



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

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

(11)



1-0032297

(51)^{2020.01} A01N 25/26; C12Q 1/68; C08F 2/44

(13) B

(21) 1-2020-03493

(22) 17/06/2020

(45) 25/06/2022 411

(43) 25/08/2020 389ASC

(73) Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc Gia Hà Nội (VN)

334 Nguyễn Trãi, quận Thanh Xuân, thành phố Hà Nội

(72) Phan Thị Tuyết Mai (VN); Phạm Ngọc Lâm (VN); Ngô Hồng Ánh Thu (VN).

(54) HẠT POLYME SIÊU HẤP THỤ CÓ LỚP VỎ ĐƯỢC KẾT LƯỚI TĂNG CƯỜNG
VÀ QUY TRÌNH SẢN XUẤT HẠT POLYME SIÊU HẤP THỤ NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến hạt polyme siêu hấp thụ có kết cấu bao gồm phần vỏ và phần lõi, trong đó phần lõi chiếm từ 70 đến 90% trọng lượng hạt bao gồm khung copolyme có công thức: -CMC-(AA)m-(NaAA)n-(AM)p- được kết mạng bởi N,N-methylen bisacrylamit, phần vỏ chiếm từ 10% đến 30% trọng lượng hạt bao gồm khung copolyme có công thức: -CMC-(AA)m-(NaAA)n-(AM)p- được kết mạng bởi N,N-methylen bisacrylamit và được tăng cường bởi epoxy dầu đậu nành. Hạt polyme siêu hấp thụ theo sáng chế có khả năng hấp thụ lượng nước gấp 450 ± 35 lần trọng lượng vật liệu và có cấu trúc vỏ cứng, hạn chế được tình trạng khóa gel giúp hấp thụ và nhả nước hiệu quả. Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến quy trình sản xuất hạt polyme siêu hấp thụ này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế thuộc lĩnh vực hóa polyme ứng dụng, cụ thể là sáng chế đề cập đến hạt polyme có cấu trúc vỏ-lõi, trong đó lớp lõi là hợp chất copolyme cacboxyl metyl xenluloza-Co-acrylic axit-Naacrylat-acrylamit, lớp vỏ được kết lưới tăng cường bằng hợp chất epoxy từ dầu đậu nành. Vật liệu polyme siêu hấp thụ này cho phép ứng dụng làm vật liệu giữ và nhả chậm nước hoặc được ứng dụng trong việc hấp thụ và nhả chậm phân bón cho cây trồng dùng trong nông nghiệp.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Polyme siêu hấp thụ là một khái niệm được sử dụng rộng rãi chỉ loại vật liệu dạng gel hay còn gọi hydrogel, với cấu trúc 3-D cho phép chúng hấp thụ một lượng nước hoặc dung dịch chứa lớn trong một thời gian tương đối ngắn. Trong những năm gần đây, nhu cầu về các loại polyme tăng mạnh, đặc biệt trong lĩnh vực nông nghiệp. Các hạt polyme siêu hấp thụ được bón cùng với phân bón, có khả năng hút lượng nước rất lớn, gấp vài trăm lần khối lượng của chúng, sẽ đóng vai trò như thành phần dự trữ nước và chất dinh dưỡng cung cấp chậm cho cây trồng. Việc sử dụng vật liệu polyme siêu hấp thụ trong nông nghiệp cho thấy vừa giảm đáng kể lượng nước và phân bón sử dụng, vừa tăng năng suất, chất lượng nông sản cũng như giảm được chi phí nhân công liên quan đến việc tưới, bón phân cho cây trồng. Ngoài ra, với sự trương nở và giảm thể tích của các hạt polyme trong quá trình hấp thụ và nhả hấp thụ, giúp đất tơi xốp hơn.

Đã có nhiều nghiên cứu nhằm phát triển những loại vật liệu polyme siêu hấp thụ, các loại vật liệu này thường được tổng hợp từ nguyên liệu tái tạo như xenluloza, tinh bột, chitin, nhựa tự nhiên với axit acrylic hoặc acrylamit giúp cho vật liệu vừa có đặc tính của vật liệu polyme siêu hấp thụ vừa có khả năng phân hủy sinh học giúp đảm bảo cân bằng hệ sinh thái nông nghiệp.

Xenluloza và các dẫn xuất của xenluloza như cacboxyl metyl xenluloza (CMC) là vật liệu tương hợp sinh học và có khả năng phân hủy sinh học. Gần đây, các hydrogel siêu hấp thụ trên cơ sở xenluloza đã được sản xuất thông qua sự kết mạng

bằng kết mạng hóa học. Hàng loạt sự ghép kết hợp các co-monome khác nhau như axit acrylic, acrylamit, polyvinylancol và dẫn xuất của xenluloza đã được thực hiện để sản xuất vật liệu polyme có khả năng hấp thụ nước nhanh, nhiều hơn và nhả hấp thụ lâu hơn.

Nhược điểm lớn nhất của polyme siêu hấp thụ trên cơ sở polyme tự nhiên như xenluloza hay tinh bột là tạo ra vật liệu dính, có cấu trúc gel yếu, gel dễ bị tan vỡ và phân hủy khi hấp thụ một lượng nước lớn. Do đó, mặc dù đã có công bố tạo ra được loại vật liệu có khả năng hấp thụ lượng nước gấp hàng nghìn lần khối lượng, nhưng các vật liệu này dễ bị phá vỡ do có cấu trúc lỏng lẻo. Điều này có một thuận lợi là các vật liệu được tạo ra có khả năng giữ được lượng nước lớn, nhưng lại có độ bền thấp nên ứng dụng thực tế bị hạn chế. Đã có những nghiên cứu nhằm giảm khả năng dính, tăng cường cấu trúc gel bằng cách tăng lượng kết nối giữa các mạch polyme. Tuy nhiên, việc tăng hàm lượng các kết nối trong mạch polyme lại khiến khả năng hấp thụ chất lỏng của vật liệu chậm. Điều này là một rào cản lớn khi áp dụng cho những vùng đất khô cằn, thoát nước nhanh do chúng không phát huy được khả năng hấp thụ nước trong thời gian ngắn, ví dụ, trong những cơn mưa hoặc chu kỳ tưới tiêu. Do vậy, vẫn cần loại polyme siêu hấp thụ vừa có đủ độ bền, vừa có khả năng hấp thụ chất lỏng lớn trong thời gian ngắn và nhả hấp thụ trong thời gian dài.

Ngoài ra, cách thức sử dụng vật liệu polyme siêu hấp thụ khi dùng trong nông nghiệp có một đặc trưng đó là chúng thường được phủ một lớp đất để tránh mất nước do ánh nắng mặt trời. Khi tưới nước, các hạt polyme siêu hấp thụ sẽ hấp thụ và trương lên, tuy nhiên, dưới tải trọng của lớp đất bên trên sẽ gây ra hiệu ứng bất lợi, đó là hiện tượng khóa gel, một hiện tượng tương tự không hoàn toàn do các hạt bên trên khi bị nén có xu hướng trương nhanh và tạo ra lớp phân cách ngăn chất lỏng thấm xuống lớp bên dưới khiến lớp bên dưới không thể hấp thụ được. Hiện tượng này còn gọi là sự hấp thụ yếu khi có áp lực. Điều này làm hạn chế ứng dụng vật liệu này trong nông nghiệp.

Giải pháp hạn chế hiện tượng khóa gel để cải thiện hiệu quả của polyme siêu hấp thụ ứng dụng nông nghiệp là kỹ thuật trì hoãn quá trình trương. Quá trình này cần giảm tốc độ trương của hạt polyme để chất lỏng xâm nhập vào bên trong tốt hơn và giảm bớt sự tắc nghẽn gel. Điều này được thực hiện bằng cách hoặc là điều chỉnh thành phần nguyên liệu tổng hợp nên vật liệu hoặc là bằng kỹ thuật biến tính bề mặt vật liệu. Với kỹ thuật biến tính bề mặt, các tác nhân thích hợp là những chất có khả

năng tạo đa liên kết este hoặc amit cùng lúc với một số mạch poly(acrylic axit) như polyhydric ancol glyxerin và nhiều hợp chất khác như dẫn xuất của các hợp chất epoxy. Kỹ thuật này đã được Torro Necker ứng dụng bằng cách sử dụng những chất nhạy quang biến tính bề mặt vật liệu để tạo ra được những cấu trúc polyme siêu hấp thụ có cấu trúc vô-lỗ, cải thiện được hiện tượng khóa gel, cải thiện được cấu trúc bề mặt vật liệu.

Với kỹ thuật tạo vật liệu polyme siêu hấp thụ cấu trúc vô-lỗ, đã có nhiều nghiên cứu ứng dụng, ví dụ Ma và cộng sự, 2014, đã tạo ra vật liệu polyme siêu hấp thụ thông qua phản ứng trùng hợp dung dịch. Các hạt polyme siêu hấp thụ sau khi hình thành được tạo liên kết ngang bề mặt nhờ sử dụng etylen glycol diglycidyl ete và biến đổi bằng muối vô cơ để đạt được độ hấp thụ dung dịch muối cao. Ngoài ra, Jockusch S và cộng sự, 2009, sử dụng kỹ thuật trùng hợp huyền phù ngược bằng divinyl benzen và bis (methacryloylamino)-azobenzene để tạo ra liên kết ngang bề mặt nội phân tử. Các nghiên cứu này cho thấy có khả năng giảm được bất lợi của hiện tượng khóa gel, tuy nhiên khả năng hấp thụ của vật liệu bị ảnh hưởng lớn bởi các liên kết chéo bề mặt này gây ra và vẫn cần có những cải tiến nhằm đạt được khả năng hấp thụ, nhả hấp thụ cũng như tăng cường được cấu trúc của vật liệu polyme siêu hấp thụ nước này để có thể ứng dụng trong nông nghiệp.

Trong số nhiều loại tác nhân kết mạng bề mặt hạt polyme siêu hấp thụ thì hợp chất epoxy và các dẫn xuất của chúng đang là ứng cử viên thu hút sự quan tâm nghiên cứu bởi phản ứng mở vòng epoxy dễ dàng xảy ra giữa các nhóm axit trong mạch polyacrylat và các nhóm amin trong mạch polyacrylamit. Ngoài ra, hợp chất epoxy có nguồn gốc từ dầu thực vật được xem là một loại chất kết nối tiềm năng không chỉ do chúng có mạch phân tử dài và mà còn có khả năng phân hủy sinh học. Tuy nhiên, hiện vẫn chưa có báo cáo liên quan đến việc tạo ra vật liệu polyme siêu hấp thụ trên cơ sở kết hợp sử dụng epoxy dầu đậu nành để tăng cường liên kết bề mặt vật liệu nhằm tăng cường độ bền cơ học, tăng khả năng hấp thụ chất lỏng và giảm được hiện tượng khóa gel.

Do đó, cần có vật liệu polyme siêu hấp thụ nước khắc phục được các nhược điểm của vật liệu polyme siêu hấp thụ nước hiện nay như tăng được độ bền cơ học trên cơ sở tăng được liên kết trong vật liệu, có khả năng hấp thụ chất lỏng nhanh, nhả hấp thụ chậm, có khả năng giảm được hiện tượng khóa gel để có thể sử dụng hiệu quả trong

nông nghiệp.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế nhằm đáp ứng nhu cầu và giải quyết các vấn đề nêu trên, theo đó sáng chế đề xuất hạt polyme siêu hấp thụ có lớp vỏ được kết lưới tăng cường bao gồm phần vỏ và phần lõi, phần vỏ được kết lưới tăng cường giúp tăng cấu trúc và giảm khả năng bị khóa gel để ứng dụng trong nông nghiệp. Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến quy trình sản xuất hạt polyme siêu hấp thụ này.

Theo khía cạnh thứ nhất, sáng chế đề cập đến polyme siêu hấp thụ có lớp vỏ được kết lưới tăng cường bao gồm phần vỏ và phần lõi, trong đó:

+ phần lõi chiếm từ 70 đến 90% trọng lượng hạt, trong đó phần lõi này bao gồm khung copolyme có công thức: $\text{-CMC-(AA)}_m\text{-(NaAA)}_n\text{-(AM)}_p\text{-}$ được kết mạng bởi N,N-methylen bisacrylamit; và

+ phần vỏ chiếm từ 10% đến 30% trọng lượng hạt, trong đó phần vỏ này bao gồm khung copolyme có công thức: $\text{-CMC-(AA)}_m\text{-(NaAA)}_n\text{-(AM)}_p\text{-}$ được kết mạng bởi N,N-methylen bisacrylamit và được kết lưới tăng cường bằng epoxy dầu đậu nành; trong đó:

- CMC là cacboxyl metyl xenluloza, AA là axit acrylic, NaAA là natri acrylat và AM là acrylamit;

- m, n và p là hệ số mol tương ứng của axit acrylic, natri acrylat và acrylamit, trong đó tỷ lệ $(n+m)/p$ nằm trong khoảng từ 3 đến 9, và n/m nằm trong khoảng từ 1 đến 6;

- lượng N,N-methylen bisacrylamit theo tổng lượng axit acrylic và acrylamit nằm trong khoảng từ 0,05% đến 0,5%; và

- lượng epoxy dầu đậu nành được kết mạng tăng cường lớp vỏ nằm trong khoảng từ 2,5 đến 10% trọng lượng hạt.

Theo một phương án ưu tiên, trong đó hạt này có kích thước nằm trong khoảng từ 0,3 mm đến 2 mm.

Theo một phương án ưu tiên, trong đó hạt này có dạng hình cầu hoặc hình ovan hoặc hình bất kỳ.

Theo khía cạnh thứ hai, sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất hạt polyme siêu hấp thụ theo sáng chế, trong đó quy trình này bao gồm các bước:

a) tổng hợp vật liệu polyme siêu hấp thụ bằng cách hòa tan cacboxyl metyl xenluloza (CMC) trong nước cất ở nhiệt độ phòng, sau đó bổ sung hỗn hợp acrylamit (AA) và axit acrylic (NaAA) đã được trung hòa khoảng từ 50 đến 85% bằng NaOH và có tỷ lệ mol AA/NaAA nằm trong khoảng từ 3 đến 9 theo tỷ lệ CMC/(AA+NaAA) từ 5 đến 40% (w/w) để thu được dung dịch đồng nhất, tiếp đó bổ sung từ 0,5 đến 2% chất xúc tác là hỗn hợp amoni persulfat và natri sunfit hoặc natri metabisunfit, và từ 0,05 đến 0,5% N,N-methylen bisacrylamit theo tổng lượng acrylamit và axit acrylic, sau khi khuấy đều trong 5 phút ở nhiệt độ dưới 30°C rồi nhỏ từ từ vào hỗn hợp cyclohexan chứa từ 0,5 đến 3% chất nhũ hóa sorbitan stearat trong điều kiện khuấy và sục khí N₂ liên tục trong 2 giờ ở 60°C, thu được vật liệu polyme siêu hấp thụ nước;

b) tạo hạt vật liệu polyme siêu hấp thụ bằng cách cắt vật liệu polyme siêu hấp thụ thành từng khối nhỏ, rửa 3 lần bằng tanol sau đó ngâm trong etanol qua đêm, sau khi sấy ở 60°C trong 8 giờ và cắt nhỏ đến kích thước từ 0,3 đến 2 mm để thu được vật liệu polyme siêu hấp thụ dạng hạt; và

c) tạo lớp vỏ được kết lưới tăng cường và thu sản phẩm polyme siêu hấp thụ bằng cách ngâm vật liệu polyme siêu hấp thụ dạng hạt vào trong dung dịch epoxy dầu đậu nành hòa tan hoàn toàn trong axeton theo tỷ lệ từ 1 đến 5% khối lượng, theo tỷ lệ từ 1/10 đến 1/50 (w/v), sau khi ngâm từ 5 đến 3 phút ở nhiệt độ phòng để kết lưới tăng cường bề mặt hạt, sau đó lọc thu phần hạt và sấy ở nhiệt độ từ 90°C đến 140°C trong khoảng từ 1 đến 3 giờ thu được sản phẩm hạt polyme siêu hấp thụ có lớp vỏ được kết lưới tăng cường.

Theo một phương án ưu tiên, trong đó tỷ lệ khối lượng axit acrylic và acrylamit là 6, axit acrylic đã được trung hòa bằng NaOH là 75% và tỷ lệ cacboxyl metyl xenluloza (CMC) so với tổng lượng acrylamit và axit acrylic là 10% (w/w).

Theo một phương án ưu tiên, trong đó trong đó tỷ lệ epoxy dầu đậu nành với axeton là từ 3 đến 4% khối lượng và tỷ lệ chất nhũ hóa sorbitan stearat với axeton là từ 1 đến 2% khối lượng và thời gian ngâm polyme để tạo lớp vỏ được kết mạng tăng cường là từ 1 đến 2 giờ ở nhiệt độ từ 100 đến 120°C.

Vật liệu polyme siêu hấp thụ có cấu trúc vỏ-lõi với lớp vỏ được kết lưới tăng cường bằng epoxy dầu đậu nành theo sáng chế có khả năng hấp thụ lượng nước gấp 450 ± 35 lần trọng lượng, hấp thụ dung dịch NaCl 0,9% gấp 70 ± 7 lần trọng lượng, thích hợp để ứng dụng trong nông nghiệp làm chất giữ nước để cung cấp nước cho cây trồng hoặc được ứng dụng trong việc hấp thụ và nhả chậm phân bón.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là sơ đồ mô tả cấu trúc của hạt polyme siêu hấp thụ theo sáng chế, trong đó mạng lưới $-(AA)_m-(NaAA)_n-(AM)_p-$ được đồng trùng hợp với cacboxyl methyl xenluloza (CMC) và được kết mạng bởi N,N-methylen bisacrylamit (MBA), phần vỏ bao còn được kết mạng tăng cường bởi dầu đậu nành được epoxyl hóa (EBSO).

Hình 2 là phổ hấp thụ hồng ngoại (phổ FITR) của polyme phân lõi.

Hình 3 là phổ hấp thụ hồng ngoại (phổ FITR) của cacboxyl methyl xenluloza.

Hình 4 là phổ hấp thụ hồng ngoại (phổ FITR) của epoxy dầu đậu nành.

Hình 5 là phổ hấp thụ hồng ngoại (phổ FITR) của lớp vỏ của hạt polyme siêu hấp thụ được kết mạng nâng cao bằng epoxy dầu đậu nành.

Hình 6 là giản đồ phân tích nhiệt TGA của vật liệu lõi polyme lõi.

Hình 7 là giản đồ phân tích nhiệt TGA của hạt polyme siêu hấp thụ có lớp vỏ được kết mạng nâng cao bằng epoxy dầu đậu nành.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sau đây, sáng chế mô tả chi tiết với các ví dụ và các phương án thực hiện cụ thể có viện dẫn đến các hình vẽ, tuy nhiên các ví dụ và các phương án thực hiện này chỉ nhằm mục đích bộc lộ sáng chế chứ không nhằm mục đích hạn chế phạm vi yêu cầu bảo hộ của sáng chế.

Sáng chế đề cập đến hạt polyme siêu hấp thụ có lớp vỏ được kết lưới tăng cường bao gồm phần vỏ và phần lõi, và quy trình sản xuất hạt polyme siêu hấp thụ này.

Các hợp chất cacboxyl methyl xenluloza (CMC), axit acrylic (AA), natri acrylat (NaAA), acrylamit (AM) được sử dụng làm tiền chất tổng hợp copolyme là những hóa chất thông dụng có bán trên thị trường. N,N-methylen bisacrylamit được sử dụng làm vật liệu để kết lưới tạo kết cấu của copolyme. Epoxy dầu đậu nành (epoxydized

soybean oil: ESBO) là một chất lỏng nhớt, màu vàng nhạt, có bản chất là một tập hợp các chất hữu cơ thu được từ quá trình epoxy hóa dầu đậu nành. Epoxy dầu đậu nành thường được sử dụng làm chất hóa dẻo và chất ổn định trong nhựa polyvinyl clorua có bán trên thị trường dưới dạng hóa chất công nghiệp.

Công thức $\text{-CMC-(AA)}_m\text{-(NaAA)}_n\text{-(AM)}_p\text{-}$ được sử dụng để mô tả mạch chính đồng polyme của cacboxyl metyl xenluloza (CMC), axit acrylic (AA), natri acrylat (NaAA), acrylamit (AM). Trong đó, m, n và p là hệ số mol tương ứng của axit acrylic, natri acrylat và acrylamit có trong mạch copolyme. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này khi có các hệ số m, n và p trong công thức nêu trên hoàn toàn có thể xác định được cấu trúc của copolyme theo công thức nêu trên.

Theo khía cạnh thứ nhất, sáng chế đề cập đến hạt polyme siêu hấp thụ có lớp vỏ được kết lưới tăng cường bao gồm phần vỏ và phần lõi, trong đó:

+ phần lõi chiếm từ 70 đến 90% trọng lượng hạt, trong đó phần lõi này bao gồm khung copolyme có công thức:

$\text{-CMC-(AA)}_m\text{-(NaAA)}_n\text{-(AM)}_p\text{-}$ được kết lưới bởi N,N-methylen bisacrylamit; và

+ phần vỏ chiếm từ 10% đến 30% trọng lượng hạt, trong đó phần vỏ này bao gồm khung copolyme có công thức: $\text{-CMC-(AA)}_m\text{-(NaAA)}_n\text{-(AM)}_p\text{-}$ được kết lưới nâng cao bằng epoxy dầu đậu nành;

trong đó:

- CMC là cacboxyl metyl xenluloza, AA là axit acrylic, NaAA là natri acrylat và AM là acrylamit;

- m, n và p là hệ số mol tương ứng của axit acrylic, natri acrylat và acrylamit, trong đó tỷ lệ $(n+m)/p$ nằm trong khoảng từ 3 đến 9, và n/m nằm trong khoảng từ 1 đến 6;

- lượng N,N-methylen bisacrylamit theo tổng lượng axit acrylic và acrylamit nằm trong khoảng từ 0,05% đến 0,5%; và

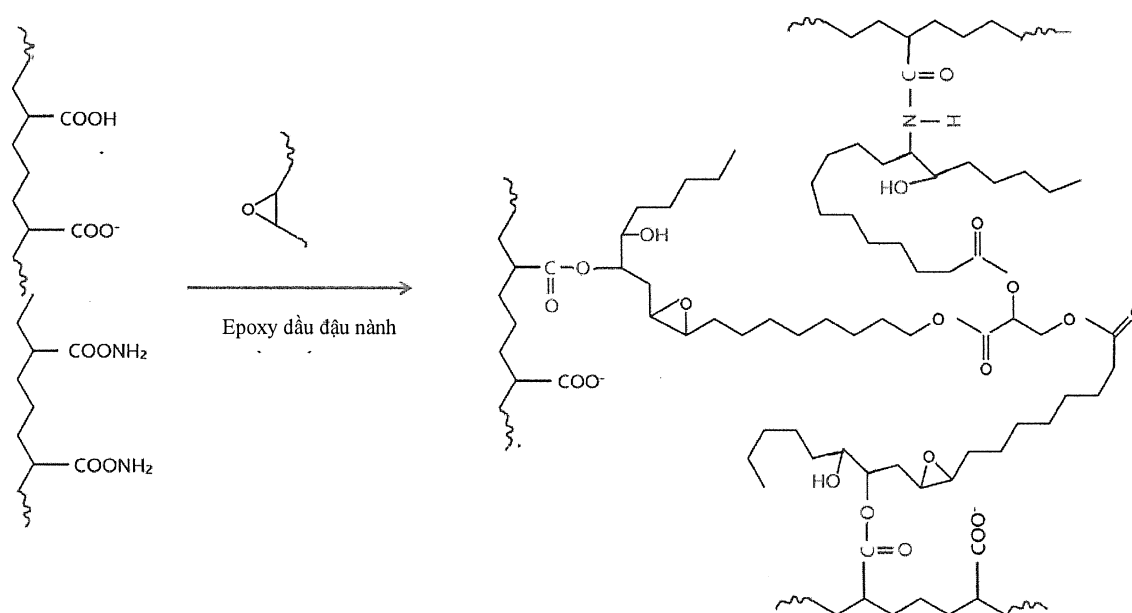
- lượng epoxy dầu đậu nành được kết mạng tăng cường lớp vỏ nằm trong khoảng từ 2,5 đến 10% trọng lượng hạt.

Theo các phương án cụ thể, trong đó tỷ lệ $(n+m)/p$ là 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 hoặc khoảng giá trị bất kỳ trong các giá trị này với tỷ lệ n/m tương ứng là 1, 2, 3, 4, 5, 6 hoặc khoảng giá trị bất kỳ trong số các giá trị này.

Hạt polyme siêu hấp thụ theo sáng chế có kích thước nằm trong khoảng từ 0,3mm đến 2mm. Hạt này có dạng hình cầu hoặc hình ovan hoặc hình dạng bất kỳ. Theo các phương án ưu tiên, tốt nhất hạt polyme này có dạng hình cầu để tăng cường diện tích bề mặt hấp thụ cũng như khả năng hấp thụ.

Hạt polyme siêu hấp thụ theo sáng chế được sản xuất bằng phương pháp trùng hợp huyền phù ngược cacboxyl metyl xenluloza (CMC), axit acrylic (AA), natri acrylat (NaAA), acrylamit (AM) để tạo thành copolyme khung, phần khung copolyme này được kết lưới bởi N,N-methylen bisacrylamit để tạo vật liệu polyme siêu hấp thụ nước. Vật liệu này được tạo hạt và xử lý kết lưới nâng cao bề mặt bằng epoxy dầu đậu nành để tạo cấu trúc hạt có bề mặt cứng hơn, nhưng vẫn đảm bảo được khả năng hấp thụ và nhả hấp thụ.

Phản ứng kết mạng tăng cường bởi epoxy dầu đậu nành (ESBO) với cacboxyl metyl xenluloza thông qua nhóm chức cacboxyl và amin được mô tả như sau:



Theo đó, lớp bề mặt hạt được tăng cường liên kết giúp vật liệu polyme siêu hấp thụ, vốn có kết cấu sau khi hấp thụ ở dạng gel, được bền hơn giữ được một phần kết cấu, giữ được không gian giữa các bề mặt, từ đó ngăn chặn được hiện tượng khóa gel khi ứng dụng trong điều kiện ngoài thực địa.

Các tác giả sáng chế đã bất ngờ phát hiện ra rằng, với phần vỏ được kết lưới nâng cao bằng epoxy dầu đậu nành, tốc độ hấp thụ nước của polyme phần lõi bị giảm nhẹ trong 2 giờ đầu, nhưng lại tăng lên và đạt cao hơn sau 8 giờ hấp thụ, và đạt độ hấp thụ cực đại cao hơn đáng kể. Đồng thời, với phần vỏ được kết lưới nâng cao bằng epoxy dầu đậu nành, tốc độ nhả nước của polyme lõi chậm hơn và ổn định hơn theo thời gian phơi mẫu. Do đó, điểm khác biệt của hạt polyme siêu hấp thụ theo sáng chế so với vật liệu siêu hấp thụ đã biết là có lớp bề mặt được kết lưới nâng cao nhằm tăng khả năng hấp thụ, nhả hấp thụ. Hạt polyme siêu hấp thụ theo sáng chế có cấu trúc gel ở trạng thái hấp thụ bão hòa nước cứng và chắc hơn đáng kể so với vật liệu polyme ở trạng thái gel bão hòa nước không có lớp bề mặt được kết lưới nâng cao.

Theo khía cạnh thứ hai, sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất hạt polyme siêu hấp thụ theo sáng chế, trong đó quy trình này bao gồm các bước: a) tổng hợp vật liệu polyme siêu hấp thụ; b) tạo hạt vật liệu polyme siêu hấp thụ; và c) tạo lớp vỏ được kết lưới nâng cao và thu sản phẩm polyme siêu hấp thụ.

Trong bước tổng hợp vật liệu polyme siêu hấp thụ, tiến hành hòa tan cacboxyl methyl xenluloza (CMC) với một lượng nước cất tương ứng ở nhiệt độ phòng. Tiếp đó, tạo hỗn hợp bao gồm acrylamit (AA) và axit acrylic (AA) với tỷ lệ mol AA/AM nằm trong khoảng từ 3 đến 9, theo các phương án cụ thể, tỷ lệ mol AA/AM là 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 hoặc khoảng giá trị bất kỳ trong số các giá trị này. AA đã được trung hòa khoảng từ 50 đến 85% bằng NaOH. Tỷ lệ trung hòa axit acrylic bằng NaOH ảnh hưởng đến kết cấu mạng copolyme thu được và ảnh hưởng đến khả năng hấp thụ, cũng như độ bền của mạng copolyme. Theo các phương án ưu tiên, tỷ lệ trung hòa này là 70 đến 80%, theo một phương án cụ thể, tỷ lệ trung hòa này là 75%. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này hoàn toàn có thể xác định được tỷ lệ trung hòa của hỗn hợp dựa trên tỷ lệ mol NaOH bổ sung.

Theo đó, tỷ lệ CMC/(AA+AM) được sử dụng để tổng hợp nên đồng polyme là từ 5 đến 40% (w/w). Cụ thể lượng cacboxyl methyl xenluloza được bổ sung vào hỗn hợp acrylamit (AA) và axit acrylic (AA) đã được tạo ra ở trên theo tỷ lệ từ 5 đến 40% theo trọng lượng, theo các phương án ưu tiên, tỷ lệ này là từ 7,5 đến 30%, theo các phương án ưu tiên, tỷ lệ này từ 8 đến 20%, theo phương án cụ thể, tỷ lệ này là 10%. Tỷ lệ CMC/(AA+AM) ảnh hưởng đến khả năng hấp thụ nước và độ bền cũng như khả năng phân hủy của copolyme thu được. Các tác giả đã nghiên cứu và nhận thấy, với tỷ lệ

CMC/(AA+AM) là 10%, sản phẩm copolyme siêu hấp thụ vừa cân bằng được khả năng hấp thụ, nhả hấp thụ cũng như đảm bảo độ bền của gel thu được. Trường hợp lượng cacboxyl metyl xenluloza lớn, khả năng hấp thụ nước của vật liệu nhanh, tuy nhiên, cấu trúc không bền, khó giữ được trạng thái ổn định và ngược lại.

Để phản ứng copolyme xảy ra, bổ sung từ 0,5 đến 2% chất xúc tác. Theo sáng chế, chất xúc tác được sử dụng là hỗn hợp amoni persulfat và natri metabisulfat với tỷ lệ thay đổi từ 4/1 đến 1/4 phần khối lượng, tốt hơn là tổng chất xúc tác được sử dụng với lượng là từ 0,75 đến 1,0 % trọng lượng các thành phần monome. Theo các phương án cụ thể, lượng chất xúc tác được sử dụng là 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9, 2% hoặc khoảng giá trị bất kỳ trong số các giá trị này. Lượng chất xúc tác lớn hơn là không cần thiết. Để phản ứng kết mạng, bổ sung từ 0,05 đến 0,5% N,N-methylen bisacrylamit theo tổng lượng acrylamit và axit acrylic. Lượng N,N-methylen bisacrylamit được bổ sung tốt nhất là từ 0,05 đến 0,35%, tốt hơn nữa là từ 0,1 đến 0,25% tổng trọng lượng acrylamit và axit acrylic. Theo một phương án ưu tiên, N,N-methylen bisacrylamit được bổ sung với lượng 0,25% tổng lượng acrylamit và axit acrylic. N,N-methylen bisacrylamit được bổ sung nhằm mục đích tạo mạng liên kết giữa các sợi khung copolyme -CMC-(AA)_m-(NaAA)_n-(AM)_p- giúp tạo dạng gel để giữ nước trong khối mạng khung này.

Để phản ứng tạo copolyme xảy ra, sau khi phối trộn các thành phần phản ứng, tiến hành khuấy đều trong 5 phút ở nhiệt độ dưới 30°C, hỗn hợp này được nhỏ từ từ vào hỗn hợp cyclohexan chứa từ 0,5 đến 3% chất nhũ hóa sorbitan stearat so với khối lượng cyclohexan trong điều kiện khuấy và sục khí N₂ liên tục trong 2 giờ ở 60°C. Lượng chất nhũ hóa sorbitan stearat được sử dụng giúp dung dịch phản ứng tạo nhũ trong môi trường cyclohexan. Theo các phương án ưu tiên, lượng chất nhũ hóa được sử dụng là 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9, 2,0, 2,1, 2,2, 2,3, 2,4, 2,5, 2,6, 2,7, 2,8, 2,9, 3% hoặc khoảng giá trị bất kỳ trong số các giá trị này. Theo các phương án ưu tiên cụ thể, lượng chất nhũ hóa sorbitan stearat được sử dụng là từ 1 đến 2% khối lượng theo cyclohexan. Sau khi phản ứng hoàn thành, thu được vật liệu polyme siêu hấp thụ nước.

Để tạo hạt vật liệu polyme siêu hấp thụ, vật liệu polyme siêu hấp thụ thu được ở trên được lọc rửa và cắt thành từng khối nhỏ và ngâm trong etanol qua đêm. Mục đích của quá trình này nhằm tinh chế sản phẩm, loại bỏ các thành phần chưa phản ứng, các

oligome, các polyme mạch thẳng tan trong nước. Sau khi sấy ở 60°C trong 8 giờ, vật liệu được cắt nhỏ đến kích thước khoảng từ 0,3 mm đến 2 mm để thu được vật liệu polyme siêu hấp thụ dạng hạt. Việc tạo hạt có thể là bất kỳ, theo phương pháp ưu tiên, việc tạo hạt từ vật liệu polyme siêu hấp thụ sau khi sấy có thể thực hiện được bằng cách nghiền để thu được kích thước mong muốn.

Theo các phương án ưu tiên, việc tạo hạt có thể được thực hiện ngay sau khi thu được vật liệu polyme siêu hấp thụ, cụ thể là có thể tạo hạt và ngâm trong etanol trước khi sấy để thu được vật liệu polyme siêu hấp thụ. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này hoàn toàn có thể tiến hành tạo hạt trước khi hoặc sau khi ngâm vật liệu polyme với etanol, miễn là thu được kích thước và hình dạng hạt polyme siêu hấp thụ mong muốn.

Vật liệu polyme siêu hấp thụ theo sáng chế cần được kết lưới tăng cường bề mặt hạt để tạo độ cứng cho vật liệu, hay theo cách khác, hạt polyme siêu hấp thụ thu được theo sáng chế được tạo lớp vỏ cứng bằng cách kết lưới tăng cường bề mặt hạt.

Theo đó, để tạo lớp vỏ được kết lưới tăng cường và thu sản phẩm polyme siêu hấp thụ, tiến hành hòa tan epoxy dầu đậu nành với axeton theo tỷ lệ từ 1 đến 5% khối lượng. Theo các phương án ưu tiên, lượng epoxy dầu đậu nành được hòa trong axeton với lượng là 1, 2, 3, 4, 5 % khối lượng hoặc khoảng giá trị bất kỳ trong số các giá trị này để thu dung môi để kết lưới tăng cường hạt polyme siêu hấp thụ theo sáng chế. Theo các phương án cụ thể, lượng tỷ lệ epoxy dầu đậu nành với axeton là từ 3 đến 4% khối lượng để thu được lớp vỏ hạt polyme siêu hấp thụ tối ưu. Tiếp đó, bổ sung vật liệu polyme siêu hấp thụ dạng hạt thu được ở trên vào dung môi để kết mạng tăng cường này theo tỷ lệ từ 1/10 đến 1/50 g/ml. Lượng polyme siêu hấp thụ được sử dụng sao cho được ngâm chìm trong dung môi này.

Để phản ứng kết mạng tăng cường bề mặt hạt polyme xảy ra, tiến hành ngâm hạt polyme trong khoảng thời gian từ 5 đến 30 phút, sau đó loại bỏ phần dung dịch dư và sấy hạt polyme từ 1 đến 3 giờ ở nhiệt độ từ 90°C đến 130°C. Theo các phương án ưu tiên, thời gian ngâm tốt nhất là từ 1 đến 2 giờ trong điều kiện nhiệt độ từ 100 đến 120°C. Thời gian ngâm càng lâu và nhiệt độ càng cao thì khả năng thấm của dung môi chứa epoxy dầu đậu nành vào hạt polyme càng sâu và tỷ lệ kết mạng tăng cường càng lớn, hay theo cách khác, lớp vỏ hạt polyme siêu hấp thụ càng dày. Do đó, để thu được

lớp vỏ đủ dày để giữ được cấu trúc gel khi hấp thụ mà không cản trở đến khả năng hấp thụ thì lớp vỏ, thì cần kiểm soát được khả năng kết lưới tăng cường của lớp vỏ. Tốt nhất kiểm soát điều kiện nhiệt độ và thời gian như trên để thu được sản phẩm có lớp vỏ được kết lưới tăng cường chiếm từ 10% đến 30% trọng lượng hạt.

Hạt polyme siêu hấp thụ theo sáng chế thu được có khả năng hấp thụ một lượng nước gấp 450 ± 35 lần trọng lượng vật liệu hoặc hấp thụ lượng dung dịch NaCl 0,9% gấp 70 ± 7 lần trọng lượng vật liệu. Hạt polyme siêu hấp thụ theo sáng chế thích hợp để ứng dụng trong nông nghiệp như chất giữ nước để cung cấp nước cho cây trồng hoặc ứng dụng để hấp thụ và nhả chậm phân bón phục vụ cho sản xuất nông nghiệp.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1. Sản xuất hạt polyme siêu hấp thụ

Phối trộn 24 g acrylamit và 144 g axit acrylic, sau đó bổ sung vào 150 ml NaOH 10M để trung hòa hỗn hợp. Tiếp đó, hòa tan 16,8 g cacboxyl metyl xenluloza trong 250 ml nước cất.

Phối trộn hai dung dịch nêu trên, tiếp đó hòa tan 0,42 g N,N-metylen bisacrylamit vào 5 ml nước, hòa tan 0,63 g chất xúc tác amoni persulfat và 0,63 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ trong 10ml nước cất và bổ sung vào dung dịch. Phần dịch thu được này được khuấy đều trong 5 phút ở nhiệt độ phòng tạo thành dung dịch chất phản ứng. Tiếp theo, nhỏ từ từ giọt dung dịch chất phản ứng này vào môi trường phản ứng bao gồm 1000 ml xyclohexan đã được hòa tan hoàn toàn 20g chất nhũ hóa sorbitan monostearat (Span-60). Phản ứng được thực hiện trong môi trường trơ sục khí N_2 trong 2 giờ ở 60°C và khuấy liên tục. Sau khi kết thúc phản ứng, khối copolyme được cắt nhỏ thành khối nhỏ kích thước khoảng $1\text{cm} \times 1\text{cm} \times 1\text{cm}$ và ngâm trong etanol qua đêm. Sau khi loại bỏ etanol, vật liệu còn lại được sấy ở 60°C trong 8 giờ. Các khối vật liệu thu được này được nghiền nhỏ đến kích thước khoảng 0,3mm-2mm, thu được khoảng 210 g sản phẩm vật liệu siêu hấp thụ nước là copolyme cacboxyl metyl xenlulo-Co- acrylic axit-Naacrylat-acrylamit dạng hạt (mẫu A0).

Tiếp theo, hòa tan 10g epoxy dầu đậu nành từ công ty HPC, Đài Loan với 1kg axeton (nồng độ 1%), tiếp đó bổ sung 100 g hạt polyme thu được ở trên và ngâm ở nhiệt độ phòng trong 20 phút, tiếp đó dung môi được loại bỏ, hạt polyme được sấy ở 110°C trong 2 giờ thu được polyme siêu hấp thụ dạng hạt (mẫu A1).

Tương ứng, hòa tan 50g epoxy dầu đậu nành từ công ty HPC, Đài Loan với 1kg axeton (nồng độ 5%), tiếp đó bổ sung 100 g hạt polyme còn lại và ngâm trong cùng điều kiện như trên (ở 100°C trong 20 phút), tiếp đó dung môi được loại bỏ, hạt polyme được sấy ở 110°C trong 2h thu được polyme siêu hấp thụ dạng hạt (mẫu A2).

Ví dụ 2. Xác định khả năng hấp thụ nước của hạt polyme siêu hấp thụ

Để xác định khả năng hấp thụ nước của hạt polyme siêu hấp thụ, tiến hành đánh giá các mẫu A1 và A2 thu được từ Ví dụ 1. Các điều kiện thử nghiệm bao gồm nước deion (TN1), nước máy (TN2) và nước muối sinh lý (TN3). Mỗi nhóm thử nghiệm được tiến hành với 1g vật liệu mẫu. Lượng mẫu này được cho vào cốc thủy tinh 1000 ml, bổ sung 800 ml mẫu nước theo TN1, TN2 và TN3 vào ngâm trong 24h, quan sát khả năng hấp thụ, sau đó lọc bỏ nước dư, cân khối lượng vật liệu đã ngâm nước. Kết quả thử nghiệm được thể hiện trong Bảng 1.

Bảng 1. Kết quả hấp thụ nước của hạt polyme siêu hấp thụ

stt	Nhóm	Khả năng hấp thụ (g/g)		
		Mẫu A0	Mẫu A1	Mẫu A2
1	TN1	406±22	450±35	385±25
2	TN2	285±17	345±25	270±21
3	TN3	75±5	90±7	72±7

Theo đó thấy rằng các mẫu có hàm lượng epoxy dầu đậu nành trong axeton với nồng độ 1 và 5% khối lượng có khả năng hấp thụ nước cao, trong 24 giờ hấp thụ đã lên tới 450±35 g/g đối với mẫu A1 và 385±25g/g với mẫu A2 (tương ứng gấp 450±35 lần và 385±25 lần trọng lượng vật liệu polyme). Với nước muối sinh lý khả năng hấp thụ cũng đạt thấp nhất ±5 g/g và cao nhất đạt 70±7 g/g trong 24 giờ hấp thụ (tương ứng 72±7 lần và 90±7 lần trọng lượng vật liệu polyme).

Đối với cả hai mẫu, tốc độ hút đều giảm trong 1h đầu tiên so với mẫu A0, tuy nhiên mẫu vẫn đạt 67% giá trị độ hút bão hòa sau 8h. Đồng thời, gel bão hòa của các mẫu A1 và A2 cứng hơn đáng kể so với mẫu A0, gel của mẫu A2 cứng hơn mẫu A1. Đây được đánh giá là một khả năng hấp thụ nước tốt đối với hạt polyme đã được tăng cường khả năng kết lưới nâng cao bề mặt.

Các mẫu vật liệu A1 và A2 sau khi được xác định khả năng hấp thụ được đưa ra thử nghiệm trong điều kiện thực địa. Cụ thể, 1g mẫu A1 được trộn đều 200 g đất đã

sấy khô vào hộp nhựa có đục lỗ ở đáy, phủ lên trên lớp đất dày 5cm tưới nước vào mẫu cho đến khi xuất hiện giọt nước đầu tiên ra khỏi đáy. Tiến hành cân mẫu sau mỗi khoảng thời gian nhất định. Chuẩn bị mẫu đối chứng 200 g đất chứa 1g mẫu A0. Chuẩn bị mẫu trắng chỉ chứa 200 g đất. Kết quả độ hút nước của mẫu A1 và A0 lần lượt là 85 ± 7 g/g và cao nhất đạt 67 ± 5 g/g trong 24 giờ hấp thụ (tương ứng 85 ± 7 lần và 67 ± 5 lần trọng lượng vật liệu polyme). Đáng chú ý, quan sát thấy kích thước các hạt gel sau khi hấp thụ nước trong đất của mẫu A1 đồng đều hơn, cứng hơn và không bị vỡ vụn so với các hạt gel của mẫu A0. Kết quả cho thấy, kết mạng nâng cao bề mặt bằng chất epoxy từ dầu đậu nành đã cải thiện đáng kể độ bền gel, tăng độ hấp thụ nước trong đất và đã khắc phục được hiện tượng khóa gel của các hạt polyme siêu hấp thụ.

Ví dụ 3. Đánh giá khả năng nhả hấp thụ nước hạt polyme siêu hấp thụ

Để xác định khả năng nhả nước của vật liệu theo sáng chế, mẫu A1 được sử dụng để đánh giá khả năng nhả hấp thụ nước. Cân 50g mẫu A1 thu được từ Ví dụ 1 và ngâm trong nước deion trong 3 ngày đêm hoặc nước máy hoặc NaCl 0,9% để vật liệu ngậm nước tối đa. Sau đó tách hết nước bằng cách sử dụng phễu xộp (lỗ rây 100 mesh). Cho mẫu vào đĩa petry, cân và phơi mẫu trong không khí, nhiệt độ 25°C, độ ẩm 65%. Thời gian thử nghiệm từ khi bắt đầu nhả hấp thụ đến khi khối lượng không đổi. Tỷ lệ nhả hấp thụ được tính theo tỷ lệ % khối lượng bị mất cho đến khi khối lượng không đổi. Kết quả cho thấy kết, thời gian nhả hấp thụ của nước khử ion tối đa là 20 ngày, nước máy là 18 ngày và dung dịch NaCl 0,9% là 15 ngày.

Các tác giả sáng chế đã bất ngờ phát hiện ra rằng, với hạt polyme có phần vỏ được kết mạng nâng cao bằng epoxy dầu đậu nành, tốc độ hấp thụ nước của polyme phần lõi bị giảm nhẹ trong 2 giờ đầu, nhưng lại tăng lên và đạt cao hơn sau 8 giờ hấp thụ, và đạt độ hấp thụ cực đại cao hơn so với hạt polyme chưa được kết lưới nâng cao. Đồng thời, polyme có phần vỏ được kết lưới nâng cao bằng epoxy dầu đậu nành, tốc độ nhả nước của polyme lõi chậm hơn và ổn định hơn theo thời gian phơi mẫu. Điều này tạo nên sự khác biệt của hạt polyme siêu hấp thụ theo sáng chế so với vật liệu siêu hấp thụ đã biết và tạo ra hiệu quả hấp thụ và nhả hấp thụ thích hợp dùng cho mục đích nông nghiệp. Hạt polyme siêu hấp thụ theo sáng chế cũng cho thấy có cấu trúc gel ở trạng thái hấp thụ bão hòa nước cứng và chắc hơn đáng kể so với vật liệu polyme ở trạng thái gel bão hòa nước không có lớp bề mặt được kết lưới nâng cao.

Kết quả này cho thấy, vật liệu theo sáng chế có khả năng ứng dụng để hấp phụ và nhả hấp thụ nước, thích hợp sử dụng để làm vật liệu giữ nước sử dụng để nhả nước, nhả phân bón chậm cho cây trồng.

Ví dụ 4: Xác định cấu trúc của vật liệu hạt polyme siêu hấp thụ

Để xác định cấu trúc của hạt polyme thu được ở ví dụ 1, tiến hành kiểm tra bằng phổ hồng ngoại với phần bề mặt và phần lõi của hạt polyme. Kết quả được thể hiện trên các hình từ Hình 2 đến Hình 5.

Theo Hình 2 cho thấy, phổ hồng ngoại FTIR của polyme phần lõi xuất hiện các đỉnh pic rộng tại 3348 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết O-H; các đỉnh pic tại 2970 cm^{-1} và 2922 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết C-H (của $-\text{CH}_3$ và $-\text{CH}_2$). Sự xuất hiện các đỉnh pic tại 1714 cm^{-1} và 1668 cm^{-1} lần lượt đặc trưng cho dao động của liên kết C=O của axit và amit. Đặc biệt, các đỉnh pic tại 1558 cm^{-1} và 1452 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của muối Natri cacboxylat. Các đỉnh pic tại 1400 cm^{-1} , 1315 cm^{-1} và 1165 cm^{-1} lần lượt đặc trưng cho dao động cho các liên kết C-N, C-H và C-O-C. Đỉnh pic rộng tại 1068 cm^{-1} là sự chồng phổ của các pic đặc trưng cho liên kết C-O của nhóm chức $-\text{COOH}$ và cầu liên kết C-O-C giữa các vòng đường trong mạch phân tử cacboxyl methyl xenluloza (CMC). Đồng thời, có thể quan sát thấy đỉnh pic tại 896 cm^{-1} đặc trưng liên kết C-H β - glycosit của cacboxyl methyl xenluloza. Phổ FITR của của cacboxyl methyl xenluloza được đưa ra trên Hình 3.

Như vậy, theo Hình 2 cho thấy phổ FTIR đặc trưng cấu trúc của vật liệu polyme phần lõi là copolyme cacboxyl methyl xenluloza-Co -acrylic axit-Naacrylat-acrylamit.

Phổ FTIR của epoxy dầu đậu nành được đưa ra trên Hình 4. Có thể thấy có hai pic tại 1055 cm^{-1} , 821 cm^{-1} , tương ứng đặc trưng cho dao động biến dạng của các liên kết C-O và C-H trong vòng epoxy.

Để xác định cấu trúc của lớp vỏ hạt polyme siêu hấp thụ, tiến hành kiểm tra mẫu A1 từ Ví dụ 1 bằng phổ hồng ngoại. Kết quả được thể hiện trên Hình 5.

Từ Hình 5 có thể thấy trên phổ FTIR đã xuất hiện các pic đặc trưng cho các nhóm chức có trong vật liệu polyme lõi. Có thể thấy có sự giảm cường độ pic tại 1066 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C-O-C của nhóm $-\text{COOH}$, sự biến mất của đỉnh pic tại 821 cm^{-1} đặc trưng cho sự dao động kéo căng của liên kết C-H trong vòng epoxy và sự tăng

cường độ pic tại 1161 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết C-O- của rượu bậc 2, sự tăng cường độ pic tại 997 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng của liên kết N-H amin bậc 2, các kết quả này xác nhận sự tham gia phản ứng của nhóm epoxy với các nhóm $-\text{NH}_2$ và $-\text{COOH}$ trong các đoạn mạch của copolyme $\text{CMC}-(\text{AA})_m-(\text{NaAA})_n-(\text{AM})_p$. Như vậy, kết quả phổ FTIR trên Hình 5 cho thấy sự có mặt của các nhóm chức đặc trưng cho trong cấu trúc lớp vỏ của hạt polyme siêu hấp thụ đã được kết lưới nâng cao bằng hợp chất epoxy từ dầu đậu nành.

Ví dụ 5: Xác định độ bền và khả năng phân hủy của hạt polyme siêu hấp thụ

Để xác minh độ bền nhiệt của hạt polyme siêu hấp thụ thu được từ Ví dụ 1, tiến hành kiểm tra giản đồ phân tích nhiệt TGA trong vùng nhiệt độ từ 25°C đến 900°C đối với mẫu A0 và mẫu A1 thu được từ Ví dụ 1. Mẫu A1 được kí hiệu Epoxy-BioSAP. Mẫu A0 được ký hiệu là BioSAP. Kết quả được thể hiện trên Hình 6 và Hình 7.

Kết quả thu được từ Hình 6 và Hình 7 cho thấy, mẫu A1 có quá trình phân hủy nhiệt diễn ra phức tạp hơn mẫu A0, điều này có thể do sự hình thành liên kết hóa học giữa các vòng epoxy và các nhóm $-\text{COOH}$ và $-\text{NH}_2$. Ngoài ra, mẫu A1 cho thấy khi hấp thụ nước cứng hơn mẫu A0, giảm khả năng bị hiện tượng khóa gel do vẫn giữ được không gian giữa các hạt. Điều này rất có lợi và đặc biệt hiệu quả khi sử dụng làm vật liệu giữ nước cho cây trồng.

Tuy nhiên, độ mất khối lượng sau quá trình phân hủy nhiệt từ 25°C đến 500°C của mẫu A1 cao hơn đáng kể so với mẫu A0, kết quả giảm tương ứng 75,9% và 69,5% khối lượng. Như vậy, việc kết lưới bề mặt bằng hợp chất epoxy từ dầu đậu nành đã làm tăng khả năng phân hủy nhiệt cho vật liệu, góp phần làm tăng khả năng phân hủy sinh học.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Hạt polyme siêu hấp thụ có cấu trúc lớp vỏ và lõi với lớp vỏ được kết mạng nâng cao bằng epoxy dầu đậu nành trên cơ sở vật liệu siêu hấp thụ cho phép hấp thụ nước vượt trội, có thể hấp thụ một lượng lớn lên tới 450 ± 35 lần khối lượng của vật liệu hoặc có khả năng hấp thụ nước muối sinh lý lên tới 90 ± 7 lần khối lượng vật liệu. Điều này thích hợp trong việc giữ nước và phân bón sử dụng cho cây trồng.

Hạt polyme siêu hấp thụ nước theo sáng chế có phần vỏ được kết mạng nâng cao bằng epoxy dầu đậu nành mặc dù có tốc độ hấp thụ nước của polyme phần lõi bị giảm nhẹ trong 2 giờ đầu, nhưng lại tăng lên và đạt cao hơn sau 8 giờ hấp thụ, và đạt độ hấp thụ cực đại cao hơn so với hạt polyme chưa được kết mạng nâng cao. Đồng thời, tốc độ nhả nước của polyme lõi chậm hơn và ổn định hơn theo thời gian. Điều này rất có ích trong việc hấp thụ và nhả hấp thụ nước cũng như phân bón, thích hợp dùng cho mục đích nông nghiệp.

Hạt polyme siêu hấp thụ theo sáng chế cũng cho thấy có cấu trúc gel ở trạng thái hấp thụ bão hòa nước cứng và chắc hơn đáng kể so với vật liệu polyme ở trạng thái gel bão hòa nước không có lớp bề mặt được kết mạng nâng cao. Điều này cho phép khắc phục được các vấn đề hạn chế của vật liệu này là độ bền gel yếu và sự hấp thụ yếu khi có áp suất dẫn đến hiện tượng khóa gel hay tắc nghẽn gel làm giảm đột ngột độ hấp thụ nước trong đất. Đồng thời, với lớp vỏ được kết mạng nâng cao bằng hợp chất epoxy từ dầu đậu đã làm tăng độ bền ẩm cho vật liệu, giúp bảo quản sản phẩm tốt hơn.

Bằng cách điều chỉnh tỷ lệ các monome ban đầu cũng như mức trung hòa axit acrylic và acrylamit bằng natri hydroxit thích hợp, đồng thời, bằng cách kết lưới nâng cao hạt polyme thu được bằng hợp chất epoxy từ dầu đậu nành, quy trình theo sáng chế cho phép tạo ra hạt polyme siêu hấp thụ có khả năng hấp thụ nước cao, có độ cứng thích hợp, hạn chế được tình trạng khóa gel của vật liệu, thích hợp cho các ứng dụng với mục đích nông nghiệp, đặc biệt ở hữu ích cho việc cung cấp nước cho cây ở những nơi hạn hán, giảm được lượng và số lần tưới nước cho cây.

Quy trình sản xuất hạt polyme siêu hấp thụ theo sáng chế đơn giản, dễ thực hiện, có thể sản xuất nhanh, loại chất siêu hấp thụ nước này có khả năng ứng dụng hiệu quả trong việc cung cấp nước cho cây trồng trong nông nghiệp, tiết kiệm được lượng nước cần tưới, tiết kiệm được công lao động, giúp tăng hiệu quả trong sản xuất nông nghiệp.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Hạt polyme siêu hấp thụ có lớp vỏ được kết lưới tăng cường bao gồm phần vỏ và phần lõi, trong đó:

+ phần lõi chiếm từ 70 đến 90% trọng lượng hạt, trong đó phần lõi này bao gồm khung copolyme có công thức: $-\text{CMC}-(\text{AA})_m-(\text{NaAA})_n-(\text{AM})_p$ được kết mạng bởi N,N-methylen bisacrylamit; và

+ phần vỏ chiếm từ 10% đến 30% trọng lượng hạt, trong đó phần vỏ này bao gồm khung copolyme có công thức: $-\text{CMC}-(\text{AA})_m-(\text{NaAA})_n-(\text{AM})_p$ được kết mạng bởi N,N-methylen bisacrylamit và được kết lưới tăng cường bằng epoxy dầu đậu nành; trong đó:

- CMC là cacboxyl metyl xenluloza, AA là axit acrylic, NaAA là natri acrylat và AM là acrylamit;

- m, n và p là hệ số mol tương ứng của axit acrylic, natri acrylat và acrylamit, trong đó tỷ lệ $(n+m)/p$ nằm trong khoảng từ 3 đến 9, và n/m nằm trong khoảng từ 1 đến 6;

- lượng N,N-methylen bisacrylamit theo tổng lượng axit acrylic và acrylamit nằm trong khoảng từ 0,05% đến 0,5%; và

- lượng epoxy dầu đậu nành được kết mạng tăng cường lớp vỏ nằm trong khoảng từ 2,5 đến 10% trọng lượng hạt.

2. Hạt polyme siêu hấp thụ theo điểm 1, trong đó hạt này có kích thước nằm trong khoảng từ 0,3 mm đến 2 mm.

3. Hạt polyme siêu hấp thụ nước theo điểm 1 hoặc 2, trong đó hạt này có dạng hình cầu hoặc hình ovan hoặc hình bất kỳ.

4. Quy trình sản xuất hạt polyme siêu hấp thụ theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó quy trình này bao gồm các bước:

a) tổng hợp vật liệu polyme siêu hấp thụ bằng cách hòa tan cacboxyl metyl xenluloza (CMC) trong nước cất ở nhiệt độ phòng, sau đó bổ sung hỗn hợp acrylamit (AA) và axit acrylic (NaAA) đã được trung hòa khoảng từ 50 đến 85% bằng NaOH và có tỷ lệ mol AA/NaAA nằm trong khoảng từ 3 đến 9 theo tỷ lệ $\text{CMC}/(\text{AA}+\text{NaAA})$ từ 5 đến 40% (w/w) để thu được dung dịch đồng nhất, tiếp đó bổ sung từ 0,5 đến 2% chất xúc tác là hỗn hợp amoni persulfat và natri sunfit hoặc natri metabisunfit, và từ 0,05 đến 0,5% N,N-methylen bisacrylamit theo tổng lượng acrylamit và axit acrylic, sau khi khuấy đều trong 5 phút ở nhiệt độ dưới 30°C rồi nhỏ từ từ vào hỗn hợp cyclohexan

chứa từ 0,5 đến 3% chất nhũ hóa sorbitan stearat trong điều kiện khuấy và sục khí N₂ liên tục trong 2 giờ ở 60°C, thu được vật liệu polyme siêu hấp thụ nước;

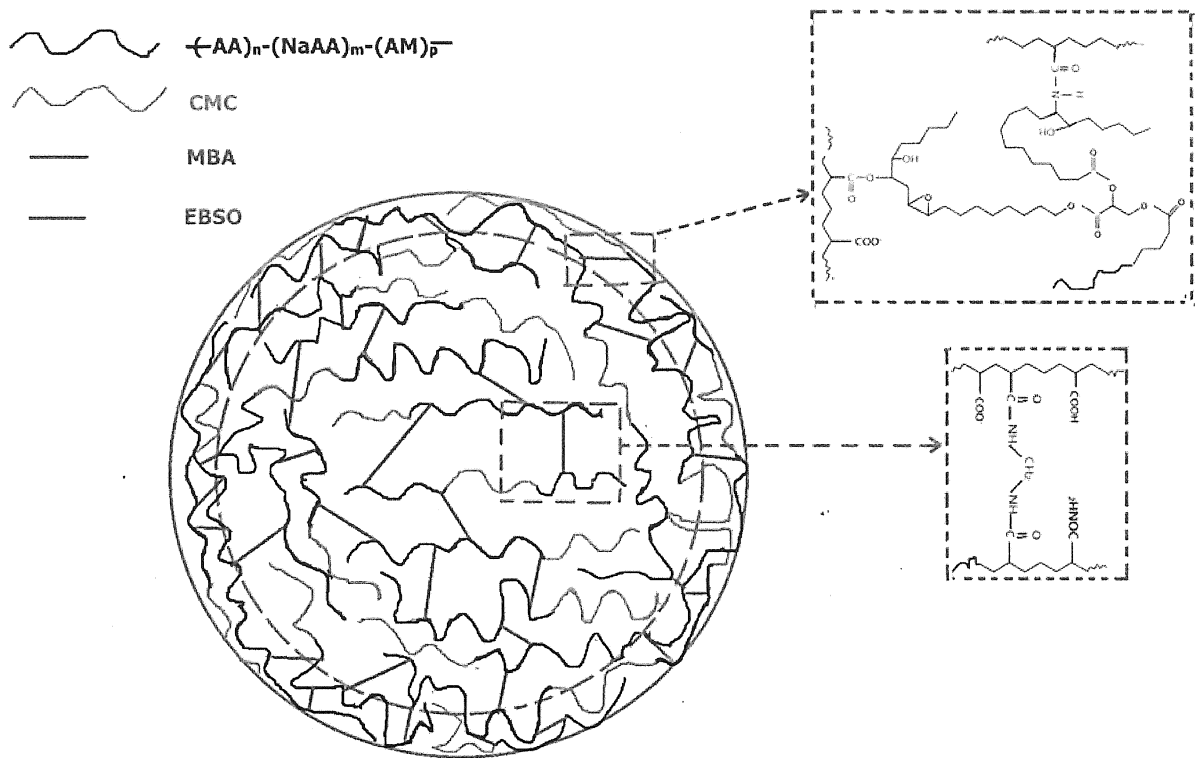
b) tạo hạt vật liệu polyme siêu hấp thụ bằng cách cắt vật liệu polyme siêu hấp thụ thành từng khối nhỏ, rửa 3 lần bằng tanol sau đó ngâm trong etanol qua đêm, sau khi sấy ở 60°C trong 8 giờ và cắt nhỏ đến kích thước từ 0,3 đến 2 mm để thu được vật liệu polyme siêu hấp thụ dạng hạt; và

c) tạo lớp vỏ được kết lưới tăng cường và thu sản phẩm polyme siêu hấp thụ bằng cách ngâm vật liệu polyme siêu hấp thụ dạng hạt vào trong dung dịch epoxy dầu đậu nành hòa tan hoàn toàn trong axeton theo tỷ lệ từ 1 đến 5% khối lượng, theo tỷ lệ từ 1/10 đến 1/50 (w/v), sau khi ngâm từ 5 đến 3 phút ở nhiệt độ phòng để kết lưới tăng cường bề mặt hạt, sau đó lọc thu phần hạt và sấy ở nhiệt độ từ 90°C đến 140°C trong khoảng từ 1 đến 3 giờ thu được sản phẩm hạt polyme siêu hấp thụ có lớp vỏ được kết lưới tăng cường.

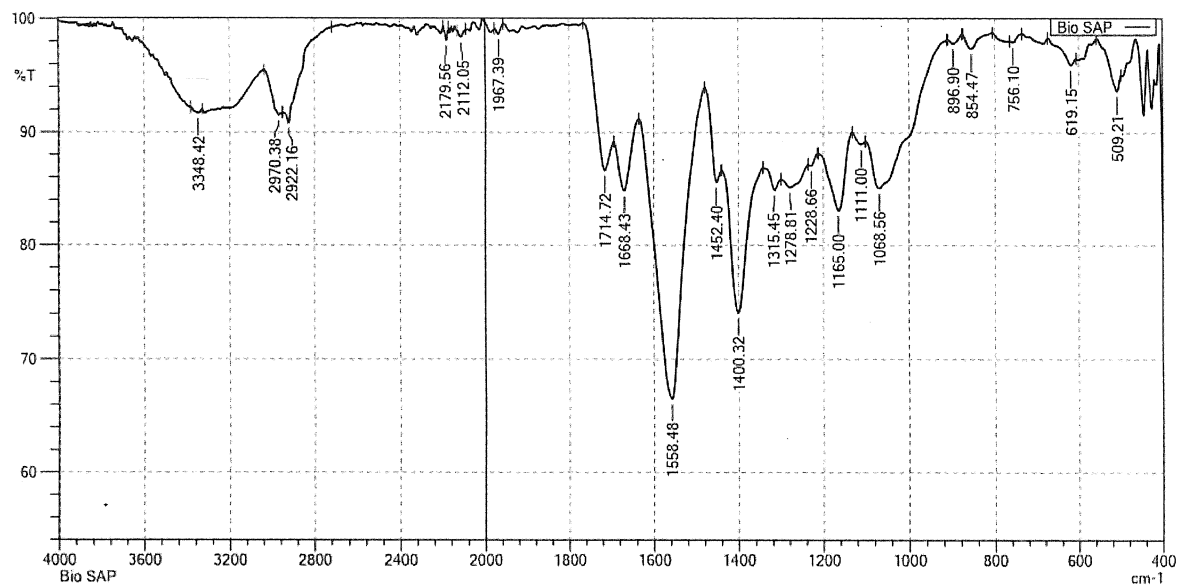
5. Quy trình theo điểm 4, trong đó tỷ lệ khối lượng axit acrylic và acrylamit là 6, axit acrylic đã được trung hòa bằng NaOH là 75% và tỷ lệ cacboxyl metyl xenluloza (CMC) so với tổng lượng acrylamit và axit acrylic là 10% (w/w).

6. Quy trình theo điểm 4 hoặc 5, trong đó tỷ lệ epoxy dầu đậu nành với axeton là từ 3 đến 4% khối lượng và tỷ lệ chất nhũ hóa sorbitan stearat với axeton là từ 1 đến 2% khối lượng và thời gian ngâm polyme để tạo lớp vỏ được kết mạng tăng cường là từ 1 đến 2 giờ ở nhiệt độ từ 100 đến 120°C.

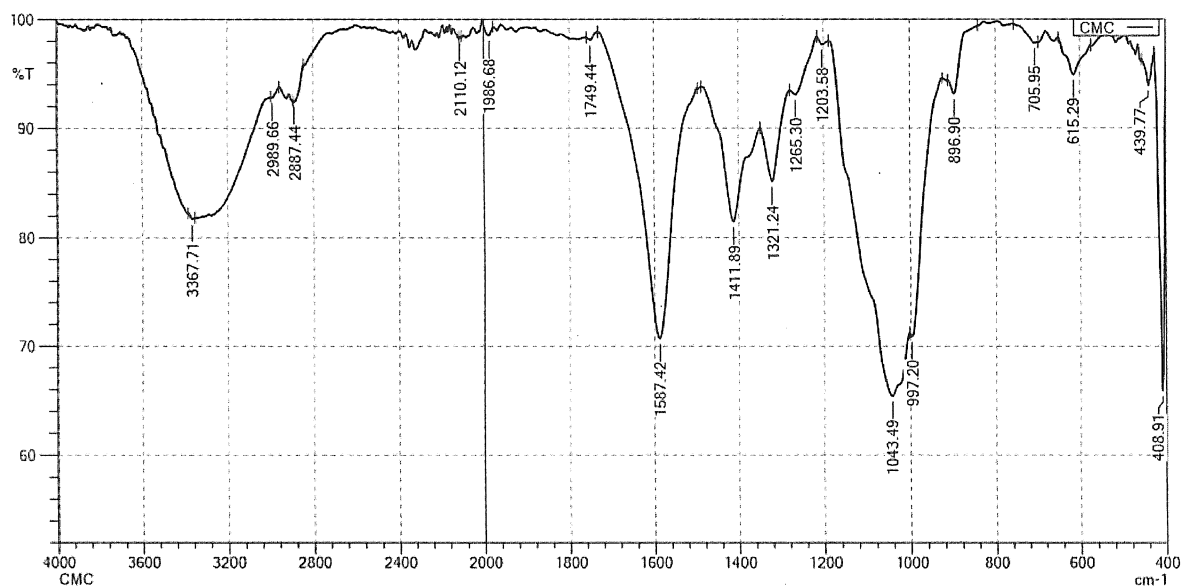
HÌNH 1



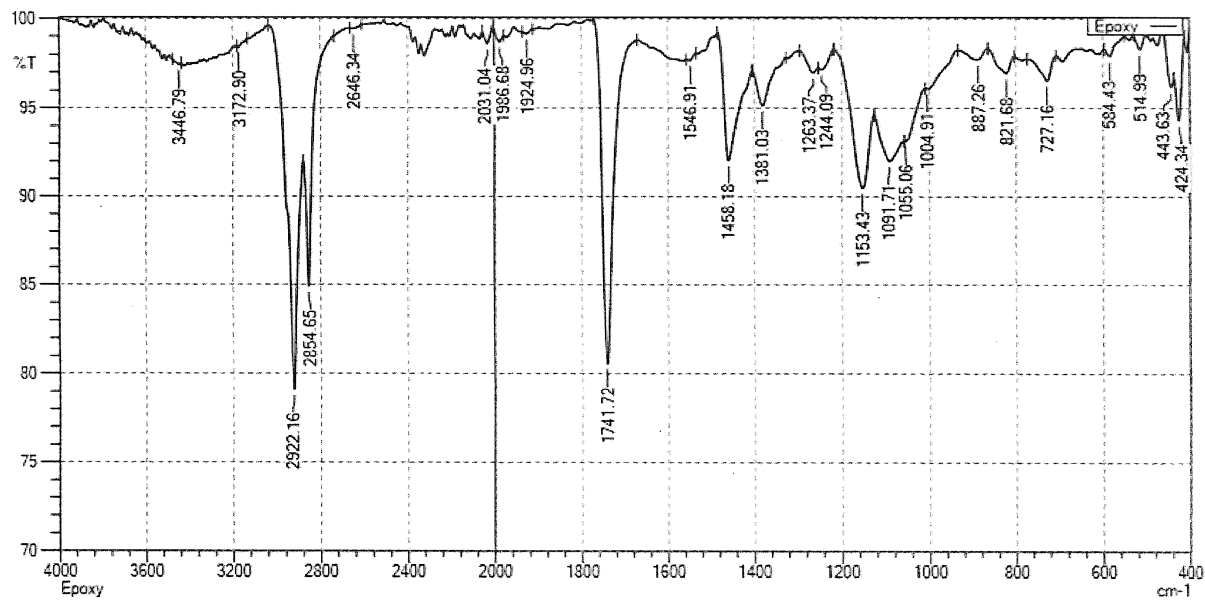
HÌNH 2



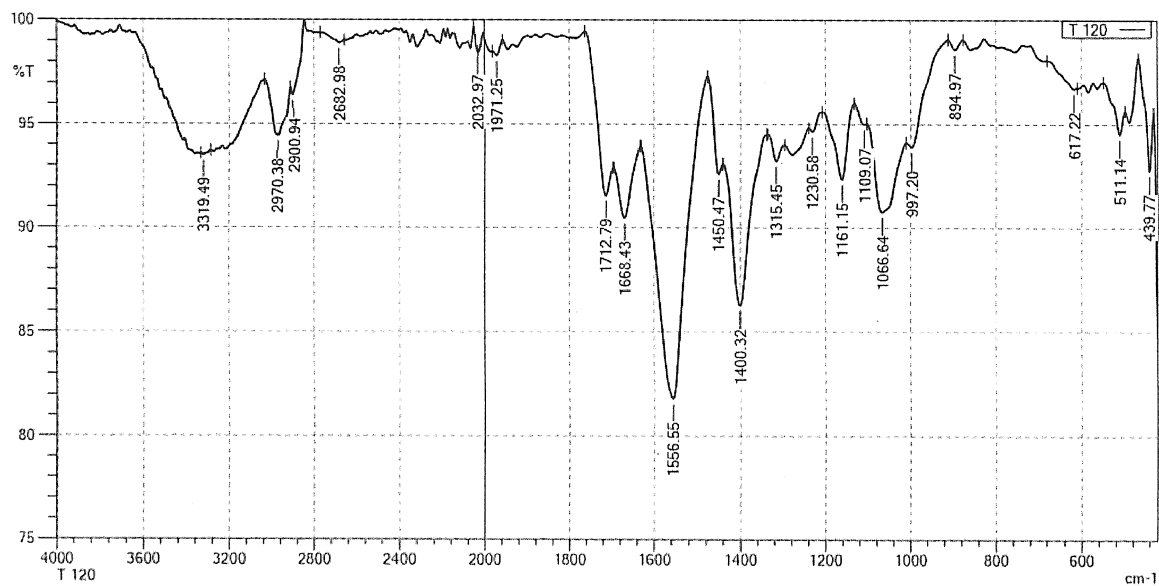
HÌNH 3



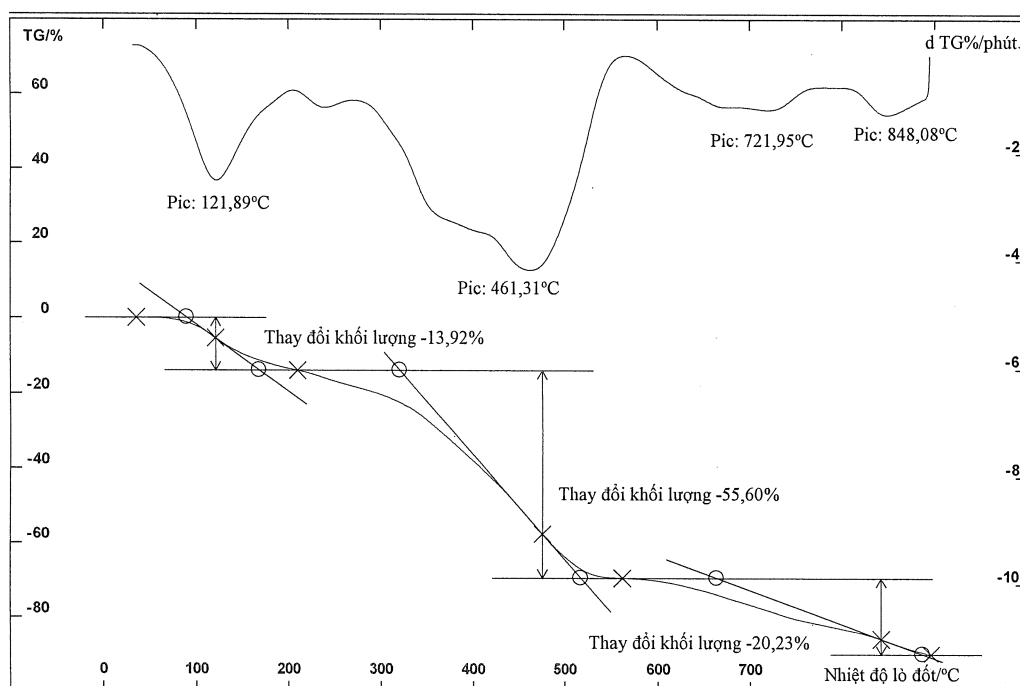
HÌNH 4



HÌNH 5



HÌNH 6



HÌNH 7

