



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ
(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11) 
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ
1-0043477
(51)^{2020.01} C08J 3/215; C08L 21/02; C08L 1/02; (13) B
C08B 15/02

(21) 1-2021-00566 (22) 22/08/2019
(86) PCT/JP2019/032792 22/08/2019 (87) WO2020/054342 A1 19/03/2020
(30) JP2018-172384 14/09/2018 JP
(45) 25/02/2025 443 (43) 26/07/2021 400A
(73) NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD. (JP)
4-1, Oji 1-chome, Kita-ku, Tokyo 1140002 Japan
(72) Hayato KATO (JP); Kotaro ITO (JP); Mei TAKAKI (JP); Yoshitake YAMADA (JP).
(74) CÔNG TY LUẬT TRÁCH NHIỆM HỮU HẠN AMBYS HÀ NỘI (AMBYS
HANOI)

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT CHẾ PHẨM CAO SU

(21) 1-2021-00566

(57) Sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất chế phẩm cao su, phương pháp bao gồm bước trộn để trộn chất phân tán sợi nano xenluloza được biến tính, mủ cao su chứa chế phẩm cao su, bằng cách sử dụng thiết bị trộn chất lưu tĩnh trong dòng.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất chế phẩm cao su chứa sợi nano xenluloza được biến tính.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Sợi nano xenluloza (Cellulose nanofibers - CNFs) được kỳ vọng sẽ được sử dụng như sợi gia cường cho chế phẩm cao su. Ví dụ, tài liệu sáng chế 1 mô tả chế phẩm cao su mà các sợi nano xenluloza được phân tán.

Để phân tán đồng đều sợi nano xenluloza trong chế phẩm cao su, sự phân tán được thực hiện chung bằng cách áp dụng lực cắt với lưỡi khuấy hoặc tương tự sử dụng máy đồng hóa, thiết bị khuấy kiểu cánh quạt, thiết bị khuấy dạng quay, hoặc tương tự.

Tuy nhiên, nếu chất phân tán mủ cao su tự nhiên và sợi nano xenluloza được trộn sử dụng máy đồng hóa được trang bị lưỡi khuấy quay tốc độ cao, mủ cao su đôi khi bị kết tụ do lực cắt bởi lưỡi khuấy. Ngoài ra, vết đốm của mủ cao su bị kết tụ dính vào bên trong của máy đồng hóa, và cần thiết để dừng vận hành máy đồng hóa theo chu kỳ để loại bỏ vết đốm, điều này gây ra vấn đề khi vận hành liên tục.

Khả năng phân tán của sợi nano xenluloza trong chế phẩm cao su chứa sợi nano xenluloza và chế phẩm cao su cũng ảnh hưởng đến đặc tính vật lý của sản phẩm được đúc khuôn và tương tự được điều chế từ chế phẩm cao su. Do đó, cần nâng cao khả năng phân tán của sợi nano xenluloza trong chế phẩm cao su.

Tài liệu tham khảo

Tài liệu sáng chế 1: JP 2006-206864 A

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp sản xuất chế phẩm để sản xuất chế phẩm cao su mà tối ưu về khả năng phân tán và khả năng hoạt động liên tục, và có thể chứa chế phẩm cao su có độ bền cao.

Kết quả của các nghiên cứu sâu để đạt được mục đích nêu trên, các tác giả sáng

chế đã tìm ra rằng cực kì hiệu quả khi sử dụng thiết bị trộn cụ thể, và đã hoàn thành sáng chế này.

Sáng chế đề xuất các vấn đề sau.

(1) Phương pháp sản xuất chế phẩm cao su chứa sợi nano xenluloza được biến tính, phương pháp bao gồm bước trộn để trộn chất phân tán sợi nano xenluloza được biến tính, mủ cao su chứa thành phần cao su, bằng cách sử dụng thiết bị trộn chất lưu tĩnh trong dòng.

(2) Phương pháp sản xuất chế phẩm cao su theo mục (1), trong đó sợi nano xenluloza được biến tính chứa sợi nano xenluloza được oxy hóa.

(3) Phương pháp sản xuất chế phẩm cao su theo mục (1) hoặc (2), trong đó thiết bị trộn chất lưu tĩnh trong dòng là máy trộn tĩnh.

(4) Phương pháp sản xuất chế phẩm cao su theo mục (1) hoặc (2), trong đó thiết bị trộn chất lưu tĩnh trong dòng là máy trộn OHR.

Hiệu quả có lợi của sáng chế

Theo sáng chế, có thể đề xuất phương pháp sản xuất chế phẩm để sản xuất chế phẩm cao su mà tối ưu về khả năng phân tán và khả năng hoạt động liên tục, và có thể chứa chế phẩm cao su có độ bền cao.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết. Trong sáng chế, phạm vi số học được biểu thị bởi "đến" bao gồm cả giá trị đầu mút. Nói cách khác "X đến Y" bao gồm cả X và Y.

Phương pháp sản xuất chế phẩm cao su theo sáng chế, phương pháp bao gồm bước trộn để trộn chất phân tán sợi nano xenluloza được biến tính, mủ cao su chứa thành phần cao su, bằng cách sử dụng thiết bị trộn chất lưu tĩnh trong dòng.

Sợi nano xenluloza được biến tính

Trong sáng chế, thuật ngữ "sợi nano xenluloza được biến tính" (cellulose nanofiber - CNF) đề cập đến sợi mịn được làm từ xenluloza được biến tính như nguyên liệu thô.

Đường kính sợi của sợi nano xenluloza được biến tính không được giới hạn cụ thể, và nằm trong khoảng từ 3 đến 500nm. Đường kính sợi trung bình và chiều dài sợi trung bình của sợi nano xenluloza được biến tính có thể thu được bằng cách tính trung bình các đường kính sợi và các chiều dài sợi thu được từ kết quả quan sát sợi sử dụng kính hiển vi điện tử dạng quét (scanning electron microscope - SEM), kính hiển vi lực nguyên tử (atomic force microscope - AFM), hoặc kính hiển vi điện tử truyền qua (transmission electron microscope - TEM). Sợi nano xenluloza được biến tính có thể thu được bằng cách tách sợi xenluloza được biến tính. Chiều dài sợi trung bình và đường kính sợi trung bình của sợi mịn có thể được điều chỉnh bởi sự xử lý oxy hóa và sự xử lý tách sợi.

Tỉ lệ mặt cắt trung bình của sợi nano xenluloza được biến tính được sử dụng trong sáng chế này thường là lớn hơn hoặc bằng 50. Giới hạn phía trên không được giới hạn cụ thể, và thường là nhỏ hơn hoặc bằng 1.000. Tỉ lệ mặt cắt trung bình có thể được tính bằng công thức sau đây:

$$\text{Tỉ lệ mặt cắt} = \text{chiều dài sợi trung bình} / \text{đường kính sợi trung bình}.$$

Xenluloza được biến tính thu được bằng cách biến đổi xenluloza có trong nguyên liệu thô xenluloza. Nguyên liệu thô xenluloza chỉ cần để chứa xenluloza và không được giới hạn cụ thể. Các ví dụ về vật liệu thô xenluloza bao gồm thực vật (như gỗ, tre, xơ gai, đay, cây dâm bụt Đông Ấn Độ, rác thải nông nghiệp, vải, bột giấy (bột giấy thủ công không tẩy từ gỗ mềm (softwood unbleached kraft pulp - NUKP), bột giấy thủ công được tẩy từ gỗ mềm (softwood bleached kraft pulp - NBKP), bột giấy thủ công không tẩy từ gỗ cứng (hardwood unbleached kraft pulp - LUKP), bột giấy thủ công được tẩy từ gỗ cứng (hardwood bleached kraft pulp - LBKP), bột giấy thủ công được tẩy (bleached kraft pulp (BKP), bột giấy sulfit không tẩy từ gỗ mềm (softwood unbleached sulphite pulp - NUSP), bột giấy sulfit được tẩy từ gỗ mềm (softwood bleached sulphite pulp - NBSP), bột giấy nhiệt cơ (thermomechanical pulp - TMP), bột giấy tái chế, và giấy đã sử dụng), động vật (như Hải tiêu - Ascidiacea), tảo, vi sinh vật (như vi khuẩn (Acetobacter)), và các sản phẩm tạo ra vi sinh vật. Nguyên liệu thô xenluloza có thể là

loại bất kì trong số các nguyên liệu này hoặc tổ hợp của hai hoặc nhiều hơn hai loại này, và tốt hơn là nguyên liệu thô xenluloza được dẫn xuất từ thực vật hoặc vi sinh vật (như sợi xenluloza), và tốt hơn nữa là nguyên liệu thô xenluloza được dẫn xuất từ thực vật (như sợi xenluloza).

Số lượng đường kính sợi trung bình của nguyên liệu thô xenluloza không được giới hạn cụ thể, và nằm trong khoảng từ 30 đến 60 μm trong trường hợp bột giấy thủ công từ gỗ mềm, mà là bột giấy chung, và nằm trong khoảng từ 30 đến 60 μm trong trường hợp bột giấy thủ công từ gỗ cứng. Trong trường hợp bột giấy khác phải trải qua việc làm mịn chung, số lượng đường kính sợi trung bình là khoảng 50 μm . Trong trường hợp trong đó bột giấy khác thu được bằng cách làm mịn phoi hoặc tương tự có kích thước là một vài xen-ti-mét, bột giấy tốt hơn là phải trải qua sự xử lý cơ học với máy nghiền như máy làm mịn hoặc máy đập để điều chỉnh số lượng đường kính sợi trung bình là khoảng 50 μm .

Xenluloza có ba nhóm hydroxyl mỗi đơn vị glucosơ và có thể được biến đổi theo các cách khác nhau. Các ví dụ về việc biến đổi (thông thường, biến đổi hóa học) bao gồm oxy hóa, ête hóa, và este hóa như phospharyl hóa, ghép silan, flo hóa, và cation hóa. Trong số các biến đổi nêu trên, oxy hóa (cacboxy hóa), ête hóa (như carboxymetyl hóa), cation hóa, và este hóa được ưu tiên hơn, và oxy hóa (carboxy hóa) và carboxymetyl hóa được ưu tiên hơn.

Biến đổi

Oxy hóa

Trong sáng chế này, trong trường hợp trong đó xenluloza (được carboxy hóa) được oxy hóa được sử dụng như xenluloza được biến tính, xenluloza được oxy hóa (cũng được đề cập đến như xenluloza được carboxy hóa) có thể thu được bằng cách oxy hóa (carboxy hóa) nguyên liệu thô xenluloza được mô tả trên đây bằng phương pháp đã biết. Mặc dù không giới hạn cụ thể, khi oxy hóa, lượng nhóm carboxy tốt hơn là được điều chỉnh từ 0,6 đến 2,0 mmol/g, và tốt hơn là 1,0 mmol/g đến 2,0 mmol/g trên cơ sở khối

lượng khô tuyệt đối của sợi nano xenluloza được biến tính.

Các ví dụ của phương pháp oxy hóa (carboxy hóa) bao gồm phương pháp mà nguyên liệu thô xenluloza được oxy hóa trong nước sử dụng tác nhân oxy hóa với sự có mặt của hợp chất N-oxyl và hợp chất được lựa chọn từ nhóm bao gồm bromua, iodua, và hỗn hợp của chúng. Bằng phản ứng oxy hóa này, nhóm hydroxyl gốc tại vị trí C6 của vòng glucoeyranoza trên bề mặt của xenluloza được oxy hóa một cách chọn lọc để thu được sợi xenluloza có nhóm aldehyt, và nhóm carboxy (-COOH) hoặc nhóm carboxylat ($-\text{COO}^-$) trên bề mặt. Nồng độ của xenluloza trong suốt phản ứng không được giới hạn cụ thể, và tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 5%.

Thuật ngữ “hợp chất N-oxyl” đề cập đến hợp chất có thể tạo ra gốc nitroxy. Bất kỳ hợp chất N-oxyl nào có thể được sử dụng miễn là hợp chất xúc tiến phản ứng oxy hóa mong muốn. Các ví dụ của hợp chất N-oxyl bao gồm gốc 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxy (TEMPO) và dẫn xuất của nó (như 4-hydroxy TEMPO).

Lượng hợp chất N-oxyl được sử dụng không được giới hạn cụ thể, miễn là lượng là lượng chất xúc tác mà tại đó xenluloza như nguyên liệu thô có thể được oxy hóa. Ví dụ, lượng tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,01 đến 10 mmol, tốt hơn là từ 0,01 đến 1 mmol, và tốt hơn nữa là từ 0,05 đến 0,5 mmol trên cơ sở xenluloza khô tuyệt đối với lượng 1g. Hơn nữa, lượng tốt hơn là nằm trong khoảng từ khoảng 0,1 đến 4 mmol/L trên cơ sở hệ thống phản ứng.

Thuật ngữ “bromua” đề cập đến hợp chất chứa bromin, và các ví dụ của bromua bao gồm bromua kim loại kiềm mà có thể được phân ly để ion hóa trong nước. Thuật ngữ “iodua” đề cập đến hợp chất chứa iodua, và các ví dụ của iodua bao gồm các iodua kim loại kiềm. Lượng bromua hoặc iodua được sử dụng có thể được lựa chọn trong khoảng mà phản ứng oxy hóa có thể được xúc tiến. Ví dụ, tổng lượng bromua và iodua tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 100 mmol, tốt hơn là nằm trong khoảng 0,1 đến 10 mmol, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 5 mmol trên xenluloza khô tuyệt đối với lượng 1 g.

Như tác nhân oxy hóa, các chất đã biết có thể được sử dụng, và ví dụ, halogen, axit hypohalous (oxyaxit có tính halogen), axit halous (axit có tính halogen), axit perhalogen, muối của chúng, oxit halogen, và peroxit halogen có thể cũng được sử dụng. Trong số các tác nhân oxy hóa, natri hypoclorit, mà không đắt và có ít tác động đến môi trường, được ưu tiên. Tổng lượng tác nhân oxy hóa được sử dụng là, ví dụ, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 500 mmol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 50 mmol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 3 đến 10 mmol trên cơ sở xenluloza khô tuyệt đối với lượng 1 g. Hơn nữa, ví dụ, lượng tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 40 mol trên cơ sở 1 mol của hợp chất N-oxyl.

Phản ứng của sự oxy hóa xenluloza có thể tiến hành một cách hiệu quả ngay cả dưới điều kiện tương đối nhẹ. Do đó, nhiệt độ phản ứng tốt hơn là nằm trong khoảng từ 4 đến 40°C, và có thể là nhiệt độ phòng nằm trong khoảng từ 15 đến 30°C. Vì phản ứng tiến hành, các nhóm cacboxy được tạo ra trong xenluloza, để độ pH của dung dịch phản ứng được giảm. Để cho phép phản ứng oxy hóa tiến hành một cách hiệu quả, tốt hơn là thêm dung dịch kiềm như dung dịch nước natri hydroxit để duy trì độ pH của dung dịch phản ứng là nằm trong khoảng từ 8 đến 12, tốt hơn là khoảng 10 đến 11. Môi trường phản ứng tốt hơn là nước vì nước dễ xử lý và ít gây ra phản ứng phụ.

Thời gian phản ứng trong phản ứng oxy hóa có thể được thiết lập phù hợp phụ thuộc vào mức độ tiến hành của sự oxy hóa, và thường nằm trong khoảng từ 0,5 đến 6 giờ, ví dụ, nằm trong khoảng từ 0,5 đến 4 giờ.

Phản ứng oxy hóa có thể được thực hiện trong hai giai đoạn. Ví dụ, xenluloza được oxy hóa thu được bằng việc lọc sau khi hoàn thành phản ứng giai đoạn thứ nhất được oxy hóa lần nữa dưới điều kiện phản ứng giống nhau hoặc khác nhau, và kết quả là, có thể được oxy hóa một cách hiệu quả mà không cần ức chế phản ứng bằng muối được sản xuất như sản phẩm phụ trong phản ứng giai đoạn thứ nhất.

Các ví dụ của phương pháp khác của sự oxy hóa (cacboxy hóa) bao gồm phương pháp mà khí chứa ozon và nguyên liệu thô xenluloza được mang tiếp xúc với nhau để

oxy hóa nguyên liệu thô xenluloza. Bằng phản ứng oxy hóa này, các nhóm hydroxyl của vòng glucopyranoza được oxy hóa ít nhất tại các vị trí thứ hai và thứ sáu, và chuỗi xenluloza được phân hủy. Nồng độ ozon trong khí chứa ozon tốt hơn là nằm trong khoảng từ 50 đến 250 g/m³, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 50 đến 220 g/m³. Lượng ozon được thêm vào nguyên liệu thô xenluloza tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 30 phần theo khối lượng, và tốt hơn là nằm trong khoảng 5 đến 30 phần theo khối lượng khi lượng chất rắn của nguyên liệu thô xenluloza là 100 phần theo khối lượng. Nhiệt độ xử lý ozon tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0 đến 50°C, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 20 đến 50°C. Thời gian xử lý ozon không được giới hạn cụ thể, và nằm trong khoảng từ khoảng 1 đến 360 phút, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ khoảng 30 đến 360 phút. Nếu các điều kiện xử lý ozon nằm trong các phạm vi này, xenluloza có thể được ngăn ngừa không bị oxy hóa và được phân hủy, và thu được sản lượng tốt hơn của xenluloza được oxy hóa. Sau sự xử lý ozon, sự xử lý oxy hóa bổ sung có thể được thực hiện sử dụng tác nhân oxy hóa. Tác nhân oxy hóa được sử dụng cho sự xử lý oxy hóa bổ sung không được giới hạn cụ thể, và các ví dụ của tác nhân oxy hóa bao gồm các hợp chất trên cơ sở clorua, như clorua dioxit và natri clorit, khí oxy, hydrogen peroxit, persulfuric axit, và peraxetic axit. Ví dụ, tác nhân oxy hóa được hòa tan trong nước hoặc dung môi hữu cơ có cực như rượu để điều chế dung dịch tác nhân oxy hóa, và nguyên liệu thô xenluloza ngập trong dung dịch để thực hiện sự xử lý oxy hóa bổ sung.

Lượng nhóm cacboxy của xenluloza được oxy hóa có thể được điều chỉnh bằng cách điều khiển các điều kiện phản ứng được mô tả trên đây như lượng chất oxy hóa sẽ được bổ sung và thời gian phản ứng.

Cacboxymetyl hóa

Trong sáng chế, trong trường hợp mà xenluloza được cacboxymetyl hóa được sử dụng như xenluloza được biến tính, xenluloza được cacboxymetyl hóa có thể thu được bằng cách cacboxymetyl hóa nguyên liệu thô xenluloza được mô tả trên đây bởi phương pháp đã biết, hoặc sản phẩm thương mại có sẵn có thể được sử dụng. Trong cả hai trường

hợp, mức độ thế của nhóm cacboxymetyl mỗi đơn vị glucoza khan tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,50. Các ví dụ của phương pháp sản xuất xenluloza được cacboxymetyl hóa bao gồm phương pháp sau. Xenluloza được sử dụng như nguyên liệu bắt đầu. Như dung môi, nước và/hoặc rượu bậc thấp hơn, cụ thể, nước, metanol, etanol, rượu N-propyl, rượu isopropyl, N-butanol, isobutanol, và butanol bậc ba được sử dụng đơn như môi trường đơn hoặc được sử dụng trong tổ hợp gồm hai hoặc nhiều hơn hai loại trong số đó như môi trường trộn với lượng gấp 3 đến 20 lần khối lượng của xenluloza. Trong trường hợp trong đó rượu bậc thấp được trộn, tỉ lệ trộn của rượu bậc thấp là nằm trong khoảng từ 60 đến 95% theo khối lượng. Như tác nhân thẩm, hydroxit kim loại kiềm, cụ thể, natri hydroxit hoặc kali hydroxit được sử dụng với lượng 0,5 đến 20 lần theo mol mỗi phần dư glucoza khan của nguyên liệu bắt đầu. Nguyên liệu bắt đầu, dung môi, và tác nhân thẩm được trộn, và sự xử lý thẩm được thực hiện tại nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 0 đến 70°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến 60°C, đối với thời gian phản ứng nằm trong khoảng từ 15 phút đến 8 giờ, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 30 phút đến 7 giờ. Sau đó, tác nhân cacboxymetyl hóa được thêm vào lượng nằm trong khoảng từ 0,05 đến 10,0 lần theo mol mỗi phần dư glucoza, và phản ứng ete hóa được thực hiện tại nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 30 đến 90°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 40 đến 80°C, đối với thời gian phản ứng nằm trong khoảng từ 30 phút đến 10 giờ, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 giờ đến 4 giờ.

Trong phần mô tả sau đây, thuật ngữ “xenluloza được cacboxymetyl hóa”, mà là loại trong số xenluloza được biến tính được sử dụng để điều chế sợi nano xenluloza, đề cập đến xenluloza mà ít nhất phần của dạng sợi được duy trì ngay cả khi xenluloza được phân tán trong nước. Do đó, xenluloza được cacboxymetyl hóa được phân biệt với xenluloza cacboxymetyl, mà là loại polyme có thể tan trong nước. Khi chất phân tán dạng nước của “xenluloza được cacboxymetyl hóa” được quan sát với kính hiển vi điện tử, vật chất dạng sợi có thể được quan sát. Khi chất phân tán dạng nước của xenluloza cacboxymetyl mà là loại polyme có thể hòa tan trong nước, được quan sát, không có vật

chất dạng sợi nào được quan sát. Hơn nữa, khi “xenluloza cacboxymetyl hóa” được đo bởi sự nhiễu xạ tia X, đỉnh của tinh thể loại I xenluloza có thể được quan sát, nhưng khi xenluloza cacboxymetyl như polyme có thể hòa tan trong nước được đo, không có tinh thể loại I xenluloza nào được quan sát.

Cation hóa

Như xenluloza được biến tính, xenluloza thu được bằng cách cation hóa thêm xenluloza được cacboxymetyl hóa có thể được sử dụng. Xenluloza được biến đổi cation có thể thu được bằng phản ứng tác nhân cation hóa như glycidyltrimethylamoni clorua, 3-hloro-2-hydroxypropyltrialkylamoni hydrit, hoặc loại halohydrin của nó và hydroxit kim loại kiềm như chất xúc tác (như natri hydroxit hoặc kali hydroxit) với nguyên liệu thô xenluloza được cacboxymetyl hóa với sự có mặt của nước hoặc rượu có 1 đến 4 nguyên tử cacbon.

Mức độ thế của nhóm thế với nhóm cation mỗi đơn vị glucoza tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,02 đến 0,50. Bằng cách đưa nhóm thế cation vào xenluloza, xenluloza đẩy nhau bằng điện. Do đó, xenluloza có nhóm thế cation được đưa vào có thể dễ dàng được khử xơ nano. Nếu mức nhóm thế với nhóm cation mỗi đơn vị glucoza là nhỏ hơn 0,02, xenluloza không thể được khử xơ nano một cách đầy đủ. Nếu mức độ thế với nhóm cation mỗi đơn vị glucoza là lớn hơn 0,50, xenluloza nở ra hoặc hòa tan, và do đó sợi nano đôi khi không thu được. Để khử xơ xenluloza một cách hiệu quả, nguyên liệu thô xenluloza được biến đổi cation thu được trên đây tốt hơn là được rửa. Mức độ thế với nhóm cation có thể được điều chỉnh bằng lượng bổ sung tác nhân cation hóa sẽ được phản ứng, và tỉ lệ chế phẩm của nước hoặc rượu có 1 đến 4 nguyên tử cacbon.

Este hóa

Xenluloza được este hóa có thể được sử dụng như xenluloza được biến tính. Xenluloza có thể thu được bằng phương pháp trộn bột hoặc dung dịch nước của hợp chất trên cơ sở axit phosphoric A với nguyên liệu thô xenluloza được mô tả trên đây hoặc phương pháp thêm dung dịch nước của hợp chất trên cơ sở axit phosphoric A vào

bùn của nguyên liệu thô xenluloza.

Các ví dụ của hợp chất trên cơ sở axit phosphoric A bao gồm axit phosphoric, axit polyphosphoric, axit phosphoro, axit hypophosphoro, axit phosphonic, axit polyphosphonic, và este của chúng. Các hợp chất này có thể ở dạng muối. Trong số các hợp chất, hợp chất có nhóm phosphat được ưu tiên hơn vì các hợp chất này có chi phí thấp và dễ xử lý, và hiệu quả khử sợi của sợi bột giấy có thể được cải thiện bằng cách đưa nhóm phosphat vào xenluloza của sợi bột giấy. Các ví dụ hợp chất có nhóm phosphat bao gồm axit phosphoric, natri dihydrogen phosphat, dinatri hydrogen phosphat, trinatri phosphat, natri phosphit, kali phosphit, natri hypophosphit, kali hypophosphit, natri pyrophosphat, natri metaphosphat, kali dihydrogen phosphat, dikali hydrogen phosphat, trikali phosphat, kali pyrophosphat, kali metaphosphat, amoni dihydrogen phosphat, diamoni hydrogen phosphat, triamoni phosphat, amoni pyrophosphat, triamoni phosphat amoni pyrophosphat, và amoni metaphosphat. Các hợp chất này có thể được sử dụng đơn lẻ hoặc trong tổ hợp với hai hoặc nhiều hơn hai loại này. Trong số các hợp chất này, axit phosphoric, muối natri của axit phosphoric, muối kali của axit phosphoric, và các muối amoni của axit phosphoric được ưu tiên hơn xét về hiệu quả cao của việc đưa nhóm phosphat vào, dễ dàng khử sợi trong quá trình khử sợi sau đây, và ứng dụng công nghiệp. Natri dihydrogen phosphat và dinatri hydrogen phosphat đặc biệt được ưu tiên hơn. Hơn nữa, hợp chất trên cơ sở axit phosphoric A tốt hơn là được sử dụng như dung dịch nước vì sự đồng đều của phản ứng được nâng cao và hiệu quả của việc đưa nhóm phosphat được nâng cao. Độ pH của dung dịch nước của hợp chất trên cơ sở axit phosphoric A tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 7 vì hiệu quả đưa nhóm phosphat vào được nâng cao, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 3 đến 7 xét theo quan điểm ngăn chặn sự thủy phân sợi bột giấy.

Các ví dụ của phương pháp sản xuất xenluloza được phospho hóa bao gồm phương pháp sau. Hợp chất trên cơ sở axit phosphoric A được thêm vào chất phân tán nguyên liệu thô xenluloza có nồng độ lượng chất rắn nằm trong khoảng 0,1 đến 10% theo khối

lượng trong khi chất phân tán được khuấy để đưa nhóm phosphat vào xenluloza. Lượng hợp chất trên cơ sở axit phosphoric A sẽ được thêm vào tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,2 đến 500 phần theo khối lượng, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 400 phần theo khối lượng mỗi 100 phần theo khối lượng của nguyên liệu thô xenluloza. Nếu tỉ lệ của hợp chất gốc axit phosphoric A là lớn hơn hoặc bằng giới hạn thấp hơn được mô tả trên đây, sản lượng của xenluloza sợi mịn có thể được phát triển hơn. Tuy nhiên, nếu tỉ lệ vượt qua giới hạn trên được mô tả trên đây, hiệu quả cải thiện sản lượng đạt đỉnh, và do đó, tỉ lệ này không được ưu tiên xét về chi phí.

Tại thời điểm này, ngoài nguyên liệu thô xenluloza và hợp chất trên cơ sở axit phosphoric A, bột hoặc dung dịch nước của hợp chất B khác có thể được trộn. Hợp chất B này không được giới hạn cụ thể, và tốt hơn là hợp chất chứa nitơ bazơ. Thuật ngữ “bazơ” ở đây được định nghĩa rằng dung dịch nước thể hiện màu hồng đến đỏ khi có chất chỉ thị phenolphthalein hoặc dung dịch nước có độ pH lớn hơn 7. Hợp chất chứa nitơ bazơ được sử dụng trong sáng chế không được giới hạn cụ thể miễn là hiệu quả của sáng chế được thể hiện, và tốt hơn là hợp chất có nhóm amino. Các ví dụ của hợp chất bao gồm urê, metylamin, etylamin, trimetylamin, trietylamin, monoetanolamin, dietanolamin, trietanolamin, pyridin, etylendiamin, và hexametylendiamin nhưng không giới hạn cụ thể. Trong số các hợp chất này, urê, có chi phí thấp và dễ dàng xử lý, được ưu tiên. Lượng hợp chất B được thêm vào tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2 đến 1.000 phần theo khối lượng, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 100 đến 700 phần theo khối lượng trên cơ sở 100 phần theo khối lượng của lượng chất rắn của nguyên liệu thô xenluloza. Nhiệt độ phản ứng tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0 đến 95°C, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 30 đến 90°C. Thời gian phản ứng không được giới hạn cụ thể, và nằm trong khoảng từ khoảng 1 đến 600 phút, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ khoảng 30 đến 480 phút. Nếu các điều kiện phản ứng este hóa nằm trong các phạm vi này, xenluloza có thể được ngăn ngừa khỏi việc bị este hóa và được hòa tan dễ dàng, và thu được sản lượng tốt hơn của xenluloza được phospho hóa. Sau khi khử nước chất huyền

phù xenluloza được phospho hóa thu được, sản phẩm thu được tốt hơn là được xử lý nhiệt tại nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100 đến 170°C nhằm ngăn ngừa sự thủy phân xenluloza. Hơn nữa, tốt hơn là trong khi sản phẩm thu được chứa nước trong khi xử lý nhiệt, sản phẩm thu được sẽ được gia nhiệt tại nhiệt độ nhỏ hơn hoặc bằng 130°C, và tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 110°C để loại bỏ nước, và sau đó được xử lý nhiệt tại nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100 đến 170°C.

Mức độ thế của nhóm thế với nhóm phosphat mỗi đơn vị glucoza của xenluloza được phospho hóa tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,001 đến 0,40. Bằng cách đưa nhóm thế phosphat vào xenluloza, xenluloza đẩy bằng điện với nhau. Do đó, xenluloza có nhóm phosphat được đưa vào có thể dễ dàng được khử xơ nano. Nếu mức nhóm thế với nhóm phosphat mỗi đơn vị glucoza là nhỏ hơn 0,001, xenluloza không thể được khử xơ nano một cách đầy đủ. Nếu mức độ thế với nhóm phosphat mỗi đơn vị glucoza là lớn hơn 0,40, xenluloza nở ra hoặc hòa tan, và do đó đôi khi không thu được sợi nano. Để khử xơ xenluloza một cách hiệu quả, nguyên liệu thô xenluloza được phospho hóa thu được trên đây ưu tiên được rửa bằng cách rửa với nước lạnh sau khi đun sôi.

Khử xơ

Theo sáng chế, thiết bị khử xơ không được giới hạn cụ thể, và thiết bị như thiết bị quay tốc độ cao, thiết bị nghiền keo, thiết bị áp suất cao, thiết bị nghiền lăn, hoặc thiết bị siêu âm được ưu tiên sử dụng để áp dụng lực cắt mạnh cho sự phân tán nước. Cụ thể đối với sự khử xơ hiệu quả, tốt hơn là sử dụng máy đồng hóa áp suất cao ảm hoặc áp suất siêu cao có thể áp dụng áp suất lớn hơn hoặc bằng 50 MPa và áp dụng lực cắt mạnh cho sự phân tán nước. Áp suất tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 100 MPa, và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 140 MPa. Trước sự xử lý khử xơ/phân tán với máy đồng hóa áp suất cao, cũng có thể xử lý trước CNF được mô tả trên đây nếu cần sử dụng thiết bị trộn, khuấy, nhũ hóa, và phân tán đã biết như máy trộn nghiền tốc độ cao. Số lượng xử lý (đã qua) trong thiết bị khử xơ có thể là một, hoặc có thể là lớn hai hoặc nhiều hơn hai, và tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng hai.

Trong sự xử lý phân tán, xenluloza được biến tính thường được phân tán trong dung môi. Dung môi không được giới hạn cụ thể miễn là xenluloza được biến tính có thể được phân tán trong dung môi, và các ví dụ của dung môi bao gồm nước, dung môi hữu cơ (như các dung môi hữu cơ thủy phân như metanol), và các dung môi được trộn của chúng. Dung môi tốt hơn là nước vì nguyên liệu thô xenluloza là ưa nước.

Nồng độ lượng chất rắn của xenluloza được biến tính trong chất phân tán thường là lớn hơn hoặc bằng 0,1% theo khối lượng, tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 0,2% theo khối lượng, và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 0,3% theo khối lượng, Kết quả là, lượng chất lỏng trở nên phù hợp với lượng nguyên liệu thô sợi xenluloza, mà có hiệu quả. Giới hạn phía trên thường nhỏ hơn hoặc bằng 10% theo khối lượng, hoặc tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 6% theo khối lượng. Kết quả là, độ lỏng có thể được duy trì.

Sự xử lý trước có thể được thể hiện nếu cần trước sự xử lý trước khử sợi hoặc sự xử lý phân tán. Sự xử lý trước có thể được thực hiện sử dụng thiết bị trộn, khuấy, nhũ hóa, và phân tán như bộ trộn nghiền tốc độ cao.

Trong trường hợp mà sợi nano xenluloza được biến tính thu được qua quy trình khử sợi là sợi nano xenluloza được biến tính loại muối, sợi nano xenluloza được biến tính có thể được sử dụng như vậy, hoặc có thể được sử dụng như sợi nano xenluloza được biến tính loại axit, ví dụ, bằng sự xử lý axit trong đó axit khoáng được sử dụng hoặc phương pháp trong đó nhựa trao đổi cation được sử dụng. Hơn nữa, sợi nano xenluloza được biến tính có thể tăng cường kỵ nước bằng phương pháp mà chất phụ gia có tính cation được sử dụng.

Trong sáng chế, sợi nano xenluloza được biến tính phải chịu bước trộn trong trạng thái phân tán mà sợi nano xenluloza được biến tính được phân tán trong môi trường phân tán. Các ví dụ về môi trường phân tán bao gồm nước và các dung môi hữu cơ, và hỗn hợp của các môi trường phân tán này có thể được sử dụng. Nồng độ của chất phân tán sợi nano xenluloza được biến tính được sử dụng trong bước trộn có thể nằm trong khoảng từ 0,1 đến 5% (khối lượng/thể tích) trong trường hợp trong đó môi trường phân

tán là nước, và có thể là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 20% (khối lượng/thể tích) trong trường hợp trong đó môi trường phân tán chứa nước và dung môi hữu cơ như rượu.

Sợi nano xenluloza được biến tính có thể là tổ hợp với hai hoặc nhiều hơn hai sợi nano xenluloza được biến tính. Trong sáng chế, sợi xenluloza được oxy hóa mà hoàn toàn được phân tán nano và có tỉ lệ khía cạnh cao tốt hơn là được chứa xét về hiệu quả tăng cường của cao su.

Thành phần cao su

Thuật ngữ “thành phần cao su” đề cập đến thành phần mà nguyên liệu thô cho cao su và được liên kết chéo để tạo ra cao su. Như thành phần cao su, có các thành phần cao su cho cao su tự nhiên và các thành phần cao su cho cao su tổng hợp. Các ví dụ về thành phần cao su cho cao su tự nhiên bao gồm cao su tự nhiên (natural rubber - NR) theo nghĩa hẹp mà không phải chịu sự biến đổi hóa học; cao su tự nhiên được biến tính hóa học như cao su tự nhiên được clo hóa, cao su tự nhiên được closulfua hóa, và cao su tự nhiên được epoxy hóa; cao su tự nhiên được hydro hóa; và cao su tự nhiên được khử protein. Các ví dụ của thành phần cao su cho cao su tổng hợp bao gồm cao su trên cơ sở đi-en như cao su butadien (butadiene rubber - BR), cao su đồng trùng hợp styren-butadien (styrene-butadiene copolymer rubber - SBR), cao su isopren (isoprene rubber - IR), cao su acrylonitril-butadien (acrylonitrile-butadiene rubber - NBR), cao su cloropren cao su copolyme styren-isopren, cao su copolyme, cao su copolyme styren-isopren-butadien, và cao su copolyme isopren-butadien; cao su copolyme; và cao su gốc không phải đi-en như cao su butyl (butyl rubber - IIR), cao su etylen-propylen (ethylene-propylene rubber - EPM, EPDM), cao su acrylic (acrylic rubber - ACM), cao su epichlorohydrin (epichlorohydrin rubber - CO, ECO), cao su flo (fluororubber - FKM), cao su silicon (silicone rubber - Q), cao su uretan (urethane rubber - U), và clorosulfonat polyetylen (chlorosulfonated polyethylene - CSM). Trong số các thành phần này. NBR, NR, SBR, cao su cloropren, và BR được ưu tiên hơn. Các thành phần cao su này có thể được sử dụng đơn lẻ hoặc trong tổ hợp với hai hoặc nhiều hơn hai loại này.

Trong sáng chế, thành phần cao su phải chịu bước trộn như mủ cao su (phân tán) mà thành phần cao su được phân tán trong môi trường phân tán. Các ví dụ về môi trường phân tán bao gồm nước và các dung môi hữu cơ, và hỗn hợp của các môi trường phân tán này có thể được sử dụng. Tỷ lệ lượng của thành phần cao su trong mủ cao su tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến 80%, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 20 đến 70%.

Bước trộn

Trong sáng chế, chất phân tán của sợi nano xenluloza được biến tính, mủ cao su chứa thành phần cao su được trộn bằng cách sử dụng thiết bị trộn chất lưu tĩnh trong dòng.

Thiết bị trộn chất lưu tĩnh trong dòng

Trong bước trộn theo sáng chế, thiết bị trộn chất lưu tĩnh trong dòng được sử dụng. Các ví dụ của thiết bị trộn chất lưu tĩnh trong dòng bao gồm các bộ trộn tĩnh, các bộ trộn OHR, và các bộ trộn tĩnh MSE, và các bộ trộn tĩnh và các bộ trộn OHR tốt hơn là được sử dụng từ quan điểm của lượng vết bẩn từ cao su được kết tụ dính vào phía bên trong của bộ trộn sau sự vận hành thời gian dài và khả năng làm sạch.

Thuật ngữ “máy trộn tĩnh” đề cập đến thiết bị trộn chất lưu có sự hình thành mà phần tử xoắn được vận về bên phải và phần tử xoắn được vận về bên trái được sắp xếp luân phiên trong ống và đầu của một phần tử vuông góc với đầu của phần tử khác.

Thuật ngữ “bộ trộn OHR” đề cập đến thiết bị trộn chất lưu mà nhiều phần nhô ra được lắp trên bề mặt vách ngoại biên bên trong ống và sự xâm thực trong chất lưu tăng để kích thích sự trộn và khuấy.

Thuật ngữ “bộ trộn tĩnh MSE” đề cập đến thiết bị trộn chất lưu mà sự xếp chồng các phần tử trộn có số lượng lớn các lỗ xuyên nhỏ và lỗ xuyên lớn trong tâm được sắp xếp trong ống, hoặc thiết bị trộn chất lưu trong đó các phần tử trộn như vậy được lắp đặt trong ống để sử dụng.

Trong sáng chế, vì thiết bị trộn (liên tục) trong dòng được sử dụng, hiệu quả sản xuất có thể được cải thiện để cao hơn hiệu quả sản xuất bởi thiết bị trộn theo lô. Hơn

nữa, sự tiết kiệm không gian khác có thể đạt được hơn trong trường hợp sử dụng thùng khuấy. Vì thiết bị trộn tĩnh được sử dụng, sự tiết kiệm năng lượng có thể đạt được, và sự kết tụ mũ cao su do lực cắt bởi sự quay lưỡi khuấy hoặc tương tự có thể được ngăn chặn. Hơn nữa, vì sự kết tụ mũ cao su được ngăn chặn, tần suất loại bỏ vệt bẩn của mũ cao su được kết tụ được giảm, và kết quả là, khả năng vận hành liên tục là tối ưu.

Thiết bị trộn chất lưu tĩnh trong dòng có thể được sử dụng riêng, hoặc nhiều thiết bị trộn có thể được kết nối và được sử dụng.

Số lượng xử lý (đã qua) trong thiết bị trộn chất lưu tĩnh trong dòng có thể là một, hoặc có thể là lớn hai hoặc nhiều hơn hai, và tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng hai.

Trong phương pháp sản xuất hợp chất cao su theo sáng chế, mũ cao su chứa thành phần cao su và chất phân tán sợi nano xenluloza được biến tính được trộn để chứa lượng chất rắn của sợi nano xenluloza được biến tính tại lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 30 phần theo khối lượng trên cơ sở 100 phần theo khối lượng của lượng chất rắn của thành phần cao su trong mũ cao su.

Phương pháp sản xuất theo sáng chế có thể bao gồm bước thêm một hoặc nhiều thành phần tùy chọn phụ thuộc vào sự sử dụng dự định thành phần cao su thu được và tương tự. Các ví dụ của thành phần tùy chọn bao gồm các tác nhân phức mà có thể được sử dụng trong ngành công nghiệp cao su như các tác nhân tăng cường (như cacbon đen và silic oxit), các tác nhân ghép sila, các tác nhân liên kết chéo, các chất gia tốc lưu hóa, các chất hỗ trợ thiết bị gia tốc lưu hóa (như kẽm oxit và axit steric), dầu, nhựa lưu hóa, sáp, chất chống oxy hóa và chất tạo màu. Trong số các thành phần, thiết bị gia tốc lưu hóa và chất hỗ trợ thiết bị gia tốc lưu hóa được ưu tiên hơn. Lượng thành phần tùy chọn cần để được xác định một cách phù hợp phụ thuộc vào loại thành phần tùy chọn và tương tự, và không chỉ giới hạn cụ thể ở đây.

Trong trường hợp trong đó thành phần cao su là thành phần cao su không được lưu hóa hoặc là sản phẩm cuối cùng, thành phần cao su tốt hơn là chứa tác nhân liên kết chéo. Các ví dụ về tác nhân liên kết chéo bao gồm sulfua, sulfua halogen, peroxit hữu

cơ, quinonedioxym, hợp chất amin đa hóa trị hữu cơ, và nhựa alkylphenol có nhóm methyl. Trong số các tác nhân liên kết chéo, sulfua được ưu tiên hơn. Lượng tác nhân liên kết chéo tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 1,0 phần theo khối lượng, tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 1,5 phần theo khối lượng, và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 1,7 phần theo khối lượng trên cơ sở 100 phần theo khối lượng của thành phần cao su. Giới hạn phía trên tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 10 phần theo khối lượng, tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 7 phần theo khối lượng, và tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 5 phần theo khối lượng.

Các ví dụ về chất gia tốc lưu hóa bao gồm N-t-butyl-2-benzothiazolesulfenamid và N-oxydietylen-2-benzothiazolylsulfenamid. Lượng chất gia tốc lưu hóa tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 0,1 phần theo khối lượng, tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 0,3 phần theo khối lượng, và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 0,4 phần theo khối lượng trên cơ sở 100 phần theo khối lượng của thành phần cao su. Giới hạn phía trên tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 5 phần theo khối lượng, tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 3 phần theo khối lượng, và tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 2 phần theo khối lượng.

Việc sử dụng chế phẩm cao su thu được bởi phương pháp sản xuất của sáng chế không được giới hạn cụ thể miễn là chế phẩm cao su được sử dụng để thu được cao su như chế phẩm cuối cùng. Tức là, chế phẩm cao su có thể là trung gian cho việc sản xuất cao su (lượng lớn), chế phẩm cao su không được lưu hóa chứa tác nhân lưu hóa, hoặc cao su như sản phẩm cuối cùng. Việc sử dụng sản phẩm cuối cùng không được giới hạn cụ thể, và các ví dụ sử dụng bao gồm trang thiết bị vận chuyển như xe ô tô, tàu, thuyền, và máy bay, điện thoại và đồng hồ; các trang thiết bị truyền thông di động như điện thoại; trang thiết bị sản xuất nhạc mang theo, trang thiết bị sản xuất video, trang thiết bị in, trang thiết bị sao chép, dụng cụ thể thao, và tương tự; vật liệu xây dựng; trang thiết bị văn phòng như văn phòng phẩm, tàu, thuyền, và công-ten-nơ. Ngoài việc sử dụng được mô tả trên đây, sản phẩm cuối cùng có thể được áp dụng cho thành phần mà cao su hoặc nhựa dẻo được sử dụng, và tốt hơn là được áp dụng cho lớp xe. Các ví dụ của lớp xe bao gồm lớp hơi cho xe khách, xe tải, xe buýt, phương tiện hạng nặng, và tương

tự.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn viện dẫn đến các ví dụ, nhưng sáng chế không chỉ giới hạn ở đây. Khi phương pháp đo/tính toán giá trị số học trong các ví dụ không được mô tả cụ thể, giá trị số học được đo/tính toán bằng phương pháp được mô tả trong bản mô tả này.

Phương pháp đo độ phân tán

Trong ví dụ và ví dụ so sánh, chỉ số phân tán CNF của hỗn hợp mủ cao su tự nhiên và chất phân tán dạng nước của CNF được tính như sau, và độ phân tán được đánh giá theo tiêu chí được mô tả dưới đây.

Hai giọt mực đen “Bokuteki” (sản xuất bởi Kuretake Co., Ltd., lượng rắn: 10%) được thêm vào hỗn hợp có lượng 1g gồm chất phân tán dạng nước CNF và mủ cao su tự nhiên thu được trong ví dụ và ví dụ so sánh, và hỗn hợp được khuấy trong 1 phút với máy trộn dạng xoáy (được sản xuất bởi Iuchi Seieido Store, tên thiết bị: máy trộn Lab tự động HM-10H) với tốc độ quay được thiết lập ở mức tối đa. Tiếp theo, hỗn hợp chứa các giọt mực đen “Bokuteki” được kẹp giữa hai tấm kính để hỗn hợp có độ dày phim là 0,15mm, và mẫu kết quả được quan sát sử dụng kính hiển vi quang học (DIGITAL MICROSCOPE KH-8700 (được sản xuất bởi Hirox Co., Ltd.)) tại độ phóng đại 100.

Trong sự quan sát được mô tả trên đây, trục chính của sự kết tụ trong phạm vi 3 mm × 2,3mm được đo, sự kết tụ được quan sát được phân loại thành các loại có trục chính là siêu lớn: lớn hơn hoặc bằng 150μm, lớn: lớn hơn hoặc bằng 100μm và nhỏ hơn 150μm, trung bình: lớn hơn hoặc bằng 50μm và nhỏ hơn 100μm, và nhỏ: lớn hơn hoặc bằng 20μm và nhỏ hơn 50μm, số lượng các kết tụ được phân loại được đếm, và chỉ số phân tán CNF được tính toán bởi công thức sau.

chỉ số phân tán CNF = (số lượng kết tụ siêu lớn x 512 + số lượng kết tụ lớn x 64 + số lượng kết tụ trung bình x 8 + số lượng kết tụ nhỏ x 1) ÷ 2 x hệ số nồng độ CNF

Hệ số nồng độ CNF được thể hiện trong Bảng 1.

Bảng 1

Nồng độ lượng chất rắn CNF trong chất phân tán (% theo khối lượng)	Hệ số nồng độ CNF
0,1	5,00
0,2	2,50
0,3	1,67
0,4	1,25
0,5	1,00
0,6	0,83
0,7	0,71
0,8	0,63
0,9	0,56
1,0	0,50

Tiêu chí đánh giá cho mức độ phân tán

A: Chỉ số phân tán CNF nhỏ hơn 1600

B: Chỉ số phân tán CNF là lớn hơn hoặc bằng 1.600 và nhỏ hơn 6.400

C: Chỉ số phân tán CNF lớn hơn hoặc bằng 6.400

Bảng 2 thể hiện các kết quả đánh giá mức độ phân tán.

Ví dụ sản xuất 1

Trong dung dịch nước với lượng 500 mL mà TEMPO (được sản xuất bởi Sigma-Aldrich, Inc.) với lượng 39 mg (0,05 mmol trên cơ sở xenluloza khô tuyệt đối với lượng 1g) và natri bromua với lượng 514 mg (1.0 mmol trên cơ sở xenluloza khô tuyệt đối với lượng 1 g) được hòa tan, bột giấy thủ công không được phá được tẩy với lượng 5,00 g được dẫn xuất từ cây gỗ mềm (độ trắng: 85%) (khô tuyệt đối) được thêm vào, và hỗn hợp được khuấy cho đến khi bột giấy được phân tán đồng đều. Dung dịch nước natri

hypoclorit được thêm vào hệ phản ứng để lượng natri hypoclorit là 6,0 mmol/g để bắt đầu phản ứng oxy hóa. Độ pH trong hệ thống được giảm trong phản ứng, và 3M dung dịch nước natri hypoclorit được thêm vào liên tục để điều chỉnh độ pH đến 10. Phản ứng được kết thúc khi natri hypoclorit được tiêu thụ và độ pH trong hệ thống không bị thay đổi. Hỗn hợp sau phản ứng được lọc qua bình lọc thủy tinh để tách bột giấy, và bột giấy được rửa kỹ với nước để thu được bột giấy được oxy hóa (xenluloza được cacboxyl hóa). Sản lượng bột giấy tại thời điểm này là 90%, thời gian được yêu cầu cho phản ứng oxy hóa là 90 phút, và lượng nhóm cacboxy đã là 1,6 mmol. Nồng độ của bột giấy được oxy hóa được điều chỉnh là 1,0% (khối lượng/thể tích) với nước, và sản phẩm thu được được xử lý ba lần với máy đồng hóa áp suất siêu cao (20°C, 150 MPa) để thu được chất phân tán dạng nước của sợi nano xenluloza được oxy hóa. Sợi nano xenluloza được oxy hóa thu được có đường kính sợi trung bình là 3mm và có tỉ lệ mặt cắt là 250.

Phương pháp đo lượng nhóm cacboxy

Bùn (chất phân tán dạng nước) của xenluloza được cacboxy hóa được điều chế với lượng 60 mL, 0,1 M dung dịch nước axit clohydric được thêm vào để điều chỉnh độ pH đến 2,5, khi đó, độ dẫn điện được đo trong khi 0,05 N dung dịch nước natri hydroxit được thêm vào từng giọt cho đến khi độ pH đạt đến 11, và lượng nhóm cacboxy được tính sử dụng công thức sau từ lượng natri hydroxit được tiêu thụ trong giai đoạn trung hòa của axit yếu mà độ dẫn điện dần dần thay đổi (a):

Lượng nhóm cacboxy [mmol/g xenluloza được cacboxy hóa] = $a \text{ [mL]} \times 0,05 / \text{khối lượng [g] xenluloza được cacboxy hóa}$.

Ví dụ 1

Một phần trăm chất phân tán dạng nước của CNF được oxy hóa thu được trong ví dụ sản xuất 1 được mô tả trên đây được trộn để lượng về CNF được oxy hóa khô tuyệt đối là 20 phần theo khối lượng trên 100 phần theo khối lượng của lượng chất rắn khô tuyệt đối của mẫu cao su tự nhiên (tên thương mại: HA Latex, được sản xuất bởi REGITEX, nồng độ lượng chất rắn: 61,5% theo khối lượng) và sự xử lý một lần được

thực hiện với máy trộn tĩnh (trong đó hai máy trộn mẫu 3/8-N30-232-F được sản xuất bởi NORITAKE CO., LIMITED được nối với nhau, tốc độ dòng xử lý: 10,9 L/phút) là thiết bị trộn chất lưu tĩnh trong dòng để thu được hỗn hợp. Hỗn hợp được sấy trong lò gia nhiệt tại 70°C trong 15 giờ để thu được hạt nhựa nhỏ. Sau khi thu được hỗn hợp, phía bên trong máy trộn tĩnh được kiểm tra bằng mắt thường, và mức độ vết bẩn do mủ cao su được kết tụ được nghiên cứu. Quan sát được rằng không có vết bẩn do mủ cao su kết tụ, và kết quả là tốt.

Oxit kẽm với lượng 6% theo khối lượng và axit steric với lượng 0,5% theo khối lượng được trộn vào trên cơ sở thành phần cao su trong hạt nhựa nhỏ vào hạt nhựa nhỏ thu được bởi phương pháp được mô tả trên đây, và hỗn hợp được nhào bằng bánh lăn mở (được sản xuất bởi KANSAI ROLL Co., Ltd.) tại nhiệt độ 30°C trong 10 phút để thu được sản phẩm được nhào. Lưu huỳnh với lượng 3,5% theo khối lượng và chất gia tốc lưu hóa với lượng 0,7% theo khối lượng (BBS, N-t-butyl-2-benzothiazolesulfenamide) được thêm vào dựa trên thành phần cao su trong sản phẩm được nhào vào sản phẩm được nhào, và hỗn hợp được nhào sử dụng bánh lăn mở (được sản xuất bởi KANSAI ROLL Co., Ltd.) tại nhiệt độ 30°C trong 10 phút để thu được tấm chế phẩm cao su không được lưu hóa. Tấm chế phẩm cao su không được lưu hóa thu được được kẹp giữa các khuôn và được lưu hóa nén tại 150°C trong 15 phút để thu được tấm cao su lưu hóa (chế phẩm cao su lưu hóa) có độ dày là 2 mm. Tấm cao su lưu hóa thu được được cắt thành miếng thử nghiệm có hình dạng được định trước, và áp lực và độ bền gãy được đo tại 50% độ căng (M50), 100% độ căng (M100), và 300% độ căng (M300) như chỉ báo độ bền kéo căng theo tiêu chuẩn JIS K6251 “Cao su, được lưu hóa hoặc dẻo nóng-Xác định các đặc tính chịu lực kéo căng”. Bảng 2 thể hiện các kết quả. Các kết quả thể hiện rằng các giá trị lực kéo căng càng lớn, độ bền gãy càng lớn, chế phẩm cao su lưu hóa được tăng cường, và độ bền cơ càng tốt hơn.

Ví dụ 2

Hỗn hợp thu được theo cách tương tự trong Ví dụ 1 ngoại trừ việc xử lý với bộ

trộn tĩnh được thay đổi đến sự xử lý ba bước. Ngoài ra, hạt nhựa nhỏ và tấm cao su lưu hóa thu được theo cách tương tự trong Ví dụ 1 ngoại trừ việc hỗn hợp đã được sử dụng, và độ bền căng và độ bền gãy được đo. Bảng 2 thể hiện các kết quả.

Ví dụ 3

Hỗn hợp thu được theo cách tương tự trong Ví dụ 1 ngoại trừ việc xử lý với bộ trộn tĩnh được thay đổi đến sự xử lý mười bước. Ngoài ra, hạt nhựa nhỏ và tấm cao su lưu hóa thu được theo cách tương tự trong Ví dụ 1 ngoại trừ việc hỗn hợp đã được sử dụng, và độ bền căng và độ bền gãy được đo. Bảng 2 thể hiện các kết quả.

Ví dụ 4

Hỗn hợp thu được theo cách tương tự như Ví dụ 1 ngoại trừ sự xử lý 10 bước được thực hiện sử dụng máy trộn OHR (MX-F8 được sản xuất bởi OHR LABORATORY CORPORATION, tốc độ dòng xử lý: 3,9 L/phút) thay vì máy trộn tĩnh. Ngoài ra, hạt nhựa nhỏ và tấm cao su lưu hóa thu được theo cách tương tự trong Ví dụ 1 ngoại trừ việc hỗn hợp đã được sử dụng, và độ bền căng và độ bền gãy được đo. Bảng 2 thể hiện các kết quả.

Ví dụ 5

Hỗn hợp thu được theo cách tương tự như Ví dụ 1 ngoại trừ sự xử lý 10 bước được thực hiện sử dụng máy trộn OHR (MX-F8 được sản xuất bởi OHR LABORATORY CORPORATION, tốc độ dòng xử lý: 6,7 L/phút) thay vì máy trộn tĩnh. Ngoài ra, hạt nhựa nhỏ và tấm cao su lưu hóa thu được theo cách tương tự trong Ví dụ 1 ngoại trừ việc hỗn hợp đã được sử dụng, và độ bền căng và độ bền gãy được đo. Bảng 2 thể hiện các kết quả.

Ví dụ so sánh 1

Hỗn hợp thu được theo cách tương tự như Ví dụ 1 ngoại trừ máy Cavitron (CD1000 được sản xuất bởi EUROTEC, tốc độ dòng xử lý: 10,9 L/phút) mà là máy phân tán nhũ tương được sử dụng thay vì máy trộn tĩnh. Sau khi thu được hỗn hợp, phía bên trong máy Cavitron được kiểm tra bằng mắt thường, và mức độ vết bẩn do mủ cao su được

kết tụ được nghiên cứu. Quan sát được rằng không có vết bẩn do mủ cao su kết tụ, và kết quả là kém. Ngoài ra, hạt nhựa nhỏ và tấm cao su lưu hóa thu được theo cách tương tự trong Ví dụ 1 ngoại trừ việc hỗn hợp đã được sử dụng, và độ bền căng và độ bền gãy được đo. Bảng 2 thể hiện các kết quả.

Ví dụ so sánh 2

Hỗn hợp thu được theo cách tương tự trong Ví dụ so sánh 1 ngoại trừ việc xử lý với máy Cavitron được thay đổi đến sự xử lý ba bước. Sau khi thu được hỗn hợp, phía bên trong máy Cavitron được kiểm tra bằng mắt thường, và mức độ vết bẩn do mủ cao su được kết tụ được nghiên cứu. Quan sát được rằng có nhiều vết bẩn do mủ cao su kết tụ, và kết quả là rất kém. Ngoài ra, hạt nhựa nhỏ và tấm cao su lưu hóa thu được theo cách tương tự trong Ví dụ 1 ngoại trừ việc hỗn hợp đã được sử dụng, và độ bền căng và độ bền gãy được đo. Bảng 2 thể hiện các kết quả.

Ví dụ so sánh 3

Hỗn hợp thu được theo cùng cách như Ví dụ 1 ngoại trừ việc không có máy trộn tĩnh nào được sử dụng và mủ cao su tự nhiên và 1% chất phân tán dạng nước của CNF được oxy hóa được đưa vào và chuyển qua ống tương tự sử dụng các bơm mà tốc độ xử lý dòng là 10,9 L/phút. Ngoài ra, hạt nhựa nhỏ và tấm cao su lưu hóa thu được theo cách tương tự trong Ví dụ 1 ngoại trừ việc hỗn hợp đã được sử dụng, và độ bền căng và độ bền gãy được đo. Bảng 2 thể hiện các kết quả.

Bảng 2

	Cao su tự nhiên	CNF được oxy hóa (phần)	Máy trộn	Tốc độ dòng chảy (L/phút)	Vận tốc dòng chảy trong máy trộn (m/giây)	Số lượng các ống	Kết quả đánh giá					
							Mức độ phân tán	Vết trong máy trộn	50% lực (MPa)	100% lực (MPa)	300% lực (MPa)	Cường độ đứt vỡ (MPa)
Ví dụ 1	100	20	Máy trộn tĩnh	10,9	1,3	1	B	Tốt	1,8	13,3	13,3	20,9
Ví dụ 2	100	20	Máy trộn tĩnh	10,9	1,3	3	A	Tốt	2,0	4,1	14,2	21,0
Ví dụ 3	100	20	Máy trộn tĩnh	10,9	1,3	10	A	Tốt	2,0	4,1	14,2	21,0
Ví dụ 4	100	20	Máy trộn OHR	3,9	1,3	10	B	Tốt	1,7	3,8	13,1	20,8
Ví dụ 5	100	20	Máy trộn OHR	6,7	2,2	10	A	Tốt	1,9	4,1	14,4	21,5
Ví dụ so sánh 1	100	20	Máy trộn Cavitron	10,9	-	1	B	Kém	1,9	3,7	13,3	20,5
Ví dụ so sánh 2	100	20	Máy trộn Cavitron	10,9	-	3	A	Rất kém	2,0	3,7	13,4	21,0
Ví dụ so sánh 3	100	20	-	10,9	-	0	C	-	1,4	3,1	10,6	20,4

Như có thể thấy từ bảng 2, theo phương pháp sản xuất chế phẩm cao su, phương pháp bao gồm bước trộn để trộn chất phân tán CNF được biến tính và mủ cao su chứa thành phần cao su sử dụng máy trộn tĩnh hoặc bộ trộn OHR mà là thiết bị trộn chất lưu tĩnh trong dòng, không quan sát được vết nào trong bộ trộn, độ phân tán của CNF cao, và tấm cao su lưu hóa thu được là tốt về độ bền kéo căng và độ bền gãy.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất chế phẩm cao su chứa sợi nano xenluloza được biến tính, phương pháp bao gồm:

 bước trộn để trộn chất phân tán sợi nano xenluloza được biến tính, mủ cao su chứa chế phẩm cao su, bằng cách sử dụng thiết bị trộn chất lưu tĩnh trong dòng.

2. Phương pháp sản xuất chế phẩm cao su theo điểm 1, trong đó sợi nano xenluloza được biến tính chứa sợi nano xenluloza được oxy hóa.

3. Phương pháp sản xuất chế phẩm cao su theo điểm 1 hoặc 2, trong đó thiết bị trộn chất lưu tĩnh trong dòng là máy trộn tĩnh.

4. Phương pháp sản xuất chế phẩm cao su theo điểm 1 hoặc 2, trong đó thiết bị trộn chất lưu tĩnh trong dòng là máy trộn OHR.