



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11) CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ



1-0029441

(51)^{2019.01} C08G 63/00; C08G 63/82; C08G 67/02; (13) B
C08G 63/16

(21) 1-2020-00825

(22) 14/02/2020

(45) 25/09/2021 402

(43) 25/06/2020 387ASC

(73) CÔNG TY CỔ PHẦN TẬP ĐOÀN AN PHÁT HOLDINGS (VN)

Lô CN11+CN12, cụm CN An Đồng, Thị trấn Nam Sách, Huyện Nam Sách, Tỉnh Hải Dương

(72) Phạm Ánh Dương (VN); LIM, Heon-Young (KR); CHOI, Seung-Lyul (KR); CHO, Yoon (KR).

(74) Công ty TNHH Sáng chế ACTIP (ACTIP PATENT LIMITED)

(54) CHẾ PHẨM NHỰA PHÂN HỦY SINH HỌC VÀ PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ CHẾ PHẨM NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm nhựa phân hủy sinh học và phương pháp điều chế chế phẩm này, cụ thể hơn là bằng cách trộn thành phần hỗn hợp axit chứa axit dicarboxylic thơm và axit dicarboxylic béo và diol béo với sự có mặt của hợp chất đa chức rồi tiến hành lần lượt các phản ứng este hóa, phản ứng transeste và phản ứng trùng ngưng để có thể cải thiện tốc độ phản ứng, đem lại hiệu quả kinh tế và năng suất vượt trội, giúp tăng độ bền kéo, độ giãn dài và khả năng gia công. Hơn nữa, phương pháp điều chế và chế phẩm nhựa phân hủy sinh học thân thiện với môi trường khi chôn lấp và phân hủy sinh học trong môi trường tự nhiên.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế này đề cập tới phương pháp điều chế và chế phẩm nhựa polyeste béo phân hủy sinh học thu được từ phản ứng bằng cách trộn diol béo và thành phần axit chứa hỗn hợp axit dicarboxylic thơm và axit dicarboxylic béo với sự có mặt của hợp chất đa chức rồi lần lượt cho tiến hành các phản ứng este hóa, phản ứng transeste và phản ứng trùng ngưng.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề ô nhiễm môi trường đang là vấn đề nghiêm trọng trên toàn thế giới, có rất nhiều loại nhựa đang được sử dụng trong lĩnh vực công nghiệp hiện nay rất khó phân hủy theo cách tự nhiên nên thường được xử lý bằng cách chôn lấp và đốt sau khi sử dụng. Tình trạng này làm xuất hiện vấn đề thiếu bãi rác và gây ô nhiễm môi trường do chất độc hại thải ra khi đốt rác. Để giải quyết những vấn đề này, các nghiên cứu về nhựa phân hủy sinh học đang được tích cực tiến hành.

Cho đến nay, có rất nhiều loại nhựa phân hủy sinh học được biết đến nhưng mỗi loại có tính chất phân hủy sinh học, trọng lượng phân tử và các tính chất vật lý khác nhau, do đó việc ứng dụng các loại nhựa phân hủy sinh học bị hạn chế khi áp dụng cho sản phẩm hoặc bị hạn chế do tính chất sản phẩm và tính tạo hình kém.

Mặt khác, nhựa copolyeste béo/thơm còn được biết đến là nhựa có khả năng phân hủy sinh học chứa axit dicarboxylic thơm và axit dicarboxylic béo. Tuy nhiên, nhựa copolyeste béo/thơm có nhược điểm là khó có thể đúc thành sản phẩm nhựa thông thường do tính chất kết dính phụ thuộc vào thành phần cấu tạo.

Để giải quyết vấn đề này, đơn patent Hàn Quốc số 1993-0701622 đã bộc lộ phương pháp điều chế nhựa copolyeste béo/thơm bằng cách pha duy nhất thành phần diol béo. Tuy nhiên, nhựa copolyeste được điều chế theo phương pháp trên có nhược điểm là tính chất cơ học và khả năng gia công kém hơn so với các loại nhựa polyetylen và polypropylen thông thường.

Ngoài ra, đơn patent Hàn Quốc số 1997-2703252 đã bộc lộ phương pháp chế tạo nhựa copolyeste béo/thơm bằng cách trộn hợp chất sulfonat và hợp chất gồm 3 nhóm chức este trở lên. Mặc dù phương pháp trên làm rút ngắn thời gian phản ứng, khối

lượng phân tử trung bình của nhựa copolyeste béo/thơm tăng lên nhưng do sự phân bố khối lượng phân tử khá rộng nên dẫn tới sự xuất hiện của một lượng lớn copolyeste có khối lượng phân tử thấp. Sự xuất hiện của copolyeste phân tử thấp dễ gây ra một vài vấn đề như phân hủy nhiệt trong quá trình gia công nên dễ bị ảnh hưởng bởi độ ẩm trong không khí dẫn tới làm giảm độ bền của sản phẩm được sản xuất.

Mặt khác, đơn patent Hàn Quốc không qua xét nghiệm số 1997-7007208 bộc lộ phương pháp chế tạo nhựa copolyeste béo/thơm bằng cách sử dụng hợp chất dihydroxy có chứa nhóm chức este. Tuy nhiên, phương pháp này có nhược điểm không những khó thu được nhựa copolyeste béo/thơm khối lượng phân tử cao do chuỗi dài của phản ứng este hóa polyol và phản ứng trùng ngưng, mà còn gặp những bất lợi về mặt chi phí sản xuất do thời gian phản ứng quá dài.

Do đó, sự phát triển nghiên cứu chế phẩm nhựa mới vừa có khả năng phân hủy sinh học cao, cải thiện được tính chất cơ học và khả năng tạo hình thấp của loại nhựa thông thường đang là vấn đề cấp thiết hiện nay.

Tài liệu kỹ thuật liên quan

Tài liệu patent

Tài liệu patent 1: đơn patent Hàn Quốc số 1993-0701622

Tài liệu patent 2; đơn patent Hàn Quốc số 1997-2703252

Tài liệu patent 3: đơn patent Hàn Quốc số 1997-7007208.

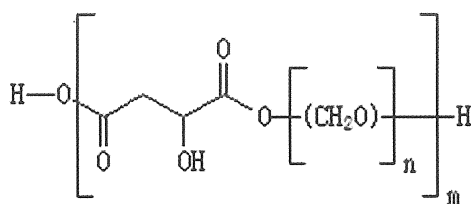
Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất chế phẩm nhựa phân hủy sinh học có tính chất cơ học và khả năng tạo hình được cải thiện, đồng thời có khả năng phân hủy sinh học vượt trội nhằm giải quyết các vấn đề nêu trên.

Mục đích khác của sáng chế là đề xuất phương pháp điều chế chế phẩm nhựa phân hủy sinh học có tốc độ phản ứng được cải thiện đồng thời giảm nguy cơ gel hóa.

Chế phẩm nhựa phân hủy sinh học được điều chế bằng cách tiến hành lần lượt các phản ứng este hóa, phản ứng transeste và phản ứng trùng ngưng diol béo và thành phần hỗn hợp axit chứa axit dicarboxylic thơm và axit dicarboxylic béo với sự có mặt của hợp chất đa chức được biểu thị bằng công thức hóa học 1 bên dưới:

công thức 1

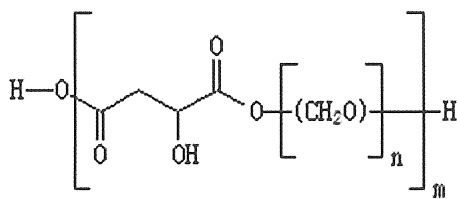


trong công thức (1), n là số nguyên từ 1 đến 10, m là số nguyên từ 1 đến 30.

Phương pháp điều chế chế phẩm nhựa phân hủy sinh học gồm các bước:

(a) điều chế hợp chất đa chức được biểu thị bằng công thức hóa học 1 bằng cách tạo phản ứng este hóa axit DL-malic và etylen glycol hoặc polyetylen glycol có khối lượng phân tử trung bình (M_w) từ 150-500 g/mol;

công thức 1



trong công thức (1), n là số nguyên từ 1 đến 10, m là số nguyên từ 1 đến 30

(b) điều chế sản phẩm phản ứng bằng cách tiến hành lần lượt các phản ứng este hóa và phản ứng transeste thành phần hỗn hợp axit bao gồm axit dicarboxylic thơm và axit dicarboxylic béo và diol béo với sự có mặt của hợp chất đa chức được điều chế ở bước (a); và

(c) điều chế chế phẩm nhựa polyeste béo bằng cách tạo phản ứng trùng ngưng sản phẩm phản ứng được điều chế ở bước (b).

Mục đích của sáng chế không bị giới hạn bởi các mục đích nêu trên. Mục đích của sáng chế sẽ trở nên rõ ràng hơn thông qua phần mô tả chi tiết dưới đây và kết hợp với các phương án được mô tả trong phạm vi yêu cầu bảo hộ.

Mô tả chi tiết sáng chế

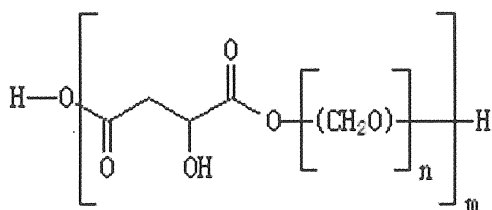
Chế phẩm nhựa polyeste béo phân hủy sinh học theo sáng chế có thể được điều chế nhựa polyeste béo có khối lượng phân tử cao, tốc độ phản ứng được cải thiện, năng suất và tính kinh tế vượt trội bằng trộn hợp chất đa chức vào diol béo và thành

phân hỗn hợp axit bao gồm axit đicarboxylic béo và axit đicarboxylic thơm rồi lần lượt tiến hành các phản ứng este hóa, phản ứng transeste và phản ứng trùng ngưng.

Ngoài ra, chế phẩm nhựa phân hủy sinh học có ưu điểm thân thiện với môi trường khi được chôn lấp và phân hủy sinh học trong môi trường tự nhiên, đồng thời khả năng gia công, độ giãn dài và độ bền kéo được cải thiện so với copolyeste béo/thơm thông thường do được pha trộn lượng thích hợp hợp chất đa chức chuỗi dài vào diol béo và thành phần hỗn hợp axit bao gồm axit đicarboxylic béo và axit đicarboxylic thơm.

Cụ thể là, chế phẩm nhựa phân hủy sinh học của sáng chế khác biệt ở chỗ thu được bằng cách tiến hành lần lượt các phản ứng este hóa, phản ứng transeste và phản ứng trùng ngưng diol béo và thành phần hỗn hợp axit bao gồm axit đicarboxylic béo và axit đicarboxylic thơm với sự có mặt của hợp chất đa chức được biểu thị bằng công thức hóa học 1 bên dưới.

Công thức 1



Trong công thức (1), n là số nguyên từ 1 đến 10, m là số nguyên từ 1 đến 30

Các hợp chất đa chức có thể là chất xúc tác được cho vào phản ứng este hóa khi điều chế chế phẩm nhựa phân hủy sinh học. Hợp chất đa chức đóng vai trò là chất xúc tác trong quá trình phản ứng este hóa của nhựa phân hủy sinh học để có thể dễ dàng thu được chế phẩm nhựa phân hủy sinh học có khối lượng phân tử trung bình số và khối lượng phân tử trung bình khối cao hơn so với nhựa copolyeste béo/thơm thông thường.

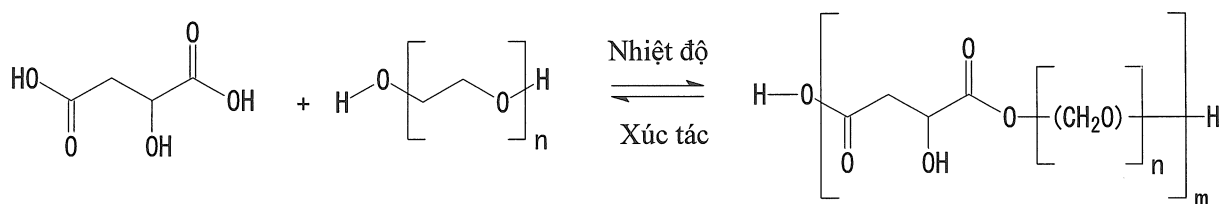
Ngoài ra, hợp chất đa chức được cải thiện tốc độ phản ứng nên có hiệu quả về kinh tế, mang lại năng suất sản xuất cao hơn. Hơn nữa, ưu điểm của hợp chất đa chức là có khả năng phản ứng khác nhau do sự cản trở không gian của các cấu trúc phân tử khác nhau và các nhóm chức ở các vị trí khác nhau, do đó rất dễ xử lý và kiểm soát phản ứng. Nói cách khác, bằng cách sử dụng hợp chất đa chức là chất xúc tác có thể

cải thiện tốc độ phản ứng và giải quyết các vấn đề phát sinh như dễ bị gel hóa, khó kiểm soát phản ứng của hợp chất đa chức như axit xitric và glyxerol được sử dụng làm chất xúc tác phản ứng thông thường. Ngoài ra, bằng cách hình thành chuỗi phụ trong chuỗi chính, cấu trúc phân tử của nhựa polyeste béo không những giúp cải thiện độ bền kéo mà còn mở rộng sự phân bố khối lượng phân tử làm cho nhựa polyeste béo có thể đạt được khả năng gia công vượt trội.

Hợp chất đa chức có thể thu được từ phản ứng este hóa bằng cách trộn axit DL-Malic (DL-Malic acid) và etylen glycol hoặc polyetyl glycol có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) 150-500 g/mol với tỷ lệ mol 1:1-1:1,5, tốt hơn là 1:1,1-1:1,4, tốt hơn nữa là 1:1,15-1:1,3, và tốt nhất là 1:1,2. Tại thời điểm này, nếu vượt ra khỏi phạm vi tỷ lệ mol của axit DL-malic và etylen glycol và polyetylen glycol thì có thể không tổng hợp chính xác hợp chất đa chức được biểu thị bằng công thức 1 bên trên.

Hợp chất đa chức được điều chế theo sơ đồ phản ứng 1. Cụ thể, hợp chất đa chức thu được từ phản ứng este hóa bằng việc trộn etylen glycol và axit DL-malic (DL-malic acid).

Sơ đồ phản ứng 1



Trong sơ đồ phản ứng 1, n là số nguyên từ 1 đến 10, m là số nguyên từ 1 đến 30

Hợp chất đa chức có thể trộn từ 0,1-3 g, tốt hơn là 0,8-2,5 g, tốt hơn nữa là 1-2 g, và tối nhất là 1-1,5 g trên mỗi mol thành phần hỗn hợp axit. Trong trường hợp khi lượng hợp chất đa chức nhỏ hơn 0,1 g trên mỗi mol thành phần hỗn hợp axit thì phản ứng este hóa của thành phần axit và diol axit béo không xảy ra hoàn toàn nên có thể làm chậm tốc độ phản ứng. Ngược lại, nếu vượt quá 3 g thì tốc độ phản ứng có thể nhanh hơn nhưng không xảy ra phản ứng este hóa kéo dài chuỗi mạch.

Các ví dụ cụ thể của axit dicarboxylic thơm có thể có ít nhất một loại được chọn từ nhóm bao gồm axit terephthalic, axit isophthalic, axit 2,6-naphtoic và các chất dẫn xuất este của chúng. Tốt hơn là axit dicarboxylic thơm có thể là axit terephthalic, axit isophthalic và chất dẫn xuất este của chúng, tốt hơn nữa là axit terephthalic hoặc dẫn

xuất este dimethyl terephthalat của nó.

Axit dicarboxylic béo có thể là hợp chất được biểu thị bằng công thức hóa học 2 dưới đây:

Công thức 2



Trong công thức 2, n là số nguyên từ 0 đến 10, R là hydro hay nhóm metyl.

Các ví dụ cụ thể của axit dicarboxylic béo có thể là ít nhất một chất được chọn từ nhóm bao gồm axit 1,4-xyclohexyldic, axit sebaxic, axit azelic, axit suberic, axit pimelic, axit adipic, axit glutaric, axit suxinic, axit malonic, axit oxalic và các dẫn xuất este của chúng. Cụ thể, axit dicarboxylic béo có thể có thể là ít nhất một loại được chọn từ nhóm bao gồm axit adipic, axit suxinic và axit sebaxic.

Thành phần axit là thành phần hỗn hợp của axit dicarboxylic béo và axit dicarboxylic thơm. Thành phần hỗn hợp của axit dicarboxylic béo và axit dicarboxylic thơm có thể được trộn theo tỷ lệ mol 95:5 đến 40:60 giữa dicarboxylic béo và axit dicarboxylic thơm, tốt hơn là tỷ lệ từ 80:20 đến 42:58, tốt hơn nữa là tỷ lệ từ 60:40 đến 45:55, tốt nhất là tỷ lệ từ 48:52 đến 45:55. Trong trường hợp khi hàm lượng dicarboxylic thơm dưới 5 mol không thể cải thiện các tính chất cơ học bao gồm độ giãn dài và độ bền kéo, khi hàm lượng lớn hơn 60 mol có thể làm mất khả năng phân hủy sinh học.

Các diol béo có thể là diol béo mạch thẳng từ C₂ đến C₁₂, các diol béo mạch vòng từ C₅ đến C₁₅ và có thể là các hỗn hợp của chúng. Tốt hơn là, diol béo có thể là ít nhất một loại được chọn từ nhóm bao gồm etylen glycol, 1,2-propandiol, 1,2-butandiol, 1,3-butandiol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol và 1,2-xyclohexandimetanol. Tốt nhất là, có thể sử dụng 1,4-butandiol, etylen glycol và hỗn hợp của chúng để làm diol béo.

Thành phần axit và diol béo có thể được trộn theo tỷ lệ mol 1:1,1-1,5 mol, tốt hơn là 1:1,15-1,4, tốt hơn nữa là 1:1,15-1,3, tốt nhất là 1:1,2-1,25. Tại thời điểm này, nếu tỷ lệ mol của axit dicarboxylic béo và diol béo nhỏ hơn 1:1,1 thì phản ứng este hóa và phản ứng transeste sẽ không xảy ra thuận lợi có thể gây ảnh hưởng xấu tới màu sắc của chế phẩm nhựa thu được. Ngược lại, nếu tỷ lệ mol vượt quá 1:1,5 chi phí sản xuất sẽ tăng về mặt giá thành do áp suất chân không bị giảm trong quá trình phản ứng dẫn

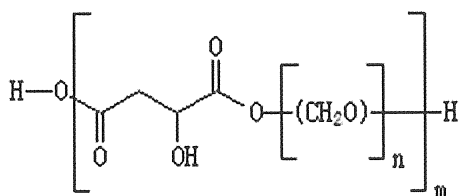
tối giảm hiệu quả kinh tế.

Nhựa polyeste béo phân hủy sinh học có nhiệt độ nóng chảy từ 85-160°C, khối lượng phân tử trung bình số (average molecular weight: Mn) từ 30.000 đến 70.000, khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) từ 60.000 đến 250.000, chỉ số dòng chảy 1-30 g/10 phút ở mức tải trọng 2,16 kg và nhiệt độ 190°C. Tốt hơn là, nhiệt độ nóng chảy từ 95-150°C, khối lượng phân tử trung bình số (Mn) từ 35.000 đến 60.000, khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) từ 110.000 đến 170.000 và chỉ số dòng chảy 2-25 g/10 phút ở mức tải trọng 2,16 kg và nhiệt độ 190°C. Tốt nhất là, nhựa có nhiệt độ nóng chảy từ 120-150°C, khối lượng phân tử trung bình số (Mn) từ 39.000 đến 52.000, khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) từ 112.000 đến 146.000 và chỉ số dòng chảy 3-8 g/10 phút ở mức tải trọng 2,16 kg và nhiệt độ 190°C.

Mặt khác, phương pháp điều chế chế phẩm nhựa phân hủy sinh học theo sáng chế bao gồm các bước:

(a) điều chế hợp chất đa chức biểu thị bằng công thức hóa học 1 bằng cách cho phản ứng este hóa axit DL-malic và etylen glycol với polyetylen glycol có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) 150-500 g/mol.

Công thức 1



Trong công thức 1, n là số nguyên từ 1 đến 10, m là số nguyên từ 1 đến 30

(b) điều chế sản phẩm phản ứng bằng cách tiến hành lần lượt phản ứng este hóa và phản ứng transeste hóa thành phần hỗn hợp axit chứa axit dicarboxylic thơm và axit dicarboxylic béo và diol béo với sự có mặt của hợp chất đa chức ở bước(a), và

(c) điều chế chế phẩm nhựa polyeste béo bằng cách cho phản ứng trùng ngưng sản phẩm phản ứng được điều chế ở bước (b).

Tốt hơn là, phương pháp điều chế chế phẩm nhựa phân hủy sinh học bao gồm các bước (a) điều chế hợp chất đa chức được biểu thị bằng công thức 1 bằng cách cho phản ứng este hóa axit DL-malic và etylen glycol hoặc polyetylen glycol có khối

lượng phân tử trung bình 150-500 g/mol với tỷ lệ mol 1:1-1:1,5 với sự có mặt của chất xúc tác ở nhiệt độ 180-210°C trong 60-260 phút; (b) điều chế sản phẩm phản ứng bằng cách trộn thành phần hỗn hợp axit chứa axit dicarboxylic thơm và axit dicarboxylic béo với diol béo theo tỷ lệ mol 1:1,1-1:1,5 với sự có mặt của hợp chất đa chức ở bước (a) rồi lần lượt cho tiến hành các phản ứng este hóa và phản ứng transeste ở nhiệt độ 185-235°C; và (c) điều chế chế phẩm nhựa polyeste béo bằng cách tiến hành phản ứng trùng ngưng sản phẩm phản ứng được điều chế ở bước (b), dưới điều kiện áp suất chân không 0,1-2 torr (13,33-266,64 Pa) và nhiệt độ 235-250°C trong 150-240 phút.

Phương pháp điều chế chế phẩm nhựa phân hủy sinh học sẽ được mô tả chi tiết theo từng bước dưới đây.

Bước (a)

Bước (a) là bước điều chế hợp chất đa chức được biểu thị bằng công thức 1 bằng cách phản ứng este hóa axit DL-malic và etylen glycol hoặc polyetylen glycol với khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) 150-500 g/mol. Cụ thể là, bước (a) có thể tạo hợp chất đa chức được biểu thị bằng công thức 1 bằng cách phản ứng este hóa axit DL-malic và etylen glycol hoặc polyetylen glycol có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) 150-500 g/mol với tỷ lệ mol 1:1 đến 1:1,5 mol ở nhiệt độ 180-210°C trong 60-260 phút.

Phản ứng este hóa ở bước (a) được tiến hành bằng cách thêm axit DL-malic và etylen glycol hoặc polyetylen glycol có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) 150-500 g/mol vào lò phản ứng được trang bị tháp hồi lưu và sau đó tăng dần nhiệt độ trong khi khuấy để este hóa. Tại thời điểm này nhiệt độ cuối cùng tăng đến 180-210°C và thời gian phản ứng là khoảng 60-260 phút, tốt hơn là từ 90-240 phút ở nhiệt độ 185-205°C, tốt hơn nữa là từ 110-200 phút ở nhiệt độ 190-200°C, tốt nhất là trong khoảng 120-180 phút ở nhiệt độ 200°C. Nếu nhiệt độ cuối cùng tăng thấp hơn 180°C hay thời gian phản ứng dưới 60 phút thì phản ứng este hóa sẽ không được diễn ra thuận lợi. Ngược lại, nếu nhiệt độ cuối cùng tăng cao hơn 210°C và thời gian phản ứng vượt quá 260 phút thì etylen glycol bị đun sôi và bay hơi làm cho tỷ lệ mol của phản ứng mất cân bằng nên sẽ không thể thu được hợp chất đa chức chất lượng cao do sự phân hủy nhiệt của sản phẩm thu được.

Chất xúc tác được sử dụng trong bước (a) có thể sử dụng riêng lẻ hoặc kết hợp,

nhưng sáng chế không giới hạn ở các hợp chất thuộc nhóm bao gồm monobutyl thiếc oxit, titan propoxit và tetrabutyl titanat. Hàm lượng chất xúc tác là 0,01-0,2 g, tốt hơn là 0,01-0,05 g được thêm vào trên mỗi mol axit DL-malic và lượng nước lý thuyết được xả ra hoàn toàn trong khi duy trì nhiệt độ lò phản ứng ở 180-210°C để thu được hợp chất đa chức.

Bước (b)

Bước (b) có thể là bước điều chế sản phẩm phản ứng bằng cách lần lượt tiến hành các phản ứng este hóa, phản ứng transeste thành phần hỗn hợp axit chứa axit đicarboxylic thơm và axit đicarboxylic béo và diol béo cùng với sự có mặt của hợp chất đa chức thu được ở bước (a). Tốt hơn là, bước (b) là bước điều chế sản phẩm phản ứng bằng cách trộn thành phần hỗn hợp axit chứa axit đicarboxylic thơm và axit đicarboxylic béo và diol béo với tỷ lệ mol 1:1,1-1:1,5 với hợp chất đa chức thu được ở bước (a) rồi lần lượt tiến hành các phản ứng este hóa, phản ứng transeste ở nhiệt độ 185-235°C. Tại thời điểm này, nhiệt độ thích hợp là khoảng 185-235°C, tốt hơn là khoảng 190-200°C, tốt nhất là thực hiện ở nhiệt độ 195°C. Nếu nhiệt độ dưới 185°C thì phản ứng transeste và phản ứng este hóa sẽ không thể xảy ra hoàn toàn, ngược lại nếu nhiệt độ cao hơn 235°C thì sản phẩm thu được từ phản ứng có thể bị nhiệt phân.

Ở bước (b) có thể tách riêng thành 2 phản ứng nếu xuất hiện các sản phẩm phụ khác nhau ở phản ứng este hóa và phản ứng transeste giữa thành phần hỗn hợp axit đicarboxylic thơm và đicarboxylic béo với diol béo. Ví dụ, khi axit succinic được sử dụng làm axit đicarboxylic béo và dimethyl terephthalat được sử dụng làm axit đicarboxylic thơm thì axit succinic phản ứng với glycol, nước sẽ được giải phóng dưới dạng là sản phẩm phụ của phản ứng và dimethyl terephthalat phản ứng với glycol sinh ra metanol dưới dạng sản phẩm phụ của phản ứng. Trong trường hợp này, khi hai phản ứng cùng xảy ra sẽ xảy ra hiện tượng tháp phản ứng bị tắc nghẽn do sự cạnh tranh của hai phản ứng nên không thể thu được kết quả.

Do đó, ở bước (b) khi sử dụng chế phẩm hỗn hợp axit đicarboxylic thơm và axit đicarboxylic béo có thể đưa vào phản ứng bằng cách chia mức sử dụng theo tổng lượng sử dụng hoặc có thể cho vào cùng lúc ở 1 bước phản ứng được chọn. Tốt hơn là bước (b) được thực hiện bằng cách chia phản ứng thành hai bước nhỏ. Ví dụ, sau khi thêm axit succinic và diol béo, lượng nước lý thuyết được ngưng tụ và dimethyl

terephthalat được thêm vào với sự có mặt của sản phẩm este hóa của diol béo và axit suxinic để tiến hành phản ứng este hóa và tạo ra metanol, các phản ứng được hoàn thành, hoặc có thể thực hiện theo thứ tự ngược lại để hoàn thành các phản ứng. Tại thời điểm này, diol béo có thể được đưa vào phản ứng với toàn bộ lượng sử dụng cho phản ứng ở bước đầu tiên hoặc có thể chia ra theo đúng tỷ lệ mol rồi cho vào phản ứng ở từng bước.

Bước (b) có thể chứa chất xúc tác được thêm vào ở đầu và cuối quá trình của phản ứng transeste và phản ứng este hóa. Cụ thể là, chất xúc tác có thể sử dụng riêng lẻ hoặc kết hợp, nhưng không bị giới hạn ở các hợp chất thuộc nhóm bao gồm titan isopropoxit, canxi axetat, antimon trioxit, dibutyl thiếc oxit, antimon axetat, tetrabutyl titanat và tetrapropyl titanat.

Chất xúc tác có thể được trộn theo tỷ lệ 0,01-0,5 g, tốt hơn là 0,03-0,2 g, tốt nhất là 0,1 g trên mỗi mol thành phần axit. Trong trường hợp hàm lượng chất xúc tác dưới 0,01 g thì tốc độ phản ứng của phản ứng este hóa và phản ứng transeste bị chậm lại làm cho phản ứng không thể xảy ra hoàn toàn. Ngược lại, nếu hàm lượng chất xúc tác vượt quá 0,5 g thì có thể phát sinh phản ứng phụ và tốc độ phản ứng nghịch tăng, điều này làm giảm tính chất vật lý và làm thay đổi màu sắc của chất phản ứng.

Bước (b) còn có thể bao gồm bổ sung chất ổn định vào đầu hoặc cuối quá trình của phản ứng este hóa và phản ứng transeste. Chất ổn định có thể sử dụng riêng lẻ hoặc kết hợp, nhưng không bị giới hạn ở các hợp chất thuộc nhóm bao gồm trimetyl phosphat, axit phosphoric, và triphenyl phosphat.

Chất ổn định có thể được trộn với hàm lượng từ 0,01-0,5 g, tốt hơn là 0,03-0,2 g, tốt nhất là 0,1 g trên mỗi mol thành phần axit. Trong trường hợp hàm lượng chất ổn định dưới 0,01 g thì tốc độ phản ứng của phản ứng este hóa và phản ứng transeste không thể xảy ra hoàn toàn. Ngược lại, nếu hàm lượng chất xúc tác vượt quá 0,5 g thì tốc độ và quá trình phản ứng bị chậm lại, không thể thu đủ chế phẩm nhựa polyeste béo có khối lượng phân tử cao.

Bước (c)

Bước (c) là bước điều chế chế phẩm nhựa polyeste béo bằng cách cho phản ứng trùng ngưng sản phẩm phản ứng được điều chế ở bước (b). Điều kiện thích hợp có thể điều chế chế phẩm nhựa polyeste béo là cho phản ứng trùng ngưng sản phẩm phản ứng

được điều chế ở bước (b) dưới điều kiện áp suất chân không 0,1-2 torr (13,33-266,64 Pa) và nhiệt độ 235-255°C trong 150-240 phút. Tại thời điểm này, phản ứng trùng ngưng có thể được tiến hành với áp suất chân không dưới 2 torr (266,64 Pa) và nhiệt độ 235-255°C, tốt hơn là 0,1-2 torr (13,33-266,64 Pa) ở nhiệt độ 240-245°C, tốt nhất là 1-1,5 torr (133,3-200 Pa) ở nhiệt độ 245°C. Nếu điều kiện nhiệt độ và áp suất chân không của phản ứng không được thỏa mãn thì phản ứng trùng ngưng có thể không được diễn ra hoàn toàn hoặc sản phẩm thu được có thể bị phân hủy do nhiệt độ cao và quá trình oxy hóa.

Hơn nữa, sáng chế có thể bổ sung thêm chất phụ gia phổ biến trong lĩnh vực kỹ thuật tương ứng tùy theo nhu cầu cải thiện tính năng khi điều chế chế phẩm nhựa polyeste béo phân hủy sinh học hoặc có thể bổ sung vào sau bước (c) khi được trộn bằng máy trộn và máy đùn trục vít đôi.

Cụ thể hơn là, chất phụ gia có thể được sử dụng riêng lẻ hoặc kết hợp được lựa chọn từ các hợp chất thuộc nhóm bao gồm chất chống oxy hóa, chất ổn định UV và chất bôi trơn.

Chất chống oxy hóa tốt nhất được sử dụng là chất chống oxy hóa gốc phenol, cụ thể hơn là có thể sử dụng chuỗi Adeka stab AO, chuỗi Irgafos và hỗn hợp của chúng, có thể được trộn với lượng khoảng 0,1-1,0 phần khối lượng dựa trên 100 phần khối lượng của chế phẩm nhựa polyeste béo phân hủy sinh học.

Chất ổn định UV có thể sử dụng hợp chất gốc HALS thuộc nhóm amin và có thể được trộn với lượng khoảng 0,1-0,8 khối lượng dựa trên 100 phần khối lượng của chế phẩm nhựa polyeste béo phân hủy sinh học.

Chất bôi trơn có thể sử dụng sáp PE gốc amit, có thể trộn với lượng trong khoảng 0,1-1,0 phần khối lượng dựa trên 100 phần khối lượng của chế phẩm nhựa polyeste béo phân hủy sinh học.

Như vậy, chế phẩm nhựa phân hủy sinh học được điều chế theo các bước trên có nhiệt độ nóng chảy 85-160°C, khối lượng phân tử trung bình số (M_n) 30.000-70.000, khối lượng phân tử trung bình khối (M_w) 60.000-250.000, chỉ số dòng chảy 1-30 g/10 phút với tải trọng 2,16 kg ở nhiệt độ 190°C.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Chế phẩm nhựa polyeste béo phân hủy sinh học theo sáng chế thu được bằng cách trộn hợp chất đa chức với diol béo và thành phần hỗn hợp axit chứa axit dicarboxylic thơm và axit dicarboxylic béo rồi tiến hành lần lượt các phản ứng este hóa, phản ứng transeste và phản ứng trùng ngưng có thể tạo ra nhựa phân hủy sinh học có khối lượng phân tử cao, cải thiện tốc độ phản ứng, có năng suất và hiệu quả kinh tế vượt trội.

Ngoài ra, chế phẩm nhựa phân hủy sinh học theo sáng chế được điều chế bằng cách trộn lượng thích hợp hợp chất đa chức chuỗi dài với hỗn hợp diol béo và thành phần hỗn hợp axit chứa axit dicarboxylic thơm và axit dicarboxylic béo có ưu điểm thân thiện với môi trường khi phân hủy sinh học trong môi trường tự nhiên, đồng thời nó còn giúp nâng cao khả năng gia công, độ giãn dài và độ bền kéo của sản phẩm khi so với nhựa copolyeste béo/thơm thông thường.

Hiệu quả của sáng chế không giới hạn ở các hiệu quả được đề cập bên trên. Cần hiểu rằng hiệu quả của sáng chế bao gồm tất cả các hiệu quả được suy ra từ các mô tả sau đây.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các đối tượng, đặc điểm, mục đích khác của sáng chế có thể được hiểu dễ dàng thông qua các phương án ưu tiên dựa trên với các hình vẽ kèm theo. Tuy nhiên, sáng chế có thể được thực hiện bằng các hình thức khác và không bị giới hạn ở các phương án này. Ngược lại, các phương án được đưa ra ở đây nhằm bộc lộ đầy đủ nội dung được mô tả và truyền tải trọn vẹn nguyên lý kỹ thuật của sáng chế cho những người có hiểu biết trung bình trong cùng lĩnh vực.

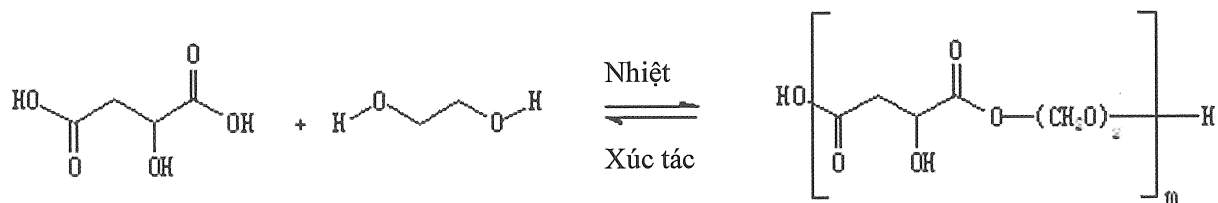
Sáng chế sẽ được mô tả chi tiết thông qua các ví dụ thực hiện sau đây, tuy nhiên sáng chế không bị giới hạn bởi các ví dụ này.

Ví dụ điều chế: điều chế hợp chất đa chức

Bình cầu 1.000 ml được bơm nitơ, cho 268,16 g axit DL-malic, 148,96 g etylen glycol và 0,02 g chất xúc tác monobutyl thiếc oxit, rồi tiến hành phản ứng este hóa ở nhiệt độ 200°C trong 2 giờ. Khi thấy xuất hiện 2 mol nước ngưng tụ theo lý thuyết là sản phẩm phụ của phản ứng thì cho dừng phản ứng và xác nhận đã hoàn thành phản ứng điều chế hợp chất đa chức. Quá trình điều chế hợp chất đa chức được thể hiện ở sơ

đồ phản ứng 2 bên dưới.

Sơ đồ phản ứng 2



Trong sơ đồ phản ứng 2, m là số nguyên từ 1 đến 30

Ví dụ 1

Trong lò phản ứng 100 L đã được bơm nitơ, cho 18,64 kg dimethyl terephthalat, 10,81 kg 1,4-butandiol và 300 g hợp chất đa chức thu được ở ví dụ điều chế, 9,6 g chất xúc tác tetrabutyl titanat, sau đó vừa khuấy vừa tăng dần nhiệt độ lò phản ứng, sau khi cố định nhiệt độ cuối cùng ở 195°C thì metanol được tạo ra. Sau đó, bổ sung thêm 15,2 kg axit adipic và 11,72 kg 1,4-butandiol vào lò phản ứng rồi tăng dần nhiệt độ, sau khi cố định nhiệt độ cuối cùng ở 205°C, lượng nước lý thuyết được ngưng tụ. Tại thời điểm này, bổ sung thêm 10 g dibutyl thiếc oxit, 10 g titan isopropoxit làm chất xúc tác, và 20 g chất ổn định trimetyl phosphat và tiếp tục tăng nhiệt độ rồi tiến hành phản ứng trùng ngưng dưới điều kiện giảm áp 1,5 torr (200 Pa) ở nhiệt độ 245°C trong 205 phút để thu được chế phẩm nhựa phân hủy sinh học.

Ví dụ 2

Trong lò phản ứng 100 L đã được bơm nitơ, cho 21,36 kg dimethyl terephthalat, 22,53 kg 1,4-butandiol, và 310 g hợp chất đa chức thu được ở ví dụ điều chế, 10,4 g chất xúc tác tetrabutyl titanat vào, sau đó vừa khuấy vừa tăng dần nhiệt độ lò phản ứng, sau khi cố định nhiệt độ cuối cùng ở 200°C thì metanol được tạo ra. Sau đó, bổ sung thêm 13,15 kg axit adipic vào lò phản ứng rồi tăng dần nhiệt độ lò phản ứng, sau khi cố định nhiệt độ cuối cùng ở 203°C, lượng nước lý thuyết được ngưng tụ. Tại thời điểm này, bổ sung thêm 8 g dibutyl thiếc oxit, 8 g titan isopropoxit làm chất xúc tác và 15 g chất ổn định trimetyl phosphat, và tiếp tục tăng nhiệt độ rồi tiến hành phản ứng trùng ngưng dưới điều kiện giảm áp 1,5 torr (200 Pa) ở nhiệt độ 245°C trong 198 phút và thu được chế phẩm nhựa phân hủy sinh học.

Ví dụ 3

Trong lò phản ứng 100 L đã được bơm nitơ, cho 17,48 kg dimethyl terephthalat, 22,53 kg 1,4-butandiol, và 300 g hợp chất đa chức thu được ở ví dụ điều chế, 10,4 g chất xúc tác tetrabutyl titanat vào, sau đó vừa khuấy vừa tăng dần nhiệt độ lò phản ứng, sau khi cố định nhiệt độ cuối cùng ở 195°C thì metanol được tạo ra. Sau đó, bổ sung thêm 16,08 kg axit succinic vào lò phản ứng rồi tăng dần nhiệt độ lò phản ứng, sau khi cố định nhiệt độ cuối cùng ở 205°C, lượng nước lý thuyết được ngưng tụ. Tại thời điểm này, bổ sung thêm 7 g dibutyl thiếc oxit, 7 g titan isopropoxit làm chất xúc tác, và 14 g chất ổn định trimetyl phosphat, và tiếp tục tăng nhiệt độ rồi tiến hành phản ứng trùng ngưng dưới điều kiện giảm áp 1,5 torr (200 Pa) ở nhiệt độ 240°C trong 220 phút và thu được chế phẩm nhựa phân hủy sinh học.

Ví dụ 4

Trong lò phản ứng 100 L đã được bơm nitơ, cho 14,95 kg axit isophthalic, 13,0 kg axit succinic (succinic acid), 23,43kg 1,4-butandiol, và 350 g hợp chất đa chức thu được ở ví dụ điều chế, sau đó vừa khuấy vừa tăng dần nhiệt độ lò phản ứng, sau khi cố định nhiệt độ cuối cùng ở 235°C thì nước được ngưng tụ. Tại thời điểm này, bổ sung thêm vào 10 g dibutyl thiếc oxit, 10 g titan isopropoxit làm chất xúc tác, và 20 g chất ổn định trimetyl phosphat, sau khi nước lý thuyết được tạo ra, tiếp tục tăng nhiệt độ rồi tiến hành phản ứng trùng ngưng dưới điều kiện giảm áp 1,5 torr (200 Pa) ở nhiệt độ 250°C trong 212 phút và thu được chế phẩm nhựa phân hủy sinh học. Lúc này, bổ sung thêm vào 20 g chất xúc tác tetrabutyl titanat và 20 g chất ổn định trimetyl phosphat.

Ví dụ 5

Trong lò phản ứng 100 L đã được bơm nitơ, cho 15,95 kg axit isophthalic, 12,28 kg axit succinic (succinic acid), 23,43 kg 1,4-butandiol, và 350 g hợp chất đa chức thu được ở ví dụ điều chế, sau đó vừa khuấy vừa tăng dần nhiệt độ lò phản ứng, sau khi cố định nhiệt độ cuối cùng ở 235°C thì nước được ngưng tụ. Tại thời điểm này, thêm vào 10 g dibutyl thiếc oxit, 10 g titan isopropoxit làm chất xúc tác, và 20 g chất ổn định trimetyl phosphat, sau khi nước lý thuyết được tạo ra, tiếp tục tăng nhiệt độ rồi tiến hành phản ứng trùng ngưng dưới điều kiện giảm áp 1,5 torr (200 Pa) ở nhiệt độ 250°C trong 223 phút và thu được chế phẩm nhựa phân hủy sinh học. Lúc này, bổ sung thêm vào 20 g chất xúc tác tetrabutyl titanat và 20 g chất ổn định trimetyl phosphat.

Ví dụ 6

Trong lò phản ứng 100 L đã được bơm nitơ, cho 15,95 kg axit phtalic, 15,2 kg axit adipic, 23,43 kg 1,4-butandiol, và 400 g hợp chất đa chức thu được ở ví dụ điều chế, sau đó vừa khuấy vừa tăng dần nhiệt độ lò phản ứng, sau khi cố định nhiệt độ cuối cùng ở 238°C thì nước được ngưng tụ. Tại thời điểm này, bổ sung thêm vào 10 g dibutyl thiếc oxit, 10 g tetrabutyl titanat làm chất xúc tác, và 15 g chất ổn định trimetyl phosphat, sau khi nước lý thuyết được tạo ra, tiếp tục tăng nhiệt độ rồi tiến hành phản ứng trùng ngưng dưới điều kiện giảm áp 1,5 torr (200 Pa) ở nhiệt độ 250°C trong 221 phút để thu được chế phẩm nhựa phân hủy sinh học. Lúc này, bổ sung thêm vào 20 g chất xúc tác tetrabutyl titanat và 20 g chất ổn định trimetyl phosphat.

Ví dụ so sánh 1

Trong lò phản ứng 100 L đã được bơm nitơ, cho vào 18,64 kg dimetyl terephthalat, 10,81 kg 1,4-butandiol và 9,6 g chất xúc tác tetrabutyl titanat vào, sau đó vừa khuấy vừa tăng dần nhiệt độ lò phản ứng, sau khi cố định nhiệt độ cuối cùng ở 195°C thì metanol được tạo ra. Sau đó, bổ sung thêm 15,2 kg axit adipic và 11,72 kg 1,4-butandiol vào lò phản ứng rồi tăng dần nhiệt độ, sau khi cố định nhiệt độ cuối cùng ở 205°C, lượng nước lý thuyết được ngưng tụ. Tại thời điểm này, bổ sung thêm vào 10 g dibutyl thiếc oxit, 10 g titan isopropoxit làm chất xúc tác, và 20 g chất ổn định trimetyl phosphat, sau đó tiếp tục tăng nhiệt độ rồi tiến hành phản ứng trùng ngưng dưới điều kiện giảm áp 1,5 torr (200 Pa) ở nhiệt độ 245°C trong 382 phút để thu được chế phẩm nhựa phân hủy sinh học.

Ví dụ so sánh 2

Trong lò phản ứng 100 L đã được bơm nitơ, cho 21,36 kg dimetyl terephthalat, 22,53 kg 1,4-butandiol, và 10,4 g chất xúc tác tetrabutyl titanat vào, sau đó vừa khuấy vừa tăng dần nhiệt độ lò phản ứng, sau khi cố định nhiệt độ cuối cùng ở 200°C thì metanol được tạo ra. Sau đó, bổ sung thêm 13,15 kg axit adipic vào lò phản ứng rồi tăng dần nhiệt độ lò phản ứng, sau khi cố định nhiệt độ cuối cùng ở 203°C, lượng nước lý thuyết được ngưng tụ. Tại thời điểm này, thêm vào 8 g dibutyl thiếc oxit, 8 g titan isopropoxit làm chất xúc tác, và 15 g chất ổn định trimetyl phosphat và tiếp tục tăng nhiệt độ rồi tiến hành phản ứng trùng ngưng dưới điều kiện giảm áp 1,5 torr (200 Pa) ở nhiệt độ 245°C trong 298 phút để thu được chế phẩm nhựa phân hủy sinh học.

Ví dụ so sánh 3

Trong lò phản ứng 100 L đã được bơm nitơ, cho 17,48 kg dimetyl terephthalat, 22,53 kg 1,4-butandiol, và 10,4 g chất xúc tác tetrabutyl titanat vào, sau đó vừa khuấy vừa tăng dần nhiệt độ lò phản ứng, sau khi cố định nhiệt độ cuối cùng ở 195°C thì metanol được tạo ra. Sau đó, bổ sung thêm 16,08 kg axit suxinic vào lò phản ứng rồi tăng dần nhiệt độ lò phản ứng, sau khi cố định nhiệt độ cuối cùng ở 205°C, lượng nước lý thuyết được ngưng tụ. Tại thời điểm này, thêm vào 7 g đibutyl thiếc oxit, 7 g titan isopropoxit làm chất xúc tác, và 14 g chất ổn định trimetyl phosphat và tiếp tục tăng nhiệt độ rồi tiến hành phản ứng trùng ngưng dưới điều kiện giảm áp 1,5 torr (200 Pa) ở nhiệt độ 240°C trong 366 phút để thu được chế phẩm nhựa phân hủy sinh học.

Ví dụ so sánh 4

Trong lò phản ứng 100 L đã được bơm nitơ, cho 14,95 kg axit phtalic, 13,0 kg axit suxinic, và 23,43 kg 1,4-butandiol, sau đó vừa khuấy vừa tăng dần nhiệt độ lò phản ứng, sau khi cố định nhiệt độ cuối cùng ở 235°C thì nước được ngưng tụ. Tại thời điểm này, bổ sung 10 g đibutyl thiếc oxit, 10 g titan isopropoxit làm chất xúc tác, và 20 g chất ổn định trimetyl phosphat, sau khi lượng nước lý thuyết được tạo ra, tiếp tục tăng nhiệt độ rồi tiến hành phản ứng trùng ngưng dưới điều kiện giảm áp 1,5 torr (200 Pa) ở nhiệt độ 250°C trong 439 phút và thu được chế phẩm nhựa phân hủy sinh học. Lúc này, bổ sung thêm 20 g chất xúc tác tetrabutyl titanat và 20 g chất ổn định trimetyl phosphat.

Ví dụ so sánh 5

Trong lò phản ứng 100 L đã được bơm nitơ, cho 15,95 kg axit phtalic, 12,28 kg axit suxinic, và 23,43 kg 1,4-butandiol, sau đó vừa khuấy vừa tăng dần nhiệt độ lò phản ứng, sau khi cố định nhiệt độ cuối cùng ở 235°C thì nước được ngưng tụ. Tại thời điểm này, bổ sung thêm 10 g đibutyl thiếc oxit, 10 g titan isopropoxit làm chất xúc tác, và 20 g chất ổn định trimetyl phosphat, sau khi lượng nước lý thuyết được tạo ra, tiếp tục tăng nhiệt độ rồi tiến hành phản ứng trùng ngưng dưới điều kiện giảm áp 1,5 torr (200 Pa) ở nhiệt độ 250°C trong 425 phút và thu được chế phẩm nhựa phân hủy sinh học. Lúc này, bổ sung thêm 20 g chất xúc tác tetrabutyl titanat và 20 g chất ổn định trimetyl phosphat.

Ví dụ so sánh 6

Trong lò phản ứng 100 L đã được bơm nito, cho 15,95 kg axit phtalic, 15,2 kg axit adipic và 23,43 kg 1,4-butandiol, sau đó vừa khuấy vừa tăng dần nhiệt độ lò phản ứng, sau khi cố định nhiệt độ cuối cùng ở 238°C thì nước được ngưng tụ. Tại thời điểm này, bổ sung thêm 10 g dibutyl thiếc oxit, 10 g tetrabutyl titanat làm chất xúc tác, và 15 g chất ổn định trimetyl phosphat, sau khi lượng nước lý thuyết được tạo ra, tiếp tục tăng nhiệt độ rồi tiến hành phản ứng trùng ngưng dưới điều kiện giảm áp 1,5 torr (200 Pa) ở nhiệt độ 250°C trong 408 phút để thu được chế phẩm nhựa phân hủy sinh học. Lúc này, bổ sung thêm 20 g chất xúc tác tetrabutyl titanat và 20 g chất ổn định trimetyl phosphat.

Ví dụ thí nghiệm 1: Đo chỉ số dòng chảy, điểm nóng chảy và khối lượng phân tử

Các chế phẩm nhựa được điều chế từ các ví dụ 1-6 và các ví dụ so sánh 1-6 được đánh giá bằng phương pháp sau đây để xác định chỉ số dòng chảy, điểm nóng chảy, khối lượng phân tử trung bình khối và khối lượng phân tử trung bình số. Kết quả được thể hiện ở bảng 1 bên dưới.

Phương pháp đánh giá

(1) Khối lượng phân tử trung bình khối và khối lượng phân tử trung bình số

Khối lượng phân tử trung bình khối và khối lượng phân tử trung bình số được đo bằng phương pháp phân tích sắc ký thẩm thấu gel ở nhiệt độ 35°C và sử dụng thiết bị được trang bị cột sắc ký chứa đầy polystyren. Tại thời điểm này, dung môi khai triển là chloroform, nồng độ mẫu 5 mg/mL, tốc độ dòng chảy dung môi được thực hiện với tốc độ 1,0 mL/phút.

(2) Điểm nóng chảy

Điểm nóng chảy được đo bằng cách sử dụng nhiệt lượng kế quét vi sai ở nhiệt độ 20°C-200°C với tốc độ tăng nhiệt độ là 10°C mỗi phút trong môi trường nito.

(3) Chỉ số dòng chảy

Chỉ số dòng chảy được đo trong điều kiện 190°C, 2,160 g theo tiêu chuẩn ASTM D1238.

Bảng 1

Phân loại	Khối lượng phân tử trung	Khối lượng phân tử trung	Điểm nóng	Chỉ số dòng	Thời gian phản ứng
-----------	--------------------------	--------------------------	-----------	-------------	--------------------

	bình số	bình khối	chảy (°C)	chảy (g/10 phút)	(phút)
Ví dụ 1	41.050	120.010	125,1	4,3	205
Ví dụ 2	52.000	145.443	148,0	3,1	198
Ví dụ 3	47.200	137.824	120,3	3,4	220
Ví dụ 4	39.280	113.126	119,4	6,3	212
Ví dụ 5	41.500	122.320	124,1	4,2	223
Ví dụ 6	42.700	122.549	123,8	4,6	221
Ví dụ so sánh 1	18.345	49.531	125,0	52,1	382
Ví dụ so sánh 2	16.100	50.692	148,2	63,1	298
Ví dụ so sánh 3	20.200	48.320	120,2	48,4	366
Ví dụ so sánh 4	17.250	49.680	120,9	50,6	439
Ví dụ so sánh 5	16.880	50.320	124,3	49,2	425
Ví dụ so sánh 6	17.030	38.220	123,4	47,7	408

Theo kết quả ở bảng 1, đã xác nhận rằng ngay cả trong thời gian phản ứng ngắn, khối lượng phân tử trung bình khối và khối lượng phân tử trung bình số ở các ví dụ 1-6 cao hơn đáng kể so với các ví dụ so sánh 1-6. Ngoài ra, chỉ số dòng chảy ở các ví dụ 1-6 thấp hơn so với các ví dụ so sánh 1-6, điều này thấy rằng khả năng ép đùn được cải thiện.

Ngược lại, trong ví dụ so sánh 1-6, thời gian phản ứng trùng ngưng kéo dài do không có hợp chất đa chức, có thể thấy tất cả chỉ số khối lượng phân tử trung bình số và khối lượng phân tử trung bình khối thấp hơn so với ví dụ 1-6, chỉ số nóng chảy rất cao nên có thể làm cho khả năng ép đùn kém và tính chất cơ học bị giảm.

Ví dụ thí nghiệm 2: Đánh giá tính chất vật lý cơ học

Chế phẩm nhựa phân hủy sinh học được điều chế theo ví dụ 1-6 và ví dụ so sánh 1-6 được đánh giá bằng phương pháp sau đây để kiểm tra đặc tính cơ học như khả năng gia công và phân hủy sinh học, độ giãn dài và độ bền kéo. Các kết quả được thể

hiện ở bảng 2 bên dưới.

Phương pháp đánh giá

Mẫu đo được thực hiện bằng cách sử dụng máy thổi màng có đường kính trục vít 50 mm, khe hở miệng khuôn 2,2 mm, đường kính khuôn 100 mm tạo màng có độ dày 25 μm với tỷ lệ giãn nở 2 đến 1.

(1) Độ giãn dài và độ bền kéo

Độ giãn dài và độ bền kéo được đo bằng máy thử nghiệm vạn năng (universal test machine) bằng cách chuẩn bị mẫu thử theo tiêu chuẩn ASTM D638.

(2) Đánh giá độ phân hủy

Thu mẫu được tạo theo phương pháp trên sau 12 tháng chôn lấp ở độ sâu 30 cm so với mặt đất rồi tiến hành đo bằng phương pháp giảm trọng lượng.

(3) Khả năng gia công

Khả năng gia công được đánh giá qua việc quan sát bằng trực quan sự xuất hiện nếp nhăn và tính ổn định bóng khí khi chế tạo màng. Trạng thái của màng là tiêu chuẩn đánh giá khả năng gia công, được biểu thị $\circ$ là trạng thái tốt, Δ trung bình và kém là X.

Bảng 2

Loại	Độ bền kéo (kgf/cm ²)	Độ giãn dài (%)	Độ phân hủy sinh học (%)	Khả năng gia công
Ví dụ 1	275	480	78,3	$\circ$
Ví dụ 2	302	400	74,2	$\circ$
Ví dụ 3	262	500	78,5	$\circ$
Ví dụ 4	258	575	81,8	$\circ$
Ví dụ 5	268	545	80,6	$\circ$
Ví dụ 6	266	538	80,9	Δ
Ví dụ so sánh 1	125	250	80,0	X
Ví dụ so sánh 2	132	200	77,8	Δ
Ví dụ so sánh 3	128	225	79,2	X

Ví dụ so sánh 4	110	175	80,1	X
Ví dụ so sánh 5	117	125	82,3	X
Ví dụ so sánh 6	98	115	83,1	X
Tiêu chuẩn đánh giá khả năng gia công: Tốt ○, Trung bình △, Kém X				

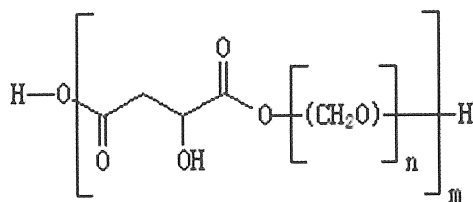
Theo kết quả được thể hiện trong bảng 2, chế phẩm nhựa phân hủy sinh học trong các ví dụ 1-6 có các tính chất cơ học như độ bền kéo, độ giãn dài và khả năng gia công được cải thiện đáng kể so với các ví dụ so sánh 1-6, đồng thời trong kết quả kiểm tra độ phân hủy sinh học cũng cho thấy khả năng phân hủy sinh học tốt.

Ngược lại, ở chế phẩm nhựa phân hủy sinh học trong các ví dụ so sánh 1-6 có thể thấy khả năng phân hủy sinh học đạt trên 77% do khối lượng phân tử thấp, ngược lại, độ bền kéo và độ giãn dài giảm đáng kể như thể hiện ở kết quả phân tích khối lượng phân tử và chỉ số dòng chảy, khả năng gia công cũng được nhận định không đạt tiêu chuẩn tốt mà chỉ ở mức trung bình.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm nhựa phân hủy sinh học, khác biệt ở chỗ, được điều chế bằng cách tiến hành lần lượt các phản ứng este hóa, phản ứng transeste và phản ứng trùng ngưng diol béo và thành phần hỗn hợp axit chứa axit dicarboxylic thơm và axit dicarboxylic béo với sự có mặt của hợp chất đa chức được biểu thị bằng công thức 1 dưới đây:

công thức 1



trong công thức (1), n là số nguyên từ 1 đến 10, m là số nguyên từ 1 đến 30.

2. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó hợp chất đa chức thu được bằng phản ứng este hóa hỗn hợp axit DL-malic và etylen glycol hoặc polyetylen glycol có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) từ 150-500 g/mol theo tỷ lệ mol 1:1-1:1,5.
3. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó hợp chất đa chức được trộn theo tỷ lệ 0,1-3 g trên mỗi mol thành phần axit.
4. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó axit dicarboxylic thơm là ít nhất một loại được chọn từ nhóm bao gồm axit terephthalic, axit isophthalic, axit 2,6-naphthoic và các chất dẫn xuất este hóa của chúng.
5. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó axit dicarboxylic béo là ít nhất một loại được chọn từ nhóm bao gồm axit oxalic, axit malonic, axit succinic, axit glutaric, axit adipic, axit pimelic, axit suberic, axit azelic, axit sebacic, axit 1,4-cyclohexyldicaric và các chất dẫn xuất este của chúng.
6. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó thành phần hỗn hợp của axit dicarboxylic béo và axit dicarboxylic thơm theo tỷ lệ mol 95:5-40:60.
7. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó diol béo có thể được sử dụng riêng lẻ hoặc kết hợp các hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm etylen glycol, 1,2-propanediol, 1,2-butanediol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol và 1,2-cyclohexandimethanol.
8. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó thành phần axit và diol béo được trộn theo tỷ lệ

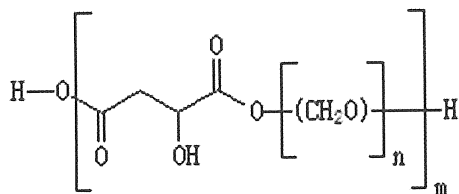
mol 1:1,1-1,5.

9. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó chế phẩm có nhiệt độ nóng chảy từ 85 đến 160°C, khối lượng phân tử trung bình số (M_n) từ 30.000 đến 70.000, khối lượng phân tử trung bình khối (M_w) từ 60.000 đến 250.000, chỉ số dòng chảy 1-30 g/10 phút với tải trọng 2,16 kg ở nhiệt độ 190°C.

10. Phương pháp điều chế chế phẩm nhựa phân hủy sinh học gồm các bước:

(a) điều chế hợp chất đa chức được biểu thị bằng công thức 1 bằng cách tạo phản ứng este hóa axit DL-malic và etylen glycol hoặc polyetylen glycol có khối lượng phân tử trung bình (M_w) từ 150-500 g/mol;

công thức 1



trong công thức (1), n là số nguyên từ 1 đến 10, m là số nguyên từ 1 đến 30;

(b) điều chế sản phẩm phản ứng bằng cách tiến hành lần lượt các phản ứng este hóa và phản ứng transeste thành phần hỗn hợp axit bao gồm axit dicarboxylic thơm và axit dicarboxylic béo và diol béo với sự có mặt của hợp chất đa chức được điều chế ở bước (a); và

(c) điều chế chế phẩm nhựa polyeste béo bằng cách tạo phản ứng trùng ngưng sản phẩm phản ứng được điều chế ở bước (b).

11. Phương pháp theo điểm 10, trong đó:

(a) điều chế hợp chất đa chức được biểu thị bằng công thức 1 bằng cách tạo phản ứng este hóa với tỷ lệ mol 1:1-1:1,5 giữa axit DL-malic và etylen glycol hoặc polyetylen glycol có khối lượng phân tử trung bình khối (M_w) 150-500 g/mol với sự có mặt của chất xúc tác ở nhiệt độ 180-210°C trong vòng 60-260 phút;

(b) điều chế sản phẩm phản ứng bằng cách trộn thành phần hỗn hợp axit bao gồm axit dicarboxylic thơm và axit dicarboxylic béo với diol béo theo tỷ lệ mol 1:1,1-1:1,5 với sự có mặt của hợp chất đa chức thu được ở bước (a) rồi lần lượt tiến hành các

phản ứng este hóa, phản ứng transeste ở nhiệt độ 185-235°C; và

(c) điều chế chế phẩm nhựa polystyeste béo bằng cách tạo phản ứng trùng ngưng sản phẩm phản ứng thu được ở bước (b) ở áp suất chân không 0,1-2 torr (13,33-266,64 Pa) ở nhiệt độ 235-255°C trong 150-240 phút.

12. Phương pháp theo điểm 11, trong bước (a) chất xúc tác có ít nhất một loại được chọn từ nhóm bao gồm monobutyl thiếc oxit, titan propoxit và tetrabutyl titanat.

13. Phương pháp theo điểm 11, trong bước (b) chất xúc tác được thêm vào đầu hoặc cuối phản ứng este hóa hoặc phản ứng transeste hóa có ít nhất một loại được chọn từ nhóm bao gồm titan isopropoxit, canxi axetat, antimon trioxit, đibutyl thiếc oxit, antimon axetat và tetrapropyl titanat.

14. Phương pháp theo điểm 10, trong đó chế phẩm nhựa phân hủy sinh học có nhiệt độ nóng chảy từ 85 đến 160°C, khối lượng phân tử trung bình số (M_n) 30.000 đến 70.000, khối lượng phân tử trung bình khối (M_w) từ 60.000 đến 250.000, chỉ số dòng chảy 1-30 g/10 phút với tải trọng 2,16 kg ở nhiệt độ 190°C.