



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

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

(11)



1-0038294

(51)^{2020.01} C08L 67/02

(13) B

(21) 1-2020-06897

(22) 27/11/2020

(30) 10-2020-0136256 20/10/2020 KR

(45) 25/01/2024 430

(43) 25/04/2022 409

(73) ANKOR BIOPLASTICS Co., Ltd. (KR)

216, Munmakgongdan-gil Munmak-eup, Wonju-si, Gangwon-do, 26362, Republic of Korea

(72) LIM, Heon Young (KR); CHO, Yoon (KR); YOU, Myung Je (KR).

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

(54) CHẾ PHẨM NHỰA PHÂN HỦY SINH HỌC NGUỒN GỐC TỰ NHIÊN VÀ PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ CHẾ PHẨM NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm nhựa phân hủy sinh học nguồn gốc tự nhiên thân thiện với môi trường, không chỉ thể hiện khả năng phân hủy sinh học vượt trội mà còn có các tính chất cơ học, khả năng tạo hình và chịu thời tiết được cải thiện, và phương pháp điều chế chế phẩm này. Chế phẩm nhựa phân hủy sinh học nguồn gốc tự nhiên bao gồm copolyeste béo/thơm phân hủy sinh học thứ nhất, copolyeste béo/thơm phân hủy sinh học thứ hai và chất kéo dài chuỗi. Phương pháp điều chế chế phẩm nhựa bao gồm bước điều chế nguyên liệu thứ nhất để điều chế copolyeste béo/thơm phân hủy sinh học thứ nhất, bước điều chế nguyên liệu thứ hai để điều chế copolyeste béo/thơm phân hủy sinh học thứ hai, bước phản ứng kéo dài thực hiện phản ứng kéo dài chuỗi bằng cách trộn copolyeste béo/thơm phân hủy sinh học thứ nhất được điều chế ở bước điều chế nguyên liệu thứ nhất và copolyeste béo/thơm phân hủy sinh học thứ hai được điều chế ở bước điều chế nguyên liệu thứ hai với chất kéo dài chuỗi, bước trùng hợp pha rắn thực hiện trùng hợp pha rắn sản phẩm được kéo dài chuỗi ở bước phản ứng kéo dài chuỗi.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm nhựa phân hủy sinh học nguồn gốc tự nhiên có các tính chất cơ học, khả năng tạo hình và chịu thời tiết được cải thiện và phương pháp điều chế chế phẩm này. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến chế phẩm nhựa phân hủy sinh học nguồn gốc tự nhiên thân thiện với môi trường và thể hiện khả năng phân hủy vượt trội, cũng như có các đặc tính cơ học, và khả năng tạo hình và chịu thời tiết cao, và phương pháp điều chế chế phẩm này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề ô nhiễm môi trường đã trở thành vấn đề xã hội đang nổi lên trên toàn thế giới, đặc biệt với các loại nhựa được sử dụng trong lĩnh vực công nghiệp hiện nay đều rất khó phân hủy sinh học và thường được xử lý bằng cách chôn lấp hoặc đốt cháy sau khi sử dụng. Trong trường hợp này, việc thiếu bãi chôn lấp và đốt cháy rác làm phát sinh các chất độc hại gây ra ô nhiễm môi trường. Để giải quyết vấn đề trên, các nghiên cứu về nhựa phân hủy sinh học đang được tích cực tiến hành.

Cho đến nay, có nhiều loại nhựa phân hủy sinh học khác nhau được biết đến, tuy nhiên thực tế mỗi loại nhựa có đặc tính phân hủy sinh học, trọng lượng phân tử và các tính chất vật lý khác nhau, vì vậy có giới hạn sử dụng khi ứng dụng sản phẩm hoặc sử dụng bị hạn chế do khả năng tạo hình kém hoặc tính chất của sản phẩm kém.

Hiện nay, polyeste béo như polybutylen suxinat (PBS) hoặc Poly(butylen adipat-co-terephthalat) (PBAT) có các đặc tính tương tự như polyetylen và polypropylen đang nhận được sự chú ý trên toàn thế giới trong lĩnh vực màng phân hủy sinh học, và đang được kỳ vọng là nguồn thay thế cho nhựa tổng hợp.

Tuy nhiên, do các chế phẩm nhựa phân hủy sinh học trên chỉ được tạo ra từ nguyên liệu hóa thạch, vì vậy nó không có tính thân thiện với môi trường do gây ra các vấn đề như cạn kiệt tài nguyên và nóng lên toàn cầu.

Để giải quyết các vấn đề trên, các nghiên cứu về chuyển đổi nguyên liệu thô được sử dụng trong các chế phẩm nhựa phân hủy sinh học sang nguyên liệu tự nhiên đang được tích cực tiến hành.

Ví dụ, axit dicarboxylic béo thu được từ quá trình lên men polysacarit được tổng hợp thông qua quá trình quang hợp của thực vật như glucoza, xenluloza, glucoza nguồn gốc tự nhiên, v.v. được sử dụng làm nguyên liệu cho các loại polyeste béo (hoặc béo/thơm) phân hủy sinh học hoặc đang được thử nghiệm mới. Tuy nhiên, axit dicarboxylic béo thu được trong quá trình này cần phải chiết xuất, trung hòa và tinh chế để phù hợp sử dụng trong quá trình điều chế polyeste do quá trình lên men tạo ra các tạp chất như nitơ, amoniac, cation kim loại.

Có rất nhiều tài liệu khác nhau về phương pháp điều chế polyeste sử dụng axit dicarboxylic nguồn gốc tự nhiên thu được từ phương pháp mô tả bên trên (Future Materials, Vol. 1, No. 11, Page 31 (2001); patent Nhật Bản công bố sớm số 2005-27533; Biotechnology and Bioengineering Symposium, No. 17 (1986) 355-363; Journal of the American Chemical Society, No. 116 (1994) 399-400; Appl. Microbiol. Biotechnol. No. 51 (1999) 545-552; và patent Nhật Bản công bố sớm số 2005-139287. Tuy nhiên, so với axit dicarboxylic nguồn gốc từ nguyên liệu hóa thạch, axit dicarboxylic nguồn gốc từ nguồn nguyên liệu sinh học sau khi trải qua công đoạn tinh chế, lượng amoniac được sử dụng trong công đoạn tinh chế chứa các nguyên tố nitơ, axit hữu cơ, axit vô cơ và cation kim loại dẫn đến khả năng phản ứng kém nên khó có thể đạt được đủ trọng lượng phân tử dẫn đến khả năng tạo hình kém và không đạt các yêu cầu về tính cơ học. Thời gian phản ứng kéo dài đáng kể, điều này không có lợi về mặt kinh tế, đồng thời có nhược điểm là dễ biến đổi theo thời gian do khả năng thủy phân kém.

Để giải quyết vấn đề trên, patent Hàn Quốc số 10-1276100 (công bố vào ngày 12 tháng 6 năm 2013) đã bộc lộ nhựa copolyeste phân hủy sinh học được tạo ra từ nguyên liệu thô nguồn gốc tự nhiên bao gồm thành phần axit dicarboxylic là thành phần đồng trùng hợp thứ nhất bao gồm (a) axit dicarboxylic thơm, anhydrit axit của nó hoặc hỗn hợp của chúng, và (b) axit dicarboxylic béo chứa axit glutaric, anhydrit axit của nó, hoặc hỗn hợp của chúng; và thành phần glycol là thành phần đồng trùng hợp thứ hai bao gồm etylen glycol, isosorbit, và neopentyl glycol nguồn gốc tự nhiên. Trong đó, (a) thành phần axit dicarboxylic bao gồm 60 đến 95% mol axit dicarboxylic thơm, anhydrit axit của nó hoặc hỗn hợp của chúng; (b) axit dicarboxylic béo bao gồm 5 đến 40 mol% axit glutaric, anhydrit axit của nó hoặc hỗn hợp của chúng. Thành phần glycol bao gồm 80 đến 99,8 mol% etylen glycol tự nhiên, 0,1 đến 10 mol% isosorbit, và 0,1 đến 10 mol% neopentyl glycol.

Ngoài ra, patent Hàn Quốc số 10-1502051 (công bố vào ngày 06 tháng 3 năm 2015) đã bộc lộ nhựa copolyeste phân hủy sinh học được điều chế bằng cách trùng ngưng thành phần axit dicarboxylic bao gồm axit dicarboxylic thơm và axit dicarboxylic béo có nguồn gốc từ dầu mỡ hoặc tự nhiên; và ít nhất một thành phần glycol béo được chọn từ nhóm bao gồm 1,4-butanediol, etylen glycol, 1,2-propandiol, neopentyl glycol và polyol có nguồn gốc từ dầu mỡ hoặc tự nhiên. Axit dicarboxylic béo có nguồn gốc từ dầu mỡ hoặc tự nhiên có hàm lượng 15 đến 30 mol% trên 100 mol% của tổng thành phần axit dicarboxylic, và polyol có nguồn gốc từ dầu mỡ hoặc tự nhiên có hàm lượng từ 10 đến 30 mol% trên 100 mol% tổng thành phần glycol béo. Nhựa copolyeste phân hủy sinh học có độ cứng (Shore D) là 30-50 và độ nhớt giới hạn là 1,1-1,6 dL/g.

Ngoài ra, patent Hàn Quốc số 10-1514786 (công bố vào ngày 17 tháng 4 năm 2015) đã bộc lộ nhựa polyeste bao gồm sản phẩm phản ứng của thành phần diol và thành phần axit dicarboxylic, trong đó thành phần diol bao gồm 1 mol% đến 30 mol% 2,5-bishydroxymethyl furan có nguồn gốc tự nhiên và lượng dư các hợp chất diol thơm và diol béo khác với 2,5-bishydroxymethyl furan. Tỷ lệ mol của thành phần axit dicarboxylic và thành phần diol trong khoảng từ 1:1,05 đến 1:3,0. Nhựa polyeste có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh từ 80°C đến 100°C và độ nhớt giới hạn từ 0,5 đến 1,5 dl/g.

Tuy nhiên, nhựa polyeste phân hủy sinh học sử dụng các vật liệu tự nhiên nêu trên có mức độ hoàn thành phản ứng thấp và dễ bị thủy phân hơn so với polyeste sử dụng nguyên liệu hóa thạch do tạp chất chứa trong các thành phần tự nhiên, điều này gây ra các vấn đề về độ bền.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất chế phẩm nhựa phân hủy sinh học nguồn gốc tự nhiên thân thiện với môi trường, không chỉ thể hiện khả năng phân hủy sinh học vượt trội mà còn có tính chất cơ học, khả năng tạo hình và chịu thời tiết tốt.

Mục đích khác của sáng chế là đề xuất phương pháp điều chế chế phẩm nhựa phân hủy sinh học nguồn gốc tự nhiên.

Mục đích của sáng chế không bị hạn chế bởi các mục đích được đề cập ở trên. Các mục đích của sáng chế sẽ trở nên rõ ràng hơn thông qua phần mô tả bên dưới và sẽ được thực hiện bằng phương án thuộc phạm vi yêu cầu bảo hộ và sự kết hợp của chúng.

Để đạt được các mục đích nêu trên, sáng chế đề xuất chế phẩm nhựa phân huỷ sinh học nguồn gốc tự nhiên có các tính chất cơ học, và khả năng tạo hình và chịu thời tiết được cải thiện, khác biệt ở chỗ, chế phẩm bao gồm copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ nhất, copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ hai và chất kéo dài chuỗi.

Copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ nhất theo sáng chế được điều chế thông qua phản ứng este hóa và trùng ngưng sử dụng thành phần axit và diol béo, trong đó thành phần axit bao gồm hỗn hợp của axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên và axit dicarboxylic thơm.

Thành phần axit được sử dụng trong điều chế copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ nhất theo sáng chế là hỗn hợp của axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên và axit dicarboxylic thơm.

Axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên có trong thành phần axit theo sáng chế bao gồm axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên có 4 nguyên tử cacbon và axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên có 10 nguyên tử cacbon.

Axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên có 4 nguyên tử cacbon và axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên có 10 nguyên tử cacbon theo sáng chế được trộn theo tỷ lệ mol từ 75:25 đến 25:75.

Axit dicarboxylic thơm có trong thành phần axit theo sáng chế bao gồm ít nhất một axit được chọn từ nhóm bao gồm axit terephthalic, axit isophthalic, axit phthalic, axit 2,6-naphthoic và các dẫn xuất este hóa của chúng.

Axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên và axit dicarboxylic thơm được sử dụng trong sáng chế được trộn theo tỷ lệ mol từ 65:35 đến 50:50.

Diol béo được sử dụng trong điều chế copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ nhất theo sáng chế bao gồm ít nhất một diol được chọn từ nhóm bao gồm các diol béo mạch thẳng C₂ đến C₄ và diol béo mạch vòng C₆.

Thành phần axit và diol béo được sử dụng trong điều chế copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ nhất theo sáng chế được trộn theo tỷ lệ mol từ 1:25 đến 1:1,5.

Copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ hai theo sáng chế được điều chế thông qua phản ứng este hóa và phản ứng trùng ngưng sử dụng thành phần axit và diol béo, trong đó thành phần axit bao gồm hỗn hợp của axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên

và axit đicarboxylic thơm.

Thành phần axit được sử dụng trong điều chế copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ hai theo sáng chế là hỗn hợp của axit đicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên và axit đicarboxylic thơm.

Axit đicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên có trong thành phần axit theo sáng chế là axit đicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên có 4 nguyên tử cacbon.

Axit đicarboxylic thơm có trong thành phần axit theo sáng chế bao gồm ít nhất một axit được chọn từ nhóm bao gồm axit terephthalic, axit isophthalic, axit phthalic, axit 2,6-naphthoic và các dẫn xuất este hóa của chúng.

Axit đicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên và axit đicarboxylic thơm theo sáng chế được trộn theo tỷ lệ mol từ 55:45 đến 50:50.

Điol béo được sử dụng trong điều chế copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ hai theo sáng chế bao gồm ít nhất một diol được chọn từ nhóm bao gồm diol béo mạch thẳng C₂ đến C₄ và diol béo mạch vòng C₆.

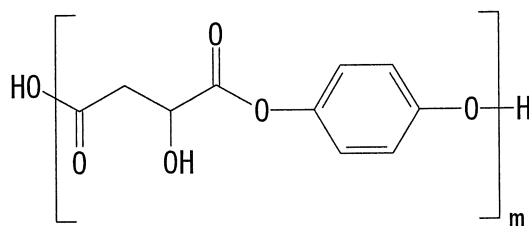
Thành phần axit và diol béo được sử dụng trong điều chế copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ hai theo sáng chế được trộn theo tỷ lệ mol từ 1:1,10 đến 1:1,35.

Copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ nhất và copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ hai theo sáng chế được trộn theo tỷ lệ khối lượng từ 70:30 đến 10:90.

Chất kéo dài chuỗi theo sáng chế có thể bao gồm ít nhất một hợp chất được lựa chọn từ isoxyanat hoặc carbodiimide.

Ngoài ra, chế phẩm nhựa phân huỷ sinh học có các tính chất cơ học, và khả năng tạo hình và chịu thời tiết được cải thiện theo sáng chế có thể còn bao gồm hợp chất đa chức có công thức hóa học 1 bên dưới.

Công thức hoá học 1



Trong đó, m là số nguyên từ 1 đến 30.

Hợp chất có công thức hóa học 1 theo sáng chế được điều chế thông qua phản ứng este hóa bằng cách trộn axit DL-malic và hydroquinon.

Ngoài ra, chế phẩm nhựa phân huỷ sinh học có các tính chất cơ học, và khả năng tạo hình và chịu thời tiết được cải thiện ngoài các thành phần bên trên có thể còn bao gồm ít nhất một chất được chọn từ nhóm bao gồm chất chống oxy hóa, chất ổn định tia cực tím và chất bôi trơn.

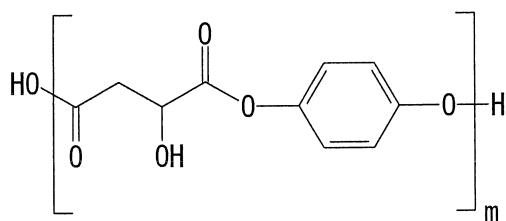
Để đạt được mục đích trên, sáng chế còn đề xuất phương pháp điều chế chế phẩm nhựa phân huỷ sinh học nguồn gốc tự nhiên với các tính chất cơ học, và khả năng tạo hình và chịu thời tiết được cải thiện, phương pháp bao gồm: bước điều chế nguyên liệu thứ nhất để điều chế copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ nhất, bước điều chế nguyên liệu thứ hai để điều chế copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ hai, bước phản ứng kéo dài chuỗi bằng cách trộn copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ nhất được điều chế ở bước điều chế nguyên liệu thứ nhất, copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ hai được điều chế ở bước điều chế nguyên liệu thứ hai, và chất kéo dài chuỗi để thực hiện phản ứng kéo dài chuỗi; và bước trùng hợp pha rắn sản phẩm kéo dài chuỗi thu được thông qua bước phản ứng kéo dài chuỗi.

Bước phản ứng kéo dài chuỗi theo sáng chế được thực hiện ở nhiệt độ từ 100 đến 180°C.

Bước trùng hợp pha rắn theo sáng chế được thực hiện ở nhiệt độ từ 60 đến 110°C.

Bước điều chế nguyên liệu thứ nhất và bước điều chế nguyên liệu thứ hai theo sáng chế được thực hiện với sự có mặt của hợp chất đa chức được biểu thị bằng công thức hóa học 1 bên dưới.

Công thức hoá học 1



Trong đó, m là số nguyên từ 1 đến 30.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Chế phẩm nhựa phân huỷ sinh học theo sáng chế có tính chất cơ học, khả năng tạo

hình và chịu thời tiết vượt trội, và phương pháp điều chế chế phẩm này thân thiện với môi trường, không những cung cấp chế phẩm nhựa phân huỷ sinh học có khả năng phân huỷ sinh học vượt trội mà còn có tính chất cơ học, khả năng tạo hình và chịu thời tiết hiệu quả.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Fig.1 là sơ đồ khối thể hiện phương pháp điều chế chế phẩm nhựa phân huỷ sinh học có tính chất cơ học, khả năng tạo hình và chịu thời tiết vượt trội theo sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Theo một khía cạnh của sáng chế đề xuất chế phẩm nhựa phân huỷ sinh học nguồn gốc tự nhiên có các tính chất cơ học, khả năng tạo hình và chịu thời tiết được cải thiện, bao gồm copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ nhất, copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ hai và chất kéo dài chuỗi.

Theo sáng chế, để tạo điều kiện thuận tiện cho việc phân biệt copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ nhất và copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ hai, copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ nhất được biểu thị bằng thành phần A, và copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ hai biểu thị bằng thành phần B.

Theo sáng chế, để thể hiện rõ hơn tính chất của chúng, copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ nhất và copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ hai có thể biểu thị bằng copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ nhất hoặc thứ hai nguồn gốc tự nhiên.

Copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ nhất thu được thông qua phản ứng este hóa, phản ứng chuyển hóa este và phản ứng trùng ngưng sử dụng thành phần axit và diol béo làm thành phần chính, trong đó thành phần axit bao gồm hỗn hợp của axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên có 4 nguyên tử và axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên có 10 nguyên tử cacbon và axit dicarboxylic thơm (hoặc dẫn xuất este hóa của chúng).

Ngoài ra, copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ hai thu được thông qua phản ứng este hóa, phản ứng chuyển hóa este và phản ứng trùng ngưng sử dụng thành phần axit và diol béo làm thành phần chính, trong đó thành phần axit bao gồm hỗn hợp của axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên có 4 nguyên tử cacbon và axit dicarboxylic thơm (hoặc dẫn xuất este hóa của chúng).

Axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên có 4 nguyên tử cacbon được sử dụng để điều chế copolyeste béo/thơm phân hủy sinh học thứ nhất có thể là axit suxinic; axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên có 10 nguyên tử cacbon có thể là axit sebaxic, và axit dicarboxylic thơm (hoặc các dẫn xuất este hóa của chúng) có thể được chọn ít nhất một axit trong nhóm bao gồm axit terephthalic, axit isophthalic, axit phthalic, axit 2,6-naphthoic và các dẫn xuất este hóa của chúng. Tốt hơn là, axit dicarboxylic thơm có thể là axit terephthalic, axit isophthalic, axit phthalic hoặc các dẫn xuất este hóa của chúng.

Axit dicarboxylic béo được sử dụng trong điều chế copolyeste béo/thơm phân hủy sinh học thứ nhất, tức là, axit suxinic và axit sebaxic nguồn gốc tự nhiên có thể được trộn theo tỷ lệ mol 75:25 đến 25:75.

Thành phần axit được sử dụng trong điều chế copolyeste béo/thơm phân hủy sinh học thứ nhất là hỗn hợp của axit dicarboxylic béo và axit dicarboxylic thơm, trong đó axit dicarboxylic béo và axit dicarboxylic thơm được trộn theo tỷ lệ mol 65:35 đến 50:50, tốt nhất là, theo tỷ lệ mol 52:48 đến 55:45. Theo đó, khi hàm lượng của axit dicarboxylic thơm nhỏ hơn 35 mol thì hiệu quả cải thiện các tính chất cơ học bao gồm độ giãn dài và độ bền kéo không như mong đợi. Khi hàm lượng của axit dicarboxylic thơm vượt quá 50 mol thì hiệu quả phân hủy sinh học có thể bị mất đi.

Ngoài ra, axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên có 4 nguyên tử cacbon được sử dụng để điều chế copolyeste béo/thơm phân hủy sinh học thứ hai là axit suxinic, axit dicarboxylic thơm (hoặc các dẫn xuất được este hóa của chúng) có thể được chọn ít nhất một axit trong nhóm bao gồm axit terephthalic, axit isophthalic, axit phthalic, axit 2,6-naphthoic và các dẫn xuất este hóa của chúng. Tốt hơn là, axit dicarboxylic thơm có thể là axit terephthalic, axit isophthalic, axit phthalic hoặc dẫn xuất este hóa của chúng.

Thành phần axit được sử dụng để điều chế copolyeste béo/thơm phân hủy sinh học thứ hai là hỗn hợp của axit dicarboxylic béo và axit dicarboxylic thơm được trộn theo tỷ lệ mol 55:45 đến 50:50. Theo đó, khi hàm lượng của axit dicarboxylic thơm nhỏ hơn 45 mol thì hiệu quả cải thiện các tính chất cơ học bao gồm độ giãn dài và độ bền kéo không như mong đợi. Khi hàm lượng của axit dicarboxylic thơm vượt quá 50 mol thì tác dụng phân hủy sinh học có thể bị mất đi.

Trong quá trình điều chế copolyeste béo/thơm phân hủy sinh học thứ nhất, thành phần axit có chứa hỗn hợp của axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên và axit

dicarboxylic thơm và diol béo được trộn theo tỷ lệ mol 1:1,25 đến 1:1,5, tốt hơn là, 1:1,30 đến 1:1,35. Theo đó, khi tỉ lệ mol của axit dicarboxylic béo và diol axit béo nhỏ hơn 1:1,25 thì phản ứng este hóa hoặc phản ứng chuyển hóa este sẽ không xảy ra thuận lợi và có thể ảnh hưởng xấu đến màu sắc của chế phẩm nhựa thu được. Ngược lại, khi tỉ lệ mol vượt quá 1:1,5 thì chi phí điều chế tăng do giảm chân không trong quá trình phản ứng nên có thể làm giảm hiệu quả kinh tế.

Ngoài ra, trong quá trình điều chế copolyeste béo/thơm phân hủy sinh học thứ nhất, thành phần axit có chứa hỗn hợp của axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên và axit dicarboxylic thơm và diol béo được trộn theo tỷ lệ mol 1:1,10 đến 1:1,35, tốt hơn là, 1:1,2 đến 1:1,30. Khi đó, nếu tỉ lệ mol của axit dicarboxylic béo và diol axit béo nhỏ hơn 1:1,10 thì phản ứng este hóa hoặc phản ứng chuyển hóa este sẽ không xảy ra thuận lợi và có thể ảnh hưởng xấu đến màu sắc của chế phẩm nhựa thu được. Ngược lại, khi tỉ lệ mol vượt quá 1:1,35 thì chi phí điều chế tăng do giảm chân không trong quá trình phản ứng nên có thể làm giảm hiệu quả kinh tế.

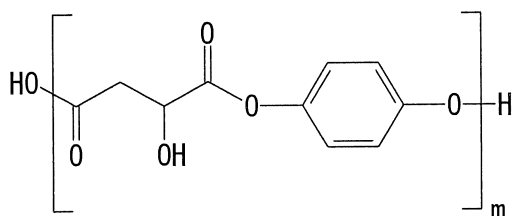
Copolyeste béo/thơm phân hủy sinh học thứ nhất và copolyeste béo/thơm phân hủy sinh học thứ hai được trộn theo tỷ lệ khối lượng từ 70:30 đến 10:90, tốt hơn là, từ 60:40 đến 20:80, tốt nhất là, từ 50:50 đến 30:70. Khi hàm lượng của copolyeste béo/thơm phân hủy sinh học thứ nhất ít hơn 10 phần trọng lượng thì rất khó để đạt được độ bền kéo và độ bền va đập mong muốn. Khi hàm lượng vượt quá 70 phần trọng lượng, tốc độ làm nguội chậm làm cho khả năng gia công kém dẫn đến hiện tượng tắc nghẽn màng trở nên nghiêm trọng và rất khó để tạo thành sản phẩm.

Trong quá trình điều chế copolyeste béo/thơm phân hủy sinh học thứ nhất và copolyeste béo/thơm phân hủy sinh học thứ hai, thành phần axit có chứa hỗn hợp của axit dicarboxylic béo và axit dicarboxylic thơm và diol béo với sự có mặt của hợp chất đa chức chuỗi dài đóng vai trò là chất xúc tác phản ứng để thực hiện phản ứng este hóa, phản ứng chuyển hóa este và phản ứng trùng ngưng. Điều này làm tăng tốc độ phản ứng và mang lại hiệu quả năng suất và kinh tế vượt trội, và yêu cầu thời gian ít cho phản ứng trùng ngưng ở nhiệt độ cao so với công nghệ thông thường, do đó có thể ngăn sự gia tăng các nhóm cacboxyl đầu cuối của nhựa phân hủy sinh học được điều chế, và bảo đảm sản phẩm nhựa có giá trị axit thấp. Nồng độ thấp các nhóm cacboxyl đầu cuối trong chế phẩm sẽ làm chậm tốc độ phân hủy bằng cách ức chế quá trình thủy phân của chế phẩm và do đó độ bền được cải thiện.

Ngoài ra, copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ nhất và copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ hai thu được sau phản ứng trùng ngưng được trộn theo tỷ lệ nhất định để tạo ra phản ứng kéo dài chuỗi và phản ứng trùng hợp pha rắn. Điều này đảm bảo rằng có thể thu được chế phẩm nhựa phân huỷ sinh học có trọng lượng phân tử cao thể hiện khả năng gia công, độ bền và tính chất vật lý vượt trội so với nhựa copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học hiện có và rất thân thiện với môi trường do được phân huỷ cuối cùng thành nước và khí cacbon đioxit bởi các vi sinh vật có trong môi trường tự nhiên.

Cụ thể, các chế phẩm nhựa phân huỷ sinh học theo sáng chế được điều chế bằng cách thực hiện trộn copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ nhất và copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ hai thu được thông qua phản ứng este hóa, phản ứng chuyển hóa este và phản ứng trùng ngưng sử dụng thành phần axit bao gồm hỗn hợp của axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên và axit dicarboxylic thơm và diol béo có mặt của hợp chất đa chức được biểu thị bằng công thức hóa học 1 bên dưới, sau đó sử dụng máy ép đùn trục đôi hoặc máy nhào tiến hành tuần tự phản ứng kéo dài chuỗi và phản ứng trùng hợp pha rắn để tạo ra sản phẩm.

Công thức hoá học 1



Trong đó, m là số nguyên từ 1 đến 30.

Hợp chất đa chức nêu trên có thể là chất xúc tác làm tăng tốc độ phản ứng được đưa vào phản ứng este hóa trong quá trình điều chế chế phẩm nhựa phân huỷ sinh học nó. Trong quá trình este hóa tổng hợp nhựa phân huỷ sinh học, hợp chất đa chức hoạt động như chất xúc tác phản ứng, để có thể nhanh chóng và dễ dàng thu được sản phẩm nhựa phân huỷ sinh học có khối lượng phân tử trung bình số và khối lượng phân tử trung bình khối theo mong muốn so với nhựa copolyeste béo/thơm thông thường hiện có, tốc độ phản ứng được cải thiện mang lại hiệu quả kinh tế do năng suất được tăng cao.

Bằng cách sử dụng các hợp chất đa chức có thể rút ngắn thời gian phản ứng trùng ngưng ở nhiệt độ cao, nhựa copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học được điều chế theo

sáng chế có nồng độ các nhóm cacboxyl đầu cuối thấp so với copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học của công nghệ thông thường, do đó sản phẩm sẽ có giá trị axit thấp và có độ bền vượt trội.

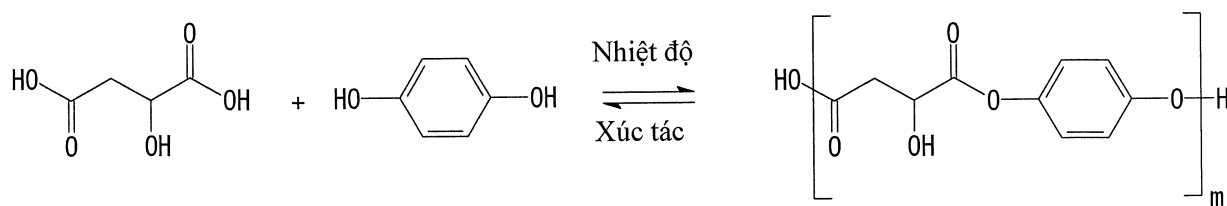
Ngoài ra, ưu điểm của hợp chất đa chức là dễ xử lý và kiểm soát phản ứng do sự cản trở cấu trúc không gian phân tử khác nhau và các nhóm chức ở các vị trí khác nhau, nhờ đó có khả năng phản ứng khác nhau. Nói cách khác, bằng cách sử dụng hợp chất đa chức làm chất xúc tác phản ứng, nó không chỉ đẩy nhanh tốc độ phản ứng, mà còn có thể giải quyết những vấn đề dễ phát sinh như dễ bị gel hóa, khó kiểm soát phản ứng của các chế phẩm đa chức như axit xitric và glixerol được sử dụng làm chất xúc tác phản ứng. Ngoài ra, trong trường hợp axit xitric và glixerol được sử dụng làm chất xúc tác phản ứng, khả năng phản ứng cao đến mức rất khó kiểm soát do nó có thể dễ dàng kết hợp với các vị trí phản ứng của sản phẩm phản ứng, do đó sản phẩm thu được sau phản ứng trùng ngưng có nồng độ thấp của các vị trí phản ứng hoạt động. Mặt khác, trong trường hợp hợp chất đa chức được sử dụng theo sáng chế có nồng độ cao tương đối của các vị trí phản ứng hoạt động còn lại, điều này dẫn đến hiệu suất của phản ứng kéo dài chuỗi và phản ứng trùng hợp pha rắn được thực hiện lần lượt sau phản ứng trùng ngưng theo sáng chế được nâng cao và có thể thu được copolyeste béo/thơm có trọng lượng phân tử mong muốn.

Ngoài ra, bằng cách tạo thành các chuỗi phụ trong chuỗi chính của cấu trúc phân tử của nhựa phân huỷ sinh học, không chỉ cải thiện độ bền kéo, mà còn mở rộng sự phân bố trọng lượng phân tử làm cho chế phẩm nhựa phân huỷ sinh học có thể đạt được khả năng gia công vượt trội.

Các hợp chất đa chức có thể thu được thông qua phản ứng este hóa bằng cách trộn axit DL-Malic (DL-Malic acid) và hydroquinon theo tỷ lệ mol từ 1:1 đến 1:1,5; tốt hơn là, theo tỷ lệ mol 1:1 đến 1:1,5, tốt hơn nữa là, theo tỷ lệ mol từ 1:1,15 đến 1:1,3, và tốt nhất là, theo tỷ lệ mol 1:1,2. Khi tỉ lệ mol của axit DL-malic và hydroquinon nằm ngoài khoảng trên thì có thể không tổng hợp chính xác hợp chất đa chức được biểu thị bởi công thức hoá học 1 bên trên.

Hợp chất đa chức có thể được điều chế theo sơ đồ phản ứng 1 bên dưới. Tốt hơn là, hợp chất đa chức ở trên có thể thu được bằng phản ứng este hóa bằng cách trộn hỗn hợp axit DL-Malic và hydroquinon.

Sơ đồ phản ứng 1



Trong đó, m là số nguyên từ 1 đến 30.

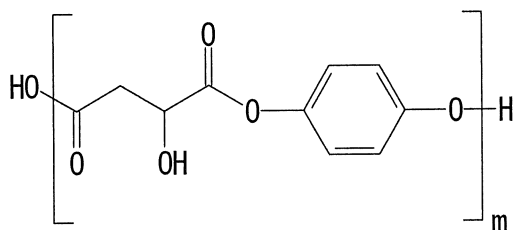
Hợp chất đa chức có thể được sử dụng với lượng 0,1- 3 g, tốt hơn là, 0,8- 2,5 g, tốt hơn nữa là, 1- 2 g, và tốt nhất là, 1-1,5 g trên 1 mol thành phần axit. Theo đó, khi lượng hỗn hợp của hợp chất đa chức nhỏ hơn 0,1 g trên 1 mol thành phần axit thì phản ứng este hóa của thành phần axit và diol béo sẽ không xảy ra hoàn toàn, và tốc độ phản ứng có thể chậm. Ngược lại, nếu lượng của hợp chất đa chức vượt quá 3 g, tốc độ phản ứng tổng thể có thể nhanh hơn, nhưng gây ra gel hoá của nhựa thu được, gel hoặc mất cá xuất hiện trong các sản phẩm nhựa được điều chế, hoặc thậm chí không thể xả nhựa ra khỏi lò phản ứng.

Ở một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất phương pháp điều chế chế phẩm nhựa phân huỷ sinh học nguồn gốc tự nhiên với tính chất cơ học, khả năng tạo hình và chịu thời tiết được cải thiện, phương pháp bao gồm các bước sau: bước điều chế nguyên liệu thứ nhất S101 để điều chế copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ nhất, bước điều chế nguyên liệu thứ hai S101-1 để điều chế copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ hai, bước phản ứng kéo dài chuỗi S103 để trộn copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ nhất được điều chế trong bước điều chế nguyên liệu thứ nhất S101 và copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ hai được điều chế trong bước điều chế nguyên liệu thứ hai S101-1 với chất kéo dài chuỗi để thực hiện phản ứng kéo dài chuỗi; và bước trùng hợp pha rắn S105 thực hiện trùng hợp pha rắn sản phẩm được kéo dài chuỗi thu được sau bước phản ứng kéo dài chuỗi S103.

Trong bước điều chế nguyên liệu thứ nhất S101 và bước điều chế nguyên liệu thứ hai S101-1, hợp chất đa chức được sử dụng. Quá trình điều chế hợp chất đa chức được mô tả bên dưới.

Điều chế hợp chất đa chức là quá trình điều chế hợp chất đa chức được biểu thị bằng công thức hoá học 1 bên dưới thông qua phản ứng este hóa của axit DL-malic và hydroquinon.

Công thức hoá học 1



Trong đó, m là số nguyên từ 1 đến 30.

Ngoài ra, copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ nhất và copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ hai đã thu được thông qua bước điều chế nguyên liệu thứ nhất (S101) và bước điều chế nguyên liệu thứ hai (S101-1) được tạo thành thông qua phản ứng este hóa, phản ứng chuyển hóa este và phản ứng trùng ngưng sử dụng thành phần axit và diol béo với sự có mặt của chế phẩm đa chức, trong đó thành phần axit bao gồm hỗn hợp của axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên và axit dicarboxylic thơm.

Bước phản ứng kéo dài chuỗi S103 là bước trộn copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ nhất thu được ở bước điều chế nguyên liệu thứ nhất S101 và copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ hai thu được ở bước điều chế nguyên liệu thứ hai S101-1 với chất kéo dài chuỗi để thực hiện phản ứng kéo dài chuỗi. Sau khi cho copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ nhất và copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ hai vào máy đùn trục vít đôi hoặc máy nhào, bất kỳ chất nào được chọn từ isoxyanat hoặc carbodimit được bổ sung với lượng 0,05 đến 1 phần trọng lượng để thực hiện phản ứng kéo dài chuỗi ở nhiệt độ 100-180°C.

Bước trùng hợp pha rắn S105 là bước thực hiện trùng hợp pha rắn chất của sản phẩm phản ứng được kéo dài chuỗi thu được thông qua bước phản ứng kéo dài chuỗi S103. Quy trình này bao gồm trùng hợp pha rắn của sản phẩm thu được từ bước phản ứng kéo dài chuỗi S103 ở nhiệt độ thấp hơn điểm nóng chảy, tức là, trong phạm vi từ 60 đến 110°C để điều chế chế phẩm nhựa phân huỷ sinh học.

Phương pháp điều chế chế phẩm nhựa phân huỷ sinh học sẽ được mô tả chi tiết dưới đây.

Cụ thể, điều chế hợp chất đa chức bao gồm thực hiện phản ứng este hóa axit DL-malic và hydroquinon để tạo ra hợp chất đa chức được biểu diễn bằng công thức 1. Tốt hơn là, quá trình điều chế được thực hiện bằng phản ứng este hóa axit DL-malic và

hydroquinon theo tỷ lệ mol từ 1:1 đến 1:1,5 có mặt chất xúc tác ở nhiệt độ từ 195 đến 220°C, trong 180 đến 240 phút để điều chế hợp chất đa chức được biểu diễn bằng công thức 1.

Trong quá trình trên, phản ứng este hoá có thể được thực hiện bằng cách đưa axit DL-malic và hydroquinon vào trong lò phản ứng được trang bị tháp hồi lưu, tăng dần nhiệt độ trong khi khuấy. Lúc này, nhiệt độ gia nhiệt cuối cùng và thời gian phản ứng cho phản ứng este hoá lần lượt là 195 đến 220°C và 180 đến 240 phút, tốt hơn là, ở nhiệt độ từ 200 đến 215°C trong 190 đến 230 phút, tốt nhất là, ở nhiệt độ 205 đến 215°C trong 200 đến 220 phút. Nếu nhiệt độ gia nhiệt cuối cùng thấp hơn 195°C hoặc thời gian phản ứng dưới 180 phút, phản ứng este hóa có thể không diễn ra hoàn toàn. Ngược lại, khi nhiệt độ gia nhiệt cuối cùng cao hơn 220°C hoặc thời gian phản ứng vượt quá 240 phút, thì không thể thu được hợp chất đa chức chất lượng cao do sản phẩm thu được bị phân hủy nhiệt.

Theo sáng chế, chất xúc tác được sử dụng có thể sử dụng riêng lẻ hoặc kết hợp, nhưng sáng chế không giới hạn ở các hợp chất thuộc nhóm gồm monobutyl thiếc oxit, titan isopropoxit, tetrabutyl titanat. Chất xúc tác có thể được bổ sung từ 0,01-0,2 g, và tốt hơn là, 0,01-0,05 g trên mỗi mol axit DL-malic, và lượng nước lý thuyết được giải phóng hoàn toàn trong khi duy trì nhiệt độ lò phản ứng ở 195-220°C. Sau đó, lượng nước theo lý thuyết được loại bỏ hoàn toàn để thu được hợp chất đa chức.

Bước điều chế nguyên liệu thứ nhất S101 là bước điều chế copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ nhất nguồn gốc tự nhiên là sản phẩm phản ứng thông qua phản ứng este hóa, phản ứng chuyển hóa este và phản ứng trùng ngưng sử dụng thành phần axit và diol béo với sự có mặt của hợp chất đa chức, trong đó thành phần axit bao gồm hỗn hợp của axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên và axit dicarboxylic thơm.

Cụ thể hơn, bước điều chế nguyên liệu thứ nhất S101 bao gồm trộn thành phần axit chứa hỗn hợp của axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên và axit dicarboxylic thơm với diol béo theo tỷ lệ mol từ 1:1,25 đến 1:1,5 với sự có mặt của hợp chất đa chức, tạo thành oligome thông qua phản ứng este hóa và chuyển hóa este có ở nhiệt độ 185 đến 235°C, và thực hiện phản ứng trùng ngưng của sản phẩm oligome để thu được copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ nhất nguồn gốc tự nhiên.

Thành phần axit là hỗn hợp của axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên và axit

dicarboxylic thơm được trộn với tỷ lệ mol từ 65:35 đến 50:50, tốt nhất là, 52:48 đến 55:45. Khi đó, nếu hàm lượng của axit dicarboxylic thơm nhỏ hơn 35 mol thì việc cải thiện các tính chất cơ học bao gồm độ giãn dài và độ bền kéo không đạt được như kỳ vọng. Khi hàm lượng của axit dicarboxylic thơm vượt quá 50 mol thì tác dụng phân hủy sinh học có thể bị mất đi.

Trong các ví dụ cụ thể, axit dicarboxylic thơm có thể bao gồm ít nhất một axit được chọn từ nhóm bao gồm axit terephthalic, axit isophthalic, axit phthalic, axit 2,6-naphthoic và các dẫn xuất este hóa của chúng. Tốt hơn là, axit dicarboxylic thơm có thể là axit terephthalic, axit isophthalic, axit phthalic hoặc dẫn xuất este hóa của chúng, tốt hơn nữa là axit terephthalic hoặc dẫn xuất este hóa dimethyl terephthalat của nó.

Ngoài ra, axit dicarboxylic béo là hỗn hợp của axit succinic nguồn gốc tự nhiên và axit sebacic nguồn gốc tự nhiên được trộn theo tỷ lệ mol từ 75:25 đến 25:75.

Khi tỷ lệ mol của axit sebacic trong thành phần axit béo nhỏ hơn 25 mol, thì độ giãn dài, độ bền kéo và khả năng phân hủy sinh học của nhựa có thể bị giảm xuống. Khi lượng axit sebacic vượt quá 75 mol, tốc độ làm nguội của nhựa giảm đáng kể, làm cho khả năng gia công kém, và có bất lợi về khả năng tắc nghẽn màng, tháo khuôn và co ngót.

Ngoài ra, trong phản ứng este hóa được thực hiện trong bước điều chế nguyên liệu thứ nhất S101, tốt hơn là, nhiệt độ phản ứng từ 185 đến 235°C, tốt hơn nữa là, từ 190 đến 200°C, và tốt nhất là, ở nhiệt độ 195°C. Khi nhiệt độ nhỏ hơn 185°C phản ứng este hóa và phản ứng chuyển hóa este có thể không xảy ra hoàn toàn. Ngược lại, khi nhiệt độ vượt quá 235°C, sản phẩm polyme tạo thành có thể bị phân hủy do nhiệt.

Ngoài ra, diol béo có thể là diol béo mạch thẳng C_2 đến C_{12} , và diol béo mạch vòng C_5 đến C_{15} hoặc hỗn hợp của chúng. Tốt hơn là, diol béo có thể là ít nhất một diol 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-cyclohexandimetanol, 1,4-cyclohexandimetanol. Tốt nhất là, diol béo có thể là 1,4-butandiol, etylen glycol, hoặc hỗn hợp của chúng.

Thành phần axit và diol béo có thể được trộn theo tỷ lệ mol từ 1:1,25 đến 1:1,5, tốt nhất là, từ 1:1,30 đến 1:1,35. Theo sáng chế, khi tỉ lệ mol của axit dicarboxylic béo và diol axit béo nhỏ hơn 1:1,25 thì phản ứng este hóa hoặc phản ứng chuyển hóa este sẽ không xảy ra hoàn toàn, và có thể ảnh hưởng xấu đến màu sắc của chế phẩm

nhựa thu được. Ngược lại, khi tỉ lệ mol vượt quá 1:1,5 thì chi phí điều chế tăng do phải giảm chân không trong quá trình phản ứng, do đó có thể làm giảm hiệu quả kinh tế.

Bước điều chế nguyên liệu thứ hai S101-1 là bước điều chế copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ hai nguồn gốc tự nhiên như sản phẩm phản ứng thông qua phản ứng este hóa, phản ứng chuyển hóa este và phản ứng trùng ngưng sử dụng thành phần axit và điol béo với sự có mặt của hợp chất đa chức, trong đó thành phần axit bao gồm hỗn hợp của axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên và axit dicarboxylic thơm.

Cụ thể hơn, bước điều chế nguyên liệu thứ hai S101-1 bao gồm trộn thành phần axit chứa hỗn hợp của axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên và axit dicarboxylic thơm với điol béo theo tỷ lệ mol từ 1:1,10 đến 1:1,35 với sự có mặt của hợp chất đa chức, tạo thành oligome thông qua phản ứng este hóa và chuyển hóa este ở nhiệt độ 185 đến 215°C, và thực hiện phản ứng trùng ngưng sản phẩm oligome để thu được copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ hai nguồn gốc tự nhiên.

Thành phần axit là hỗn hợp của axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên và axit dicarboxylic thơm được trộn theo tỷ lệ mol từ 55:45 đến 50:50, tốt nhất là, theo tỷ lệ mol từ 58:42 đến 55:45.

Khi hàm lượng của axit dicarboxylic thơm nhỏ hơn 45 mol, rất khó để đạt được hiệu quả cải thiện các tính chất cơ học bao gồm độ giãn dài và độ bền xé. Khi hàm lượng của axit dicarboxylic thơm vượt quá 50 mol, tác dụng phân huỷ sinh học có thể bị mất đi.

Trong các ví dụ cụ thể, axit dicarboxylic thơm có thể bao gồm ít nhất một axit được chọn từ nhóm bao gồm axit terephtalic, axit isophtalic, axit phtalic, axit 2,6-naphtoitic và các dẫn xuất este hóa của chúng. Tốt hơn là, axit dicarboxylic thơm có thể là axit terephtalic, axit isophtalic, axit phtalic hoặc dẫn xuất este hóa của chúng, và tốt nhất là, axit terephtalic hoặc dẫn xuất este hóa của nó, tức là, dimetyl terephtalat.

Ngoài ra, trong phản ứng este hóa được thực hiện trong bước điều chế nguyên liệu thứ hai S101-1, tốt hơn là, nhiệt độ phản ứng từ 185 đến 215°C, tốt hơn nữa là, từ 190 đến 210°C, và tốt nhất là, từ 195 đến 200°C. Khi nhiệt độ thấp hơn 185°C, phản ứng este hóa và phản ứng chuyển hóa este có thể không xảy ra hoàn toàn. Ngược lại, khi nhiệt độ vượt quá 215°C, oligome tạo thành có thể bị phân huỷ do nhiệt hoặc tạo ra tetrahydrofuran có thể ảnh hưởng đến màu sắc và khả năng phản ứng của các sản phẩm

phản ứng.

Ngoài ra, diol béo có thể là diol béo mạch thẳng C_2 đến C_4 và diol béo mạch vòng C_6 hoặc hỗn hợp của chúng. Tốt hơn là, diol béo là ít nhất một diol 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, 1,4-xyclohexandimetanol. Tốt nhất là, diol béo có thể là 1,4-butandiol, etylen glycol, hoặc hỗn hợp của chúng.

Thành phần axit và diol béo có thể được trộn theo tỷ lệ mol từ 1:1,0 đến 1:1,35, tốt hơn là, từ 1:1,2 đến 1:1,30. Theo sáng chế, khi tỉ lệ mol của axit dicarboxylic béo và diol axit béo nhỏ hơn 1:1,10 thì phản ứng este hóa hoặc phản ứng chuyển hóa este sẽ không xảy ra hoàn toàn và có thể ảnh hưởng xấu đến màu sắc của chế phẩm nhựa thu được. Ngược lại, khi tỉ lệ mol vượt quá 1:1,35 thì tăng chi phí điều chế do phải giảm chân không trong quá trình phản ứng, điều này có thể làm giảm hiệu quả kinh tế.

Khi hỗn hợp axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên và axit dicarboxylic thơm là thành phần axit phản ứng với diol béo trong các phản ứng este hóa và chuyển hóa este để tạo thành các sản phẩm phụ khác nhau, hai phản ứng có thể được thực hiện riêng biệt theo từng giai đoạn. Ví dụ, khi axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên là axit suxinic và axit dicarboxylic thơm là dimetyl terephthalat, axit suxinic sẽ phản ứng với glycol béo tạo ra nước dưới dạng sản phẩm phụ, và dimetyl terephthalat phản ứng với glycol béo tạo ra metanol dưới dạng sản phẩm phụ. Trong trường hợp này, khi hai thành phần trong thành phần axit tham gia đồng thời vào các phản ứng, sự cạnh tranh của hai phản ứng có thể gây ra tắc nghẽn thấp phản ứng và các phản ứng có thể không được thực hiện.

Theo đó, khi sử dụng hỗn hợp của axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên và axit dicarboxylic thơm, tổng lượng hỗn hợp có thể được chia hoặc bổ sung vào trong hai bước, hoặc có thể bổ sung vào cùng lúc trong một bước phản ứng được chọn. Tốt hơn là, phản ứng có thể được chia thành hai bước. Ví dụ, phản ứng có thể bao gồm đưa axit suxinic và diol béo, tiếp theo bằng cách loại bỏ lượng nước lý thuyết được hình thành dưới dạng sản phẩm phụ của quá trình este hóa; và sau đó thêm dimetyl terephthalat vào với sự có mặt các sản phẩm este hóa của axit suxinic và diol béo, sau đó loại bỏ lượng metanol lý thuyết được tạo ra dưới dạng sản phẩm phụ của quá trình este hóa. Ngoài ra, phản ứng có thể thực hiện theo trình tự ngược lại.

Chất xúc tác có thể được bổ sung ở giai đoạn đầu phản ứng hoặc cuối phản ứng

este hóa và phản ứng chuyển hóa este. Cụ thể là, chất xúc tác có thể là ít nhất một chất được lựa chọn từ nhóm bao gồm titan isopropoxit, canxi axetat, antimon trioxit, đibutyl thiếc oxit, antimon axetat, tetrabutyl titanat và tetrapropyl titanat, nhưng sáng chế không bị giới hạn ở đó.

Chất xúc tác có được sử dụng với lượng từ 0,01 đến 0,5 g, tốt hơn là, từ 0,03 đến 0,2 g, và tốt nhất là, 0,1 g trên mỗi mol thành phần axit. Khi hàm lượng của chất xúc tác nhỏ hơn 0,01 g, tốc độ phản ứng của phản ứng este hóa và phản ứng chuyển hóa este có thể bị chậm lại hoặc phản ứng không xảy ra hoàn toàn. Ngược lại, khi hàm lượng chất xúc tác vượt quá 0,5 g, thì có thể phát sinh phản ứng phụ hoặc tốc độ phản ứng nghịch có thể tăng lên, điều này làm thay đổi màu sắc và giảm tính chất của chất phản ứng.

Ngoài ra, chất ổn định có thể được bổ sung ở giai đoạn đầu phản ứng hoặc cuối phản ứng este hóa và phản ứng chuyển hóa este. Cụ thể là, chất ổn định có thể là ít nhất một chất được lựa chọn từ nhóm bao gồm trimetyl phosphat, axit phosphoric và triphenyl phosphat, nhưng sáng chế không bị giới hạn ở đó.

Chất ổn định có thể được sử dụng với lượng từ 0,01 đến 0,5 g, tốt hơn là, từ 0,03 đến 0,2 g, và tốt nhất là, từ 0,1 g trên mỗi mol thành phần axit. Khi hàm lượng của chất ổn định nhỏ hơn 0,01 g, phản ứng este hóa và phản ứng chuyển hóa este có thể không thể xảy ra hoàn toàn. Ngược lại, khi hàm lượng chất ổn định vượt quá 0,5 g, có thể gây ra phản ứng phụ hoặc làm tăng tốc độ phản ứng ngược, dẫn đến thay đổi màu sắc và làm giảm tính chất của sản phẩm phản ứng.

Các sản phẩm phản ứng của các phản ứng este hóa và phản ứng chuyển hóa este có thể được sử dụng để điều chế copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ nhất và copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ hai thông qua phản ứng trùng ngưng.

Tốt hơn là, các sản phẩm phản ứng thu được trải qua phản ứng trùng ngưng ở nhiệt độ từ 235 đến 255°C dưới điều kiện áp suất chân không từ 0,1 torr (13,33 Pa) đến 2 torr (266,64 Pa) trong 100 đến 240 phút. Trong đó, phản ứng trùng ngưng có thể được tiến hành ở nhiệt độ từ 235 đến 255°C với áp suất chân không dưới 2 torr (266,64 Pa), tốt hơn là 0,1 (13,33 Pa) đến 2 torr (266,64 Pa) ở nhiệt độ 240 đến 245°C, tốt nhất là 1 (133,3 Pa) đến 1,5 torr (200 Pa) ở nhiệt độ 245°C.

Nếu các điều kiện nhiệt độ và chân không cho trùng ngưng đều không được đáp ứng, phản ứng trùng ngưng sẽ không được thực hiện đúng, hoặc sản phẩm thu được bị

phân hủy bởi nhiệt độ cao và oxy hóa, dẫn đến màu sắc của chế phẩm nhựa phân hủy sinh học kém hoặc không thể thu được nhựa có trọng lượng phân tử mong muốn.

Copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ nhất được điều chế ở bước điều chế nguyên liệu thứ nhất S101 có khối lượng phân tử trung bình số từ 15.000 đến 30.000, chỉ số dòng chảy là từ 30 g/10 phút đến 50 g/10 phút với tải 2.160 g ở nhiệt độ 190°C, giá trị axit là 1,0 mg KOH/g đến 1,5 mg KOH/g.

Ngoài ra, copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ hai được điều chế ở bước điều chế nguyên liệu thứ hai S101-1 có khối lượng phân tử trung bình số từ 15.000 đến 30.000, chỉ số dòng chảy là từ 25 g/10 phút đến 50 g/10 phút với tải 2.160 g ở nhiệt độ 190°C, giá trị axit là 0,5 mg KOH/g đến 1,5 mg KOH/g.

Bước phản ứng kéo dài chuỗi S103 là bước trộn copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ nhất thu được ở bước điều chế nguyên liệu thứ nhất S101 và copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ hai thu được ở bước điều chế nguyên liệu thứ hai S101-1 và chất kéo dài chuỗi để kéo dài chuỗi.

Cụ thể hơn, sau khi trộn copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ nhất và copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ hai và đưa hỗn hợp vào máy đùn trục vít đôi hoặc máy nhào, chất kéo dài chuỗi được bổ sung với lượng 0,05 đến 1 phần trọng lượng để thực hiện phản ứng kéo dài chuỗi ở nhiệt độ 100-180°C.

Khi sản phẩm phản ứng của bước phản ứng kéo dài chuỗi S103 có chỉ số dòng chảy cao, nhiệt độ của phản ứng kéo dài chuỗi vượt quá phạm vi xác định có thể dẫn đến tăng tốc độ phản ứng kéo dài chuỗi và tốc độ phản ứng ngược, tức là, phản ứng nhiệt phân cũng tăng, làm cho sự phân bố trọng lượng phân tử được kéo dài quá mức do các sản phẩm phụ oxy hóa được tạo ra từ phản ứng nhiệt phân và chuỗi polyme ngắn, do đó, làm suy giảm tính chất cơ học và giảm độ ổn định lưu trữ do quá trình thủy phân diễn ra nhanh chóng. Mặt khác, khi nhiệt độ cho phản ứng kéo dài chuỗi thấp hơn phạm vi xác định, chế phẩm nhựa trong bước phản ứng không đủ nóng chảy, vì vậy không đủ để phản ứng xảy ra, dẫn đến không có hiệu quả.

Trong bước phản ứng kéo dài chuỗi S103, tỷ lệ trộn theo trọng lượng của copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ nhất và copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ hai trong phạm vi từ 70:30 đến 10:90, tốt hơn là, từ 60:40 đến 20:80, và tốt nhất là, từ 50:50 đến 30:70. Khi hàm lượng của copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ

nhất nhỏ hơn 10 phần trọng lượng, rất khó đạt được độ bền xé và độ bền va đập mong muốn. Khi hàm lượng vượt quá 70 phần trọng lượng, tốc độ làm nguội chậm đến mức làm giảm khả năng gia công và gây tắc nghẽn màng nghiêm trọng, dẫn đến khó tạo thành sản phẩm.

Trong bước phản ứng kéo dài chuỗi S103 có thể là bất kỳ hợp chất được chọn từ hợp chất isoxyanat và carbodiimit làm chất kéo dài chuỗi. Theo sáng chế, hợp chất isoxyanat có thể bao gồm bất kỳ hợp chất chọn từ nhóm bao gồm 1,6-hexametylen disoxyanat, isophoron diisoxyanat, 4,4'-diphenylmetan diisoxyanat và 2,2'-diphenylmetan diisoxyanat. Ngoài ra, hợp chất carbodiimit được sử dụng như chất kéo dài chuỗi khác có thể là bất kỳ chất được chọn từ nhóm bao gồm 1,3-dicyclohexylcarbodiimit, HMV-8CA, HMV-10B được bán bởi Nisshinbo, STABILIZER 9000 từ Raschig, STABILIZER 7000, bis- (2,6-diisopropyl-phenyl)-2,4-carbodiimit và poly-(1,3,5-triisopropyl-phenyl)-2,4-carbodiimit).

Sản phẩm phản ứng thu được ở bước phản ứng kéo dài chuỗi S103 có khối lượng phân tử trung bình số là 30.000 đến 50.000, chỉ số dòng chảy từ 10 g/10 phút đến 25 g/10 phút với tải 2.160 g ở nhiệt độ 190°C, giá trị axit là 0,8 mg KOH/g đến 2,0 mg KOH/g.

Bước trùng hợp pha rắn S105 là bước trùng hợp pha rắn sản phẩm phản ứng kéo dài chuỗi thu được ở bước phản ứng kéo dài chuỗi S103, trong đó sản phẩm phản ứng kéo dài chuỗi thu được ở bước phản ứng kéo dài chuỗi S103 được trùng hợp pha rắn ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ nóng chảy để tăng trọng lượng phân tử.

Cụ thể hơn là, bước trùng hợp pha rắn S105 là bước trùng hợp pha rắn các chế phẩm nhựa sau phản ứng kéo dài chuỗi ở nhiệt độ thấp hơn điểm nóng chảy, tức là, phạm vi từ 60 đến 110°C để điều chế chế phẩm nhựa phân hủy sinh học thành phẩm.

Trong phản ứng trùng hợp pha rắn ở bước này có thể được thực hiện với máy sấy hút ẩm hoặc máy sấy chân không để cung cấp không khí khô. Tốt hơn là, thực hiện phản ứng trong máy sấy chân không có khả năng duy trì trạng thái chân không với áp suất dưới 50 torr (6.665 Pa) trong quá trình phản ứng và có lợi thế là rút ngắn thời gian phản ứng. Do đó, chế phẩm nhựa phân hủy sinh học thành phẩm thu được thông qua quá trình trùng hợp pha rắn có thể ngăn chặn các phản ứng phụ bằng cách tiến hành phản ứng dưới nhiệt độ nóng chảy. Điều này cũng cải thiện độ ổn định lưu trữ bằng cách cải thiện

khả năng chống thủy phân ở đầu của chế phẩm nhựa và tăng độ kết tinh do hàm lượng thấp của các monome còn lại và hàm lượng oligome trọng lượng phân tử thấp, cùng với trọng lượng phân tử tăng. Do đó, các đặc tính cơ học và hiệu suất gia công được cải thiện.

Chế phẩm nhựa được điều chế thông qua bước trùng hợp pha rắn S105 có điểm nóng chảy từ 85 đến 160°C, khối lượng phân tử trung bình số (M_n) là 45.000 đến 80.000, khối lượng phân tử trung bình khối (M_w) là 120.000 đến 350.000, chỉ số lưu lượng nóng chảy là 0,5-10g/10 phút với tải 2.160 g ở nhiệt độ 190°C, giá trị axit là 0,8 mg KOH/g đến 2,0 mg KOH/g.

Sáng chế có thể còn sử dụng các chất phụ gia thường được sử dụng trong kỹ thuật hiện có khi cần cải thiện hiệu suất trong điều chế chế phẩm nhựa phân hủy sinh học. Chất phụ gia để có thể được đưa vào trong bước điều chế nguyên liệu thứ nhất S101, bước điều chế nguyên liệu thứ hai S101-1 hoặc bước phản ứng kéo dài chuỗi S103. Cụ thể là, chất phụ gia bao gồm ít nhất một loại được chọn từ nhóm bao gồm chất chống oxy hóa, chất ổn định tia cực tím và chất bôi trơn.

Tốt hơn là, chất chống oxy hóa có thể là chất chống oxy hóa phenolic, cụ thể là, có thể sử dụng dòng Adekastab AO, dòng Irgafos hoặc hỗn hợp của chúng. Chất chống oxy hóa được trộn theo tỷ lệ trong khoảng 0,1-1,0 phần trọng lượng trên 100 phần trọng lượng của chế phẩm nhựa phân hủy sinh học.

Chất ổn định tia cực tím có thể sử dụng các chế phẩm dòng HALS có nhóm amin, chất ổn định tia cực tím có thể được trộn với tỉ lệ trong khoảng 0,1 đến 0,8 phần trọng lượng trên 100 phần trọng lượng của chế phẩm nhựa phân hủy sinh học.

Chất bôi trơn có thể là sáp PE gốc amit, chất bôi trơn có thể được trộn với tỉ lệ trong khoảng 0,1-1,0 phần trọng lượng trên 100 phần trọng lượng của chế phẩm nhựa phân hủy sinh học.

Ngoài ra, chế phẩm nhựa phân hủy sinh học được điều chế theo sáng chế có thể được kết hợp với chế phẩm nhựa nguồn gốc tự nhiên thông thường, chẳng hạn như axit polylactic hoặc tinh bột nhựa nhiệt dẻo bán sẵn trên thị trường, có thể được sử dụng riêng lẻ hoặc kết hợp. Đối với các lượng, tỷ lệ trộn theo trọng lượng của hàm lượng chế phẩm nhựa phân hủy sinh học nguồn gốc tự nhiên C theo sáng chế và axit polylactic hoặc tinh bột nhiệt dẻo, riêng lẻ hoặc kết hợp, nằm trong khoảng 60:40 đến 90:10.

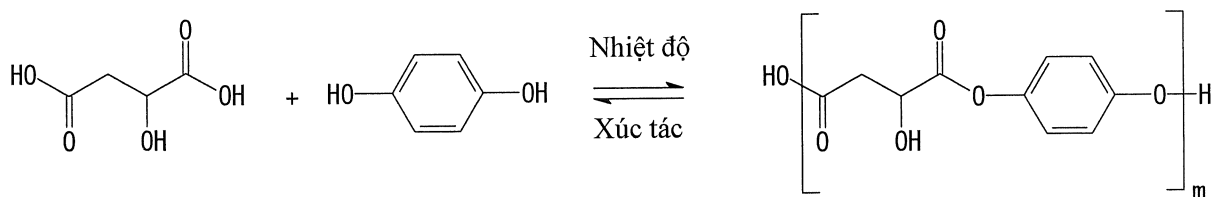
Ví dụ của sáng chế

Sau đây, phương pháp điều chế chế phẩm nhựa phân huỷ sinh học nguồn gốc tự nhiên có các tính chất cơ học, khả năng tạo hình và chịu thời tiết được cải thiện theo sáng chế và các tính chất vật lý của chế phẩm nhựa phân huỷ sinh học tự nhiên được điều chế bằng phương pháp này sẽ được mô tả thông qua các ví dụ.

Ví dụ điều chế: Điều chế hợp chất đa chức

Bình cầu 1.000 ml có nito thay thế không khí, 268,16 g axit DL-malic, 132,14 g hydroquinon được bổ sung vào cùng với 0,02 g monobutyl thiếc oxit làm chất xúc tác. Thực hiện phản ứng este hóa ở nhiệt độ 210°C trong 210 phút. Khi 2 mol nước theo lý thuyết là sản phẩm phụ của phản ứng được tạo thành, xác nhận phản ứng đã hoàn thành. Sau đó, kết thúc phản ứng điều chế để thu được hợp chất đa chức. Quá trình điều chế hợp chất đa chức được thể hiện ở sơ đồ phản ứng 2 dưới đây.

Sơ đồ phản ứng 2



Trong đó, m là số nguyên từ 1 đến 30.

Ví dụ 1

Ví dụ 1-1. Điều chế copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học A

Trong lò phản ứng 100 L có nito thay thế không khí, bổ sung 17,48 kg đimetyl terephthalat, 11,25 kg 1,4-butanediol, 300 g hợp chất đa chức thu được trong ví dụ điều chế, và 9,6 g tetrabutyl titanat làm chất xúc tác. Nhiệt độ của lò phản ứng được tăng lên đến 195°C dưới điều kiện khuấy trộn, và metanol được xả ra. Sau đó, bổ sung 16,71 kg axit sebacic nguồn gốc tự nhiên, 3,25 kg axit suxinic nguồn gốc tự nhiên và 11,25 kg 1,4-butanediol vào lò phản ứng, nhiệt độ phản ứng được tăng lên đến 205°C, lượng nước lý thuyết được xả ra. Tại thời điểm này, bổ sung 10 g đibutyl thiếc oxit và 10 g titan isopropoxit làm chất xúc tác, 20 g trimetyl phosphat làm chất ổn định. Sau đó, nhiệt độ của lò phản ứng được tăng đến 240°C để thực hiện phản ứng trùng ngưng dưới điều kiện giảm áp 1,5 torr (200 Pa) trong 204 phút, nhờ đó thu được copolyeste béo/thơm phân

huỷ sinh học A.

Ví dụ 1-2. Điều chế copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học B

Trong lò phản ứng 100 L có nitơ thay thế không khí, bổ sung 17,48 kg dimethyl terephthalat, 10,81 kg 1,4-butandiol, 250 g hợp chất đa chức thu được trong ví dụ điều chế, và 9,6 g tetrabutyl titanat làm chất xúc tác. Nhiệt độ của lò phản ứng được tăng lên đến 200°C dưới điều kiện khuấy trộn, và metanol được giải phóng. Sau đó, bổ sung 12,99 kg axit succinic nguồn gốc tự nhiên và 10,81 kg 1,4-butandiol vào lò phản ứng, nhiệt độ phản ứng được tăng đến 205°C, lượng nước lý thuyết được xả ra. Tại thời điểm này, bổ sung 10 g dibutyl thiếc oxit và 10 g titan isopropoxit làm chất xúc tác, 20 g trimethyl phosphat làm chất ổn định. Sau đó, nhiệt độ của lò phản ứng được tăng đến 245°C để thực hiện phản ứng trùng ngưng dưới điều kiện giảm áp 1,5 torr (200 Pa) trong 192 phút, nhờ đó thu được copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học B.

Ví dụ 1-3. Điều chế chế phẩm nhựa phân huỷ sinh học nguồn gốc tự nhiên C

Sau khi chuẩn bị 100 kg copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học nguồn gốc tự nhiên A và B thu được ở các ví dụ trên được trộn theo tỷ lệ khối lượng 10:90. Bổ sung 500 g 1,6-hexametylen diisoxyanat và trộn bằng cách sử dụng máy trộn cỡ lớn, và thực hiện phản ứng kéo dài chuỗi ở nhiệt độ 145°C với máy đùn trục vít đôi có đường kính 58 mm. Sau đó, sản phẩm phản ứng thu được ở phản ứng kéo dài chuỗi được đưa vào thiết bị trùng hợp pha rắn có trang bị bơm chân không, thực hiện phản ứng trùng hợp pha rắn ở nhiệt độ 95°C trong 12 giờ, để thu được chế phẩm nhựa phân huỷ sinh học nguồn gốc tự nhiên thành phẩm C.

Ví dụ 2

Ví dụ 2-1. Điều chế copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học A

Trong lò phản ứng 100 L có nitơ thay thế không khí, bổ sung 18,64 kg dimethyl terephthalat, 11,25 kg 1,4-butandiol, 325 g hợp chất đa chức thu được trong ví dụ điều chế, và 9,6 g tetrabutyl titanat làm chất xúc tác. Nhiệt độ của lò phản ứng được tăng đến 195°C dưới điều kiện khuấy trộn, và metanol được giải phóng. Sau đó, bổ sung 12,64 kg axit sebacic nguồn gốc tự nhiên, 4,91 kg axit succinic nguồn gốc tự nhiên và 11,25 kg 1,4-butanediol vào lò phản ứng, nhiệt độ phản ứng tăng lên đến 205°C, lượng nước lý thuyết được xả ra. Tại thời điểm này, bổ sung 10 g dibutyl thiếc oxit và 10 g titan

isopropoxit làm chất xúc tác, 20 g trimetyl phosphat làm chất ổn định. Sau đó, nhiệt độ của lò phản ứng được tăng đến 240°C để thực hiện phản ứng trùng ngưng dưới điều kiện giảm áp 1,5 torr (200 Pa) trong 204 phút, nhờ đó thu được copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học A.

Ví dụ 2-2. Điều chế copolyeste béo/thơm chất phân huỷ sinh học B

Trong lò phản ứng 100 L có nitor thay thế không khí, bổ sung 18,64 kg đimetyl terephthalat, 10,81 kg 1,4-butandiol, 250 g hợp chất đa chức thu được trong ví dụ điều chế, và 9,6 g tetrabutyl titanat làm chất xúc tác. Nhiệt độ của lò phản ứng tăng đến 200°C dưới điều kiện khuấy trộn, và metanol được giải phóng. Sau đó, bổ sung 12,28 kg axit suxinic nguồn gốc tự nhiên và 10,81 kg 1,4-butandiol vào lò phản ứng, nhiệt độ phản ứng được tăng đến 205°C, lượng nước lý thuyết được xả ra. Tại thời điểm này, bổ sung 10 g dibutyl thiếc oxit và 10 g titan isopropoxit làm chất xúc tác, 20 g trimetyl phosphat làm chất ổn định. Sau đó, nhiệt độ của lò phản ứng được tăng đến 245°C để thực hiện phản ứng trùng ngưng dưới điều kiện giảm áp 1,5 torr (200 Pa) trong 186 phút, nhờ đó thu được copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học B.

Ví dụ 2-3. Điều chế chế phẩm nhựa phân huỷ sinh học nguồn gốc tự nhiên C

Sau khi chuẩn bị 100 kg hỗn hợp copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học nguồn gốc tự nhiên A và B thu được ở các ví dụ trên được trộn theo tỷ lệ khối lượng 70:30. Bổ sung 500 g 1,6-hexametylen diisoxyanat được trộn trong hỗn hợp bằng cách sử dụng máy trộn cỡ lớn, và thực hiện phản ứng kéo dài chuỗi ở nhiệt độ 140°C với máy đùn trực vít đôi có đường kính 58 mm. Sau đó, sản phẩm phản ứng thu được ở phản ứng kéo dài chuỗi được đưa vào thiết bị trùng hợp pha rắn có trang bị bơm chân không, thực hiện phản ứng trùng hợp pha rắn ở nhiệt độ 95°C trong 8 giờ, để thu được chế phẩm nhựa phân huỷ sinh học nguồn gốc tự nhiên thành phẩm C.

Ví dụ 3

Ví dụ 3-1. Điều chế copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học A

Trong lò phản ứng 100 L có nitor thay thế không khí, bổ sung 15,53 kg đimetyl terephthalat, 11,25 kg 1,4-butandiol, 280 g hợp chất đa chức thu được trong ví dụ điều chế, và 9,6 g tetrabutyl titanat làm chất xúc tác. Nhiệt độ của lò phản ứng được tăng đến 195°C dưới điều kiện khuấy trộn, và metanol được giải phóng. Sau đó, bổ sung 14,58

kg axit sebaxic nguồn gốc tự nhiên, 5,67 kg axit suxinic nguồn gốc tự nhiên và 11,25 kg 1,4-butanediol vào lò phản ứng, nhiệt độ phản ứng tăng đến 205°C, lượng nước lý thuyết được xả ra. Tại thời điểm này, bổ sung 10 g dibutyl thiếc oxit và 10 g titan isopropoxit làm chất xúc tác, 20 g trimetyl phosphat làm chất ổn định. Sau đó, nhiệt độ của lò phản ứng được tăng đến 240°C để thực hiện phản ứng trùng ngưng dưới điều kiện giảm áp 1,5 torr (200 Pa) trong 205 phút, nhờ đó thu được copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học A.

Ví dụ 3-2. Điều chế copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học B

Trong lò phản ứng 100 L có nitơ thay thế không khí, bổ sung 18,64 kg dimetyl terephthalat, 10,81 kg 1,4-butanediol, 250 g hợp chất đa chức thu được trong ví dụ điều chế, và 9,6 g tetrabutyl titanat làm chất xúc tác. Nhiệt độ của lò phản ứng được tăng đến 200°C dưới điều kiện khuấy trộn, và metanol được giải phóng. Sau đó, bổ sung 12,28 kg axit suxinic nguồn gốc tự nhiên và 10,81 kg 1,4-butanediol vào lò phản ứng, nhiệt độ phản ứng được tăng đến 205°C, lượng nước lý thuyết được xả ra. Tại thời điểm này, bổ sung 10 g dibutyl thiếc oxit và 10 g titan isopropoxit làm chất xúc tác, 20 g trimetyl phosphat làm chất ổn định. Sau đó, nhiệt độ của lò phản ứng được tăng đến 245°C để thực hiện phản ứng trùng ngưng dưới điều kiện giảm áp 1,5 torr (200 Pa) trong 198 phút để thu được copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học B.

Ví dụ 3-3. Điều chế chế phẩm nhựa phân huỷ sinh học nguồn gốc tự nhiên C

Sau khi chuẩn bị 100 kg hỗn hợp copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học nguồn gốc tự nhiên A và B thu được ở các ví dụ trên được trộn theo tỷ lệ khối lượng 50:50. Bổ sung 500 g 1,6-hexametylen diisoxyanat và trộn với hỗn hợp bằng cách sử dụng máy trộn cỡ lớn, và thực hiện phản ứng kéo dài chuỗi ở nhiệt độ 140°C với máy đùn trục vít đôi có đường kính 58 mm. Sau đó, sản phẩm phản ứng thu được ở phản ứng kéo dài chuỗi được đưa vào thiết bị trùng hợp pha rắn có trang bị bơm chân không, thực hiện phản ứng trùng hợp pha rắn ở nhiệt độ 95°C trong 8 giờ để thu được chế phẩm nhựa phân huỷ sinh học nguồn gốc tự nhiên thành phẩm C.

Ví dụ 4

Ví dụ 4-1. Điều chế copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học A

Trong lò phản ứng 100 L có nitơ thay thế không khí, bổ sung 17,48 kg dimetyl

terephthalat, 11,25 kg 1,4-butanediol, 300 g hợp chất đa chức thu được trong ví dụ điều chế, và 9,6 g tetrabutyl titanat làm chất xúc tác. Nhiệt độ của lò phản ứng được tăng đến 195°C dưới điều kiện khuấy trộn, và metanol được giải phóng. Sau đó, bổ sung 16,70 kg axit sebaxic nguồn gốc tự nhiên, 3,25 kg axit suxinic nguồn gốc tự nhiên và 11,25 kg 1,4-butanediol vào lò phản ứng, nhiệt độ phản ứng được tăng đến 205°C, lượng nước lý thuyết được xả ra. Tại thời điểm này, bổ sung 10 g dibutyl thiếc oxit và 10 g titan isopropoxit làm chất xúc tác, 20 g trimetyl phosphat làm chất ổn định. Sau đó, nhiệt độ của lò phản ứng được tăng đến 240°C để thực hiện phản ứng trùng ngưng dưới điều kiện giảm áp 1,5 torr (200 Pa) trong 212 phút, nhờ đó thu được copolyeste béo/thơm phân hủy sinh học A.

Ví dụ 4-2. Điều chế copolyeste béo/thơm phân hủy sinh học B

Trong lò phản ứng 100 L có nitor thay thế không khí, bổ sung 15,95 kg axit phthalic, 13,0 kg axit suxinic nguồn gốc tự nhiên, 21,62 kg 1,4-butanediol và 400 g hợp chất đa chức thu được trong ví dụ điều chế. Nhiệt độ lò phản ứng được tăng đến 238°C dưới điều kiện khuấy trộn, và nước được giải phóng. Tại thời điểm này, bổ sung 10 g dibutyl thiếc oxit và 10 g tetrabutyl titanat làm chất xúc tác, 15 g trimetyl phosphat làm chất ổn định. Sau khi lượng nước lý thuyết được giải phóng, nhiệt độ của lò phản ứng được tăng đến 250°C để thực hiện phản ứng trùng ngưng dưới điều kiện giảm áp 1,5 torr (200 Pa) trong 188 phút để thu được copolyeste béo/thơm phân hủy sinh học B. Trong quá trình này, bổ sung 20 g tetrabutyl titanat làm chất xúc tác, và 20 g trimetyl phosphat làm chất ổn định.

Ví dụ 4-3. Điều chế chế phẩm nhựa phân hủy sinh học nguồn gốc tự nhiên C

Sau khi chuẩn bị 100 kg hỗn hợp copolyeste béo/thơm phân hủy sinh học nguồn gốc tự nhiên A và B thu được ở các ví dụ trên được trộn theo tỷ lệ khối lượng 20:80. Bổ sung 500 g 1,6-hexametylen diisoxyanat và trộn vào hỗn hợp bằng cách sử dụng máy trộn cỡ lớn, và thực hiện phản ứng kéo dài chuỗi ở nhiệt độ 140°C với máy đùn trục vít đôi có đường kính 58 mm. Sau đó, sản phẩm phản ứng thu được ở phản ứng kéo dài chuỗi được đưa vào thiết bị trùng hợp pha rắn có trang bị bơm chân không, thực hiện phản ứng trùng hợp pha rắn ở nhiệt độ 95°C trong 8,5 giờ để thu được chế phẩm nhựa phân hủy sinh học nguồn gốc tự nhiên thành phẩm C.

Ví dụ 5

Ví dụ 5-1. Điều chế copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học A

Trong lò phản ứng 100 L có nito thay thế không khí, bổ sung 15,95 kg axit phtalic, 12,64 kg axit sebacic nguồn gốc tự nhiên, 4,91kg axit suxinic nguồn gốc tự nhiên, 22,53 kg 1,4-butandiol, 380 g hợp chất đa chức thu được trong ví dụ điều chế, và bổ sung 9,6 g tetrabutyl titanat làm chất xúc tác. Nhiệt độ của lò phản ứng được tăng đến 238°C dưới điều kiện khuấy trộn, và nước được giải phóng. Tại thời điểm này, bổ sung 10 g đibutyl thiếc oxit và 10 g tetrabutyl titanat làm chất xúc tác, 15 g trimetyl phosphat làm chất ổn định. Sau khi lượng nước lý thuyết được giải phóng, nhiệt độ của lò phản ứng được tăng đến 250°C để thực hiện phản ứng trùng ngưng dưới điều kiện giảm áp 1,5 torr (200 Pa) trong 210 phút để thu được copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học nguồn gốc tự nhiên A. Trong quá trình này, bổ sung 20 g tetrabutyl titanat làm chất xúc tác, và 20 g trimetyl phosphat làm chất ổn định.

Ví dụ 5-2. Điều chế copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học B

Trong lò phản ứng 100 L có nito thay thế không khí, bổ sung 14,95 kg axit phtalic, 12,99 kg axit suxinic nguồn gốc tự nhiên, 21,62 kg 1,4-butandiol và 350 g hợp chất đa chức thu được trong ví dụ điều chế. Nhiệt độ của lò phản ứng được tăng đến 238°C dưới điều kiện khuấy trộn, và nước được giải phóng. Tại thời điểm này, bổ sung 10 g đibutyl thiếc oxit và 10 g tetrabutyl titanat làm chất xúc tác, 15 g trimetyl phosphat làm chất ổn định. Sau khi lượng nước lý thuyết được giải phóng, nhiệt độ của lò phản ứng được tăng đến 250°C để thực hiện phản ứng trùng ngưng dưới điều kiện giảm áp 1,5 torr (200 Pa) trong 201 phút để thu được copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học nguồn gốc tự nhiên B. Trong quá trình này, bổ sung 18 g tetrabutyl titanat làm chất xúc tác, và 18 g trimetyl phosphat làm chất ổn định.

Ví dụ 5-3. Điều chế chế phẩm nhựa phân huỷ sinh học nguồn gốc tự nhiên C

Sau khi chuẩn bị 100 kg hỗn hợp copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học nguồn gốc tự nhiên A và (B) thu được ở các ví dụ 5-1 và 5-2 được trộn theo tỷ lệ khối lượng 70:30. Bổ sung 500 g 1,6-hexametylen diisoxyanat và trộn vào hỗn hợp bằng cách sử dụng máy trộn cỡ lớn, và thực hiện phản ứng kéo dài chuỗi ở nhiệt độ 140°C bằng máy đùn trục vít đôi có đường kính 58 mm. Sau đó, sản phẩm phản ứng thu được ở phản ứng kéo dài chuỗi được đưa vào thiết bị trùng hợp pha rắn có trang bị bơm chân không, thực hiện phản ứng trùng hợp pha rắn ở nhiệt độ 95°C trong 9 giờ để thu được chế phẩm

nhựa phân huỷ sinh học nguồn gốc tự nhiên thành phẩm C.

Ví dụ 6

Ví dụ 6-1. Điều chế copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học A

Trong lò phản ứng 100 L có nitơ thay thế không khí, bổ sung 13,29 kg axit isophthalic, 14,58 kg axit sebacic nguồn gốc tự nhiên, 4,91 kg axit succinic nguồn gốc tự nhiên, 22,53 kg 1,4-butandiol, 385 g hợp chất đa chức thu được trong ví dụ điều chế, và bổ sung 9,6 g tetrabutyl titanat làm chất xúc tác. Nhiệt độ của lò phản ứng được tăng đến 238°C dưới điều kiện khuấy trộn, và nước được giải phóng. Tại thời điểm này, bổ sung 10 g dibutyl thiếc oxit và 10 g tetrabutyl titanat làm chất xúc tác, 15 g trimetyl phosphat làm chất ổn định. Sau khi lượng nước lý thuyết được giải phóng, nhiệt độ của lò phản ứng được tăng đến 250°C để thực hiện phản ứng trùng ngưng dưới điều kiện giảm áp 1,5 torr (200 Pa) trong 211 phút để thu được copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học nguồn gốc tự nhiên A. Trong quá trình này, bổ sung 20 g tetrabutyl titanat làm chất xúc tác, và 20 g trimetyl phosphat làm chất ổn định.

Ví dụ 6-2. Điều chế copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học B

Trong lò phản ứng 100 L có nitơ thay thế không khí, bổ sung 18,64 kg axit isophthalic, 12,28 kg axit succinic nguồn gốc tự nhiên, 21,62 kg 1,4-butandiol và 350 g hợp chất đa chức thu được trong ví dụ điều chế. Nhiệt độ của lò phản ứng được tăng đến 238°C dưới điều kiện khuấy trộn, và nước được giải phóng. Tại thời điểm này, bổ sung 10 g dibutyl thiếc oxit và 10 g tetrabutyl titanat làm chất xúc tác, 15 g trimetyl phosphat làm chất ổn định. Sau khi lượng nước lý thuyết được giải phóng, nhiệt độ của lò phản ứng được tăng đến 250°C để thực hiện phản ứng trùng ngưng dưới điều kiện giảm áp 1,5 torr (200 Pa) trong 204 phút để thu được copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học nguồn gốc tự nhiên B. Trong quá trình này, bổ sung 18 g tetrabutyl titanat làm chất xúc tác, và 18 g trimetyl phosphat làm chất ổn định.

Ví dụ 6-3. Điều chế chế phẩm nhựa phân huỷ sinh học nguồn gốc tự nhiên C

Sau khi chuẩn bị 100 kg hỗn hợp copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học nguồn gốc tự nhiên A và B thu được ở các ví dụ 6-1 và 6-2 được trộn theo tỷ lệ khối lượng 40:60. Bổ sung 550 g 1,6-hexametylen diisoxyanat và trộn bằng cách sử dụng máy trộn cỡ lớn, và thực hiện phản ứng kéo dài chuỗi ở nhiệt độ 140°C bằng máy đun trực vít đôi

có đường kính 58 mm. Sau đó, sản phẩm phản ứng thu được ở phản ứng kéo dài chuỗi được đưa vào thiết bị trùng hợp pha rắn có trang bị bơm chân không, thực hiện phản ứng trùng hợp pha rắn ở nhiệt độ 95°C trong 10 giờ để thu được chế phẩm nhựa phân huỷ sinh học nguồn gốc tự nhiên thành phẩm C.

Ví dụ so sánh 1

Trong lò phản ứng 100 L có nitơ thay thế không khí, bổ sung 17,48 kg dimetyl terephthalat, 10,81 kg 1,4-butandiol và 9,6 g tetrabutyl titanat làm chất xúc tác. Nhiệt độ của lò phản ứng được tăng đến 195°C dưới điều kiện khuấy trộn, và metanol được giải phóng. Sau đó, bổ sung 12,98 kg axit succinic nguồn gốc tự nhiên và 11,72 kg 1,4-butanediol vào lò phản ứng, nhiệt độ phản ứng được tăng đến 205°C, lượng nước lý thuyết được xả ra. Tại thời điểm này, bổ sung 10 g dibutyl thiếc oxit và 10 g titan isopropoxit làm chất xúc tác, 20 g trimetyl phosphat làm chất ổn định. Sau đó, nhiệt độ của lò phản ứng được tăng đến 245°C để thực hiện phản ứng trùng ngưng dưới điều kiện giảm áp 1,5 torr (200 Pa) trong 252 phút để thu được chế phẩm nhựa phân huỷ sinh học.

Ví dụ so sánh 2

Trong lò phản ứng 100 L có nitơ thay thế không khí, bổ sung 17,48 kg dimetyl terephthalat, 22,53 kg 1,4-butandiol và 10,4 g tetrabutyl titanat làm chất xúc tác. Nhiệt độ của lò phản ứng được tăng đến 200°C dưới điều kiện khuấy trộn, và metanol được giải phóng. Sau đó, bổ sung 16,7 kg axit sebacic nguồn gốc tự nhiên và 3,24 kg axit succinic nguồn gốc tự nhiên vào lò phản ứng, nhiệt độ phản ứng được tăng đến 203°C, lượng nước lý thuyết được xả ra. Tại thời điểm này, bổ sung 8 g dibutyl thiếc oxit và 8 g titan isopropoxit làm chất xúc tác, 15 g trimetyl phosphat làm chất ổn định. Sau đó, nhiệt độ của lò phản ứng được tăng đến 245°C để thực hiện phản ứng trùng ngưng dưới điều kiện giảm áp 1,5 torr (200 Pa) trong 268 phút để thu được chế phẩm nhựa phân huỷ sinh học.

Ví dụ so sánh 3

Trong lò phản ứng 100 L có nitơ thay thế không khí, bổ sung 18,64 kg dimetyl terephthalat, 10,81 kg 1,4-butandiol và 9,6 g tetrabutyl titanat làm chất xúc tác. Nhiệt độ của lò phản ứng được tăng đến 200°C dưới điều kiện khuấy trộn, và metanol được giải phóng. Sau đó, bổ sung 12,28 kg axit succinic nguồn gốc tự nhiên và 10,81 kg 1,4-butanediol vào lò phản ứng, nhiệt độ phản ứng được tăng đến 205°C, lượng nước lý

thuyết được xả ra. Tại thời điểm này, bổ sung 10 g dibutyl thiếc oxit và 10 g titan isopropoxit làm chất xúc tác, 20 g trimetyl phosphat làm chất ổn định. Sau đó, nhiệt độ của lò phản ứng được tăng đến 245°C để thực hiện phản ứng trùng ngưng dưới điều kiện giảm áp 1,5 torr (200 Pa) trong 278 phút để thu được chế phẩm nhựa copolyeste béo/thơm nguồn gốc tự nhiên. Sau đó, trộn 100 kg chế phẩm nhựa thu được sau phản ứng trùng ngưng với 500 g 1,6-hexametylen diisoxyanat bằng cách sử dụng máy trộn cỡ lớn và thực hiện phản ứng kéo dài chuỗi ở nhiệt độ 125°C bằng máy đùn trục vít đôi có đường kính 58 mm. Tiếp theo, sản phẩm phản ứng thu được ở phản ứng kéo dài chuỗi được đưa vào thiết bị trùng hợp pha rắn có trang bị bơm chân không, thực hiện phản ứng trùng hợp pha rắn ở nhiệt độ 80°C trong 8 giờ để thu được chế phẩm nhựa phân hủy sinh học.

Ví dụ so sánh 4

Trong lò phản ứng 100 L có nito thay thế không khí, bổ sung 15,95 kg axit phthalic, 12,63 kg axit sebaxic nguồn gốc tự nhiên, 4,91 kg axit suxinic nguồn gốc tự nhiên và 23,43 kg 1,4-butandiol. Nhiệt độ của lò phản ứng được tăng đến 235°C dưới điều kiện khuấy trộn, và nước được giải phóng. Tại thời điểm này, bổ sung 10 g dibutyl thiếc oxit và 10 g titan isopropoxit làm chất xúc tác, 20 g trimetyl phosphat làm chất ổn định. Sau khi lượng nước lý thuyết được giải phóng, nhiệt độ của lò phản ứng được tăng 250°C đến để thực hiện phản ứng trùng ngưng dưới điều kiện giảm áp 1,5 torr (200 Pa) trong 325 phút để thu được chế phẩm nhựa copolyeste béo. Tại thời điểm này, bổ sung 20 g tetrabutyl titanat làm chất xúc tác, 20 g trimetyl phosphat làm chất ổn định. Tiếp theo, trộn 100 kg chế phẩm nhựa thu được sau phản ứng trùng ngưng với 500 g 1,6-hexametylen diisoxyanat bằng cách sử dụng máy trộn cỡ lớn và thực hiện phản ứng kéo dài chuỗi ở nhiệt độ 125°C bằng máy đùn trục vít đôi có đường kính 58 mm. Sau đó, sản phẩm phản ứng thu được ở phản ứng kéo dài chuỗi được đưa vào thiết bị trùng hợp pha rắn có trang bị bơm chân không, thực hiện phản ứng trùng hợp pha rắn ở nhiệt độ 80°C trong 8 giờ để thu được chế phẩm nhựa phân hủy sinh học.

Ví dụ so sánh 5

Trộn 100 kg chế phẩm copolyeste béo/thơm phân hủy sinh học của các ví dụ so sánh 1 và 2 theo tỷ lệ khối lượng 10:90 bằng máy trộn cỡ lớn. Sau đó, hỗn hợp được trộn bằng máy đùn trục vít đôi có đường kính 58 mm ở 140°C để thu được chế phẩm

nhựa hỗn hợp phân hủy sinh học.

Ví dụ so sánh 6

Sau khi chuẩn bị 100 kg hỗn hợp chế phẩm nhựa copolyeste béo/thơm phân hủy sinh học thu được ở các ví dụ so sánh 1 và 2 được trộn theo tỷ lệ khối lượng 70:30. Bổ sung 550 g 1,6-hexametylen diisoxyanat và trộn bằng cách sử dụng máy trộn cỡ lớn, và thực hiện phản ứng kéo dài chuỗi ở nhiệt độ 140°C bằng máy đun trực vít đôi có đường kính 58 mm. Sau đó, sản phẩm phản ứng thu được ở phản ứng kéo dài chuỗi được đưa vào thiết bị trùng hợp pha rắn có trang bị bơm chân không, thực hiện phản ứng trùng hợp pha rắn ở nhiệt độ 95°C trong 10 giờ để thu được chế phẩm nhựa phân hủy sinh học nguồn gốc tự nhiên.

Ví dụ so sánh 7

Trộn hỗn hợp chế phẩm nhựa copolyeste béo/thơm phân hủy sinh học của các ví dụ so sánh 3 và 4 theo tỷ lệ khối lượng 10:90 bằng máy trộn cỡ lớn. Sau đó, hỗn hợp được trộn bằng máy đun trực vít đôi có đường kính 58 mm ở 140°C để thu được chế phẩm nhựa hỗn hợp phân hủy sinh học nguồn gốc tự nhiên.

Ví dụ thực nghiệm 1: Đo trọng lượng phân tử, điểm nóng chảy, tính chất vật lý như chỉ số dòng chảy và giá trị axit

Các chế phẩm nhựa phân hủy sinh học nguồn gốc tự nhiên được điều chế từ các ví dụ 1-6 và các ví dụ so sánh 1-7 được đánh giá bằng phương pháp sau đây để xác định khối lượng phân tử trung bình khối và khối lượng phân tử trung bình số, điểm nóng chảy, chỉ số dòng chảy và giá trị axit. Kết quả được thể hiện ở bảng 1 bên dưới.

Phương pháp đánh giá

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

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 cloroform, nồng độ mẫu 5 mg/mL, tốc độ dòng chảy dung môi là 1,0 mL/phút.

(2) Điểm nóng chảy

Điểm nóng chảy được xác định bằng cách sử dụng nhiệt lượng kế quét vi sai ở

nhệt độ từ 20°C đến 200°C với tốc độ tăng nhiệt là 10°C mỗi phút trong môi trường nitơ.

(3) Chỉ số dòng chảy

Chỉ số dòng chảy được đo trong điều kiện 190°C, tải 2.160 g theo tiêu chuẩn ASTM D1238.

(4) Giá trị axit

Giá trị axit được thực hiện bằng cách hòa tan hoàn toàn 0,5 g nhựa thu được trong 30 ml cloroform, bổ sung thêm 20 ml etanol để tạo thành dung dịch cuối cùng, sau đó thực hiện chuẩn độ bằng dung dịch KOH 0,1N.

Bảng 1

Phân loại	Khối lượng phân tử trung bình số	Khối lượng phân tử trung bình khối	Điểm nóng chảy (°C)	Chỉ số dòng chảy (g/10 phút)	Thời gian phản ứng trùng ngưng (phút)	Giá trị axit (mg KOH/g)
Ví dụ 1	58.322	173.800	116	3,2	204/192 (A/B)	0,96
Ví dụ 2	64.900	202.488	124	2,7	204/186 (A/B)	1,24
Ví dụ 3	59.730	182.050	112	3,1	205/198 (A/B)	0,79
Ví dụ 4	53.108	175.780	121	3,9	212/188 (A/B)	0,80
Ví dụ 5	68.750	198.688	125	2,1	210/201 (A/B)	1,76
Ví dụ 6	61.270	186.874	111	3,1	211/204 (A/B)	0,88
Ví dụ so sánh 1	21.199	67.752	120	51,8	252	3,9
Ví dụ so sánh 2	17.440	69.340	113	62,0	268	3,7
Ví dụ so sánh 3	40.337	104.215	124	12,8	278	3,6
Ví dụ so sánh 4	32.289	113.157	123	21,0	325	3,2
Ví dụ so sánh 5	17.240	66.350	118	72,2	-	4,8
Ví dụ so sánh 6	41.240	129.949	119	10,3	-	3,4
Ví dụ so sánh 7	38.650	110.792	123	14,2	-	3,8

Theo kết quả trong bảng 1 bên trên, đã xác nhận rằng ngay cả trong thời gian phản ứng ngắn, trọng lượng phân tử trung số và khối lượng phân tử trung bình khối ở các ví

dụ 1 đến 6 sử dụng hợp chất đa chức mạch dài làm chất xúc tác cao hơn các so với chất phản ứng trùng ngưng ở các ví dụ so sánh 1 đến 4. Ngoài ra, chỉ số dòng chảy và giá trị axit ở các ví dụ 1 đến 6 thấp hơn so với các ví dụ so sánh 1 đến 7, điều này cho thấy rằng khả năng tạo hình ép đùn và chịu thời tiết được cải thiện.

Ngược lại, trong ví dụ so sánh 1 đến 7, thời gian phản ứng trùng ngưng kéo dài do không có hợp chất đa chức, giá trị axit cao do tăng phản ứng nghịch bởi thời gian phản ứng kéo dài, tất cả chỉ số khối lượng phân tử trung bình số và khối lượng phân tử trung bình khối thấp hơn đáng kể so với các ví dụ 1 đến 6, chỉ số nóng chảy rất cao nên làm cho tính chất cơ học và độ bền kém.

Ví dụ thực nghiệm 2: Đánh giá các tính chất cơ học

Chế phẩm nhựa phân hủy sinh học nguồn gốc tự nhiên được điều chế theo các ví dụ 1 đến 6 và các chế phẩm nhựa phân hủy sinh học được điều chế theo các ví dụ so sánh 1 đến 7 được đánh giá bằng phương pháp sau đây để kiểm tra tính chất cơ học như và độ bền kéo, độ giãn dài, khả năng phân hủy sinh học và khả năng gia công. 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 theo tỷ lệ giãn nở 2,0 đến 1.

(1) Độ bền kéo và độ giãn dài

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

(2) Độ bền va đập

Độ bền va đập được đo bằng thiết bị đo cường độ va đập theo tiêu chuẩn ASTM D1709 bằng cách tạo màng thổi 20 μm .

(3) Đánh giá mức độ phân huỷ

Thu mẫu được điều chế 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 khối lượng.

(4) 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 điều chế màng. Trạng thái của màng là tiêu chuẩn đánh giá khả năng gia công, được biểu thị ○ là trạng thái tốt, △ trung bình và kém là X.

Bảng 2

Loại	Độ bền kéo (kgf/cm ²)	Độ giãn dài (%)	Độ bền va đập (g)	Độ phân hủy sinh học (%)	Khả năng gia công
Ví dụ 1	312	523	339	86,1	○
Ví dụ 2	338	436	360	79,4	○
Ví dụ 3	293	545	315	84,8	○
Ví dụ 4	283	627	492	89,2	○
Ví dụ 5	287	594	493	88,7	○
Ví dụ 6	275	586	491	86,6	○
Ví dụ so sánh 1	98	250	83	88,0	X
Ví dụ so sánh 2	102	200	78	85,6	X
Ví dụ so sánh 3	180	325	128	84,1	△
Ví dụ so sánh 4	172	350	134	82,3	△
Ví dụ so sánh 5	95	150	69	87,6	X
Ví dụ so sánh 6	192	350	137	83,5	△
Ví dụ so sánh 7	182	350	133	82,1	△
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 đến 6 có các tính chất cơ học như độ bền kéo, độ giãn dài, độ bền va đập và khả năng gia công được cải thiện đáng kể so với các ví dụ so sánh 1 đến 7, đồng thời trong kết quả kiểm tra mức 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 đến 7 có thể thấy khả năng phân hủy sinh học đạt trên 82,1%, do trọng lượng phân tử thấp, ngược lại, độ bền kéo và độ giãn dài giảm đáng kể như thể hiện ở kết quả phân tích trọng 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 hoặc kém.

Ví dụ thực nghiệm 3: Đánh giá khả năng chịu thời tiết

Các chế phẩm nhựa phân hủy sinh học nguồn gốc tự nhiên được điều chế trong các

ví dụ 1 đến 6, và các chế phẩm nhựa được điều chế trong các ví dụ so sánh 1 đến 7, sau khi để ở nhiệt độ 25°C và độ ẩm tương đối là 75%, các mẫu được thu thập 6 tháng một lần, đo sự thay đổi khối lượng phân tử trung bình số và so sánh với giá trị ban đầu. Đặt màng được điều chế theo phương pháp của ví dụ thực nghiệm 2 ở nhiệt độ 25°C và độ ẩm tương đối là 75%, các mẫu được thu thập 6 tháng một lần, đo độ bền kéo và độ giãn dài được đo và so sánh với giá trị ban đầu để xác nhận sự thay đổi theo thời gian.

Bảng 3

Phân loại	Độ bền kéo (kgf/cm ²)			Độ giãn dài (%)			Khối lượng phân tử trung bình số		
	Ban đầu	Sau 6 tháng	Sau 12 tháng	Ban đầu	Sau 6 tháng	Sau 12 tháng	Ban đầu	Sau 6 tháng	Sau 12 tháng
Ví dụ 1	312	306	293	523	513	492	58.322	57.214	54.823
Ví dụ 2	338	329	325	436	424	419	64.900	63.083	62.369
Ví dụ 3	293	287	281	545	535	523	59.730	58.595	57.284
Ví dụ 4	283	275	268	627	609	594	53.108	51.621	50.346
Ví dụ 5	287	280	272	594	579	564	68.750	66.963	63.547
Ví dụ 6	275	268	260	586	572	554	61.270	59.800	56.570
Ví dụ so sánh 1	98	92	74	250	238	185	21.199	20.139	15.800
Ví dụ so sánh 2	102	95	77	200	190	150	17.440	16.568	13.080
Ví dụ so sánh 3	180	168	135	325	309	225	40.337	38.320	30.250
Ví dụ so sánh 4	172	160	129	350	333	250	32.289	30.675	24.217
Ví dụ so sánh 5	95	90	71	150	143	125	17.240	16.378	12.980
Ví dụ so sánh 6	192	180	144	350	333	260	41.240	39.178	30.950
Ví dụ so sánh 7	182	172	137	350	333	250	38.650	36.718	28.900

Theo kết quả được thể hiện trong bảng 3, chế phẩm nhựa phân hủy sinh học trong các ví dụ 1 đến 6 có độ giãn dài thay đổi theo thời gian và độ giảm khối lượng phân tử trung bình ít hơn đáng kể so với các ví dụ so sánh 1 đến 7, được xác nhận là có độ bền vượt trội.

Chế phẩm nhựa phân hủy sinh học theo sáng chế có tính chất cơ học, khả năng tạo hình và chịu thời tiết vượt trội và phương pháp điều chế chế phẩm này thân thiện với

môi trường, cung cấp chế phẩm nhựa phân hủy sinh học không những có khả năng phân hủy sinh học vượt trội mà còn có tính chất cơ học, khả năng tạo hình và chịu thời tiết hiệu quả.

Danh sách các số chỉ dẫn:

S101	Bước điều chế nguyên liệu thứ nhất
S101-1	Bước điều chế nguyên liệu thứ hai
S103	Bước phản ứng kéo dài chuỗi
S105	Bước trùng hợp pha rắn

YÊU CẦU BẢO HỘ

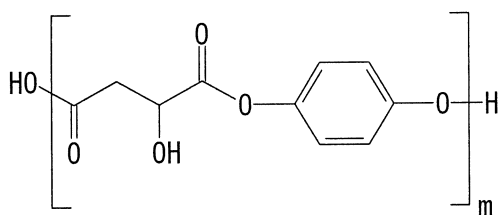
1. Chế phẩm nhựa phân huỷ sinh học nguồn gốc tự nhiên có các tính chất cơ học, khả năng tạo hình và chịu thời tiết được cải thiện, khác biệt ở chỗ, chế phẩm bao gồm copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ nhất, copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ hai và chất kéo dài chuỗi, trong đó:

copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ nhất được điều chế bằng cách thực hiện phản ứng este hóa và phản ứng trùng ngưng sử dụng thành phần axit và diol béo, thành phần axit bao gồm hỗn hợp của axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên và axit dicarboxylic thơm, axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên bao gồm axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên có 4 nguyên tử và axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên có 10 nguyên tử cacbon,

copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ hai được điều chế bằng cách thực hiện phản ứng este hóa và phản ứng trùng ngưng sử dụng thành phần axit và diol béo, thành phần axit bao gồm hỗn hợp của axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên có 4 nguyên tử cacbon và axit dicarboxylic thơm,

trong đó copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ nhất và copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ hai được điều chế với sự có mặt của hợp chất đa chức được biểu thị bằng công thức hóa học 1 bên dưới,

công thức hóa học 1



trong đó m là một số nguyên từ 1 đến 30.

2. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó axit dicarboxylic thơm bao gồm ít nhất một axit được chọn từ nhóm bao gồm axit terephthalic, axit isophthalic, axit phthalic, axit 2,6-naphthoic, và các dẫn xuất este hóa của chúng.

3. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó diol béo bao gồm ít nhất một diol được chọn từ nhóm bao gồm diol béo mạch thẳng C₂ đến C₄ và diol béo mạch vòng C₆.

4. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó thành phần axit của copolyeste béo/thơm phân huỷ

sinh học thứ nhất bao gồm axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên và axit dicarboxylic thơm được trộn theo tỷ lệ mol từ 65:35 đến 50:50.

5. Chế phẩm theo điểm 1 hoặc 3, trong đó axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên của copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ nhất bao gồm axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên có 4 nguyên tử cacbon và axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên có 10 nguyên tử được trộn theo tỷ lệ mol từ 75:25 đến 25:75.
6. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ nhất bao gồm thành phần axit và diol béo được trộn theo tỷ lệ mol từ 1:25 đến 1:1,5.
7. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ hai bao gồm axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên có 4 nguyên tử cacbon và axit dicarboxylic thơm được trộn theo tỷ lệ mol từ 55:45 đến 50:50
8. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ hai bao gồm thành phần axit và diol béo được trộn theo tỷ lệ mol từ 1:1,10 đến 1:1,35.
9. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ nhất và copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ hai được trộn theo tỷ lệ khối lượng từ 70:30 đến 10:90
10. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó chất kéo dài chuỗi bao gồm hợp chất isoxyanat hoặc hợp chất carbodiimit.
11. Phương pháp điều chế chế phẩm nhựa phân huỷ sinh học nguồn gốc tự nhiên có các tính chất cơ học, khả năng tạo hình và chịu thời tiết được cải thiện, khác biệt ở chỗ, phương pháp bao gồm:

bước điều chế nguyên liệu thứ nhất để điều chế copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ nhất bằng cách thực hiện phản ứng este hóa và phản ứng trùng ngưng sử dụng thành phần axit và diol béo, thành phần axit bao gồm hỗn hợp của axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên và axit dicarboxylic thơm, axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên bao gồm axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên có 4 nguyên tử cacbon và axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên có 10 nguyên tử cacbon;

bước điều chế nguyên liệu thứ hai để điều chế copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ hai bằng cách thực hiện phản ứng este hóa và phản ứng trùng ngưng sử dụng thành phần axit và diol béo, thành phần axit bao gồm hỗn hợp của axit dicarboxylic béo

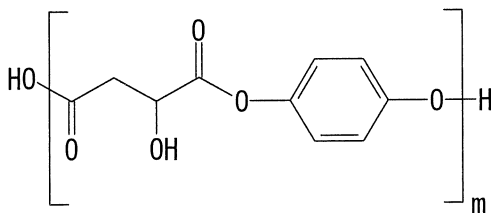
nguồn gốc tự nhiên có 4 nguyên tử cacbon và axit dicarboxylic thơm;

bước phản ứng kéo dài chuỗi thực hiện phản ứng kéo dài chuỗi bằng cách trộn copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ nhất được điều chế ở bước điều chế nguyên liệu thứ nhất, copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ hai được điều chế ở bước điều chế nguyên liệu thứ hai, và chất kéo dài chuỗi; và

bước trùng hợp pha rắn thực hiện trùng hợp pha rắn sản phẩm được kéo dài chuỗi tạo thành sau bước phản ứng kéo dài chuỗi,

trong đó copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ nhất trong bước điều chế nguyên liệu thứ nhất và copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ hai trong bước điều chế nguyên liệu thứ hai được điều chế với sự có mặt của hợp chất đa chức có công thức hoá học 1 bên dưới,

công thức hoá học 1



trong đó m là số nguyên từ 1 đến 30.

12. Phương pháp theo điểm 11, trong đó thành phần axit được sử dụng trong bước điều chế nguyên liệu thứ nhất bao gồm axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên và axit dicarboxylic thơm được trộn theo tỷ lệ mol từ 65:35 đến 50:50.

13. Phương pháp theo điểm 11 hoặc 12, trong đó axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên được sử dụng trong bước sản xuất nguyên liệu thứ nhất bao gồm axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên có 4 nguyên tử cacbon và axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên có 10 nguyên tử cacbon được trộn theo tỷ lệ mol từ 75:25 đến 25:75.

14. Phương pháp theo điểm 11, trong đó copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ nhất trong bước sản xuất nguyên liệu thứ nhất bao gồm thành phần axit và diol béo được trộn theo tỷ lệ mol từ 1:25 đến 1:1,5.

15. Phương pháp theo điểm 11, trong đó axit dicarboxylic béo nguồn gốc tự nhiên có 4 nguyên tử cacbon và axit dicarboxylic thơm trong bước điều chế nguyên liệu thứ hai được trộn theo tỷ lệ mol từ 55:45 đến 50:50.

16. Phương pháp theo điểm 11, trong đó copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ hai trong bước điều chế nguyên liệu thứ hai bao gồm thành phần axit và điol béo được trộn theo tỷ lệ mol từ 1:1,10 đến 1:1,35.

17. Phương pháp theo điểm 11, trong đó copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ nhất và copolyeste béo/thơm phân huỷ sinh học thứ hai trong bước kéo dài chuỗi được trộn theo tỷ lệ khối lượng từ 70:30 đến 10:90.

Fig.1

