50.000.

Phân tử pectin có thể được trình bày theo sơ đồ sau:



Hình 8.2. Công thức phân tử pectin

Tên gọi pectin dùng để chỉ các chuỗi polygalacturonic methyl hóa 100%. Tên gọi axit pectinic để chỉ hợp chất được methyl hóa thấp hơn 100%. Còn tên gọi axit pectic để chỉ axit polygalacturonic hoàn toàn không chứa nhóm metoxy. Trong thực tế thì tên pectin dùng để chỉ cả axit pectinic và pectin. Tỷ lệ methyl hóa được biểu hiện bằng chỉ số metoxy. Sự methyl hóa hoàn toàn tương ứng với chỉ số metoxy bằng 16,3% còn các pectin tách ra từ thực vật thường có chỉ số metoxy từ 10-12%. Chiều dài của chuỗi axit polygalacturonic có thể biến đổi từ vài đơn vị tới hàng trăm đơn vị axit galacturonic. Theo một vài dẫn liệu cho thấy một số nhóm hydroxy có thể bị axetyl hóa. Trong thực vật, pectin thường liên kết với xenlulozo ở vách tế bào dưới dạng phức hợp chưa biết rõ.

Pectin hòa tan khi bị tác dụng của chất kiềm loãng hoặc enzym pectaza sẽ giải phóng nhóm metoxy dưới dạng rượu metylic và polysaccarit còn lại khi đó được gọi là axit pectic tự do, nghĩa là axit polygalacturonic. Axit pectic có thể tạo nên dạng muối canxi pectat, chất này chuyển thành dạng kết tủa dễ dàng, do đó được dùng để định lượng các chất pectin. Dưới dạng axit pectic tự do, nó mất khả năng tạo gel khi có đường như trong trường hợp của pectin hòa tan ban đầu. Vì vậy, để duy trì khả năng tạo gel của pectin hòa tan cần chú ý tránh môi trường kiềm hoặc tác dụng thủy phân của enzym pectaza. Các chất pectin giữ vai trò quan trọng trong quá trình chín của quả. Khi quả đang phát triển, protopectin phân tán ở thành tế bào và chiếm tỷ lệ khá cao, tới lúc quả bắt đầu chín, protopectin biến dần sang dạng pectin hòa tan dưới tác dụng của axit hữu cơ và enzym protopectinaza trong quả. Trong khi bảo quản quả cũng nhận thấy sự giảm dần lượng protopectin và tăng dần pectin hòa tan.

8.2. Khả năng tạo gel của pectin

Các pectin nổi bật nhất với khả năng tạo gel của chúng. Nó quan trọng không chỉ bởi ứng dụng trong công nghiệp sản phẩm thực phẩm mà còn trong những kiến thức chung về cơ chế tạo gel. Thay đổi độ đặc đặc biệt quan trọng để hiểu biết tốt hơn các quá trình nguyên sinh trong tế bào và mô. Cơ chế tạo gel vẫn chưa rõ ràng, không chỉ trong

các hệ phức dưới dạng nguyên sinh chất mà thậm chí trong các polyme cao đơn giản hơn nhiều. Lúc này đặt ra câu hỏi tại sao các dung dịch tinh bột hay dẫn xuất xenlulozơ không đông rắn và tại sao các dung dịch pectin lại đông rắn.

Các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình tạo gel của pectin đã được nghiên cứu bởi nhiều tác giả. Có thể chứng minh rằng mạch càng dài càng dễ tạo gel, được đo bằng cách xác định nồng độ tối thiểu có khả năng tạo gel hay nhờ đo độ chắc của gôm của một dung dịch pectin nhất định (trong tất cả các nghiên cứu, các phép đo được thực hiện ở nhiệt độ không đổi do quá trình tạo gel phụ thuộc nhiệt độ). Tính axit của dung dịch, sự có mặt của các cation vô cơ và đặc biệt là mức độ este hóa của các nhóm cacboxyl và các yếu tố khác được xem xét. Trường hợp tương đối đơn giản và dễ hiểu là các gel canxi pectate, do nó có thể giả thiết là canxi (hay các cation đa hóa trị khác) khâu các mạch bởi các liên kết ion.

Trong trường hợp này, mức độ este hóa cao của cacboxyl là không thuận lợi cho sự tạo gel, do chỉ có các nhóm cacboxyl tự do có thể tham gia vào sự khâu mạch. Đôi khi, điều ngạc nhiên là khi không có mặt canxi, mức độ este hóa cao hơn làm thuận lợi sự tạo gel. Có thể giả thiết rằng trong trường hợp này, quá trình tạo gel là do tính chất kỵ nước của các nhóm este có xu hướng tự tập hợp. Do các mạch tương đối cứng nên tập hợp này không dễ dàng diễn ra giữa các mảnh của cùng một mạch mà giữa các mạch cạnh nhau xảy ra sự va chạm trong dung dịch. Quá trình tạo gel, nhờ đó, rất giống với quá trình kết tinh. Tất nhiên, sự tương đồng này rất thô do trong gel các đại phân tử có sợi lớn chỉ được tiếp xúc ở một vài điểm nhờ đó tạo thành một lưới rộng giữ toàn bộ dung môi. Giải thích này được củng cố bởi thực tế sau: (1) quá trình tạo gel được thuận lợi nhờ thêm axit, (2) quá trình thuận lợi nhờ thêm đường hay glyxerin và (3) các dung dịch đông rắn ở 25°C nhanh hơn là ở nhiệt độ dưới 10°C. Bổ sung axit làm giảm sự ion hóa của các nhóm cacboxyl tự do, điều này tạo thuận lợi cho sự tiếp xúc giữa các đại phân tử có sợi do các ion cacboxyl tích điện âm sẽ đẩy nhau. Thêm đường hay glyxerin có thể gây nên một số quá trình dehydrat hóa của pectin nhờ đó tạo thuận lợi cho tập hợp của các mảnh. Cuối cùng, nhiệt độ trung bình tạo thuận lợi cho tiếp xúc giữa các mạch, do tại nhiệt độ quá thấp sự di chuyển của phân tử quá chậm (nhiệt độ quá cao thường ức chế sự tạo gel). Câu hỏi về ảnh hưởng của mức độ este hóa tới quá trình tạo gel không được trả lời hoàn toàn, do các ảnh hưởng phụ thuộc vào nhiều yếu tố và có một số sự trái ngược nhau giữa các kết luận được đưa ra bởi các tác giả khác nhau. Đường như thuận lợi nhất cho quá trình tạo gel của hệ pectin- đường là mức độ este hóa khoảng 50%. Trong khi điểm bắt đầu đông rắn của quá

trình tạo gel được thuận lợi nhờ mức độ este hóa vẫn cao thì độ cứng của gel pectin 40-60% este cao hơn so với gồm 70-80% este. Điều này chứng tỏ độ cứng có thể được xác định nhờ liên kết hydro giữa các nhóm hydroxyl và các nhóm cacboxyl tự do. Cũng đáng chú ý là các dung dịch pectin củ cải đường không đông rắn và quá trình tạo gel chỉ có thể đạt được sau khi loại bỏ các nhóm axetyl có mặt trong pectin này. ảnh hưởng gây nhiễu của các nhóm axetyl cũng kênh chứng tỏ rằng cần thiết phải làm mềm mạch để tạo thuận lợi cho sự sắp hàng của các mảnh và tiếp xúc gần của các nhóm liên quan đến liên kết. Nếu như các mẫu pectin không được giải phóng cần thận khỏi canxi và các cation đa hóa trị khác, kết quả chắc chắn cũng sẽ bị ảnh hưởng bởi các tạp chất này.

Khả năng tạo gel của pectin phụ thuộc chủ yếu vào hai yếu tố: chiều dài của chuỗi pectin và mức độ metyl hóa.

Chiều dài của phân tử quyết định độ cứng của gel. Nếu phân tử pectin có chiều dài quá thấp thì nó sẽ không tạo được gel mặc dù sử dụng liều lượng cao.

Các pectin (và axit pectinic) đều là những keo háo nước nên có khả năng hydrat hóa cao nhờ gắn phân tử nước vào các nhóm hydroxyl của chuỗi polymetyl-galacturonic. Ngoài ra các phân tử pectin có mang điện tích âm nên chúng có khả năng đẩy lẫn nhau, làm giãn mạch và làm tăng độ nhớt của dung dịch. Khi làm giảm độ tích điện và hydrat hóa sẽ làm cho các sợi pectin xích lại gần nhau và tương tác với nhau tạo nên một mạng lưới ba chiều rắn chứa pha lỏng ở bên trong.

Tuỳ thuộc vào chỉ số metoxy cao (> 7%) hoặc thấp (3-5%) ở phân tử pectin mà các kiểu kết hợp giữa chúng sẽ khác nhau trong việc tạo gel. Khi pectin có chỉ số metoxy cao (mứt quả nghiền, nước quả đông,...) mức độ hydrat hóa có thể giảm thấp nhờ thêm đường còn độ tích điện sẽ giảm nhờ thêm ion H^+ hoặc đôi khi chính nhờ độ axit của quả chế biến. Trong trường hợp này liên kết giữa các phân tử pectin với nhau chủ yếu nhờ cầu hydro giữa các nhóm hydroxyl. Kiểu liên kết này không bền do đó gel tạo thành sẽ mềm dẻo do tính di động của các phân tử trong khối gel, loại gel này khác biệt với gel thạch hoặc gelatin.

Khi chỉ số metoxy của pectin thấp, cũng có nghĩa là tỷ lệ của các nhóm $-COO^-$ cao thì liên kết giữa những phân tử pectin sẽ là liên kết ion qua các ion hóa trị hai đặc biệt là Ca^{2+} . Có thể tạo gel khi dùng một lượng canxi dưới 0,1% miễn là chiều dài phân tử pectin phải đạt mức độ nhất định. Khi đó gel được hình thành ngay cả khi không thêm đường và axit. ý nghĩa thực tế của pectin có chỉ số metoxy thấp là nó

cho phép chế tạo được mứt quả đông, sữa đông mà không cần thêm đường hoặc tạo được thịt đông có độ cứng bền ngay cả ở khi hậu nhiệt đới (khác với đông gelatin). Gel pectin có chỉ số metoxy thấp thường có tính chất đàn hồi giống như aga – aga.

Độ nhớt nội của pectin este hóa 98% bằng diazo metan ở -23° là 311/g trong khi sản phẩm este hóa 58% thu được độ nhớt nội 421/g. Trọng lượng phân tử trung bình số của mẫu này là 39.000. Độ nhớt nội cao hơn 62-711/g đã được công bố bởi một số tác giả đối với các mẫu este hóa 70-80% có trọng lượng phân tử trung bình số 45.000. Độ nhớt phụ thuộc vào cả tính axit và lực ion, ngoài chiều dài mạch và mức độ este hóa. Trong dung dịch axit có lực ion thấp hay trong các dung dịch gần trung tính có lực ion trung bình 0,1-0,2, độ nhớt nội có thể lên tới 30-70 l/g.

8.3. Araban và galactan

Hầu hết dịch chiết thực vật bằng nước hay axit chứa axit pectinic đều bị nhiễm bẩn bởi araban và galactan. Các polysaccarit này có thể được loại bỏ khỏi pectin nhờ chiết với ancol 70% hay kết tủa phân đoạn axit pectinic bằng ancol 50-55%. Do araban rất nhạy với sự đứt gãy thủy phân bởi axit nên nó có thể được loại bỏ nhờ xử lý mẫu với axit clohydric loãng. Chỉ thu được L-arabinozơ khi thủy phân hoàn toàn araban- một polyme trọng lượng phân tử thấp hơn bao gồm các gốc arabofuranozơ. Do araban quay trái mạnh (-160° với ánh sáng natri), nó ảnh hưởng đáng kể tới góc quay quang học của pectin đường đảo. Các galactan quay trái nhẹ và các mạch tương đối dài của polysaccarit này được cấu tạo từ các vòng pyranoid gồm các đơn vị D-anhydrogalactozơ được liên kết bằng các liên kết β -1,4. Một lượng lớn các phức araban và galactan đã được phân lập từ gỗ, ví dụ từ gỗ thông. D-galactozơ được tìm thấy như một sản phẩm thủy phân chủ yếu của polysaccarit này. Arabo- galactan tìm thấy trong gỗ rất dị thể. Chúng có một số ứng dụng như hồ bột giấy, tác nhân làm đặc trong bùn khoan...

8.4. Thu pectin

Nguyên liệu quan trọng nhất được dùng để tổng hợp pectin là vỏ cam quýt và bã táo. Các phụ phẩm này được sấy khô bảo quản để sử dụng suốt năm. Trong các loại quả họ cam quýt thì chanh và bưởi được ưa thích hơn cam. Lượng pectin ở vỏ cam quýt chiếm từ 20-50% trọng lượng khô, còn ở bã táo từ 10-20%. Trong thực tế người ta biểu thị khả năng tạo gel của các loại pectin bằng các chỉ số hay bậc tạo gel.

Với 1g bã táo khô, bậc tạo gel ứng với 25-35, còn với cùng lượng vỏ cam quýt khô thì bậc tạo gel cao hơn ít nhất là 6 lần so với bã táo khô.

Vỏ cam quýt đã trích ly tinh dầu được rửa sạch, cắt nhỏ rồi rửa nước ấm ($50-60^{\circ}\text{C}$) để loại bỏ các glucosit còn sót lại. Sau đó đưa nhiệt độ lên tới $95-98^{\circ}\text{C}$ để làm mất hoạt tính của enzym phân giải pectin. Nước dùng trong sản xuất pectin phải chứa ít khoáng, nhất là canxi và magie hay tốt hơn cả là vô khoáng. Cần đun nóng vừa phải và nhanh để không phân giải pectin. Sau đó là giai đoạn chiết rút pectin bằng cách đun nóng trong nước chứa axit (clohydric, sunfuric hoặc sunfurơ). Thông thường người ta dùng lượng axit gấp ba lần lượng vỏ khô, $\text{pH} = 1,3-1,4$, nhiệt độ $90-100^{\circ}\text{C}$ và thời gian đun là khoảng 1 giờ. Hỗn hợp thu được sẽ được ép bằng máy ép thủy lực, sau đó dung dịch pectin được làm lạnh và lắng gạn. Một ít tạp chất như tinh bột và protein lẫn với pectin sẽ được loại bỏ nhờ các enzym phân giải protein. Việc xử lý này được thực hiện ở $\text{pH} = 4,5$ (điều chỉnh bằng dung dịch natri cacbonat) và ở nhiệt độ $40-50^{\circ}\text{C}$. Khi đã loại bỏ hết tinh bột (kiểm tra bằng iốt) điều chỉnh pH dung dịch tới 3 bằng cách thêm axit citric rồi đưa nhiệt độ lên 80°C để làm mất hoạt tính của enzym. Dung dịch có thể được làm mất màu nhờ anhydrit sunfurơ, rồi cho lọc ép, thu dung dịch pectin trong suốt. Cô đặc dung dịch, rồi kết tủa pectin bằng etanol (hoặc izopropanol) hoặc bằng nhôm sunfat.

8.5. Tổng hợp gel chứa pectin - đường - axit

Để sản xuất loại gel này người ta dùng pectin có chỉ số metoxy cao lấy từ nguồn quả dùng làm mứt, nước đông quả và mứt quả nghiền. Ngoài yếu tố chiều dài của phân tử pectin trong nguyên liệu, cần phải xét tới nhiều yếu tố ảnh hưởng đến tính chất của gel được tạo thành. Khi dùng một nguyên liệu có chứa một loại pectin nhất định thì các yếu tố như lượng pectin, lượng đường và pH môi trường góp phần tạo nên một cân bằng mà thiếu thì gel sẽ không hình thành. Đối với các loại gel nghèo pectin, gel chỉ được tạo nên ở pH axit cao, và lượng đường cuối cùng phải khá lớn. Ngược lại, đối với quả có hàm lượng pectin cao thì giới hạn pH cũng như hàm lượng đường đưa vào có thể biến đổi trong một giới hạn rộng mà vẫn cho phép tạo được gel. Nói chung, không thể tạo gel nếu lượng đường đưa vào thấp hơn 50% và nếu pH cao hơn 4,5-5,0. Còn về hàm lượng của pectin, người ta nhận thấy cần dùng khoảng 0,5% loại pectin có khả năng tạo gel tương ứng với chỉ số 130 để tạo được độ cứng thoả mãn ở nồng độ 65% của đường. Ngoài ra cần duy trì pH thấp để khi đun nấu sẽ gây ra quá trình

ngịch đảo đường sacarozơ (30-50% đường thêm vào pectin) để ngăn cản sự kết tinh của đường. Cũng không nên dùng quá nhiều axit, vì pH quá thấp sẽ gây ra sự nghịch đảo một lượng lớn sacarozơ từ đó gây kết tinh glucozơ và hóa gel nhanh tạo nên các vón cục, thường dùng độ pH từ 3-3,5. Khi dùng lượng pectin vượt quá lượng thích hợp sẽ thu được gel quá cứng, vì vậy đối với các quả chứa dư pectin người ta cần tiến hành phân giải bớt chúng bằng cách đun lâu hơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Barden A.J., 1999, "*Apples.*" World Book Encyclopedia.
2. Cofin D. R. and Fishman M.L., 1994, *Mechanical properties of pectin-starch films, Polymers from Agricultural Coproducts*, American Chemical Society Meeting, American Chemical Society, Washington DC, p. 82-91.
3. Fishman, Jen M.L. and Joseph J., 2003, *Chemistry and Function of Pectins*, American Chemistry Society.
4. Janik J., 1999, "*Fruit.*" World Book Encyclopedia.
5. Kathryn N.F., 2004, *Modified Citrus Pectin (Mcp): A Super Nutraceutical*, Basic Health Publications, Incorporated.
6. Lutz J.M., Voragen F., Lutz S., Schols H. and Visser R., 2003, *Advances in Pectin and Pectinase Research*, Kluwer Academic Pub.
7. Lutz P.L., Schols H., Visser R. and Voragen F., 2003, Hard Cover Publisher: Kluwer Academic Publishers Date Published.
8. Park K., Shalaby W. and Park H., 2004, *Biodegradable Hydrogels for Drug Delivery*, Culinary and Hospitality Industry Publications Services.
9. Rao M.A. and Hartel R.W., 2003, *Phase/ State transitions in Foods*, Culinary and Hospitality Industry Publications Services.
10. Seymour, Graham and Paul K., 2002, *Pectins and Their Manipulation*, Hardcover, CRC Press.
11. Seymour G.B. and Knox J.P., 2002, *Pectins and Their Manipulations*, Culinary and Hospitality Industry Publications Services.
12. Vandamme E.J., Baets S.De and Steinbuchel A., 2005, *Biopolymers, Volume 5 Polysaccharides from Prokaryotes*, Culinary and Hospitality Industry Publications Services.
13. Voragen F., Schols H. and Visser R., 2003, *Advances in Pectin and Pectinase Research*, Culinary and Hospitality Industry Publications Services.
14. Walter R.H. and Taylor S., 1991, *The Chemistry and Technology of Pectin (Food Science and Technology International)*, Hard Cover, John Wiley & Sons.

Chương 9

GÔM, CHẤT NHẦY VÀ CÁC POLYSACCARIT Ừ NƯỚC TỪ RONG BIỂN

9.1. Aga

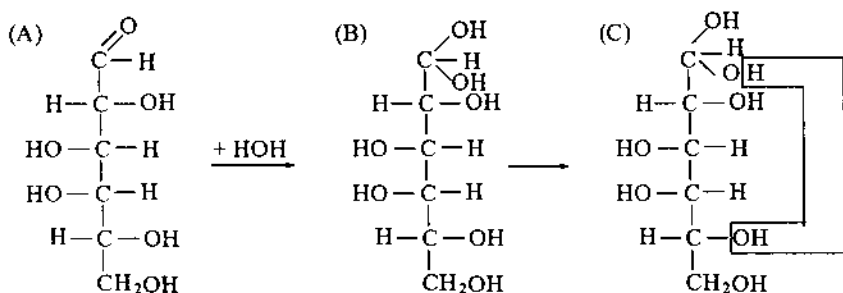
Aga – aga là polysaccarit tập trung trong một số loại rong biển. Nó không tan trong nước lạnh. Khi đun nóng thì nó bị hoà tan, nếu để nguội sẽ đông lại thành một khối. Nó là một hỗn hợp của hai loại polysaccarit: agarozơ và agaropectin. Agarozơ chứa các gốc D- và L-galactopiranozơ gắn với nhau nhờ liên kết 1,3- glucosit còn cấu trúc của agaropectin chưa biết đầy đủ. Có lẽ trong agaropectin, các gốc D-galactopiranozơ là đơn vị cấu tạo trong đó một số gốc được gắn với gốc sunfat nhờ liên kết este. Aga – aga được dùng trong công nghiệp thực phẩm và làm môi trường để nuôi cấy vi sinh vật.

9.1.1. Cấu trúc của aga

Keo aga là một họ của những galactan mà nó tạo gel, được chiết rút hầu hết từ Gracilariales và Gelidiales, một số mẫu Gelidium đã và đang tiếp tục được khai thác do có chất lượng aga rất cao, tuy nhiên loài rong này có trữ lượng nhỏ. Hiện nay do khai thác quá tải nguồn agarophytes tự nhiên làm nguyên liệu thô cho nên trên thế giới, đặc biệt ở Chilê và một số nước Châu Á việc nuôi trồng Gracilaria đang được mở rộng với một số lượng lớn. Nguồn aga quan trọng nhất là các loài rong Gelidium, Gracilaria, Pterocladia, Acantopeltis japonica và Ahnfeltia plicata. Loài Eucheuma cũng được sử dụng những sản phẩm của nó mang tính chất trung gian giữa aga và carageenan, trong khi các loài rong đỏ khác như Gigartina và Hypnea thiên về carageenan. Hiện nay chưa có một định nghĩa chính xác về aga, vì aga được chế biến từ những loài rong đỏ khác nhau và có thành phần hóa học thay đổi.

Theo định nghĩa của Tseng, aga là một hợp chất khô vô định hình, dạng gelatin, không chứa nitơ, được chiết từ Gelidium và các agarophytes khác, bản chất được cấu tạo từ một polysaccarit trung

tính, được metyl hóa từng phần (agarose) và một este axit sunfuric của galactan mạch thẳng (agarpectin), không tan trong nước lạnh nhưng tan trong nước nóng, dung dịch 1% của nó tạo gel trong khoảng 35-50°C và tan trong khoảng 80-100°C. Sau đó nhiều nhà nghiên cứu đã bổ sung rằng, dung dịch aga 1,5% tạo gel trong khoảng nhiệt độ 32-39°C và không tan dưới 85°C. Sự khác nhau về mặt hóa học giữa aga và carageenan có thể phân biệt được bằng cách sử dụng enzym agaraza từ khuẩn *Pseudomonas atlanticum*, khi đó aga bị thủy phân bởi enzym còn carageenan thì không. enzym agaraza thực tế tấn công vào hai loại liên kết riêng biệt phụ thuộc vào vị trí mà chúng tấn công là liên kết α hoặc β của phần agaroza.



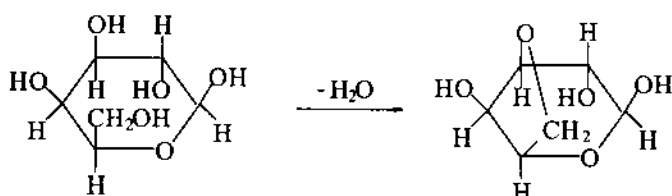
Hình 9.1. Sơ đồ cấu tạo của aga

Trong một số loài rong đỏ, cấu trúc của thành tế bào là những sợi khung được gắn chặt và được xếp đặt một cách mềm dẻo, khác với những galactan sunfat khác, cấu trúc của nó dựa trên những chuỗi thẳng với những luân phiên của gốc β -D-galactopyranozo liên kết ở vị trí 1 và 3 và gốc α -D-galactopyranozo liên kết ở vị trí 1 và 4. Tùy theo cấu hình D- hoặc L- của phần liên kết α mà galactan đó được xem là carageenan hoặc aga.

Aga là một polysaccarit hầu như chỉ có trong rong đỏ, có công thức phân tử $(C_6H_{10}O_5)_n$. Công thức cấu tạo (hình 9.1), galactozo này đóng vòng tạo thành vòng pyranosyl có cầu nối oxy C₁-C₅ và có thể tồn tại dưới dạng D- hoặc L-.

Khi đó, α -L-galactopyranozo mất đi một phân tử nước giữa C₆ và C₃, hình thành một cầu nối oxy kỵ nước với công thức tương ứng là 3,6-anhydro- α -L-galactopyranozo.

Trong phân tử aga β -D-galactopyranozo và 3,6-anhydro- α -L-galactopyranozo và C₄ của monome 3,6-anhydro- α -L-galactopyranozo để hình thành dime qua liên kết α .

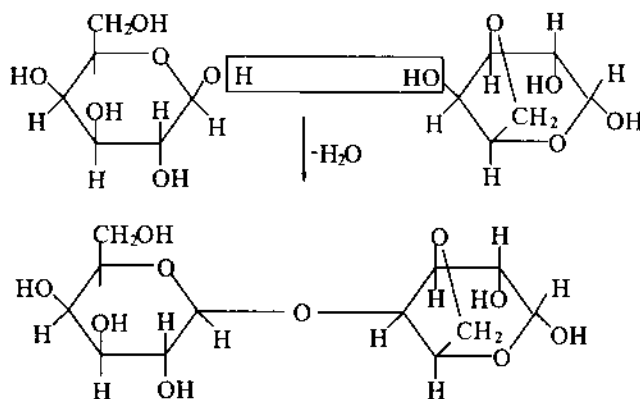


L- α -galactopyranose

3,6-anhydro-L- α -galactopyranose

Hình 9.2. Sự hình thành phân tử 3,6-anhydro-L- α -galactopyranose

Các dime này tự lặp lại dọc theo chiều dài của mạch để hình thành phân tử aga và gọi là agarbirose. Mỗi dime được nối lại với nhau bằng một cầu nối oxi giữa C_1 của 3,6-anhydro- α -L-galactopyranose của dime đầu và C_3 của β -D-galactopyranose của dime thứ hai để hình thành liên kết dạng β . Liên kết $\text{C}_1\text{-C}_4$ giữa β -D-galactopyranose và 3,6-anhydro- α -L-galactopyranose rất nhạy với axit, ngược lại liên kết $\text{C}_1\text{-C}_3$ trong agarbirose dễ bị thủy phân bởi enzym.

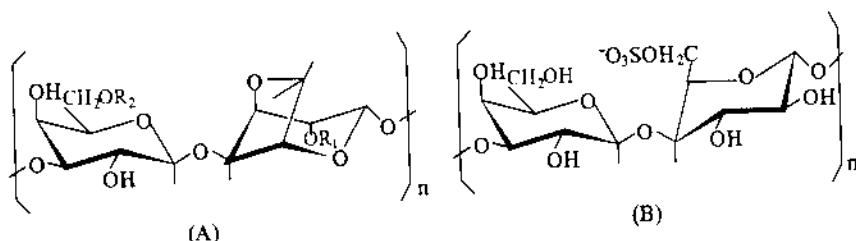


Hình 9.3. Sự hình liên kết dime qua liên kết α của 3,6-anhydro- α -L-galactopyranose và β -D-galactopyranose

Các gốc galactose không thể tồn tại trong dạng mạch hở, vì phân tử aga rất bền với sự oxy hóa. Nhiều nhà khoa học cho rằng trong mỗi mạch có 9 đơn vị D-galactopyranose, được kết hợp bằng một liên kết 1,3-glycosit, mạch được kết thúc bằng một L-galactopyranose mà gốc sunfat thực hiện chức năng trong tổng hợp sinh học của aga cũng giống như gốc PO_4^{3-} trong tổng hợp tinh bột từ glucose trong thực vật bậc cao. Tuy nhiên, theo công thức của các tác giả thì hàm lượng sunfat phải là 1,8%, trong khi kết quả phân tích cho thấy hàm lượng sunfat chỉ nằm trong khoảng 0,5-1,5%.

Aga được xác định bao gồm hai hợp phần agarozơ và agaropectin trong đó agarozơ là thành phần quyết định tính chất tạo gel, agaropectin là thành phần tạo nhớt cho aga và độ nhớt thay đổi phụ thuộc vào mẫu aga, độ bền gel của aga liên quan tới tỷ lệ agarozơ và agaropectin trong aga. Có thể phân chia hai polysaccarit này bằng cách axetyl hóa aga với anhydrit axetic và pyridin, hỗn hợp axetat được chiết phần đoạn với clorofom hoặc dùng polypropylen glycol, dimetyl sunfoxit (DMSO) để phân chia thành hai phần axetat agaropectin không tan.

Cấu trúc cơ bản của aga bao gồm sự thay đổi luân phiên cố định của gốc 3-O- β -D- galatopyranozơ và gốc 4-O- α -D- galatopyranozơ với phần lớn gốc 4-O- galatozơ tồn tại dưới dạng 3,6-anhydro. Tính đều đặn của cấu trúc có thể bị thay đổi trong cách thức như thay thế các nhóm hydroxy bằng các sunfat bán este và các metyl-ete, vòng pyruvat-xetal như nhóm 4,6-O-(1-cacboxy etylen). Trước khi hình thành galactan trong quá trình sinh tổng hợp, thành phần của các polyme – aga có thể bị biến đổi một phần và không theo thứ tự đều đặn trong bộ khung.



Hình 9.4. (A) (agarose): Agarobiozơ (1→3)-O- β -D-galactopyranosyl- (1→4)-O-3,6-anhydro- α -L-galactopyranosyl;
 $R_1 = R_2 = H$ agarobiozơ; $R_1 = H$, $R_2 = CH_3$ agarobiose chứa 6-O-metyl-D-galatozơ; $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$ agarobiozơ chứa 2-O-metyl-3,6-anhydro- α -L-galatozơ

(B) (agaropectin): tiền tố sinh học của agarobiozơ (1→3)-O- β -D-galactopyranosyl- (1→4)-O-6 sunfat- α -L-galactopyranosyl

Galactan của rong đỏ chứa khoảng 20-50% gốc 3,6-anhydro- α -L-galatozơ và hàm lượng sunfat của aga chiết từ Gracilaria (< 10% g/g aga) thấp hơn so với galactan dạng carrageenan.

Như vậy, cấu trúc của aga bao gồm: agarozơ là một polyme trung tính với những nhóm agarobiozơ lặp lại bao gồm: 3-O- β -D-

galactopyranozo và 4-O-3,6-anhydro- α -L-galactopyranozo (A) và tiền chất sinh học của agarobiozo: 3-O- β -D-galactopyranozo và 4-O-6-sunfat- α -L-galactopyranozo (B) gọi là agarpectin mang điện tích (hình 9.4).

Sự sắp xếp của nhóm sunfat trong polyme aga từ rong *Gracilaria* phụ thuộc vào sự este hóa ở C₆ của gốc L-galactozo 6-sunfat trong rong cũng có thể xem như là một tiền tố sinh học của 3,6-anhydro- α -L-galactozo và nó được chuyển thành dạng 3,6-anhydro- α -L-galactozo bằng enzym sunphohydrolaza nhưng không hoàn toàn. Tuy nhiên hoạt tính của enzym sunphohydrolaza trong *Gracilaria* thấp hơn hoạt tính của enzym trong rong *Gelidium*, vì vậy một lượng đáng kể các phân tử 6-sunfat được tìm thấy trong dịch chiết aga của rong *Gracilaria*. Hàm lượng L-galactozo 6-sunfat trong aga tự nhiên cũng có thể thay đổi theo mùa.

Sự tồn tại của những nhóm metoxy như 6-O-metyl-D-galactozo và 2-O-metyl-3,6-anhydro L-galactozo là một đặc tính phổ biến của aga. Tuy nhiên, sự có mặt của 6-O-metyl-D-galactozo trong aga phổ biến hơn sự có mặt của nhóm metoxy trong gốc L-anhydro-galactozo. Gốc 4-O-metyl- α -L-galactozo được liên kết ở vị trí (1 $\rightarrow$ 6) và đồng thời là một nhánh với β -D-galactozo của chuỗi aga chính. Axit pyruvic được tìm thấy không phổ biến trong aga từ rong *Gracilaria*, hàm lượng của nó chỉ dưới 1%. Ngoài ra còn có sự có mặt của cả hai axit glucuronic và galacturonic trong mạch hoặc nhóm biên trong rong đỏ. Axit uronic không có mặt trong aga – *Gracilaria*.

9.1.2. Tính chất hóa lý và chất lượng của aga

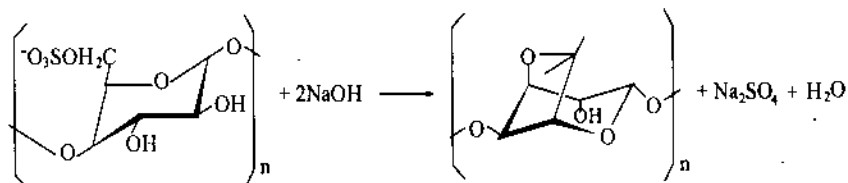
Chất lượng aga thương phẩm có thể được đánh giá theo hàm lượng metoxy, pyruvat, sunfat ảnh hưởng đến nhiệt độ đông, nhiệt độ tan và độ bền gel trong khoảng rộng. Hơn nữa, aga thương phẩm có thể là hỗn hợp trộn lẫn của những phần chiết aga có nguồn gốc nguyên liệu khác nhau.

Các phương pháp đo lưu biến khác nhau có thể được sử dụng để kiểm tra chất lượng của aga trong phòng thí nghiệm và trong sản xuất. Những tham số lưu biến như nhiệt độ đông, nhiệt độ tan, độ nhớt, độ bền gel và độ trong của gel bị ảnh hưởng trực tiếp bởi sự có mặt của những nhóm thế. Do đó, chất lượng của aga tự nhiên cũng như aga đã được chế biến có thể tiên đoán theo hàm lượng các este sunfat, xetal-pyruvat và metyl etc.

9.1.3. Ảnh hưởng của nhóm chức đến tính chất hóa lý của aga

9.1.3.1. Ảnh hưởng của nhóm sunfat

Sự có mặt của este sunfat là phổ biến trong aga tự nhiên từ *Gracilaria*. Việc thủy phân bằng kiềm thường được áp dụng trong phòng thí nghiệm và trong quá trình sản xuất để chuyển L-galactozơ 6-sunfat thành dạng 3,6-anhydro- α -L-galactozơ, kết quả là làm tăng khả năng tạo gel của aga. Mục đích của việc xử lý rong với kiềm ở 80-95°C là nhằm loại bỏ gốc sunfat và nếu như nhóm hydroxy ở C₃ ở trạng thái chưa liên kết (tự do) và nhóm este sunfat (nằm vị trí axial không bền về mặt năng lượng) ở vị trí C₆ của gốc α -L-galactopyranozơ thì chúng sẽ chuyển thành dạng 3,6-anhydro- α -L-galactozơ bền hơn. Sự thay đổi cấu hình ở trên dẫn đến hình thành một mạng lưới ba chiều và khả năng tạo gel của dịch chiết aga được tăng lên. Vì vậy tỷ lệ của hàm lượng của 3,6-anhydro- α -L-galactozơ trên L-galactozơ-6-sunfat sẽ là thước đo đặc trưng cho đặc tính tạo gel của một mẫu aga. Mặt khác, nếu nhóm sunfat liên kết ở những vị trí khác như ở C₄ và C₆ của gốc D-galactozơ thì nó thường bền với kiềm, cho nên khả năng tạo gel thấp ngay cả khi có xử lý kiềm. Phản ứng tách sunfat không phải là phản ứng thủy phân mà là một phản ứng thế ái nhân trên một nguyên tử cacbon bằng một nguyên tử oxy.



Hình 9.5. Phản ứng thế của nhóm sunfat ở C₆ của gốc α -L-galactopyranozơ bằng nhóm hydroxyl và sự hình thành 3,6-anhydro- α -L-galactopyranozơ

Hàm lượng sunfat trong aga liên quan đến độ đàn hồi và độ bền gel thấp. Sự tạo gel bị cản trở hoặc là do sự có mặt của L-galactozơ-6-sunfat (trước khi chuyển thành dạng 3,6-anhydro- α -L-galactozơ bằng kiềm, enzym hoặc nhựa trao đổi ion) mà nó liên kết trong chuỗi xoắn; hoặc do nhóm sunfat ở vị trí C₂ của gốc galactopyranozơ có liên kết 1→3 ức chế sự hình thành gel. Những nhóm sunfat khác trong các vị trí còn lại ảnh hưởng tương tự đến sự tổ hợp của cấu trúc xoắn kép bằng tương tác tĩnh điện.

9.1.3.2. Ảnh hưởng của nhóm metoxy

Ở những điều kiện đã cho, nhóm metoxy ảnh hưởng đến tính chất tạo gel của aga, ảnh hưởng đến độ đông của dung dịch aga. Aga và agaroid từ những mẫu rong khác nhau có nhiệt độ đông rất khác nhau. Đặc biệt, mức độ metoxy hóa trong những polyme aga từ *Gracilaria* thì cao hơn một cách đáng kể so với aga từ *Gelidium* và *Pterocladia* và sự khác nhau như vậy được phản ánh trong nhiệt độ đông của aga. Trong thực tế aga được chiết từ những mẫu *Gracilaria* có nhiệt độ đông trong khoảng 40-52°C, trong khi đó aga được chiết từ *Gelidium* có nhiệt độ đông trong khoảng 34-38°C.

9.1.3.3. Axit pyruvic

Sự thay thế các gốc được liên kết ở vị trí (1→3) bằng nhóm pyruvat tạo ra 4,6-O-(1-cacboxyetyliden)- β -D-galactozơ có thể xem là không ảnh hưởng đến độ bền chắc của gel. Đây là điều dễ nhận biết, bởi nhóm pyruvat không gây trở ngại đến những nguyên tử hydro (equatorial) của 3,6-anhydro-galactozơ và không làm biến đổi đáng kể cấu hình của phân tử. Nhưng mặt khác, điện tích âm của nhóm cacboxy của axit pyruvic ảnh hưởng một cách nhạy cảm đến những tính chất điện, đặc biệt là trong điện di của gel.

9.1.4. Cơ chế tạo gel của aga

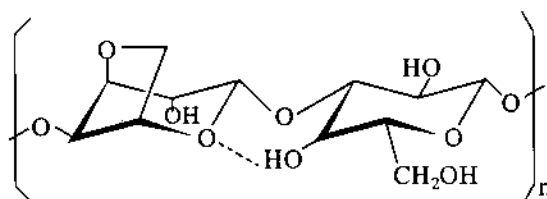
Aga là một keo ưa dung môi (nước). Nếu đặt aga trong môi trường nước lạnh, aga sẽ trương và hấp thụ một lượng lớn nước tạo thành những bong nước được phân bố bên trong aga và mỗi tiểu phân aga trở nên tích điện trong lớp vỏ điện tích âm. Các cấu tử hỗn hợp này sẽ phân chia pha: aga ở pha liên tục và nước ở pha phân tán. Khi đưa nhiệt độ lên cao lớn hơn 90°C, aga trở thành pha phân tán và nước là pha liên tục, lúc này hình thành một sol bao gồm những tiểu phân mixen, ở giữa mixen là phân tử aga. Khi hạ nhiệt độ xuống 35°C các hạt mixen được bao bọc xung quanh một lớp nước liên kết lại tạo thành gel dẫn đến sự phân bố lại điện tích trên bề mặt của những hạt mixen. Khả năng hình thành gel thuận nghịch nhiệt là đặc điểm duy nhất làm cho aga có một sự kết hợp cần thiết trong nhiều ứng dụng.

Cách tạo gel của các aga khác nhau là khác nhau và thay đổi đáng kể theo bản chất, kích thước và mô hình của những nhóm thế. Đặc tính lưu biến của aga được xác định bằng sự thay thế luân phiên của gốc β -D-galactozơ và 3,6-anhydro- α -L-galactozơ, hàm lượng và vị trí

của những nhóm mang điện tích như sunfat và pyruvat, hàm lượng của methyl- ete và trọng lượng phân tử cũng như sự phân bố trọng lượng phân tử của polyme tự nhiên. Mức độ ảnh hưởng của các tham số khác nhau kể trên đến cấu trúc gel dựa trên những liên kết ngang (gồm liên kết không- cộng hóa trị) và liên kết kết hợp của mạch trong các cấu hình là khác nhau. Sự tập hợp (aggregation) của những đường xoắn ốc tạo nên hiện tượng từ trễ do khả năng dịch chuyển và xếp đặt hỗn loạn thuận nghịch nhiệt bởi những nhóm mang điện tích trong aga và có thể phá vỡ tính ổn định liên kết hydro giữa các phân tử trong những vùng được sắp xếp.

Đối với agarpectin, do este sunfat ưa nước nên nhóm sunfat có xu hướng tự trộn lẫn với phân tử nước. Ngược lại, đối với agarozơ, trong đó các cầu oxy của 3,6-anhydro- α -L-galactozơ kị nước có xu hướng tự sắp xếp đối mặt với những cầu oxy khác và loại nước ra khỏi chúng, vì vậy chúng hình thành một mạng lưới mà trong đó các cầu từ nước đã bị đẩy ra ngoài và do đó tạo nên yếu tố gel hóa. Vì vậy khi số lượng este sunfat giảm và 3,6-anhydro- α -L- galactozơ tăng, xu hướng hình thành gel tăng và ngược lại, khi lượng este sunfat tăng và 3,6-anhydro- α -L-galactozơ giảm, xu hướng hình thành gel giảm.

Những thay đổi modun động lực của dung dịch agarozơ là phù hợp với phổ quay đặc trưng đã tạo ra khả năng liên kết hydro nội phân tử giữa nhóm OH ở vị trí 4 của gốc β -D-galactopyranozơ với nguyên tử oxy bán axetal kế cận của gốc 3,6-anhydro- α -L- galactopyranozơ. Nhờ có liên kết α -L-(1 $\rightarrow$ 3) giữa những gốc 3,6-anhydro- α -L-galactopyranozơ mà liên kết hydro nội phân tử có thể linh động (hình 9.6). Gốc 3,6- anhydro- α -L- galactopyranozơ có cấu trúc giống hình lồng, có đóng góp đáng kể vào việc tạo độ cứng của mạch phân tử.



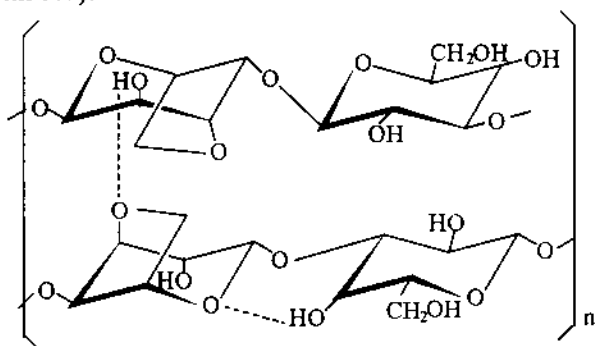
Hình 9.6. Mô hình tương ứng của liên kết hydro nội phân tử của agarozơ trong dung dịch nước qua liên kết α -L-(1 $\rightarrow$ 3) giữa gốc L-galactopyranozơ và D-galactopyranozơ

Ngoài liên kết kể trên còn xuất hiện liên kết hydro ít linh động hơn, giữa nguyên tử oxy của vòng 3,6-anhydro và nhóm OH ở vị trí số 2 cố định hướng axial.

Liên kết giữa phân tử là kết quả từ hiệu ứng hình lồng của gốc 3,6-anhydro- α -L- galactopyranozơ phù hợp với phân bố tứ diện và vì

vậy nó không những có thể hút lại nhau, mà còn hút phân tử nước qua liên kết hydro. Liên kết hydro giữa phân tử có thể tồn tại ở nhiệt độ $< 40^{\circ}\text{C}$. Kết quả nghiên cứu phổ quay đặc trưng cho thấy phân tử agarose một mặt có thể tạo xoắn ốc ngẫu nhiên ở nhiệt độ $> 60^{\circ}\text{C}$, mặt khác cũng có thể giữ một cấu hình giống như hình que nhỏ ở khoảng nhiệt độ 40°C liên kết hydro giữa phân tử của agarose có thể xảy ra, ngay cả ở nồng độ thấp.

Các liên kết hydro nội và giữa phân tử là những yếu tố tạo gel với nhiệt độ cao (60°C) và vì những phân tử polyme liên kết chặt cho nên chúng không hoà tan trong nước lạnh, mặt ngoài được bao quanh bởi cacbon kỵ nước và các nguyên tử hydro. Những nghiên cứu ở nhiệt độ cao hơn 90°C cho thấy, do động năng và chuyển động Brown của polyme và phân tử nước tăng cho nên các phân tử agarozo hydrat hóa phân ly (hình 9.7).



Hình 9.7. Mô hình tương ứng của liên kết hydro nội và giữa của những phân tử agarose trong dung dịch nước

Khi dịch aga được làm lạnh, các mạch xoắn có xu hướng tự nhóm lại thành những vòng xoắn ốc đôi quay trái tạo thành những nhóm kỵ nước, nghĩa là những cầu nối oxy của 3,6-anhydro- α -L- galactopyranozo tự sắp xếp đối mặt nhau, quay về hướng bên trong. Sự sắp xếp này hình thành mạng lưới sơ cấp của sự tạo gel và thiết lập giữa mạch các liên kết hydro làm bền vững toàn bộ mạng lưới. Số lượng liên kết hydro tăng cho đến khi nhiều mạch chập lại với nhau tạo thành cấu trúc có xu hướng đẩy nước, mà người ta gọi là sự co gel tách nước.

Nếu thêm vào dung dịch tổ chất cố định hydro, nó sẽ ngăn cản sự hình thành liên kết hydro, dung dịch sẽ không đặc lại để tạo gel mà ở trạng thái keo giống gelatin. Có một số aga có thể tạo gel mạnh khi tách nước, lượng liên kết hydro tập hợp lớn đến mức có thể chống lại được sự bẻ gãy, ngay cả khi đun nóng mạnh; trong trường hợp đó aga trở nên không tan.

Sự có mặt của liên kết hydro cũng là nguyên nhân của hiện tượng từ trễ (hysteresis) khi mà nhiệt độ đông và nhiệt độ tan của một gel là khác nhau. Gel aga 1,5% từ *Gracilaria heteroclada* có khoảng nhiệt độ từ trễ rộng hơn 40°C trong phạm vi từ $42-45^{\circ}\text{C}$. Sự khác nhau giữa nhiệt độ tan ($85-90^{\circ}\text{C}$) và nhiệt độ đông ($32-45^{\circ}\text{C}$) là tính chất ngoại lệ so với các chất keo khác. Khi tạo gel, cầu nối hydro tạo thành làm tăng tính bền vững của cấu trúc mạch aga chống lại một cách mãnh liệt sự phân ly của những đường xoắn kép ngay cả khi tăng khá mạnh nhiệt độ và chuyển động Brown.

Sự thay đổi độ nhớt dung dịch nóng cũng là một tính chất đặc biệt của aga. Nếu như độ nhớt của aga ở 85°C được xác định là V_1 , sau khi làm lạnh dung dịch người ta nhận thấy rằng độ nhớt của dung dịch khi đun nóng ở lại 85°C cao hơn độ nhớt V_1 lúc đầu.

9.1.5. Trọng lượng phân tử aga

Khả năng tạo gel cũng bị ảnh hưởng bởi trọng lượng phân tử và sự phân bố trọng lượng phân tử. Độ bền chắc của gel có mối tương quan rõ ràng và chặt chẽ với trọng lượng phân tử. Dưới một giới hạn nào đó của trọng lượng phân tử mạng lưới gel không thể hình thành và đến một giới hạn trên nào đó, mạng lưới gel được hình thành, tạo khả năng hình thành gel độc lập với trọng lượng phân tử. Ngược với quá trình tạo gel, quá trình tan của gel phụ thuộc mạnh vào trọng lượng phân tử của aga, điểm tan tăng theo trọng lượng phân tử. Hơn nữa, quá trình chuyển hóa sol-gel dễ bị lẫn lộn do ảnh hưởng của sự phân bố trọng lượng phân tử, hoặc sự hình thành “những vùng giao điểm” do ảnh hưởng tương tác của các mạch phân bố có chiều dài khác nhau nhiều.

Nghiên cứu các đặc tính phân tử của aga tự nhiên từ một số mẫu *Gracilaria* cho thấy trọng lượng phân tử của các polyme sau khi chiết nằm trong khoảng 40.000-300.000.

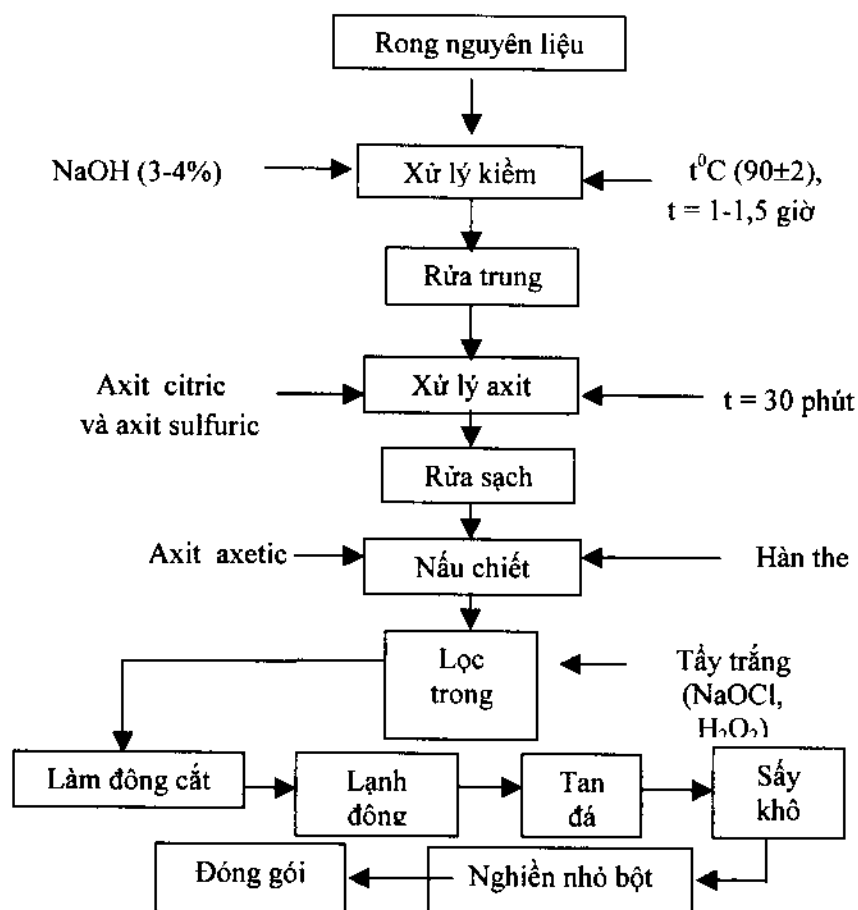
9.1.6. Phân loại aga

Theo truyền thống, với những tính chất tạo gel khác nhau có ba dạng aga đã được thừa nhận: dạng thực phẩm, dạng có phản ứng với đường và dạng vi khuẩn học. Dạng phản ứng đường, mà độ bền chắc của gel tăng khi thêm đường vào dung dịch aga. Dạng aga vi khuẩn học là aga được tinh chế có các tính chất hóa lý tương tự agarozơ trung tính (agarozơ lý tưởng là aga dạng trung tính không có gốc OSO_3^- cũng như gốc khác, mà chỉ có β -D-galactopyranozơ và 3,6-anhydro- α -L-galactopyranozơ, điều mà trong thực tế không thể đạt được). Dạng aga vi khuẩn học chiếm 4-5% tổng giá trị aga và hai nơi

cung cấp chính là Mỹ và Anh. Trong thực tế agarose luôn có một lượng rất nhỏ gốc OSO_3^- và vết của một vài gốc lạ như 2-O-metyl-3,6-anhydro- α -L- galactopyranozơ. Agar vi khuẩn học thường được sản xuất từ *Gelidium* và *Pterocladia*; agar thực phẩm và phản ứng đường có nhiệt độ tạo gel trên 40°C từ *Gracilaria*, còn agarozơ thì thường được sản xuất từ *Gelidium*.

9.1.7. Quy trình sản xuất agar tại Việt Nam

Sơ đồ công nghệ sản xuất agar tại Việt Nam



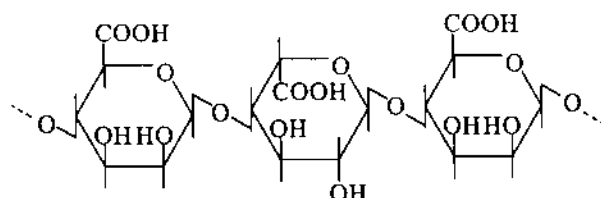
Ở Việt Nam, công nghệ chế biến agar được triển khai từ 1972 ở Hải Phòng và hiện nay thêm một số cơ sở ở thành phố Hồ Chí Minh. Sản

phẩm aga làm ra mới chỉ được sử dụng trong ngành chế biến thực phẩm và đáp ứng phần nào nhu cầu trong lĩnh vực nuôi cấy mô ở trong nước.

Công nghệ chế biến aga tại Việt Nam về cơ bản không khác với qui trình sản xuất aga của thế giới. Tuy nhiên do đặc tính nguyên liệu rong đầu vào có chất lượng thấp, qui trình sản xuất aga từ rong câu ở Việt Nam còn nhiều vấn đề chưa được giải quyết một cách trọn vẹn.

9.2. Alginat

9.2.1. Giới thiệu



Hình 9.8. Cấu trúc alginic axit

Algin hay axit alginic được Stanford phát hiện ra năm 1981, là một axit hữu cơ có trong tảo nâu, có trọng lượng phân tử từ 32.000 đến 200.000, do axit manuronic và axit L-gulurolic liên kết với nhau bằng liên kết 1-4 glucozit tạo ra:

Tỷ lệ các axit này trong mạch phụ thuộc vào loài, vị trí thu hái và từng bộ phận trong tảo. Tỷ lệ M/G của các loài tảo nâu là 1:0,5 đến 1:3.

Các loài tảo nâu như *Macrocystis pyrifera* (ở Mỹ có tỷ lệ M/G = 1,55), *Laminaria digitata* (ở Nhật có tỷ lệ M/G = 1,45), *Eisenia bryclis* (ở Nhật Bản, tỷ lệ M/G = 1,6), *aeophyllum nodisum* ở Bắc Âu, có tỷ lệ M/G = 1,6 là nguồn nguyên liệu chủ yếu để sản xuất algin.

Axit alginic được tách ra khỏi tảo nâu dưới dạng muối natri alginat.

Để thu alginat, đầu tiên người ta ngâm tảo nâu trong H_2SO_4 rất loãng để chuyển alginat thành axit alginic và cũng để loại bỏ tạp chất như fucoidion, laminarin, manitol, muối vô cơ và một số chất màu.

Sau khi rửa, nghiền nhỏ với kiềm hoặc muối kiềm để trung hoà axit alginic và cũng để tạo ra một dạng muối hoà tan tương ứng của axit alginic. Các thành phần không tan như xenlulozơ, protein được loại bỏ bằng cách gạn, lọc hoặc vớt bột nổi bên trên.

Dung dịch alginat thu được, đem tẩy trắng bằng cách xử lý với H_2SO_4 (hoặc $CaCl_2$) để kết tủa axit alginic (hay canxi alginat). Sau đó

trung hoà bằng kiềm hoặc các bazơ khác nhau để tạo ra những alginat tương ứng mà ta muốn có: natri alginat, amon alginat, canxi alginat hoặc trietanolamin alginat.

9.2.2. Tính chất hóa lý

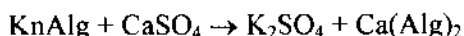
Các alginat tan trong nước tạo thành dung dịch giống sol aga. Dung sol này khá nhớt thậm chí với nồng độ alginat thấp. Độ nhớt của dung dịch càng lớn khi khối lượng phân tử của alginat càng cao.

Bột alginat rất dễ bị giảm độ nhớt nếu không được bảo quản ở nhiệt độ thấp. Độ nhớt của dung dịch alginat 5% sẽ bị giảm đi một nửa ngay cả khi bảo quản ở nhiệt độ $30 \pm 2^{\circ}\text{C}$ trong thời gian 5-10 ngày. Thông thường độ nhớt của alginat thay đổi tùy theo từng loại alginat. Alginat bán trên thị trường có độ nhớt nội tại từ 5-7.

Ngoài ra để bảo quản lâu dài, phải cho thêm 0,1-0,2% các chất diệt vi sinh vật như axit benzoic, axit socbic, axit dehydro axetic..., khi dùng cho thực phẩm. Còn nếu alginat dùng cho kỹ thuật thì có thể cho thêm formandehyt hoặc pentaclorophenol.

Khác với aga, khi giảm nhiệt độ thì dung dịch alginat cũng không đông lại ngay cả khi làm lạnh đông cũng như khi làm tan giá thì độ nhớt và bề ngoài đều không thay đổi.

Các alginat có khả năng tạo gel khi có mặt các ion canxi (kể cả canxi photphat, canxi cacbonat, canxi tactrat hoặc canxi citrat) khi ở nhiệt độ phòng và ở trong vùng pH = 4-10. Tham gia tạo gel trong trường hợp này, các tương tác tĩnh điện (qua cầu canxi) có vai trò quan trọng. Có lẽ vì thế các gel này không thuận nghịch với nhiệt và ít đàn hồi. Trong dung dịch, cation canxi tấn công vào các nhóm cacboxyl của alginat, một ion Ca^{2+} thay thế hai ion Na^{+} trong hai phân tử alginat liên kế nhau để tạo ra liên kết ngang giữa hai phân tử đó, đây chính là phản ứng khâu mạch. Phản ứng tiếp tục xảy ra trong toàn khối. Sau phản ứng, những liên kết ngang này tạo cho gel alginat có cấu trúc của một mạng polyme. Phản ứng xảy ra như sau:



Động học chỉ ra rằng sự chuyển sol thành gel ban đầu xảy ra rất nhanh (khoảng 30 phút), sau đó cân bằng dịch chuyển từ từ trong khoảng 24-48 giờ tùy thuộc thành phần hóa học của alginat.

Nguồn cung cấp ion Ca^{2+} có thể là CaCl_2 hoặc CaSO_4 , nếu dùng CaCl_2 làm tác nhân phản ứng thì tốc độ đông rắn sẽ lớn hơn rất nhiều so với dùng CaSO_4 . Chỉ sau vài phút, toàn bộ sol của alginat chuyển thành canxi alginat không tan. Người ta thấy rằng do khả năng tan của

CaCl_2 lớn hơn CaSO_4 nên tốc độ cung cấp ion Ca^{2+} lớn hơn dẫn đến phản ứng hoàn toàn nhanh.

Các alginat cũng có khả năng tạo màng rất tốt. Màng alginat rất đàn hồi, bền, chịu dầu và không dính kết. Có thể tạo màng alginat bằng các phương pháp sau:

- Cho bốc hơi một lớp dung dịch alginat hoà tan trên một bề mặt phẳng
- Dùng chất kết tủa thích hợp để xử lý màng từ alginat hoà tan
- Tách amoniac ra khỏi màng của dung dịch kẽm alginat, nhôm alginat, đồng alginat hoặc bạc alginat hoà tan trong amoniac dư.

Các alginat tích điện âm nên có thể tạo keo tụ với các chất tích điện dương. Ví dụ, nhôm alginat và nhôm sunfat tạo ra những băng nổi dùng trong xử lý nước.

Este hydroxypropylic của algin đặc biệt rất hoà tan trong môi trường axit.

9.2.3. Các phương pháp tách chiết alginat

9.2.3.1. Phương pháp điện phân

Phương pháp này cho phép chiết xuất alginat trực tiếp từ rong bằng cách sử dụng dung dịch NaCl hoặc KCl hoặc Na_2SO_4 làm chất điện môi, dùng điện cực kẽm làm catot.

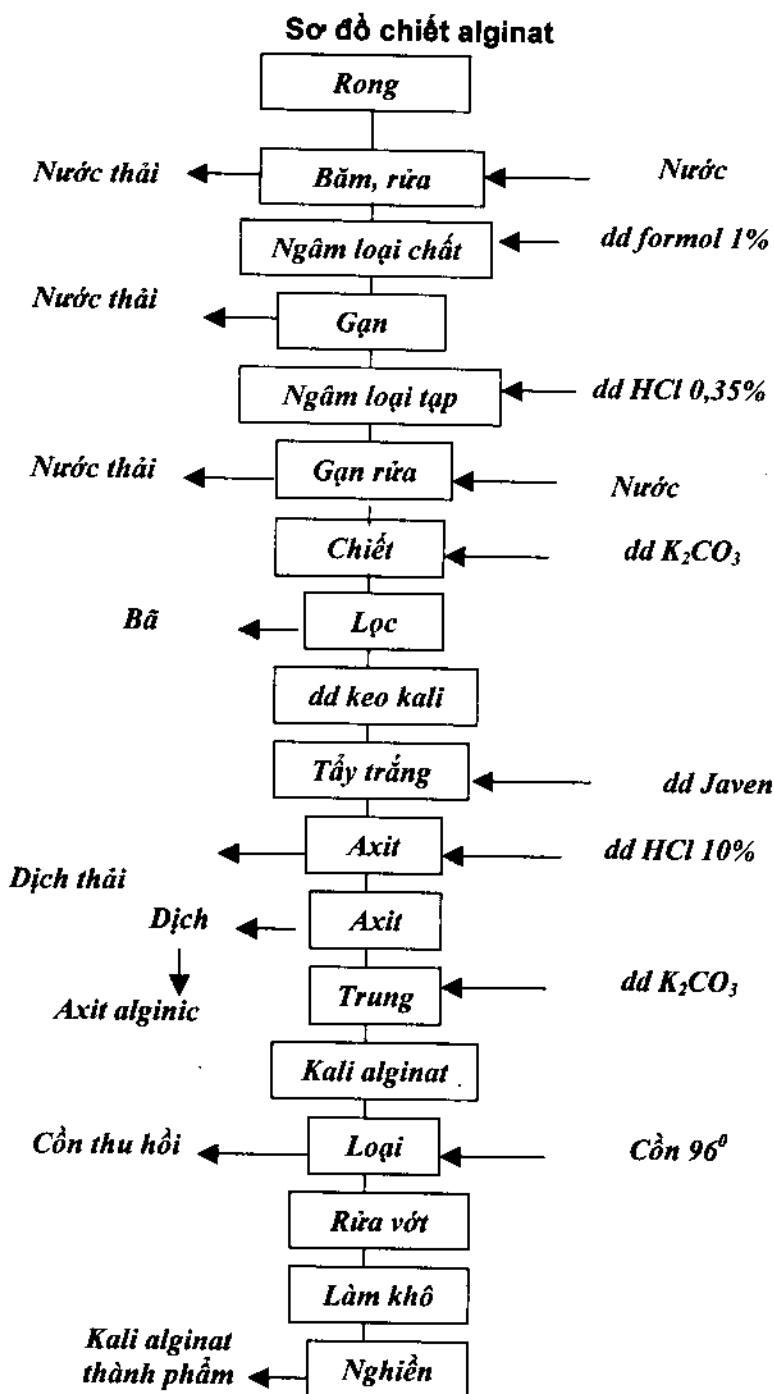
Ở anôt thu được natri alginat (hoặc kali alginat), ở catot thu được alginat kết tủa. Các sản phẩm phụ sinh ra trong quá trình điện phân là Cl_2 , NaClO . Chính những sản phẩm phụ này được sử dụng để tẩy trắng và tẩy trắng alginat, việc tẩy trắng phụ thuộc vào nồng độ NaCl .

Dùng dòng điện một chiều $3,56 \text{ A/dm}^2$ nồng độ NaCl từ 0,8-1% là tốt nhất, nếu nồng độ cao hơn sẽ làm giảm hiệu suất và độ nhớt của alginat. Lượng điện tiêu thụ là 233 kw.h/kg .

9.2.3.2. Phương pháp hóa học

Dựa trên các phản ứng hóa học, dùng các hóa chất thích hợp để tách axit alginate ra khỏi rong. Đây là phương pháp cổ điển, đến nay đã có nhiều cải tiến và vẫn đang được sử dụng rất phổ biến trên thế giới. Phương pháp này được chia thành một số phương pháp nhỏ khác nhau tùy thuộc vào yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất chiết và chất lượng sản phẩm.

Các bước chính được tiến hành theo sơ đồ:



Để thu được hiệu suất cao người ta tiến hành chiết nhiều lần (2-3 lần) rồi gộp các lần chiết lại. Để tách riêng alginat có độ nhớt khác nhau người ta thu sản phẩm riêng rẽ tại mỗi lần chiết. Lần chiết sau cho alginat có độ nhớt cao hơn lần triết trước. Điều này là do các phân tử axit alginic trong rong có phân tử lượng không đồng đều, ở cùng nhiệt độ, các phân tử nhỏ hơn sẽ phản ứng với cacbonat kim loại kiềm nhanh hơn so với các phân tử lớn. Tốc độ phản ứng của chúng thay đổi theo nhiệt độ và khả năng phản ứng của chúng tăng lên theo thời gian ngâm chiết. Vì vậy bằng cách thay đổi thời gian hoặc nhiệt độ ta có thể tách riêng alginat có phân tử lượng khác nhau. Thực tế cho thấy phương pháp hóa học rẻ tiền hơn rất nhiều so với phương pháp điện phân, nó thuận tiện trong sản xuất và không đòi hỏi thiết bị phức tạp.

9.2.4. Ứng dụng

Các alginat có ứng dụng rất rộng rãi trong công nghiệp thực phẩm. Thường natri alginat được sử dụng nhiều nhất.

Natri alginat là hợp phần tạo kết cấu cho nhiều thực phẩm. Trước hết nó là chất làm đặc, làm dày để ổn định các bột cũng như để tạo cho nước quả đục những thể đặc biệt.

Natri alginat cũng được dùng làm chất bảo vệ các kem đá với những tác dụng: ngăn ngừa tạo ra các tinh thể đá khô, ức chế hoàn toàn sự tạo tinh thể lactoza, nhũ hóa các cầu béo, làm bền bột, tạo độ nhớt cao, tạo gel có khả năng giữ nước tốt và làm cho kem không bị tan chảy.

Với những thực phẩm có độ axit cao không thể dùng natri alginat được thì propylen glycolalginat là chất thay thế rất tốt vì nó bền được cả trong vùng pH = 0-3.

Một hợp chất của axit alginic có tên là lamizell là một alginat kép của natri và canxi với một tỷ lượng nhất định. Lamizell tạo ra được một độ nhớt đặc biệt và cho khả năng ăn ngon miệng do đó rất được quan tâm trong sản xuất thực phẩm.

Alginat cũng được dùng trong một số thực phẩm hạn chế tăng trọng vì 1g alginat chỉ cung cấp khoảng 1,4 kcal.

Trong công nghiệp dệt alginat được dùng để hồ vải và in hoa.

Alginat là thành phần không thể thiếu được của thuốc hàn răng. Hiện nay, người ta dùng trietanolamin alginat cho hiệu quả rất tốt.

Đặc biệt alginat được sử dụng làm chất mang rất tốt trong kỹ thuật cố định tế bào. Trộn đều dung dịch natri alginat 4% với dung dịch tế

bào vi sinh vật (10-30g trọng lượng khô của tế bào trong 100 ml). Dùng pipet có đường kính mũi ra 3mm, từ độ cao 20cm, nhỏ giọt hỗn hợp này vào dung dịch CaCl_2 0,2M. Cứ 100 ml hỗn hợp cần dùng 11 CaCl_2 . Sau đó để yên các hạt canxi alginat có tế bào trong dung dịch CaCl_2 trong 20 phút để tạo ra sự phân bố đều.

9.3. Gôm

9.3.1. Gôm arabic

Gôm arabic là một trong những loại gôm được biết tới lâu đời nhất trên thị trường. Nó là các giọt gôm được làm khô, thường thu được từ các loại cây thuộc chủng *Acacia*, phân họ *Mimosoideae* và họ *Leguminosae* với khoảng 500 loài. Cây thường được trồng ở vùng khô hạn hay bán khô hạn phân bố ở các vùng nhiệt đới và cận nhiệt đới châu Mỹ, Ấn Độ, Úc, Trung Mỹ và Tây Nam Bắc Mỹ. Các vùng thu hoạch gôm quan trọng nhất là cộng hoà Xuđăng, sau đó tới Tây Phi. Một lượng lớn nhận được từ Nigeria, Tanzania, Maroc và Ấn Độ. Cây *Acacia* thường cao 4,57-6,096 m. Gôm được tạo ra từ sự nứt gãy vỏ cây. Từ các vết thương tự nhiên này, các giọt gôm lớn rỉ ra, khi khô, chúng được lấy đi.

Gôm arabic là một polysaccarit tạo nhánh cao, hơi axit, tạo ra dung dịch nước có độ nhớt tương đối thấp. Mạch chính của polysaccarit được tạo thành từ các đơn vị D-galactopyranozo liên kết bởi các liên kết β -D-(1,4) và β -D-(1,6). Các mạch bên được tạo thành từ các đơn vị D-galactopyranozo thường được gắn bằng liên kết β -D-(1,3). Các gốc L-rhamnopyranozo hay L-arabinofuranozo được gắn với các mạch bên này như các đơn vị cuối mạch. Các đơn vị D-glucuronic axit thường được gắn bằng liên kết β -D-(1,6) với các đơn vị D-galactozo và các đơn vị L-arabinofuranozo thường được gắn với các đơn vị D-glucuronic axit bằng liên kết 1,4.

Khối lượng phân tử của gôm arabic trong khoảng từ 200.000 tới 270.000. Gôm arabic tan mạnh trong nước nhưng do khối lượng phân tử thấp và cấu trúc mạch nhánh nên nó phải được sử dụng ở nồng độ cao so với hầu hết các loại gôm khác để có thể ảnh hưởng đáng kể tới các giá trị độ nhớt. Gôm phản ứng với các polyme cationic như gelatin để tạo thành các giọt tụ được sử dụng với mục đích vi bọc.

Khoảng 55% tổng lượng gôm arabic nhập khẩu ở Mỹ được sử dụng trong công nghiệp thực phẩm. Mục đích chính của gôm arabic là tạo chất lượng mong muốn nhờ ảnh hưởng của nó tới độ nhớt, hương

vị và cấu trúc của thực phẩm. Nó không độc, không màu, không mùi, không vị và không ảnh hưởng tới mùi thơm, vị hay màu sắc của các thành phần thực phẩm khác. Trong sản xuất mứt kẹo, nó được sử dụng rộng rãi để ngăn chặn sự kết tinh của đường và do khả năng làm đặc, nó được sử dụng như nước men trong các sản phẩm kẹo và là thành phần của kẹo cao su, thuốc ho, kẹo thuốc chữa viêm họng. Các giọt gồm ban đầu được tạo ra từ gồm arabic nhưng ngày nay chúng được chế tạo từ tinh bột sồi loăng hay pectin. Gôm arabic được sử dụng như chất ổn định trong các sản phẩm bơ sữa, đặc biệt là trong kem, đá và nước giải khát có ga. Nó được sử dụng rộng rãi như là chất cố định hương thơm, đặc biệt với các hương thơm được sấy phun. Nó cũng được sử dụng như tác nhân nhũ hóa mặc dù không hiệu quả như carageenan.

Khoảng 5% lượng gồm arabic nhập khẩu ở Mỹ được sử dụng cho mục đích dược phẩm, trong đó nó được sử dụng với các tính chất nhũ hóa và ổn định cổ hữu và sau đó là các đặc tính trị viêm và làm mềm. Nó có ứng dụng như một tác nhân phân tán và các ứng dụng hạn chế trong công nghiệp mỹ phẩm, đặc biệt là trong mỹ phẩm lông và kem bảo vệ. Ở dạng dung dịch nước, nó thường được sử dụng như keo dán phong bì, nhãn mác và tem. Dung dịch đơn giản 40% tạo thành một chất nhầy tuyệt vời sử dụng cho nhà cửa và văn phòng. Do hoạt động keo bảo vệ đối với chất màu nên nó thường được sử dụng trong sơn và mực in. Giá thành thấp khiến cho nó được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực hơn bất kỳ loại gồm công nghiệp nào khác.

Việc sản xuất gồm và các tính chất vật lý cũng như hóa học của nó được mô tả trong rất nhiều tài liệu. Gôm arabic từ cây *Acacia senegal* chứa khoảng 3,8% tro, 0,34% N, 0,24% metoxyl, 17% axit uronic và sau đó là các thành phần đường sau khi thủy phân: 45% galactozơ, 24% arabinozơ, 13% rhamnozơ, 16% glucuronic axit và 15% 4-O-metyl glucuronic axit. Gôm là một phức polysacarit có tính axit yếu được tạo ra dưới dạng hỗn hợp các muối canxi, magie và kali. Nó có khối lượng phân tử khoảng 580000Da. Gôm từ các nguồn khác nhau cho sự khác biệt lớn về thành phần amino axit, hàm lượng axit uronic và khối lượng phân tử. Như một sản phẩm chính cho những ứng dụng thực phẩm, gồm arabic từ *A. senegal* đồng nhất về chất lượng. Ba phần chính đã được phân lập bằng sắc ký ái lực kỵ nước: một arabinogalactan (AG) khối lượng phân tử thấp, một phức AG- protein (AGP) khối lượng phân tử rất cao và một glycoprotein (GI) khối lượng phân tử thấp. Các thành phần này tương ứng chiếm 88%, 10% và 1% khối lượng phân tử và chúng chứa tương ứng 20, 50 và 30% polypeptit. Protein được sắp xếp bên ngoài các đơn vị AGP. Cấu hình chung của phân tử gồm arabic được mô tả bởi mô hình hoa của cây

keo trong đó khoảng năm khối AG công kênh, mỗi khối có khối lượng phân tử khoảng 200000Da, được sắp xếp dọc theo mạch polypeptit GI có thể chứa tới 1600 amino axit còn dư.

9.3.2. Gôm Ghatti

Gôm ghatti (gôm ấn Độ) là một dịch tan trong nước từ cây *Anogeissus latifolia* có rất nhiều ở các khu rừng khô trụi lá của ấn Độ và ở Ceylon. Nó được thu hoạch với lượng lớn, khoảng 400tấn/ năm được nhập khẩu ở Mỹ.

Ghatti cũng là một polysaccarit mạch nhánh cao có mạch chính được tạo thành từ các đơn vị D-galactopyranosơ liên kết chủ yếu bằng các liên kết 1,6. Khi thủy phân bằng axit sunfonic loãng, gôm ghatti tạo ra L-arabinoxơ, D-galactosơ, D-mannosơ, D-glucuronic axit và D-xylosơ với tỷ lệ 10:6:2:2:1.

9.3.3. Gôm karaya

Gôm karaya là dịch của cây *Sterculia Urens* được trồng ở ấn Độ. Gôm là một polysaccarit axetyl hóa được đặc trưng bởi bản chất axit và tương đối không tan. Ban đầu nó được đưa vào dưới dạng một chất thay thế cho gôm tragacanth nhưng được bắt đầu phát triển trong nhiều ứng dụng qui mô lớn. 80% sản phẩm sẵn có, hay khoảng 3,63 triệu- 4,54 triệu kg, được nhập khẩu vào Mỹ hàng năm.

Gôm karaya là một polysaccarit có cấu trúc phức tạp chứa axit D-galactorunic (43 phần), D-galactosơ (14 phần) và L-rhamnosơ (15 phần).

Một phần lớn gôm karaya nhập khẩu ở Mỹ được sử dụng trong công nghiệp dược phẩm. Một ứng dụng quan trọng là keo dán răng giả; gôm nghiền được rắc lên hàm răng sẽ trương khi nó tiếp xúc với bề mặt ẩm trong miệng và tạo thành liên kết keo dán tốt giữa hàm và miệng, nhờ đó cung cấp độ vừa chặt, tiện lợi. Do khả năng trương trong nước và bôi trơn nên nó cũng được sử dụng trong nhiều mẫu nhuận tràng. Gôm được sử dụng như một chất kết dính trong sản xuất giấy và như một tác nhân khử keo tụ cho bột giấy để tạo ra các tấm có khối lượng nhẹ hơn.

Bột gôm karaya được sử dụng trong gia vị kiểu Pháp, nước uống ướp lạnh, nước giải khát có ga, phomat phết, thịt nghiền và các sản phẩm bánh trứng đường.

9.3.4. Gôm me

Gôm me thu được từ nội nhũ của hạt cây me, *Tamarindus indica*, một loại cây xanh từ Trung Đông, đặc biệt nhiều ở Ấn Độ. Một cây tốt có thể thu được 227kg quả trong vỏ dẹt lớn dài 10,16-15,24 cm. Bột được sử dụng cho tương ớt và các thực phẩm khác. Hạt có thể được nghiền khô để tạo ra bột nội nhũ có khả năng làm đặc cao. Gôm me được sử dụng như một tác nhân hỗ trợ cho các loại vải khác nhau, để làm giấy và cho quá trình làm đặc thực phẩm nói chung. Polysaccarit được tạo thành từ D-galactozơ, D-xylozơ và D-glucozơ với tỷ lệ mol 1:2:3.

9.3.5. Tragacanth

Gôm tragacanth là dịch của một số loại cây dạng bụi nhỏ khác nhau thuộc họ *Astragalus*. Các cây này rất phổ biến ở vùng Châu á và trong các vùng núi nửa sa mạc ở Iran, Syrie và Thổ Nhĩ Kỳ. Gôm là một trong những chất nhũ hóa được biết tới lâu đời nhất. Nó rỉ ra liên tục từ bụi và cứng lại thành các dải dài 5,08-10,16 cm và thành dạng sợi hay các mảnh giòn có đường kính 1,27-5,08 cm. Gôm được thu thập nhờ lấy bằng tay. Trong nước, gôm bị hydrat hóa nhưng không hoà tan hoàn toàn. Nó tương đối bền đối với thủy phân và là một phụ gia cho gia vị salat và các nhũ tương trong đó quá trình bề gãy bằng axit có thể gây hại cho các phụ gia khác kém bền hơn. Nó được sử dụng rộng rãi trong các mỹ phẩm cho tóc và kem bôi tay và như một chất nhũ hóa cho thuốc trừ sâu. Do nó có giá tới 2,2-8,8 dola/ kg và việc thu gom phụ thuộc quá trình lấy thủ công nên ứng dụng của nó giảm khi các loại gôm tổng hợp và tự nhiên giá thành thấp khác trở nên sẵn có.

9.3.6. Gôm guar và gôm Locust

Hai loại gôm công nghiệp quan trọng thu được từ nội nhũ của các cây họ đậu. Gôm Locust thu được từ hạt của cây *Ceratonia siliqua*, hay cây carob. Gôm Locust đã được sử dụng bởi con người từ khi nó mới xuất hiện. Việc trồng cây đỗ Locust đã được biết tới từ trước Công nguyên và thế kỷ thứ nhất sau Công nguyên với các tính chất chữa bệnh của quả đỗ locust. Dưới thời kỳ cổ đại, người arập đã sử dụng hạt như một đối trọng đối với vàng và kim cương. Quả carob được tìm thấy ở vùng bờ biển Đại Tây Dương. Cây carob, một loại cây xanh phát triển tới 9,144m, cho quả dài 10-20cm và rộng 2-5cm. Quả rụng từ cây và được vận chuyển tới các máy nghiền thô, tại đó quả được vỡ và gỡ hạt. Đỗ được ngâm trong nước sau đó được nghiền

để loại bỏ vỏ, giải phóng mầm và nội nhũ để nghiền và sàng sau này. Nội nhũ nghiền được xay tới mức không còn protein, là gôm công nghiệp. Khoảng 8.000-10.000 tấn gôm được sản xuất ở Châu Âu hàng năm.

Gôm guar thu được từ hạt của cây guar, *Cyamopsis tetragonolobus*. Cây họ đậu này được trồng hàng trăm năm nay ở Ấn Độ và Pakistan, nơi mà nó là một trong những cây trồng chính được sử dụng làm thực phẩm cho cả người và động vật. Cây guar giống đỗ tương và nhìn từ xa rất giống cây đỗ tương. Nó có lá phân nhánh, trên đó quả có đường kính khoảng 0,3175 cm chứa các hạt guar, phát triển. Quả bao gồm 14-17% vỏ, 43-47% mầm và 35-42% nội nhũ, từ đó gôm guar được tạo ra nhờ nghiền. Hạt thường được nghiền khô sau khi nhào trộn trong nước để cho phép tách vỏ hạt và mầm dễ dàng hơn khỏi nội nhũ.

Gôm guar sẵn có trên thị trường từ năm 1953 và phát triển nhanh chóng vào những năm sau cho đến gần đây gần 18,144 triệu kg được tiêu thụ hàng năm ở Mỹ với những ứng dụng ngày càng tăng. Nguồn hạt guar chính vẫn là Ấn Độ và Pakistan, mặc dù lượng nhỏ vẫn được phát triển ở Mỹ và một số nơi khác trên thế giới. Cây guar có thể được trồng thương mại giống như các cây nông nghiệp hàng năm khác; nó có thể được trồng, canh tác và thu hoạch nhờ máy nông nghiệp tiêu chuẩn. Ngoài ra, loại cây này còn bổ sung nitơ cho đất. Do có rất ít nghiên cứu di truyền học được tiến hành để cải thiện khả năng chịu bệnh và năng suất hạt nên có thể đoán trước được rằng những cải thiện đáng kể có thể đạt được nhờ gây giống cây. Do rất dễ trồng bằng các công cụ nông nghiệp thông thường, gôm guar đã thay thế gôm đỗ locust trên thị trường thế giới.

▪ Cấu trúc

Cả gôm guar và đỗ locust đều là các galactomannan. Cả hai đều gồm các đơn vị mannozơ mạch thẳng được liên kết bằng các liên kết β -D-(1,4), có các đơn vị α -D-galactopyranozơ gắn với mạch thẳng này bởi các liên kết 1,6. Trong guaran polysaccarit tinh khiết từ guar, tỷ lệ các đơn vị D-galactozơ so với D-mannozơ là 1:2 trong khi đó trong gôm đỗ locust tỷ lệ thay đổi từ 1:3 đến 1:6. Trọng lượng phân tử của guaran là 220.000.

▪ Tính chất

Cả hai loại gôm đều nhớt, phân tán keo khi được hydrat hóa trong nước lạnh. Do bản chất mạch thẳng của mạch chính nên gôm tạo thành các dung dịch nhớt cao thậm chí với nồng độ thấp. Gôm guar đôi khi nhớt hơn so với gôm đỗ locust và cả hai đều có độ nhớt cao

hơn so với hầu hết các loại gồm tự nhiên khác. Do các polysaccarit đều trung tính nên độ nhớt của chúng rất ít bị ảnh hưởng do thay đổi pH. Hơn nữa, do các polysaccarit chứa một số đơn vị α -D-galactopyranosơ mạch bên, các polysaccarit trong dung dịch không thể tạo thành kết tập nên dung dịch của các loại gồm này khá bền. Các dung dịch rất dễ tạo gel khi thêm borat, hoạt động như một tác nhân tạo lưới khi phát triển cấu trúc gel cố kết. Các dung dịch gồm hầu như không cho phẩm chất keo dán.

9.3.7. Ứng dụng

Công nghiệp giấy là một trong những ứng dụng lớn nhất của galactomannan, tiêu thụ khoảng 8,1648 triệu kg mỗi năm, hầu hết được sử dụng trong giai đoạn cuối làm ướt của quá trình làm giấy. Gôm được thêm vào huyền phù bột trước khi tạo tấm. Galactomannan rất dễ bám dính với sợi làm phân bố tốt hơn khi hình thành tấm và tạo độ bám dính lớn hơn giữa các sợi, để cải thiện độ bền giấy. Gôm cũng cải thiện khả năng lưu giữ chất độn và hồ trong quá trình gia công giấy sau này.

Lượng lớn gồm được sử dụng trong quá trình tuyển nổi bột để tập trung quặng, một ứng dụng quan trọng là tinh chế kali cacbonat. Trong quá trình tuyển nổi, axit béo, xà phòng và các amin béo được bổ sung để giúp tạo bọt khi không khí được thổi qua dung dịch, như một giá trị trợ thu hồi, quặng có thể được tuyển nổi ra khỏi tạp chất. Galactomannan kéo xuống các khoáng phế bỏ trong khi cho phép các thành phần quặng có giá trị mang theo bọt. Do khả năng kết hợp với các hạt sét, galactomannan cũng được sử dụng như một chất trợ lọc. Chúng đông tụ và keo tụ các khoáng keo thành các hạt đủ lớn để lắng trong bể thích hợp hay được loại bỏ nhờ lọc.

Gôm guar thường được sử dụng như một chất làm đặc và tác nhân kết dính. Nó được sử dụng rộng rãi như một chất ổn định trong kem để ngăn chặn sự tạo hạt nhờ kiểm soát sự phát triển của các tinh thể đá. Nó hoạt động như chất ổn định trong nước giải khát ướp lạnh và đồ uống có ga. Nó được sử dụng để làm đặc mỹ phẩm và dược phẩm và như một tác nhân làm mịn cho kem đánh răng và rất nhiều ứng dụng khác nhờ độ nhớt cao ở nồng độ thấp.

9.4. Chất nhầy

Khái niệm “chất nhầy” thường được áp dụng để chỉ các phức chất polysaccarit được phân lập từ hạt, cuống và các bộ phận khác của thực

vật và không thể rút ra ranh giới giữa gôm và chất nhầy. Chất nhầy thường tan hoàn toàn và dung dịch không dễ đông rắn mặc dù độ nhớt của dung dịch cao. Về mặt hóa học, chất nhầy khác gôm ở chỗ gôm là các chất đa điện ly tích điện cao trong khi chất nhầy có thể không có các nhóm cacboxyl. Chất nhầy từ đỗ locust và từ guar là đáng chú ý. Đỗ locust thu được từ quả đậu nâu của cây *Ceratonia siliqua* trồng ở vùng Địa Trung Hải. Guar là một loại rau giống như cây lạc, được trồng ở Ấn Độ và các bang miền Nam nước Mỹ. Polysaccarit được chiết từ vật liệu đầu nghiền nhỏ bằng nước và có thể được tinh chế bằng cách kết tủa lại bằng ancol 40%. Các thực nghiệm phân đoạn dẫn tới kết luận rằng polysaccarit tương đối đồng nhất và các nghiên cứu hóa học chứng tỏ rằng nó là một galactomannan. Thủy phân polysaccarit đỗ locust thu được 80% D-mannozơ và 20% D-galactozơ trong khi gôm guar cho 65% mannozo và 35% galactozo. Nghiên cứu cho thấy các vòng mannopyranozo cấu thành nên mạch chính và các đơn vị galactozo được gắn với mạch chính dưới dạng phiến ngắn, đại phân tử như vậy trông giống như một con rết. Các đơn vị D-galactozo nhô ra trên mạch D-mannozo cho phép phân tử trở nên hydrat hóa cao do tự tập hợp với một khoang lớn chứa các phân tử nước. Kết hợp toàn bộ các phân tử guaran trong phần lớn các mạch của nó để tạo ra một hạt kết tập dẫn tới quá trình kết tủa bị ngăn chặn do các đơn vị D-galactozo nhô ra có xu hướng gạt một phân tử khỏi phân tử khác hay ít nhất là tạo ra tính không đồng đều khiến cho tập hợp giữa các mạch không thể diễn ra. Do đó, các phân tử phân tán vẫn bền và thu được một dung dịch nhớt cao. Trọng lượng phân tử của các hợp chất này nằm trong khoảng vài trăm nghìn.

Ứng dụng thực tiễn của các galactomannan tạo nhánh polyme dựa trên thực tế là chúng có khả năng làm tăng độ nhớt của hệ mà không gây tạo gel. Tuy nhiên, dung dịch của các polyme này đông rắn khi một lượng nhỏ borax được thêm vào dung dịch. Điều này là do sự tạo phức giữa borate và hai cặp nhóm hydroxyl- trong cấu hình cis- của hai mạch.

Chất nhầy được chiết từ các nguồn khác nhau, như hạt lanh, là hỗn hợp của một số phức polysaccarit. Axit D-galacturonic, L-galactozo, L-rhamnozo và D-xylozo là các monosaccarit thu được khi thủy phân hoàn toàn chất nhầy hạt lanh. Đôi khi một thành phần tương tự cũng được giả thiết là chất nhầy được chiết từ vỏ bên trong của cây đu trơn. Chất nhầy nhớt của cây mướp tây cũng bao gồm các đơn vị galactozo, axit galacturonic và rhamnozo.

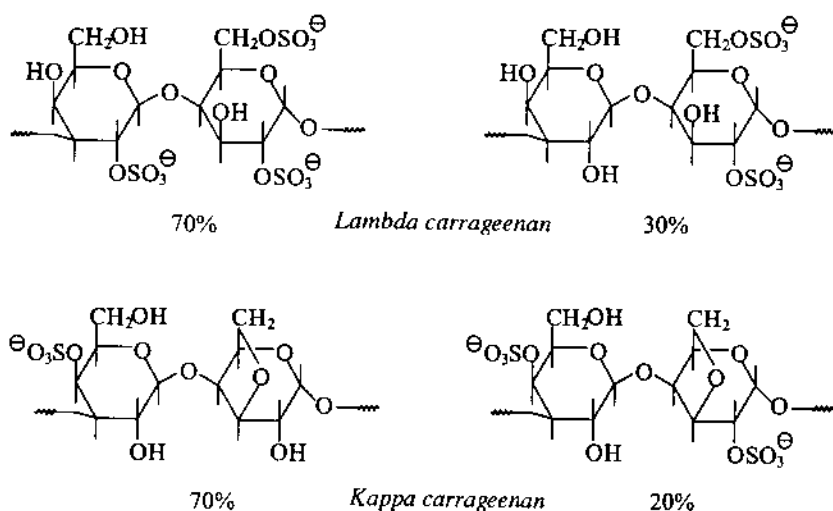
9.5. Carageenan

Carageenan là một hỗn hợp hai polysaccarit galactan sunfat hóa được chiết ra từ tảo đỏ *Chondrus crispus* và *Gigartina stellata*, thường được gọi là rêu Ailen. Các thực vật biển này thường được tìm thấy dọc theo bờ biển Bắc Đại Tây Dương từ phía bắc đảo Rhode tới Newfoundland và từ phía Nam Na Uy tới bờ biển Bắc Phi. Một diện tích lớn tập chung gần bờ biển Chilê và phía Nam Thái Bình Dương. Việc thu hoạch dọc theo bờ biển ở Massachusettes, Maine, Nova Scotia và đảo Prince Edward là nguồn cung cấp chủ yếu cho ngành công nghiệp Mỹ. Hầu hết các loại rong được thu hồi bằng cách cào lên hay dưới dạng rong biển còn lại trên bờ biển sau khi thủy triều lên.

Quá trình chế biến rất đơn giản. Thực vật biển được rửa bằng nước để loại bỏ muối trên bề mặt và các tạp chất tan khác. Polysaccarit tan trong nước sau đó được chiết từ thực vật bằng dung dịch kiềm loãng ở nhiệt độ gần với nhiệt độ sôi và khuấy nhẹ theo định kỳ từ một đến vài giờ. Thời gian, nhiệt độ, pH và điều kiện khuấy thay đổi theo thiết bị chế biến và sản phẩm. Dịch chiết thô được lọc bằng than củi để loại bỏ tạp chất và các chất không tan bao gồm các thành phần tạo mùi và vị không mong muốn. Dịch lọc được cô đặc trong thiết bị bay hơi chân không tới hàm lượng rắn khoảng 3% và nước còn lại được loại bỏ trên thiết bị sấy tang trống kép, đun nóng bằng hơi để lại các lớp bông mỏng dịch chiết vô định hình, lớp bông này được cạo ra từ tang trống và nghiền mịn.

Trong một số ứng dụng, carageenan được kết tủa từ dung dịch đặc nhờ thêm 2-propanol. Kết tủa dạng sợi thu được thường có chất lượng cao hơn so với kết tủa thu được khi sấy trống. Hàm lượng sunfat thay đổi theo loại tảo đỏ và phụ thuộc vào địa điểm khai thác thực vật.

Carageenan có khả năng tác động tới mức độ kết tập của các hạt casein trong sữa. Điều này đã đem lại cho nó phần lớn những ứng dụng thương mại. Nó được sử dụng rộng rãi trong bánh sữa, bánh bơ kem và trong công nghiệp bơ sữa. Khi thêm vào sữa socola với nồng độ khoảng 0,03% khối lượng sữa, carageenan làm bền casein và ngăn chặn sự kết tủa của cacao. Trộn với algin hay các chất ổn định khác như guar hay natri cacboxymetyl xenlulozơ, nó ngăn chặn sự hoà hợp hay đông đặc trong kem. Carageenan có khả năng nhũ hóa và được sử dụng rộng rãi để phân tán lipid trong hệ nước. Nó được sử dụng nhiều trong công nghiệp thực phẩm do nó tạo ra cảm giác êm dịu cho các sản phẩm thực phẩm. Nó cũng tạo ra cấu trúc nhẵn mịn cho thuốc đánh răng và được sử dụng trong nhiều loại thuốc hay mỹ phẩm và các sản phẩm được khác.



Hình 9.9. Cấu trúc của carageenan

Các loại tảo biển khác cũng cho galactan nhưng các galactan này khác với carageenan. Một số polysaccarit không có các nhóm sunfat este và thường là trung tính; các loại này được đặc trưng bởi agarozơ (agaran), một trong những hợp phần trong aga tạo ra gel chắc nhưng giòn. Các sản phẩm chiết như hypnean và furcellaran tạo thành một nhóm các polyme khác chứa 12-16% sunfat este.

Carageenan chứa từ 20-36% sunfat este. Tất cả các carageenan đều là hỗn hợp của hai polysaccarit. Cả hai đều bao gồm các đơn vị D-galactozơ. Một polysaccarit được gọi là phần lambda chứa lượng sunfat este cao nhất nhưng không tạo gel dưới các điều kiện thường. Các nhóm este sunfat ở vị trí C-2 của các đơn vị galactozơ và một số đơn vị D-galactozơ có nhóm este sunfat bậc hai ở vị trí C-6. Polysaccarit bậc hai của carageenan được gọi là phần kappa. Nó có thể tạo thành gel chắc, đặc biệt khi có mặt các ion kali. Nó có các nhóm este sunfat ở vị trí C-4 của một số đơn vị D-galactozơ trong khi các đơn vị D-galactozơ khác có vòng 3,6-anhydro.

Xét về mặt cấu trúc không gian, carageenan do các gốc D-galactozơ (và 3,6-anhydro-D-galactozơ) kết hợp với nhau bằng liên kết β -1,4 và α -1,3 luân phiên nhau. Khác với agarozơ, ở đây chỉ có các gốc D-galactozơ là được sunfat hóa với tỷ lệ cao. Carageenan kappa (κ), carageenan iota (ι) và carageenan lambda (λ) là ba

carageenan đã được nghiên cứu kỹ, có cấu trúc bậc nhất như sau: ở carageenan kappa và iota, các gốc D-galactozơ có cấu hình $^4C-1$ còn gốc 3,6-anhydro-D-galactozơ thì có cấu hình $^1C-4$. Trong λ -carageenan thì chỉ có D-galactozơ và có cấu hình $^4C-1$. Các carageenan khác nhau về mức độ sunfat hóa. κ -carageenan thường được sunfat hóa một phần ở hydroxyl C-6 của gốc D-galactozơ và ở OH của C-2 ở cả hai gốc. Trong ι -carageenan thì OH ở C-2 của gốc anhydrogalactozơ luôn luôn được sunfat hóa và chỉ có 10% số gốc galactozơ được sunfat hóa ở OH của C-2 và C-6. Còn trong λ -carageenan thì ở một gốc galactozơ luôn luôn được sunfat hóa ở C-2 và C-6 và ở gốc kia thì chỉ một phần ở C-2.

Mạch polysaccarit của các carageenan có cấu trúc xoắn kép. Mỗi vòng của xoắn đơn do ba gốc disaccarit tạo nên.

Trong ι -carageenan các gốc monosaccarit của một xoắn này được phân bố ở giữa các gốc của xoắn thứ hai. Vì có sự phân bố tương hỗ của các phân tử vốn đã có cấu trúc bậc hai nên có thể nói carageenan có cấu trúc bậc ba. Thường cấu trúc bậc ba như thế được ổn định nhờ các liên kết hydro giữa oxy ở C-6 của gốc galactozơ ở mạch này và của gốc tương tự của một mạch khác.

Trong dung dịch, các xoắn kép có thể liên hợp lại với nhau để tạo ra cấu trúc bậc bốn. Cấu trúc ba chiều như thế là cơ sở để tạo ra gel khi làm nguội dung dịch nước của carageenan. Tỷ lệ các nhóm sunfat ở carageenan khá cao nên làm cho polyme dạng anion này phản ứng được với các phân tử protein tích điện dương do đó làm cho độ nhớt của dung dịch protein tăng lên. Khi có mặt các ion kali, các carageenan sẽ tạo ra gel giống như gel của aga. Người ta thường sử dụng carageenan trong các đồ uống có socola và sữa.

Carageenan cũng dùng trong các thực phẩm hạn chế tăng trọng.

9.6. Dextran

Dextran tiêu biểu cho một trong nhiều loại polysaccarit được tổng hợp bởi vi sinh vật. Chỉ có một số loại polysaccarit khác được nghiên cứu chi tiết như các dextran này và có một số lý do cho vấn đề này. Thứ nhất, một số phân đoạn dextran bị thủy phân một phần là phù hợp để thay thế huyết tương. Thứ hai, chúng dễ dàng có sẵn ở trạng thái tinh khiết và dễ dàng sử dụng. Các chủng *Leuconostoc mesenteroides* và các vi khuẩn tương tự có thể dễ dàng nuôi cấy trong dung dịch sucrozơ chứa các chất dinh dưỡng khác và chúng tổng hợp nên một dải tuyệt vời các phân tử khổng lồ có cấu trúc đồng nhất. Các enzym

không bào cũng được tổng hợp và cơ chế tổng hợp enzym được làm sáng tỏ ở một mức độ nhất định. Các đại phân tử dextran được cấu tạo từ anhydroglucozo liên kết qua các liên kết α -1,6 glucosit. Các chuỗi được phân nhánh và trung bình cứ 10-12 gốc glucoso thì có một nhánh. Do các dung dịch có độ nhớt cao cho dòng khúc xạ kép và dextran cho giãn đồ sợi khi kiểm tra bằng tia X, các đại phân tử có độ bất đối xứng cao. Do đó có thể giả thiết rằng cấu trúc có thể giống tổ ong hơn là rậm rạp phân nhiều nhánh. Dextran là các đường đảo mạnh (+200 tới +240°C với ánh sáng natri) và góc quay riêng giảm dần khi phân huỷ.

Trọng lượng phân tử của các phân đoạn dextran khác nhau bị thủy phân một phần được xác định bằng các phương pháp khác nhau và có thể thấy rằng trọng lượng phân tử khối trung bình cao hơn nhiều so với trung bình số, dấu hiệu của tính đa phân tử. Các phép đo tán xạ ánh sáng của các hợp phần ít phân huỷ hơn có giá trị đáp lại cao 12 thậm chí tới 600 triệu và gần đây trọng lượng phân tử được công bố là 10^8 - 10^9 ; tuy nhiên, hiệu ứng tán xạ của các phân tử lớn, rất phức tạp và khó đánh giá. Mỗi quan hệ đơn giản

$$[\eta] = 10^{-3} \cdot M^a$$

Cho trọng lượng phân tử trong khoảng 20000-25000. Mỗi quan hệ căn bậc hai trọng lượng phân tử - độ nhớt đặc trưng chứng tỏ rằng các đại phân tử dextran cuộn với nhau rất chặt và chúng rất mềm dẻo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Trần Thị Luyến, Đỗ Minh Phụng (1996), *Chế biến tổng hợp thủy sản*.
2. Anderson D.M.W., Brown Douglas D.M., Morrison N.A. 1990, Specifications for gum arabic: analytical data for samples collected between 1904-1989, *Food Addit. Contam.*, 7 (3), 303-321.
3. Arnaud J.P., Lacroix C. and Castaigne F., 1992, Counter diffusion of lactose and lactic acid in κ -carageenan/ locust bean gum gel beads with or without entrapped lactic acid bacteria, *Enzym and Microbial Technology*, 14(9), 715-724.
4. Avila M. and Seguel M., 1993, An overview of seaweed resource in Chile, *J. Appl. Phycol.* 5: 133-139.
5. Beristain C.I. and Vernon-Carter E.J., 1995, Studies on the interaction of arabic and mesquite gum as emulsion stabilizing agents for spraydried encapsulated orange peel oil, *Drying Technol.*, 13 (1/2), 455-461.
6. Kim Y.D. and Morr C.V., 1996, Microencapsulation properties of gum arabic and several food proteins: Spray-dried orange oil emulsion particles, *J. Agric. Food Chem.*, 44, 1314-1320.
7. Ciancia M., Nosedà M.D., Matulewicz M.C. and Cerezo A.S., 1993, Alkali modification of carageenans. Mechanism and kinetics in the Kappa/ iota, mu/nu and lambda-series. *Carbohydrate Polym.*, 20, 95-98.
8. Craigie J.S. and Sheath R.G., 1990, *Biology of the red algae*, Cambridge University Press, 221-257.
9. Craigie J.S. and Jurgens A., 1989, Structure of agars from *Gracilaria tikvahiae* Rhodophyta: location of the 4-O-methyl- α -L-galactose and sulphate, *Carbohydr. Polym.*, 11, 265-278.
10. Critchley A.T., 1993, *Gracilaria Gracilariales Rhodophyta: an economically important agarophyte*. In: M. Ohno, A.T. Critchley (eds), *seaweed cultivation and marine ranching*, Japan international Co. Agency, Yokosuka, Japan, 89-112.

11. Farley L., 1997, The effect of alkali on yield, quality and chemical composition of agar from *Gracilariopsis heteroclada*, *Philipp. Sci.*, **34**, 5-20.
12. Hershko V. and Nussinivitch A., 1996, Gellan and alginate vegetable coatings, *Carbohydrate Polymers*, **30**, 185-192.
13. Hershko V. and Nussinovitch A., 1998, Physical properties of alginate-coated onion skin, *Food Hydrocolloids*, **12**, 195-202.
14. Istini K., and Ohno M., 1994, Methods of analysis for agar, carageenan and alginate of Seaweed, *Kochi University*, No. **14**, p. 49-55.
15. Jong Whan Rhim, Keum Taek Hwang, Hyun Jin Park and Soon Teck Jung., 1996, Water vapor transfer characteristics of carageenan-based edible films, *Korean J. Food Sci. Technol.*, **28**(3), 545-551.
16. Kalman I., 1989, Village – scale seaweed farming and processing, *the mandapam experience*, *Bay of Bengals News*, **36**, 7-10.
17. Kampf N., Zohar C. and A. Nussinovitch, 2000a, Alginate coating of *X. laevis* embryos, *Biotechnol. Prog.*, **14**, 497-505.
18. Koene C.H., Vos C. and Brasser J., 1987., *Process for flavoring dry vegetable matter*, European Patent EP 0,109,698 B1.
19. LaBell F., 1993, Gum arabic effective for dry flavors, *Food Processing, USA*, **54**(5), 82-83.
20. Lebbar R. and Delmas M., Oct. 25, 1988, *Process for producing agar – agar from an algae extraction juice*, Patent No. 4,780,534.
21. Li T.X., Zeng Q.C. and He N.H., 1996, Film-forming properties of edible sodium alginate, *Sci. Technol Food Ind.*, **6**, 4-8.
22. Macchiavello J. and Saito R., 1999, *A comparative analysis of agrans from commercial species of Gracilaria*, Sixteenth International Seaweed Symposium. Kluwer Academic Publishers. *Hydrobiologia*, **398/399**: 397-400.
23. Martinsen A., Skjak G.B., Smidsrod O., Zanetti F. and Paoletti S., 1991, Comparison of different methods for determination of molecular weight and molecular weight distribution of alginates, *Carbohydr. Polym.*, **15**, 171-193.

24. Minemoto Y., Adachi S. and Matsumo R., 1997, Comparison of oxidation of methyl linoleate encapsulated with gum arabic by hot air drying and freeze drying, *J. Agric. Food Chem.*, **45**(12), 4530-4534.
25. Minghou J., 1986, et al. Structural feature of agar from Chinese Gracilaria Rhodophyta, *Oceanologia et Limnologia Sinica*, **17** (1), 72-83.
26. Murano E., 1995, Chemical structure and quality of agars from Gracilaria. Kluwer Academic Publishers, *J. Appl. Phycol.*, **7**, 245-254.
27. Murano E., Toffanin R., Zanetti F., Knutsen S.H., Paoletti S. and Rizzo R., 1992, Chemical and macromolecular characterisation of agar polymers from Gracilaria dura, *Carbohydrate Polym.*, **18**, 171-178.
28. Nussinovitch A. and Kampf N., 1992, *Shelf-life extension and texture of alginate-coated mushrooms*, IFTEC, 15-18 November, The Hague, The Netherlands.
29. Nussinovitch A. and Hershko V., 1996, Gellan and alginate vegetable coatings, *Carbohydrate Polymers*, **30**, 185-192.
30. Oliveira E.C. and Plastino E.M., 1994, *Gracilariaceae, Biology of economic Algae*, SBP Academic publishing, The Hague, 185-266.
31. Park H.J., Jo K.H., Rhim J.W and Jung S.T., 1996a, *Salts and plasticizers effect on water vapor permeability of carrageenan-based biopolymer film*, IFT Annual Meeting: Book of Abstracts, p. 127.
32. Ponce H., 1994, Rheological properties of agar from Gracilaria heteroclada, Zhang et Xia treated with powdered commercial lime and aqueous alkaline solution, *Bot. Mar.*, **35**, 365-369.
33. Que B.T., Montano N.E., Santos G.A., David L.T., Pagba C.V., 1995, *Preliminary screening of sugar – reactive agars from Philippine agarophytes*, in: F.B. Sotto, J.G. Young, J. Baumgartner (eds). Proceedings of the 3rd National Symposium in Marine Sci. Philipin Scient Spec. Iss: 191-200.
34. Rees D.A., Morris E.R., Thom D. and Madden J.K., 1982, *Shapes and interactions of carbohydrate chains*. In: Aspinall G.O. (ed). *The polysaccharides*, vol. 1, Academic press, New York, 195-290.

35. Richards N., 1990, Marketing and trade of seaweed, in: Seaweeds, Vol. II, *Regional Seafarming development and demonstration Project*. RAS/ 90/ 002, FAO/ UNDP Seafarming Project, August 1990, Cebe City, Philippines, p. 149-180.
36. Robello J. and Ohno M. 1996, Growth rates and agar quality of *Gracilaria gracilis*, *Southern Africa, Bot. Mar.*, **39**, 272-279.
37. Robello J., Ohno M., Ukeda H., Kusunose H. and M. Sawamura, 1997, 3,6-anhydrogalactose, sunfat and methoxyl contents of commercial agarophytes from different geographical origin, *J. Appl. Phycol.*, **9**, 367-370.
38. Rochas C., Lahaye M. and Yaphe W., 1986, Sunfat content of carageenan and agar determined by infrared spectroscopy, *Bot., Mar.*, **29**, 335-340.
39. Tako M. and Nakamura S., 1988, Gelation machanism of agaroza, *Carbohydr. Res.*, **180**, 277-284.

Chương 10

MỘT SỐ LOẠI POLYSACCARIT UÑA NƯỚC NGUỒN GỐC ĐỘNG VẬT

10.1. Gelatin

Gelatin là một protein tan trong nước thu được khi thủy phân từng phần collagen. Collagen, một protein gốc dạng sợi, có nhiều trong cơ thể động vật, bao gồm phần lớn các protein được tìm thấy trong da, bì, gân, xương và các mô liên kết. Khi collagen bị bẻ gãy dần bằng quá trình cắt mạch thủy phân, nó trải qua các giai đoạn gelatin và keo, proteozơ, pepton, polypeptit và cuối cùng thu được từng amino axit. Một loạt những thay đổi trong quá trình phân hủy protein tương đương với quá trình diễn ra khi thủy phân tinh bột thành dextrin sau đó thành polysaccarit và cuối cùng là đường glucozơ đơn giản.

Gelatin và keo đều là những hỗn hợp phức tạp của các sản phẩm thủy phân collagen và sự khác biệt chủ yếu giữa chúng không phải là tính chất mà là độ tinh khiết, hay nói đúng hơn là khả năng ăn được. Keo phẩm cấp cao thường được lọc để cải thiện độ trong được bán dưới dạng miếng mỏng hay gelatin kỹ thuật. Thành phần amino axit thu được khi thủy phân hoàn toàn trên thực tế giống với collagen, gelatin và keo.

10.1.1. Sản xuất

10.1.1.1. Chuẩn bị nguyên liệu thô

Mặc dù nguyên liệu thô chứa collagen để tổng hợp gelatin bao gồm tất cả các mô liên kết động vật nhưng xét về khía cạnh thương mại thì chúng chỉ giới hạn ở da, bì, cơ và xương. Bản chất của quá trình tiền xử lý khiến cho chất lượng chung của gelatin được coi là cả bất kỳ nguyên liệu thô nào.

Mảnh da cắt là những phần của da hay bì được cắt ra trong quá trình chuẩn bị để thuộc da. Quá trình bảo quản là cần thiết và thường bị ảnh hưởng bởi ngâm muối hoặc ướp muối khô đến khi co lại còn khoảng 15-20%. Lọc cơ học da và bì để loại bỏ vật liệu có khả năng nấu chảy thường làm giảm những tế bào chứa mỡ tới mức nhỏ nhất. Giá trị chủ yếu của việc sản xuất gelatin kỹ thuật là bảo quản da cừu, có nghĩa là ngâm muối da cừu sau khi loại bỏ lông. Da trước tiên được gia công để loại bỏ len còn sót lại bằng cách tiên xử lý với amoniac, xà phòng hay kiềm loãng, sau đó cho đi qua các trục cao su để giặt len và để lại các mảnh da để sản xuất gelatin kỹ thuật. Gân và dây chằng thường được lấy từ chân và đại diện cho nguồn collagen gần như tinh khiết. Một dạng khác của nguyên liệu thô thu được từ quá trình thuộc da sau khi da được cạo hết lông và ngâm vôi trước khi thuộc. Trong điều kiện trương cao do ngâm trong nước vôi, da bị phân chia, quá trình cắt da thành hai hoặc ba lớp: tách lớp hạt, tách lớp giữa và tách lớp thịt. Các lớp tách này được chuyển thành da khi có thể nhưng dưới một số điều kiện kinh tế, mỗi loại lại có cách xử lý riêng để sản xuất gelatin. Các mảnh cắt ngâm vôi cũng là những nguyên liệu thô lý tưởng và cùng với các lớp tách ngâm vôi, chúng có nhu cầu rất lớn để sản xuất gelatin trong quang ảnh. Một trong những ưu điểm nhờ sử dụng các mảnh cắt ngâm vôi là nhiều giai đoạn ngâm vôi khi sản xuất gelatin đã được thực hiện.

Bì lợn là nguồn nguyên liệu thô cung cấp collagen lớn nhất để sản xuất gelatin chất lượng cao ở Mỹ. Hầu hết các mảnh lớn hơn đều được cắt từ lườn và được sử dụng để làm găng tay da. Lượng bì lợn lớn nhất, bao gồm các loại bì đã được sơ loại các mảnh tương đối nhỏ từ vai, đùi và các miếng thịt tươi khác. Nhiều loại nguyên liệu bì lợn bị mất nguồn gelatin và thay vào đó là hàm lượng mỡ của nó cho đến khi quá trình băm hoặc thái trở thành một phương pháp tách da thật từ tế bào chứa mỡ. Quá trình này dựa trên thực tế là tế bào chứa mỡ có thể được cắt hoặc khoét khỏi da dễ dàng hơn khi da được cắt từ bản thân nó. Gần đây hơn, quá trình nghiền cọ xát cũng được sử dụng để tách mà không làm vụn da và tạo ra các hạt mịn. Loại chất béo bằng các phương pháp nghiền búa treo có mặt dòng nước lạnh nặng cũng đã được sử dụng.

Xương là nguyên liệu thô phù hợp để sản xuất gelatin nhưng không thường được dùng vì lý do kinh tế. Trên cơ sở khối lượng khô, xương chứa khoảng 20% collagen nhưng đối với những mục đích thực tế, xương tươi cũng có thể được dùng nhưng chỉ thu được 12-13% gelatin. Trái lại, các nguyên liệu thô khác từ da sau khi loại chất béo có thể thu được từ 20-30% gelatin. Ở Châu Âu, xương động vật được khử khoáng bằng cách rửa ngược dòng bằng axit clohydric loãng. Sản

phẩm phụ axit từ quá trình clo hóa đặc biệt sẵn có ở một số vùng và dung dịch loãng có thể lọc sạch chất bẩn nhờ quá trình khử khoáng xương. Người ta thường sử dụng các bể gỗ và hệ thống ngược dòng liên tục sao cho axit mạnh nhất hoạt động trên sản phẩm được khử khoáng và axit tiêu hao nhiều nhất là dung dịch rửa xương tươi đầu tiên và chứa photphat canxi axit tan. Tricanxi photphat có thể được thu hồi nhờ quá trình trung hòa cuối cùng bằng vôi. Xương khử khoáng hoàn toàn được gọi là chất xương, được làm mềm và uốn đến khi khô. Nó cung cấp hiệu suất gelatin rất cao. Ở Mỹ, xương tươi được chuyển hóa một cách kinh tế thành gelatin hay keo kỹ thuật chỉ nhờ quá trình nấu áp suất do sản xuất chất xương gần như không tồn tại.

Không kể nguyên liệu thô được sử dụng trong quá trình sản xuất gelatin, rửa nước trong các guồng và trống là bắt buộc để loại bỏ chất bẩn, sạn, máu và muối tan. Loại bỏ muối đặc biệt quan trọng bởi mặc dù nồng độ muối trong chất lỏng loãng thấp thì nồng độ trong gelatin khô cuối cùng có thể vẫn khá cao. Hoạt động hóa lỏng của hầu hết các muối làm giảm độ bền gel, tính chất thường thấy trong gelatin.

Có một qui tắc thường được chấp nhận là collagen của động vật non hơn thu được gelatin có phẩm chất tốt hơn so với các động vật lâu năm cùng loài. Do vậy, da bê và da lợn là các nguyên liệu thô thường được dùng.

10.1.1.2. Đóng rắn

Trong quá trình đóng rắn, một số thành phần không mong muốn của da được loại bỏ và quá trình thủy phân collagen bắt đầu. Hai quá trình đóng rắn được sử dụng trong thương mại, một quá trình sử dụng axit (gelatin loại A) và một quá trình sử dụng các vật liệu kiềm (gelatin loại B). Đóng rắn bằng hơi dưới áp suất, tức là nấu xương dưới áp suất để sản xuất keo, không được sử dụng đối với gelatin bởi quá trình đó thường làm mất độ bền gel.

Đóng rắn bằng axit bị ảnh hưởng do ngâm nguyên liệu thô chứa collagen trong dung dịch axit vô cơ một vài giờ. Bất kỳ axit vô cơ nào cũng hiệu quả miễn là dung dịch loãng của nó có thể cho giá trị pH < 2. Các axit sulfuric, photphoric, sulfuro và clohydric đều thích hợp; đối với quá trình sản xuất gelatin ăn được phải sử dụng các axit đáp ứng yêu cầu sản xuất thực phẩm. Các axit đó phải không chứa kim loại nặng có khả năng phản ứng với gelatin và tất nhiên là phải hoàn toàn không bị nhiễm chì và asen. Việc lựa chọn axit để đóng rắn có thể bị chi phối bởi ứng dụng của sản phẩm cuối. Ví dụ, axit sulfuric có thể được sử dụng để đóng rắn khi cần gelatin trong món tráng miệng

đóng rắn nhanh; axit photphoric tạo ra gelatin mềm nhanh, một tính chất cần thiết để sản xuất kẹo dẻo và bánh mứt. Nói chung, đóng rắn bằng axit cho gelatin trong suốt với độ bền gel cao và khả năng tạo bột tốt.

Đóng rắn bằng kiềm bị ảnh hưởng bởi các vật liệu bazơ, bao gồm amoniac, natri cacbonat, natri hydroxit và vôi. Tuy nhiên, thực tiễn đã hạn chế việc sử dụng vôi dù có hay không có quá trình "mài sắc" bằng natri hydroxit hay natri cacbonat. Một số thay đổi đã được thực hiện, mỗi nhà sản xuất lại có qui trình sản xuất riêng. Hầu hết các nhà sản xuất đều tạo ra gelatin loại B sử dụng vôi dù có hay không có những thay đổi và quá trình được gọi là "ngâm vôi". Canxi hydroxit lại tan ít trong nước, tạo ra pH 12-12,5 trong dung dịch bão hòa. Một trong những ưu điểm giải thích ứng dụng chung này là ở chỗ độ tan của nó kiểm soát độ kiềm tổng cộng để đóng rắn nguyên liệu thô. Hơn nữa, độ tan này giảm khi tăng nhiệt độ, do đó cung cấp quá trình kiểm soát tự động đối với qui trình đóng rắn có thể kéo dài hàng tuần. Ví dụ, 1 lít nước ở 10°C sẽ hòa tan 1,75g canxi hydroxit; ở 30°C độ tan này giảm còn khoảng 1,5g/l nước. Sự thẩm nhanh của dung dịch kiềm vào vùng giữa của nguyên liệu thô ngăn chặn sự tấn công của vi khuẩn và đôi khi sử dụng quá trình "mài sắc". Natri hydroxit loãng, thường là 1%, có thể bổ sung vào cùng với vôi hoặc được tạo ra trong vôi nhờ thêm lượng tỷ lệ natri cacbonat. Kiểm thúc đẩy khả năng trương lớn hơn và quá trình thẩm nhanh hơn của nguyên liệu thô, sao cho sự phân hủy bởi vi khuẩn không diễn ra trong thời gian đóng rắn. Nếu không thẩm nhanh, lõi bên trong của nguyên liệu có thể phân hủy làm suy giảm hiệu suất và chất lượng của gelatin. Có một nguy cơ tiềm ẩn khi sử dụng bổ sung kiềm do khả năng tấn công collagen vượt quá mức tối ưu. Cần kiểm soát cẩn thận nhiệt độ trong qui trình đóng rắn. Mọi nỗ lực được thực hiện để giữ nhiệt độ dưới 25°C và kiềm tự do <1%.

Một trong các chức năng của qui trình ngâm vôi là loại bỏ, bằng cách rửa, một số thành phần da tan trong kiềm loãng. Nếu các thành phần này không được loại bỏ thì gelatin thành phẩm sẽ khá đục ở pH thấp do sự kết tủa. Mặt khác, kiềm dư hay nhiệt độ cao cũng làm phân hủy đáng kể collagen nên các điều kiện tối ưu phải đạt được qua việc kiểm tra và kiểm soát nghiêm ngặt.

Một số nghiên cứu của quá trình ngâm vôi đã được thực hiện với hi vọng tìm ra phụ gia có thể rút ngắn giai đoạn ngâm vôi. Trong mọi tình huống đều thu được sự thoả hiệp giữa tính kinh tế và chất lượng. Hướng nghiên cứu tương tự cũng được thực tiến hành bởi công nghiệp da và cũng thu được kết quả tương tự. Mỗi thay đổi qui trình phải được kiểm tra cẩn thận do tất cả các vật liệu tan có thể được loại bỏ

với khó khăn là phải rửa kéo dài. Bất cứ hóa chất dư nào còn lại trong nguyên liệu đóng rắn ở mức 0,5% có thể phát hiện trong gelatin. Điện di sản phẩm cuối để loại bỏ muối tan là khá tốn kém.

Một chức năng khác của qui trình ngâm vôi là thủy phân các nhóm amit cuối mạch thành nhóm cacboxyl nhằm làm giảm điểm đẳng điện tới giá trị 4,8. Phản ứng này giải thích hằng số giải phóng amoniac từ thùng hay bể đóng rắn bằng vôi.

10.1.1.3. Rửa

Dù đóng rắn bằng axit hay kiềm thì nguyên liệu đóng rắn cũng phải được rửa cho đến khi không còn môi trường đóng rắn, sau đó đưa vào điều kiện chiết. Nguyên liệu đóng rắn axit cần rửa ít hơn so với vật liệu ngâm vôi bởi độ tan lớn của axit dư và độ kiềm tương đối bình thường của nước rửa. Do quá trình chiết hiệu quả nhất ở pH khoảng 4,0 nên quá trình rửa nguyên liệu đóng rắn axit chỉ cần tới pH trung bình là 4 hơn là pH đồng nhất 4 trong toàn nguyên liệu. Điều này cho phép đóng rắn và rửa diễn ra trong thời gian khá ngắn và trong cùng một bể được trang bị máy khuấy.

Nguyên liệu đóng rắn vôi thường được loại bỏ vôi và rửa trong các guồng quay cho đến khi nước trong. Sau đó làm chua và tiếp tục rửa thêm đến khi nguyên liệu có pH đồng nhất phù hợp để chiết.

10.1.1.4. Chiết

Giai đoạn này trong quá trình sản xuất ảnh hưởng tới sự thủy phân của collagen đóng rắn thành gelatin tan trong nước nóng ở pH 4-5. Do phản ứng thủy phân có thể tiếp tục tấn công sản phẩm mong muốn cũng như đóng rắn vật liệu đầu nên cần sử dụng lịch trình kiểm soát thời gian- nhiệt độ một cách cẩn thận. Các nhà sản xuất thường có nhiều cách khác nhau trong việc lựa chọn lịch trình nấu nhưng tất cả thử nghiệm nhằm chiết được nhiều nhất gelatin ở nhiệt độ thấp nhất đều khả thi. Thủy phân collagen đóng rắn thành gelatin là một phản ứng tương đối chậm sao cho quá trình chiết gelatin ngay khi nó tạo thành cần tới một loạt quá trình chiết bắt đầu từ nhiệt độ thấp nhất 40-50°C, nhiệt độ tăng dần trong các lần chiết liên tục đến khi lần chiết cuối cùng diễn ra ở điểm sôi.

Chiết đơn thường tiến hành ở bất kỳ nhiệt độ xác định nào tới một điểm, vượt quá điểm này gelatin không hòa tan nữa. Kéo dài quá trình nấu ở cùng một nhiệt độ cho vật liệu không có khả năng chiết tiếp nhưng dẫn tới quá trình thủy phân đáng kể. Do đó, chất lỏng được

chiết sau 1-2 giờ và nước chiết mới được thêm vào. Nước mới này sau đó sẽ chiết gelatin bổ sung. Sự phối hợp này được lặp lại đến khi các chất lỏng quá loãng để tiếp tục quá trình, tại điểm đó nhiệt độ của nước chiết tăng và nếu chiết tiếp sẽ bị ảnh hưởng. Số lần rút dịch chiết ở mỗi nhiệt độ nấu hay tăng nhiệt độ mỗi lần chiết có thể thay đổi rộng theo điều kiện thuận lợi. Chiết ngược dòng trong đó chất lỏng đặc nhất chiết nguyên liệu mới nhất và nước nóng nhất chiết nguyên liệu tiêu thụ không được thành công lắm. Chiết ngay lập tức nguyên liệu đông rắn nghiền nhỏ bằng nước hay hơi ở nhiệt độ cao không thành công trong thương mại do cần thời gian- nhiệt độ để chuyển hóa collagen đông rắn thành gelatin.

Trong toàn bộ qui trình chiết cần sử dụng khuấy ít nhất để tránh phân tán các hạt mịn và tạo nhũ chất béo trước khi nó có thể được hút ra ở những thời điểm xác định.

10.1.1.5. Chế biến chất lỏng nhẹ

Từ giai đoạn chiết, tất cả chất lỏng chứa gelatin được chế biến theo cách giống nhau. Các chất lỏng nhẹ là các chất lỏng trước khi cô đặc và các chất lỏng nặng là các chất lỏng sau khi bay hơi nước. Chất lỏng nhẹ chứa 3-8% rắn dưới dạng gelatin, lượng này thay đổi nhiều tùy thuộc vào: tỷ lệ thể tích của nước chiết so với nguyên liệu, nhiệt độ chiết và thời gian chiết. Trong mọi trường hợp chảy rồi cần tránh và chảy theo dòng thẳng nên sử dụng đến khi các quá trình sa lắng, làm trong và lọc loại bỏ chất béo và phân tán các tạp chất không tan. Quá trình sa lắng thường diễn ra trong 2 giờ để yên sau khi chất lỏng được rút ra khỏi trống chiết. Chất béo tăng trên bề mặt và được loại bỏ nhờ hút văng dưới dạng lắng không tan dưới đáy. Chất lỏng này sau đó được tẩy trắng nếu cần, thường là bằng hydroperoxit sau đó ly tâm hay lọc. Quá trình lọc thường được dùng bởi hiệu quả của nó trong việc loại bỏ vết chất béo và tạo ra sản phẩm trong suốt lấp lánh. Bột xenlulozơ thường được sử dụng với đất và chất trợ lọc than củi do nó có khả năng hấp thụ chọn lọc và giữ chất béo. Do các chất lỏng nhẹ được duy trì trong điều kiện axit nhẹ (pH 4-4,5) nên không cần phải bảo quản khi chế biến ngay có thể.

Giai đoạn tinh chế sau đó có thể được áp dụng nhưng không bắt buộc. Điều này phụ thuộc vào điều kiện của chất lỏng nhẹ, phản ánh chất lượng của nguyên liệu thô, nước và hóa chất được sử dụng và các điều kiện chung của dây chuyền và thiết bị. Vết kim loại, đặc biệt là sắt có thể tạo ra màu vàng và nâu không mong muốn. Đường tham gia phản ứng, đặc biệt trong điều kiện kiềm và ở nhiệt độ cao, cũng tạo ra

màu hơi nâu. Màu nâu này có khả năng loại bỏ bằng các chất tẩy trắng oxy hóa và có thể ngăn chặn được nhờ bổ sung những lượng nhỏ sunfit dưới dạng chất bẫy aldehyt. Sự có mặt của sắt nhiễm bẩn dẫn tới việc ưa dùng sử dụng thiết bị bằng nhôm so với thép không rỉ. Một số dòng hơi rồi cũng được loại bỏ nhờ thêm muối nhôm và thúc đẩy quá trình kết tủa hydroxit, tạo thành chất hấp phụ cao và kết tủa thể tích.

Khả năng chảy ròi và màu tăng do tạp chất có thể giảm bằng cách sử dụng qui trình đông rắn axit, bản thân nó cũng hạn chế sự lưu giữ màu trong dung dịch. Giai đoạn cuối cùng trong chế biến chất lỏng nhẹ là chuyển sang bề tiếp nhận chuẩn bị cho bay hơi.

10.1.1.6. Bay hơi hay cô đặc

Các thiết bị bay hơi đa tác dụng được vận hành dưới áp suất thấp để loại bỏ hầu hết phần nước. Tuy nhiên, trong trường hợp gelatin ăn được, khi mà quá trình cắt mạch thủy phân cần được tránh thì các chất lỏng nhẹ được chế biến đặc biệt, tùy thuộc vào kiểu và lượng gelatin chứa trong nó. Thiết bị bay hơi chân không kiểu đa tác dụng là hiệu quả nhất là quá trình cô đặc không vượt quá một độ nhớt tới hạn nhất định. Nếu quá trình bay hơi cưỡng ép được tiếp tục, độ nhớt bắt đầu giảm vì gelatin bắt đầu thủy phân. Do vậy, cô đặc sơ bộ tới một giới hạn nhất định có ảnh hưởng tới mỗi lần vận hành, giới hạn phụ thuộc chất lượng của gelatin. Các lần vận hành của gelatin chất lượng cao rất hiếm khi được cô đặc vượt quá 12% rắn trong lần bay hơi đầu tiên, mặc dù các lần vận hành sau đối với gelatin chất lượng thấp hơn có thể được cô đặc tới hàm lượng rắn cao hơn có cùng giới hạn độ nhớt.

Sau lần cô đặc đầu tiên này các chất lỏng nặng có thể được lọc lại để làm trong. Một giai đoạn bay hơi chân không khác có thể bị ảnh hưởng mà không làm giảm độ nhớt hay thoả mãn chất lượng gelatin đã được tiến hành do bay hơi chân không là cách rẻ nhất để loại nước. Một kiểu thiết bị cô đặc mới sử dụng nguyên lý màng khuấy hay điều khiển chiều dày màng đặc biệt hiệu quả trong việc loại dung môi khỏi chất lỏng nhớt mà không làm phân hủy chất tan cao phân tử. Chất lỏng đã cô đặc tới 12-15% rắn, có hay không có quá trình lọc thứ cấp, hiện nay được cô đặc tới 30-40% rắn, nhờ đó làm cho qui trình làm khô trở nên kinh tế hơn nhiều.

10.1.1.7. Làm khô và phân loại

Trừ các qui trình làm khô nhờ sấy phun còn tất cả các phương pháp thương mại làm khô gelatin đều ứng dụng tính chất tạo màng bền của nó ở nhiệt độ thấp. Các màng này thừa nhận rằng "da" rất cứng trong dòng nước lạnh ở nhiệt độ thấp, đỡ một màng ở nhiệt độ cao thậm chí lõi bên trong có thể bị nấu chảy.

Qui trình làm khô lâu đời nhất vẫn được sử dụng trong nhiều dây chuyền với một số hiện đại hóa và cải tiến cơ học như điều hòa không khí và kiểm soát dòng khí và nhiệt độ. Trong qui trình này, chất lỏng nặng cô đặc được cho chảy lên một băng cao su thành màng đồng nhất và đi qua một buồng được làm lạnh tại đó nó đóng rắn thành gel chắc. Sau khi loại bỏ được cắt cho vừa các khay lưới dạng dây kim loại và được sắp xếp trên các bộ phận chuyển động và được đẩy vào hầm làm khô. Hoạt động làm khô thường bao gồm làm mát không khí 16-24 giờ đến khi gel tạo thành một lớp màng rắn cứng và sau đó là khí nóng 16-24 giờ tiếp theo hay đến khi các tấm gelatin đủ khô để bẻ gãy và nghiền. Khi đó gelatin gần như khô dưới các nhà kho hở bởi dòng khí tự nhiên. Trong một số qui trình màng rất mỏng được làm khô trong thời gian rất ngắn. Với sự phát triển của thiết bị bay hơi kiểu màng được khuấy, có thể cô đặc những chất lỏng tới điểm mà tại đó trực làm lạnh chuyển chúng thành màng được tạo gel trong thời gian rất ngắn. Màng sau đó được nghiền thành các mảnh hay miếng nhỏ ở dạng đó nó có thể được làm khô rất nhanh nhờ sử dụng không khí lạnh đầu tiên và khí nóng sau cùng.

Gelatin khô thường được nghiền trước khi đưa ra thị trường và thường sẵn có với nhiều kích thước hạt từ dạng bột tới 4 mesh. Kích thước hạt rất quan trọng đối với một số ứng dụng. Kích thước hạt mịn như bột hay gelatin sấy phun thường chứa nhiều khí bị giữ lại nên rất khó thu được dung dịch trong do bọt và khí bị giữ. Chúng rất có ích để trộn thành hỗn hợp khô trong đó dung dịch phân tán của chúng có thể tránh được xu hướng vón cục. Gelatin được nghiền tới kích thước 20 mesh là kích thước phổ biến nhất khi tốc độ trương và dung dịch mong muốn, tuy nhiên, gelatin được nghiền thô thường được ưa dùng đối với các dung dịch đặc hơn do không khí bị giữ có thể được thoát ra trong khi các mảnh lớn hơn hấp thụ nước.

10.1.2. Tính chất vật lý

Ở dạng khô, gelatin thương mại là một vật liệu vô định hình rất trong, lấp lánh đặc biệt không màu ở dạng tấm mỏng nhưng màu vàng

rất nhớt trong dung dịch đặc. Do gelatin thu được từ protein được tạo thành bởi quá trình thủy phân collagen và do đó bị thủy phân trong cùng điều kiện, nó là hỗn hợp dị thể của các sản phẩm thủy phân collagen có khối lượng phân tử trong khoảng từ 3.000 đến tối đa là 200.000. nếu được điện di trong nước lạnh sử dụng bản thân gelatin làm màng thì các mảnh nhỏ hơn có thể được loại bỏ và đôi khi có thể thu được khoảng kích thước phân tử hẹp hơn, chẳng hạn 20.000 đến 200.000. Xu hướng này vẫn đúng đối với gelatin thu được từ quá trình đông rắn axit và kiềm. Điểm đẳng điện tại đó độ đục và xu hướng tạo bọt là tối đa và khả năng trương, độ tan, độ bền gel và độ nhớt là nhỏ nhất, là khoảng 4,7 đối với gelatin đông rắn kiềm và 8,5 đối với gelatin đông rắn axit. Không giống như nhiều loại protein khác kết tủa dễ dàng ở điểm đẳng điện của chúng, gelatin trở nên vẫn đục nhẹ nhưng không kết tủa trừ khi thêm vào axit photphotungstic, axit tricloaxetic hay một số chất kết tủa khác hoặc một chất bão hòa như amoni sulfat.

Tính chất vật lý đặc trưng nhất của gelatin và là cơ bản của nhiều ứng dụng là khả năng tạo gel đàn hồi bất thuận nghịch khi dung dịch nước của nó được làm lạnh. Trong quá trình làm lạnh, độ nhớt của dung dịch gelatin tăng dần nhưng dường như không có điểm nào diễn ra quá trình tạo gel. Dung dịch gelatin luôn cho sự trễ trong đó nhiệt độ tạo gel tương đối thấp hơn so với nhiệt độ gel nóng chảy. Sự khác nhau giữa các nhiệt độ này đối với dung dịch 10% của gelatin chất lượng cao là khoảng 10°C. Độ mềm của gel cũng là một hàm của thời gian làm lạnh.

Gelatin cũng bị ảnh hưởng rõ rệt khi có mặt các chất điện ly. Muối sulfat, malat và citrat tan làm tăng đáng kể tốc độ tạo gel ở bất cứ nhiệt độ nào. Muối citrat thường được gọi là chất hóa lỏng hay tác nhân tạo peptit. Các tác nhân tạo peptit hữu cơ bao gồm ure, thioure, etylenclohydrin và natri naphtalensunfonat. Etyl ete và cloral hydrat cũng làm chậm quá trình tạo gel của dung dịch gelatin. Các tác nhân tạo peptit có thể được sắp xếp theo thứ tự tăng tính hiệu quả như sau: natri clorua < ure < magie clorua < kẽm clorua < canxi clorua < canxi nitrat < amoni thioxyanat < thioure < natri naphtalensunfonat. Dung dịch gelatin chứa một hoặc nhiều tác nhân tạo peptit có thể được làm chảy ở nhiệt độ phòng nhưng khi để yên, độ nhớt sẽ giảm thậm chí khi dung dịch được bảo vệ đủ để chống lại tấn công của vi sinh vật. Sự giảm độ nhớt này được coi là một dạng phân hủy không giống như quá trình tự phân do nó thường đi kèm với sự giảm mạnh khối lượng phân tử trung bình nhưng chỉ tăng nhẹ khi bẻ gãy các liên kết peptit, được đo bởi sự đề amin hóa hoặc chuẩn độ, với dung dịch formandehyt. Quá trình phân hủy này biểu thị sự "không giãn" của các

sợi gelatin cuộn lại, không giống như hoạt động êm dịu của enzym. Quá trình tự phân hoặc tự phân hủy là do ảnh hưởng của các enzym thường có mặt trong các vật liệu chứa protein. Nhiều quá trình đứt gãy không phải là thủy phân hay bẻ gãy liên kết peptit.

Nước thực tế chỉ là dung môi đối với gelatin, mặc dù sự có mặt của hàm lượng ẩm thông thường (5-8%), gelatin có thể được phân tán trong hỗn hợp axit axetic băng và axit photphoric. Tương tự, khi có mặt khoảng 10-20% ẩm, glycerin, sorbitol, etylen và propylen glycol, metylbutynol, metyl pentynol, formamit, dimetyl formamit, N- metyl pyrrolidon và dimetyl sunfoxit đều phản ứng dưới dạng đồng dung môi hay các chất pha loãng tương hợp. Màng rút từ các dung môi này hay hỗn hợp của chúng mềm dẻo, trong suốt và liên tục khi được dẻo hóa với các chất làm ẩm và được đặc trưng bởi độ bền kéo cao (10.000-15.000 psi) và tính chống thấm tuyệt vời đối với các khí như oxy, nitơ, hydro, heli. Gelatin cũng tồn tại ở hai dạng thuận nghịch với những thay đổi nhiệt độ. Sự tồn tại hai dạng này có thể được minh họa bởi sự khác biệt giữa tính kết tinh, độ tan và độ bền kéo của màng được tổng hợp nhờ làm khô gelatin bằng không khí lạnh (20°C) và với khí nóng (50°C).

Gelatin khô khi được đặt trong bình làm khô chứa nước (độ ẩm 100%) sẽ hấp thụ ẩm khoảng 40% khối lượng của chính nó. Khi được để trương tự do trong nước lạnh, gelatin sẽ hấp thụ 600-700% khối lượng của nó dưới dạng nước hấp thụ. Tốc độ hấp thụ nước trong quá trình trương giảm khi tăng nhiệt độ cho nên các qui trình để tổng hợp dung dịch gelatin chỉ rõ giai đoạn ngâm trong nước lạnh từ 1-2 giờ, sau đó làm ẩm tới điểm chảy của các hạt tạo gel. Màng gelatin được tổng hợp và làm khô có thể được dẻo hóa bằng dung dịch nước của metanol, etanol, axeton, THF... thậm chí khi nồng độ dung môi hữu cơ vượt quá 70% tổng lượng dung môi. Các dung môi này cũng được sử dụng để kết tủa gelatin từ dung dịch nước của nó và do vậy ảnh hưởng tới sự làm khô, thường là ở nhiệt độ thấp.

Độ nhớt và độ bền gel tăng dần theo nồng độ và giảm theo nhiệt độ. Khi xác định giá trị hằng số cực đại của độ bền gel, kéo dài điều kiện ở nhiệt độ mong muốn là cần thiết. Điều này đúng với cả gelatin đóng rắn axit và kiềm. Các tính chất hay chất lượng của gelatin có thể thay đổi trong khoảng rộng. Do đó, không có một nhiệt độ mà tại đó một nồng độ xác định sẽ tạo gel. Vẫn biết rằng độ nhớt và độ cứng của gel thay đổi theo nồng độ, nhiệt độ, pH, lượng và bản chất chất điện ly có mặt, nguồn collagen và kiểu đóng rắn sử dụng. Thay đổi một số yếu tố này sẽ gây ra những ảnh hưởng sâu sắc hơn các yếu tố khác. Đa lợn đóng rắn trong axit clohydric cho gelatin kiểu axit có độ bền gel

trung bình 290-300g và độ nhớt 55-65mP, hay tỷ lệ khoảng 5/1. Nguồn collagen tương tự khi được đông rắn kiểm cho gelatin loại bazơ có độ bền gel trung bình 250-260g và độ nhớt 80-100mP, hay tỷ lệ 2,5-3/1.

*** Các tính chất keo**

Ngoài các tính chất đã được thảo luận, bản chất keo của gelatin cũng đem lại một số đặc tính đặc biệt. Ví dụ, gelatin có khả năng hoạt động như một màng đối với chính nó, cho phép tinh chế bằng điện di trong nước tinh khiết ở nhiệt độ thấp. Tương tự, gelatin được sử dụng rất tốt trong quá trình siêu lọc.

Gelatin có khả năng sử dụng như một keo bảo vệ, được chỉ ra bởi chỉ số màng của nó nhỏ nhất so với các loại keo bảo vệ là các hợp chất keo hữu cơ thường thấy. Hoạt tính này đã được sử dụng để ngăn chặn sự đông tụ của phân tán keo, như trong huyền phù bạc iotua trong dung dịch gelatin được peptit hóa.

Gelatin trong dung dịch là một sol tạo gel bền điển hình ưa nước. Khi sol gelatin được làm lạnh, độ nhớt tăng dần nhưng không có sự thay đổi rõ rệt về tính chất chứng tỏ nhiệt độ tạo gel riêng. Sự định hướng phân tử diễn ra do dạng lưới của gel vẫn chưa được hiểu rõ hoàn toàn nhưng dường như liên quan đến sự tạo nếp kiểu collagen. Hiện tượng này rất quan trọng trong việc kiểm soát sự phù hợp của gelatin trong nhiều ứng dụng.

10.1.3. Tính chất hóa học

Gelatin, cũng giống như tiền chất của nó là collagen, chứa khoảng 51% cacbon, 26% hydro, 18% nitơ và 25% oxy. Lượng vết lưu huỳnh và photpho cũng được phát hiện trong gelatin nhưng không chắc chắn liệu chúng có phải là một phần liên kết với phân tử hay chỉ là tạp chất. Hầu hết các loại gelatin thương mại đều chứa không tới 0,1% lưu huỳnh. Hơn nữa cũng giống như collagen, hàm lượng amino axit của gelatin khá cao như glyxin, prolin và hydroxyprolin. Thành phần amino axit của các loại gelatin khác nhau được xác định bởi một số nhà nghiên cứu nhưng nguồn gốc, tổng hợp hay độ tinh khiết của protein được phân tích vẫn chưa được xác định. Các số liệu tương đối chỉ ra trong bảng 10.1.

Bảng 10.1. Thành phần của gelatin đặc trưng

Thành phần	%	Thành phần	%
Glycin	26-28	Lysin	4-6
Prolin	14-18	Serin	3-4
Hydroxyprolin	14-16	Threonin	2-3
Axit glutamic	10-12	Phenylalanin	2-3
Alanin	9-11	Valin	2-3
Arginin	8-9	Tyrosin	1
Axit aspartic	5-7	Histidin	1
Leucin	5-6	Hydroxylysin	1
Isoleucin	5-6	Methionin	1

Tryptophan và crystin không thấy xuất hiện. Các phương pháp và thiết bị sắc ký hiện đại đã xác định được chính xác các amino axit từ sản phẩm thủy phân protein. Các vấn đề như nguồn nguyên liệu, tiền xử lý, nhiễm bẩn và tinh chế cũng phải được tính đến. Ngoài việc nhận thức được rằng gelatin là một nguồn chứa ít hơn một nửa amino axit cấu thành của nó, điều quan trọng là khoảng một nửa phân tử được tạo thành từ glyxin, prolin và hydroxyprolin và chỉ có sáu amino axit tạo thành tới hơn 90% phân tử gelatin.

Các nhóm hoạt động có mặt trong gelatin là các nhóm chức bậc 1 cacboxyl, amino, hydroxyl. Trong 100g gelatin chất lượng cao có tương ứng khoảng 100, 75 và 50 mesh mỗi nhóm này. Lượng các trung tâm hoạt động này không thay đổi nhiều giữa các loại gelatin trừ khi diễn ra quá trình ngắt mạch thủy phân. Chúng được dùng như một chỉ dẫn để xác định tỷ lệ lượng của các chất phản ứng nhưng có thể thay đổi rất ít giữa gelatin kiểu axit và bazơ.

Trong các phản ứng hóa học, nên nhớ rằng, ví dụ nhóm amino của lysine và arginine hay nhóm imino của arginine và của prolin có thể phản ứng theo những cách khác nhau. Tương tự, lượng tương đối của serine và hydroxyprolin có ảnh hưởng đến bản chất của các phản ứng liên quan đến nhóm hydroxyl.

Các nhóm chức tạo nên bản chất lưỡng tính của gelatin là các nhóm amino tự do của lysine, nhóm guadinine của arginine và nhóm imidazol của histidine. Trong số các nhóm này quan trọng nhất là amino của lysine và guadinine của arginine do arginine và histidine chứa khoảng 14% gelatin. Các nhóm cacboxyl có mặt dưới dạng nhóm tự do của glutamic và axit aspartic.

Dung dịch gelatin loãng lạnh được kết tủa định lượng bởi axit photphotungstic và tác nhân này được sử dụng để xác định nhanh gelatin trong chất lỏng loãng. Bão hòa dung dịch gelatin loãng bằng amoni, magie và kẽm sulfat cũng làm kết tủa. Một số muối kim loại phản ứng với gelatin để tạo gel không tan. Muối nhôm, sắt và crom đặc biệt hoạt động trong việc "nhuộm màu" gelatin theo cách như nó hoạt động với bì và da. Các muối cromat tan có thể được bổ sung vào gelatin mà không gây nên những thay đổi rõ rệt nhưng khi gelatin cromat hóa tiếp xúc với ánh sáng, quá trình tạo gel sẽ bất thuận nghịch và tạo thành sản phẩm không tan. Điều này đã được sử dụng làm cơ sở của một số kiểu tái tạo ảnh. Tác động nhuộm màu của các muối crom rõ rệt hơn khi kim loại được khử về dạng hóa trị 3.

Như đã đặt ra khi thảo luận về quá trình chiết và đông rắn gelatin, sự thủy phân rất dễ bị ảnh hưởng bởi nước nhưng sự phân hủy này được tăng tốc rất nhanh bởi axit, kiềm và nhiệt. Các enzym thủy phân protein hoạt động trong gelatin theo nhiều cách. Các enzym thực vật như papain, ficin và bromlain có ảnh hưởng mạnh tới phản ứng thủy phân, làm phá hủy hoàn toàn độ bền gel thông thường. Pepsin đường như chỉ tấn công gelatin với mức độ nhỏ nhất, có nghĩa là nhỏ hơn 5% nếu liên kết peptit bị thủy phân. Khả năng thủy phân này là tính chất bắt buộc tránh nhiệt độ và pH rất cao.

Làm khô tăng cường hay gia nhiệt ở nhiệt độ cao sau khi làm khô gây nên sự tạo lưới bất thuận nghịch và dẫn tới tính không tan nhưng không chịu ẩm. Gelatin khô có thể được đun nóng tới 110-120°C trong một vài giờ trong đó có sự tăng dần độ nhớt của dung dịch, dung dịch trước tiên được tạo thành với nước ở hàm lượng thông thường (5-8%) đến khi đạt được điểm không tan. Tương tự, gelatin khô khi được hồi lưu trong etanol một vài giờ sẽ bị tạo lưới cùng với sự tăng đáng kể độ nhớt và giảm nhẹ độ bền gel. Quá trình tạo lưới nhằm làm không tan gelatin không ngăn chặn sản phẩm khô không tan khỏi hấp thụ ẩm. Các phản ứng tương tự với tác nhân tạo lưới khác cũng gây nên hiện tượng tương tự; giải thích liên quan đến phân tử protein lớn mà khả năng nhạy ẩm có thể không được thừa nhận do tần công lên một số nhóm tương đối hoạt động.

Formandehyt với hàm lượng 0,1-0,2% khối lượng so với gelatin thúc đẩy việc tăng nhanh độ nhớt sau đó tạo gel để tạo thành gel không tan, không nóng chảy. Phản ứng này được sử dụng trong quá trình tổng hợp bột hấp thụ trong phẫu thuật, film in bản viết và một số loại viên nang gelatin khi cần khả năng chịu nhiệt độ cao lớn hơn. Glyoxan và glutarandehyt có khả năng phản ứng như nhau và cũng gây tạo lưới sau đó làm không tan. Đường aldehyt (glucozo, lactozo,

maltozo) cũng phản ứng chậm với gelatin; cơ chế chính xác vẫn chưa được biết nhưng quá trình ngưng tụ aldehyt đó được xúc tác hay thúc đẩy bởi giá trị pH cao và làm chậm bởi các tác nhân như sunfit và hydroxylamin, phản ứng với aldehyt. Các gel không tan loại này có thể đổi chiều bằng cách đun nóng với ure hoặc thioure (có chức năng như chất bẫy aldehyt) nếu được chế biến ngay và không được để khô. Tất cả quá trình ngưng tụ các aldehyt tỏ ra tăng dần và tích lũy do chúng tiếp diễn mà không có điểm cuối xác định. Vì lý do này, tăng độ nhớt của gelatin do aldehyt gần như là không thể kiểm soát và cần phải tránh.

Ngưng tụ gelatin và glyoxan tới điểm độ nhớt cực đại sau đó oxy hóa bằng hydroperoxit để phục hồi tính chảy sẽ tạo ra "oxypolygelatin". Vật liệu này có nhiệt độ tạo gel tương đối thấp và đã được sử dụng như một chất độn cho polymasma máu do nó giữ chất lỏng ở nhiệt độ cơ thể thậm chí trong dung dịch khá đặc. Các phản ứng với aldehyt là một dạng nhuộm màu được áp dụng đối với gelatin cũng như đối với da và bì. Tất cả các tác nhân nhuộm màu truyền thống được sử dụng trong công nghiệp da có hiệu quả như nhau trong việc làm không tan gelatin.

Cacbodiimit thế hai lần đối xứng cho thấy có ảnh hưởng tới liên kết amit trong gelatin do tách nước khỏi các nhóm cacboxyl và amino; bản thân cacbodiimit tự chuyển hóa nhờ cộng hợp với nước, thành ure hai lần thế đối xứng tương ứng. Gelatin được xử lý với các cacbodiimit này làm cho độ nhớt tăng mạnh sau đó tạo gel thậm chí ở nhiệt độ cao hơn điểm chảy của gel gelatin. Epichlorhydrin phản ứng với gelatin, cả hai nhóm clo và epoxy đều phản ứng với nhóm amino, cacboxyl hay hydroxyl cuối mạch. Sản phẩm cuối là một gel không nóng chảy, không tan khi khô. Các xyanat tan được hòa tan trong dung dịch gelatin trong điều kiện axit nhẹ sinh ra axit isoxyanic và chuyển hóa nhóm amino tự do của gelatin thành nhóm ure hay ureido (cacbamido) mà không gây ảnh hưởng tới độ bền gel hay độ nhớt. Điều này dẫn tới giảm tính bazơ và do đó hạ thấp điểm đẳng điện. Thay đổi tương tự cũng có thể bị ảnh hưởng do hòa tan ure trong dung dịch gelatin, làm khô và đun nóng trên điểm phân hủy của ure (132-135°C). Quá trình xử lý tăng cường này làm giảm cả độ bền gel và độ nhớt. Gelatin cacbammat trung hoàn bằng một trong các qui trình này sẽ chịu được lượng aldehyt lớn hơn trước khi diễn ra quá trình tạo gel hay làm không tan và có thể dùng để tổng hợp các dung dịch bền trở nên không tan chỉ sau khi cô đặc hay làm khô. Dẫn xuất gelatin này tiếp tục được dùng để ngưng tụ với ure và nhựa ure-formandehyt trong công thức keo dán nhựa chứa protein chuyên dụng.

Hầu như tất cả các nhóm amino cuối mạch đều có thể tách loại bằng axit nitơ để lại nhóm hydroxyl. Màu xanh thường xuất hiện do nitro hóa nhóm imino hay imido. Quá trình đề amin hóa dù có bị ảnh hưởng hay không thì gelatin cũng có thể được metyl hóa bằng dimetyl sulfat trong dung dịch nước ở pH khoảng 8-9. Cả hai nhóm amino và hydroxyl đều có thể được acyl hóa bằng clorua axit có mặt kiềm. Các dẫn xuất gelatin đó được tạo thành từ các axit béo cao đều có tính chất hoạt động bề mặt quý giá.

10.1.4. Ứng dụng

Các ứng dụng của gelatin công nghiệp có thể được chia thành bốn nhóm cơ bản: theo thứ tự sản lượng tương ứng của chúng là: thực phẩm, phim quang ảnh, dược phẩm và các ứng dụng khác. Bên cạnh các ứng dụng thuộc cách phân loại này, các sản phẩm gelatin kỹ thuật, không ăn được hay phế thải cũng có rất nhiều ứng dụng khác nhau.

Các món tráng miệng gelatin là hỗn hợp dạng bột khô chứa đường, axit hoa quả, gelatin, hương liệu và màu, khi được hòa tan trong nước, hỗn hợp đó được sử dụng trong salad, món tráng miệng, bánh pudding... ứng dụng này chiếm tỷ lệ lớn nhất gelatin được sản xuất ở Mỹ.

Không như albumin trứng là môi trường tạo bọt đối với bánh trứng đường và kẹo gôm, gelatin là thành phẩm tạo bọt trong kẹo dẻo. Syrup đường độ đặc cao thường chứa cả sucrozo và ngô hay syrup đảo, được trộn với dung dịch gelatin. Uốn để kết hợp không khí được tiến hành với sự kiểm soát thời gian và nhiệt độ cẩn thận nhằm tạo bọt có độ bền và tính mềm cần thiết. Tính chất uốn của gelatin được thay đổi theo một số cách bằng các phụ gia khác nhau. Tốc độ đông rắn của gelatin có thể tăng cường nhờ sử dụng các phụ gia.

Gelatin độ bền cao được sử dụng như một chất độn vào khoảng trống trong quá trình đóng hộp thịt đùi gở xương. Gelatin hấp thụ dịch tiết ra trong quá trình nấu và sau đó đông rắn để tham gia vào quá trình liên kết và tạo hình thịt được đúc trong hộp. Gelatin cũng được sử dụng trong nhiều loại thực phẩm đông khác bao gồm nước dùng đông, thịt đông có trứng và phomat. Đối với các ứng dụng đó, gelatin kiềm hay axit đều phù hợp; tuy nhiên gelatin kiềm thường được dùng hơn bởi nó trong hơn và không chứa muối canxi có khả năng kết hợp với photphat được chiết từ thịt để gây đục.

Hoạt động keo bảo vệ của gelatin có thể dẫn tới ứng dụng của nó trong nhiều loại thực phẩm, đặc biệt là kem, nước hoa quả và các loại bánh mứt đông lạnh khác trong đó nó được dùng để ngăn chặn sự phát

triển của các tinh thể đá thành các cấu trúc sạn không mong muốn. Tính chất này tiếp tục được tăng cường khi gelatin được sử dụng kết hợp với các chất hoạt động bề mặt ăn được như mono- và diglycerit. Nhiều loại bánh được cải tiến bằng cách sử dụng gelatin nhằm ngăn chặn sự chảy rữa trong kem đóng băng.

Gelatin trong quang ảnh thường không được chế tạo từ nguyên liệu thô đóng rắn axit bởi một số tính chất đường như có hữu trong sản phẩm đó. Nguyên liệu ngâm vôi là nguồn gelatin quang ảnh chủ yếu do nó có thể được chế biến để tránh sự tạo sương thường đi kèm với film khi sử dụng vật liệu đóng rắn axit. Trong các khía cạnh khác, hay kiểu gelatin khá tương đương nhau ở chỗ chúng duy trì sự phân tán của bạc halogenua không bị đông tụ và cung cấp tính nhạy sáng. Làm chín nhũ tương quang ảnh đã được nghiên cứu chi tiết, đặc biệt với chức năng của gelatin. Protein tăng cường sự tạo hạt cung cấp tỷ lệ diện tích cao so với khối nhạy sáng. Một trong những ứng dụng có ích của tính chất hấp phụ bởi bạc halogenua là nghiên cứu tính đồng nhất phân tán sử dụng huyền phù gelatin bạc iotua, sau đó chụp ảnh tia X của vật liệu bão hòa hoặc đã được ngâm.

Ứng dụng chủ yếu của gelatin trong công nghiệp dược phẩm là bao gói các vật liệu bằng quá trình kết nang, bọc hay liên kết các thành phần bằng lớp phủ cuối cùng. Một số chất bổ sung dinh dưỡng chứa vitamin, khoáng chất, muối hay các thành phần khác được bao gói trong các viên nang mềm được chế tạo từ các thành phần gelatin và glyxerin. Quá trình kết nang này đã được thực hiện bằng máy cung cấp việc tổng hợp các liều khác nhau, kết nang chúng bằng công thức gelatin dẻo hóa và tái sử dụng các mảnh phế liệu của tấm gelatin dẻo hóa. Để bao gói riêng từng lượng xác định, viên nang cứng được chế tạo thành hai phần lồng nhau với bất cứ kích thước mong muốn nào. Chúng được tổng hợp bằng cách nhúng lõi đã làm lạnh vào dung dịch gelatin và lấy ra nửa viên nang đã tạo hình sau đó làm khô.

Gần đây quá trình vi kết nang đã được phát triển; trong quá trình này vật liệu được kết nang được phân tán trong dung dịch gelatin và bao bọc bởi một vỏ bọc bằng protein nhờ quá trình giọt tụ, quá trình này bị ảnh hưởng bởi sự điều chỉnh pH và bổ sung các keo khác. Chu kỳ này có thể lặp lại đến khi vỏ đủ chắc để giữ cho lõi không tan trong nước. Các viên nang nhỏ này có thể được tạo ra với kích thước nhỏ nên chúng có thể phân tán trong giấy sao chép nhạy áp. Rất nhiều ứng dụng công nghiệp đối với các viên nang nhỏ đã phát triển vượt bậc trong một vài năm qua và nhiều ứng dụng trong số đó sẽ được tiếp tục được khai thác dưới dạng dẫn xuất gelatin tạo gel.

Geatin cũng được dùng như một chất gắn kết để tạo viên cho các thành phần khác nhau thành viên hoặc vì có liều định trước. Sau đó nó có thể được sử dụng như một thành phần với các lớp phủ ruột khác nhau khi quá trình nhà có kiểm soát các thành phần được chỉ rõ.

Oxypolygelatin được tạo ra do hoạt động của glyoxan và hydropeoxit cũng đã được đề cập. Khối lượng phân tử của nó tương đối cao mặc dù xu hướng tạo gel thấp hơn nhiều so với gelatin gốc được tổng hợp. Vì những lý do đó, nó có thể được sử dụng làm chất độn plasma.

Xốp dùng trong phẫu thuật được chế tạo từ bột gelatin được làm bền không hòa tan nhưng duy trì được khả năng hấp thụ ẩm và có thể tái hấp thu trong cơ thể nấu được loại bỏ. Chúng có thể được sử dụng như một phương tiện để cấy các thuốc hay chất kháng khuẩn trực tiếp vào các vùng xác định trước cần xử lý.

Mặc dù những ứng dụng riêng của gelatin rất nhiều nhưng những ví dụ sau đây đưa ra một số chức năng khác nhau của gelatin:

- Như một keo bảo vệ để ngăn chặn sự đông tụ trong quá trình sản xuất bột không khói đối với đạn được cho vũ khí loại nhỏ; tương tự chức năng trợ vỡ vụn hay đông tụ của nhũ tương từ đó các polyme tổng hợp được kết tủa.
- Trong màng rót chứa các thuốc nhuộm khác nhau (thường được dùng như chất lọc ánh sáng quang học)
- Trong quá trình đóng rắn sợi ngang trong thiết bị quang học
- Trong máy in bản viết hay vai trò nhân đôi đối với việc chuẩn bị bản sao hạn chế từ bản chính
- Để tổng hợp màng hay lớp mỏng không thấm oxy

10.2. Cazein

Các protein (qy) rất quan trọng trong khoa học và công nghệ bởi vì vị trí của chúng là các nguyên tố cần thiết trong cuộc sống và dinh dưỡng. Chúng đáp ứng cho con người như là các nguyên liệu ban đầu cho sự sắp đặt quan trọng trong công nghiệp không thực phẩm và các sản phẩm tiêu thụ. Thật vậy, có rất nhiều quá trình trong công nghiệp và nhiều sản phẩm trên thị trường phụ thuộc vào protein hoặc các sản phẩm từ nó. Cazein là một trong số đó.

Cazein là protein chính trong sữa động vật và không có nguồn gốc. Sản phẩm thương mại thu được từ sữa bò sau khi bơ béo được li tâm ra thành kem. Sự sinh sản của bò và sự sản sinh ra sữa là rất phổ biến; vì vậy cazein có tiềm năng trên khắp thế giới. Các quốc gia chính

(Mỹ, Anh, Đức, và Nhật), là các nước công nghiệp tiên tiến, ở các nước này casein quan trọng như hồ dán và keo phủ, như chất kết dính cho các nguyên liệu bị phân tách, như một chất phân tán, chất nhũ hóa, và chất chống keo tụ, và như một chất keo dán gỗ và keo dán giấy.

10.2.1. Tách casein

Các thành phần chính của tất cả các loại sữa, bên cạnh nước, là bơ béo (~3,5%), protein (~3,5%) và đường (~4%), với rất nhiều các thành phần nhỏ hợp thành, cả vô cơ và hữu cơ. Chất béo được li tâm phân chia thành váng sữa, là nguyên liệu thương mại của casein. Sự thêm axit hoặc enzym rennin (enzym đông sữa) vào váng sữa lắng casein ở pH lần lượt 4,5 hoặc 6,5, loại đường, lactose còn lại trong nước sữa dư.

Casein lắng với axit thành cục sữa đông, loại nước, làm sạch, làm khô, và đem nghiền. Casein tạo thành một gel liên tục khi rennin được thêm vào váng sữa. Gel này gãy và quá trình tiếp sau đó tương tự với dùng axit. Hai loại casein này rất khác nhau trong thành phần và các tính chất và được sử dụng trong những cách khác nhau rõ rệt, như sẽ được nói đến sau.

10.2.2. Thành phần casein thương mại

Casein thương mại là các phân tử không đơn nhất, bao gồm một vài thành phần, các tính chất điện di, tính tan riêng, TLPT và thành phần amino axit cuối cùng được phát hiện tốt. Dĩ nhiên, tất cả các loại casein từ sữa của các động vật khác nhau thì khác nhau thường về tỉ lệ đồng đều của các phân tử và amino axit có mặt, vì vậy, trong hàm lượng lưu huỳnh và photpho bởi các amino axit. Thành phần nguyên tố trong phân tử là 54%C, 7%H, 15,6%N, 0,8%S, 0,9%P và 21,7%O.

Quan trọng hơn trong nhiều quá trình mà casein được chuyển hóa hoặc sử dụng trong công nghiệp và kỹ nghệ là độ tinh khiết của sản phẩm thương mại với sự lưu tâm đến protein. Khi casein được chuyển hóa từ trạng thái mixen phân tán trong sữa thành các cục sữa đông phân tách, thành phần không protein hướng tới bị kín trong cục sữa, và mặc dù các điều kiện có thể được kiểm soát đến một phần lắng của các hạt nhỏ, và đa số có thể làm sạch lại bằng nước, casein thương mại tinh khiết nhất bao gồm một lượng nhỏ các hợp phần chất sữa không protein. Các mức độ riêng của các hợp phần này trong casein axit và rennin là:

	Cazein axit (%)	Cazein rennin (%)
Độ ẩm	8,0-11,0	1,0-10,0
Chất khoáng	0,5-2,5	7,5-8,5
Axit tự do	0,1-2,0	0,1-0,2
Chất béo, bao gồm cả photpholipit	0,8-2,0	0,5-1,0
lactozo	vết nhỏ-0,5	vết nhỏ-0,5

10.2.3. Tính chất vật lý

Các hợp chất hữu cơ TLPT thấp được phân biệt rõ ràng bằng cấu trúc tinh thể, điểm chảy, thường bằng màu sắc, và thường xuyên bằng độ tan tính bằng gam trên 100ml dung môi. Không có phương pháp đo truyền thống nào trong số này có thể áp dụng cho cazein, một loại keo. Cazein có độ tinh thể nhỏ đến mức các vòng của một mẫu X-ray chỉ được nhìn thấy như một mẫu mờ nhạt. Cazein không chảy, nhưng bắt đầu than hóa và phân hủy khi gia nhiệt khô đến khoảng 200°C. Có kem trắng xuất hiện ở dạng hạt nhỏ. Độ tan trong nước của nó không đo được trong giới hạn thông thường, vì nước và cazein tương hợp cao ở mọi tỉ lệ, từ các hạt tương tự keo của các hạt nhỏ cazein “khô” có chứa 10 phần cazein trên 1 phần nước, đến dạng sữa với 10 phần cazein trong 300 phần nước, và đến dung dịch loãng cazein có mặt khoảng vài phần triệu trong nước. Trừ khi, ý nghĩa các tính chất vật lý của cazein là của các keo. Chúng được cho trong bảng 10.2.

Bảng 10.2. Các hằng số vật lý và tính chất của cazein axit

Khối lượng phân tử	33.600-375.000
Hình dạng hạt	Như hình cầu
Hạt nghịch từ trong sữa, m_{μ}	20-140
Màng bao hạt	Hydrat cao
Điểm đẳng điện	4,6
Sự chuyển động khi điện phân (Môi trường kiềm)	đến anốt
Hằng số điện kép	8
Hằng số ẩm cân bằng ở 25°C, %	
ở 20% rh	8
ở 50% rh	12
ở 80% rh	17
Nhiệt tương, cal/ g	25
Tính tan trong nước, g/lit	

ở 5°C	0,05
ở 25°C	0,11
Sức căng bề mặt, dyn/ cm	47,8
Độ đặc của màng đơn phân tử (môi trường axit), Å	7-11
Diện tích của màng đơn phân tử, m ² /mg	1,27
Tỷ trọng nhiệt ở 25°C	1,25-1,31
Natri caseinat	1,42
Nhiệt cháy, cal/g	5,858
Tính quang hoạt	Quay trái
Chỉ số khúc xạ ở 25°C (casein tinh chế ngoại suy)	1,675
Tán xạ ánh sáng (hình nón Tyndall)	Rõ nét
Giản đồ tia X	vàng sáng 4,6-9,8Å
Sự hấp thụ hồng ngoại (môi trường kiềm) m _μ	298-240

10.2.4. Dung dịch casein axit

Nước tinh khiết là dung dịch tốt duy nhất cho casein. Sự thật là một dung dịch nước có thể được pha loãng với rất nhiều dung môi phân cực, như ancol, glycol, xeton, amin và amit, nhưng trong sự vắng mặt hoàn toàn của nước các loại dung môi này sẽ đơn thuần trở nên ô nhiễm nhẹ với một phần nhỏ casein hoặc với các hợp phần không tinh khiết trong đó, ngay cả trong sự có mặt của kiềm và dưới sự liên hệ kéo dài ở nhiệt độ cao. Thực tế rằng nước phải có mặt nếu dung dịch casein được tạo thành, hoặc nếu casein tạo thành vào một chất dẻo hay màng, để các nguyên liệu này chia ra từ nhiều phần của họ các polyme và chất dẻo thô. Các thiết bị chuyển hóa các polyme để sử dụng trong thực phẩm phải vì vậy được điều chế để phân chia với nước nếu casein được gia công.

Casein cũng là chất lưỡng tính, do đó, hầu như hoàn toàn không tan trong nước ở điểm đẳng điện của nó, tại pH 4,6. Trong các quá trình công nghiệp, dung dịch casein được thực hiện hầu như riêng biệt với dung dịch ở pH tốt nhất là cao hơn giá trị này, thường ở độ kiềm pH 8-9, trong lớp phủ giấy là một ví dụ, và thỉnh thoảng ở dải thấp hơn là 6-8 cho xử lý giấy và sợi hoặc trong dải cao hơn 11-13 cho hồ dán casein. Kiềm thường được sử dụng nhiều, nhưng sự lựa chọn quan trọng khác như chất bay hơi, chẳng hạn NH₄OH, các amin yếu hơn, và

morpholine, hoặc như “chất không bay hơi” (fixed), bao gồm NaOH hoặc Na_2CO_3 , borax hoặc etanolamin. Các kiềm này được sử dụng với lượng phù hợp để đạt được pH mong muốn. Một số trong chúng sẽ cung cấp các dung dịch hoàn toàn casein ở pH khoảng 6 hoặc cao hơn.

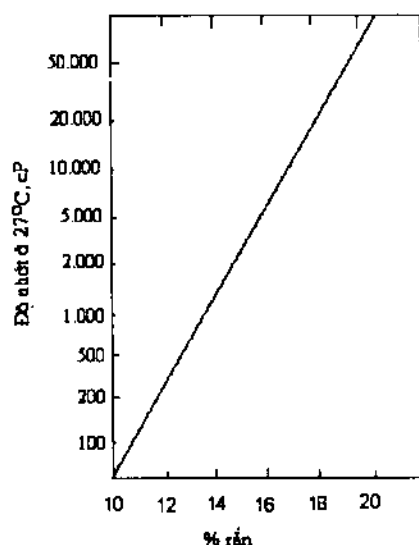
Trong quá trình điều chế dung dịch casein kiềm, các kỹ thuật thông thường là ngâm một phần hạt nhỏ casein trong 4-5 phần nước, thêm kiềm (sẽ thảo luận sau mà khác với NH_4OH hoặc NaOH), đưa nhiệt độ của hỗn hợp đến $160-180^\circ\text{C}$ với sự khuấy động nhẹ, và giữ ở nhiệt độ này cho đến khi dung dịch hoàn thành. Mặc dù casein tan ở nhiệt độ phòng, cần đủ thời gian, gia nhiệt có thể rút ngắn thời gian điều chế và quan trọng hơn là khử trùng dung dịch, do đó tiêu diệt vi khuẩn có thể phân hủy dung dịch sau đó. Để làm tăng chất lượng bảo quản dung dịch, biện pháp phòng ngừa là thêm một lượng khoảng 0,1-0,5% một dung dịch bazơ. Các chất sát trùng như clorinat phenol hoặc các hợp chất chứa thủy ngân thường được sử dụng. Formandehyt, H_2O_2 và borax cũng có hiệu quả.

Một mặt pH 4,6 sản xuất dung dịch casein axit ở khoảng pH từ 2-3. Các axit có hiệu quả hơn là axit photphoric và các axit α -hydroxyl hữu cơ, như axit glycolic và axit lactic. Khi một dung dịch axit được điều chế, phải có mặt nhiều nước hơn để thu được dòng dung dịch. Casein được ngâm trong khoảng 9 phần nước, axit được thêm vào và được gia nhiệt lên. Quá trình bảo quản cũng được yêu cầu nếu dung dịch được bảo quản nhiều ngày.

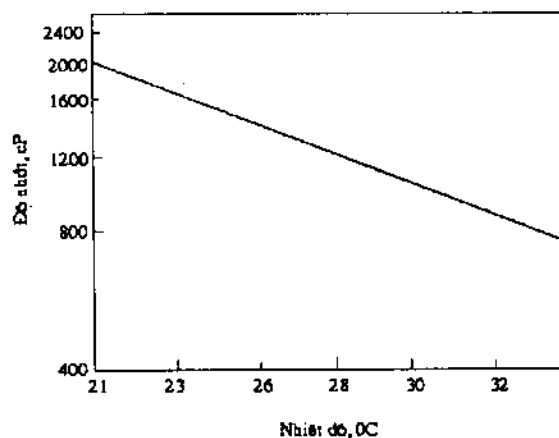
10.2.5. Độ nhớt của các dung dịch kiềm của casein axit

Nhiều mặt sử dụng của casein yêu cầu phải điều chỉnh và kiểm soát độ nhớt dung dịch của chúng. Tính chất độ nhớt của keo được quan tâm kiểm soát đầu tiên để đáp ứng yêu cầu khi ứng dụng casein. Người ta miêu tả các phân ban đầu trong dung dịch kiềm và 10% trong dung dịch có tính axit. Độ nhớt ở nhiệt độ phòng trong khoảng từ 5.000-50.000cP cho các dung dịch kiềm này. Nếu nồng độ giảm hoặc tăng thì độ nhớt sẽ thay đổi theo hàm mũ. Trong hình 10.1 sự phụ thuộc rõ rệt của độ nhớt dung dịch casein vào nồng độ được thấy rõ.

Nhiệt độ. Nếu nồng độ được giữ cố định, tại khoảng 15% và dung dịch ấm dần, độ nhớt giảm như cho trên hình 10.2.



Hình 10.1. Mối liên quan giữa độ nhớt - nồng độ đối với các dung dịch casein kiềm đặc thù



Hình 10.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới độ nhớt của dung dịch casein 15%

Độ bền dung dịch: Dung dịch kiềm điều chế như trên và làm bền bằng chất bảo quản chống lại hoạt động của vi khuẩn duy trì độ nhớt của nó. Tất nhiên, dung dịch tương tự cũng được làm bền tương tự, điều chế tại nhiệt độ thấp hơn có thể, do đặc hàng tháng làm độ nhớt thấp hơn, và nếu điều chế tại nhiệt độ cao hơn, có thể tăng từ từ độ nhớt. Các dung dịch casein điều chế ở pH rất cao trở nên đặc nhanh chóng khi bảo quản.

pH của dung dịch. pH trong dung dịch casein được xét đến như phần tổng hợp các phần trên: nồng độ, nhiệt độ và độ bền. Các dung dịch làm mẫu được sử dụng có độ nhớt cao nhất ở pH khoảng 9,2. Dĩ nhiên có các pic khác ở khoảng pH 6-13 để điều chế mới các dung dịch casein. Một điểm phải ghi nhớ là ở pH khoảng 7.

Loại kiềm. Các dung dịch thảo luận ở trên được điều chế với amoni hydroxyt hoặc natri hydroxit. Nếu borax hoặc natri cacbonat được sử dụng như kiềm, quan hệ pH-độ nhớt sẽ lệch với phần thảo luận trên và chúng ta nhận được một sự tăng rõ rệt độ nhớt khi pH khoảng lớn hơn 9.

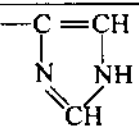
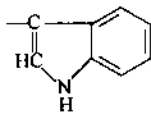
Dung dịch kiềm nước của casein nằm ở trạng thái trong đó hầu hết các ứng dụng của casein được sử dụng trong công nghiệp, kĩ thuật. Đó là vì giới hạn và tính tan khác nhau của casein khô trong axit. Định nghĩa muối axit của casein không xuất hiện để tạo thành rất nhanh các muối kiềm. Để nhận được dung dịch có nồng độ cao nhất có thể, hydrocloric axit phải được sử dụng ở lượng để cho dung dịch pH dung dịch là 2-2,5. Trong dải pH này, sẽ thu được dung dịch keo thực sự nồng độ 7-8%. Đến mức độ nồng độ cao hơn đạt được với axit photphoric và với các axit α -hydroxyl hữu cơ như glycoic, và lactic. Các aldehydic axit (formic, photphoric, pyruvic, và phenol) hòa tan casein khô đến mức độ 3-6%. Ở nồng độ thấp hơn của các dung dịch axit của casein và các khoảng pH hẹp trong đó chúng có thể được điều chế là sự hạn chế chúng trong công nghiệp.

Các dung dịch axit thu được nhưng ít chú ý trong phòng thí nghiệm hay trong công nghiệp. Các dung dịch casein được sử dụng đầu tiên như là một keo dán hoặc chất phủ, thay thế các chất phụ gia quan trọng. Dĩ nhiên, như sẽ được cho sau đây, cấu trúc của phân tử casein cho chúng giá trị như một chất chống keo trong việc ổn định huyền phù và phân tán.

10.2.6. Casein polyme

Tất cả các phần của casein được cấu tạo bởi các phân tử được tổng hợp sinh học qua sự cô đặc của các α -amino axit tự do, dẫn đến cấu trúc polypeptit, $\text{NH}_2\text{CHR}'\text{CONHCHR}''\text{CONH}\dots\text{CHR}'''\text{COOH}$, qua các liên kết của amit. Mỗi đại phân tử casein bao gồm vài trăm phân tử amino axit nhỏ, $\text{NH}_2\text{CHRCOOH}$, có 18 loại được phân loại. Nhiều phản ứng hóa học trong đó casein có thể xuất hiện phần nào các giá trị tự nhiên của nhóm R. (Bảng 10.3).

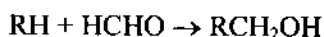
Bảng 10.3. Các nhóm phân cực trong casein

Nhóm	Công thức	Đóng góp bởi	Mol tương đương trong 100.000g
Peptit	-CONH-CH ₂ -	Mỗi aminoaxit	832
Amido	-CONH ₂	Glutamit	114
Cacboxy	-COOH	Aspartic, glutamic, các axit cacboxy cuối mạch	99
Methylol	-CH ₂ OH	Carin, threonin	73
Amino	-NH ₂ -	Lysin (ϵ -amino) và α -amino axit cuối mạch	66
Phenoxy	-C ₆ H ₄ -OH	Tyrosin	35
Photphat	-O-PO(OH) ₂	Photphoserin	28
Imino	-C=NH	Arginin	24
Imidazolyl		Histidin	20
Thio	-S-	Methionin	19
Indolyl		Tryptophan	6
disulfide	-S-S-	cystin	2

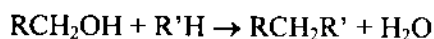
Bảng 10.3 cho thấy nhiều loại phản ứng khác nhau có thể cung cấp casein, cho các nhóm bên cho ở đây phản ứng lại với các chất phản ứng tương tự nhìn chung thường sử dụng trong tổng hợp hóa hữu cơ. Các nhóm amino tự do có thể thủy phân và nhóm cacboxyl có thể tạo thành muối và có thể este hóa. Các nhóm methylol và phenoxy có thể oxi hoá, halogen hóa và nitrat hóa. Các nhóm amin tạo thành muối với axit, có thể chuyển hóa thành hydroxyl, có thể diazo hóa, hoặc có thể axyl hóa với axyl clorit, alhydrit hữu cơ hoặc isoxyanat. Các hydro linh động của nhóm hydroxyl và amino phản ứng với etylen oxit và etylenimin. Nhóm photphat có thể tách ra bởi enzym thủy phân tạo thành photphopepton. Các vòng imidazolyl và indolyl có thể bị mở. Liên kết disunfit có thể giảm thành hai nhóm thiol.

Tất cả các phân tử hoặc các phần của chúng có dạng ion lưỡng tính. Các mạch trên sẽ trở thành $^+NH_3CHR^+CONHCHR^+CONH...CHRnCOO^-$. Các phản ứng này cation hóa trong môi trường axit và anion hóa trong môi trường kiềm; "trung hòa" là pH = 4,6, điểm đẳng điện, tốt hơn pH = 7. Các phân tử casein do đó có cấu dạng muối lưỡng tính với axit trong dung dịch pH dưới giá trị này và với kiềm ở pH cao hơn. Cấu tạo muối trong dung dịch kiềm là quan trọng nhất trong chuyển hóa casein thành sản phẩm sử dụng.

Các ứng dụng cơ bản có thể cũng dựa trên phản ứng với formandehyt, xem xét phản ứng hai pha trong đó các nhóm metylol được tạo thành với một hydro phản ứng đầu tiên:



và sau đó với hydro thứ 2:



vi vậy liên kết ngang hai phân tử casein, R và R', hoặc các phần của các phân tử.

Sự thủy phân nghịch lại quá trình trên của casein là tổng hợp sinh học. Dưới ảnh hưởng của kiềm khoáng hoặc axit hoặc enzym của protit tự nhiên, các mạch dài của liên kết amit α -amino axit giảm đầu tiên thành các phần polypeptit và pepton, và cần bản qua sự thêm nước để thành một dung dịch các amino axit. Phân tử $NH_2CHR'CONHCHR''CONH...CHR_nCOOH$ sau đó giảm thành $NH_2CHR'COOH + NH_2CHR''COOH + NH_2CHR'''COOH$, thành khoảng 18 amino axit khác nhau. Phân tích về hỗn hợp thu được bằng thủy phân hoàn toàn tất cả các casein như cho trong bảng 10.4.

Bảng 10.4. Các hợp phần amino axit của casein

Hợp phần	g/ 100g	Hợp phần	g/ 100g
Axit glutamic	22,4	Phenylalanin	5,0
Prolin	10,6	Threonin	4,9
leucin	9,2	Arginin	4,1
Lysin	8,2	Alanin	3,2
Valin	7,2	Histidin	3,1
Axit aspartic	7,1	Methionin	2,8
Serin	6,3	Glycin	2,0
Tyrosin	6,3	Tryptophan	1,2
isoleucin	6,1	Cystin	0,34

10.2.7. Gia công

Casein thường đưa ra thị trường từ các nguồn là các sản phẩm dạng hạt nhỏ, 30-mesh, khô khí, đóng trong gói. Nó khá cứng khi nghiền và có thể giảm kích cỡ hạt đến qua 50-, 80- hay 100-mesh sàng, bằng cách nghiền trong máy nghiền bào mòn hoặc máy nghiền búa. Hiếm khi phân loại nó bằng sàng, nhưng có thể trộn hợp lượng lớn bằng cách chuyển qua một hệ thống trộn đến độ loại bỏ sự khác nhau giữa các túi. Casein khô, như thêm vào hoặc nghiền đến cỡ và được trộn

hợp, có thể sau đó chuyển đến đại lý, lại trong các túi hoặc trong các thùng sợi hình trống, thường được hòa tan với kiềm trong máy tiêu thụ.

Một lượng quan trọng casein là để nhập khẩu và gia công bằng cách chuyển hóa chúng thành các blend khô với các hợp chất hóa học hoặc như dung dịch kiềm với chất phụ gia, các hợp chất tự nhiên được sử dụng căn bản. Chẳng hạn, casein nghiền 50-mesh có thể trộn với kiềm khô, xử lý với các dầu hoặc sáp, và vận chuyển dưới dạng hồ khô để trộn với nước. Các dung dịch có thể điều chế, thường đến độ nhớt và pH riêng, và vận chuyển tới các cơ sở tiêu thụ công nghiệp.

Các dung dịch được điều chế có thể đi từ các phần nhỏ nhất casein tan trong nước với kiềm. Dung dịch có thể bao gồm một hoặc các chất trợ sau, dựa trên yêu cầu của ứng dụng căn bản: (a) chất hóa dẻo (glyxerol, glycol, hoặc dầu sunfonat), để truyền các phần mềm đến màng hoặc chất phủ. (b) Chất làm cứng (aldehyt hoặc các muối kim loại nặng) để cung cấp độ cứng của nước. Formandehyt hoặc chất cho formaldehyt trong cấu tạo của nhựa amino có thể được sử dụng. Chất làm cứng kim loại thường sử dụng bao gồm các hợp chất kẽm, nhôm hoặc crom. (c) Chất giảm độ nhớt (ure, amoni thio xyanat, natri sunfit, và dixyan-diamit), chấp nhận tỉ lệ nước trong nhựa thấp hơn. (d) Chất làm khô nhanh (rượu) thay thế một phần nước và bằng cách đó có thể làm khô nhanh màng hay lớp phủ. Etyl ancól và isopropyl anlecon riêng có thể thay thế đến một nửa nước. (e) Chất bảo quản, để ổn định dung dịch như miêu tả ở trên.

10.2.8. Ứng dụng

10.2.8.1. Hồ dán

Casein keo tự nhiên có công dụng như một loại hồ dán, thực vậy, nó là một keo dán có thể tìm thấy casein trong yêu cầu. Từ ứng dụng của nó tạo thành một dung dịch nước, keo casein được sử dụng để nối các lỗ thủng của các nguyên liệu mà nước có thể thấm qua được bằng một cấu trúc gel keo tuyến tính để sửa chữa. Nó làm cho casein là một keo sử dụng cho gỗ và giấy. Cơ chế dán hoặc sửa chữa là một phần sự nghịch chuyển vật lý từ sol thành gel, nhưng chủ yếu hoạt động này là nghịch chuyển hóa học cung cấp thường xuyên bởi hoạt động của vôi.

Các loại công thức keo casein-vôi được cho trong bảng 10.5. Casein thường được nghiền đến 50-mesh và dầu hóa với 2-3% dầu khoảng trung tính để dễ trộn trong nước. Lime sử dụng là canxi hydroxit. "Natri X" thường là một hỗn hợp của trinatriphotphat và

natri florit. Chất làm đầy trong keo gỗ là bột gỗ, trong giấy là hồ canxi cacbonat và kẽm oxit.

Bảng 10.5. Công thức keo cazein – vôi, phần khối lượng

	Vôi cao	Vôi trung bình	Vôi thấp
Cazein	68	70	80
Vôi	14	8	6
"natri x"	12	12	10
Chất độn	6	10	4
Keo khô	100	100	100
Nước	200	225	250
Sử dụng cho keo	Gỗ	Gỗ và giấy	giấy

Hồ gỗ cazein. Cazein và vôi phản ứng tạo canxi cazeinat, là liên kết cơ bản trong hồ cazein của gỗ. Keo hồ của mặt sau và cấu trúc bề mặt của thời trung cổ và phục hưng thịnh vượng làm bằng phomat gầy và lime và đã dán gắn rất tốt ngày nay sau vài trăm năm già hóa. Các công thức thô đầu tiên được thực hiện để tinh chế trong những năm đầu của thế kỉ 20. Các hóa chất đã được giới thiệu được trộn với cazein khô và canxi hydroxit để khi trộn với nước, natri hydroxit được tạo thành để hòa tan cazein. Các hóa chất này là các hợp chất "natri x".

Các muối florit, photphat và cacbonat thường được sử dụng. Bằng cách cung cấp lượng vượt quá của lime qua lượng cân bằng hóa học với "natri x", natri cazeinat tan được chuyển hóa chậm thành canxi cazeinat không tan được, và trong một giai đoạn khoảng một tuần già hóa một liên kết chống nước được phát triển. Đây được nhìn nhận là một liên kết tốt trong nhiều loại hồ gỗ, như là cán một lớp mỏng bề ngoài lên gỗ dán và trong dán các đồ nội thất. Dĩ nhiên, nhiều hồ gỗ tự nhiên bây giờ được sử dụng với hồ nhựa tổng hợp, và hồ cazein nghịch chuyển vôi được sử dụng trong nhiều ứng dụng mới - dán các tấm lớn từ các tấm kích thước nhỏ hơn với các thớ song song để sản xuất dầm, xà, kèo và các vòm cung trong các công trình xây dựng lớn. Sự ngăn chặn của các liên kết của cazein lime yếu đi bởi độ ẩm trong bảo quản là đủ cao để yêu cầu đặt các tấm mỏng này trong các kho chứa, nhà thờ, sân vận động, thánh phòng, và nhà chứa máy bay.

Keo dán giấy. Thành phần cazein-vôi cũng là một keo dán tốt cho các chất nền xốp bằng giấy. Các keo dán cazein cho giấy có hợp phần vôi thấp hơn so với hồ dán gỗ, bởi vì khả năng ngăn nước của liên kết không yêu cầu cao. Các keo dán giấy dựa trên cazein có thể là ngay cả

lime tự do. Cazein giữ một vị trí nổi bật trong liên kết giữa giấy và lá kim loại, đặc biệt là nhôm. Họ các tấm mỏng trong hộp xì gà thường liên kết với các hợp chất cazein với một huyền phù elastome, thường là của polycloropren. Các tấm mỏng này đáp ứng các yêu cầu đòi hỏi về cấu tạo máy móc và đóng hộp và đáp ứng như một chất ngăn ẩm trong hộp.

Một vài ứng dụng khác của keo cazein giấy bao gồm cán mỏng các tấm thép mỏng cho rung động, kết dính các dải đánh lửa của hộp diêm, dán đường nối xì gà mà ứng dụng của cazein là làm lớp sếp phủ và cung cấp sự kết dính giữa keo và nhãn hiệu đến chai lọ mà phải ngâm liên tục trong nước lạnh, ví dụ nhãn hiệu bia. Cazein cũng có thể liên kết đường nối túi giấy, nút cactông, các sản phẩm đường xoắn ốc, cạnh giấy thấm, và các tấm cán xơ ép.

10.2.8.2. Kéo sợi

Các tính chất màng mỏng của cazein tồn tại ngay cả khi lắng từ dung dịch rất loãng. Vì vậy, dung dịch cazein có thể truyền tính chất chống thấm đến các nguyên liệu sợi bằng các quá trình bão hòa hoặc màng phủ. Sự chống thấm của bề mặt giấy đến dung môi, dầu, và mỡ động vật vì khả năng ngăn ngừa cao của cazein với các nguyên liệu này. Sự thừa nhận rằng cazein là một chất cơ bản và khởi đầu có khả năng hút nước mạnh cung cấp một chìa khóa cho những đa ứng dụng của nó, và quản lý các ứng dụng của nó hầu như riêng từ một dung dịch nước tính kiềm. Màng natri cazeinat cũng tan rất nhanh trong nước đến mức cazein tạo nên một kích cỡ cong tạm thời tốt cho xenluloaxetat và sợi nylon có thể được quay. Tuy nhiên, màng cazein có thể nghịch chuyển từ dung dịch nước đến độ chống nước cao bởi các chất làm rắn trong dung dịch hoặc bởi các ứng dụng chuyển thành màng, như miêu tả ở trên. Cazein su đó trở nên một chất thấm hoàn thiện, có thể ứng dụng cho giấy hoặc sợi để nâng cao độ bóng, độ cứng hoặc tính chống cháy.

Một mục tiêu khác nhau hoàn toàn là đạt được với màng cazein trên giấy đánh máy để dễ xóa.

10.2.8.3. In litô

Kỹ thuật in litô sử dụng các mảnh kẽm hoặc nhôm mỏng, phủ bởi một lớp chất nhạy sáng của cazein và muối dicromat. Amoni dicromat là muối thường sử dụng, hai phần trong dung dịch với một phần cazein ở pH khoảng 9 với amoni hydroxit. Bản in được cung cấp như

một như âm bản và được in lại trên giấy bằng cách phơi dưới ánh sáng cực tím qua cực âm. Phản ứng của chất nhạy sáng casein với crom hóa trị VI xuất hiện trong vùng âm cực thoả mãn sự truyền qua của ánh sáng, kết quả bắt đầu ngưng kết trên vùng hiện ảnh của bản in. Bản in sau đó được rửa với nước kiềm; casein trong vùng không chiếu sáng bị rửa đi, rời khỏi vùng hiện ảnh và ảnh còn nguyên vẹn. Xử lý sâu hơn với bản in và sau đó chuyển hóa vùng ảnh thành trạng thái dễ in và vùng không hiện ảnh thành trạng thái nhạy nước, và bản in sẵn sàng cho việc in litô. Sự phân loại rõ ràng casein, được biết như là Protovacs (đăng kí thương hiệu bởi The Borden Co.), được sử dụng rộng rãi trong điều chế loại bản in này.

10.2.8.4. Chất kết dính bột màu

Ứng dụng của casein như một chất kết dính bột màu dựa trên tính chất bề mặt và liên kết bề mặt của nó. Casein, cung cấp từ một dung dịch nước tính kiềm, có tính chất của một chất phân cực cần để bao quanh các hạt nhũ hóa hoặc hạt huyền phù với một lớp tích điện để cung cấp một độ phân cách giữa các hạt. Tính chất này là tính chất thương mại thông thường nhất khai thác trong sự phân tán của bột màu và trong độ ổn định của huyền phù nhựa.

Ứng dụng công nghiệp đơn lớn nhất của casein là sử dụng như chất kết dính cho các bột màu ứng dụng cho giấy để tạo bề mặt thích hợp cho mực in. Quá trình in trên giấy hoặc bia cứng, trừ giấy in báo, không thực hiện với tinh bột ban đầu, nhưng trên clay mà có liên kết với bề mặt giấy trong một quá trình phù theo cấu trúc tấm từ bột giấy. Hồ dán thường là casein trong trường hợp giấy đã dành sẵn để in nhãn mác, poster, và trang trí bia sách, tạp chí.

Một loại lớp phủ, có hiệu quả dòng trong ứng dụng bởi một máy phủ lô hoặc tấm, bao gồm 50-60% clay cao lanh phân tán trong nước chứa 12-15 phần casein cho 100 phần clay, kiềm cần để giữ casein trong dung dịch, và một chất làm rắn, thường là formandehyt hoặc một hóa chất hay nhựa có thể giải phóng formandehyt trong quá trình khô lớp phủ. Các thành phần lớp phủ trở nên rất phức tạp tạo nhiều yêu cầu cho máy phủ và các yêu cầu về in ấn và ứng dụng cuối cùng của giấy và bao bì. Nó có yêu cầu đặc biệt trong lựa chọn và gia công casein để sử dụng, đặc biệt hướng tới độ tinh khiết, độ tự do từ khuynh hướng tạo bọt, và làm giảm độ nhớt của nó.

Casein giữ được lâu một vị trí chắc chắn như một chất kết dính trong thành phần của các băng xi măng trong xây dựng tường khô bên trong. Các sản phẩm này là hỗn hợp khô của clay và vôi bột trắng

được phân tán trong nước trong việc quét lại sơn tường giữa các panel. Cazein cho ứng dụng này phải được đóng gói đẹp và phải có độ kiềm nhẹ yêu cầu cho dung dịch trong nước lạnh.

Cazein có thể là chất giữ bột màu trong mực in đặc biệt là trong các loại gọi là “mực in nổi”. Chất tải dung dịch nước của cazein, thay vì các dung môi, nhưng có thể pha loãng với một lượng nhỏ ancol để tăng tốc độ khô mực. In với loại mực này được thực hiện trên các trục in nổi.

Cazein cung cấp một loại chất dính cho bột màu sơn phân tán trong nước trong thành phần của sơn khô công nghiệp và sơn bột, và trong điều chế màu mỹ thuật, trong dạng bột. Các loại sơn này, được đặc trưng bởi hình thành các khung nước và là một bằng chứng về khả năng phân tán bột màu của dung dịch tính kiềm của cazein. Độ bền màu và độ trung thực nổi bật với các loại sơn này.

10.2.8.5. Sơn nhũ

Loại sơn nhũ đầu tiên, vẫn tồn tại, là co-polyme styrene-butadien, trong dạng nhũ tương và bột màu không có yêu cầu về độ nhớt cho một sơn quét. Dung dịch kiềm của cazein tạo nhũ này để tạo bột đặc bảo vệ nhũ khỏi sự nứt gãy do nằm dưới tác dụng của lực trượt do sự cọ khi sơn. Vì vậy cazein trở thành một thành phần cao cấp trong các loại sơn cấu tạo bởi các chất mang này. Casin, được thêm vào trong khi bột màu được sơn với lượng 4,5-9 kg/ 100 tấn của sơn cuối, là một chất pha loãng và chất ổn định hiệu quả. Nó thường được thêm như một dung dịch 15% điều chế với amoni hydroxit ở pH 9,0-9,5.

Như các loại nhũ mới được phát triển cho sơn bên trong của ván lát tường và sơn bên ngoài của gỗ, cazein đã được chấp nhận như là một thành phần trong nhiều công thức sử dụng trong các nhũ tương nhựa sớm hơn các chất chớ này. Cazein có thể nằm trong các sơn này vì khả năng của nó trong việc phân tán cả bột trắng và bột màu, bởi vì khả năng của nó để tạo hình chất chớ, hoặc bởi một thành phần của các hiệu ứng này.

10.2.8.6. Chất dẻo và sợi

Chúng ta đi từ ứng dụng của cazein như một chất keo để miêu tả nó như nguyên liệu thô cho chất dẻo và sợi. Chất dẻo cazein được xem như một ứng dụng duy nhất mà cazein không ở trong dung dịch. Trừ trường hợp, các hạt nhỏ của cazein renent, nghiền đến 50-mesh, được làm ẩm trong nước để chuyển nhẹ trạng thái và sau đó đun ở nhiệt độ

cao và ép thành các thanh theo đường kích định trước. Các thanh, trong khi vẫn còn dẻo, có thể ép thành tấm. Quá trình này là bằng chứng tỏ rằng nước là chất hóa dẻo tốt nhất cho casein, khi không có phụ gia nào tạo thành. Các thanh và tấm được sản xuất nhiều màu, bao gồm các màu nhạt đẹp và hiệu ứng óng ánh. Ứng dụng chính của chất dẻo casein là tạo thành các nút trang trí, được cắt từ các thanh hoặc tấm và sau đó được ổn định bằng cách ngâm các phần trống vào dung dịch formandehyt loãng. Các tính chất của chất dẻo casein được cho trong bảng 10.6.

Bảng 10.6. Các tính chất của nhựa casein

Độ bền nén, lb/ in ²	40.000
Độ bền kéo, lb/ in ²	10.000
Độ bền uốn, lb/ in ²	14.000
Độ bền va đập, lb ² /in ²	1
Modul đàn hồi, lb/in ²	5.400
Độ cứng Brinnell	23
Tỷ trọng ở 25°C	1,35
Sự hấp thụ nước (ngâm 24 giờ), %	10,5

Các sợi nhỏ casein được tạo thành bằng cách đẩy một dung dịch kiềm nhớt qua các lỗ của máy quay sợi đến một bể làm đông có chứa axit sulfuric, natri sulfat, và formandehyt. Các bó sợi nhỏ hoặc dây, trong khi vẫn còn dẻo, được kéo để định hướng các phân tử. Vì vậy làm tăng độ tinh thể và độ bền của sợi. Sau một vài quá trình cuối cùng, thường bao gồm quá trình làm rắn trong formandehyt, alhydrit axetic hoặc dung dịch muối kim loại và ứng dụng của một chất bôi trơn, các sợi sẵn sàng để chuyển hóa thành các sản phẩm để sử dụng trong dệt hoặc giả da, thường là thay thế cho gỗ hoặc da. Sợi casein được chế tạo và sử dụng ở nhiều nước trong thế chiến II, nhưng bây giờ sợi thương mại quan trọng chỉ ở Italy. Các sợi protein bao gồm casein được miêu tả trong các ấn bản ở Anh về nhuộm và bột màu.

10.2.9. Phương pháp phân tích và thử

Độ tinh khiết của casein được cho bởi một thí nghiệm về protein, thường thí nghiệm trong trạng thái khô, và từ giá trị nitơ, sử dụng hệ số 6,38. Lượng nhỏ các chất liên quan, bao gồm độ ẩm, khoáng chất, axit, chất béo, và tạp chất, hút từ sữa trong quá trình kết tủa casein, được xác định theo tiêu chuẩn ASTM. Các thí nghiệm thường sử dụng bao gồm sau đây:

Lấy mẫu, ASTM D 1697. Thủ tục gửi các mẫu đóng gói nhận được. Khoảng 2% mẫu nhận được được làm mẫu.

Hàm lượng tro, ASTM D 1797. Tro được xác định, bằng cách thiêu mẫu ở 800°C trong đĩa silica.

Hàm lượng tro cố định, ASTM D 1798. Hàm lượng tro cố định bằng cách tro hóa mẫu trong sự có mặt của canxiacetat, để xác định thành phần photpho cố định trong casein.

Nhu cầu kiềm, ASTM D 1800. Nhu cầu kiềm là thể tích (ml) của dung dịch NaOH 0,1N để dung dịch của 1g casein đạt đến điểm chuyển màu của phenolphthalein.

Axit tự do, ASTM D 1801. Axit tự do được xác định bằng cách trung hòa axit tách với dung dịch NaOH tiêu chuẩn, đơn vị là ml dung dịch NaOH 0,1N/g casein.

Độ ẩm, ASTM D 1802. Độ ẩm được xác định bằng cách sấy bằng lò mẫu ở 105°C .

Nitơ, ASTM D 1803. Nitơ được xác định bằng tiêu chuẩn Kjeldahl và nhân với hệ số 6,38 để nhận được thành phần protein.

Casein cũng có thể còn các vết của đường sữa, được xác định bằng phương pháp theo tiêu chuẩn BSI. Hiệu suất riêng có thể ước lượng theo tiêu chuẩn Tapi T607. Các phương pháp này cho biết độ nhớt, các chất không tan, và độ bền kết dính trong các lớp phủ sét cho giấy.

10.3. Chitin

10.3.1. Giới thiệu

Chitin là thành phần chủ yếu của mô biểu bì ở côn trùng và giáp xác. Về cấu tạo nó gần giống với xenlulozơ và cũng có chức năng tương tự. Chitin là một polyme mạch thẳng trọng lượng phân tử cao gồm các đơn vị N - axetyl - D - glucosamin (N - axetyl - 2 - amino - 2 - deoxy - D - glucopyranozơ) được nối với nhau bởi liên kết β -D-(1-4). Nó là một vật liệu không tan cao giống như xenlulozơ và khả năng phản ứng hóa học thấp. Nó có thể được xem như xenlulozơ với nhóm hydroxyl ở vị trí C-2 được thay thế bởi nhóm axetamid. Giống như xenlulozơ, nó cũng có chức năng như một polysaccarit tạo cấu trúc. Nó có nhiều trong giáp xác, côn trùng và nấm. Nó cũng có nhiều trong vỏ tôm, cua. Vỏ xương của các loài giáp xác này chứa khoảng 75% canxi cacbonat và 15-20% chitin. Trong quá trình sản xuất chitin trong thương mại, vỏ được nấu với dung dịch natri cacbonat 1% để loại bỏ tạp chất bề mặt và protein sau đó được xử lý bằng axit clohydric 1-5% ở nhiệt độ phòng để loại bỏ canxi

cacbonat. Cần được đun với dung dịch natri cacbonat 0,4% để tiếp tục loại bỏ protein. Cần rửa cuối cùng là chitin. Các nhóm axetyl được loại bỏ rất khó và chitin deaxetyl hóa được tạo ra chỉ bằng cách xử lý chitin với dung dịch natri hydroxit 30% trong 30-40 giờ ở 120°C hay nhờ sử dụng dung dịch natri hydroxit 50% trong 1-2 giờ ở 100°C . Một số quá trình phân hủy phân tử polysaccarit diễn ra dưới các điều kiện mạnh này.

Chitin deaxetyl hóa là một polyme cationic với nhiều khả năng ứng dụng như hồ sợi, keo dán, chất nhũ hóa và thành phần được phẩm. Tuy nhiên, giá thành cao của chitin và những phức tạp liên quan đến việc thu hồi một cách hiệu quả khối lượng vỏ tôm, cua đã hạn chế nhiều việc sản xuất trong thương mại.

Axit, kiềm loãng và các dung môi hữu cơ đều không có khả năng hòa tan chitin. Tuy nhiên, chitin có thể tan trong dung dịch nước của NaOH như dạng ancoxít được gọi là chitin kiềm. Khi ngâm chitin vào dung dịch NaOH đặc và xử lý với nước đã đập nhỏ thì tạo thành dung dịch chitin kiềm. Trong điều kiện này, phản ứng deaxetyl hóa diễn ra nhanh trong dung dịch. Một mẫu dung dịch chitin kiềm với nồng độ NaOH 10% để ở nhiệt độ phòng trong 70 giờ sẽ cho chitin với mức độ deaxetyl hóa khoảng 50% (0,5) tan hoàn toàn trong nước trung tính. Với độ deaxetyl hóa nhỏ hơn 0,5 thì chitin không tan hoàn toàn và dẫn đến tạo thành gel trương. Khi chitin có độ deaxetyl hóa trong khoảng 0,45-0,55 thì độ tan trong nước tốt nhất. Khi tiến hành N-axetyl hóa đạt được chitosan có độ axetyl hóa trung bình khoảng 0,5 thì nó cũng trở thành chitin tan trong nước.

10.3.2. Một số phản ứng biến tính chitin

10.3.2.1. Phản ứng deaxetyl hóa chitin thành chitin tan trong nước

Không giống như môi trường huyền phù, phản ứng deaxetyl hóa chitin diễn ra thuận lợi trong dung dịch chitin kiềm. Mẫu thu được sau khi phản ứng deaxetyl hóa chitin nếu có độ deaxetyl hóa 0,5 sẽ tan trong nước trung tính. Tiến hành deaxetyl hóa dần dần thì nhận được chitin với độ deaxetyl $< 0,45$ hoặc $> 0,55$ thể hiện độ tan kém hơn và một phần tạo thành gel trong nước. Trong điều kiện đồng thể, phản ứng deaxetyl diễn ra một cách ngẫu nhiên trên mạch chính, khi chitin có độ deaxetyl hóa 0,5 thì khả năng ưa nước đặc biệt lớn dẫn tới nó tan được trong nước trung tính. Cũng với chitin độ deaxetyl hóa 0,5 nhưng nếu được điều chế ở điều kiện dị thể thì lại không tan trong nước, có lẽ do trong mạch có những khối tập trung các nhóm axetyl. Sự phân bố nhóm axetyl

của chitin với độ deaxetyl hóa 0,5 điều chế trong điều kiện dị thể và đồng thể là khác nhau dẫn tới các thông số vật lý và khả năng thủy phân bởi lysozym cũng khác nhau. Phản ứng loại nhóm amino của chitin đã deaxetyl hóa dần dần cũng có sự phân bố các nhóm axetyl ngẫu nhiên. Chitin tan trong nước cũng có thể được điều chế bằng phản ứng N-axetyl hóa ngẫu nhiên chitosan.

Chitin tan trong nước được dùng làm tiền chất cho nhiều phản ứng biến tính hóa học vì các phản ứng này sẽ diễn ra có hiệu quả hơn trong môi trường đồng thể hoặc ở trạng thái tương đương trong dung môi hữu cơ. Tính ưa nước đặc biệt của chitin tan trong nước là tính chất quý báu trong nhiều lĩnh vực ứng dụng và loại vật liệu này đã trở thành thương phẩm trong mỹ phẩm.

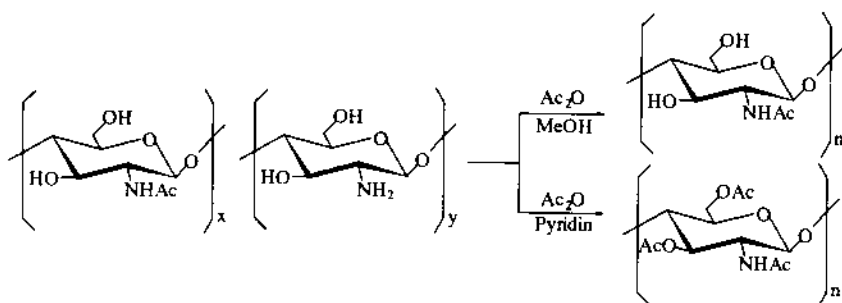
10.3.2.2. Phản ứng axetyl hóa

Phản ứng axetyl hóa chitin thường gặp nhất là phản ứng axetyl hóa. Chitin không tan trong các dung môi thích hợp cho phản ứng axetyl hóa nên phản ứng này được thực hiện trong điều kiện dị thể. Phản ứng axetyl hóa hoàn toàn chitin bằng anhydrit axetic có thể thực hiện được trong môi trường axit metaxetonic. Hỗn hợp axit tricloaxetic-1,2-dicloetan cũng là một dung môi tốt cho chitin khi tiến hành phản ứng axetyl hóa nhưng do môi trường axit mạnh nên làm phân hủy mạch chitin và chitin bị clo hóa ở mức độ thấp bởi axit tricloaxetic. β -chitin cũng không tan trong các dung môi thông thường như α -chitin nhưng tương đương kể trong nhiều dung môi hữu cơ, ví dụ metanol. Do đó, nhóm amino tự do có trong β -chitin có thể được axetyl hóa trực tiếp trong metanol bởi anhydrit axetic tạo thành chitin thuần nhất poly(N-axetyl-D-glucosamin) (Hình 10.3). Đối với α -chitin trong cùng điều kiện này thì phản ứng axetyl hóa không diễn ra.

Phản ứng axetyl hóa có thể xảy ra hoàn toàn mà không có phản ứng phụ khi xử lý β -chitin ở dạng huyền phù với anhydrit axetic trong pyridin dưới tác dụng của xúc tác 4-metyl aminopyridin.

Axetyl hóa dần dần chitosan ở dung dịch đồng thể trong axit axetic/ metanol hoặc axit axetic nhận được sản phẩm tan được trong nước với tính tan lớn nhất ở độ axetyl hóa 0,5.

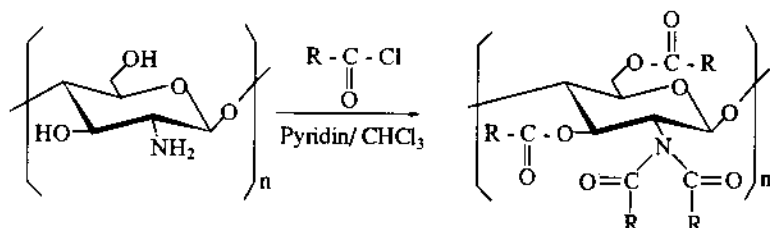
Không giống chitin và chitosan, chitin tan trong nước (50% N-deaxetyl chitin) tan trong nước trung tính và được sử dụng làm vật liệu đầu cho các phản ứng biến tính hóa học.



Hình 10.3. Phản ứng axetyl hóa β -chitin

10.3.2.3. Axyl hóa

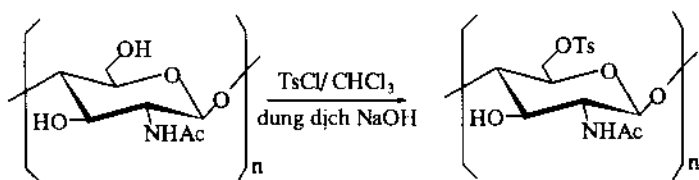
Ngoài axetyl hóa, các phản ứng axyl hóa khác cũng có thể xảy ra với chitin/ chitosan. Các phản ứng axyl hóa hoặc cacbamoyl hóa chitin tạo ra các sản phẩm được dùng để giải phóng thuốc diệt cỏ. Axyl hóa chitosan tạo ra các sản phẩm có độ axyl hóa lên đến 4 (hình 10.4).



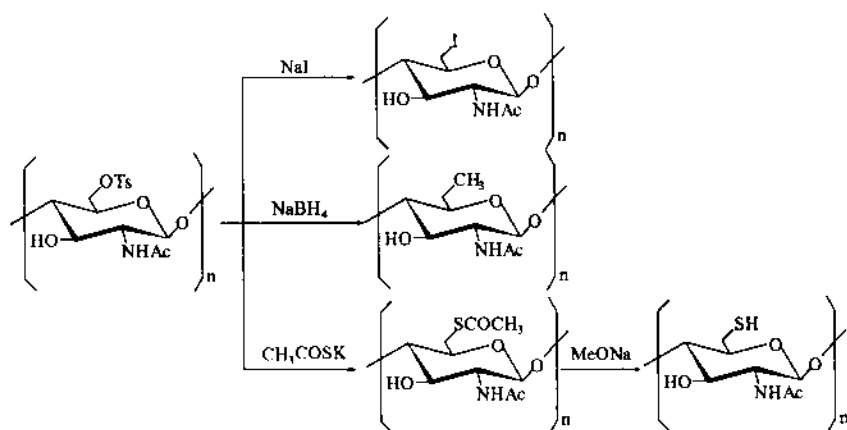
Hình 10.4. Phản ứng axyl hóa chitosan

10.3.2.4. Phản ứng tosyl hóa

Khi các dẫn xuất của chitin/ chitosan có nhóm chức cồng kềnh sẽ dẫn tới làm giảm sự sắp xếp chặt chẽ của các phân tử polysaccarit ở trạng thái rắn nên có tác dụng cải thiện tính tan. Vì nhóm p-toluensunfonyl (tosyl) là nhóm đồ sộ và dạng tosylat rất hoạt động nên tosyl-chitin thường được sử dụng làm chất đầu cho nhiều phản ứng biến tính hóa học. Mặc dù phản ứng tosyl chitin bằng tosyl clorua diễn ra chậm trong dimetyl sunfoxit (DMSO)/pyridin thậm chí ở 100°C với điều kiện phản ứng dị thể nhưng phản ứng này vẫn xảy ra dễ dàng ở bề mặt chung giữa dung dịch chitin kiềm và tosyl clorua trong clorofom ở 0°C (hình 10.5).



Hình 10.5. Phản ứng điều chế tosyl-chitin

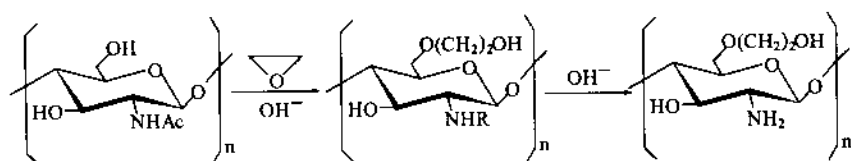


Hình 10.6. Một số phản ứng biến tính tosyl-chitin

Khi $DS < 0,3$, tosyl-chitin có tính ưa nước cao và tan một phần trong nước. Ngược lại, với $DS > 0,4$, tosyl-chitin trở nên kỵ nước và tan trong các dung môi hữu cơ có cực. Tosyl-chitin là một chất trung gian rất hữu ích cho các phản ứng biến tính tiếp theo trong môi trường đồng thể sử dụng dung môi hữu cơ. Tosyl-chitin dễ dàng phản ứng với natri iotua tạo thành iodochitin hay bị khử bởi natri borohydrua trong DMSO tạo thành deoxychitin (hình 10.6).

10.3.2.5. Phản ứng ankyt hóa

2-hydroxyetyl-chitin (glycol-chitin) là một dẫn xuất tan trong nước trung tính đã được thương mại hóa. Glycol-chitin được điều chế bằng cách xử lý chitin kiềm với etylenoxit. Vì phản ứng này thực hiện trong môi trường kiềm mạnh nên phản ứng N-deacetyl hóa cũng diễn ra đồng thời (hình 10.6).

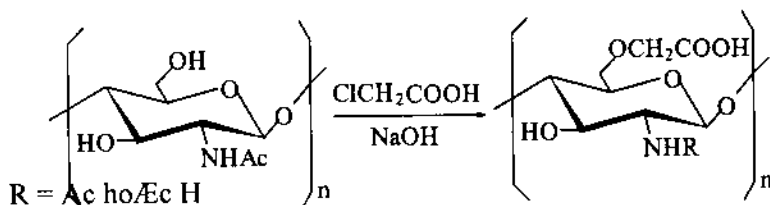


Hình 10.6. Điều chế glycol-chitin và glycol-chitosan

Deacetyl hóa glycol - chitin bằng kiềm mạnh thu được glycol - chitosan. Dihydroxypropyl - chitin (một dẫn xuất tan trong nước khác của chitin) được điều chế bằng phản ứng giữa chitin kiềm và 3-clopropan-1,2-diol (glyxerol α -monoclohydrin) trong môi trường isopropanol.

10.3.2.6. Phản ứng O-cacboxymetyl hóa

Việc đưa các nhóm cacboxymetyl vào chitin/ chitosan làm cho chúng trở thành dạng dẫn xuất anion. Cacboxymetyl chitin cũng được điều chế theo phương pháp điều chế cacboxymetyl xenlulozơ là xử lý với kiềm và axit monoclo axetic hoặc với kiềm và natri monocloaxetat (hình 10.7).

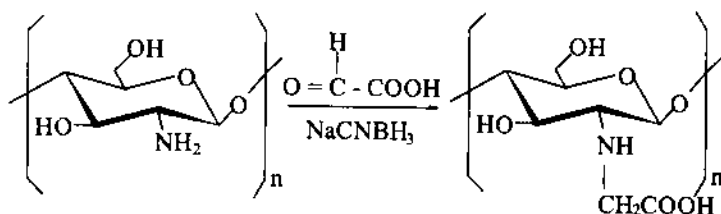


Hình 10.7. Phản ứng điều chế O-cacboxymethyl chitin

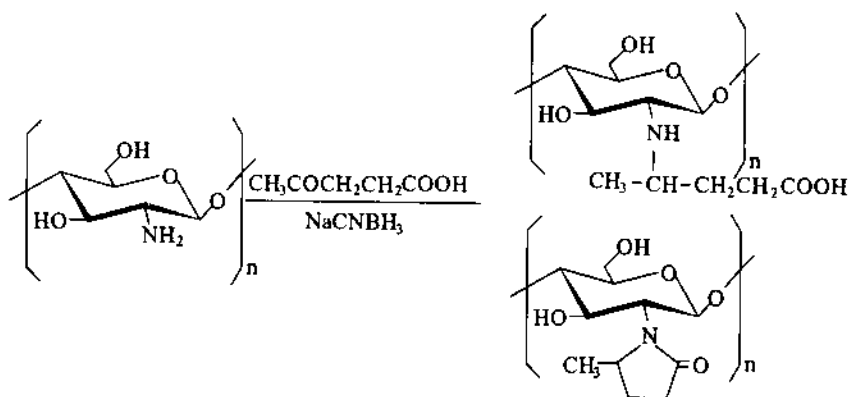
Vì phản ứng điều chế O-cacboxymethyl chitin được tiến hành trong môi trường kiềm mạnh nên chitin cũng đồng thời bị loại bớt một số nhóm axetyl tạo thành dạng polyme lưỡng tính vừa có nhóm cacboxyl vừa có nhóm amino. Độ deacetyl hóa của chitin có thể đạt đến 0,5 tùy thuộc vào điều kiện phản ứng. Mặc dù khó xác định được mối liên quan giữa cấu trúc và tính chất nhưng cacboxymetyl chitin đã được sử dụng trong nhiều lĩnh vực như làm chất mang thuốc, mỹ phẩm. Phản ứng cacboxymetyl hóa chitosan cũng được tiến hành trong điều kiện tương tự như chitin nhưng ở phản ứng này nhóm cacboxymetyl được đưa vào cả nhóm hydroxyl lẫn nhóm amino tạo thành N,O-cacboxymetyl chitosan.

10.3.2.7. Phản ứng N-cacboxyankyl hóa

Khác với cacboxymetyl chitin/ chitosan có cấu trúc chưa xác định được chính xác ở phần trên, N-cacboxymetyl chitosan được điều chế bằng phản ứng ankyl hóa - khử là dẫn xuất có cấu trúc đã được định rõ vì đây là phản ứng chọn lọc vào vị trí nhóm amino. Chitosan phản ứng dễ dàng với axit glyoxylic trong môi trường axit tạo thành bazơ Schiff rồi chuyển thành N-cacboxymetyl chitosan sau phản ứng khử (hình 10.8).



Hình 10.8. Phản ứng điều chế N-cacboxymethyl chitosan



Hình 10.9. Phản ứng điều chế N-cacboxybutyl chitosan và 5-methylpyrrolidinon chitosan

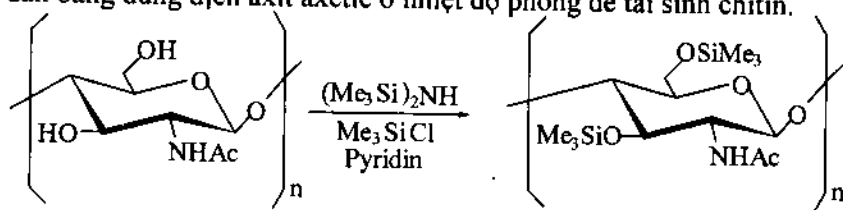
Ở điều kiện thích hợp, phản ứng trên còn tạo thành N,N-dicacboxymetyl chitosan- một dẫn xuất tan trong nước. N-cacboxymetyl chitosan là một loại vật liệu sinh học đầy tiềm năng, được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như y dược, xử lý môi trường và mỹ phẩm.

Theo cách tương tự, các dẫn xuất N-cacboxyankyl chitosan khác cũng được điều chế từ axit cacboxylic có nhóm andehyt hoặc xeton như axit pyruvic, axit β -hydroxypyruvic, axit 2-ketoglutaric, axit dehydroascorbic và axit 2-oxopropionic. Điều chế N-cacboxybutyl chitosan với sự tham gia của axit levulinic trong những điều kiện thích hợp còn tạo ra 5-methylpyrrolidinon chitosan (hình 10.9).

10.3.2.8. Phản ứng silyl hóa

Mặc dù chitin là nguồn tài nguyên sinh học đầy tiềm năng nhưng nó lại không tan trong các dung môi hữu cơ thông thường và khó biến tính hóa học. Phương pháp thế hoàn toàn là một cách làm yếu liên kết hydro của chitin dẫn tới cải thiện tính tan. Phản ứng silyl hóa chitin nhằm tạo ra dẫn xuất chitin tan cho các phản ứng biến tính hóa học tiếp theo. Khi chitin đã được silyl hóa ở mức độ đáng kể thì nó có một số tính chất quý báu như: tan tốt trong dung môi hữu cơ, khả năng tham gia phản ứng cao và dễ dàng tái sinh chitin. β -chitin có khả năng đạt đến độ thế hoàn toàn ($DS = 2,0$) khi tiến hành phản ứng trong pyridin với hỗn hợp hexametyldisilazan- $(CH_3)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$ và clorotrimetylsilan ở $70^\circ C$ trong khi với α -chitin thì độ thế đạt được trong cùng điều kiện phản ứng lại thấp hơn nhiều (hình 10.10).

Biến tính hóa học β -chitin dễ dàng hơn đối với α -chitin. Trimetylsilyl chitin dễ dàng tan trong các dung môi hữu cơ thông thường như: axeton, pyridin và tương đương kể trong các dung môi hữu cơ khác. Khả năng tan tốt của chitin đã silyl hóa hoàn toàn được sử dụng để làm màng với dung môi là axeton, rồi loại nhóm silyl dần dần bằng dung dịch axit axetic ở nhiệt độ phòng để tái sinh chitin.



Hình 10.10. Phản ứng điều chế trimethylsilyl chitin

10.3.2.9. Phản ứng photphoryl hóa

Các nhà khoa học đã tiến hành phản ứng photphoryl hóa chitin/ chitosan theo hai phương pháp:

- Photphoryl hóa chitin/ chitosan bằng cách cho chitin/ chitosan

phản ứng với anhydrit photphoric (P_2O_5) trong môi trường axit metasuỳnhic ở nhiệt độ $0-5^{\circ}C$ trong 2-3 giờ.

- Photphoryl hóa chitin bằng cách cho chitin phản ứng với axit photphoric trong môi trường ure- dimetylformamit ở nhiệt độ $150^{\circ}C$ trong 3 giờ.

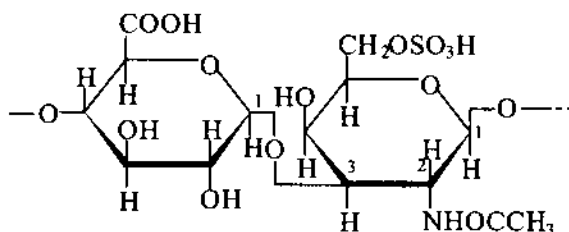
10.4. Chondroitin Sulfat

Chondroitin sulfat là các polysaccarit nhớt được tìm thấy trong các tế bào động vật khác nhau như sụn, xương phát triển, gân, van tim, mạch máu và da. Sụn ở vách ngăn mũi là một trong những nguồn giàu polysaccarit nhất (20-40%), nhưng việc phân lập chondroitin sulfat tự nhiên tinh khiết là một nhiệm vụ không dễ do nó liên quan đến quá trình tách hai polyme cao có sợi - chondroitin sulfat và collagen. Phương pháp tốt nhất như là chiết bằng dung dịch kali clorua đặc; dịch chiết được axit hóa nhẹ bằng đệm axetat, tạp chất được loại bỏ nhờ hấp phụ trên kaolin và dịch lọc chứa polysaccarit được thẩm tách, dung dịch trong đã thẩm tách lại được đệm bằng hỗn hợp axit axetic và axetat, sau đó được xử lý bằng kaolin, dịch lọc được bay hơi trong chân không và chondroitin sulfat màu trắng được kết tủa nhờ rót dung dịch đặc vào ancol. Canxi chondroitin sulfat dạng tinh thể cũng được phân lập. Do chondroitin sulfat có mật độ điện tích cao hơn và tính linh động cao hơn so với các tạp chất protein, phương pháp điện di cũng có thể được sử dụng để tinh chế. Chondroitin sulfat đường như đồng thể trong các thí nghiệm điện di.

Thủy phân hoàn toàn chondroitin sulfat thu được D-glucuronic axit, axit sulfuric, axit axetic và 2-deoxy-2-amino-D-galactose (chondrosamin). Đây là thành phần của sụn trong suốt thông thường trong khi chondroitin sulfat B lại chứa L-iduronic axit thay vì axit glucuronic. Có thể thấy rằng axit axetic thu được từ nhóm N-acetyl của chondrosamin nhưng vị trí của sulfat cũng không được xác định cụ thể. Hơn nữa, lượng sulfat có thể thay đổi trong các mẫu khác nhau. Cấu trúc của mạch đại phân tử cũng không ổn định hoàn toàn, mạch nhánh hay mạch thẳng cũng được đề xuất. Mạch có thể là thẳng và các đơn vị đường được liên kết bằng các liên kết 1,3-glucosid:

Mạch chủ yếu là mạch thẳng, có nghĩa là nó có thể phân nhánh nhẹ. Một số cấu trúc đa dạng đã được xác định và hầu hết sự khác biệt cơ bản giữa các chondroitin sulfat khác nhau được tổng kết trong bảng 10.7. Công thức trên đặc trưng cho một phần nhỏ mạch đại phân tử ở dạng axit, do các nhóm sulfat là một axit mạnh. Trong các tế bào,

nhóm axit được trung hòa bằng các cation vô cơ hay các nhóm amino bazơ của protein, đặc biệt là collagen. Tuy nhiên khả năng chiết sulfat bằng kali clorua, chứng tỏ rằng các liên kết với protein không mạnh.



Hình 10.11. Cấu trúc mạch chondroitin sulfat

Bảng 10.7. So sánh các tính chất của Chondroitin sulfat A, B và C

Đặc tính	A	B	C
Góc quay cực $[\alpha]_D$	- 28° đến -32°	-55° đến - 63°	-16° tới -22°
Nồng độ etanol kết tủa muối Ca	30-40%	18-25%	40-50%
Thủy phân bởi enzym	+	-	+
Hexosamin	Chondrosamin	Chondrosamin	Chondrosamin
Axit uronic	D-glucuronic	L-iduronic	D-glucuronic
Khử đường bằng thủy phân với H ₂ SO ₄ trong 1 giờ ở 100°C	15	32	22
Một đơn vị trong mạch	N-axetyl-chondrosin 6 sulfat		N-axetyl-chondrosin 6 sulfat

Trong khi các sulfat A và C khác nhau tương đối ít thì các sulfat B rất khác về cấu trúc. Polysaccarit này được tìm thấy chủ yếu trong da, cũng thấy trong động mạch chủ ở bụng, trong gân, van tim và một lượng nhỏ trong các tế bào khác. Da non của lợn chỉ chứa một lượng nhỏ chondroitin sulfat B nhưng lượng tăng dần trong giai đoạn phát triển và da lợn trưởng thành chứa khoảng 64% chondroitin sulfat B trên cơ sở tổng số các hợp chất polysaccarit. Chondroitin sulfat B khác với các sulfat khác ở hoạt tính chống đông máu nhờ đó rất giống heparin B được phân lập từ phổi bò. Tuy nhiên, được quan tâm nhất là sự có mặt của polysaccarit này trong mạch máu và van tim.

Tính tương đồng cấu trúc giữa axit ascorbic và một trong những đơn vị cấu thành- axit L-iduronic- là đáng chú ý. Nếu tính đồng nhất

của axit uronic được chứng minh, có thể thấy rằng axit ascorbic là tiền chất của axit uronic này. Một trong những tính chất đã biết của axit ascorbic là yếu tố cần thiết để duy trì và sửa chữa tế bào liên kết. Axit ascorbic trong phản ứng này không phải là vitamin mà là một chất dinh dưỡng thiết yếu. Phát hiện này nhờ đó đem lại cơ sở thú vị để giải thích những ảnh hưởng có lợi đã biết của axit ascorbic trong việc xử lý sự hỗn loạn tế bào liên kết và nó chứng tỏ tầm quan trọng của vitamin này đối với hệ tuần hoàn.

Bản chất đa điện ly của chondroitin sulfuric axit và muối của nó cũng được minh họa. Hơn nữa, các thí nghiệm này cũng chứng tỏ rằng các đại phân tử là mạch thẳng. Độ nhớt đặc trưng của chondroitin sulfuric axit tinh khiết khi không có mặt chất điện ly giảm mạnh (6-18 và cao hơn) và nó tăng khi tăng độ loãng. Tuy nhiên, khi có mặt natri clorua và photphat 0,02-0,2M, độ nhớt riêng chỉ giảm khoảng 0,5-1,0 và nó không thay đổi nhiều theo nồng độ của chất đa điện ly.

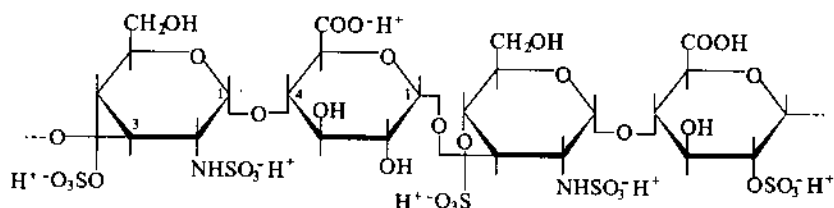
Trọng lượng phân tử của chondroitin sulfuric axit và muối của nó rất khác nhau phụ thuộc vào phương pháp tổng hợp và nghiên cứu. Các nghiên cứu tán xạ ánh sáng gần đây đối với mẫu polysaccarit nhớt xác định cho thấy trọng lượng phân tử phụ thuộc nhiều vào sự có mặt hay không có mặt của protein gây nhiễm bẩn. Khi mẫu được giải phóng cẩn thận khỏi protein nhờ xử lý rất êm dịu với các enzym phân giải protein, trọng lượng phân tử của chondroitin sulfat tinh khiết khoảng 50000. Điều này thu được đối với mẫu natri chondroitin sulfat được phân lập từ sụn trong của bò. Tuy nhiên, nếu protein kèm theo không được loại bỏ sẽ thu được trọng lượng phân tử rất thấp 4.000. Hơn nữa, nghiên cứu tán xạ ánh sáng đối với mẫu đó dẫn tới kết luận rằng các hạt trong dung dịch có dạng hình que và chiều dài của các que này là $3700\text{\AA}$. Một nửa protein có thể coi như lõi mỏng của hạt hình que và các đơn vị natri chondroitin sulfat, mỗi hạt có trọng lượng phân tử 50.000, được treo trên các lõi trung tâm này. Mỗi đơn vị chondroitin là mạch thẳng và duy trì độ mềm dẻo của nó cho phép tăng giới hạn mạch bên trung bình khi giảm nồng độ muối. Tập hợp của các đơn vị cơ bản này có thể được tạo thành bởi các đầu với đầu mạch thẳng hay tập hợp liên kết hydro bên cạnh liên quan đến một số protein bổ sung; trọng lượng phân tử hay trọng lượng hạt tương đối của các tập hợp này nằm trong khoảng 50 triệu.

Keratosulfat của giác mạc dường như được tạo thành từ N-axetyl-glucosamin, galactozo và sulfat và có thể được phân loại theo nhóm chondroitin sulfat do nó không chứa axit uronic.

10.5. Heparin

Heparin được tìm thấy trong gan và là một trong những vật liệu đầu tốt nhất mặc dù nó chỉ chứa khoảng 100 miligam polysaccarit này trên một kilogam mô tế bào. Phổi, lá lách và cơ là các cơ quan khác chứa một lượng nhỏ polysaccarit này trong khi hàm lượng heparin trong máu thấp hơn nhiều. Heparin là chất chống đông máu hiệu quả nhờ đó có tầm quan trọng đặc biệt trong việc ngăn chặn sự tạo cục. Nó được tạo thành trong các tế bào lớn, thường nằm trong các mô liên kết gần mao mạch và trong thành mạch máu.

Heparin được chiết từ mô tế bào bằng dung dịch amoni sulfat kiềm và heparin chứa protein được kết tủa bằng axit. Kết tủa được xử lý bằng ancol, hòa tan trong kiềm rất loãng và protein được loại bỏ nhờ tiêu hóa với trypsin. Sau khi loại bỏ tất cả các tạp chất vi phân tử, heparin được kết tủa bằng axeton hay ancol và kết tủa tiếp tục được tinh chế. Giai đoạn cuối cùng của quá trình tinh chế liên quan đến việc kết tủa bằng axit axetic băng, hòa tan lại nước và kết tinh trong sự có mặt bari axetat và axit axetic. Dẫn xuất vi kết tinh này đặc trưng cho dạng heparin tinh khiết nhất và nó được sử dụng để nghiên cứu cấu trúc. Heparinat kết tinh này tỏ ra đồng thể cả khi điện di và phân bố dòng đối trong khi các heparin thương mại phi tinh thể không đồng thể. Trọng lượng phân tử của heparin tinh khiết là khoảng 20000, có nghĩa là thấp hơn nhiều so với trọng lượng phân tử của các polysaccarit được đề cập trước đây. Góc quay riêng của các heparinat tinh khiết trong khoảng $+36^\circ$ và $+56^\circ$ (ánh sáng natri).



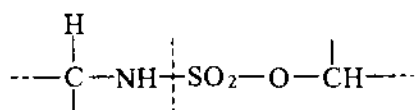
Hình 10.12. Hình chiếu của mạch heparin

Các sản phẩm thủy phân của heparin bao gồm axit D-glucuronic, D-glucosamin và axit sulfuric. Một trong những chức năng axit của axit sulfuric là bị este hóa bằng một số nhóm hydroxyl hay liên kết với các nhóm amino của gốc glucosamin. Do chỉ có một trong các chức axit bị trung hòa trong liên kết này và do hầu hết các đơn vị pyranoid chứa hai nhóm sulfat mang ion, polysaccarit có mật độ điện tích rất cao. Đây dường như là một trong các yếu tố đóng góp cho hợp chất này khả năng chống đông cục cho dù có thể chứng minh rằng đây

không phải là yêu cầu duy nhất. Các yếu tố cấu trúc và cấu hình của đại phân tử cũng quan trọng đối với chức năng này do các polysaccarit bán tổng hợp sulfat hóa cao có mật độ điện tích giống nhau và trọng lượng phân tử chỉ có hoạt tính chống đông cục yếu. Hơn nữa, heparin có thể bị bất hoạt mà không mất mật độ điện tích của nó.

Hình chiếu của mạch heparin có thể biểu diễn theo hình 10.12.

Muối bari chứa một nguyên tử bari đối với một cặp nhóm sulfat monobazơ, trong khi các nhóm cacboxyl tự do. Trong máu và mô tế bào, natri, kali, canxi và các ion khác thay thế ion hydro của axit và chất đa điện ly axit cũng tương tác với protein. Tuy nhiên, công thức trên chỉ là một đề xuất do nó không được chứng minh rõ ràng và không giải thích tất cả các dữ liệu thực. Rất ít thông tin được biết về cấu hình của các mạch. Do heparin có thể bị bất hoạt, có nghĩa là mất khả năng chống đông cục, mà không làm thay đổi đáng kể thành phần và trọng lượng phân tử nên có thể giả thiết rằng dạng hoạt động chứa một vài cầu sulfat nội phân tử theo kiểu sau:



Hình 10.13. Heparin dạng có chứa cầu sulfat nội phân tử

Bất hoạt bằng axit axetic có thể là do đứt gãy thủy phân các cầu này. Điều thú vị là hằng số sa lắng tăng (từ 2,0 đến 2,7) và hệ số ma sát giảm (từ 2,5 còn 1,8) khi bất hoạt và do trọng lượng phân tử không thay đổi, quá trình bất hoạt có thể được giải thích là do thay đổi hình dạng phân tử. Tuy nhiên, không rõ là kiểu thay đổi nào có thể diễn ra. Quá trình bất hoạt thường đi kèm với sự chuyển hóa sang cấu hình chặt hơn so với cấu hình ở trạng thái tự nhiên nhưng cơ chế thay đổi này vẫn hoàn toàn không rõ ràng. Sự đứt gãy các cầu nội phân tử trong các đại phân tử mạch thẳng thường dẫn tới tính bất đối xứng cao hơn, có nghĩa là hệ số ma sát cao hơn và hằng số sa lắng thấp hơn trái ngược với những gì quan sát được trong trường hợp này. Cũng nên lưu ý rằng có sự luân phiên các liên kết α -1,3 và α -1,4 glucosit trong mạch heparin và các mạch đó có xu hướng chiếm cấu hình xoắn ốc. Các cầu sulfat nội phân tử có thể làm bền cấu hình xoắn ốc bất đối xứng cao này nhờ đó đảm bảo tính bất đối xứng cao hơn ở trạng thái bất hoạt cuộn ngẫu nhiên hay biến chất. Tuy nhiên, mật độ điện tích cục cao và tính không mềm dẻo của mạch polysaccarit khiến cho giải thích này bị nghi ngờ.

Một số polysaccarit nhớt tự nhiên khác cung cấp khả năng chống đông cục mặc dù với mức độ thấp hơn heparin. Quan trọng nhất trong các polysaccarit này là chondroitin sulfat B. Chất này được phân lập từ động mạch chủ của bò bằng điện di vùng và sắc ký cột, và có thể thấy rằng nó giống với β -heparin. Do đó ức chế sự tạo cục rõ ràng được qui định bởi một số hợp chất có mặt trong máu và thành mạch máu.

10.6. Các polysaccarit nhóm máu

Khái niệm hợp chất nhóm máu chỉ bất kỳ hợp chất nào ở trên hay trong bề mặt của hồng cầu có mặt trong một số cá thể của loài và không có trong các loài khác. Các hợp chất này là kháng nguyên, có nghĩa là chúng có thể hình thành các kháng thể khi hồng cầu chứa hợp chất nhóm máu đặc biệt được bơm vào cá thể của cùng một loài thiếu hợp chất nhóm máu đặc biệt này.

Do các hợp chất đại phân tử này có trong máu và mô tế bào với nồng độ thấp và do chúng kết hợp với các phân tử lớn nhỏ khác nên việc phân lập là một nhiệm vụ khó khăn. Khó khăn này càng tăng do thành phần và cấu trúc của các đại phân tử này rất phức tạp. Không rõ là liệu mẫu tốt nhất của các hợp chất này đã hết các vật liệu lạ hay chưa và chúng có chắc chắn là đa phân tử hay không. Điều ngạc nhiên là nguồn phong phú nhất được gọi là hợp chất A lại không phải là hồng cầu mà là dịch nang buồng trứng. Một nguồn khác của các hợp chất nhóm máu là dịch dạ dày. Một trong những phương pháp tốt nhất để phân lập bao gồm việc chiết vật liệu đầu làm khô lạnh bằng phenol 90%, kết tủa bằng etanol và tiếp tục kết tủa lại phân đoạn từ formamit hay glycol bằng etanol. Mẫu tinh chế là các polysaccarit nhớt phức tạp chứa khoảng 10% amino axit. Các polysaccarit bao gồm N-axetylhexosamin, D-galactozo và L-fucozo. N-axetylglactosamin có thể ở dạng N-axetylglucosamin hay N-axetylglactosamin. Hàm lượng hexosamin trong các mẫu khác nhau, thay đổi từ 20 đến 37%, hàm lượng axetyl trong khoảng 6-11%, glucosamin 8-22%, galactosamin 4-13% và metylpentozo (fucozo) 2-20%. Amino axit là các cấu tử không thể thiếu của các đại phân tử, ví dụ như một mẫu được phân lập từ chất nhầy dạ dày lợn, và cho hoạt tính cả nhóm A và nhóm O, chứa 3,3% prolin, 1,9% serin, 1,6% glyxin, 1,3% axit glutamic, 1,0% lysin và những lượng nhỏ của một số amino axit khác. Hầu hết các mẫu đều quay trái mặc dù hoạt tính quang học dương thấp cũng đã được công bố. Sự khác biệt hóa học giữa các hợp chất của các nhóm máu khác nhau (A, B, O...) rất nhỏ và dữ liệu có độ lặp lại rất thấp. Một số dữ liệu lý hóa được giới thiệu trong bảng 10.8.

Bảng 10.8. Dữ liệu hóa lý của chất tác dụng nhóm máu

	Chất tác dụng từ nhụy dạng tinh thể lỏng					Các chất từ hogmucin
	A	B	B'	O (H)	Le	A + O (H)
Hằng số đóng cận $s_{20} \cdot 10^3$ ở: $c = 0,5\%$	6,7	11,9	8,3	6,6	6,7	
$c = 1,0\%$	5,4	7,2	6,2	5,2	5,4	
Hằng số khuếch tán $D_{20} \cdot 10^7$	1,7	0,56	1,2	1,2	1,3	1,1
Đặc trưng thể tích $V = \text{ml/g}$	0,63	0,60	0,60	0,64	0,64	0,66
$\overline{M}_w$ từ s và D	$26 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^6$	$4,6 \cdot 10^5$	$3,2 \cdot 10^5$	$2,7 \cdot 10^5$	
$\overline{M}_w$ từ sự phân tán						$9 \cdot 10^7$ - $1,1 \cdot 10^8$
$\overline{M}_w$ từ sự khuếch tán và độ nhớt						10^8
$\overline{M}_n$ từ áp suất thẩm thấu						
Tỷ lệ ma sát f/f_0	3,2	5,7	3,9	4,2	4,8	$2 \cdot 10^5 (\pm 3 \cdot 10^4)$

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Butler B.L., Vergano P.J., Testin F.R., J.M. Bunn and Wiles J.L., 1996, Mechanical and barrier properties of edible chitosan films as affected by composition and storage, *J. Food Sci.*, **61** (5), 953-955.
2. Chen M.C., Yeh G.H. and Chiang B.H., 1996, Antimicrobial and physiochemical properties of methylcellulose and chitosan films containing a preservative, *J. Food Proc. Preserv.*, **20** (5), 379-390.
3. Chen S. and Nussinovitch A., 2000a, The role of xanthan gum in traditional coating of easy peelers, *Food Hydrocolloids*, **14**, 319-326.
4. Cohen B., Tomko D. and Guedry F., 1989, *Heparin and Related Polysaccharides: Structure and Activities*, ISBN, Vol. 556.
5. David A.L., 1992, *Heparin and Related Polysaccharides: Proceedings of and International Symposium Held in Uppsala*, Hardback Publisher: Kluwer Academic Publishers Group.
6. Edward C.H., 1997, *Heparin-Binding Proteins*, Hardback Publisher, Elsevier Science & Technology.
7. El Ghaouth A., Arul A.J., Ponnampalan R. and Boulet M., 1991, Chitosan coating effect on storability and quality of fress strawberries, *J. Food Sci.*, **56**, 1618.
8. Goosen M.F.A., 2004, *Applications of Chitin and Chitosan*, Culinary and Hospitality Industry Publications Services.
9. Hoagland P.D. and Parris N., 1996., Chitosan/ pectin laminated films, *J. Agric. Food Chem.*, **44** (7), 1915-1919.
10. Hoagland P.D., 1996, *Films from pectin, chitosan and starch, Macromolecular Interactions in Food Technology*, American Chemical Society, Washington DC, 145-154.
11. Jolles P. and Muzzarelli R.A.A., 2004, *Chitin and Chitinases*, Culinary and Hospitality Industry Publications Services.
12. Kittur F.S., Kumar K.R. and Tharanathan R.N., 1998, Functional packaging properties of chitosan, films, *Food Res.*

- Technol.*, **206** (1), 44-47.
13. Lane D.A. and Bjork A.D., 2003, Hardcover, Kluwer Academic Publishers.
 14. Lane D.A., Bjork I. and Lindahl U., 1992, *Heparin and Related Polysaccharides, Advances in xperimental Medicine and Biology Ser., Vol. 313*, Hard Cover, Plenum Press, New York.
 15. Michaels L.A., Gurian M., Hegyi T. and Drachtman R.A., 2004, *Low molecular weight heparin in the treatment of venous and arterial thromboses in the premature infant.: An article from: Pediatrics [HTML]*, American Academy of Pediatrics.
 16. Vojdani F. and Torres J.A., 1990, Potassium sorbate permeability of polysaccharide films: chitosan, methylcellulose and hydroxypropyl methylcellulose, *J. Food Proc. Eng.*, **12** (1), 33-48.

Chịu trách nhiệm xuất bản: TS. Mai Hà
Tổng biên tập: GS.TSKH Nguyễn Khoa Sơn
Tác giả: Nguyễn Văn Khôi

Biên tập kỹ thuật: Phạm Thi Hiếu
Trình bày bìa: Nguyễn Bích Nga

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC TỰ NHIÊN VÀ CÔNG NGHỆ
18, HOÀNG QUỐC VIỆT, CẦU GIẤY, HÀ NỘI

In 1000 cuốn khổ 16 × 24 tại: Nhà in Khoa học và Công nghệ. GPXB số: 124-2007/CXB/008-01/KHTNVN, do Cục Xuất bản Bộ văn hóa Thông tin cấp ngày 9 tháng 2 năm 2007. In xong và lưu chiếu tháng 4 năm 2007.

Giá: 55.000đ